

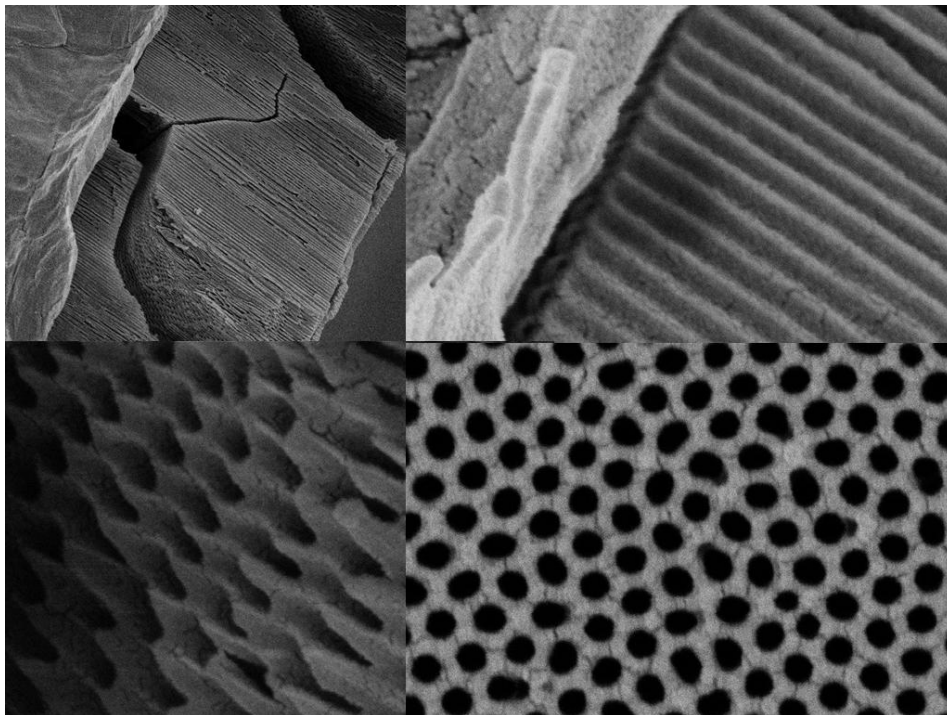


Universidad Nacional de Córdoba

Facultad de Matemática, Astronomía y Física

FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE ALÚMINA NANOESTRUCTURADAS:

Implementación y optimización de nuevas configuraciones
experimentales



Autor: AGUSTÍN TONATIUH GREEN CANELO

Directora: Noelia Bajales Luna

2015



Se distribuye bajo una Licencia [Creative Commons AtribuciónNoComercialSinDerivadas 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/argentina/).

RESUMEN

En este trabajo se persigue como objetivo general la implementación y optimización de dispositivos experimentales, funcionales a la síntesis de membranas de alúmina porosa en distintas condiciones. Para ello, se propone el diseño de una configuración experimental nueva, optimizada para su correcto funcionamiento en paralelo con la configuración pre-existente. Luego, se analizan las condiciones de pre-tratamiento al proceso de anodización. Se aborda un estudio comparativo de los resultados obtenidos en la fabricación de membranas de alúmina porosa a partir de sustratos de Al de distintas purezas, sintetizadas en las nuevas condiciones implementadas y para distintos voltajes y electrolitos. Asimismo, se analizan los efectos de las impurezas sobre la formación y morfología de poros y se discuten los posibles mecanismos involucrados. También se presentan los resultados de apertura de poros en las membranas sintetizadas.

Los resultados generales obtenidos revelan que, si bien la pureza del material cumple un rol fundamental en el ordenamiento de la microestructura y espesor de membranas de alúmina porosa, se pueden obtener moldes nanoestructurados a partir de aleaciones de aluminio, funcionales a distintas aplicaciones. Las mayores ventajas radican en el bajo costo y rápida accesibilidad de las aleaciones de aluminio.

SUMMARY

In this paper the general objective is the implementation and optimization of experimental devices in functional synthesis of porous alumina membranes under several conditions. For this, it proposes the design of a new experimental setup, optimized for proper operation in parallel with the pre-existing configuration. Then, the conditions of pretreatment the anodizing process are analyzed. A comparative study of the results obtained in the manufacture of membranes of porous alumina from Al substrates of different purity, synthesized in the new conditions and implemented for different voltages and electrolytes is discussed. Also, the effects of impurities on the formation and morphology of pores are analyzed and possible mechanisms involved are discussed. Opening of pore results in the synthesized membrane are also presented.

The overall results show that while the purity of the material plays a fundamental role in the ordering of the microstructure and thickness of porous alumina membranes, can be obtained from aluminum alloys molds nanostructured for various functional applications. The greatest advantages are the low cost and quick accessibility of aluminum alloys.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia y a mis amigos por el aguante, a todos los profesores que a lo largo de la carrera supieron aportar su grano de arena en mi formación, a mi directora Noelia por la paciencia, la predisposición y por ser una excelente persona.

Al personal del Taller Mecánico y de Electrónica, por su excelente predisposición y sugerencias para el desarrollo de los dispositivos. A los operadores del SEM por la paciencia y al LAMARX por el acceso a los equipos.

A Víctor y Cecilia por sus aportes en la discusión e interpretación de los difractogramas. A Marcos, por su colaboración en la compra de material esencial para llevar adelante el presente trabajo.

A la SECyT –UNC y FONCYT por el financiamiento.

ÍNDICE

RESUMEN.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	4
1. Introducción.....	6
2. Fundamentos teóricos.....	8
3. Detalles experimentales.....	13
3.1. Caracterización de muestras.....	13
3.2. Dispositivos y métodos de síntesis de membranas de alúmina.....	14
3.3. Antecedentes en el Grupo de Ciencia de Materiales (GCM).....	16
4. Implementación de nuevos dispositivos experimentales.....	17
4.1. Fuente de tensión.....	17
4.2. Sistema de enfriamiento horizontal.....	18
4.3. Celda electroquímica horizontal con suplemento multimembrana.....	18
4.4. Sistema de agitación.....	19
5. Optimización de dispositivos implementados.....	20
5.1. Caracterización de sistemas de enfriamiento vertical y horizontal.....	20
5.2. Caracterización de gradientes de potencial en celda horizontal.....	23
6. Síntesis de membranas nanoestructuradas.....	25
6.1. Análisis del proceso de electropulido para Al de distintas purzas en función de la concentración de electrolitos y la configuración de celda.....	26
6.2. Morfología de MAP en función de la pureza del Al.....	31
6.3. Tasa de crecimiento y morfología transversal de MAP en función del voltaje de anodizado, pureza del Al y tiempo de anodizado.....	35
6.4. Morfología de MAP en función de la configuración de celda electroquímica.....	41
6.5. Efecto del tratamiento de apertura de poros en la morfología superficial y transversal de MAP.....	43
7. Conclusiones.....	45
8. Proyecciones	46
9. Trabajos presentados en congresos.....	47
10. Referencias.....	48
11. Lista de palabras claves.....	51
12. Anexo I: Hoja de seguridad de ácido perclórico.....	52
13. Anexo II: Reportes de difracción de rayos X para distintas purzas de Al.....	53

1. Introducción

La Nanotecnología es actualmente un área de conocimiento emergente que se centra en la obtención de materiales funcionales de baja dimensionalidad, en el rango de 0,1-100 nm, y en el estudio de las nuevas propiedades físicas y químicas que éstos presentan [1]. Estas propiedades de los materiales nanoestructurados han motivado un creciente interés en su estudio y un aumento sustancial de la presencia de éstos en novedosas aplicaciones tecnológicas, hasta tal punto que se ha considerado a la Nanotecnología como uno de los pilares de la Nueva Revolución Industrial del siglo XXI [1]. La razón de tantos esfuerzos en construir estas estructuras viene dado por el hecho que a estas escalas, en los materiales predominan los fenómenos cuánticos, por lo tanto poseen propiedades físicas distintas a la de los materiales masivos [2]. Si además se tiene un arreglo regular, se agregan efectos de proximidad y ordenamiento, volviéndose más sensibles a la configuración geométrica del material, por lo que es necesario disponer de métodos que permitan un control sobre la mayoría de los parámetros involucrados, dando lugar a novedosas propiedades físicas con potenciales uso en distintas aplicaciones tales como la construcción de dispositivos para almacenamiento ultra-denso de información, llaves magnéticas, biosensores, fluidos magnéticos, etc. [3-14].

Las diversas técnicas de fabricación empleadas en el área nanotecnológica pueden dividirse en dos aproximaciones que enfocan este problema desde dos ópticas distintas: las técnicas "Top-Down" (Arriba-Abajo) y las técnicas "Bottom-Up" (Abajo-Arriba). En esencia, las técnicas "Top-Down" involucran la reducción de la dimensionalidad de un material masivo mediante métodos sofisticados y costosos que implican un progresivo adelgazamiento o alteración del mismo [15], mientras que las técnicas "Bottom-Up" se fundamentan en el autoensamblado de entidades más pequeñas (átomos o moléculas) para dar lugar a estructuras más complejas con dimensiones en la escala nanométrica [16]. En este último caso, las técnicas "Bottom-Up" se basan generalmente en la formación espontánea y natural de materiales nanoestructurados, inducida a través de un control adecuado de interacciones físico-químicas. Entre todas las técnicas disponibles [17-20], la electroquímica desempeña un papel en auge dentro de la Nanotecnología, por ser limpias, precisas, reproducibles y de bajo costo [21-23].

Uno de los procesos electroquímicos más relevantes son los anódicos. Entre los procesos anódicos cabe destacar el electropulido y la anodización. El primero de ellos se refiere a procesos de oxidación y disolución anódica de un material empleados para reducir la rugosidad de una superficie, así como para dotar a ésta de una forma y estructura bien definidas. La anodización, por otro lado, se refiere al crecimiento de una película de óxido sobre la superficie de un electrodo mediante polarización anódica. Uno de los óxidos destacados es el óxido de aluminio (alúmina), debido a sus amplias aplicaciones tecnológicas en la fabricación de películas anódicas como métodos de protección a la corrosión de los materiales, además de resistencia mecánica y estética de superficies en procesos industriales. Por otro lado, las membranas de alúmina porosa (MAP) con nanoestructuras altamente ordenadas han demostrado ser materiales de gran interés como moldes para la fabricación de un vasto rango de nanoestructuras [15, 24, 25]. En este sentido, el grupo de Ciencia de Materiales (GCM) de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (Universidad Nacional de Córdoba) ha adquirido experiencia en la síntesis de membranas de alúmina porosa obtenidas a partir de aluminio ultrapuro, las cuales son usadas como plantilla para la fabricación de nanoalambres magnéticos [26, 27].

La mayoría de los estudios realizados hasta el momento han utilizado Al con un grado de pureza mayor al 99,99% como material de partida para producir estas estructuras mesoporosas altamente ordenadas. Desde el punto de vista económico y de accesibilidad, el uso de Al de menor pureza o materiales constituidos por aleaciones de Al podrían brindar una vía satisfactoria para obtener MAP, dado que la diferencia en costos entre aluminio de alta pureza (Al AP) y sus aleaciones (Al BP) puede diferir en, al menos, dos órdenes de magnitud.

Sin embargo, hasta el momento no existen investigaciones en forma sistemática sobre arreglos de poros ordenados de alúmina porosa usando aleaciones de Al o Al de baja pureza. En este sentido, los desafíos consisten en un electropulido eficiente para la remoción de impurezas y luego, el ajuste de variables durante los pasos del anodizado, para mejorar la morfología y ordenamiento de poros. Para abordar estos desafíos, es necesario contar con dispositivos que permitan explorar, variar y controlar distintas condiciones de síntesis de MAP. Por ello, la implementación y optimización de nuevas configuraciones experimentales para la síntesis de MAP a partir de Al de distintas purezas, permitiría ampliar las capacidades operativas experimentales actuales del GCM en el área de Nanotecnología.

En este trabajo se persigue como objetivo general la implementación y optimización de dispositivos experimentales, funcionales a la síntesis de membranas de alúmina porosa en distintas condiciones. Para ello, se propone el diseño de una configuración experimental nueva, optimizada para su correcto funcionamiento en paralelo con la configuración pre-existente. Luego, se aborda un estudio comparativo de los resultados obtenidos en la fabricación de membranas de alúmina porosa a partir de sustratos de Al de distintas purezas, sintetizadas en nuevas condiciones. Se analizan los efectos de las impurezas sobre la formación y morfología de poros y se discuten los posibles mecanismos involucrados.

2. Fundamentos Teóricos

En 1857, Buff fue el primero en observar que se podía oxidar electroquímicamente el aluminio en una solución acuosa obteniendo una capa de óxido más delgada que la del óxido nativo (generado por el contacto con el oxígeno) [28]. En la década de 1920 este fenómeno comenzó a ser explorado con fines tecnológicos, como por ejemplo proteger de la corrosión por agua marina al metal de los aeroplanos [29]. Luego, surgieron del óxido poroso propiedades ingenieriles útiles como ser una mayor rigidez, y permitir la adhesión de pinturas debido a la naturaleza porosa [30]. Actualmente, estos productos anodizados son accesibles para el de uso cotidiano: capacitores electrolíticos, vehículos y materiales de arquitectura [31].

Por otro lado, el proceso de anodización para la fabricación de óxidos porosos ha cobrado interés científico en el campo de la Nanociencia, por sus potenciales aplicaciones en la síntesis de nuevos materiales. Así, la anodización es un método que ha sido empleado en numerosos estudios para la modificación de superficies, humectación de plantillas, desarrollo de máscaras, entre otros fines [26,27, 31-37]. El proceso de anodización se utiliza un material como ánodo y otro como cátodo, sumergidos en una solución electrolítica, los cuales se encuentran conectados a una fuente de corriente continua. El ánodo es aquel que, al estar conectado al polo negativo de la fuente, está en condiciones de entregar electrones. El cátodo recibe esos electrones de tal manera que genera una reacción de oxidación sobre el ánodo. Si el ánodo consiste en un sustrato de aluminio, en determinadas condiciones la anodización puede dar lugar a la formación de membranas de alúmina porosa (MAP), Al_2O_3 , formadas por un óxido tipo barrera (OTB) y alúmina nanoestructurada (ANE). Los parámetros que caracterizan la morfología de una membrana son: forma y tamaño de celda, diámetro de poro, ancho de pared, distancia inter-poro, altura del óxido y espesor de la capa barrera. En la Figura 2.1 se esquematiza una MAP con sus elementos.

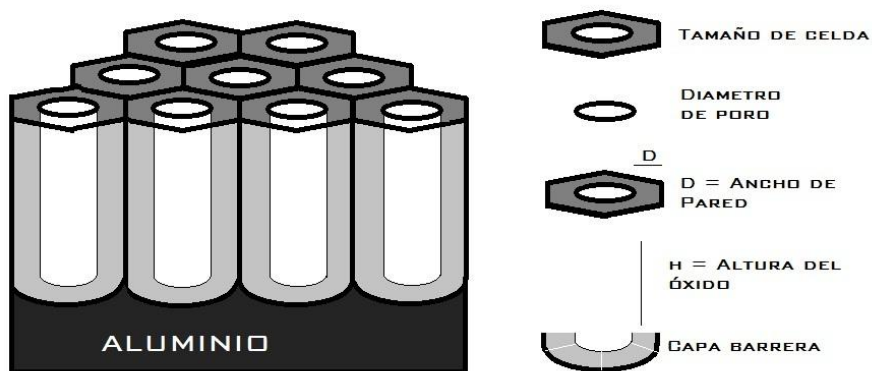


Figura 2.1 Ilustración de Alúmina nanoestructurada.

El aluminio es un metal comúnmente conocido y es uno de los pocos materiales, que al ser anodizado, presenta un arreglo hexagonal nanométrico similar a un panal de abeja como se muestra en la Figura 2.1 Si bien existen otros materiales que poseen este arreglo ordenado, tales como Si [38], InP [39,40], Ti [41], Zr [42], Nb [43], Hf [44] y Sn [45], el aluminio se destaca por ser un material de fácil manipulación, efectivo, accesible y de relativo bajo costo dependiendo de su grado de pureza.

Proceso de formación de MAP auto-ordenadas

Existen varios modelos que explican la formación de óxidos porosos a partir de aluminio, siendo el de disolución asistida por campo (FAD) el más aceptado. En este modelo, la descripción de la formación de MAP asistida por un campo eléctrico alto se basa en un mecanismo de salto, en el cual la energía de activación para el salto de iones depende del campo eléctrico [46]. En esta situación, se generan dos reacciones químicas de forma dinámica que, al alcanzar un estado estacionario, se contrarrestan dando lugar tanto al crecimiento de los poros como a la disminución del aluminio (Figura 2.2.a-d). Estas reacciones químicas se dan en dos interfaces diferentes entre metal-óxido y óxido-electrolito. En el óxido-metal se ioniza el átomo de Al a Al³⁺ y se recibe el oxígeno ionizado proveniente del electrolito para generar el óxido de aluminio de la capa barrera como se observa en la Figura 2.2.c.

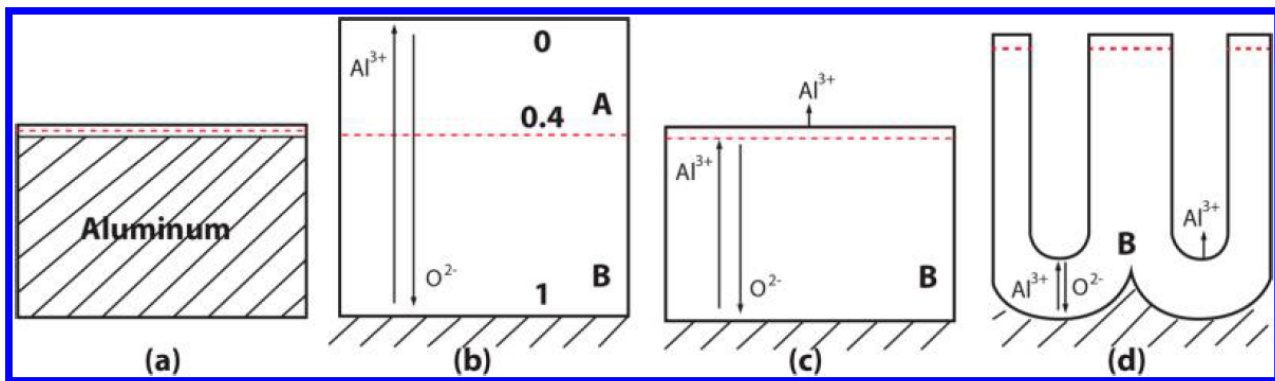
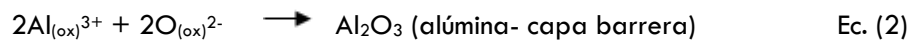
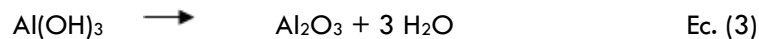
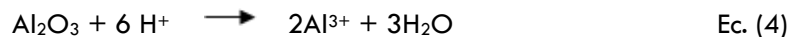


Figura 2.2. Diagrama de formación de ANE, la línea intermitente representa una marca inamovible. (a) aluminio con una delgada capa de óxido nativo. (b) anodizado con el 100% de eficiencia en formación de óxido tipo barrera. (c) se disminuye la eficiencia del crecimiento del OTB. (d) Formación de ANE [47].

Otra parte de cationes Al³⁺ migra a través de la capa barrera de alúmina por efecto del campo eléctrico en dirección a la interface óxido/electrolito, donde son complejados con los aniones procedentes del electrolito (sulfatos, oxalatos o fosfatos, según el caso) o bien reaccionan con aniones OH⁻, dando lugar a la formación de hidróxidos de aluminio que posteriormente se hidrolizan formando alúmina en la interface óxido/electrolito (o/e) [48] (Figura 2.2.d).



El crecimiento de la alúmina en la interface o/e desempeña un papel destacado en la obtención de películas de alúmina no porosa, tipo “capa barrera”, mientras que si no se dan las condiciones adecuadas para que se forme óxido en dicha interface, es entonces cuando tiene lugar la formación de películas porosas [48]. Asimismo, la disolución de la alúmina por el medio ácido electrolítico en la interface o/e tiene lugar mediante la siguiente reacción [49]:



La reacción de la Ec. (4) es de naturaleza química pero se ve afectada por el campo eléctrico, debido a la modificación de la polarización de los enlaces Al-O en la alúmina, lo cual permite la disolución asistida por el campo eléctrico. Un esquema completo del proceso de formación y disolución de alúmina se muestra en la Figura 2.3.

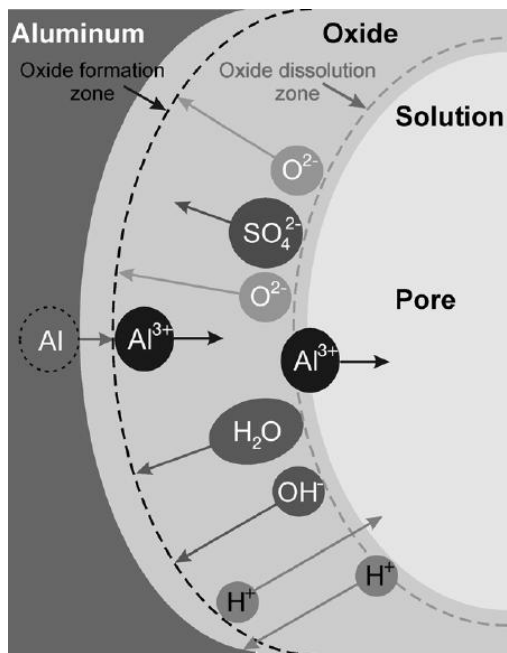



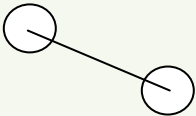
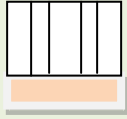
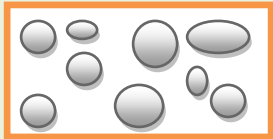
Figura 2.3. Una vez alcanzado el estado estacionario, la línea de puntos negra indica la formación de óxido de aluminio y la línea de puntos gris la disolución de óxido, en la misma proporción [50].

