

**FABRICACIÓN DE MEMBRANAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA
FUNCIONALIZADAS COMO MEMBRANAS DE INTERCAMBIO
IÓNICO Y ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL DIÁMETRO DE
PORO.**

KEVIN MAURICIO CEPEDA MORA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

**FABRICACIÓN DE MEMBRANAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA
FUNCIONALIZADAS COMO MEMBRANAS DE INTERCAMBIO
IÓNICO Y ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL DIÁMETRO DE
PORO.**

KEVIN MAURICIO CEPEDA MORA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico**

**Director
Fabián Alirio Ríos Angarita
PhD en Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

DEDICATORIA

A Simeón Mora y Aracely Ortiz. Mis abuelos, mis maestros, mis guardianes.

A Ana Mora mi mamá. Estoy orgulloso de ser quien soy y eso se lo debo a ella.

Gracias, mil gracias.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor **Fabián Alirio Ríos Angarita** por permitirme trabajar bajo su dirección.

Al **Grupo de Investigación en Corrosión** por todo lo aprendido. Para todos y cada uno de sus integrantes mis más sinceros agradecimientos y admiración.

Al **Laboratorio de Análisis Instrumental, Laboratorio de Microscopia** y al **Laboratorio de Ciencias de Materiales Biológicos y Semiconductores** por su aporte en la realización de este proyecto.

Por último pero no menos importante. A mi **Familia** y **Amigos** por estar siempre a mi lado. En especial a mi tío **Carlos Mora**, por su gran ayuda durante todo este proceso.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	15
1.1. Objetivo general	15
1.2. Objetivos específicos	15
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	16
2.1. Anodización electroquímica de aluminio	16
2.2. Membranas de intercambio iónico	21
2.2.1. Hidrofobicidad	22
2.2.2. Conductividad	23
2.3. Estado del arte	24
3. METODOLOGÍA	28
3.1. Anodización de aluminio	28
3.2. Funcionalización de membranas de alúmina	30
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
4.1. Anodización electroquímica de aluminio	32
4.2. Caracterización de membranas AAO funcionalizadas	35
4.2.1. Microscopia electrónica de barrido	35
4.2.2. Espectroscopia infrarroja	38
4.2.3. Ángulo de contacto	38
4.2.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica	41
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Etapas de la anodización potencioestática	18
Figura 2. Estructura geométrica de una membrana nanoporosa AAO	19
Figura 3. Esquema del proceso de modificación superficial de alúmina	21
Figura 4. Esquema del proceso de anclamiento de una cadena de carbonos per- flurados mediante la formación de un compuesto tipo amida	22
Figura 5. Fabricación de membrana nanoporosa de alúmina	26
Figura 6. Funcionalización de membrana nanoporosa de alúmina como intercamb- biador iónico	27
Figura 7. Montaje para electropulido de aluminio	28
Figura 8. Montaje de anodización	29
Figura 9. Celda utilizada en las mediciones de impedancia.	31
Figura 10. Curva de anodización en solución de ácido sulfúrico 0.3 M aplicando un potencial de 20 V. El experimento no logró culminar	32
Figura 11. Curva de anodización en solución de ácido oxálico 0.3 M aplicando un potencial de 40 V durante 18 horas.	33
Figura 12. Curva de anodización en solución de ácido fosfórico 0.3 M aplicando un potencial de 180 V durante 16 horas.	33
Figura 13. Apariencia de lámina de aluminio una vez finalizado el proceso de anodización en ácido sulfúrico 0.3 M	34
Figura 14. Membrana de alúmina	35
Figura 15. Diámetro de poro de membrana nanoporosa AAO sintetizada en ácido oxálico 0.3M a 40 V	36
Figura 16. Espesor de membrana nanoporosa AAO sintetizada en ácido oxálico a 40 V	36
Figura 17. Diámetro de poro de membrana nanoporosa AAO sintetizada en ácido fosfórico 0.3 M a 180 V	37
Figura 18. Espesor de membrana nanoporosa AAO sintetizada en ácido fosfórico 0.3 M a 180 V	37

Figura 19. Espectro infrarrojo de APTS (3 - aminopropiltrimetoxisilano) anclado sobre membranas nanoporosas de alúmina	38
Figura 20. Ángulo de contacto sobre membrana funcionalizada con 3 horas de aminación	39
Figura 21. Ángulo de contacto sobre membrana funcionalizada con 6 horas de aminación	40
Figura 22. Ángulo de contacto sobre membrana funcionalizada con 12 horas de aminación	40
Figura 23. Diagrama de Bode - Membrana sintetizada en ácido oxálico funcionalizada como intercambiador iónico.	41
Figura 24. Diagrama de Bode - Membrana sintetizada en ácido fosfórico funcionalizada como intercambiador iónico.	42
Figura 25. Conductividad de membrana funcionalizada - Diámetro de poro de 75 nm	43
Figura 26. Conductividad de membrana funcionalizada - Diámetro de poro de 220 nm	43

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Condiciones de anodización establecidas para cada uno de los diferentes electrolitos	29
Tabla 2. Valores de diámetro de poro promedio, espesor y grado de porosidad para membranas nanoporosas AAO.	38
Tabla 3. Resistencias obtenidas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica	42

RESUMEN

TÍTULO: FABRICACIÓN DE MEMBRANAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA FUNCIONALIZADAS COMO MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO Y ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL DIÁMETRO DE PORO*.

AUTOR: KEVIN MAURICIO CEPEDA MORA**

PALABRAS CLAVE: MEMBRANAS NANOPOROSAS AAO, INTERCAMBIADOR IÓNICO, HIDROFOBICIDAD, CONDUCTIVIDAD. APTS

DESCRIPCIÓN: Las celdas combustibles son consideradas como una de las tecnologías de generación de energía más prometedora, limpia y eficiente. Sin embargo, antes de que esta tecnología pueda alcanzar una parte significativa en el mercado de energía eléctrica se deberán desarrollar nuevos materiales alternativos. Los prototipos actuales a menudo usan componentes seleccionados hace más de 25 años. La membrana de intercambio de iónico es uno de los componentes clave en la fabricación de celdas combustible. Los investigadores se han enfocado en alcanzar membranas de alta conductividad iónica y baja permeabilidad. Muchos estudios centran su atención sobre la modificación funcional, dejando de lado los posibles efectos producto de la geometría de los soportes. Las membranas nanoporosas de alúmina permiten modificar con facilidad características estructurales como el diámetro de poro, postulándola como un material adecuado para el presente estudio. Se fabricaron membranas nanoporosas de alúmina con diámetros de poro de 75 nm y 220 nm. Fue posible variar las propiedades de humectabilidad y conductividad iónica del óxido donde se encontró que existe una relación directa entre la cantidad de APTS y la conductividad presente en el intercambiador. Se concluyó que soportes con mayor área efectiva para el anclamiento de APTS aumentarán sustancialmente la conductividad del intercambiador.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, PhD en Química.

ABSTRACT

TÍTULO: FABRICATION OF NANOPOROUS ALUMINA MEMBRANES FUNCTIONALIZED AS MEMBRANES FOR IONIC EXCHANGING AND STUDY OF THE INFLUENCE OF PORO DIAMETER*.

AUTHOR: KEVIN MAURICIO CEPEDA MORA**

KEYWORDS: NANOPOROUS MEMBRANES AAO, IONIC EXCHANGER, HYDROPHOBICITY, CONDUCTIVITY, APTS.

Fuel cells are considered to be a promising technology for clean and efficient power generation. However, before this technology can reach a significant part in the electric power market, new alternative materials must be developed. Current prototypes often use components selected more than 25 years ago. The ionic exchange membrane is one of the key components in the manufacturing of fuel cells. Researchers have focused on reaching membranes with high ionic conductivity and low permeability. Many studies focus on the functional modification, leaving aside possible effects due to the geometry of supports. Nanoporous alumina membranes allows to easily modify structural characteristics such as pore diameter, postulating it as a appropriate material for this study. Aluminum nanoporous membranes with pore diameters of 75 nm and 220 nm were manufactured. It was possible to change wettability and ionic conductivity properties of the oxide. System exhibits a relation between the amount of APTS and the conductivity in ioninc exchange membranes. Supports with larger effective areas improves ionic conductivity.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, PhD en Química.

