

SÍNTESIS DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO
PARA SU USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

JORGE ALEXIS PÉREZ HERRERA
LUISA FERNANDA SANABRIA CALDERÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

SÍNTESIS DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO
PARA SU USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

JORGE ALEXIS PÉREZ HERRERA
LUISA FERNANDA SANABRIA CALDERÓN

Trabajo de grado de investigación para obtener el título de
Ingeniero Metalúrgico

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES
Dr. en Ciencias Químicas

Codirector

FABIÁN ALIRIO RÍOS ANGARITA
Dr. en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

A Dios por ser siempre mi guía y apoyo.

A mi amor César Augusto por su comprensión, amor y compañía a lo largo de este proceso.

*A mi hijo César Gabriel por preocuparse día a día y regalarme sus abrazos y amor infinito,
eres y serás siempre mi pequeño bebé, te amo.*

A mis padres y familia por su compañía y aliento.

A mis amigas Sandra, Linda y Diana por su constancia y consejos.

Al profesor Ángel por su paciencia y dedicación.

*A mi amigo Jorge por su dedicación a lo largo de este proyecto y por siempre tener
confianza en mí.*

Y a todas aquellas personas que han sido parte de este proceso.

Luisa Fernanda

DEDICATORIA

A Dios por ser su infinito amor, a toda mi familia por el apoyo recibido, a mí prometida Adry por su paciencia y amor en todo momento y a mis amigos que siempre estuvieron a mi lado.

Jorge

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a nuestras familias por su paciencia y apoyo y a todas las personas que estuvieron involucradas en nuestro proyecto, en especial a nuestro director el Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, por su guía, apoyo y supervisión que fueron de gran importancia para lograr culminar con éxito.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos formarnos como personas y profesionales, a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión Proyecto VIE 1731, al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) y al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica: Centro de Materiales y Nanociencias (CMN) por permitirnos el uso de los equipos y reactivos necesarios para llevar a cabo la realización de nuestra Investigación, y al Laboratorio de rayos X por los análisis de XRD.

CONTENIDO

| | Pág |
|--|-----|
| INTRODUCCIÓN..... | 15 |
| 1. ANTECEDENTES..... | 16 |
| 1.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS MEMBRANAS..... | 17 |
| 1.2. ELECTROLITOS..... | 17 |
| 2. OBJETIVOS..... | 20 |
| 2.1. OBJETIVO GENERAL..... | 20 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 20 |
| 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 21 |
| 3.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS..... | 21 |
| 3.2. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO..... | 21 |
| 3.2.1. Primer anodizado..... | 21 |
| 3.2.2. Segundo anodizado..... | 21 |
| 3.2.3. Obtención de la membrana..... | 22 |
| 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS OBTENIDAS..... | 22 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 24 |
| 4.1. SÍNTESIS DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE ALÚMINA..... | 24 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 30 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 6. RECOMENDACIONES..... | 31 |
| REFERENCIAS..... | 32 |
| BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA..... | 35 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Principales electrolitos ácidos utilizados en el proceso de anodizado para producción de óxidos porosos en sustratos de aluminio..... | 18 |
| Tabla 2. Condiciones del primer y segundo anodizado. | 22 |
| Tabla 3. Dimensiones de las membranas nanoestructuradas de alúmina..... | 27 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Curva corriente-tiempo para el mecanismo de formación de alúmina porosa | 16 |
| Figura 2. Procedimiento seguido para la obtención de membranas de Al_2O_3 | 23 |
| Figura 3. Lámina de aluminio pulida electroquímicamente en una solución de ácido perclórico y etanol..... | 24 |
| Figura 4. Láminas de aluminio a) muestra 2 y b) muestra 3, obtenidas con un anodizado . | 25 |
| Figura 5. Imágenes de FESEM (electrones secundarios) de membranas nanoestructuradas de alúmina correspondientes a las muestras 1 (a,a'), 2 (b,b'), 3 (c,c') y 4 (d,d'). Vista superior (a-c), inferior (d) y sección transversal (a'-d') de las membranas..... | 26 |
| Figura 6. a) Ángulo de contacto de la superficie posterior de una membrana (poros cerrados). Imágenes representativas de los ángulos de contacto que se forman al poner en contacto agua con las superficies de las membranas obtenidas a b) 40 V y c) 60 V..... | 28 |
| Figura 7. Difractogramas de rayos X de las láminas de Al en las diferentes etapas de formación de las MNA. Lámina a) prístina, b) electropulida, c) anodizada, y d) membrana nanoestructurada de Al_2O_3 | 28 |

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO PARA SU USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE*

AUTORES: Pérez Herrera, Jorge Alexis y Sanabria Calderón, Luisa Fernanda**

PALABRAS CLAVE: Anodización de aluminio, nanomateriales, nanotubos de Al_2O_3

DESCRIPCIÓN: Con el fin de producir membranas nanoestructuradas de óxido de aluminio, se llevó a cabo la síntesis de diversas membranas mediante doble anodizado en una celda de 2 electrodos con una solución de ácido oxálico 0.3 M. Se estudiaron diversas variables como el tiempo de anodizado entre 3 y 12 horas, el voltaje suministrado en el intervalo de 40 V a 60 V, y la temperatura desde 5°C hasta 30°C. La separación de las membranas se realizó usando una solución de sulfato de cobre 1.0 M y ácido clorhídrico al 20% p/p. Las membranas obtenidas se caracterizaron por FESEM, XRD y medidas de ángulo de contacto. Las observaciones por microscopía mostraron la formación de nanoestructuras ordenadas con poros de longitudes promedio de 45 nm a 132 nm, la distancia entre poros promedio de 106 nm a 283 nm y un espesor de 26 a 44 μm . El espesor de las membranas es función del tiempo de anodizado. Además, el mojado de la superficie es función de las características que presentan las membranas como la presencia de poros cerrados, poros abiertos y su espesor. Diversas aplicaciones se han generado para las membranas nanoestructuradas, actualmente se realizan investigaciones para modificarlas y usarlas como membranas intercambiadoras de protones en celdas de combustible.

*Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes Codirector: Prof. Fabián Alirio Ríos Angarita

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF NANOESTRUCTURED MEMBRANES OF ALUMINUM OXIDE FOR USE IN FUEL CELLS*

AUTHORS: Pérez Herrera, Jorge Alexis and Sanabria Calderón, Luisa Fernanda**

KEYWORDS: Aluminum anodizing, nanomaterials, nanotubes of Al₂O₃

DESCRIPTION: In order to produce nanostructured membranes of aluminum oxide, synthesis of several membranes was carried out by double anodizing in a 2-electrode cell filled with a solution of 0.3 M oxalic acid. The following variables and its ranges were studied: anodized time between 3 and 12 hours, voltage supplied in the range of 40 V to 60 V, and temperature range from 5 ° C to 30 ° C. Separation of the membranes was performed by using a solution of 1.0 M copper sulfate and 20% w/w hydrochloric acid. The obtained membranes were characterized through FESEM, XRD and contact angle measurements. Microscopic observations showed the formation of organized nanostructures with pores of average lengths of 45 nm to 132 nm, distance between pores of 106 nm to 283 nm and a thickness of 26 to 44 μm. The membranes thickness is a function of the anodizing time. The wetting of the surface is a function of the characteristics of the membranes like the presence of closed pores, open pores and their thickness. Different applications have been generated to nanostructured membranes, current efforts are carried out to modified the membranes to be used as proton exchange membranes in fuel cells.

*Degree project (modality: research project)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes Coadviser: Codirector: Prof. Fabián Alirio Ríos Angarita

INTRODUCCIÓN

Actualmente las principales fuentes de energía provienen de recursos no renovables como el petróleo, el gas y el carbón. Ante el inminente agotamiento de estas fuentes de energía y el cambio climático, es necesaria la producción de energía por medios que garanticen energía limpia y abundante. Una de estas alternativas son las celdas de combustible, las cuales son amigables con el medio ambiente al utilizar hidrógeno como combustible con la ventaja de su alto contenido energético.

Entre los diferentes tipos de celdas de combustible se destacan las celdas de membrana de intercambio protónico, las cuales generan una alta densidad de corriente, tienen una vida útil larga; sin embargo, su costo es alto debido a los materiales utilizados en los catalizadores y a la membrana conductora, la cual es fabricada en nafion un material patentado. Recientemente se han usado membranas de alúmina como plantillas para depositar polímeros que permitan la formación de poros que puedan llevar a cabo el intercambio protónico [1].

Ante la necesidad de contar con nuevos materiales para reducir costos y hacer de las celdas de combustible una tecnología al alcance de todos, aquí se propone la síntesis de membranas nanoestructuradas de óxido de aluminio, la cual representa un reto dado los múltiples factores que influyen en su preparación como son la temperatura, el voltaje y el tiempo de anodizado. Esas variables deben ser controladas a fin de generar membranas homogéneas, no quebradizas y reproducibles. Con el propósito de producir membranas porosas y nanoestructuradas, en este trabajo se estudian diferentes condiciones de síntesis.

Posterior a su producción las membranas deben ser modificadas con el fin de controlar parámetros como el tamaño de poro y espesor para su correcto funcionamiento como membrana intercambiadora de protones.

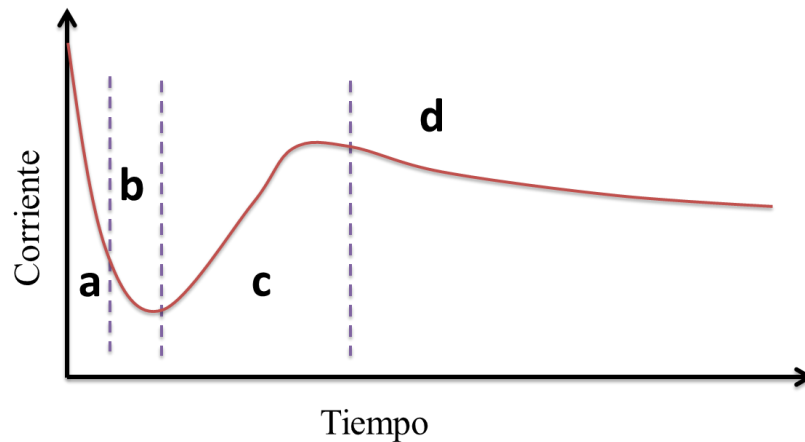
1. ANTECEDENTES

La nanotecnología es un campo del conocimiento capaz de manipular la materia a escala nanométrica, la cual ha revolucionado la tecnología de todos los tiempos con aplicaciones en diversas industrias, por ejemplo, la metalúrgica, aeroespacial, automotriz, biomédica, y muchas más. A través de la nanotecnología es posible la fabricación de nanomateriales a partir de un reordenamiento atómico [2].

Alta atención se ha centrado en la investigación y fabricación de nanoestructuras periódicas como matrices altamente ordenadas y con alto grado de empaquetamiento de las diferentes formas producidas, por ejemplo nanotubos y nanocables. Entre las diferentes aplicaciones de esta ciencia se logra destacar la síntesis de membranas nanoestructuradas de las cuales gran parte de ellas son generadas a partir de capas de óxido durante el proceso de anodización de metales válvula. [3]. El anodizado es un proceso electroquímico que consiste en la pasivación del material el cual es ubicado como ánodo para controlar su oxidación [4], y ha sido la clave para llevar a cabo la síntesis de membranas nanoestructuradas de óxido de aluminio. En 1998 H. Masuda [5], llevó este proceso electroquímico a otro nivel al realizar un anodizado de dos etapas en aluminio, logrando obtener una matriz de óxido de aluminio con un alto ordenamiento de poros hexagonales de características nanoestructurales bien definidas [3].