El electrolito puede elegirse de modo que la alúmina no se disuelva en él o lo haga a un ritmo menor que el de crecimiento de la capa de óxido. De la naturaleza del electrolito empleado dependen en gran medida las características de la capa de óxido que se forma sobre la superficie del Al de partida [51]. Si el electrolito no puede disolver la alúmina, sobre el aluminio se formará sólo una densa capa barrera y cuyo espesor es proporcional al voltaje aplicado durante la anodización. En el caso que la alúmina sea moderadamente soluble en el electrolito, tendrá lugar el electropulido de la muestra o la formación de hoyos en ésta, pudiendo suceder que, si la alúmina y el aluminio son altamente solubles, se llegue a la disolución total de la muestra [52].

En cualquier caso, la débil solubilidad del óxido de aluminio en el electrolito no garantiza la formación de dominios de poros ordenados y en la mayor parte de los casos se formarán distribuciones desordenadas de poros sobre la superficie.

La formación de una membrana de alúmina porosa con patrones auto-ordenados tiene lugar cuando se dan una serie de condiciones muy específicas durante el proceso de anodización. Estas condiciones fueron reportadas por Masuda et al. en 1995 [52], cuando descubrieron que, siguiendo un doble proceso de anodización controlado acompañado de un paso intermedio de eliminación de la capa inicial de óxido de aluminio, se podía obtener una película de alúmina porosa auto-ordenada con poros formando una estructura bidimensional, con

periodicidad hexagonal centrada, tipo panal de abeja (Figura 2.1). Bajo condiciones específicas controladas, los poros crecen paralelamente auto-alineados entre sí, con un diámetro comprendido entre 7 y 300 nm [54] y una separación promedio de entre 50 y 500 nm [52]. La longitud de los poros depende del tiempo de anodizado, pudiendo variar sus longitudes desde decenas de nanómetros hasta centenares de micras [55]. En Figura 2.4 se resumen los parámetros característicos de una membrana de alúmina porosa con patrón de poros auto-ordenados y su dependencia funcional con los distintas variables involucradas (voltaje, electrolito, tiempo de anodizado, etc.).

Parámetro de Alúmina	Depende de...
<p>Diámetro del poro</p> 	<p>Voltaje aplicado [56]</p> $Dp = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}P}{\pi}} k V \quad \text{Ec. (5)}$ <p>Las constantes dependen del ácido y el rango de voltaje en el que se trabaje. $K \approx 2.5$, P porosidad y V voltaje de anodizado</p>
<p>Distancia inter-poro</p> 	<p>Voltaje aplicado [50]</p> $Di = \lambda_i \cdot V + D_{i0} \quad \text{Ec. (6)}$ <p>Las constantes dependen del ácido y el rango de voltaje en el que se trabaje.</p>
<p>Altura del óxido</p> 	<p>Tiempo de anodizado-Densidad de corriente [57]</p> $h_{\text{óxido}} = k \cdot i \cdot t \quad \text{Ec. (7)}$
<p>Capa barrera</p>	<p>Ácido electrolítico, Voltaje aplicado</p>
<p>Porosidad</p> 	<p>Tipo de ácido, Concentración del ácido, temperatura, Voltaje, tiempo de anodización [56]</p> $P(\%) = 100 \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{Dp}{Di}\right)^2 \quad \text{Ec. (8)}$

Fi

Figura 2.4. Relación de dependencia de parámetros de orden en la estructura nanoporosa de alúmina

Dado que el aluminio es un material gobernado por su microestructura e influenciado por las condiciones químicas de su entorno, para lograr una buena distribución de poros altamente ordenados debe realizarse un pre-tratamiento eficiente del Al antes del proceso de anodización [58-60]. Los pre-tratamientos pueden abarcar pulido mecánico, limpieza del aluminio en acetona, templado, pulido químico y electropulido. El electropulido es un proceso importante para lograr una superficie lisa y espejada uniformemente a través del pasaje de una corriente en un electrolito en el cual está inmersa la muestra. Entre los parámetros a controlar se encuentran tipo, concentración y temperatura del electrolito, densidad de corriente, voltaje, área del ánodo expuesta al cátodo, geometría, tiempo y agitación, los cuales deben ser ajustados durante el proceso de electropulido.

Existe en la bibliografía una variedad de estudios que abordan el comportamiento electroquímico y caracterizan la morfología superficial en distintas condiciones de electropulido. Entre ellos, Dena Pourjafari et al. [61] reportaron que una solución de ácido perclórico y etanol en determinadas concentraciones puede brindar resultados óptimos de electropulido, no sólo en aluminio ultrapuro sino también en sus aleaciones. Estos resultados recientes han contribuido a un nuevo campo de exploración en la obtención de MAP ordenadas, obtenidas a partir de aleaciones de aluminio. En efecto, el sustrato ampliamente usado en la actualidad es aluminio de alta pureza, con valores mínimos de 99.99%. Sin embargo, la búsqueda bibliográfica revela que se ha prestado poca atención al análisis de arreglos de poros sintetizados por aluminio de menor pureza al usual, para determinar la utilidad de los mismos como material base para síntesis de moldes nanoestructurados.

Zaraska et al. [62] realizaron estudios cualitativos y cuantitativos de los parámetros característicos de las MAP, a partir de aluminio de distintas purezas. Estudiaron los efectos de la superficie del ánodo sobre la formación de alúmina durante el anodizado de un sustrato de Al aleado (Al050) en baños de ácido oxálico y sulfúrico. [66, 67]. Skeldon et al. [64, 65] reportaron la generación de defectos o poros ramificados sobre la pared de los poros en las láminas de alúmina por medio de un anodizado de dos pasos de un sustrato de Al comercial (Al050-99.5% Al) y láminas decapadas de Al-0.05% Cu en electrolitos de fosfórico. En dicho trabajo propusieron un mecanismo asociando la formación de poros ramificados a la presencia de Cu en los materiales basados en Al. [64, 65]. Como método alternativo, Chung et al. propusieron un anodizado pulsado híbrido para mejorar la uniformidad en la distribución de poros en sustratos de Al de baja pureza [68, 69]. Por otra parte, Kure-Chu et al. [70] abordaron recientemente estudios sobre la morfología superficial y transversal de poros en MAP sintetizadas a partir de aleaciones de aluminio. Los autores usaron distintas condiciones de anodizado y concluyeron que, si bien el proceso de anodizado en estos sustratos no es trivial y requiere de condiciones específicas diferentes de las usadas para aluminio ultrapuro, es posible la optimización de algunos procedimientos. No obstante, a la fecha no han sido estudiados en forma sistemática los efectos en la formación y morfología de los moldes de alúmina nanoestructurada, debido de las impurezas presentes en Al y sus aleaciones.

3. Detalles experimentales

En esta sección se caracterizan los sustratos de Al empleados en el presente trabajo, mediante microscopía confocal y difracción de rayos X. También se describe el equipamiento y procedimientos generales para la síntesis de MAP, utilizados hasta el momento en el laboratorio de Ciencia de los Materiales. Se relevan algunos aspectos técnicos importantes para el control de la síntesis, cuyas modificaciones se propondrán como cambios en las actuales configuraciones experimentales, con el objeto de ampliar las capacidades del laboratorio.

La fabricación de los arreglos ordenados de alúmina se realiza por medio de la oxidación anódica en dos etapas, bajo condiciones controladas de temperatura, voltaje, tiempo y tipo de celda electroquímica. Las membranas son caracterizadas por microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

3.1. Caracterización de muestras

En el desarrollo de este trabajo se emplearon láminas de Al ultrapuro (Alfa Aesar) y de aleación de Al 1050. Para el primer caso, de acuerdo a las especificaciones del fabricante, los espesores y pureza del Al fueron de (0,1 mm -0,2 mm) y 99,997% respectivamente, mientras que para la aleación los espesores disponibles fueron de (0,1 mm -1mm) con ambos grados de pureza desconocidos. La aleación de Al fue provista por un negocio local, ubicado en la ciudad de Córdoba (Argentina). Para la síntesis de MAP en la configuración vertical de celda electroquímica, se cortaron rectángulos de Al 2cm x 4cm, usando tijeras metálicas convencionales.

Con el objeto de determinar la pureza de las muestras de Al utilizadas, se realizaron mediciones de composición química elemental mediante SEM y EDS. Los resultados de la caracterización se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.1: Determinación de la pureza de Al utilizados

Material	Espesor	Composición (% peso)					
		Al	Si	Fe	Cu	C	Otros
*Al - Alfa Aesar	0.1	99.998	<0.001	<0.001	-	-	0.001
*Al - Alfa Aesar	0.2	99.998	<0.001	<0.001	-	-	0.001
+Al 1050 (ABC Metales)	0.1	95.4	<1	<1	<1	3.8	<1
+Al 1050 (ABC Metales)	1	94.6	<1	<1	<1	5.7	<1

*Información extraída del certificado de análisis provisto por Alfa Aesar. Los datos fueron convertidos de ppm a % peso.

+Al adquirido en Córdoba, capital. Composición química elemental obtenida empleando espectroscopía de energía dispersiva, disponible en los laboratorios del LAMARX, FaMAF, Córdoba.

De aquí en adelante, y a menos que se indique lo contrario, se emplearán sustratos de Al 1050 con el máximo espesor y la mínima pureza, es decir, Al1050 (1mm) con 94.6 %. Con este criterio, se pretende explorar las condiciones de síntesis en el caso más desfavorable. En el texto del presente trabajo, se hará referencia a estas muestras como "aluminio de baja pureza (Al BP)", mientras que usaremos la nomenclatura (Al AP) para el aluminio ultrapuro.

3.2. Dispositivos y métodos de síntesis de MAP

Por lo visto hasta ahora, los parámetros involucrados en la síntesis de MAP son: temperatura, tipo y concentración del ácido electrolítico, voltaje aplicado y el tiempo de anodizado. Por ello, el equipamiento mínimo necesario para la síntesis de alúmina porosa está formado por los siguientes componentes: celda electroquímica, baño térmico, ácidos específicos, fuente de tensión continua, termómetro y cronómetro.

En la Figura 3.1 se esquematiza la celda electroquímica vertical (CEV) utilizada desde hace un par de años en el GCM para la síntesis de MAP. Esta configuración ha sido implementada con materiales sencillos, accesibles, de bajo costo y de fácil montaje.

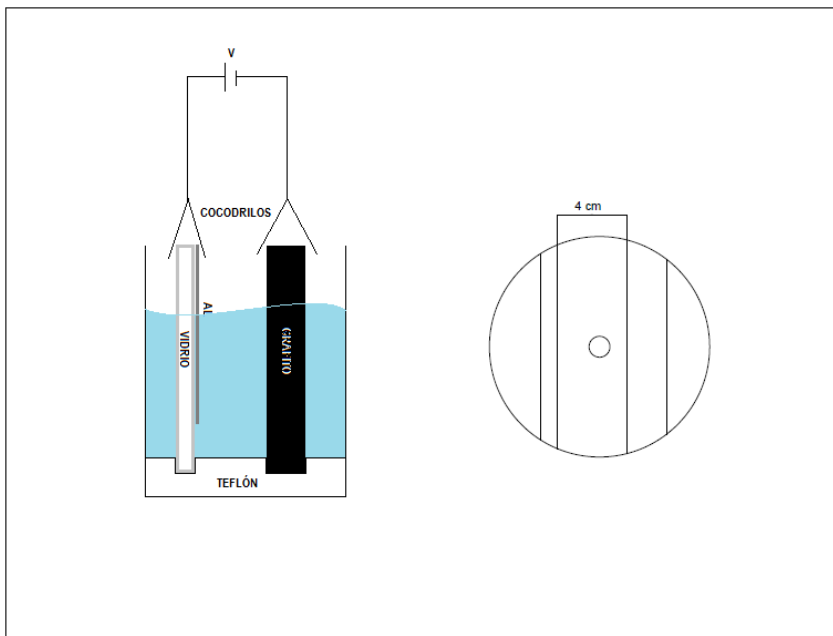


Figura 3.1. Esquema de la configuración vertical de anodizado utilizada hasta el momento

La celda consta de un vaso de precipitado de borosilicato de 50 ml, sumergido en un baño refrigerado de agua con temperatura variable, una plataforma de teflón con ranuras separadas $d = (4,0 \pm 0,1)$ cm. Esta separación permite mantener el cátodo (grafito de alta densidad, $1,72 \text{ g/cm}^3$, Calidad R7340) y el ánodo (lámina rectangular de aluminio) a una distancia fija. El aluminio es, a su vez, soportado verticalmente sobre un portamuestra de vidrio, para evitar fracturas o marcas debido a la manipulación del Al ultrapuro de pequeño espesor. Para la conexión eléctrica se emplea una fuente regulada de tensión continua, que provee hasta 1 A de corriente y 40 V, con una regulación fluctuante máxima de 0.5V, para voltajes de trabajo entre 30V y 40 V. La conexión eléctrica entre fuente y electrodos se realiza con conectores cocodrilo.

Para el baño térmico, se dispone de una heladera Numak C-Series MP-10C, la cual posee un sólo canal de salida y uno de entrada para el líquido refrigerante. La disipación del calor generado por la celda se lleva a cabo por medio de una serpentina vertical, sumergida en un baño de agua (Figura 3.2). Un detalle no menor es que la temperatura a la que circula el líquido refrigerante está configurada desde la heladera misma, la cual

posee un visor con comandos. En general, la temperatura de trabajo en la celda puede diferir de la indicada en el del control del equipo hasta en 6°C . Uno de los factores es la deficiente aislación térmica de las mangueras de conexión. Los cambios introducidos en este sentido se describen en el capítulo 5.

La potencia instalada del sistema refrigerante es de 2.2 kW aproximadamente, con una corriente máxima de 11A en condiciones de sobrecarga. En las condiciones usuales de síntesis de MAP utilizando sólo una celda en configuración vertical, con una temperatura de trabajo de 3°C , se consumen 200 mA aproximadamente. Esto indica que es posible ampliar el uso del equipo de refrigeración para la síntesis de MAP, adicionando al menos dos celdas más con las mismas características.

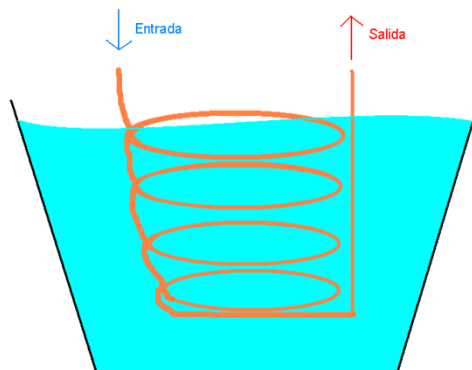


Figura 3.2 Sistema de enfriamiento vertical

Las condiciones de síntesis de MAP a partir de Al AP empleadas en el GCM han sido extraídas de la bibliografía existente y adaptadas a la configuración experimental descrita anteriormente. A continuación se resumen las etapas de fabricación de membranas porosas.

1. Limpieza de la muestra (desengrasado, eliminación de óxido nativo)
2. Electropulido
3. Primer Anodizado
4. Decapado
5. Segundo Anodizado

1. **Limpieza de la muestra:** Si bien el procedimiento empleado depende de las referencias utilizadas, la limpieza de la muestra es la misma tanto para Al AP como AL BP. Se sumerge la lámina en acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) para desengrasar la superficie. Luego, se sumerge en etanol comercial (alcohol etílico $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) para eliminar restos de acetona y finalmente se enjuagan las muestras en agua milli-Q.

2. **Electropulido:** Esta etapa es fundamental para garantizar MAP con poros ordenados. La solución de electropulido utilizada hasta el momento consistió en una mezcla de ácido sulfúrico, fosfórico y agua milli-Q. El voltaje de electropulido se fija en 20 V durante 2 minutos para láminas de Al AP de 0,2 mm de espesor. Para el caso de Al AP de 0,1 mm, el tiempo se reduce a 1 minuto, dado que el rápido adelgazamiento de la misma dificulta su posterior manipulación.

3. **Primer Anodizado:** Se sumerge el sistema ánodo-cátodo en una solución de ácido oxálico $(\text{COOH})_2$ 0,3M

y se lo conecta a una fuente de tensión continua. La temperatura del sistema se mantiene constante en 3°C. Hasta el momento, se han sintetizado en el GCM series de MAP a 20V y 40V, utilizando mismo electrolito y temperaturas de anodizado. La experiencia en la síntesis de MAP a dichos voltajes ha permitido fijar el tiempo de primer anodizado en 4hs.

4. **Decapado:** En esta etapa se remueve la alúmina formada durante el primer anodizado. Para ello, se sumerge la muestra en una solución corrosiva (0,2M Cr₂O₃ + 0,4 M H₃PO₄) por un determinado tiempo. El tiempo de decapado depende estrictamente del tiempo que se haya usado durante el primer anodizado. Este procedimiento se puede realizar a temperatura ambiente, pero el proceso es acelerado si se encuentra a mayor temperatura. El criterio empírico utilizado es de 10 min por hora de primer anodizado, cuando la temperatura de la solución abrasiva se fija en (60 ± 5) °C.

5. **Segundo Anodizado:** Se utiliza la misma solución empleada en el primer anodizado, pero a diferentes tiempos con el objeto de obtener distintos espesores de alúmina. En la Figura 3.3 se resume el procedimiento completo.

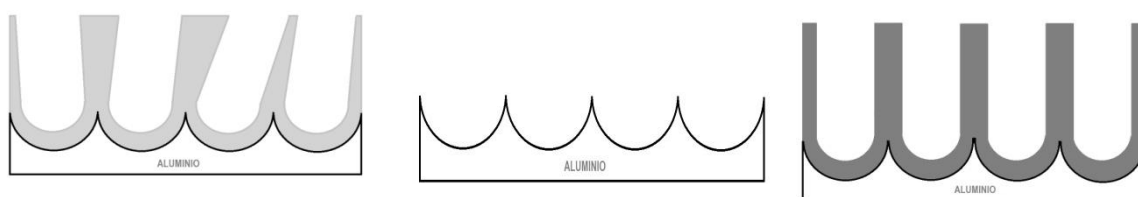


Figura 3.3. Primer Anodizado, Decapado y Segundo Anodizado

3.3. Antecedentes en el Grupo de Ciencia de Materiales (GCM)

Como mencionamos anteriormente, una de las líneas de investigación del GCM consiste en la fabricación de nanoestructuras magnéticas unidimensionales. En este sentido, la síntesis reproducible y sistemática de moldes funcionales a este objetivo es de gran importancia. A la fecha, se han fabricado MAP a partir de Al ultrapuro de 0.1 mm y 0.2 mm de espesor, aplicando 20 V y 40 V en configuración vertical, según el procedimiento detallado en el ítem previo. Estos moldes han permitido fabricar nanoalambres magnéticos de distintas aleaciones para potenciales uso en Nanotecnología, los cuales fueron expuestos en distintos congresos y han dado lugar a varias publicaciones [26, 27].

Dado el costo y la accesibilidad del Al ultrapuro, es de interés optimizar tanto los dispositivos como el procedimiento experimental para maximizar el número y calidad de las MAP producidas en el lab. Dentro de este contexto, el presente trabajo pretende contribuir al objetivo general del GCM, a través de propuestas basadas en la implementación y optimización de nuevas configuraciones experimentales para la síntesis de membranas de alúmina nanoestructurada. Estas propuestas son desarrolladas en los próximos capítulos.

4. Implementación de nuevos dispositivos experimentales

En esta sección se presentan las propuestas de dispositivos experimentales para su implementación en la síntesis de MAP. La primera consiste en la ampliación de los rangos de voltajes de tensión continua a través de fuentes conmutadas. Luego, se describe una nueva configuración de celda con soporte de enfriamiento adaptado a esta geometría, para síntesis de MAP de dos diámetros distintos. También se detalla el sistema de agitación diseñado para su uso en cualquiera de las celdas electroquímicas disponibles.

4.1 Fuente de tensión

Para la aplicación de voltaje continuo durante el electropulido y anodizado se ha utilizado una fuente lineal, con un rango de trabajo entre 0 y 40 V, 0.5 V de regulación y corriente máxima de 1 A. Uno de los problemas intrínsecos a este tipo de fuente es el calentamiento de sus componentes, cuando se requiere de prolongadas horas de uso. Además, este comportamiento puede producir inestabilidades reflejadas en caídas de tensión durante los procesos de anodizado, efectos que impacta directamente sobre el ordenamiento de los poros. Por otra parte, estas fuentes, al contener transformadores, son voluminosas, masivas y costosas. Una alternativa muy satisfactoria a las desventajas encontradas en las fuentes lineales radica en el uso de fuentes conmutadas. Estas fuentes, de dimensiones mucho menores que las lineales, menor costo y excelente regulación, admiten conexión en serie. Esta capacidad permite ampliar los rangos de trabajo y su recambio modular en caso de falla. Además, existen modelos que brindan una graduación en pasos de 2 V, desde 12 hasta 24V, con salidas de corriente de hasta 4 A.