INTRODUCCIÓN

Las celdas combustibles fueron propuestas en el siglo XIX y rápidamente desarrolladas durante el siglo XX, han sido consideradas como una de las tecnologías de generación de energía más prometedora, limpia y eficiente. Las celdas combustibles convierten energía química directamente en energía eléctrica con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes. Sin embargo, antes de que esta tecnología pueda alcanzar una parte significativa en el mercado de energía eléctrica, se deberán abordar algunas cuestiones importantes. Estos problemas incluyen la elección óptima de combustible y el desarrollo de materiales alternativos. Los prototipos de celdas combustibles actuales a menudo usan componentes seleccionados hace más de 25 años. Los aspectos de comercialización, incluido el costo y la durabilidad, han revelado insuficiencias. La selección de materiales para un producto comercial implica un proceso de diseño iterativo que finalmente se convierte en específico para el producto y aplicación particular. No obstante, es posible hacer algunas afirmaciones generales sobre la selección de materiales para celdas combustibles. Una de las de mayor importancia es la resistividad específica de área combinada de los componentes, la cual deberá minimizarse para asegurar altas densidades de potencial, con el objetivo de 1 kW dm^{-3} valor a menudo mencionado para aplicaciones de transporte.

La membrana de intercambio de iónico es el componente clave en el sistema de celdas combustible. Los investigadores se han enfocado en alcanzar membranas de alta conductividad iónica, baja permeabilidad al combustible, estabilidad química / térmica, buenas propiedades mecánicas y bajo costo. La tecnología de celdas combustible actual se basa en membranas de intercambio de protones (PEM) con alto coste de fabricación que funcionan eficazmente solo al encontrarse totalmente hidratadas. Existe un considerable interés impulsado por la aplicación para reducir el costo de la membrana y ampliar la ventana operativa de esta. Actualmente, también se discuten algunos de los nuevos materiales, tecnologías y direcciones de investigación que se persiguen para tratar de cumplir con las exigentes necesidades de rendimiento y durabilidad de la industria de celdas combustible. Gran parte de los esfuerzos en la investigación para implementar membranas de intercambio iónico centra su atención sobre la modificación funcional, dejando de lado los posibles efectos producto de la geometría de los soportes. Las mem-

branas AAO (Anodic Aluminum Oxide, por sus siglas en inglés) permiten modificar con facilidad características estructurales como el diámetro de poro,¹ postulándola como un material adecuado para realizar el presente estudio.² En este documento encontrará información acerca de la fabricación de diferentes nanomembranas AAO y su funcionalización como intercambiadores iónicos. Mediante el uso de técnicas como ángulo de contacto e impedancia electroquímica de barrido, se evalúa el rendimiento de cada membrana midiendo las características de humectación y conductividad iónica otorgadas al óxido en función del diámetro de poro.

¹Md Jani, Abdul Mutalib; Losic, Dusan y Voelcker, Nicolas H. «Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications». En: *Progress in Materials Science* 58.5 (2013), págs. 636-704.

²Mathew, Nisha. «A Short Review on Aluminum Anodizing : An Eco- Friendly Metal Finishing Process». En: 02.06 (2016), págs. 5-9.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Fabricar membranas nanoporosas de alúmina con diferentes diámetros de poro y evaluar el efecto de la geometría sobre la resistencia del material al ser modificado como intercambiador iónico.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar membranas nanoporosas de alúmina de diferente diámetro de poro.
- Modificar químicamente las membranas nanoporosas de alúmina como intercambiadores iónicos.
- Evaluar la funcionalización de las membranas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), ángulo de contacto (CA), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO

En ambientes atmosféricos, el aluminio se recubre rápidamente con una capa de óxido compacta (Al_2O_3) de 2-3 nm de espesor. Esta capa de óxido nativo evita futuros procesos de oxidación. En 1857 se encontró que el aluminio puede oxidarse electroquímicamente en soluciones acuosas para formar una capa de óxido más gruesa que la nativa.¹ Este fenómeno se ha denominado anodización debido a que el aluminio constituye el ánodo en la celda electrolítica. A principios de la década de 1920, el fenómeno fue explotado para aplicaciones a escala industrial, por ejemplo, como protección anti-corrosiva para aparatos electrónicos, condensadores electrolíticos, utensilios de cocina, productos al aire libre, vehículos, materiales arquitectónicos y como base de adhesión para galvanoplastia y pintura.² Entre los materiales anodizables, el aluminio ha sido de interés particular debido a su alta rentabilidad.³

El proceso de anodización de aluminio ha sido estudiado extensivamente en los últimos años con el fin de comprender el mecanismo de formación auto-organizada⁴ de los nanoporos en el óxido. Las membranas AAO porosas se puede fabricar fácilmente mediante anodización de aluminio en electrolitos ácidos,⁵ bajo una condición de potencial constante (es decir, potenciostática) o bien de corriente constante (es decir, galvanostática). En general, la anodización potenciostática es ampliamente empleada para la fabricación de membranas AAO porosas auto-ordenadas, debido a la relación lineal entre el potencial aplicado (V) y los parámetros estructurales de la membrana AAO resultante

¹Diggle, J. W.; Downie, T. C. y Goulding, C. W. «Anodic oxide films on aluminum». En: *Chemical Reviews* 69.3 (1969), págs. 365-405.

²Chen, Dian; Zhao, Wei y Russell, Thomas P. «P3HT nanopillars for organic photovoltaic devices nanoimprinted by AAO templates». En: *ACS Nano* 6.2 (2012), págs. 1479-1485.

³Keller, Fred; Hunter, M. S. y Robinson, D. L. «Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum». En: *Journal of The Electrochemical Society* 100.9 (1953), pág. 411.

⁴Li, Feiyue; Zhang, Lan y Metzger, Rm. «On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide». En: *Chemistry of materials* 10.9 (1998), págs. 2470-2480.

⁵Masuda, Hideki; Yada, Kouichi y Osaka, Atsushi. «Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution». En: *Japanese Journal of Applied Physics c* 37.11 (1998), pág. L1340.

(es decir, diámetro de poro (D_p), distancia interporo (D_{int}) y espesor de la capa de barrera (t_b)).⁶

Cuando se aplica un potencial constante (V), un óxido tipo barrera compacto comienza a crecer sobre toda la superficie de aluminio (etapa I). El crecimiento del óxido tipo barrera⁷ a lo largo del tiempo (t) da como resultado un aumento de la resistencia (R) del circuito de anodización. La densidad de corriente (j) se mantiene inicialmente en la corriente límite ($J_{límite}$), y correspondientemente el potencial ($V = jR$) aumenta de forma lineal con el tiempo (t) (véase el recuadro de la Figura 5a). Cuando el espesor (o la resistencia, R) de la capa del óxido de tipo barrera alcanza cierto valor, la corriente (j) cae rápidamente hasta alcanzar el valor mínimo (etapa II). El aumento de la intensidad de campo polariza efectivamente los enlaces Al-O, facilitando la disolución de óxido asistido por el campo allí presente, y eventualmente conduce al desarrollo de “poros embrionarios”. Una anodización subsecuente conduce a un aumento gradual de la corriente (j) a un máximo local debido a la difusión del electrolito (etapa III). Finalmente, la corriente (j) alcanza un valor constante después de pasar por un sobrepaso (etapa IV).⁸ Los poros aumentan de tamaño por fusión persistente con los poros adyacentes. El tiempo necesario para que la corriente de anodización alcance un valor constante, depende del potencial de anodización (V), del pH de la solución, de la temperatura del electrolito y del estado inicial de la superficie del aluminio^{9,10}.¹¹

⁶Lee, W.; Nielsch, K. y Gösele, U. «Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization». En: *Nanotechnology* 18.47 (2007).

⁷Chen, Jianwen y col. «The application of the barrier-type anodic oxidation method to thickness testing of aluminum films». En: *Review of Scientific Instruments* 85.9 (2014), pág. 094101.

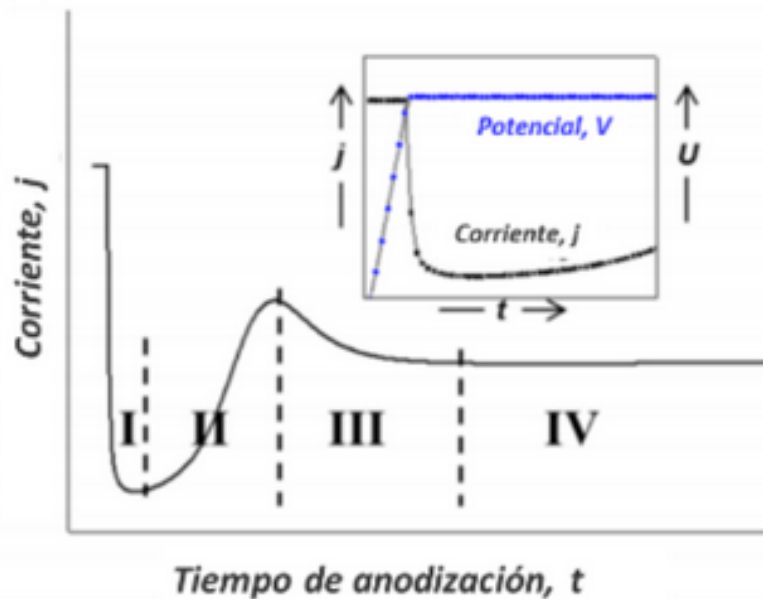
⁸Parkhutik, V. P. y Shershulsky, V. I. «Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 25.8 (1992), págs. 1258-1263.