El mecanismo de formación ha sido estudiado y se puede explicar mediante la Fig. 1 Densidad de corriente contra tiempo, (a) inicialmente se da una caída abrupta de corriente dando un crecimiento lineal de la película de óxido y llevando a la formación a la capa de barrera, (b) se da la formación de los precursores de poros a través de la capa de barrera, (c) a mayores tiempos se produce la descomposición de la capa de barrera y la estructura porosa comienza a formarse y (d) finalmente se da el crecimiento de los poros y la formación de la estructura porosa en el ánodo de aluminio al estabilizarse la corriente. [6]

Figura 1. Curva corriente-tiempo para el mecanismo de formación de alúmina porosa



1.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS MEMBRANAS

Existen parámetros como el tamaño de poro, la distancia entre poros, la longitud y el espesor de la película anodizada para producir membranas, estas características nanoestructurales dependen de variables como: voltaje, tiempo de anodizado, tipo de electrolito, concentración molar del electrolito, temperatura y grado de agitación. El proceso se lleva a cabo aplicando un voltaje alto y constante, donde el voltaje está ligado al espesor de la capa de óxido que se desee formar; además hay que tener en cuenta el tipo de electrolito y su respectiva concentración para seleccionar el voltaje adecuado [3]. El tiempo de anodizado es otro factor que está ligado al aumento en la longitud de la membrana, a tiempos de anodizado más prolongados mayor será la capa de óxido formada en el sustrato. En cuanto a la temperatura esta juega un papel importante en el proceso pues se ha demostrado que a temperaturas más altas la capa de óxido formada tiende a ser fina y muy frágil, mientras que a bajas temperaturas la capa de óxido es gruesa y compacta [7]. Con el fin de homogenizar la temperatura en el electrolito se ha utilizado agitación para tal propósito, permitiendo un crecimiento uniforme en la longitud de los poros [8].

1.2. ELECTROLITOS

Cada vez son más la cantidad de electrolitos que pueden ser usados para llevar a cabo el proceso de anodización, estos pueden ser neutros básicos o ácidos y las características

nanoestructurales de las membranas de Al_2O_3 dependen del tipo de electrolito [3]. En la Tabla 1 se muestran los electrolitos ácidos utilizados más frecuentemente para llevar a cabo un proceso de doble anodizado. Ciertamente, la composición de los electrolitos define el tipo de óxido formado si es un óxido tipo barrera o un óxido tipo poroso. El óxido tipo barrera es el que se forma en el primer anodizado, este óxido se caracteriza por ser una capa densa y dura que sirve como capa protectora, mientras que el óxido tipo poroso es el que se forma con el segundo anodizado y es una estructura porosa que parte de una fina capa de óxido barrera, y es la que se regenera para formar las paredes de los poros [9].

Tabla 1. Principales electrolitos ácidos utilizados en el proceso de anodizado para producción de óxidos porosos en sustratos de aluminio. [3].

| Ácido principal | Concentración (M) | Tamaño de poro (nm) |
|-----------------|-------------------|---------------------|
| Cítrico | 0.1 - 2 | 90 - 250 |
| Crómico | 0.3 - 0.44 | 17 - 100 |
| Glicólico | 1.3 | 35 |
| Oxálico | 0.2 - 0.5 | 20 - 80 |
| Fosfórico | 0.04 - 1.1 | 30 - 235 |
| Sulfúrico | 0.18 - 2.5 | 12 - 100 |

La concentración y composición del electrolito son de gran importancia en la formación de óxidos debido a que sus propiedades definen la formación de porosidad o permeabilidad. Los ácidos frecuentemente utilizados son el fosfórico, sulfúrico y oxálico, en las membranas formadas bajo la acción de ácido sulfúrico se ha encontrado que tienen baja flexibilidad, dureza y resistencia a la abrasión y bajo ordenamiento en la distribución de poros [10], mientras que las membranas anodizadas en ácido oxálico tienen un alto grado de ordenamiento hexagonal con nanocanales uniformes. Estas características son posibles gracias a la capacidad del electrolito para sostener un flujo continuo de iones Al^{3+} para dar lugar a la formación de membranas nanoestructuradas de alúmina (MNA) [3].

En los últimos 20 años estas MNA se han convertido en centro de atención para la investigación en biomedicina donde las membranas pueden ser útiles para biofiltración, revestimientos de implantes; mientras que en la industria de producción de nanocables y nanotubos son empleadas como moldes, de igual manera se realizan estudios que implican modificaciones con tratamientos térmicos o recubrimientos para posibles aplicaciones en celdas de combustible como membranas intercambiadoras de protones, con el fin de reducir costos en la producción de este tipo de celdas. [11-12]

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Generar membranas nanoestructuradas de óxido de aluminio con un arreglo ordenado para su posterior modificación y uso en celdas de combustible.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Encontrar las condiciones experimentales para obtener membranas nanoestructuradas de óxido de aluminio.
- Determinar si existe dependencia entre la temperatura del electrolito y el tiempo de anodizado en las características finales de las membranas.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todos los reactivos empleados para la preparación de soluciones fueron de grado analítico y se utilizó agua destilada en todos los experimentos.