Los atributos mencionados de las fuentes conmutadas llevaron al diseño de un primer prototipo de cuatro fuentes de tensión conectadas en serie, apta para trabajar en paralelo cuando las necesidades de uso así lo requieren. La implementación de este prototipo permite proveer hasta 96 V de tensión continua y 4 A de corriente, con posibilidad de ampliar el rango de trabajo. Además, a través de llaves simples inversoras con punto medio, se puede seleccionar su uso en modo “aislado” o “en serie”. La habilitación de tensión se realiza por medio de interruptores luminosos para facilitar la identificación del estado en modo encendido/apagado. Para la conexión eléctrica de la celda se emplean conectores banana- cocodrilo. En la Figura 4.1 se muestra una imagen del prototipo descrito.

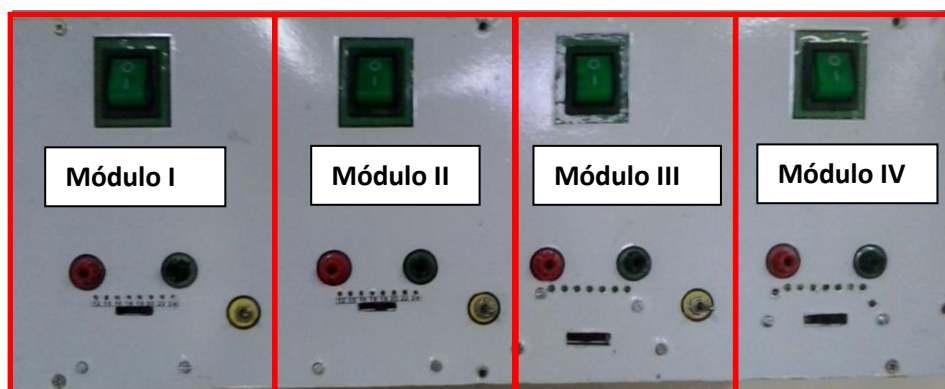


Figura 4.1. Prototipo basado en fuentes conmutadas de tensión en serie

Entre los posibles problemas derivados del uso de fuentes conmutadas se encuentra la relación señal/ ruido por trabajar a altas frecuencias. Sin embargo, es comportamiento no significó un problema en la síntesis de MAP.

4.2 Sistema de enfriamiento horizontal

Se construyó un sistema de refrigeración que permitiese la refrigeración y posterior puesta en marcha de la configuración de anodización horizontal. En diferentes trabajos relacionados al tema [53] se utilizan plataformas de cobre electrolítico con una serpentina interna del mismo cobre (calor específico $C_{Cu} = 0,386 \text{ J.K/g.m}$ [71]), para lograr una transmisión de calor eficiente en el contacto metal (plataforma de refrigeración) - metal (base de la celda horizontal). En su lugar, se diseñó una plataforma con geometría similar, empleando un circuito de serpentinas interno de Al ($C_{Al} = 0,9 \text{ J.K/g.m}$ [47]). Los tubos que componen la serpentina están unidos con mangueras atérmicas, a lo que luego se le hizo un encapsulado en telgopor de tal manera de evitar pérdidas de calor. El dispositivo en funcionamiento se muestra en la Figura 4.2, junto con la celda electroquímica horizontal y el sistema de agitación, los cuales se describen a continuación.

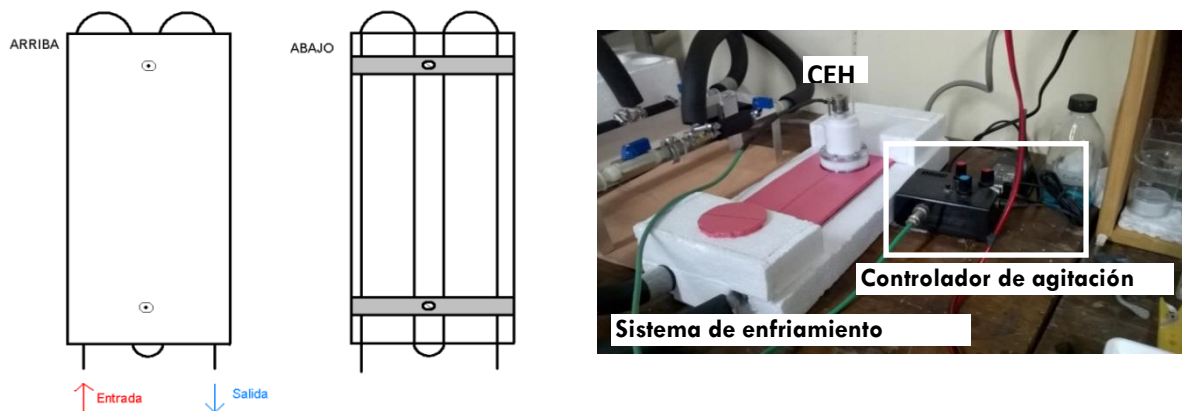


Figura 4.2. (a) Diagrama del sistema de refrigeración horizontal. (b) Sistema en funcionamiento

4.3 Celda electroquímica horizontal con suplemento multimembrana

Se diseñó y construyó una celda electroquímica en la cual el cátodo y ánodo están enfrentados en posición horizontal. En la Figura 4.3 se muestra una imagen de la misma con sus partes.

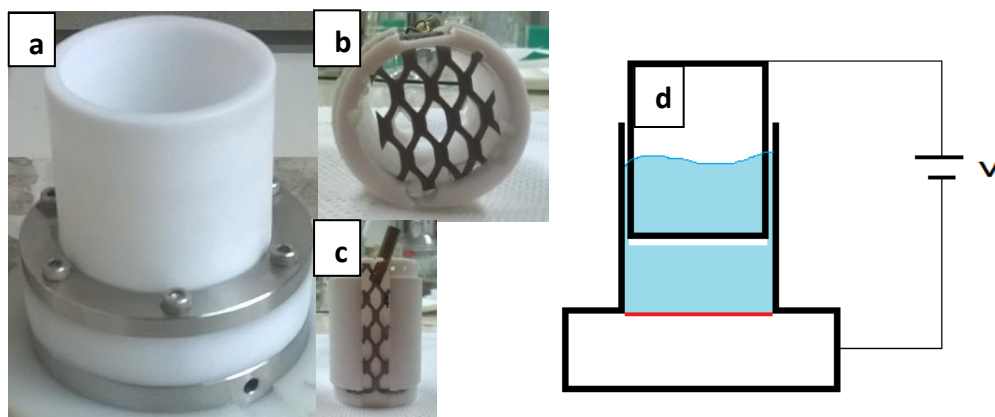


Figura 4.3. (a) Imagen de la celda horizontal: (b) parte inferior, (c) lateral y grilla de titanio recubierta con platino. (d) Diagrama esquemático de la celda horizontal.

La estructura principal está construida en teflón, ya que este es un material inerte que no es afectado por los ácidos fuertes que se emplearán. La base es metálica, mecanizada en acero inoxidable 316, por varias razones: contacto eléctrico, térmico, buena resistencia a la corrosión provocada por ácidos y soporte mecánico para alojamiento del sustrato de Al (ánodo). Posee un aro de acero 316 con tornillos de acero inoxidable y un alojamiento para o-ring de goma para el cierre hermético, de modo tal de evitar filtraciones. El cátodo consiste en una rejilla de titanio recubierto en platino, material inerte que estará en contacto directo con los electrolitos ácidos. El área efectiva de pulido/anodizado de Al es de 9.6 cm². Su parte superior está descubierta, para facilitar la inserción de un termómetro para el control de temperatura y un agitador mecánico, para mantener homogéneo la solución durante los procesos de anodizado.

Esta configuración trae consigo una serie de ventajas:

- Una de las más importantes es la posibilidad de introducir una agitación térmica. Para ello, el cátodo no debe ser macizo. La grilla de titanio bañada en platino superó las sucesivas pruebas con distintos ácidos, por lo que fue adaptada a la geometría horizontal.
- Debido a que el contacto térmico es metal-metal, no es necesario sumergir el sistema en agua para refrigerarlo, y por ende, no se produce congelamiento si se lleva el sistema a temperaturas inferiores a 0 °C.
- La cantidad de ácido necesaria para los procesos en esta disposición disminuye a la mitad. De esta manera.
- La superficie de anodizado es casi el doble que la utilizada en la disposición vertical. Esto es tanto una ventaja como una desventaja. Es una desventaja cuando se producen problemas durante los procesos de pulido y anodizado, ya que se desperdicia mayor cantidad material. Para minimizar este riesgo, se adicionó un suplemento de teflón que puede alojar hasta tres membranas de 1.5 cm cada una. Esto permite, a su vez, obtener membranas en las mismas condiciones de trabajo pero independientes. Así, el corte mecánico luego de finalizado el proceso no produce fracturas y/o imperfecciones extras en las MAP.

4.4 Sistema de agitación

De acuerdo a la bibliografía, la agitación mecánica contribuye a la uniformidad de la temperatura del baño térmico, lo que repercute en un mayor ordenamiento de los poros [50]. Por ello, se diseñó una paleta agitadora con control variable de velocidad y duración de agitación mediante el acoplamiento a un motor paso a paso. Así, el dispositivo brinda la posibilidad de modificar las revoluciones por minuto (rpm) y programar el motor, de tal manera que cada cierta cantidad de minutos invierta el sentido de giro. Los ciclos de inversión van desde 0 a 10 minutos. En la Figura 4.2.b se puede apreciar el controlador de agitación y la paleta en funcionamiento para la configuración horizontal. El sistema de agitación está pensado para su uso en ambas configuraciones de celdas.

5. Optimización de dispositivos implementados

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización de los sistemas de enfriamiento horizontal y vertical en funcionamiento paralelo, y sus respectivas restricciones para un régimen eficiente de trabajo en cuanto a control de temperatura. También se presentan los resultados de la caracterización eléctrica de la celda electroquímica horizontal, cuando se aplica un determinado voltaje entre los electrodos de trabajo electroquímicas disponibles. Con las configuraciones experimentales optimizadas, se han encontrado un conjunto de condiciones de síntesis para la fabricación de nuevas MAP aplicando 60V, en ambas disposiciones de celda electroquímica.

5.1 Caracterización de sistemas de enfriamiento vertical y horizontal

En primer lugar, se procedió a reemplazar las mangueras del sistema de enfriamiento vertical por mangueras atérmicas. Se comprobó que la aislación fue satisfactoria, ya que se redujo la diferencia entre la temperatura seteada en el controlador del baño térmico y de la celda en 2°C. Luego, se extendió la colocación de estas mangueras al sistema de enfriamiento horizontal.

Se acoplaron los dos sistemas mediante un conjunto de válvulas de bronce para permitir el paso del refrigerante (etilen glicol) a los dos sistemas, o restringir a uno solo cuando el otro no requiera ser usado. Las válvulas fueron montadas sobre un soporte de aluminio, construido para tal fin. Cabe destacar que en un primer intento se utilizaron válvulas anti-retorno, pero éstas no funcionaron con la presión de trabajo del líquido refrigerante. Para el funcionamiento de la heladera se necesita un caudal de 4 L/min, según las especificaciones del fabricante. Por ello, se cuidó en todo momento que se cumpla este requisito, ya sea para funcionamiento independiente o en forma paralela. La Figura 5.1 muestra el reemplazo de mangueras en el sistema de enfriamiento vertical y la conexión de los dos sistemas acoplados con el esquema del circuito correspondiente.

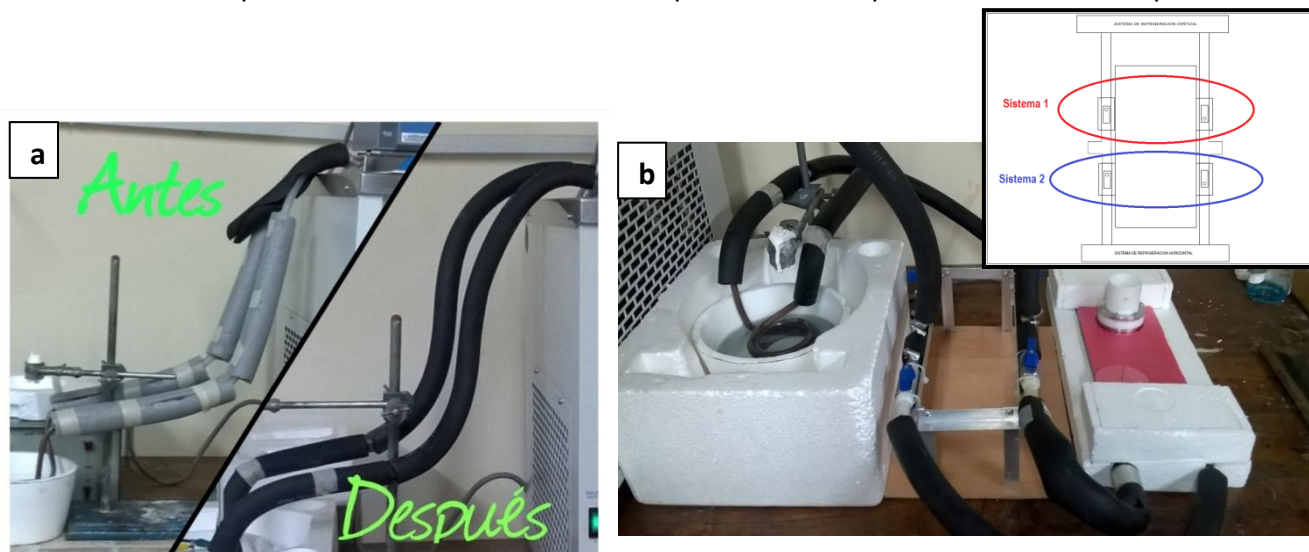


Figura 5.1. a) Mangueras atérmicas del sistema de enfriamiento vertical. b) Sistemas acoplados mediante válvulas de paso. Esquema de conexionado (arr. der.)

Se caracterizaron los tiempos de termalización de ambos sistemas por separado y funcionando de forma paralela, registrando sistemáticamente la temperatura de trabajo en ambas celdas y para varios días. Se fijó como referencia la condición de trabajo habitual en la CEV. Este criterio se utilizó para no perturbar el anodizado

en esta configuración, ya optimizado en trabajos anteriores. Además, se caracterizó el comportamiento de la temperatura de ambas celdas, luego de encontradas las condiciones para la síntesis de nuevas MAP a mayores voltajes (60V). A mayor voltaje se espera un mayor incremento de temperatura durante el primer anodizado en los primeros 10 minutos, debido al aumento en la densidad de corriente para iniciar el proceso de generación de poros. Por ello, es necesario verificar el cambio de temperatura en la celda cada vez que se incremente el voltaje de anodizado. En la Figura 5.2 se muestra la evolución de la temperatura cuando ambos sistemas alcanzan sus temperaturas mínimas de trabajo, en régimen sin carga (celda electrolítica con una solución de ácido oxálico 0,3 M, sin voltaje aplicado).

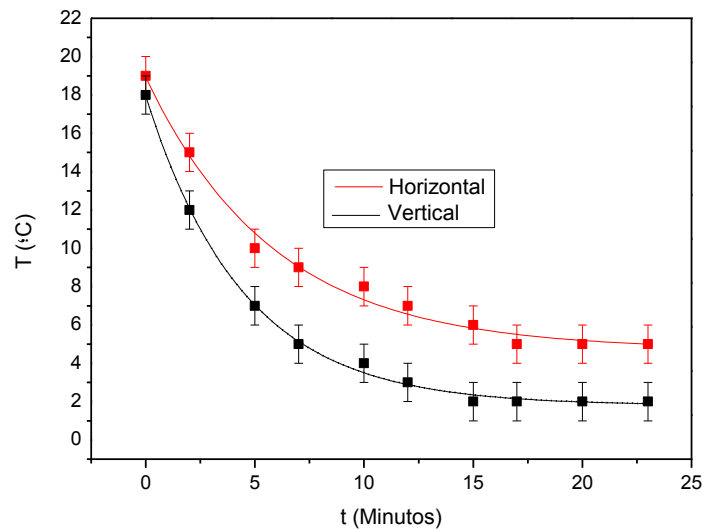


Figura 5.2 Evolución de la temperatura para ambos sistemas conectados (sin voltaje)

Se realizó el ajuste correspondiente de los datos experimentales, registrados con un termómetro convencional (error de apreciación, $E_a = 1^\circ\text{C}$). Se observa del gráfico que el comportamiento de temperatura es exponencial para ambos sistemas, sin cambio de pendiente cuando trabajan en paralelo, y cuyos tiempos de relajación térmica son diferentes. Estos valores están reflejados en la constante t_0 de la Tabla 5.1.

$$T = A_0 \cdot e^{\frac{t}{t_0}} + y_0 \tag{Ec. (9)}$$

Tabla 5.1 Temperaturas de régimen estacionario para ambas configuraciones de celdas (sin voltaje aplicado)

Constante	CEV	CEH
y_0	$1,8 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,3$
A_0	$16,1 \pm 0,2$	$14,2 \pm 0,4$
t_0	$3,4 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,5$

Se puede observar que el valor de t_0 es mayor en el sistema horizontal, es decir, requiere un tiempo mayor que la CEV para alcanzar la temperatura de equilibrio (6°C). También se observa que la temperatura de la CEV no se ve afectada cuando ambos sistemas trabajan juntos, sin voltaje aplicado (estado inicial).

En la Figura 5.3 se muestra la evolución de la temperatura cuando se aplica el voltaje mínimo (20V) en ambas celdas, y en la Figura 5.4, el cambio de temperatura en las condiciones de trabajo más desfavorables desde el punto de vista térmico (40V en CEV y 60V en CEH).

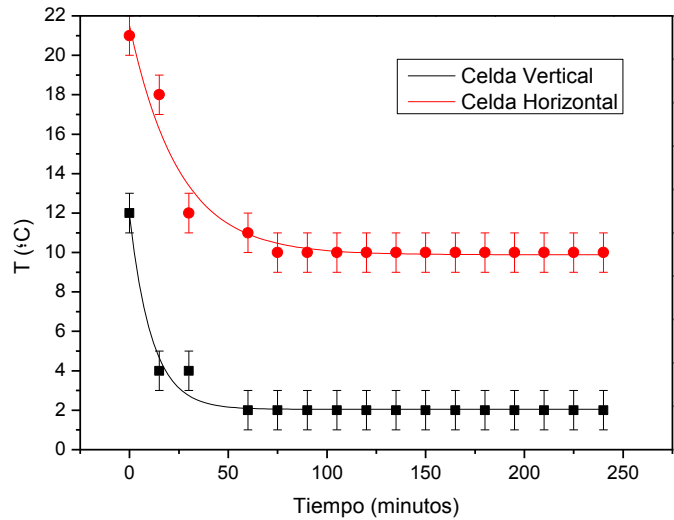


Figura 5.3 Evolución de la temperatura para ambos sistemas conectados a 20 V

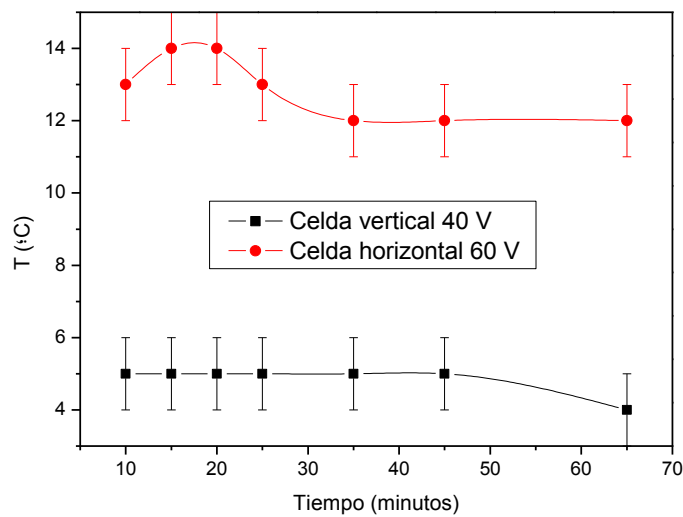


Figura 5.4 Evolución de la temperatura para ambos sistemas conectados (CEV a 40 V y CEH a 60V)

Se puede observar de la Figura 5.3 que cuando ambas celdas trabajan en 20V, la temperatura de trabajo en cada una no se ve afectada por el funcionamiento de la celda contigua. Se mantienen las diferencias entre las

temperaturas de equilibrio de cada configuración, siendo mayor para la CEH. Se han observado mayores fluctuaciones en la temperatura de equilibrio de la CEH. En este caso, se puede apreciar que el régimen estacionario se alcanza a los 75 minutos aproximadamente para estabilizarse en 10°C . Por otro lado, de la Figura 5.4 se observa un incremento de temperatura a los 18 minutos cuando en la CEH se aplican 60 V y en la CEV 40V. La temperatura de la CEV se inicia en 5°C y no sufre alteraciones durante ese intervalo inicial de tiempo. Al cabo de 35 minutos, la CEH estabiliza y mantiene su temperatura en 12°C . Dado que durante los primeros minutos de anodizado se genera la matriz que dará lugar al ordenamiento de los poros, es necesario disminuir el aumento de temperatura mejorando la disipación de calor en la celda.

5.2 Caracterización de gradientes de potencial en celda horizontal

Como hemos visto en el capítulo 2, el modelo que explica la formación de poros se basa en la disolución de óxido asistido por el campo eléctrico. De allí, la importancia de contar con una geometría de cátodo que provea un campo eléctrico uniforme cuando se aplican distintos potenciales, de manera que las inhomogeneidades que pudieran detectarse dependan sólo de tipo de MAP en particular y no de la geometría del cátodo. Es por ello, que se midió el gradiente de potencial sobre el ánodo de Al de la CEH implementada, para determinar las curvas equipotenciales y por ende, el comportamiento del campo eléctrico en el centro y en los bordes del ánodo. Se observó que la grilla genera un campo eléctrico aceptable en cuanto a uniformidad, para las condiciones de trabajo requeridas. Los resultados se muestran en la Figura 5.5.