⁹Liu, Hong y Logan, B E. «Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane». En: *Environmental science & technology* 38.14 (2004), págs. 4040-4046.

¹⁰Li, A. P. y col. «Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina». En: *Journal of Applied Physics* 84.11 (1998), págs. 6023-6026.

¹¹Mozalev, A.; Magaino, S. e Imai, H. «The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries». En: *Electrochimica Acta* 46.18 (2001), págs. 2825-2834.

Figura 1: Etapas de la anodización potenciostática



Fuente: Lee, Kah Peng. «Fabrication and Applications of Nanoporous Alumina Membranes». En: (2013)

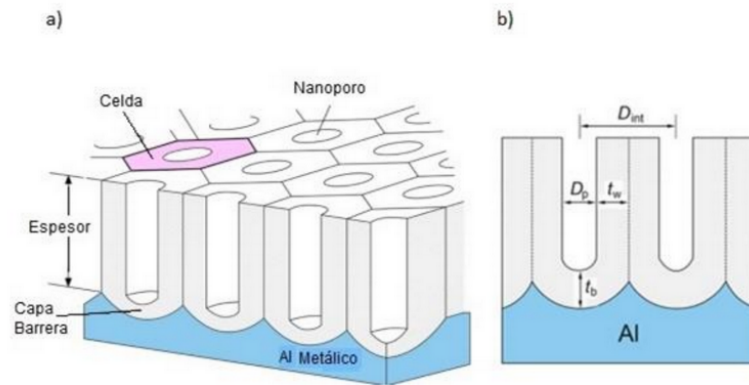
Recientemente, el proceso que da lugar a películas AAO porosas tipo membrana ha estado atrayendo cada vez más la atención de los científicos del campo de la nanotecnología. Esta tendencia se originó con los trabajos de Masuda y col,¹² quien informó sobre membranas de óxido de aluminio porosas con alto grado de ordenamiento en 1995. La película de AAO porosa formada sobre la superficie del aluminio está compuesta por una fina capa de óxido denominada “capa barrera”, la cual se encuentra en contacto con el sustrato de aluminio metálico y una película de óxido porosa superpuesta de mayor grosor que contiene nanoporos paralelos que se extienden desde la capa de óxido barrera hasta la superficie de la película.¹³ Cada nanoporo cilíndrico y su región de óxido circundante constituye una celda hexagonal alineada con la superficie metálica.

¹²Masuda, Hideki y Fukuda, Kenji. «Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina». En: *Science* 268.5216 (1995), págs. 1466-1468.

¹³Wang, Xin y Han, Gao Rong. «Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template». En: *Microelectronic Engineering* 66.1-4 (2003), págs. 166-170.

Bajo condiciones electroquímicas específicas, las celdas de óxido se auto-organizan en una disposición hexagonal cerrada, formando una estructura similar a un panal¹⁴ .¹⁵

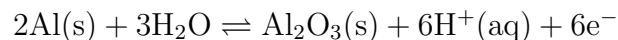
Figura 2: Estructura geométrica de una membrana nanoporosa AAO



Fuente: Lee, Kah Peng. «Fabrication and Applications of Nanoporous Alumina Membranes». En: (2013)

Actualmente el mejor acercamiento sobre el proceso por el cual son generados los nanoporos, consiste en un equilibrio dinámico entre la formación de óxido de aluminio y el proceso de disolución del óxido formado. El mecanismo de formación oxidación/disolución se rige por los siguientes procesos: (i) crecimiento de óxido de aluminio compacto; y (ii) la disolución de óxido de aluminio en la interfaz alúmina/electrolito. Escrito en términos de sus reacciones químicas, estos dos procesos son comúnmente formulados como:

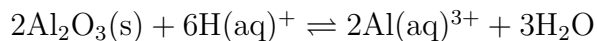
Formación de óxido de aluminio



Disolución de óxido de aluminio

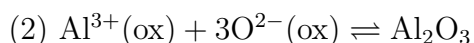
¹⁴Su, Shui Hsiang y col. «Characterization of anodic aluminium oxide pores fabricated on aluminium templates». En: *Superlattices and Microstructures* 44.4-5 (2008), págs. 514-519.

¹⁵Li, An Ping y col. «Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina». En: *Advanced Materials* 11.6 (1999), págs. 483-487.

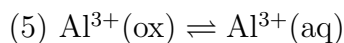
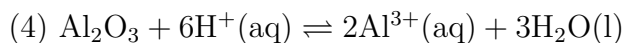
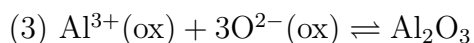


En el caso de la formación de óxidos de tipo poroso, la alúmina anódica crece simultáneamente en la interfaz óxido/electrolito y en la interfaz metal/óxido, a través de la salida de cationes Al^{3+} y la entrada de aniones que contienen oxígeno (por ejemplo, O^{2-} o OH^- , los cuales son móviles dentro del óxido anódico bajo un campo eléctrico elevado (E). Los iones Al^{3+} emigran hacia fuera hacia la interfaz óxido/electrolito, mientras que los aniones O^{2-} o OH^- se mueven hacia el interior, hacia la interfaz metal/óxido (Figura 5). Por lo tanto, se puede considerar que las reacciones que ocurren en las interfaces son:

(i) En la interfaz metal / óxido:



(ii) En la interfaz óxido / electrolito:

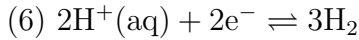


Las reacciones (2) y (3) corresponden a la formación de óxido anódico en las interfaces metal / óxido y óxido / electrolito, respectivamente. La reacción (4) describe el proceso de disolución del óxido de aluminio por acción del electrolito. Finalmente, las reacciones (1) y (5) muestran el proceso de migración iónica del aluminio a través de las interfaces

¹⁶.

¹⁶Lin, Yuanjing y col. «A Highly Controllable Electrochemical Anodization Process to Fabricate Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes». En: *Nanoscale Research Letters* 10.1 (2015), págs. 1-8.

(iii) En la interfaz electrolito / contra-electrodo:



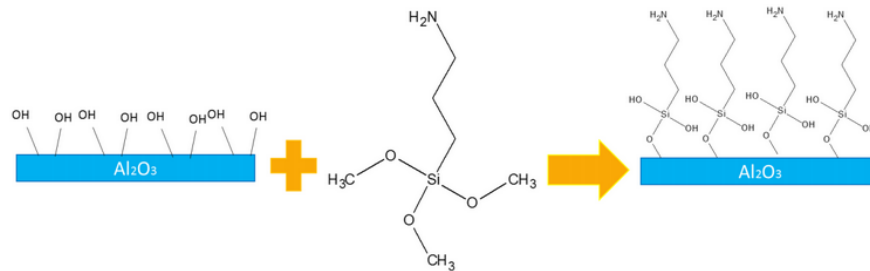
La reacción (6) corresponde a la producción de hidrógeno gaseoso en en la interfaz electrolito / contra-electrodo.

Se han desarrollado muchas teorías y se han llevado a cabo experimentos para explicar el comportamiento químico de las interfaces óxido / agua, pero el modelo de "site binding", presentado primero por Yates et al., Luego extendido por Davis et al. y James et al.¹⁷ Es el que explica, de la mejor manera, los procesos que ocurren en una interfaz sólido-líquido.

2.2. MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Los óxidos metálicos se caracterizan por una capa de grupos hidroxilos sobre su superficie generada espontáneamente, en estos grupos hidroxilo permiten el anclamiento de diferentes compuestos, uno de los más conocidos es el enlazamiento a moléculas mediante grupos silanos.¹⁸

Figura 3: Esquema del proceso de modificación superficial de alúmina

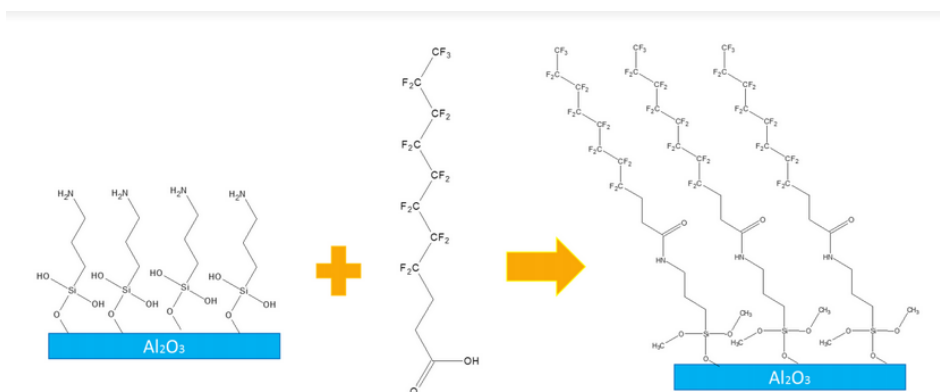


¹⁷Davis, J. B. y Yarbrough, H. F. «Preliminary Experiments on a Microbial Fuel Cell». En: *Science* 137.3530 (1962), págs. 615-616.