3.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Láminas de aluminio de 99.9% de pureza y 0.25 mm de espesor, se cortaron en rectángulos de 30x10 mm². Cada lámina se desengrasó en un baño ultrasónico de etanol por 180 segundos y se realizó un lavado con agua destilada y secado al aire. Para remover el óxido de aluminio superficial, las láminas se sumergieron por 30 segundos en una solución de NaOH 1.5 M a 60°C, se lavaron con agua destilada y secaron al aire. Posteriormente se realizó un pulido electroquímico de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [13], brevemente, en una solución de HClO₄ y etanol en una proporción 1:4 se impuso un voltaje de 10 V por 120 segundos entre los electrodos con una fuente de poder. La lámina de aluminio electropulida se cubrió con teflón dejando un área geométrica expuesta de 15x10 mm².

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO

3.2.1. Primer anodizado. Cada una de las láminas de aluminio electropulidas se usó como ánodo, mientras que el cátodo fue una lámina de cobre de 30x15mm² de 99,7% de pureza. Los electrodos se mantuvieron a una distancia de 2 cm. Se utilizó una fuente de poder Thermo Electron EC 570-90. Las láminas se anodizaron en una solución 0.3 M de ácido oxálico variando el voltaje, tiempo de anodizado y condiciones según se muestra en la Tabla 2. La capa de óxido de las láminas anodizadas fue retirada sumergiéndolas en una mezcla a 50 °C de CrO₃ (1,8% en peso) y H₃PO₄ (6% en peso).

3.2.2. Segundo anodizado. Se usó la misma solución del primer anodizado y el mismo voltaje para el segundo anodizado, variando el tiempo del proceso y la temperatura según se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones del primer y segundo anodizado.

| Muestra | Voltaje (V) | Tiempo 1 ^{er} anodizado (h) | Tiempo 2 ^{do} anodizado (h) | Temperatura °C | Lámina |
|----------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|--------|
| 1 | 40 | 3 | 3 | 29 ± 2 | 8 |
| | 40 | 3 | 3 | 9 ± 3 | 12 |
| | 40 | 3 | 6 | 12±3 | 16 |
| | 40 | 3 | 6 | 27±2 | 21 |
| | 40 | 12 | 4 | 27±2 | 25 |
| 2 | 40 | 12 | 4 | 9 ± 3 | 28 |
| 3 | 60 | 5 | 3 | 10 ± 2 | 23 |
| | 60 | 5 | 3 | 27 ± 2 | 27 |
| | 60 | 4 | 3 | 12±3 | 29 |
| 4 | 60 | 4 | 3 | 28 ± 2 | 32 |

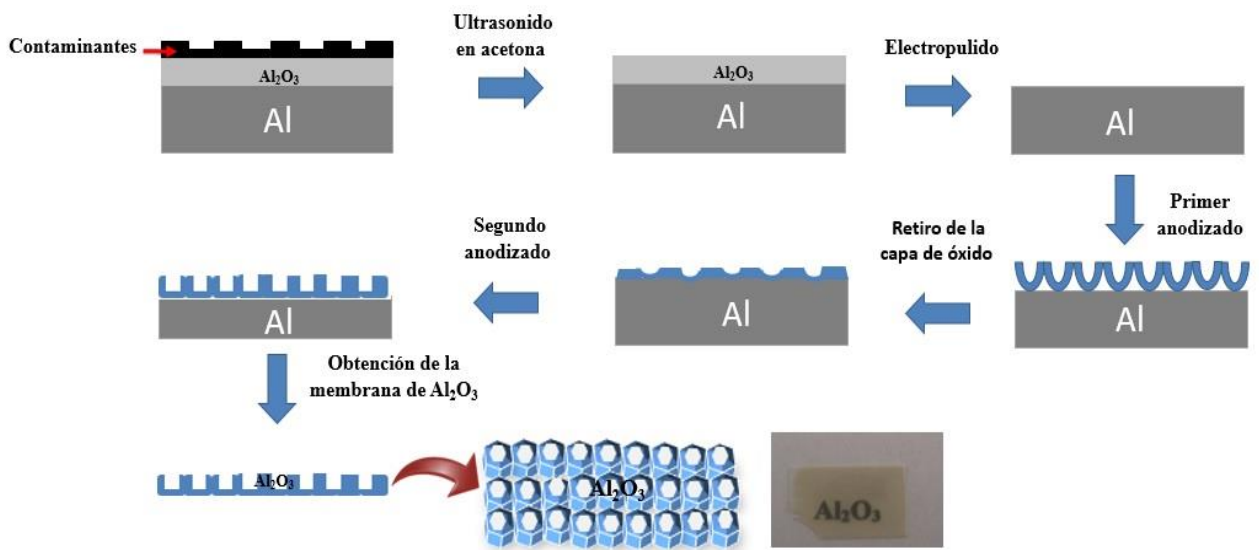
3.2.3. Obtención de la membrana. Para desprender las membranas de óxido de aluminio de las láminas anodizadas, estas se sumergieron en una solución de CuSO₄ 1.0 M y HCl 20% p/p en periodos de tiempo de 45 a 240 min. Posteriormente las membranas se lavaron con acetona y se dejaron secar al aire. En la Fig. 2 se muestra un esquema del procedimiento seguido.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS OBTENIDAS

Se realizaron 40 anodizados y en base a las características finales de las membranas (fragilidad, desprendimiento completo de la membrana, entre otros), se caracterizaron sólo algunas de ellas por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), difracción de rayos X (XRD) y medidas de ángulo de contacto. Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM) el cual cuenta con

una resolución de hasta 1,4 nm. Los difractogramas fueron obtenidos en un equipo BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci a condiciones de voltaje de 40 KV y corriente de 40 mA, con un intervalo de medición de 3.5 a 90.0° en 2θ , con un tiempo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 0.6 segundos. Las medidas de ángulo de contacto se realizaron en un equipo de medición basado en video Dataphysics OCA 15 EC.

Figura 2. Procedimiento seguido para la obtención de membranas de Al_2O_3 .