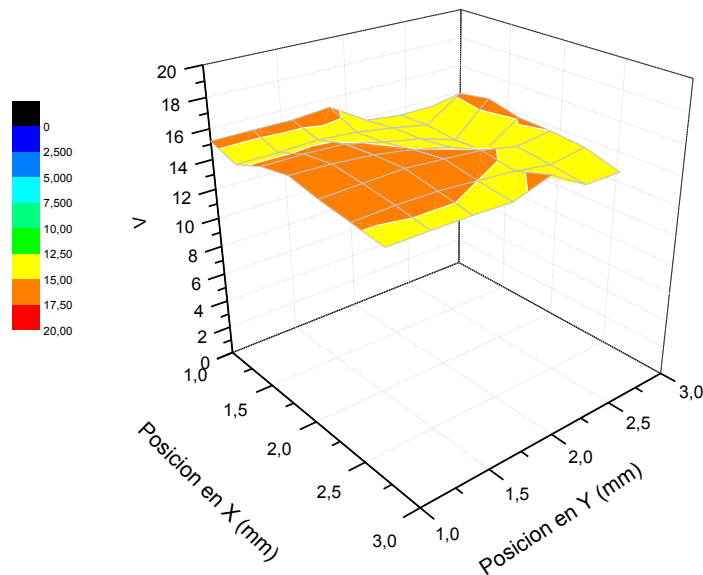


Figura 5.5. Caracterización eléctrica de la CEH

Por último, se muestra en la Figura 5.6 el dispositivo de teflón propuesto para el contacto eléctrico entre electrodos en la CEV. El uso de este puente tiene por objeto minimizar la corrosión permanente que generan los vapores de los distintos ácidos sobre las terminales de conexión eléctrica, ya que este efecto requiere del cambio periódico de conectores. Además, tiene la función de brindar soporte mecánico a los electrodos también desde la parte superior de la celda, para garantizar el paralelismo entre electrodos. En la parte central, cuenta con un orificio para la inserción de la paleta agitadora descrita anteriormente y de un termómetro. En el soporte de

teflón de la base, se agregó además una rosca para la extracción de los electrodos con una varilla, con el fin de evitar el contacto con los ácidos. Todos estos componentes se señalan en la Figura 5.6.

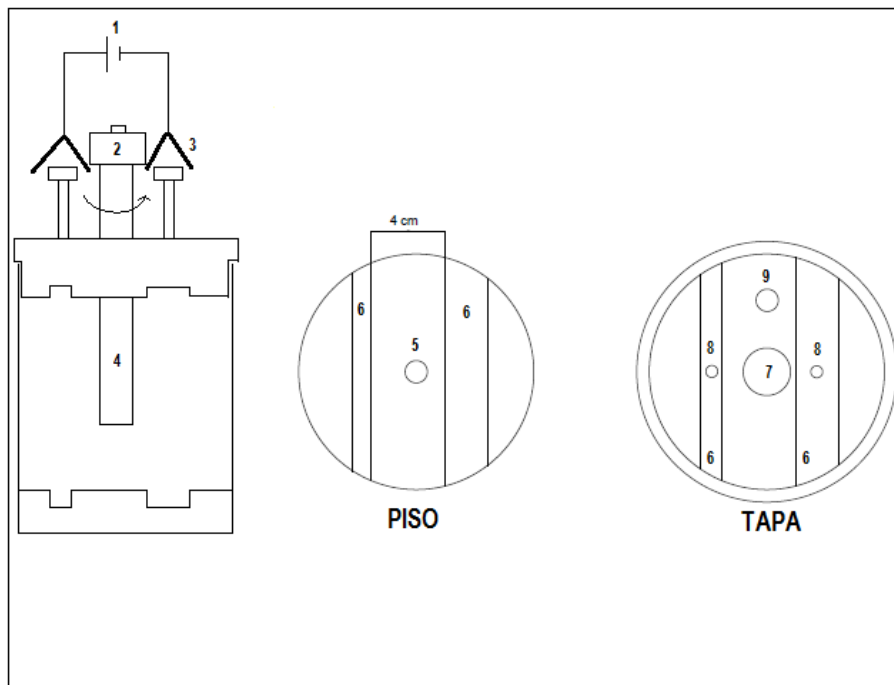


Figura 5.6. Nueva celda Vertical con agitación térmica. 1 Terminales de conexión a la fuente de voltaje continuo. 2 Motor para agitación. 3 Cocodrilos. 4 Paleta agitadora. 5 Hueco a rosca para sacar la plataforma del vaso. 6 Ranuras para electrodos. 7 Hueco para la paleta agitadora. 8 Tornillos de contacto eléctrico. 9 Orificio para termómetro.

Los dispositivos implementados y optimizados descriptos hasta aquí fueron utilizados para la síntesis de membranas nanoestructuradas en distintas condiciones. Los resultados alcanzados se describen a continuación.

6. Síntesis de membranas nanoestructuradas

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la etapa de electropulido, en función de la solución electrolítica, para distintos grados de purezas de Al. La caracterización de las superficies electropulidas se realizó mediante técnicas de difracción de rayos X y microscopía confocal.

También se presentan resultados de la caracterización morfológica de poros cilíndricos en imágenes de SEM cuando se varía la pureza de Al, voltaje de anodización, el electrolito durante la síntesis de MAP. Asimismo, se discuten los resultados sobre la tasa de crecimiento y los defectos estructurales (poros transversales) para distintas condiciones de síntesis.

Finalmente, se comparan MAP obtenidas en distintas configuraciones de celdas, así como el efecto de ácido fosfórico en la porosidad.

6.1 Análisis del proceso de electropulido para Al de distintas purezas en función de la concentración de electrolitos y la configuración de celda

En las Figuras 6.1. a y b se muestran imágenes obtenidas luego de un proceso de electropulido de una superficie de Al 94.6% en configuración horizontal (Fig. 6.a) y de Al 99.997% en configuración vertical (Fig. 6. b), usado como muestra testigo. El electropulido se realizó empleando una solución ácida compuesta por $H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$ (4:4:2, v/v), aplicando 20 V de voltaje continuo durante 2 minutos, de acuerdo a los procedimientos descritos en la sección de Antecedentes.

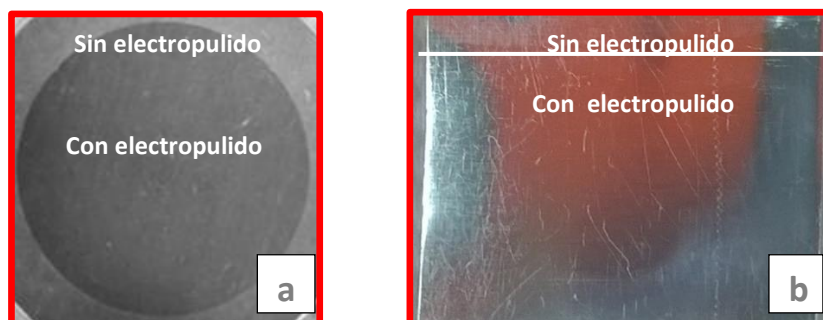


Figura 6.1: Electropulido realizado en una solución ácida de $H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$ (4:4:2, v/v) de a) Al 94.6% en configuración horizontal y b) Al 99.997% en configuración vertical

Observamos que en las condiciones mencionadas, el pulido para el Al BP no ha sido exitoso, mientras que para el Al AP es posible obtener una superficie más espejada que la superficie sin tratar. Sin embargo, aún es posible observar en la superficie de Al AP (testigo) una serie de imperfecciones propias del Al ultrapuro virgen. En ambos casos, esta serie de defectos constituye uno de los factores que condicionará la calidad de la membrana de alúmina porosa.

De acuerdo a lo descrito anteriormente en la Introducción, un estudio exhaustivo de la bibliografía relacionada al tema [50, 53, 62-67] muestra que el proceso de síntesis de membranas de alúmina porosa ha sido mejorado desde sus inicios [72], en base a la contribución de numerosos trabajos enfocados en optimizar el ordenamiento de poros característicos de estos moldes nanoestructurados [63-67]. Un factor esencial para lograr una distribución uniforme y regular de poros nanométricos se basa en el pre-tratamiento de la superficie del Al, previo al proceso de anodización [58-60]. En efecto, algunos autores han demostrado que el factor clave para obtener una MAP altamente ordenada es la calidad de la superficie electropulida [72-74]. Entre las propuestas de soluciones ácidas usadas para electropulido, como alternativa a la solución de ácido sulfúrico, fosfórico y agua milli-Q utilizada usualmente en el grupo de Ciencia de Materiales, se encuentra una solución compuesta por ácido perclórico y etanol absoluto [58-61]. G. D. Sulka et al. [37] emplearon esta combinación de electrolitos en proporciones de 1(ácido perclórico):3 (etanol absoluto). Un estudio más profundo enfocado en el comportamiento electroquímico y la morfología superficial de una aleación de aluminio (AA1100, 99% Al- 0.12% Cu) fue llevado a cabo por Dena Pourjafari et al. [61]. Los resultados, basados en curvas de densidad de corriente-voltaje,

espectroscopias de impedancia e imágenes de microscopía de fuerza atómica, mostraron que existe una proporción óptima de volumen entre el etanol y el ácido perclórico para lograr un electropulido eficiente. Estos experimentos, llevados a cabo a temperatura ambiente, concuerdan en indicar que 1:4 es la proporción adecuada de perclórico (molécula oxidante) y etanol (molécula polar).

Con el objeto de explorar las condiciones adecuadas y reproducibles de electropulido empleando (HClO_4 : EtOH), se realizaron varias pruebas para Al BP (espesor 1mm) y Al AP (0.1 mm), en las dos configuraciones de celda electroquímica disponibles, previo estudio de las hojas de seguridad de cada electrolito (Anexo I). Para Al BP en configuración vertical se observó un aumento brusco de temperatura con cambio de coloración de la solución de electropulido a los 120 s de iniciado el proceso, atribuido a la corrosión de las impurezas presentes en la aleación. En primer lugar, el proceso fue controlado refrigerando el dispositivo completo en agua y aislado en un desecador de vidrio. Además, se utilizó una tapa de teflón adaptada a la celda vertical, diseñada para permitir el conexionado eléctrico entre el cátodo (grafito) y ánodo (Al BP), y evitar el escape de gases nocivos (Ver Detalles Experimentales).

La Figura 6.2.a muestra el resultado de un electropulido eficiente de Al BP en configuración vertical para una proporción 1: 4 de (HClO_4 : EtOH), con una duración total de 100s, divididos en dos intervalos de 50s cada uno, con el fin de evitar un aumento de temperatura. Pruebas adicionales mostraron que mayores tiempos de electropulido aumentan considerablemente la rugosidad del Al BP, mientras que tiempos menores no logran la condición de “brillo espejo”. Las Figuras 6.2. b y c también evidencian que 1:4 de (HClO_4 : EtOH) es una proporción adecuada para obtener electropulidos de calidad en Al AP. En este caso, el tiempo total se restringe a un intervalo de 50s, debido al espesor del aluminio (0.1 mm).

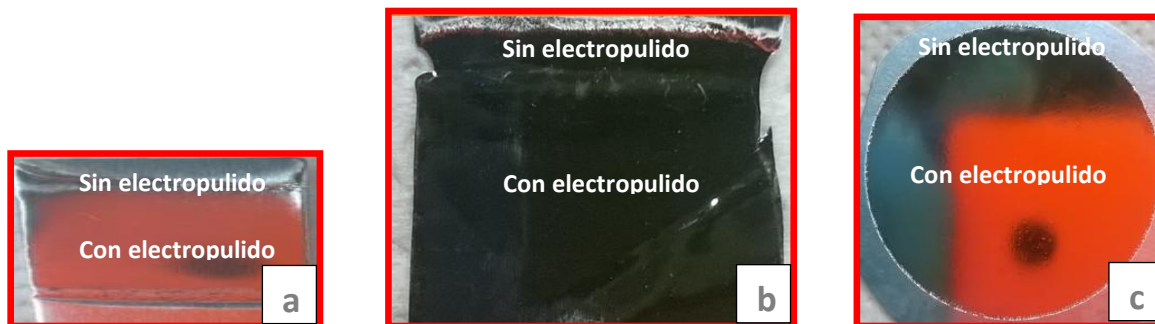


Figura 6.2.: Electropulido realizado en una solución ácida de (HClO_4 : EtOH) para: a) Al 94.6% , b) Al 99.997%, ambos en configuración vertical y c) Al 99.997% en configuración horizontal

En la Figura 6.2.b se puede apreciar el rápido adelgazamiento lateral de la pieza de Al. Por otra parte, se puede observar que el electropulido en la celda horizontal es notablemente más uniforme y regular que en la celda vertical. Esta diferencia se debe a que la geometría horizontal brinda un mayor control sobre el enfrentamiento paralelo entre electrodos durante todo el proceso, en tanto en la configuración vertical los efectos de borde pueden producir gradientes de concentración, temperatura y campo eléctrico que afectan la uniformidad del espejado.

Dada la importancia del electropulido en la síntesis de MAP y teniendo en cuenta que uno de los objetivos de este trabajo es comparar la calidad de las mismas obtenidas a partir de Al de distintas purzas, se inspeccionó con mayor detalle el estado final de la superficie luego del electropulido descrito anteriormente. Las Figuras 6.3. a-d muestran imágenes de alta resolución obtenidas mediante microscopía confocal, para superficies de Al AP y Al BP, antes y después del proceso de electropulido.

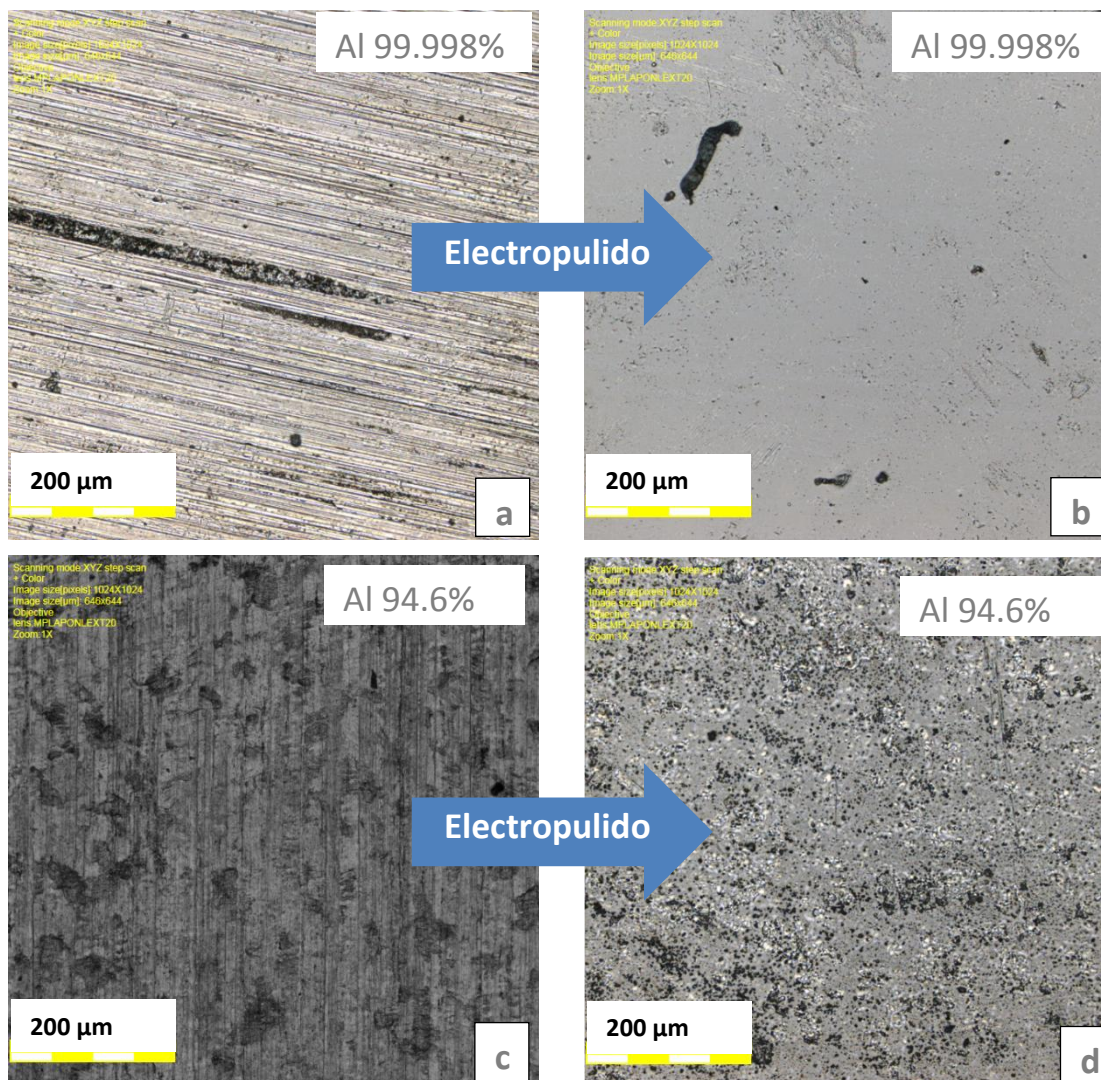


Figura 6.3: Imágenes obtenidas mediante microscopía confocal para (a - b) Al 99.997% y (c - d) Al 94.6%, antes y después del proceso de electropulido, respectivamente.

Una comparación entre las superficies antes (Figuras 6.3. a y c) y después (Figuras 6.3. c y d) del electropulido permite distinguir una marcada disminución de la rugosidad y cantidad de defectos iniciales propios del material de Al provisto por el fabricante, tanto para Al AP como para Al BP. Sin embargo, aún cuando en ambos sustratos de Al la reducción de defectos estructurales luego del electropulido en condiciones optimizadas es notable, el Al BP evidencia un mayor número de irregularidades micrométricas respecto de la superficie de Al AP. Estos defectos remanentes son atribuidos al efecto que la corrosión ácida produce sobre las impurezas iniciales presentes en el Al BP, las cuales se encuentran en mayor proporción respecto del Al AP.

Un esquema simplificado propuesto por Dena Pourjafari et al. [61] permite explicar los mecanismos que actúan durante el electropulido de Al (ultrapuro y aleación). En las condiciones óptimas, el ánodo reacciona lentamente con el electrolito, lo que asegura un tiempo suficiente para la transferencia de carga y el equilibrio entre la formación de la capa de óxido sobre el ánodo y la disolución de esta capa en el electrolito [61]. Para concentraciones mayores de ácido, la muestra se quema debido al incremento local de la temperatura, dando lugar a una superficie electropulida en forma no homogénea. Por otra parte, Dena Pourjafari et al. [61] también mostraron que a mayor cantidad de etanol, mayor resistencia. Esto significa que hay una mayor resistencia al paso de la corriente a través del óxido, lo que produce una menor transferencia de carga. Dentro de este esquema, las impurezas también modifican la transferencia de carga. Ambos factores dan lugar a un desequilibrio entre la formación del óxido y su disolución. Como consecuencia, pueden aparecer algunas formas o patrones en vez de obtener una superficie espejada uniforme. En la siguiente Figura 6.4, se esquematiza el proceso de manera sencilla.

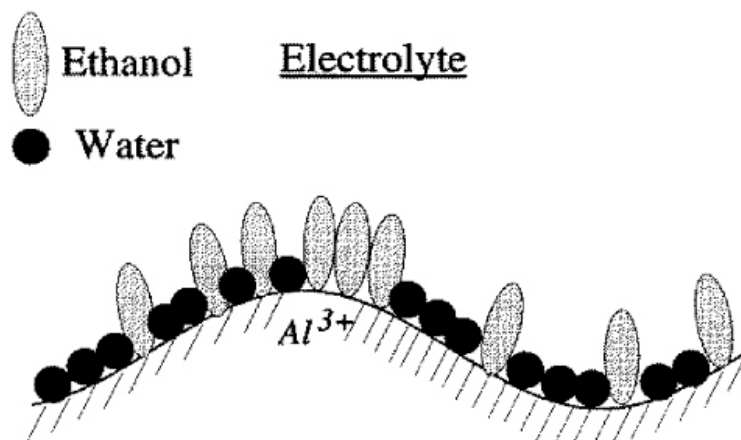


Figura 6.4.: Comportamiento del electrolito ($HClO_4: EtOH$) sobre una superficie metálica [61]

En el electrolito, hay moléculas polares como etanol y agua. Al pasar una corriente por el electrolito, el campo eléctrico no es distribuido uniformemente sobre la superficie del metal debido a que ésta tiene crestas, valles e impurezas. Debido a las crestas e impurezas se produce un mayor gradiente de potencial, es decir, un mayor campo eléctrico en estas zonas. Como consecuencia, las crestas son cubiertas por las moléculas polares. Simultáneamente, el aluminio metálico es oxidado, al igual que las impurezas, produciendo iones de aluminio (Al^{3+}) y otros compuestos, que forman la capa de óxido sobre la superficie del metal y luego, se disuelven en el electrolito. Si la cantidad de alcohol presente en el electrolito es alta, estas moléculas cubrirán la superficie del metal y no permitirán la disolución del Al^{3+} y remoción de átomos de otros compuestos. Este comportamiento también da lugar a superficies electropulidas en forma no uniforme [75, 76].