¹⁸Tamura, Hiroki y col. «Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 243.1 (2001), págs. 202-207.

Una vez anclada a la superficie la mayor cantidad de APTS (3 - aminopropiltrimetoxi-silano), se crea el precursor para la formación de un compuesto tipo amida que ofrece estabilidad a la modificación química y la hace menos susceptible a cambios de pH; los grupos aminos de la superficie se unen a moléculas de ácidos carboxílicos fluorados usando EDC (1-etil-3-(3- dimetilaminopropil) carbodiimida)) como agente acoplante, y esto permite generar una superficie altamente hidrofóbica .

Figura 4: Esquema del proceso de anclamiento de una cadena de carbonos perfluorados mediante la formación de un compuesto tipo amida



2.2.1. Hidrofobicidad La investigación y utilización de superficies hidrofóbicas para diversas aplicaciones ha ganado un nuevo impulso recientemente. La hidrofobicidad es una propiedad fundamental que controla las interacciones entre las sustancias no polares y el agua. Estas interacciones a su vez son responsables de numerosos fenómenos físicos. La hidrofobicidad se ha estudiado extensamente, pero muchos aspectos aún no se comprenden bien. La fuerte atracción entre las moléculas de agua debido a enlaces de hidrógeno hace que su interacción con sustancias no polares sea desfavorable¹⁹.²⁰ La mala humectación de las superficies hidrófobas por el agua se puede observar experimentalmente como un gran ángulo de contacto entre una gota de agua y una

¹⁹Kang, Sung Min y col. «One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating». En: *Angewandte Chemie - International Edition* 49.49 (2010), págs. 9401-9404.

²⁰Martines, Elena y col. «Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns». En: *Nano Letters* 5.10 (2005), págs. 2097-2103.

superficie hidrófoba. La rugosidad superficial y la porosidad amplifican los fenómenos de humectación, las superficies hidrófilas se vuelven superhidrófilas (o ultrahidrófilas) y las superficies hidrófobas se vuelven superhidrófobas (o ultrahidrófobas). El ángulo de contacto en superficies superhidrófobas puede ser muy cercano a 180° .²¹ La topografía superficial es un factor generalmente más importante que la porosidad. Una membrana con poros hidrofóbicos evitará la humectación si los poros son de un tamaño pequeño. La intrusión de agua en los poros es posible si el gradiente de presión en la entrada del poro puede superar la tensión superficial.²²

2.2.2. Conductividad Al estudiar el fenómeno de la conductancia iónica a través de membranas nanoporosas hidrofóbicas,²³ se genera la necesidad de entender como sucede el transporte de carga a través de la estructura del compuesto funcionalizado. la hidrofobicidad del poro puede dar como resultado una barrera altamente efectiva para la permeación de iones. Los poros en una membrana funcionalizada actúan como canales para permitir el movimiento de iones a través de la misma. Además de su capacidad de ser selectivo entre diferentes tipos de iones, también pueden ser conmutados o conectados entre un estado abierto (es decir, conducción de iones) y un estado cerrado (no conductivo) mediante señales externas. Curiosamente, los poros de muchos canales iónicos también tienen dimensiones internas, donde en el rango de nanoporos se observa un bloqueo en el modelo de transporte. Por lo tanto, se anticipó que algunos canales iónicos también podrían exhibir un cierre hidrofóbico y que esta propiedad podría ajustarse mediante cambios locales en el diámetro y / o hidrofilia del poro del canal.²⁴

²¹Ma, Minglin e Hill, Randal M. «Superhydrophobic surfaces». En: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 11.4 (2006), págs. 193-202.

²²Gao, Lichao y McCarthy, Thomas J. «A Perfectly Hydrophobic Surface ($\theta_A / \theta_R = 180^\circ / 180^\circ$)». En: *Journal of the American Chemical Society* 128.28 (2006), págs. 9052-9053.

²³Vlassiuk, Ivan y col. «Electrical conductance of hydrophobic membranes or what happens below the surface». En: *Langmuir* 23.14 (2007), págs. 7784-7792.

²⁴Romero, V. y col. «Ionic transport across tailored nanoporous anodic alumina membranes». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 376.1 (2012), págs. 40-46.

2.3. ESTADO DEL ARTE

El estudio e investigación de la anodización de aluminio empezó hace más de cien años con el objetivo de obtener recubrimientos de alúmina los cuales ofrecen alta resistencia a la corrosión además de un acabado atractivo. A partir del proceso de anodizado se obtienen membranas nanoporosas como lo reporta Li y colaboradores²⁵²⁶ donde se enfoca en la formación de poros y geometría de las membranas de alúmina e igualmente Hebert²⁷ enfatiza su investigación a la influencia y estabilidad de la formación de poros con respecto al voltaje aplicado.

La importancia de este tipo de estructuras nanoporosas radica en su posible uso para almacenar información, además de su potencial aplicación como moldes para obtener nanoestructuras, así como lo enseña Masuda y colaboradores²⁸²⁹³⁰³¹³²³³ que mostraron un método novedoso para la fabricación de nanohilos a partir de alúmina nanoporosa como molde, donde se destaca la fabricación de alúmina en dos pasos de anodizado, obteniendo mejor ordenamiento final de la membrana y aumento de regiones libres de defectos en dominios grandes.

Sustratos como óxidos metálicos que llevan anclados hidroxilos a su superficie permiten

²⁵Li, Yi y col. «A new self-ordering regime for fast production of long-range ordered porous anodic aluminum oxide films». En: *Electrochimica Acta* 178 (2015), págs. 11-17.

²⁶Li y col., «Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina», óp.cit.

²⁷Hebert, Kurt R. y col. «Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films». En: *Nature Materials* 11.2 (2012), págs. 162-166.

²⁸Masuda; Yada y Osaka, «Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution», óp.cit.

²⁹Masuda y Fukuda, «Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina», óp.cit.

³⁰Masuda, H. y Fukuda, K. «Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina». En: *Science* 268.5216 (1995), págs. 1466-1468.

³¹Masuda, Hideki; Yada, Kouichi y Osaka, Atsushi. «Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution». En: *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* 37.11 PART A (1998), págs. 9-12.

³²Masuda, Hideki. «Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution». En: *Journal of The Electrochemical Society* 144.5 (1997), pág. L127.

³³Masuda, Tatsuya y col. «Fabrication and characterization of single phase α -alumina membranes with tunable pore diameters». En: *Materials* 8.3 (2015), págs. 1350-1368.

su modificación química a través de la formación de monocapas por lo cual son usados como soporte para obtener superficies hidrofóbicas, el estudio de estas superficies está recibiendo gran interés debido a sus propiedades inherentes y se están haciendo grandes esfuerzos por fabricarlas, es así como lo demuestra Kang³⁴ y colaboradores en donde obtuvieron superficies superhidrofóbicas en alúmina, al sumergir la muestra en una solución con dopamina, tratando de imitar circunstancias naturales como el mecanismo de adhesión de los mejillones, también se han obtenido estas superficies hidrofóbicas en modificaciones hechas con ácidos fluorados al anclarse a la superficie de la alúmina, es así como Karaman y colaboradores modificaron membranas de alúmina y demostraron que la superficie funcionalizada era resistente a los cambios de pH, debido a la fuerte adhesión de los ácidos en los sustratos de alúmina; y así mismo Vlassiuk y colaboradores³⁵ demostraron que membranas de alúmina nanoporosas cuyas superficies se habían modificado con monocapas hidrófobas, poseían carácter conductor.

³⁴Kang y col., «One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating», óp.cit.

³⁵Vlassiuk y col., «Electrical conductance of hydrophobic membranes or what happens below the surface», óp.cit.