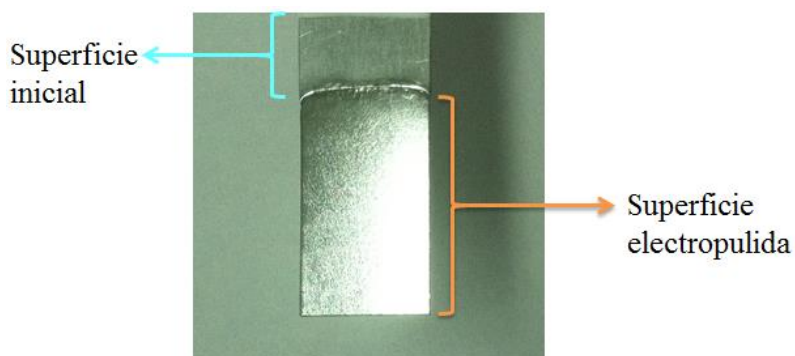


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. SÍNTESIS DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE ALÚMINA

Para eliminar las discontinuidades superficiales a nivel micrométrico de las láminas de aluminio se realizó un electropulido [13,14]. En la Fig. 3 se puede observar que la superficie electropulida es brillante, lo cual es una evidencia indirecta que las discontinuidades fueron eliminadas. Es de interés resaltar la importancia del pulido electroquímico, ya que durante el primer anodizado en algunas ocasiones se presentó una superficie opaca no uniforme y al realizar el primer anodizado se producía ruptura de la lámina causado por una distribución de voltaje no uniforme.

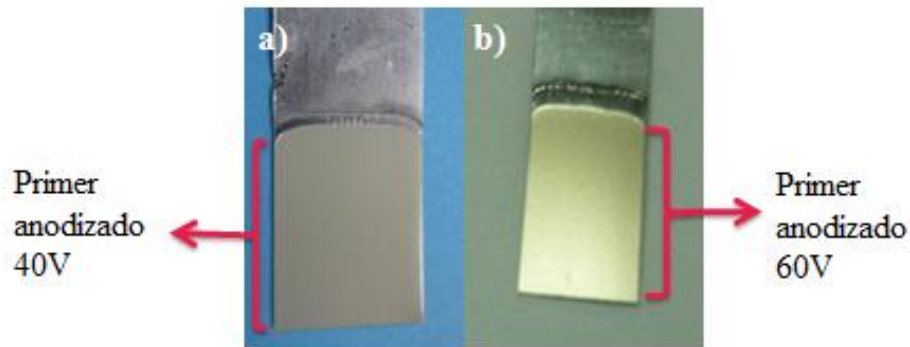
Figura 3. Lámina de aluminio pulida electroquímicamente en una solución de ácido perclórico y etanol.



Tan pronto se obtuvo una superficie idónea por medio del electropulido que permite llevar a cabo el proceso de pasivación de la lámina de aluminio, se procedió a realizar el primer anodizado el cual imprime un texturizado en la superficie del ánodo que actúa como centros de nucleación de la película porosa en el segundo anodizado [3,15]. La Fig. 4 muestra dos láminas de aluminio después de realizado un primer anodizado, en la cual se observa una diferencia en la coloración. La muestra 1 obtenida a 40 V por 12 h (Fig. 4a) produce una tonalidad gris menos intensa que la obtenida a 60 V por 5 h (Fig. 4b), esta diferencia de coloraciones es un reflejo de la velocidad del proceso para formar el óxido de aluminio,

pues al aumentar el voltaje aumenta la corriente generada que lleva a formar una capa de alúmina más gruesa, con concavidades en su interior que harán la función de plantilla para el crecimiento de poros en el segundo anodizado [16] ciertamente el color se produce por la dispersión de luz en la superficie.

Figura 4. Láminas de aluminio a) muestra 2 y b) muestra 3, obtenidas con un anodizado



En la Fig. 5 se muestran las micrografías FESEM de las superficies y espesores de las MNA, las cuales fueron obtenidas después de un segundo anodizado y su desprendimiento del sustrato. Las membranas crecidas a 40 V producen un arreglo ordenado de poros de un tamaño cercano a los 45 nm, mientras que cuando se suministran 60 V el tamaño de los poros se incrementa, y el aumento es aún mayor si el tiempo de anodizado aumenta (Tabla 3), consecuentemente la distancia entre poros aumenta al incrementarse el voltaje suministrado. En la Fig. 4d se muestra la cara posterior de la membrana, a partir de la cual inicia el crecimiento de la capa porosa, en la cual se observa una estructura de poros cerrados, por tanto puede argumentarse que durante el tratamiento químico para realizar el desprendimiento de la membrana no disuelve la capa barrera [16,17].

En la Fig. 5a'-d' se muestran los espesores de las muestras descritas anteriormente. El incremento en el espesor de la membrana se atribuye tanto al potencial aplicado como al tiempo del anodizado como se observa en la Tabla 3.

Figura 5. Imágenes de FESEM (electrones secundarios) de membranas nanoestructuradas de alúmina correspondientes a las muestras 1 (a,a'), 2 (b,b'), 3 (c,c') y 4 (d,d'). Vista superior (a-c), inferior (d) y sección transversal (a'-d') de las membranas.