Los resultados anteriores se complementan con la caracterización estructural de los sustratos de Al mediante difracción de rayos X. La Figura 6.5 muestra los difractogramas de Al BP (95.4% y 94.6%), antes y después del electropulido. Además, se muestra el difractograma de Al 99.997% sin pulir con sus picos característicos indexados, con el objeto de compararlo con los obtenidos para Al BP después del electropulido. El pico ubicado en $2\Theta = 30^\circ$ corresponde a SiO_2 .

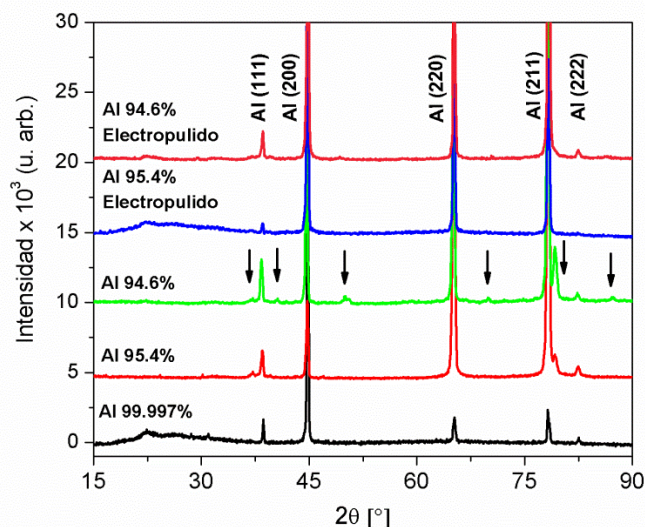


Figura 6.5: Difractogramas para Al AP (99.997%) y Al BP (94.6% y 95.4%) sin pulir y para Al BP después del proceso de electropulido.

Por un lado, los difractogramas de Al BP (sin electropulido) muestran diferencias entre las intensidades relativas de los picos característicos del Al de referencia (Al AP), dando cuenta de las distintas texturas cristalográficas. Por otra parte, las flechas negras sobre los picos del difractograma de Al BP (94.6%) indican reflexiones en planos cristalográficos que no se corresponden con Al AP. Se observa que algunos de estos picos también están presentes en el Al 95.4%. El análisis de los difractogramas de Al BP indicaría que esos picos podrían deberse a la presencia de átomos de los siguientes compuestos: FeO, Fe₃O₄, MnO, AlFe₃, CuAlO₂ y Al (Si O₃)(OH) (Ver Anexo II: Reportes de difractogramas).

Luego del electropulido, los difractogramas correspondientes al Al BP sólo conservan los picos correspondientes al Al, evidenciando una remoción casi total de las impurezas. También se observa que permanecen las diferencias entre las intensidades relativas de los picos, cuando se compara Al AP y Al BP. Esto es debido no sólo a las distintas texturas cristalográficas sino a las tensiones mecánicas sufridas por las aleaciones durante el proceso de electropulido cuando las impurezas son eliminadas.

Conclusión

Se encontraron las condiciones adecuadas para realizar un electropulido eficiente en sustratos de aluminios de distintas purezas (Al 99.997% y Al 94.55%), para dos configuraciones de celdas (horizontal y vertical), empleando solución ácida de (HClO₄: EtOH). Se verificó que la proporción 1:4 produce superficies electropulidas de buena calidad reproducibles para Al de ambas purezas. Se observó que el electropulido realizado en geometría horizontal es más uniforme y regular respecto del obtenido en celda vertical. Mediante microscopía confocal se evidenció que el sustrato de Al de menor pureza presenta numerosos defectos estructurales, atribuidos a las tensiones mecánicas producidas por la remoción de impurezas durante el electropulido. Asimismo, la caracterización estructural realizada por difracción de rayos X da cuenta de la eliminación de impurezas en sustratos de Al de baja pureza, dentro de los límites de detección de la técnica. Así,

los resultados obtenidos sobre electropolido en Al de distintas purzas se consideraron alentadores para continuar con el estudio de la síntesis de membranas nanoestructuradas bajo nuevas configuraciones experimentales.

6.2 Morfología de MAP en función de la pureza del Al

En la Figura 6.6.a-d se muestran imágenes de membranas de alúmina porosa (MAP) sintetizadas a 20V en una celda electroquímica de configuración vertical, a partir de Al BP (94.6%, espesor 1mm). El anodizado de MAP a 20V se realizó en una solución ácida de ácido sulfúrico 0.3M a 3°C y se emplearon tiempos de anodizados distintos, de acuerdo a la bibliografía y a la experiencia del grupo descriptas en Antecedentes. Para comparar la morfología del arreglo de poros obtenidos a partir de Al de baja pureza con la correspondiente al Al AP, en las Figuras 6.6.b se muestran las MAP sintetizadas en las condiciones usuales, previas al presente trabajo.

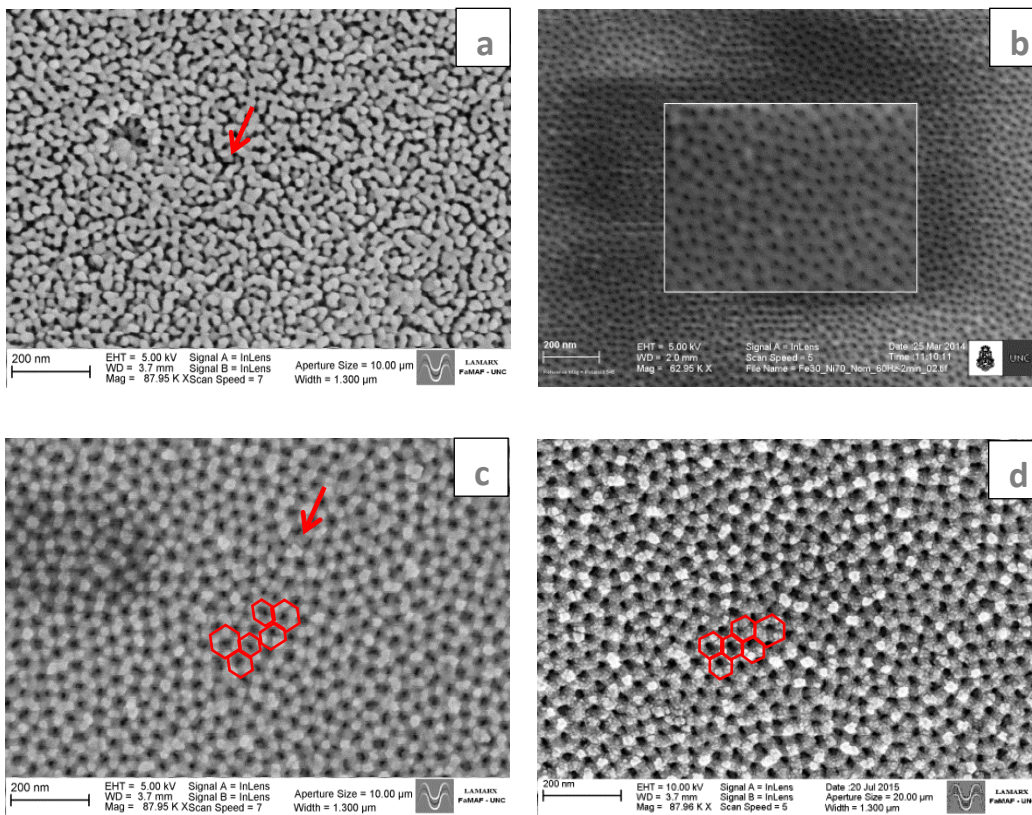


Figura 6.6: Micrografías obtenidas por SEM para MAP sintetizadas a 20V a partir de a) Al BP (94.6%) en solución de ácido sulfúrico, b) Al AP (99.997%) en solución de oxálico, para iguales tiempos de anodizado(4hs/2 hs), c) Al BP (94.6%) para 20minutos/4hs y d) Al AP (99.997%), en solución de ácido sulfúrico, para 10minutos/4hs.

Una comparación entre las Figuras 6.6. a y b correspondientes a MAP sintetizadas a partir de Al AP (usada como testigo) y Al BP (94.6%, espesor 1mm), a tiempos iguales de anodizados (4hs/2 hs), pero en distintos electrolitos, muestran una notable diferencia en la forma, circularidad, regularidad y distribución de poros respecto de la muestra testigo. En efecto, en la Figura 6.6.a la flecha roja señala algunas de las numerosas interconexiones observadas entre poros, así como la ausencia de un patrón hexagonal ordenado característicos de las MAP. También se señala con un círculo rojo las irregularidades observadas en la superficie, atribuidas a las impurezas del Al BP. Este resultado evidencia que las membranas de alúmina sintetizadas en las condiciones mencionadas no son satisfactorias para su empleo como molde ordenado nanoestructurado. Sin embargo, siguiendo los tiempos de anodizado propuestos por Stroobants et al. [50], la morfología del arreglo de poros obtenidos en MAP sintetizadas a partir de Al AP (Fig. 6.6. c) y Al BP (Fig 6.6.d) en soluciones de ácido sulfúrico, evidencian un ordenamiento de largo alcance, con poros abiertos y en su mayoría de forma circular. Es posible identificar la estructura hexagonal característica de las MAP en ambos casos (indicado en rojo en las imágenes), obteniéndose para Al AP un arreglo más ordenado. En todos los casos se observa la presencia de estructuras irregulares adsorbidas sobre la superficie de las celdas hexagonales que nuclean tres o cuatro poros a su alrededor (indicadas en las imágenes con una flecha roja), con una mayor proporción en las muestras de Al BP. La Tabla I muestra los valores de un análisis estadístico sistemático aplicado a MAP de Al AP y Al AB (Figura 6.6. c y d), para N (número de datos) mayor a 110. Los mismos se comparan con los valores teóricos esperados de acuerdo a Sulka et al. [32].

Tabla I: Comparación entre los valores experimentales y teóricos de los parámetros característicos de las MAP sintetizadas a 20 V (configuración vertical)

Características de síntesis	Diámetro de los poros [nm]	Distancia inter-poro [nm]	Porosidad	Diámetro de poros Teórica	Distancia inter-poro Teórica	Porosidad Teórica
20.1V - 20m/4hs (Al BP)	19 ± 5	50 ± 9	12%	18 ± 2	52 ± 2	13%
20.3V - 10m/4hs (Al AP)	21 ± 6	54 ± 9	14%	19 ± 2	52 ± 2	15%

Los valores experimentales resumidos en la Tabla I muestran que el diámetro promedio de poros y distancia inter-poros en las MAP sintetizadas a partir de Al AP y Al BP son comparables, notando que el Al BP requirió un mayor tiempo de primer anodizado. Este comportamiento se refleja en la porosidad obtenida para Al AP, con una pequeña diferencia del 2% respecto de Al BP. Por otra parte, los resultados experimentales se encuentran en buen acuerdo con los valores teóricos.

En la Figura 6.7.a-d se muestran imágenes de MAP sintetizadas a 40V en una celda electroquímica de configuración vertical, a partir de Al BP (94.6%). El anodizado se realizó en una solución ácida de ácido oxálico 0.3M a 3°C. Los tiempos de primer y segundo anodizado (4hs/2hs) fueron iguales a los empleados en la MAP testigo (Fig 6.7.d), sintetizada a partir de Al AP en las condiciones usuales de trabajo.

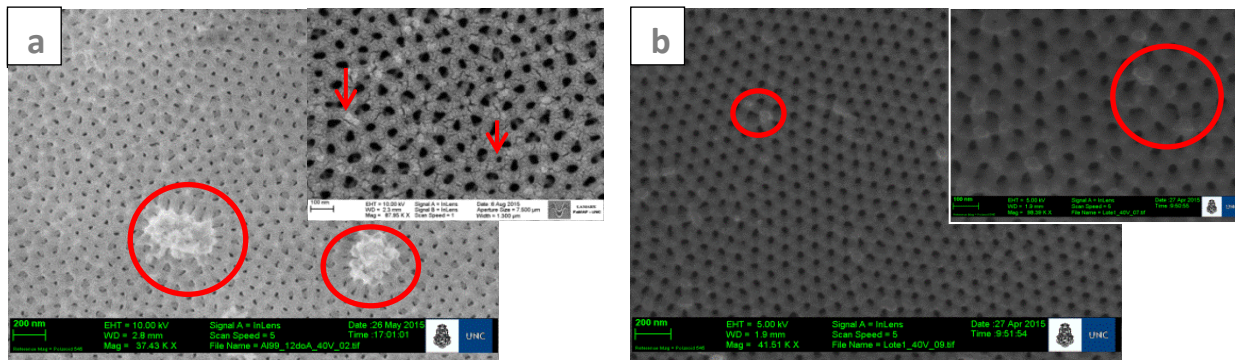


Figura 6.7: Micrografías obtenidas por SEM para MAP sintetizadas a 40V a partir de a) Al BP (94.6%) y b) Al AP (99.997%), ambos en solución de oxálico, para iguales tiempos de anodizado (4hs/2hs).

Se puede apreciar una mayor dispersión en el tamaño y forma de poros en las MAPS sintetizadas a partir de Al BP en comparación con la muestra testigo, obtenida en las mismas condiciones y geometría de fabricación. Para ambas MAP también se observa la presencia de estructuras irregulares en la confluencia de tres o más poros, al igual que en las obtenidas a 20 V. Sin embargo, el número de estos defectos, así como la existencia de grietas claramente distinguibles sobre las paredes de los poros (señaladas con círculos rojos), se incrementaron en las MAP obtenidas a partir de Al BP a 40 V. Además, es posible observar defectos de dimensiones muchos mayores a los poros (200 nm aprox., marcados en rojo) distribuidos sobre la superficie de la membrana de baja pureza.

En la Tabla II se muestran los valores del análisis estadístico aplicado a MAP de 40V para distintas purezas de Al, en configuración vertical, con N (número de datos) mayor a 110. Los mismos se comparan con los valores teóricos esperados de acuerdo a Sulka et al. [32].

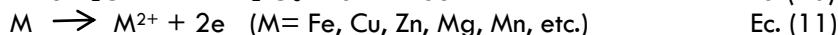
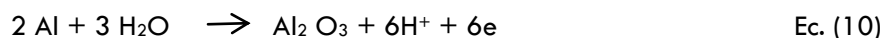
Tabla II: Comparación entre los valores experimentales y teóricos de los parámetros característicos de las MAP sintetizadas a 40 V (configuración vertical)

Características de fabricación	Diámetro de poros [nm]	Distancia inter-poro [nm]	Porosidad	Diámetro de poros Teórica	Distancia inter-poro Teórica	Porosidad Teórica
40.5V – 4/2hs (Al BP)	40 ± 8	108 ± 20	21%	48 ± 2	93 ± 2	20%
39.3V – 4/2hs (Al AP)	38 ± 5	105 ± 12	14%	39 ± 2	91 ± 2	11%

Los valores experimentales resumidos en la Tabla II muestran que el diámetro promedio de poros y distancia inter-poros en las MAP sintetizadas a partir de Al BP son mayores a los obtenidos para Al AP, en iguales condiciones de síntesis. Esta diferencia se refleja en la porosidad obtenida para Al AB, 7% incrementada respecto de Al AP. Por otra parte, los resultados experimentales para MAP de Al BP se encuentran en mejor acuerdo que los obtenidos para Al AP. En este último caso, la porosidad difiere en un 3% respecto del valor teórico esperado. Esta tendencia estaría en buen acuerdo con los resultados reportados por Kure-Chu et al. [70], para purezas de Al de 99%, 99.3%, 99.56% y 99.999%. Este comportamiento indicaría que la resistencia a la corrosión de las membranas de alúmina formadas a partir de Al BP sería menor al Al AP. En consecuencia, la porosidad de las MAP es mayor para aquellas formadas a partir de Al BP y a 40 V.

Las diferencias observadas en la morfología de membranas de alúmina porosa obtenidas a partir de aluminios de distinta pureza pueden ser explicadas por los resultados reportados por Fratila-Apachitei et al. [77]. En efecto, los autores observaron que durante el anodizado de aleaciones de aluminio, se produce una acumulación considerable de especies de Si en la capa barrera. Por otra parte, la presencia de Fe y Si en la interface metal/óxido bloquearía el crecimiento del óxido [77,78]. La acumulación de elementos de aleación en una dada zona de la interface metal/óxido afecta la tasa de oxidación local y en consecuencia modifica la morfología del óxido. Las distintas tasas de crecimiento de alúmina a partir de aleaciones de Al y regiones con impurezas da lugar a diferencias en la morfología de la alúmina. Así, la microestructura de la alúmina puede ser explicada en términos de un incremento de las especies de Si o Si-Fe en la capa barrera y un incremento en la rugosidad de la interface metal/óxido. Las partículas de Si o Si-Fe ocluidas en el óxido anódico son oxidadas durante el proceso de anodización y su fracción de volumen se incrementa significativamente [77-79]. Como consecuencia de esta anodización no uniforme, se forman grietas, los cuales se desarrollan alrededor de las impurezas ocluidas. Asimismo, estos defectos estructurales ubicados en las junturas de tres o más poros a lo largo de las paredes de los mismos, también fueron observados por Kure-Chu et al. [70] para MAP sintetizadas a partir de Al BP. Los autores también atribuyen estas fisuras a los defectos que se forman durante la anodización, similares a los reportados por Ono et al. [80] para ácido fosfórico. Nuestros resultados evidencian que este comportamiento está presente en anodizaciones empleando soluciones de ácido oxálico para síntesis de membranas a partir de Al BP a 40V (Figura 6.7.a). Para MAP de Al BP a 20V obtenidas en solución de ácido sulfúrico, este tipo de defectos no son apreciables en nuestros experimentos.

Las discrepancias observadas en los diámetros de poros pueden entenderse a partir de los estudios recientes realizados por varios autores. Zaraska et al. compararon las densidades de corriente correspondientes a la formación de alúmina entre aluminios de distintas purezas y encontraron para el Al 1050 un valor menor respecto del Al de alta pureza. Esto significa que la formación de poros para Al 1050 está retardada respecto de Al ultra puro. Por su parte, H. Habazaki et al. [81] explicaron que éste comportamiento se debe a que las impurezas, tales como Si, Mg o Cu, influyen en la migración cooperativa de iones a través del óxido. Además, la presencia de Fe y Mn en la aleación afecta fuertemente a la disolución asistida por el campo eléctrico y a la resistividad iónica [77-79], lo que también explicaría valores menores de densidades de corriente en Al 1050 respecto de Al ultrapuro. Asimismo, Kure-Chu et al. observaron variaciones en las densidades de corriente en función del tiempo para Al de diferentes purezas y para anodizaciones con distintos electrolitos. Durante la anodización con voltajes aplicados de 20V y 40V, la formación de alúmina anódica y la disolución de impurezas presentes (Fe, Si, Cu, Mn, etc.) pueden ocurrir en forma simultánea en el ánodo de Al, de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



Para soluciones de ácido sulfúrico y oxálico, Kure-Chu et al. observaron que la densidad de corriente, tanto para el régimen transitorio como estacionario, se incrementa con la pureza del Al. Este comportamiento indicaría que el anodizado de Al de baja pureza es más complicado que el anodizado de Al de alta pureza, ya que involucraría no sólo la habilidad de los electrolitos ácidos usados para disolver químicamente sino también la disolución anódica en función del voltaje aplicado. De esta manera, se explicaría el mayor tiempo requerido en el

primer anodizado de Al BP a 20V, para obtener porosidades comparables al Al AP, tal como se observa en nuestros resultados.

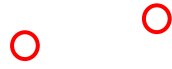
Conclusión

De acuerdo a lo visto, la mayor irregularidad observada en la estructura de poros para membranas anodizadas a 40V en el Al BP, respecto de la similitud en la morfología entre membranas de Al BP y Al AP a 20 V, evidencia que la pureza del Al es un factor determinante para obtener nanoestructuras de alúmina porosa ordenadas, con diámetros de poros de 40 nm, en iguales condiciones de síntesis. Sin embargo, esto no es aplicable a MAP de Al BP con diámetros de poros de 20 nm, cuya morfología es comparable a la obtenida para de Al AP, obtenidas en las condiciones experimentales propuestas en este trabajo. Estos resultados indicarían que las MAP sintetizadas a partir de Al BP serían útiles para su posterior aplicación como molde nanoestructurado.

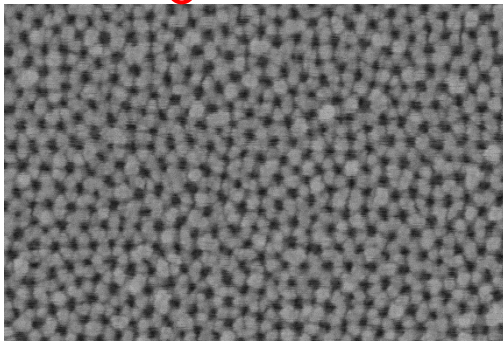
6.3 Tasa de crecimiento y morfología transversal de MAP en función del voltaje de anodizado, pureza del Al y tiempo de anodizado

En la Figura 6.8.a-c se muestran imágenes de MAP obtenidas a partir de Al AP (0.1 mm de espesor), en una solución de ácido sulfúrico para voltajes de anodización de 20V, y de ácido oxálico a 40V y 60V. Todas las membranas fueron sintetizadas en configuración horizontal, entre 8°C y 10°C. Los cortes transversales correspondientes a las tres MAP se aprecian en las micrografías de las Figuras 6.8.d-f.