DIAGRAMA DE FLUJO

Figura 5: Fabricación de membrana nanoporosa de alúmina

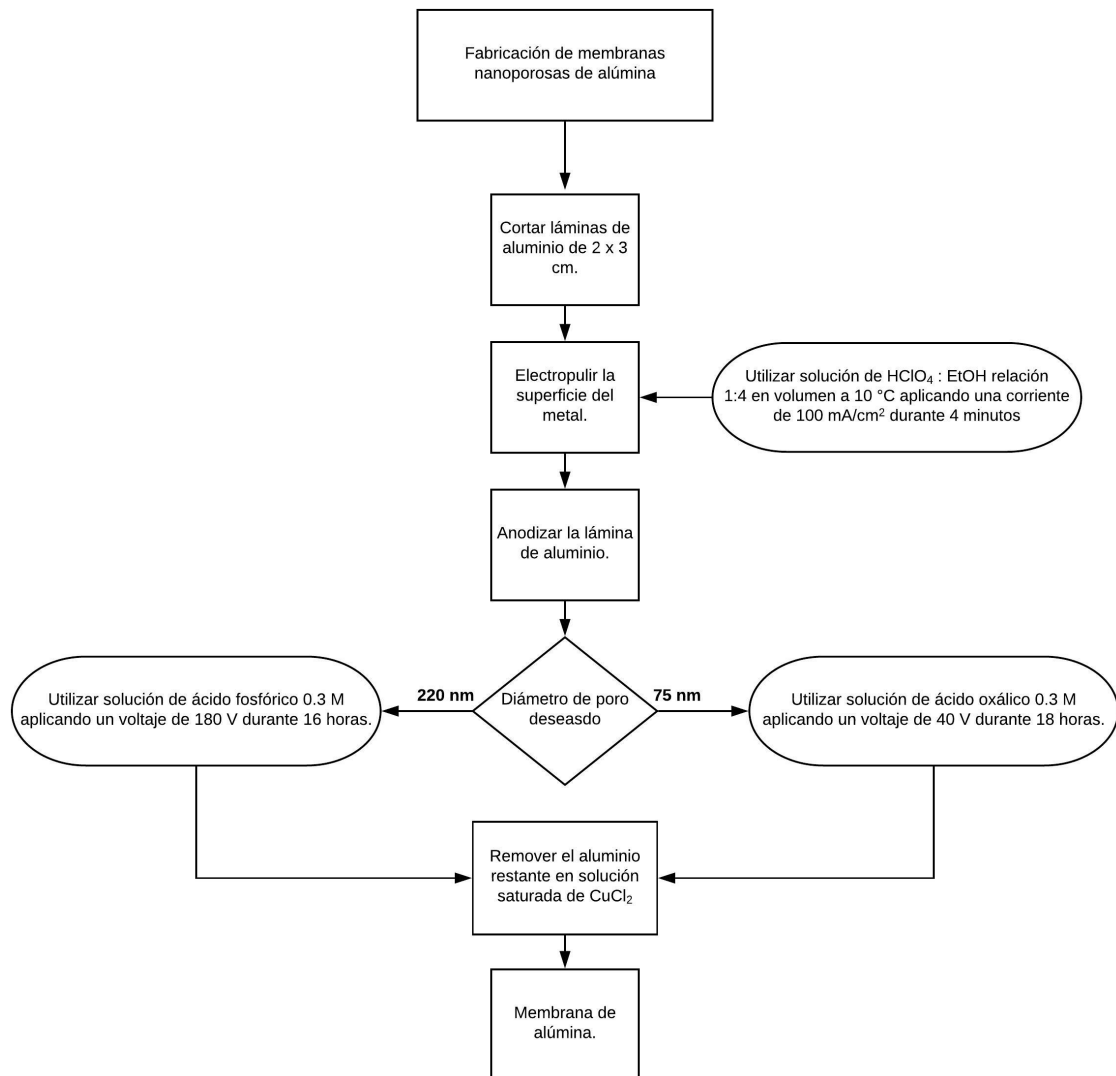
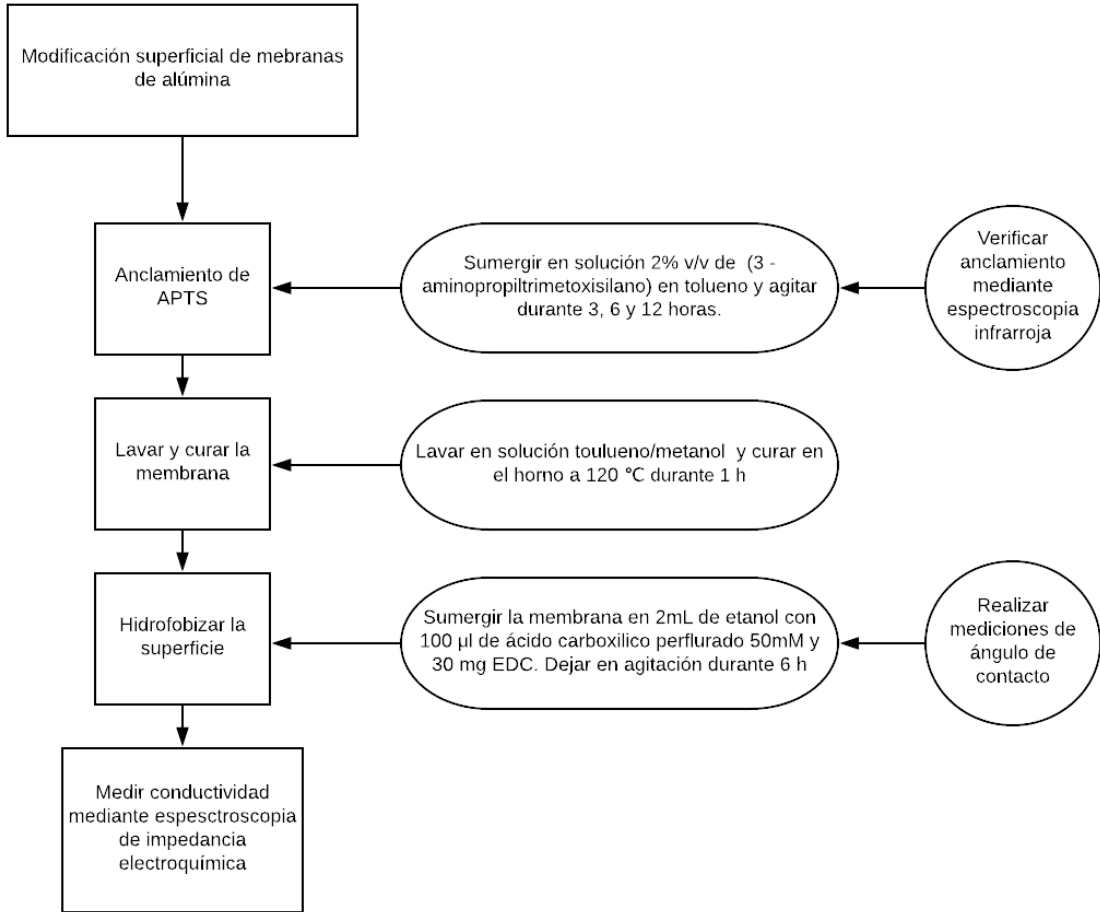


Figura 6: Funcionalización de membrana nanoporosa de alúmina como intercambiador iónico

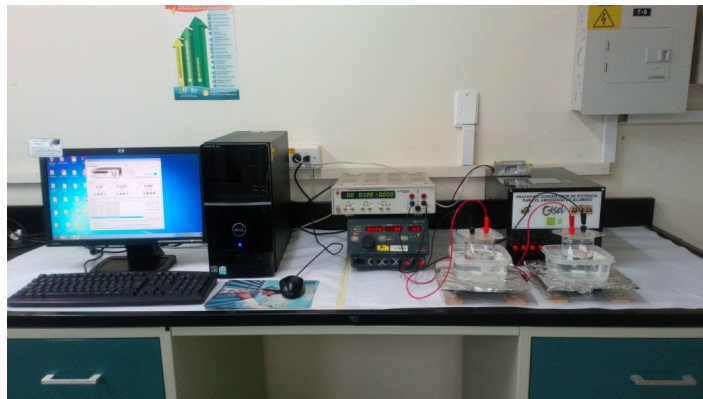


3. METODOLOGÍA

3.1. ANODIZACIÓN DE ALUMINIO

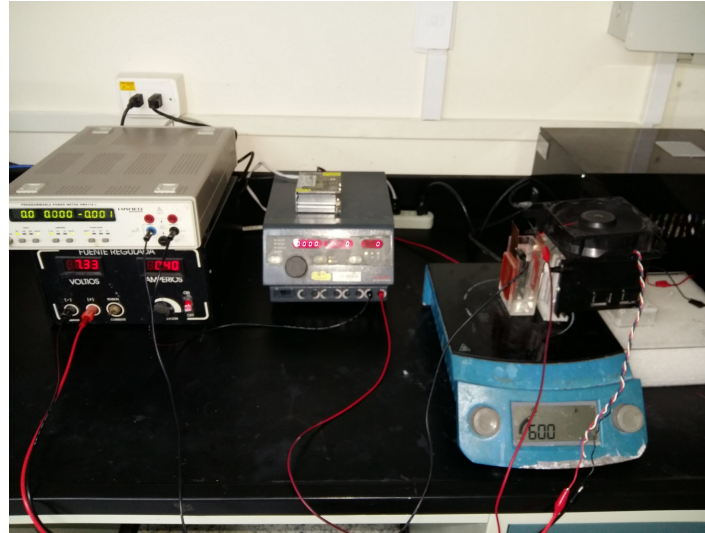
Durante el desarrollo de este proyecto se implementaron láminas de aluminio *Goodfellow* de 99% de pureza con un espesor 0.25 mm. Inicialmente, se recortaron láminas de aluminio de 2x3 cm de área. Se desengrasó el aluminio sumergiendo la lámina en etanol y llevando a sonicación durante 5 minutos. Se electropulizó la superficie metálica aplicando una corriente de 100 mA/cm^2 durante 4 minutos a una lámina de aluminio ubicada como ánodo en una celda que contenía una solución de $\text{HClO}_4 : \text{EtOH}$ relación 1:4 en volumen a 10°C figura 7.