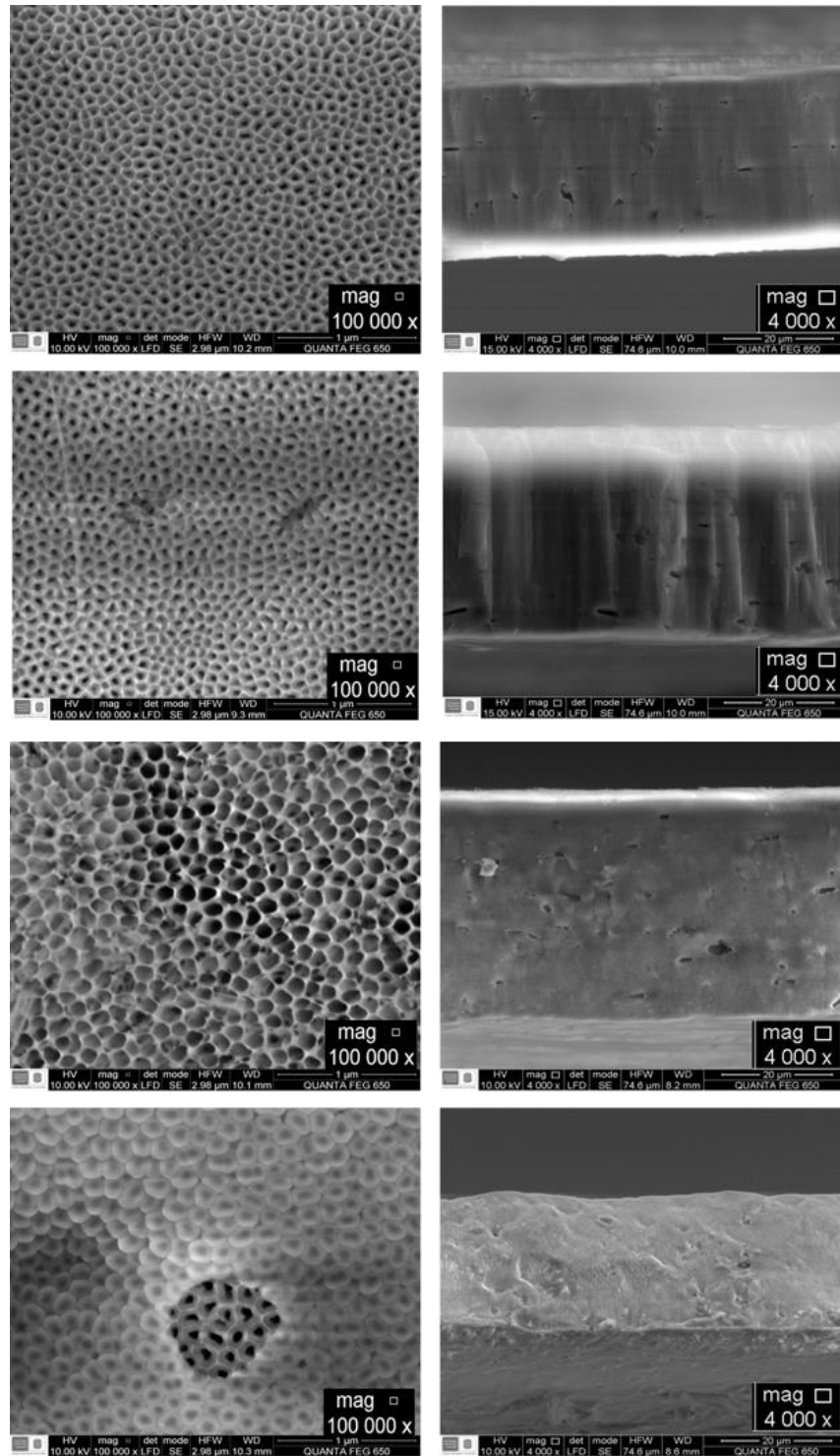


Tabla 3. Dimensiones de las membranas nanoestructuradas de alúmina.

| Muestra | Voltaje | Tiempo 1 ^{er} anodizado (h) | Tiempo 2 ^{do} anodizado (h) | Temperatura °C | Espesor de membrana | Diámetro de poro | Distancia entre poros |
|---------|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|---------------------|------------------|-----------------------|
| | | | | | µm | nm | nm |
| 1 | 40 | 3 | 3 | 29 ± 2 | 34 | 45 | 107 |
| 2 | 40 | 12 | 4 | 9 ± 3 | 41 | 46 | 123 |
| 3 | 60 | 5 | 3 | 10 ± 2 | 44 | 132 | 283 |
| 4 | 60 | 4 | 3 | 28 ± 2 | 27 | 76 | 157 |

Con la finalidad de determinar la mojabilidad de las superficies de alúmina se realizaron medidas de ángulo de contacto [18]. En la Fig. 6 se muestra que la superficie posterior de las membranas que tienen los poros cerrados, las cuales presentan ángulos de contacto de ~95°; sin embargo, para las superficies porosas el ángulo es alrededor de la mitad (~48°), por lo que la presencia de poros aumenta la mojabilidad de las superficies [19].

Finalmente, se realizó una caracterización por difracción de rayos X realizado para las diferentes etapas del proceso de síntesis de las MNA con la finalidad de identificar los cambios estructurales que experimenta el material a lo largo del proceso. En los difractogramas de la Fig. 7 se muestran las reflexiones características del Al y el Al₂O₃ para la superficie prístina de la lámina de aluminio. Este difractograma presenta picos con gran intensidad, lo que refleja la cristalinidad del material en su estado inicial. En las siguientes etapas del proceso como son el electropulido y anodizado se observa una disminución considerable en la intensidad de los picos de difracción correspondiente Al. La lámina anodizada muestra la formación de un material amorfo (Fig. 7c), la cual se evidencia por un pico ancho en el intervalo de 20 a 35 en 2θ. Una vez que la membrana se desprende el material es amorfo, como se puede apreciar en la Fig. 7d.

Figura 6. a) Ángulo de contacto de la superficie posterior de una membrana (poros cerrados). Imágenes representativas de los ángulos de contacto que se forman al poner en contacto agua con las superficies de las membranas obtenidas a b) 40 V y c) 60 V.