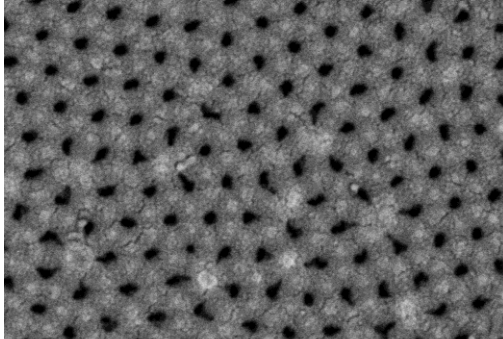
a



b

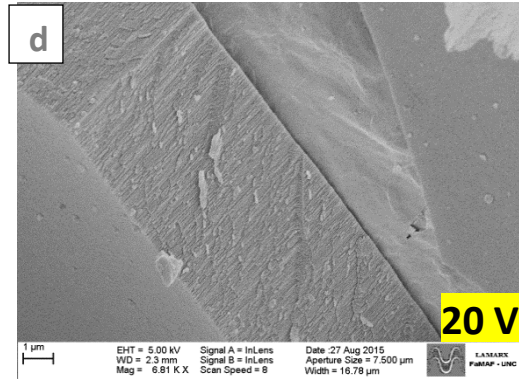


100 nm EHT = 5.00 kV Signal A = InLens Date: 27 Aug 2015
 WD = 3.8 mm Signal B = InLens Aperture Size = 7.500 µm
 Mag = 87.95 K X Scan Speed = 6 LAMARCK FIMAP - UNC

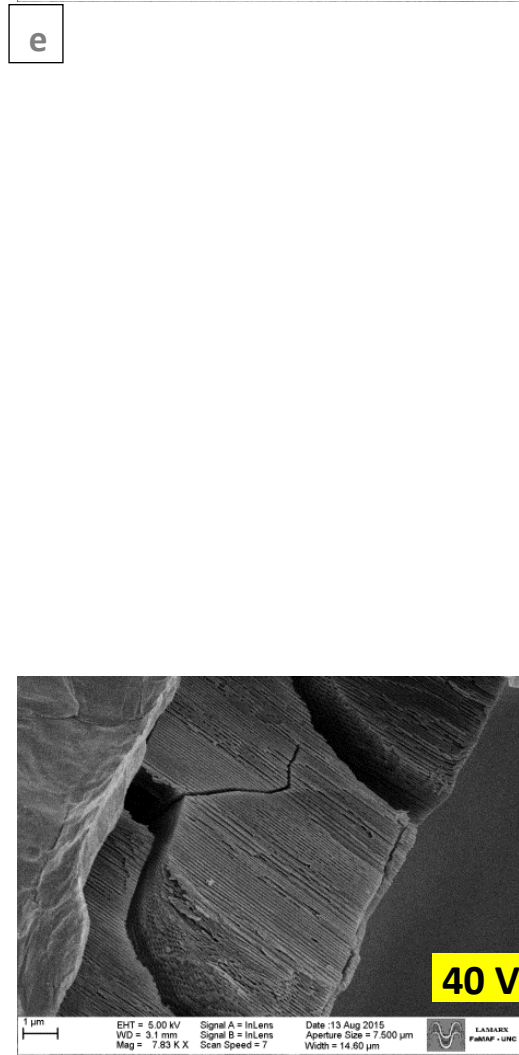


100 nm EHT = 10.00 kV Signal A = InLens Date: 05 Aug 2015
 WD = 3.2 mm Signal B = InLens Aperture Size = 7.500 µm
 Mag = 87.95 K X Scan Speed = 1 LAMARCK FIMAP - UNC

d



e



1 µm EHT = 5.00 kV Signal A = InLens Date: 13 Aug 2015
 WD = 3.1 mm Signal B = InLens Aperture Size = 7.500 µm
 Mag = 7.83 K X Scan Speed = 7 LAMARCK FIMAP - UNC

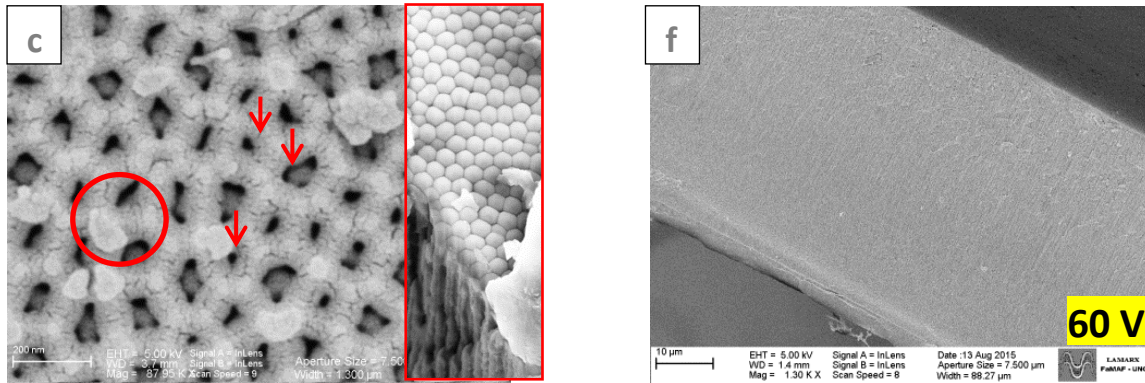


Figura 6.8: Micrografías obtenidas por SEM para MAP sintetizadas partir de Al AP en configuración horizontal, aplicando voltajes de anodización y tiempos de anodización de a) (20V, 3.5hs) en solución de ácido sulfúrico, b) (40V, 2hs) y c) (60V, 3hs), en solución de ácido oxálico. d-f) Cortes transversales de cada tipo de MAP. Inset f) se observa el arreglo ordenado de poros con estructura hexagonal de las MAP a 60V, visto desde abajo.

Para MAP sintetizadas a partir de Al AP a 20V (Fig. 6.8.a) se observa una distribución uniforme de diámetros de poros circulares abiertos, con presencia de algunas impurezas adsorbidas sobre las paredes (señaladas en círculos rojos), cuyas dimensiones son comparables al tamaño de los poros. La flecha roja señala una región de la superficie en donde se aprecia la interconexión de poros. En las condiciones en las cuales fue adquirida la imagen, no se distinguen defectos menores a 20nm entre las junturas de tres o más poros, los cuales son atribuidos a la migración iónica de impurezas, de acuerdo a lo discutido en la sección anterior. En la Fig 6.8.b se identifica la estructura hexagonal que contienen poros circulares de 40 nm de diámetro aproximadamente. También es posible distinguir la formación de poros triangulares. Se observa, aún para Al AP, la presencia de grietas e impurezas sobre las paredes de los poros, así como defectos de 20 nm aprox. (señalado con un círculo rojo), ubicados en la juntura de tres poros.

El resultado de la síntesis de MAP aplicando un voltaje de anodización de 60V se muestra en la Fig. 6.8.c. Dado que este tipo de membranas no se ha fabricado previamente en el GCM, el primer desafío consistió en encontrar las condiciones accesibles de síntesis descritas en la bibliografía y adaptarlas a las nuevas configuraciones experimentales implementadas y optimizadas para tal fin en el presente trabajo. Dentro de este contexto, el contar con una celda horizontal con sistema de agitación variable y ampliar el rango de voltaje mediante la instalación de una fuente conmutada en serie, permitió obtener una primera serie de membranas con características comparables a la bibliografía [62, 70]. Zaraska et al. [62] propusieron tiempos de anodizados en dos pasos de 14hs cada uno, con una temperatura de trabajo de 10°C a 60V para membranas sintetizadas a partir de Al ultrapuro. Para nuestra configuración experimental, se obtuvieron membranas con diámetro promedio de poros de 60 nm, con primer y segundo tiempos de anodización de 6hs y 3hs respectivamente. La temperatura de trabajo se mantuvo estable en 10°C luego de los primeros minutos de anodización. Como se describió en la Introducción y en la sección Diseño Experimental, un factor crítico es el control de temperatura durante los primeros minutos del primer anodizado. En nuestro caso, el control de temperatura para la síntesis de MAP a 60V es posible alcanzarlo para Al AP. Sin embargo, numerosas pruebas para la fabricación de membranas a 60V a partir de Al BP evidenciaron un incremento brusco de temperatura. Este comportamiento es atribuido a la alta densidad de corriente que se genera, promovida por las impurezas del material cuando se aplica altos voltajes. Por ende, para la síntesis de MAP a 60V a partir de Al BP, se sugiere implementar un disipador de calor eficiente para la celda como alternativa. Superado el control de las variables para la síntesis de MAP a 60V, se puede observar de la Figura 6.8.c una red hexagonal con una gran dispersión en el diámetro de poros, en su mayoría de forma rectangulares. También es posible identificar la presencia de defectos en las junturas de los poros, así como impurezas sobre las paredes de mismos, y además, una mayor cantidad de grietas respecto de las MAP a 40V. Se destaca el ordenamiento de las celdas hexagonales formadas en la región metal/óxido (Fig c-ampliada),

por lo que se infiere que el sustrato de Al fue totalmente consumido durante el segundo anodizado, debido a su pequeño espesor (0.1mm). La Tabla III resume los resultados del análisis estadístico.

Tabla III: Comparación entre los valores experimentales y teóricos de los parámetros característicos de las MAP sintetizadas a 20 V, 40V y 60V (configuración horizontal)

Características de fabricación	Diámetro de los poros [nm]	Distancia interporo [nm]	Porosidad	Diámetro de poros Teórica	Distancia interporo Teórica	Porosidad Teórica
20.4V 20m/3.5 hs	23 ± 4	54 ± 8	17%	22 ± 2	53 ± 2	16%
40.4V 4/2 hs	36 ± 4	104 ± 11	11%	35 ± 2	111 ± 2	10%
59,9 V 6/3hs	57 ± 18	145 ± 32	14%	59 ± 2	166 ± 2	14%

De los datos resumidos en la Tabla III se puede inferir que la síntesis de MAP en configuración horizontal arroja valores experimentales que se encuentran en muy buen acuerdo con los teóricos para el diámetro de poro, distancia inter-poro y porosidad. Cabe destacar que para el cálculo de la porosidad no se consideró el área de los poros atribuidos a las impurezas.

Para estudiar la tasa de crecimiento de MAP en Al AP sintetizadas en configuración horizontal, se analizaron las imágenes de cortes transversales para distintos voltajes (Figuras 6.8.d-f). Manteniendo la pureza del sustrato de Al, se compararon luego estos resultados con los obtenidos variando el tiempo de segundo anodizado en MAP, sintetizadas en CV (Fig. 6.9.a-c). En la Tabla IV se resumen los resultados correspondientes.

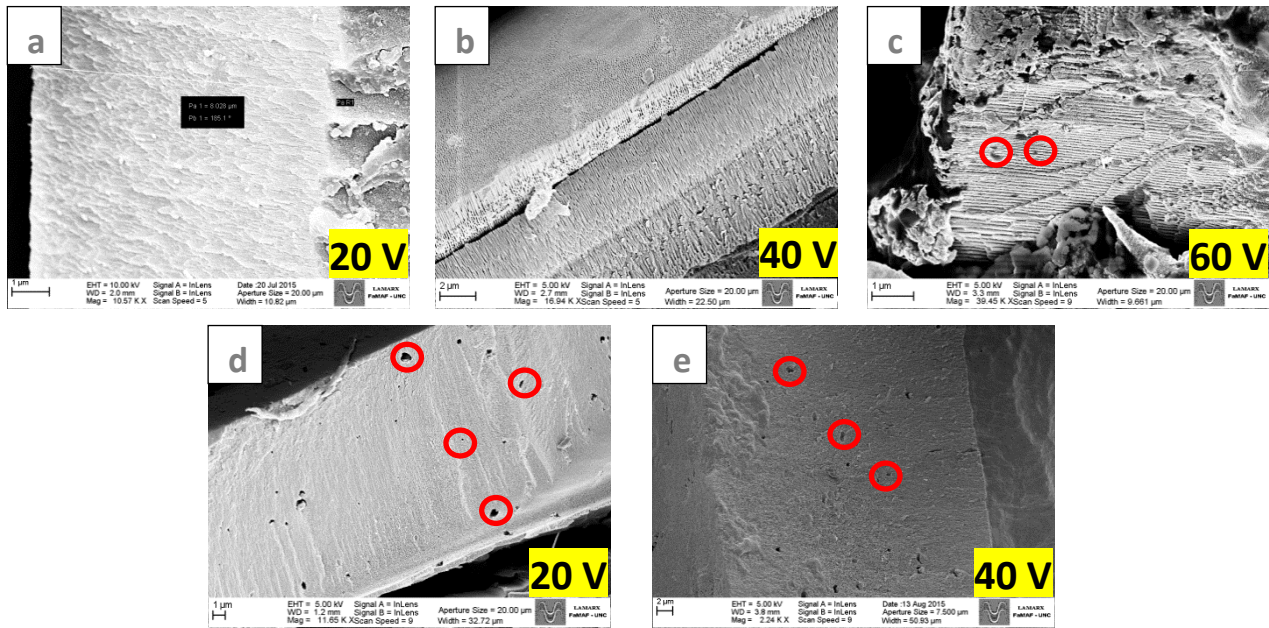


Figura 6.9: Micrografías de perfiles de MAP sintetizadas en configuración vertical a partir de Al AP, aplicando voltajes y tiempos de segundo anodizado de a) (20V, 20hs), b) (40V, 15hs) y c) (60V, 3hs), respectivamente. Cortes transversales para Al BP a d) (20V, 15hs) y e) (40V, 24hs).

Tabla IV: Estimación de la tasa de crecimiento de MAP de Al AP sintetizadas a 20 V, 40V y 60V en configuraciones de CEV y CEH

Voltaje de Anodizado	Configuración de celda	Tiempos de segundo anodizado [hs]	Altura de la capa estimada [μm]	Tasa de Crecimiento estimada [nm/min]	Tasa de Crecimiento estimada [$\text{nm}/\text{min}\cdot\text{V}$]
20 V	CEV	20	$8,0 \pm 0,1$	7	0,4
	CEH	3.5	$5,95 \pm 0,05$	28	1,4
40 V	CEV	15	$7,0 \pm 0,1$	8	0,2
	CEH	2	$8,2 \pm 0,1$	68	1,7
60 V	CEV	3	$20,1 \pm 0,3$	112	1,9
	CEH	3	$46,3 \pm 0,3$	257	4,3

De la tabla IV se infiere que la tasa de crecimiento por unidad de tiempo de MAP (Al AP) aumentó con el voltaje de anodizado, para ambas configuraciones de celda, aunque no es posible identificar la una dependencia funcional con el voltaje. Para ello, es necesario un análisis estadístico más profundo en las condiciones mencionadas. No obstante, esta tendencia fue observada tanto por Zaraska et al. [62] como por Kure-Chu [70], quienes concluyeron que existe una dependencia de la tasa de crecimiento de las MAP con el electrolito. Por otra parte, analizando los valores obtenidos en la Tabla IV, se puede decir que existiría una posible dependencia de la tasa de crecimiento con la configuración de la celda. En efecto, es posible observar que en todos los casos las MAP sintetizadas en CH tienen un espesor estimado mayor a los correspondientes obtenidos para MAP sintetizadas en CV. El cálculo arroja un factor de 3.5 para 20V, 8.5 para 40V y 2.3 para 60V. Sin embargo, es

necesario un estudio más sistemático del caso para corroborar esta tendencia, dado que la medición de alturas de capas de alúmina en las imágenes de SEM han sido estimaciones.

En las MAP (Al AP) sintetizadas a 20 V y 40 V con distintos tiempos de segundo anodizado (Fig 6.8.d y e y Fig 6.9 a y b) no es posible distinguir la existencia de defectos transversales, aunque se observan fracturas y dislocaciones a lo largo de los canales porosos. En las MAP (Al AP) a 60V existen aparentes defectos micrométricos sobre las paredes transversales de los poros cilíndricos, atribuidos a las impurezas del material. Sin embargo estas irregularidades no estarían relacionadas a las observadas en la morfología superficial, ya que en este caso las dimensiones de los defectos superficiales asignados a la migración de impurezas iónica estarían en el orden de los 20nm. Para MAP (Al BP), también es posible identificar la existencia de poros micrométricos transversales para 20V y 40V (Fig 6.9.d y e). En este caso, el número de defectos es claramente mayor respecto del observado para MAP (Al AP). Para explorar la morfología transversal de los poros nanométricos generados por las impurezas del Al, se analizaron en mayor detalle los canales porosos de distintas membranas. Las imágenes obtenidas por SEM se muestran en la Fig. 6.10.

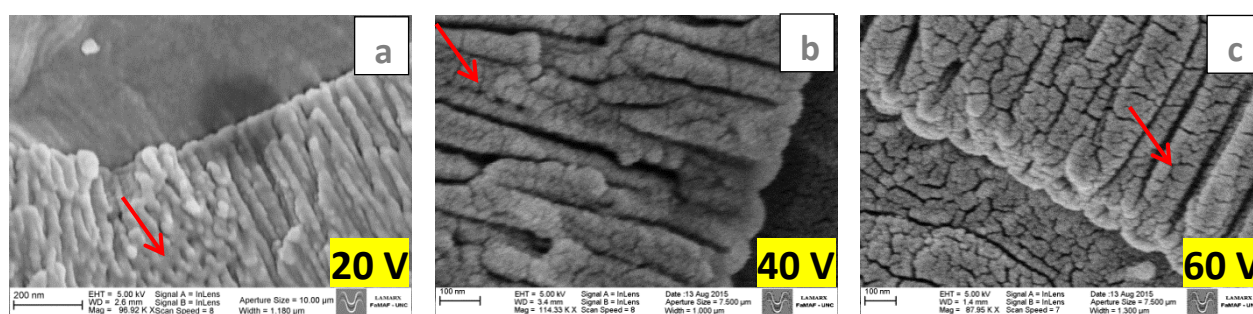


Figura 6.10: Imágenes de defectos (poros transversales y grietas) de MAP sintetizadas a partir de Al BP, aplicando voltajes de a) 20V, b) 40V y c) MAP a partir de Al AP a 60V.

En las MAP sintetizadas a partir de Al BP se pueden identificar poros transversales de dimensiones nanométricas con un aparente espaciado regular, tanto para 20V como para 40V. Para MAP a 20V (Al BP) no se aprecian fisuras en los canales porosos, mientras que las MAP a 40V (Al BP) y 60 V (Al AP) evidencian un marcado agrietamiento. De acuerdo a Kure-Chu [70] la formación de poros transversales dependería del voltaje de anodizado, aunque el número de éstos decrece para los menores voltajes y aumenta a medida que disminuye la pureza del Al usado como base. Según esta hipótesis, el espesor de la barrera y el tamaño de los poros se corresponde con el voltaje aplicado, lo que afecta también la acumulación de impurezas sobre las paredes de los poros. Los autores detectaron que los poros transversales tienen una determinada periodicidad, la cual es independiente de la pureza del sustrato de Al inicial. Además, encontraron que los poros transversales en MAP obtenidas con Al 99% interconectan todos los poros entre sí, formando una nanoestructura tridimensional porosa. Nuestras observaciones concuerdan con este comportamiento.

Kure-Chu et al. propusieron que la generación y crecimiento de poros transversales son causados por la disolución química durante tiempos prolongados de anodización. En el caso de Al BP, también observaron poros transversales que contienen pequeñas partículas, formadas en los contornos de los poros de la alúmina. Estas observaciones son consistentes con los resultados publicados por Molchan et al. en aleaciones de Al con 5% de Cu (ref 22) y por Ono et al. en láminas de Al 1050 (ref 28). Para estos casos, Molchan et al. (ref) infirieron que la formación de poros transversales, ramificados sobre las paredes de las estructuras tubulares principales, se debe al enriquecimiento de las impurezas presentes en el Al, tal como el Cu. Estas impurezas se localizan tanto en la

interface metal/óxido como en el borde de las paredes de los poros principales. Ese enriquecimiento es acompañado por la oxidación preferencial del Al, liberando oxígeno que posteriormente nuclea en forma de burbuja a lo largo de las paredes de los poros. Asimismo, reportaron que los poros transversales están ausentes en la región cercana a la capa barrera. Por otro lado, Molchan et al. [64] concluyeron que el espesor de la capa barrera es independiente de la pureza del Al de base. Esto significaría que sigue siendo válida, aún para Al de baja pureza, la dependencia de la capa barrera con el campo eléctrico (1nm/V) reportada en numerosos estudios previos (ref). La caracterización morfológica de la capa barrera en nuestros experimentos no ha sido posible para corroborar estos efectos.

En cuanto a la dependencia del espesor de las MAP con el grado de pureza, en la Tabla V se resumen algunos resultados para la configuración de CEV. Para MAP de Al BP en CEH se requiere un análisis estadístico más exhaustivo para llegar a resultados concluyentes, debido a que las incertezas asociadas a la medición de las alturas de capas son importantes.

Tabla IV: Comparación entre tasas de crecimiento para MAP obtenidas a partir de aluminios de distintas purezas

Voltaje de Anodizado	Tasa de Crecimiento estimada [nm/min] Al BP	Tasa de Crecimiento estimada [nm/min.V] Al BP	Tasa de Crecimiento estimada [nm/min] Al AP	Tasa de Crecimiento estimada [nm/min.V] Al AP
20 V	16,7	0,8	7	0,4
40 V	8,7	0,2	8	0,2

La comparación mostrada en la Tabla V para MAP obtenidas a partir de distintas purezas de Al indicaría que la tasa de crecimiento en Al BP sería 2.4 veces mayor que en Al AP, para 20V en soluciones de ácido sulfúrico. Asimismo, las tasas de crecimiento para Al AP y Al BP a 40V en la misma solución de anodizado (ácido oxálico) pueden considerarse comparables dentro del error de estimación.