Figura 7: Montaje para electropulido de aluminio



La anodización del aluminio se realizó bajo condiciones potencioestática utilizando una fuente CC EC570-90 Thermo Electron Corporation. La temperatura del electrolito se mantuvo entre $0 - 5^\circ\text{C}$ durante la anodización usando una sistema de enfriamiento basado en una celda Peltier. La solución se agitó vigorosamente durante todo el proceso usando un agitador magnético figura 8.

Figura 8: Montaje de anodización



Los valores de potencial y de tiempo establecidos para cada uno de los diferentes electrolitos se muestra en la tabla 1. Todos los experimentos se realizaron a una concentración de 0.3 M^{12}

Tabla 1: Condiciones de anodización establecidas para cada uno de los diferentes electrolitos

Electrolito	Voltaje (V)	Tiempo (h)
Ácido Sulfúrico	20	20
Ácido Oxálico	60	18
Ácido Fosfórico	180	16

Después del proceso de anodización, la película de óxido anódico se eliminó químicamente del aluminio usando una solución saturada de CuCl_2 . Finalmente, el tratamiento de remoción de capa barrera y apertura de poros se llevó a cabo en una solución de H_3PO_4 al 5%wt a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, esto hace que sea fácil observar la disposición de los poros

¹Ono, Sachiko; Saito, Makiko y Asoh, Hidetaka. «Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes». En: *Electrochimica Acta* 51.5 (2005), págs. 827-833.

²Zaraska, L.; Sulka, G. D. y Jaskua, M. «Properties of nanostructures obtained by anodization of aluminum in phosphoric acid at moderate potentials». En: *Journal of Physics: Conference Series* 146 (2009).

en la membrana. La morfología de cada una de las diferentes membranas se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido Quanta Feg 650.

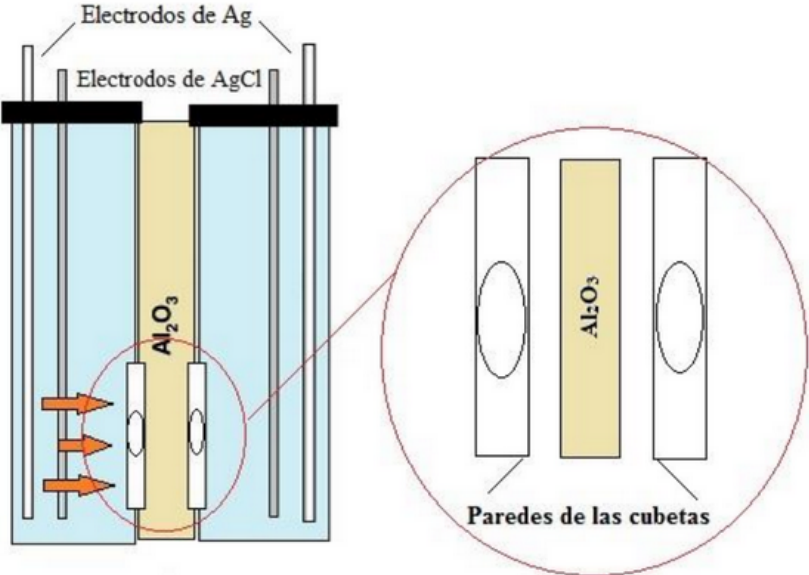
3.2. FUNCIONALIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ALÚMINA

Una vez obtenida la membrana de alúmina, se procedió a modificar la superficie mediante impregnación por inmersión utilizando una solución 2% v/v de APTS (3 - aminopropiltrimetoxisilano) en tolueno. Las membranas en solución se agitaron ininterrumpidamente a diferentes tiempos de 3, 6 y 12 horas. Posteriormente, se realizó un lavado de cada membrana con tolueno y metanol y se curó en el horno a 120 °C durante 1 hora. En esta etapa, se verificó el anclamiento de moléculas de APTS mediante el análisis por espectroscopia infrarroja utilizando un equipo FTIR Bruker Tensor II.

Como último paso, se enlazó ácido 2H,2H,3H,3H-perfluoroundecanoico a los grupos aminos sujetos a la superficie remojando la membrana en 2mL de etanol que contenía 100 µl de solución del ácido carboxílico 50mM y 30 mg EDC (1 - etil 3 - (3 - (dimetilamino)propil)carbodiimida) y se dejó en agitación durante 6 h con el fin de disminuir la humectabilidad inherente de la membrana. Transcurrido el tiempo, la membrana se lavó con etanol y metanol y secó al ambiente. La hidrofobicidad otorgada al óxido se evaluó mediante un sistema de medición de ángulo de contacto OCA-15-C.

El valor de resistencia de la membrana funcionalizada fue medido con un potencióstato Autolab M/101, usando una celda en forma de U figura 9. La celda consta de dos compartimientos iguales con un agujero de 0.2 cm de diámetro mediante el cual están conectados. La celda está sellada con una tapa de teflón que sostiene los electrodos de Ag y Ag/AgCl sumergidos en solución de KCl 1 M. La membrana está prensada entre los compartimientos, impidiendo que el electrolito se mezcle.

Figura 9: Celda utilizada en las mediciones de impedancia.

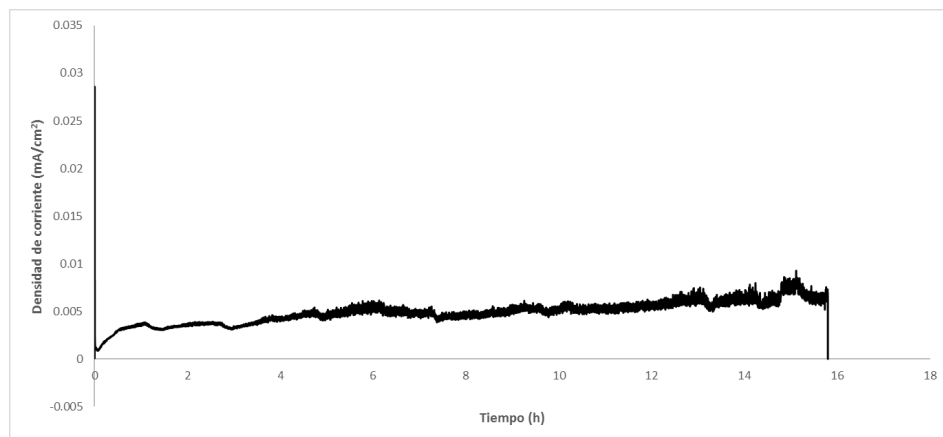


4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO

Los valores de potencial seleccionados para cada una de las geometrías deseadas, se realizaron haciendo un seguimiento del comportamiento de las curvas de anodización. Hebert y colaboradores, afirman que el potencial de anodización para cada nuevo sistema de anodización deberá establecerse para el valor máximo posible antes de producir descomposición electrolítica del material.¹ Esto con el fin de lograr el mejor ordenamiento de los poros sobre la superficie. El tiempo se estableció durante las pruebas preliminares hasta lograr obtener membranas manipulables en el menor tiempo posible. A continuación se observan las curvas de anodización para los sistemas en diferentes electrolitos.²

Figura 10: Curva de anodización en solución de ácido sulfúrico 0.3 M aplicando un potencial de 20 V. El experimento no logró culminar



¹Hebert y col., «Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films», óp.cit.

²Su y col., «Characterization of anodic aluminium oxide pores fabricated on aluminium templates», óp.cit.

Figura 11: Curva de anodización en solución de ácido oxálico 0.3 M aplicando un potencial de 40 V durante 18 horas.