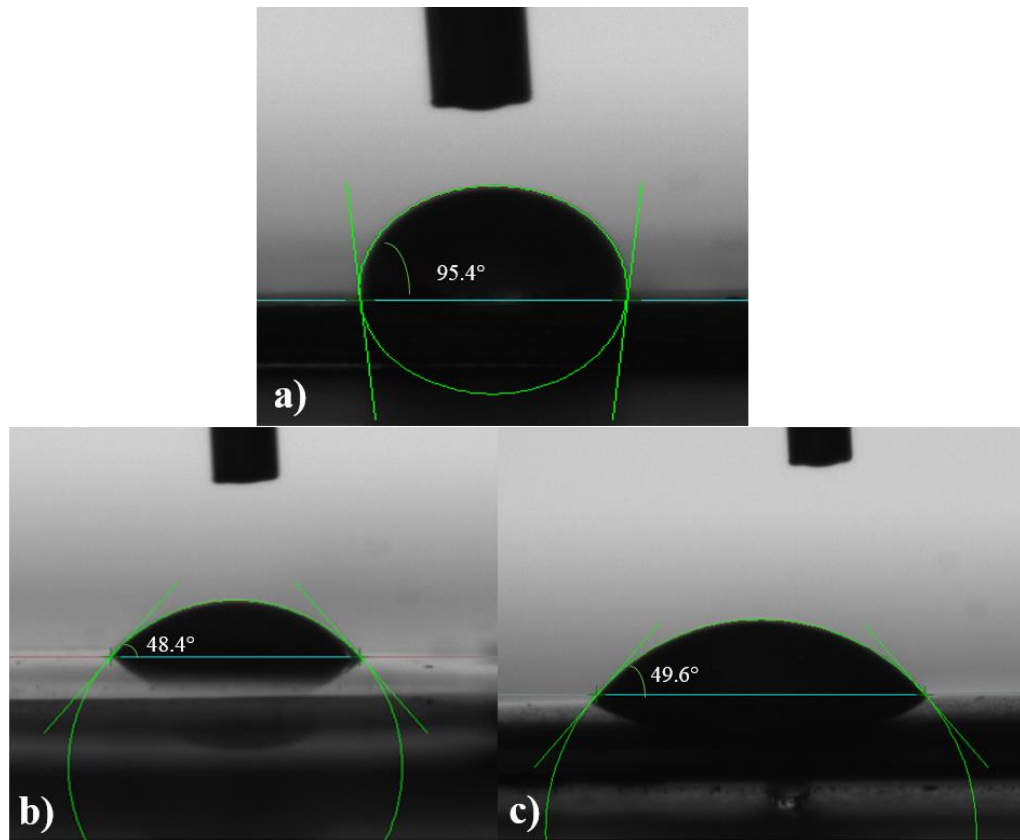
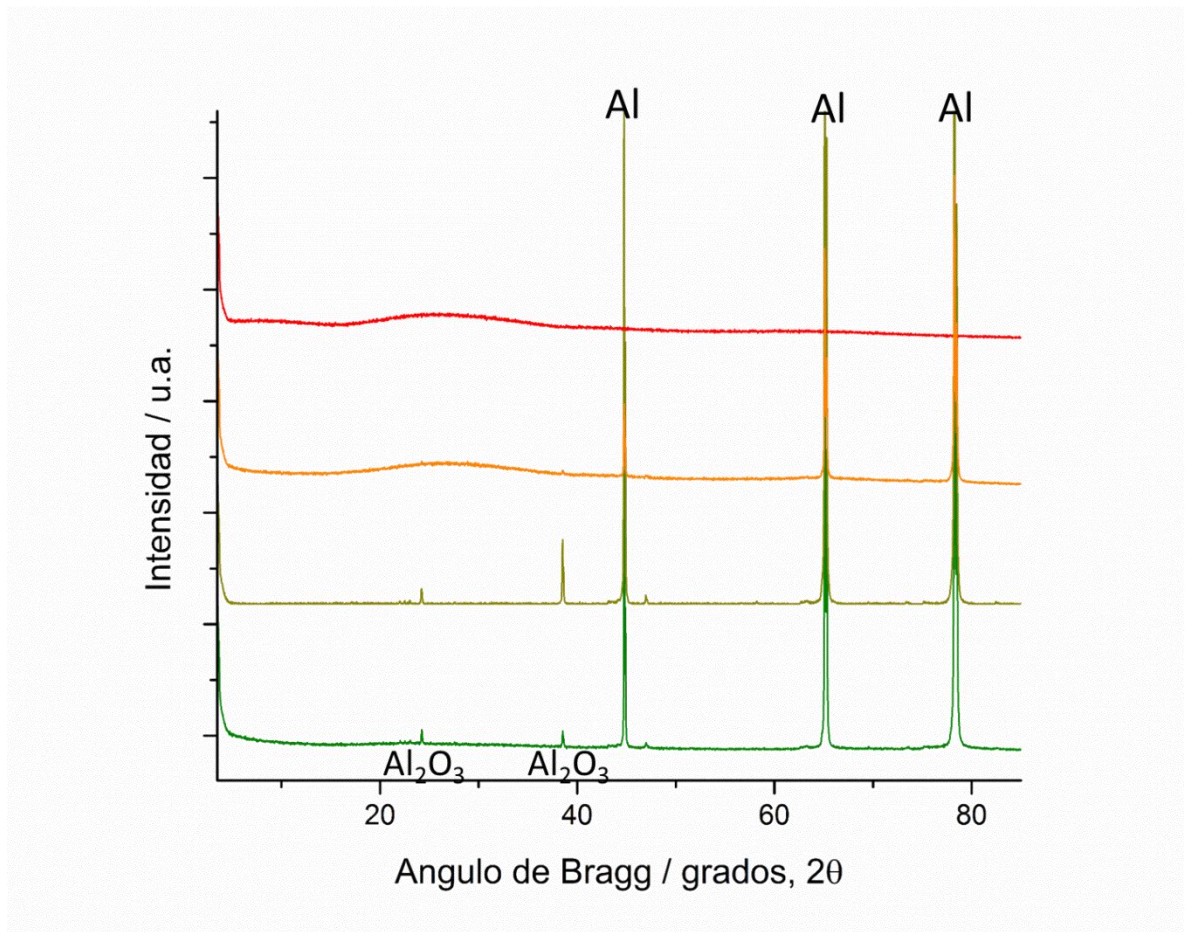


Figura 7. Difractogramas de rayos X de las láminas de Al en las diferentes etapas de formación de las MNA. Lámina a) prístina, b) electropulida, c) anodizada, y d) membrana nanoestructurada de Al_2O_3 .