Nuestros resultados para las tasas de crecimiento de MAP difieren de los reportados en la bibliografía [70] y de los obtenidos en el GCM [82] para MAP a 20V y Al AP. Esto se debe a las distintas condiciones de síntesis empleadas en cada caso. Además, a los factores analizados se deben sumar las diferencias esperadas por inhomogeneidades producidas en el segundo anodizado debido a la (ausencia de) agitación del electrolito y al procedimiento de decapado.

Conclusión

Se sintetizaron membranas de alúmina porosa empleando el método de anodización en dos pasos, a partir de Al AP (99.997%) y Al BP (94.6%). Los anodizados fueron llevados a cabo en soluciones de ácido sulfúrico a 20 eV y oxálico a 40V. Además, se encontraron condiciones de síntesis para obtener por primera vez en el GCM membranas de 60V, adaptando los parámetros de fabricación a las nuevas configuraciones implementadas y optimizadas durante este trabajo.

Se observó que la circularidad y regularidad del arreglo de poros cilíndricos depende del voltaje de anodizado, para un mismo grado de pureza. En membranas de 20V se identificaron la presencia de impurezas superficiales e interconexiones entre poros, mientras que para membranas de 40V y 60V la presencia de defectos en las juntas de tres o más poros y agrietamiento fue más marcada conforme aumentó el voltaje de anodizado. Asimismo, se observaron poros transversales nanométricos en los perfiles de membranas sintetizadas a partir de aluminio de baja pureza. Estos efectos en la microestructura son atribuidos a las impurezas presentes en la aleación de aluminio.

Se analizó la tasa de crecimiento de las membranas en función del voltaje, pureza del aluminio y tiempos de segundo anodizado, en dos configuraciones de celdas. Se encontró que el espesor del óxido poroso se incrementó con el voltaje en Al AP, mientras que disminuyó en Al BP. A igual voltaje, se obtuvo que el espesor de la capa de óxido poroso es mayor en aleaciones de aluminio. Fijando los mismos parámetros de síntesis para aluminio ultrapuro, en distintas configuraciones de celda, los resultados indicarían que la tasa de crecimiento de las membranas fabricadas en configuración horizontal es mayor que las obtenidas en las celdas verticales. Se requiere un análisis estadístico más profundo para obtener resultados concluyentes sobre el crecimiento de óxidos porosos de aleaciones de aluminio en la nueva configuración.

Los resultados generales obtenidos hasta aquí revelan que, si bien la pureza del material cumple un rol fundamental en el ordenamiento de la microestructura y espesor de membranas de alúmina porosa, se pueden obtener moldes nanoestructurados a partir de aleaciones de aluminio, funcionales a distintas aplicaciones. Las mayores ventajas radican en el bajo costo y rápida accesibilidad de las aleaciones de aluminio.

6.4 Morfología de MAP en función de la configuración de la celda electroquímica

En la Figura 6.11 se muestran imágenes de MAP sintetizadas a 20V en configuración vertical (a) y horizontal (b). La Figura 6.11.c corresponde a una MAP sintetizada a 40V en una CEV, mientras que la Figura 6.11.d es la imagen de una MAP en una CEH. En la Tabla V se muestran los parámetros de las membranas obtenidas para cada caso.

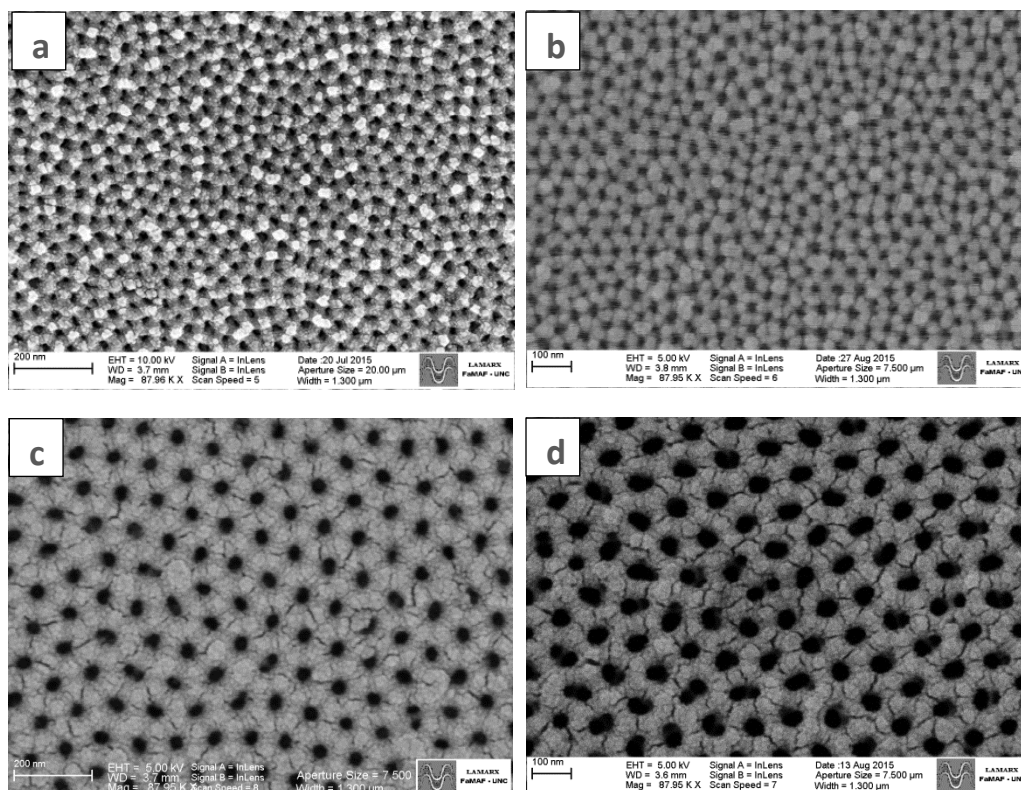


Figura 6.11: Imágenes de MAP obtenidas a partir de Al AP a 20V en una a) CEV, b)CEH y

a 40V en c) CEV y d)CEH.

Tabla V: Comparación de parámetros de MAP obtenidas en distintas configuraciones de celdas

Características de síntesis	Diámetro de los poros [nm]	Distancia inter-poro [nm]	Porosidad	Diámetro de poros Teórica	Distancia inter-poro Teórica	Porosidad Teórica
20.4V 20m/3.5 hs (CEH)	23 ± 4	54 ± 8	17%	22 ± 2	53 ± 2	16%
20.3V - 10m/4hs (CEV)	21 ± 6	54 ± 9	14%	19 ± 2	52 ± 2	15%

Se puede observar que la morfología de las MAP obtenidas a 20V, en ambas configuraciones, son comparables dentro de la reproducibilidad de la síntesis. En la MAP Al AP sintetizada en una celda horizontal se observa, además, una aparente mayor interconexión entre poros. La comparación entre las Figuras 6.11 c y d indicaría que el diámetro de poro en la MAP obtenida en una CEH es mayor, con un alto ordenamiento de poros, comparable a las obtenidas en una CEV. En ambas membranas se observan grietas y fisuras, por lo que se infiere que la geometría no favorece este efecto atribuido netamente a las impurezas, como ya se discutió en secciones anteriores. De la Tabla V se evidencia una mayor porosidad en las MAP obtenidas en una CEH. Este resultado se encuentra en buen acuerdo con los resultados reportados por Ramazani et al. [83]. En efecto, los autores estudiaron el arreglo de poros ordenados en el proceso de anodización del aluminio empleando transformada de Fourier en imágenes de SEM. Sus resultados mostraron que la temperatura tiene influencia en las dimensiones de los poros y que la mejor configuración de auto-ordenamiento se obtiene para una temperatura de trabajo determinada. Observaron que el mayor tamaño de poros se obtuvo cuando las MAP fueron anodizadas entre 15°C y 17 °C, usando ácido oxálico 0.3M. De acuerdo con este resultado, es posible pensar que en la morfología de las MAP en CEH, el diámetro de poros sea mayor, ya que su temperatura de equilibrio en régimen se acerca a las condiciones óptimas reportadas por Ramazani et al. [83].

6.5 Efecto del tratamiento de apertura de poros en la morfología superficial y transversal de MAP

En la Figura 6.12 se muestran imágenes de MAP tratadas con ácido fosfórico al 5% A diferentes tiempos de exposición, para evaluar su efecto sobre el ensanchamiento de poros. Las Figuras 6.12. a-b corresponden a MAP a 20 V Al AP, mientras que las Figuras 6.12.c-g son para MAP a 40 V Al AP y Al BP. En la Tabla VI se resumen los resultados obtenidos.

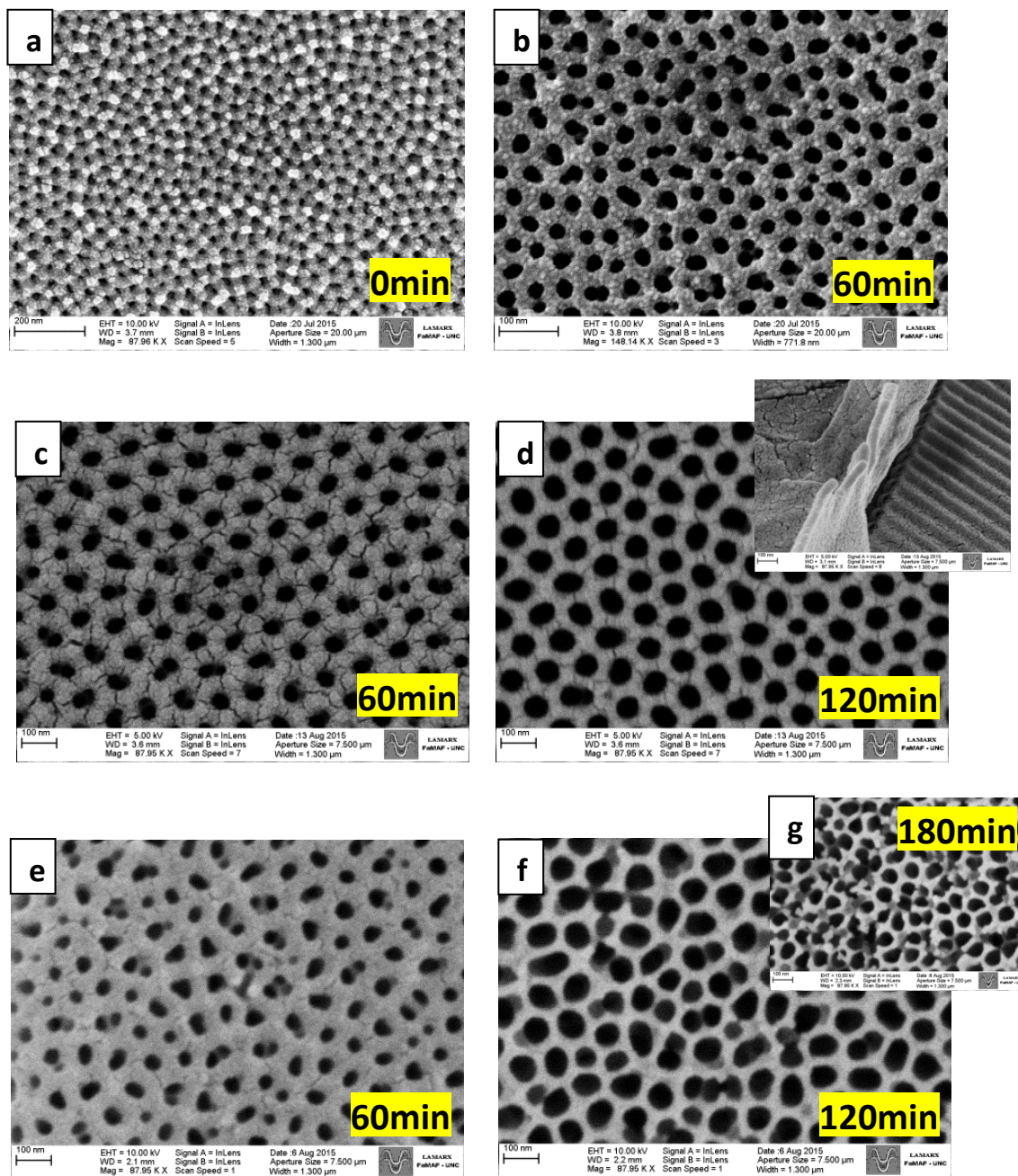


Figura 6.11: Efecto del ácido fosfórico en MAP 20 V Al AP: a) virgen, b) después de 60 min. MAP a 40V c) Al AP-60 min, d) Al AP-120 min, e) Al BP 60 min, f) Al BP 120 min y g) a 180 min

Se puede inferir de las imágenes SEM que para 20 V (AI AP) se observa el efecto del ácido fosfórico a los 60 min, mientras que para MAP sintetizadas a 40 V (AI AP y AI AB) la apertura de poros es evidente a partir de los 120 min. El cambio mayor sucede para AI BP entre 60min y 120 min, ya que los poros empiezan a conectarse durante este intervalo. En la Fig. 6.11.g se aprecia cómo la interconexión entre poros destruye el ordenamiento en estas muestras. Parte de estos resultados se aprecian en la Tabla VI.

Tabla VI : Resultados del efecto de ácido fosfórico al 5% sobre MAP

Apertura de poros: AI AP		
Diámetro Virgen (nm)	Diámetro luego de 10 minutos de Fosfórico 5 % (nm)	Diámetro luego de 60 minutos de Fosfórico 5 % (nm)
21 ± 6	21 ± 4	27 ± 4
Porosidad Apertura de Poros		
14%	15%	27%

Apertura de poros: AI BP		
Diámetro Virgen(nm)	Diámetro luego de 60 minutos de Fosfórico 5 % (nm)	Diámetro luego de 120 minutos de Fosfórico 5 % (nm)
40 ± 8	44 ± 10	61 ± 12
Porosidad Apertura de Poros		
15%	20%	34%

7. Conclusiones generales

En este trabajo se propone la implementación y optimización de nuevas configuraciones experimentales para la síntesis de membranas de alúmina porosa en distintas condiciones. Se incorporó un prototipo basado en fuentes conmutadas, con mejores prestaciones que las fuentes lineales de uso habitual. Se diseñó y construyó una nueva configuración de celda electroquímica, que favorece una síntesis homogénea y controlada. Para ello, también se adicionó un sistema de agitación y un sistema de enfriamiento. Estas nuevas configuraciones se validaron en la fabricación de membranas nanoestructuradas, obteniéndose resultados satisfactorios.

La síntesis de membranas de alúmina obtenidas a partir de aluminios de distintas purezas fueron caracterizadas por microscopía de barrido electrónico, previo estudio de las condiciones óptimas de electropulido. Se verificó que la proporción 1:4 produce superficies electropulidas de buena calidad reproducibles para Al de ambas purezas. Se observó que el electropulido realizado en geometría horizontal es más uniforme y regular respecto del obtenido en celda vertical. Mediante microscopía confocal se evidenció que el sustrato de Al de menor pureza presenta numerosos defectos estructurales, atribuidos a las tensiones mecánicas producidas por la remoción de impurezas durante el electropulido. Asimismo, la caracterización estructural realizada por difracción de rayos X da cuenta de la eliminación de impurezas en sustratos de Al de baja pureza, dentro de los límites de detección de la técnica. Así, los resultados obtenidos sobre electropulido en Al de distintas purezas se consideraron alentadores para continuar con el estudio de la síntesis de membranas nanoestructuradas bajo nuevas configuraciones experimentales.

Se estudió la morfología de las membranas sintetizadas en diferentes condiciones. Se observó una mayor irregularidad en la estructura de poros para membranas anodizadas a 40V en el Al BP, evidenciando que la pureza del Al es un factor determinante para obtener nanoestructuras ordenadas, con diámetros de poros de 40 nm, en iguales condiciones de síntesis. Sin embargo, esto no es aplicable a MAP de Al BP con diámetros de poros de 20 nm, cuya morfología es comparable a las producidas a partir de Al AP, en las condiciones experimentales propuestas en este trabajo. Estos resultados indicarían que las MAP sintetizadas a partir de Al BP serían útiles para su posterior aplicación como molde nanoestructurado. Se sintetizaron membranas de alúmina porosa empleando el método de anodización en dos pasos, a partir de Al AP (99.997%) y Al BP (94.6%). Los anodizados fueron llevados a cabo en soluciones de ácido sulfúrico a 20 V y oxálico a 40V. Además, se encontraron condiciones de síntesis para obtener por primera vez en el GCM membranas de 60V, adaptando los parámetros de fabricación a las nuevas configuraciones implementadas y optimizadas durante este trabajo.

En membranas de 20V se identificaron la presencia de impurezas superficies e interconexiones entre poros, mientras que para membranas de 40V y 60V la presencia de defectos en las junturas de tres o más poros y agrietamiento fue más marcada conforme aumentó el voltaje de anodizado. Asimismo, se observaron poros transversales nanométricos en los perfiles de membranas sintetizadas a partir de aluminio de baja pureza. Estos efectos en la microestructura son atribuidos a las impurezas presentes en la aleación de aluminio.

Se analizó la tasa de crecimiento de las membranas en función del voltaje, pureza del aluminio y tiempos de segundo anodizado, en dos configuraciones de celdas. Se encontró que el espesor del óxido poroso se incrementó con el voltaje en Al AP, mientras que disminuyó en Al BP. Se requiere un análisis estadístico más profundo para obtener resultados concluyentes sobre el crecimiento de óxidos porosos de aleaciones de aluminio en la nueva configuración.

Los resultados generales obtenidos hasta aquí revelan que, si bien la pureza del material cumple un rol fundamental en el ordenamiento de la microestructura y espesor de membranas de alúmina porosa, se pueden obtener moldes nanoestructurados a partir de aleaciones de aluminio, funcionales a distintas aplicaciones. Las mayores ventajas radican en el bajo costo y rápida accesibilidad de las aleaciones de aluminio.

8. Proyecciones



9. Trabajos presentados en Reuniones Científicas



Membranas nanoestructuradas

Green Agustín¹, Merlo Maximiliano², Mayorga Fabricio³, Bajales Noelia²

1. Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FAMAF) - Universidad Nacional de Córdoba
 2. Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG), CONICET-UNC
 3. Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Universidad Nacional de Córdoba



Resumen

Los sistemas nanoscópicos han provocado una creciente revolución científica y tecnológica en las últimas décadas debido a la gran variedad de potenciales aplicaciones en diversos campos, tales como la fabricación de sensores o actuadores pseudo-unidimensionales magnéticos. Existen numerosos procesos para la fabricación de nanoestructuras ordenadas, siendo la síntesis de membranas de alumina porosa un método de fácil implementación, eficiente y de bajo costo.

En el presente trabajo mostramos los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de membranas de alumina variando el diámetro de poros y la punza del aluminio, para dos configuraciones de celda electroquímica distintas. La caracterización se realizó empleando microscopía de barrido electrónico.

Diseño experimental



Método de Síntesis



Resultados y análisis

20 V

Condiciones: 1er Anodizado 20 minutos - 2do Anodizado 3hs en ácido sulfúrico

Celda	Porosa del Al	Diámetro de poro [nm]	Distancia Interporo [nm]	Espesor [µm]	Porosidad [%]	Diámetro de poro Teórico [Å]	Distancia Interporo Teórica [Å]	Porosidad Teórica [%]
Vertical	99.997%	17 ± 5	52 ± 10	8,0 ± 0,1	11%	17 ± 2	51 ± 2	10%
Vertical	85%	19 ± 5	50 ± 9	3,0 ± 0,1	12%	18 ± 2	52 ± 2	13%
Horizontal	99.997%	23 ± 4	54 ± 8	5,95 ± 0,05	17%	22 ± 2	53 ± 2	16%

40 V

Condiciones: 1er Anodizado 4 hs - 2do Anodizado 2 hs en ácido oxálico

Celda	Porosa del Al	Diámetro de poro [nm]	Distancia Interporo [nm]	Espesor [µm]	Porosidad [%]	Diámetro de poro Teórico [Å]	Distancia Interporo Teórica [Å]	Porosidad Teórica [%]
Vertical	99.997%	38 ± 5	105 ± 12	1,0 ± 0,1	14%	39 ± 2	91 ± 2	11%
Vertical	85%	37 ± 9	98 ± 20	1,0 ± 0,1	15%	40 ± 2	110 ± 2	12%
Horizontal	99.997%	36 ± 4	104 ± 11	8,2 ± 0,1	11%	35 ± 2	111 ± 2	10%

60 V

Condiciones: 1er Anodizado 6 hs - 2do Anodizado 3 hs en ácido oxálico

Celda	Diámetro de poro [nm]	Distancia Interporo [nm]	Espesor [µm]	Porosidad [%]	Diámetro de poro Teórico [Å]	Distancia Interporo Teórica [Å]	Porosidad Teórica [%]
Vertical	55 ± 15	149 ± 34	45 ± 3	13%	61 ± 2	167 ± 2	12%

Apertura de Poros- 60 V

Condiciones:
 • Ácido isofórico (5%)
 • 1er Anodizado 6 hs
 • 2do Anodizado 3 hs
 • Ácido oxálico

Conclusiones

- Se encontraron nuevas condiciones experimentales para la síntesis de membranas de alumina porosa para las potenciales de 20 V y 40 V, adaptadas a los parámetros utilizados en nuestro laboratorio.
- Se observó una mayor uniformidad en el diámetro de poro para el caso de membranas sintetizadas en la celda horizontal al compararse con la celda en configuración vertical.
- Se observó poco discrepancia en el ordenamiento y la uniformidad de los poros de membranas sintetizadas con 20 V entre Al de distintas punzas, mientras que para las membranas sintetizadas a 40 V los resultados muestran diferencias representativas Al 80N y Al 90N76.
- Se obtuvieron valores experimentales de diámetro de poro, distancia interporo y porosidad comparables a los valores teóricos expuestos de acuerdo a Julia et al. [1].
- Se observó un aumento del 85% en el diámetro de poro de membranas sintetizadas a 60 V al aplicar H₂PO₄.