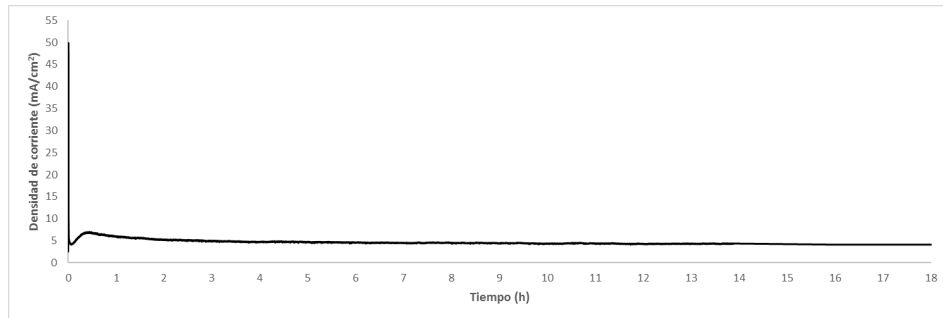
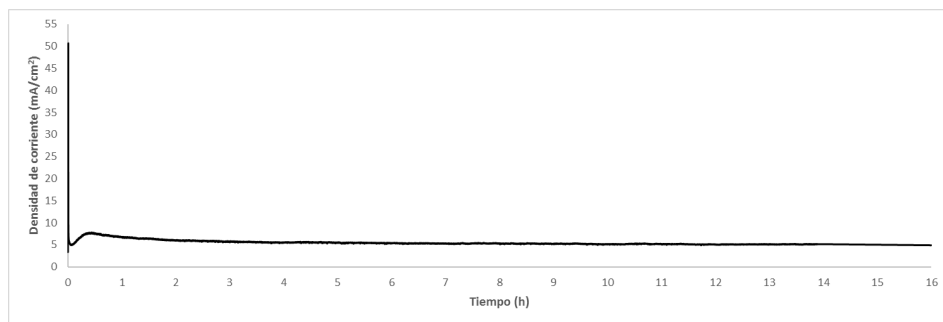


Figura 12: Curva de anodización en solución de ácido fosfórico 0.3 M aplicando un potencial de 180 V durante 16 horas.



No se lograron establecer las condiciones adecuadas para el sistema de anodización que contenía ácido sulfúrico como electrolito. Los parámetros de temperatura, agitación y precaución de algún tipo de fuga fueron tenidos en cuenta, aún así la superficie del aluminio sufrió descomposición durante los anodizados,³ haciendo imposible la obtención de este tipo de membranas. La figura 10, muestra que el sistema presenta dificultades para estabilizarse además de una densidad de corriente inferior a la observada en los otros sistemas figura 11 y figura 12. En la figura 14 se observa la superficie de aluminio después de alrededor de 15h de anodización. La superficie de la aluminio sufrió descomposición electrolítica impidiendo la formación posterior de alúmina.

³Çapraz, Ömer Özgür y col. «Role of oxide stress in the initial growth of self-organized porous aluminum oxide». En: *Electrochimica Acta* 167 (2015), págs. 404-411.

Figura 13: Apariencia de lámina de aluminio una vez finalizado el proceso de anodización en ácido sulfúrico 0.3 M



Si se logró establecer y fabricar membranas para los sistemas que contenían ácido oxálico 0.3 M y ácido fosfórico 0.3 M^{4,5,6,7} como electrolitos, las curvas de anodización se adaptan a el comportamiento mencionado anteriormente para procesos de anodización potencioestática de membranas porosas figura 14.

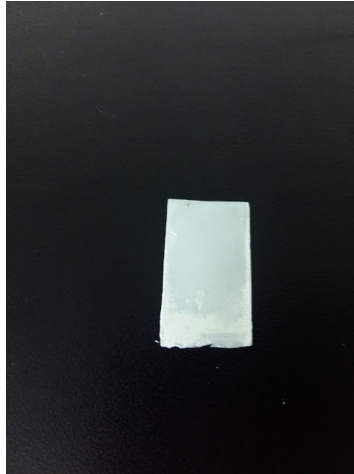
⁴Le Coz, F. y col. «Chemical composition and structural changes of porous templates obtained by anodising aluminium in phosphoric acid electrolyte». En: *Surface and Interface Analysis* 42.4 (2010), págs. 227-233.

⁵Proenca, M. P. y col. «Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization». En: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354.47-51 (2008), págs. 5238-5240.

⁶Baron-Wiecheć, A. y col. «Tracer study of pore initiation in anodic alumina formed in phosphoric acid». En: *Electrochimica Acta* 113 (2013), págs. 302-312.

⁷Masuda; Yada y Osaka, «Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution», óp.cit.

Figura 14: Membrana de alúmina



4.2. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS AAO FUNCIONALIZADAS

4.2.1. Microscopia electrónica de barrido La morfología de estas membranas se analizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Las imágenes SEM fueron tratadas mediante software *ImageJ* para determinar el grado de porosidad para cada uno de los soportes evaluados. Los valores de diámetro de poro promedio y espesor para las membranas AAO anodizadas están estipuladas en la tabla 2

Figura 15: Diámetro de poro de membrana nanoporosa AAO sintetizada en ácido oxálico 0.3M a 40 V

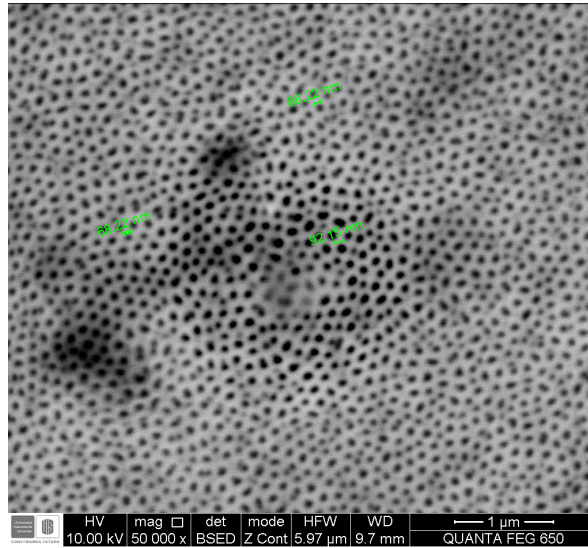


Figura 16: Espesor de membrana nanoporosa AAO sintetizada en ácido oxálico a 40 V

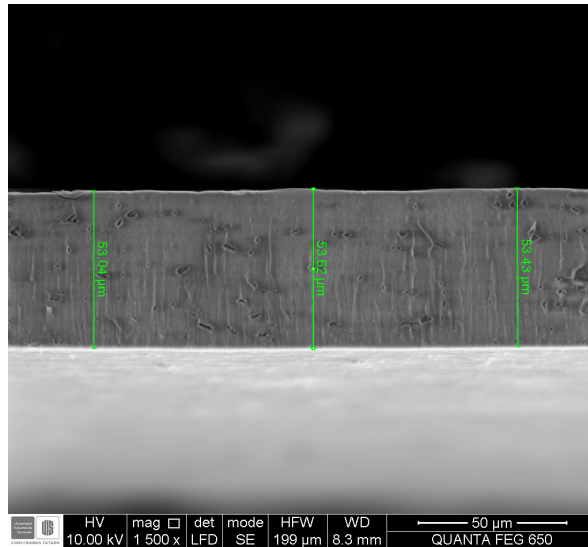
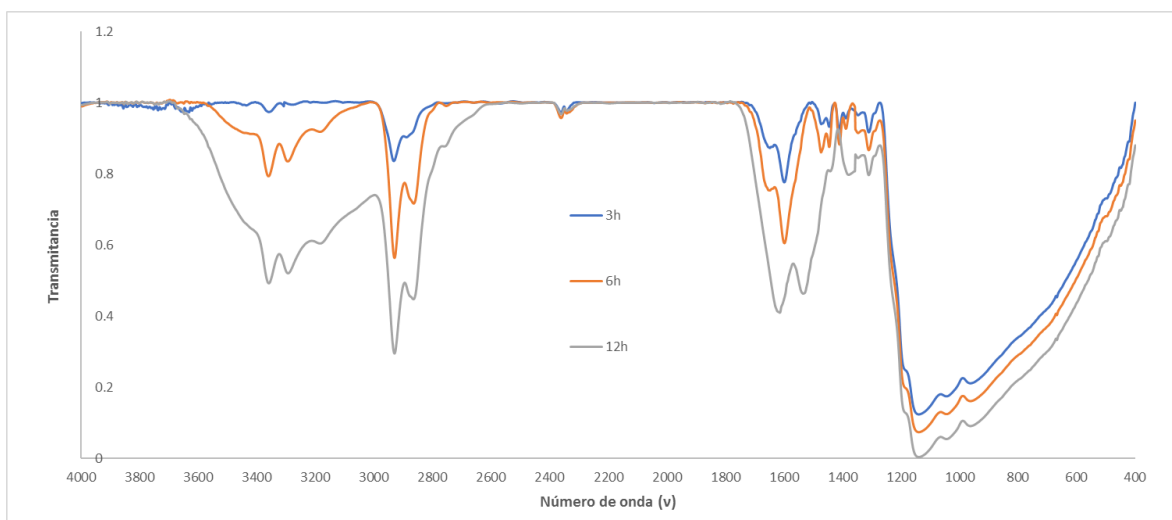


Tabla 2: Valores de diámetro de poro promedio, espesor y grado de porosidad para membranas nanoporosas AAO.