5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron membranas nanoestructuradas de alúmina por doble anodizado en ácido oxálico 0.3 M a 40 V y 60V, encontrando un mejor ordenamiento de poros para el menor voltaje suministrado. El tiempo de los anodizados no tuvo una influencia importante en el tamaño u ordenamiento de los poros pero si en el espesor de las membranas. El proceso de electropulido es un factor importante para lograr una eficiente anodización para posteriormente obtener las membranas nanoestructuradas de alúmina.

6. RECOMENDACIONES

Controlar la temperatura en el proceso de anodizado con el uso de un baño de circulación con control de temperatura.

Disolver la capa barrera de la parte posterior de las membranas para abrir los poros y así obtener una membrana que pueda ser usada para intercambio de protones.

REFERENCIAS

- [1] MOHAJERI M, OMIDVAR H, MOHAMMAD M, SADRABADI H, DASHTIMOUGHADAM E, TABAIAN S, ALFI M, Nanoscale Membrane Based on Filled nanoporous anodic alumina with proton conducting polymer for fuel cell applications: Primary morphological evaluation, *ECS Transactions*, 25 (2009), 1085.
- [2] DIAZ F, Introducción a los Nanomateriales, México Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Ingeniería (2012).
- [3] JAI G, NURSHAHIDAH A y FAWCETT, D, Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development, *Journal Materials*. vol. 4. (2011) 487-526.
- [4] GROVES F, Anodising of aluminium, Nueva Zelanda, Instituto de Química de Nueva Zelanda. Disponible en: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8E.pdf> Consultado el 6-01-2017.
- [5] MASUDA H., YADA K.; OSAKA A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, (1998), L1340-L1342.
- [6] EFTEKHARI A, Nanostructured Materials in Electrochemistry, Weinheim, Willey-VCH, 2008.
- [7] CHUI R.L., CHANG P.H., TUNG C.H. The effect of anodizing temperature on anodic oxide formed on pure Al thin films. *Thin Solid Films* 260 (1995), 47-53.
- [8] GREEN A, Fabricación de membranas de alúmina nanoestructuradas, Argentina, 2015, 64 h. Trabajo de grado Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Física y Matemáticas.
- [9] YANAGISHITA T y MASUDA H. High-Throughput Fabrication Process for Highly Ordered Through-Hole Porous Alumina Membranes Using Two-Layer Anodization, *Electrochimica Acta*. vol. 184. (2015) 80-85.

[10] BELWALKER A., GRASING E., VAN GEERTRUYDEN, W.; HUANG, Z.; MISIOLEK, W.Z. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminium oxide (AAO) tubular membranes, *J. Membr. Sci.* 319. (2008) 192-198.

[11] BRÜGGEMANN D, Nanoporous Aluminium Oxide Membranes as Cell Interfaces, *Journal of Nanomaterials* (2013) 18 p.

[12] MATALIB A, LOSIL D y VOELCKER N, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science* 58 (2013) 636-704.

[13] DI M, SHUYING I, CHENGHAO L, Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions, *Corrosion Science* 51 (2008) 713-718.

[14] CASASANERO MELÉNDEZ, Arlette. Nano estructuración electroquímica de óxido de aluminio por medio de anodización y electropulido, México, 2009, 64 h. Trabajo de grado Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Física y Matemáticas.

[15] VEGA V, Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos mediante técnicas electroquímicas España, 2012, 231 h. Tesis Doctoral UNIVERSIDAD DE OVIEDO.

[16] STEPNIOWSKI W, ZASADA D Y BOJAR Z First step of anodization influences the final nanopore arrangement in anodized alumina, *Surface and Coatings Technology*. 206 (2006) 1416-1422.

[17] BAI A, CHANG HU C, FENG Y y LIN C, Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores, *Electrochimica Acta*. vol. 53. (2008) 2258-2264.

[18] RODRIGUEZ A, Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales, España, (2010) 114 h Trabajo de grado. Universidad Carlos III de Madrid.

[19] CHEN J, WANG S, DING L, JIANG Y, WANG H, Performance of through-hole anodic aluminum oxide membrane as a separator for lithium-ion battery, *Journal of Membrane Science* vol 461 (2014) 22-27.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

ALIOFKHAZRAEI A y HAMDY A, Handbook of Nanoelectrochemistry, Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques, Nueva York, Springer, 2015.

LINES M G. Nanomaterials for practical functional uses, *Journal of Alloy and Compounds*. vol. 449. (2007) 242-245.

SHINGURA S y HIROSHIMA H, Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates, *Journal of Nanoparticle Research* vol. 5 (2003) 17-30.

SMALLMAN R.E. y BISHOP R.J. Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering Science, process, applications: Capítulo 9 Modern alloy developments. Oxford, Butterworth Heinemann, 1999.

ZHOU F, Growth mechanism of porous anodic films on aluminium, Inglaterra, 2011, 242 h. Tesis Doctoral. Universidad de Mánchester, Facultad de Ingeniería y Ciencias Físicas.