Bibliografía

- [1] Nanoscale ordered materials in electrochemistry, Al. Ghaffar, capítulo 1, Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, 01. Julio, 2008.
- [2] Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados ordenados mediante técnicas electroquímicas, Vega Martínez, 2020.
- [3] H. Nagay, S. Yipuka, L. Avella, S. Uchida, F. Benoit, "Low-dimensional magnetic systems for nanopore arrays", 1889 Transactions on Magnetics, 2018.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMEX) por el acceso al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y a la IBCYT de la UNC por el financiamiento.

10. Referencias

1. A. Wolde, ISBN: 978-9080449619. "Nanotechnology: Towards a molecular construction kit", (1998)
2. Hueso L, Mathur N, 'Dreams of a hollow future', *Nature*, 427, 303, 2004.
3. X.-F. Han, S. Shamaila, R. Sharif, J.-Y. Chen, H.-R. Liu, and D.-P. Liu. *Adv. Mater.*, 2009, 21, 4619-4624,
4. J. Escrig, K. Pitzschel, Kristina, JM. Montero Moreno, Jing, Jing, D. Goerlitz, D. Altbir, K. Nielsch, *J. Appl. Phys.* 105 07B521 DOI: 10.1063/1.3074109, 2009
5. J. Escrig, J. Bachmann, J. Jing, M. Daub, D. Altbir, and K. Nielsch, *Phys. Rev. B*, 77: 214421, 2008.
6. S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, Y. Kurihara, *J. Magn. Magn. Mater.* 1987, 65, 245.
7. A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. BPNnermann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. SchVth, *Angew. Chem.* 2004, 116, 4403; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4303.
8. S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompson, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5763; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5645.
9. A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* 2005, 26, 3995.
10. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Verveka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet, *Prog. Solid State Chem.* 2006, 34, 237.
11. Z. Lin, L. Wei, M. Y. Gao, H. Lei, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1001.
12. T. Hyeon, *Chem. Commun.* 2003, 927.
13. D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 4922.
14. M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. Xu, *Chem. Mater.* 2004, 16, 1977.
15. A. Eftekhari, ISBN: 978-3-527-31876-6, *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (2008), Ed. Wiley-VCH.
16. S. Shingubara, *Journal of Nanoparticle Research* 5 (2003) 17.
17. Sandhu A., *Nature Nanotechnology*, Nanomagnetism: Getting to grips with spins, July 2006.
18. Rodgers P., *Magnetism: One atom at a time*, *Nature Nanotechnology*, July 2006.
19. Eric Moyon, Lionel Santinacci, Laurence Masson, Wulf Wulfhekel, Margrit Hanbücken, *Adv. Mater.*, 2012, 10.1002/adma.201200648, in print.
20. J. Y. Chen, N. Ahmad, D. W. Shi, W. P. Zhou, and X. F. Han et al., *J. Appl. Phys.*, 2011, 110:073912.
21. W. Schindler, J. Kirschner, *Physical Review B* 55 (1997) R1989.
22. W. Ruythooren, K. Attenborough, S. Beerten, P. Merken, J. Fransaer, E. Beyne, C. Van Hoof, J. De Boeck, J.P. Celis, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 10 (2000) 101.
23. K. Attenborough, L. Perez, M. Cerisier, J.P. Celis, J. De Boeck, *Electrochemical Society Proceedings* 29 (2000) 125.
24. N. Lupu (Editor) ISBN: 978-953-7619-88-6, "Electrodeposited Nanowires and their Applications" (2010), Ed. InTech.
25. H. S. Nalwa (Editor) ISBN: 1-58883-001-2, "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" (2011), Ed. American Scientific Publishers.
26. "Low-Dimensional Magnetic Systems in Nanopore Arrays" Noelia Bajales, María S. Viqueira, Lucia Avalle, Silvia E. Urreta, and Paula G. Bercoff, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, Arg, (2013)
27. S. Viqueira, N. Bajales, S. Urreta and P. Bercoff. "Magnetization mechanisms in ordered arrays of polycrystalline Fe₁₀₀Co_x NWs", *Journal of Applied Physics* 117, 204302, (2015).
28. Buff, H. *Liebigs Ann. Chem.* 1857, 3, 265.
29. Bengough, G. D.; Stuart, J. M. Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys. U.K. Patent 223,994, August 2, 1923.
30. Sheasby, P. G.; Pinner, R. *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys*, 6th ed.; Finishing Publications Ltd. & ASM International: Materials Park, OH, and Stevenage, UK, 2001.
31. Lakshmi, B. B.; Dorhout, P. K.; Martin, C. R. *Chem. Mater.* 1997, 9, 857.


32. Lakshmi, B. B.; Patrissi, C. J.; Martin, C. R. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2544.
33. Hulteen, J. C.; Martin, C. R. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1075.
34. Jani, A. M. M.; Anglin, E. J.; McInnes, S. J. P.; Losic, D.; Shapter, J. G.; Voelcker, N. H. *Chem. Commun.* 2009, 3062.
35. Martin, C. R. *Science* 1994, 266, 1961.
36. Lei, Y.; Cai, W.; Wilde, G. *Prog. Mater. Sci.* 2007, 52, 465.
37. Sulka, G. D.; Zaraska, L.; Stepniowski, W. J. Anodic Porous Alumina as a Template for Nanofabrication. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd ed.; Nalwa, H. S., Ed.; American Scientific Publishers: California, 2011; Vol. 11, pp 261–349.
38. Grüning, U., Lehmann, V., Ottow, S. and Busch, K. (1996) *Appl. Phys. Lett.*, 68, 747–749.
39. Seo, M. and Yamaya, T. (2005) *Electrochim. Acta*, 51, 787–794.
40. Hasegawa, H. and Sato, T. (2005) *Electrochim. Acta*, 50, 3015–3027.
41. Choi, J., Wehrspohn, R.B., Lee, J. and Gösele, U. (2004) *Electrochim. Acta*, 49, 2645–2652.
42. Ricker, R.E., Miller, A.E., Yue, D-F., Banerjee, G. and Bandyopadhyay, S. (1996) *J. Electron. Mater.*, 25, 1585–1592.
43. Sieber, I., Hildebrand, H., Friedrich, A. and Schmuki, P. (2005) *Electrochem. Commun.*, 7, 97–100.
44. Habazaki, H., Ogasawara, T., Konno, H., Shimizu, K., Asami, K., Saito, K., Nagata, S., Skeldon, P. and Thompson, G.E. (2005) *Electrochim. Acta*, 50, 5334–5339.
45. Tsuchiya, H. and Schmuki, P. (2005) *Electrochem. Commun.*, 7, 49–52.
46. Lohrengel, M. M. *Mater. Sci. Eng., R* 1993, 11, 243.
47. Woo Lee, and Sang-Joon Park “Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures” (2014), [dx.doi.org/10.1021/cr500002z](https://doi.org/10.1021/cr500002z) | *Chem. Rev.*
48. G. Patermarakis *Journal of Electroanalytical Chemistry* 635 (2009),39.
49. J. Oh, C.V. Thompson, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4044.
50. G. D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs and J.-P. Celis, “Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid” *Journal of The Electrochemical Society*, 149 ~7! D97-D103 (2002).
51. W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, *Chemical Review*, 69 (1969) 365.
52. R.B. Wehrspohn, A.P. Li, K. Nielsch, F. Müller, W. Erfurth, U. Gösele, *Oxide Films*, edited by K. R. Hebert, R.S. Lillard, B.R. MacDougall, *Electrochemical Society Proceedings* 271 (2000).
53. “Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos mediante técnicas Electroquímicas” Víctor Vega Martínez, Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral, 2012.
54. S.A. Knaack, M. Redden, M. Onellion, *American Journal of Physics* 72,856, 2004.
55. O. Jeensensky, F. Müller, U. Gösele, *Applied Physics Letters* 72 (1998),1173.
56. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Letters* 2 (2002).
57. G. Patermarkis, K. Moussoutzanis, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 737.
58. Ali, G.; Ahmad, M.; Akhter, J. I.; Maqbool, M.; Cho, S. O. *Micron.* 2010, 41, 560-564.
59. Alam, K. M.; Singh, A. P.; Bodepudi, S. C.; Pramanik, S. *Surf. Sci.* 2011, 605, 441-449.
60. Ma, D.; Li, S.; Liang, C. *Corros. Sci.* 2009, 51, 713-718.
61. Dena Pourjafari et al., *Chemistry Sciences*, Vol 2. N°4, 2012.
62. L. Zaraska et al. / *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4377–4386.
63. S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 681.
64. I. S. Molchan, T. V. Molchan, N. V. Gaponenko, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *Electrochem. Commun.*, 12, 693 (2010).
65. L. Iglesias-Rubianes, S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, J. Ferguson, and M. Beneke, *Electrochim. Acta*, 52, 7148 (2007).
66. L. Zaraska, G. D. Sulka, J. Szeremeta, and M. Jaskuła, *Electrochim. Acta*, 55, 4377 (2010).

67. L. Zaraska, E. Kurowska, G. D. Sulka, I. Senyk, and M. Jaskula, *J. Solid State Electrochem.*, 18, 361 (2014).
68. C. K. Chung, W. T. Chang, M. W. Liao, and H. C. Chang, *Mater. Lett.*, 88, 104 (2012).
69. C. K. Chung, W. T. Chang, M. W. Liao, and H. C. Chang, *Thin Solid Films*, 519, 4754 (2011).
70. S.-Z. Kure-Chu et al., *J. of the Electrochem. Society* 162, (1), C24-C34, 2015.
71. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/tables/sphtt.html#c1>.
72. Masuda, H. and Fukuda, K. (1995) *Science*, 268, 1466–1468.
73. Rauf, A.; Mehmood, M.; Rasheed, M. A.; Asalam, M. *J. Solid State Electrochem.* 2009, 13, 321- 332.
74. Montero-Moreno, J. M.; Sarret, M.; Müller, C. *Surface & Coatings Technology.* 2007, 201, 6352-6357.
75. Wang, X.; Lib, C.; Yu, Z.; Yongbin, H. Z.; Ping, J.; Chen, J. Z.; Fan, Z. *Mater. Chem. Phys.* 2012, 133, 212-217.
76. Yu, C.; Hu, C.; Bai, A.; Yang, Y. F. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201, 7259-7265.
77. L. E. Fratila-Apachitei et al., *Electrochi. Acta* 49 (2004) 3169.
78. L. E. Fratila-Apachitei et al., *Electrochi. Acta* 49 (2004) 1127.
79. L. E. Fratila-Apachitei et al., *Surf. Coat. Tech.* 157 (2002) 80.
80. S. Ono et al., *J. Electrochem. Soc.* 138, B384 (1991).
81. H. Habazaki et al., *Thin Solid Films* 300 (1997) 131.
82. F. Meneses, “Propiedades magnéticas y estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina”, Trabajo especial de Lic. en Física, FaMAF-UNC, 2015.
83. M. Almasi Kashi, A. Ramazani, The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38 (2005) 2396.

11. Lista de palabras claves

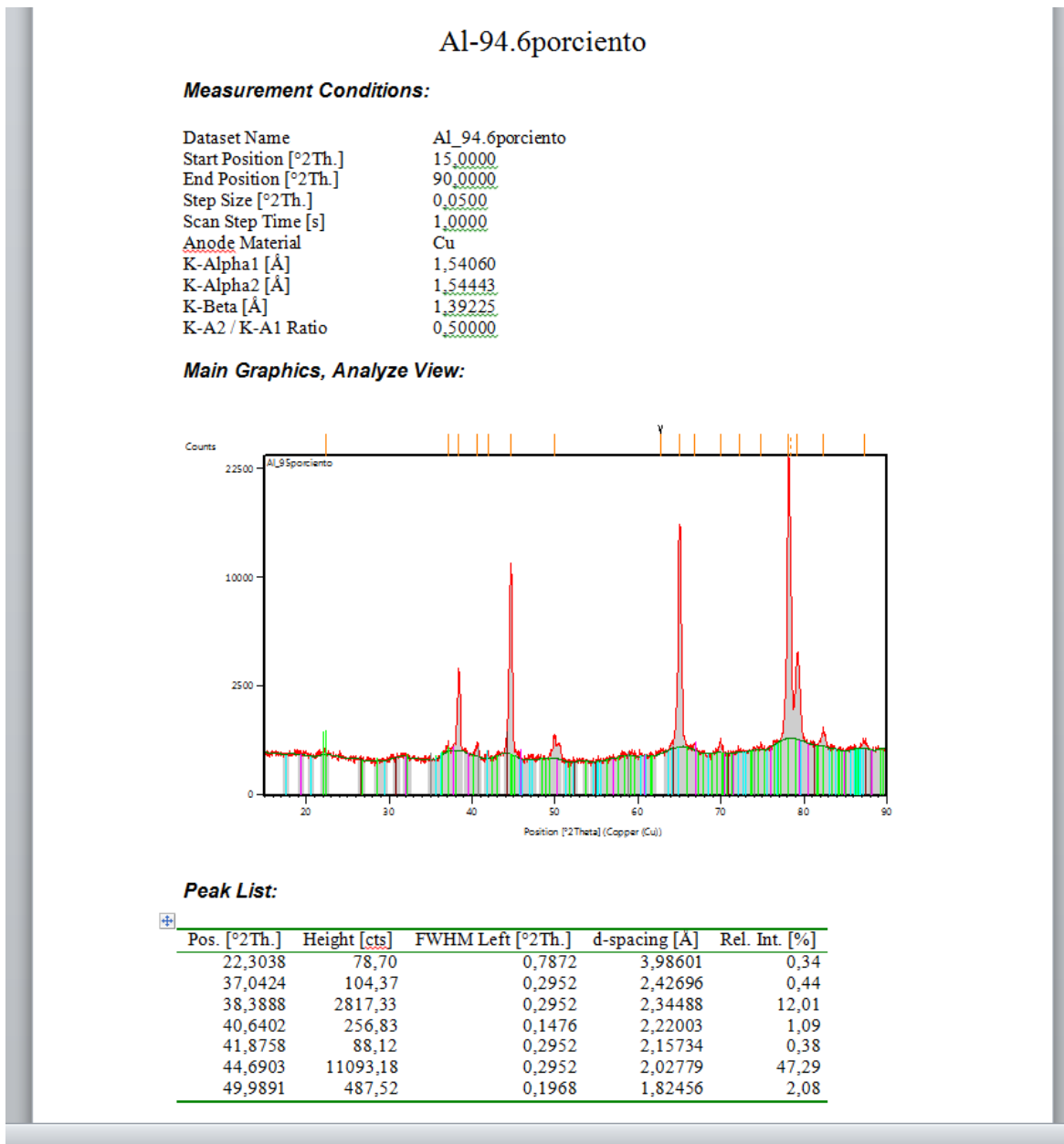
- MAP: Membrana/s de Alúmina Porosa
- OTB: Óxido Tipo Barrera.
- ANE: Óxido de Aluminio (Alúmina) nanoestructurado.
- FAD: Disolución Asistida por Campo (Field Assist Dissolution)
- Al AP: Aluminio de Alta Pureza
- AL BP: Aluminio de Baja Pureza
- CEH: Celda Horizontal
- CEV: Celda Vertical

12. Anexo I: Hoja de seguridad de ácido perclórico

		HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD ACIDO PERCLORICO	
8.2	Control límite de exposición:	Asegurar una buena ventilación y renovación de aire del local. -----	
8.3	Protección respiratoria:	En caso de formarse vapores/aerosoles, usar equipo respiratorio adecuado.	
8.4	Protección de las manos:	Usar guantes apropiados	
8.5	Protección de los ojos:	Usar gafas apropiadas.	
8.6	Medidas de higiene particulares:	Usar equipo de protección completo. Quitarse las ropas contaminadas. Lavarse manos y cara antes de las pausas y al finalizar el trabajo.	
8.7	Controles de la exposición del medio ambiente:	Cumplir con la legislación local vigente sobre protección del medio ambiente. El proveedor de los medios de protección debe especificar el tipo de protección que debe usarse para la manipulación del producto, indicando el tipo de material y, cuando proceda, el tiempo de penetración de dicho material, en relación con la cantidad y la duración de la exposición.	
9. Propiedades físicas y químicas			
Aspecto: Líquido transparente e incoloro. Olor: Inodoro. Punto de ebullición :198°C Punto de fusión : -18°C Densidad (20/4): 1,668 Solubilidad: Miscible con agua			
10. Estabilidad y reactividad			
10.1	Condiciones que deben evitarse:	Temperaturas elevadas.	
10.2	Materias que deben evitarse:	Sustancias inflamables. Disolventes orgánicos. Alcoholes. Acidos. Anhídridos. Compuestos halogenados. Halógenos. Metales y sus aleaciones. Metaloides. Oxidos de metaloides. Nitrilos. Eteres.	

13. Anexo II:

Reportes de difracción de rayos X para distintas purezas de Al

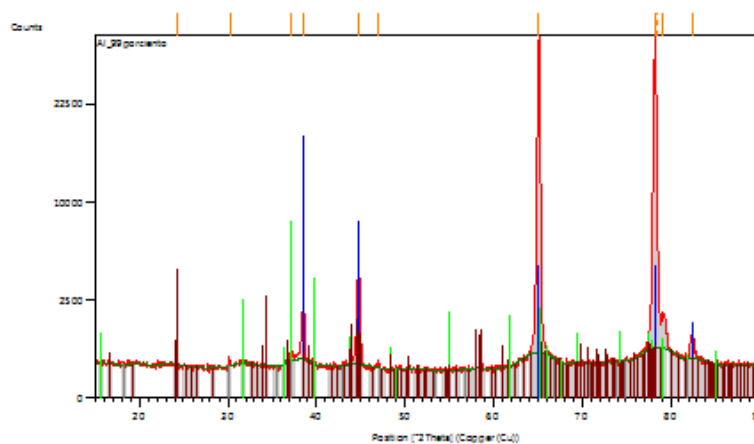


Al-95.4 por ciento

Measurement Conditions:

Dataset Name Al_95.4por ciento
 Start Position [°2Th.] 15,0000
 End Position [°2Th.] 90,0000
 Step Size [°2Th.] 0,0500
 Scan Step Time [s] 1,0000
 Anode Material Cu
 K-Alpha [Å] 1,54060
 K-Alpha2 [Å] 1,54443
 K-Beta [Å] 1,39225
 K-A2 / K-A1 Ratio 0,50000

Main Graphics, Analyze View:



Peak List:

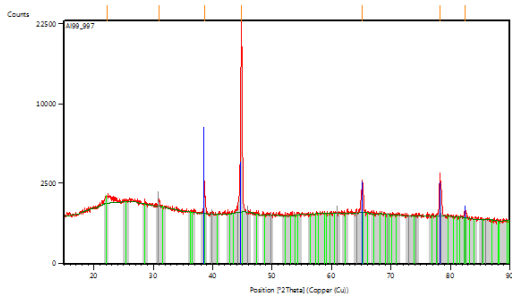
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
24,2366	141,64	0,1476	3,67233	0,43
30,1855	125,86	0,1476	2,96079	0,38
37,1935	201,51	0,1476	2,41745	0,61
38,5177	1766,20	0,2952	2,33733	5,33
44,7742	5309,76	0,2952	2,02419	16,01
46,9545	80,69	0,3936	1,93516	0,24
65,1244	33165,98	0,3444	1,43240	100,00

A199-997

Measurement Conditions:

Dataset Name A199_997
 Start Position [°2Th.] 15,0000
 End Position [°2Th.] 90,0000
 Step Size [°2Th.] 0,0500
 Scan Step Time [s] 1,0000
 Anode Material Cu
 K-Alpha1 [Å] 1,54060
 K-Alpha2 [Å] 1,54443
 K-Beta [Å] 1,39225
 K-A2 / K-A1 Ratio 0,50000

Main Graphics, Analyze View:



Las líneas azules señalan el Al, las verdes y la gris corresponden a SiO₂. En esta muestra no es posible apreciar algo más.

Peak List:

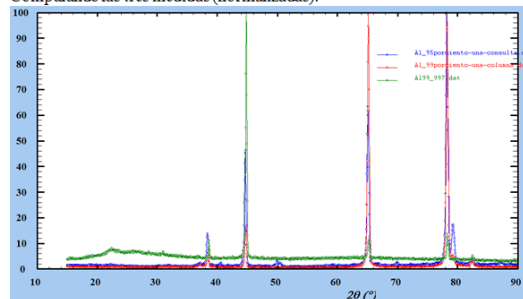
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22,2110	294,84	0,9840	4,00245	1,35
30,9489	219,90	0,2952	2,88947	1,00
38,6305	1677,03	0,1476	2,33076	7,65
44,8279	21917,18	0,2460	2,02189	100,00

65,2273	1655,29	0,2952	1,43039	7,55
78,2408	2303,91	0,1968	1,22186	10,51
82,4726	317,84	0,1476	1,16956	1,45

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	03-065-2869	59	Aluminum	0,000	0,220	Al
*	01-077-1315	16	Silicon Oxide	0,000	0,016	Si O2
*	01-082-0513	0	Silicon Oxide	0,000	0,026	Si O2

Comparando las tres medidas (normalizadas):



Lo que se ve en los otros dos aluminios (el 99 azul y el 95 rojo) es un efecto de cambio en las relaciones de intensidad de algunos picos y eso probablemente tiene que ver con la textura o con los tratamientos mecánicos que el material ha recibido.