Electrolito de anodizado	Diámetro de poro	Espesor	Porosidad
Ácido Oxálico	76.20 ± 13.82	53.36 ± 0.29	24.02 %
Ácido Fosfórico	220.46 ± 16.33	28.56 ± 1.44	15.75 %

4.2.2. Espectroscopia infrarroja Se logró verificar los grupos funcionales presentes en el APTS sobre la membrana de alúmina figura 19. Flexión N-H, para aminas primaria; dos picos entre $3400-3250\text{ cm}^{-1}$. Doblamiento N-H (solo para aminas primarias) desde $1650-1580\text{ cm}^{-1}$, además de las bandas pertenecientes a los grupos metil y metileno de la cadena alifática en la región de $3000-2800\text{ cm}^{-1}$. Como se observa en la figura 19 tiempos prolongados de inmersión en APTS aumentan la cantidad del compuesto anclado sobre la superficie.

Figura 19: Espectro infrarrojo de APTS (3 - aminopropiltrimetoxisilano) anclado sobre membranas nanoporosas de alúmina

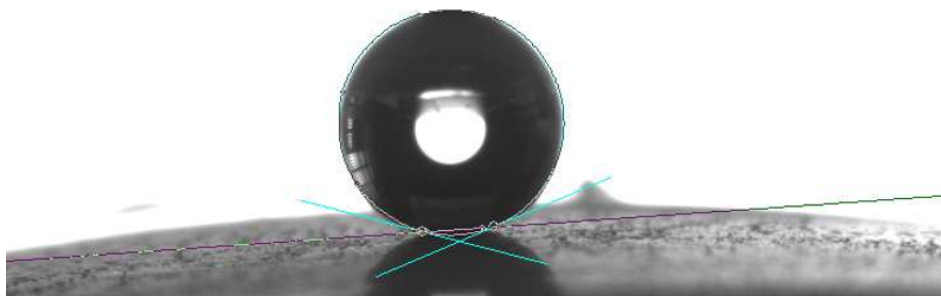


4.2.3. Ángulo de contacto Para determinar las características de humectabilidad se depositaron gotas de $1\mu\text{L}$ sobre la superficie de las membranas funcionalizadas.

Los valores de ángulo de contacto son superiores a 140° ⁸ demostrando que la superficie es altamente hidrofóbica. El carácter hidrofóbico de la membrana se debe a la apolaridad de la cadena de fluorocarbonos presentes en el ácido 2H,2H,3H,3H-perfluoroundecanoico anclado durante la segunda etapa de la modificación. La humectabilidad de la membranas no se ve alterada por los diferentes tiempos de aminación.

Figura 20: Ángulo de contacto sobre membrana funcionalizada con 3 horas de aminación

CA left: 161.5°
CA right: 161.5°



⁸Karaman, M. E.; Antelmi, D. A. y Pashley, R. M. «The production of stable hydrophobic surfaces by the adsorption of hydrocarbon and fluorocarbon carboxylic acids onto alumina substrates». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 182.1-3 (2001), págs. 285-298.

Figura 21: Ángulo de contacto sobre membrana funcionalizada con 6 horas de aminación

CA left: 153.2°
CA right: 153.2°

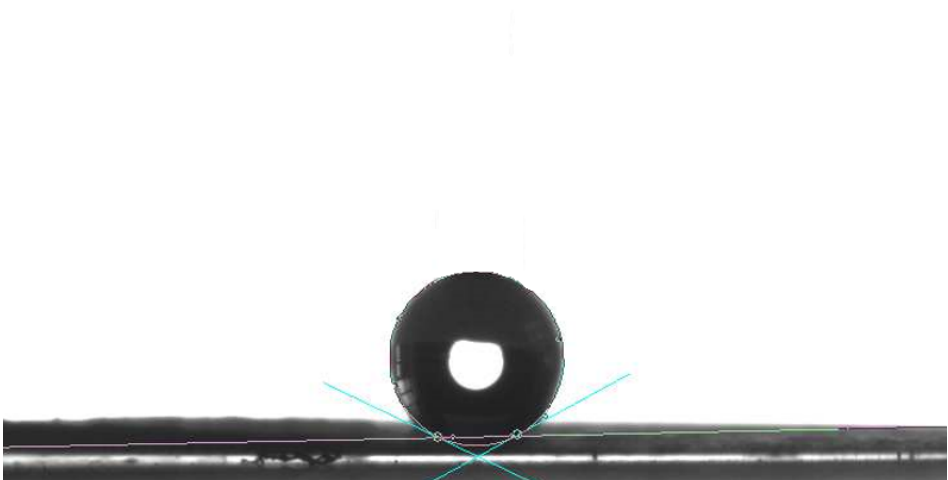
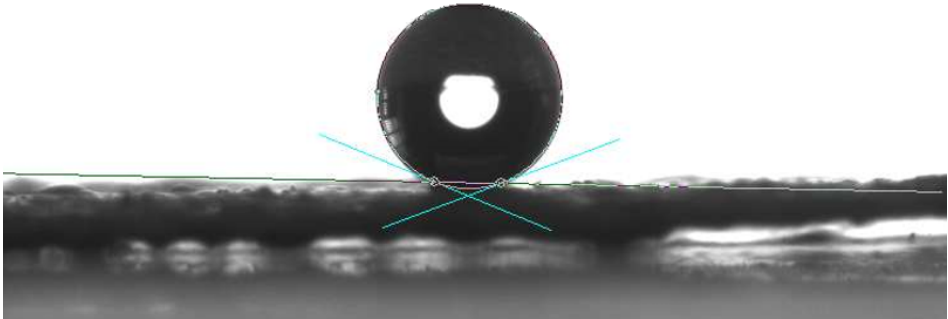


Figura 22: Ángulo de contacto sobre membrana funcionalizada con 12 horas de aminación

CA left: 158.6°
CA right: 158.6°



4.2.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica Para obtener los espectros de impedancia se aplicó un potencial sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencias de 1×10^{-1} a 1×10^6 Hz. Se obtuvieron diferentes valores de resistencia al funcionalizar la superficie de las membranas AAO con tiempos de aminación de 3, 6 y 12 horas. En la Figura 23 y 24 se observa los espectros de impedancia para las membranas AAO con diámetro de poro promedio de 75 nm y 220 nm, respectivamente. En ambas gráficas es evidente la disminución de la resistencia al aumentar el tiempo de aminación. La resistencia asociada a cada membrana se observa en la tabla 3.

Figura 23: Diagrama de Bode - Membrana sintetizada en ácido oxálico funcionalizada como intercambiador iónico.

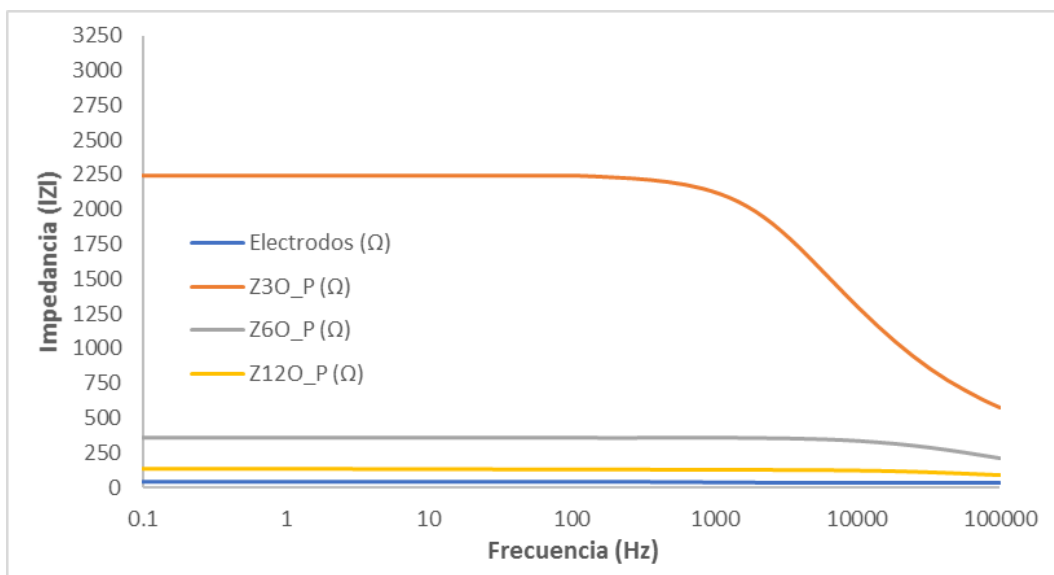


Figura 24: Diagrama de Bode - Membrana sintetizada en ácido fosfórico funcionalizada como intercambiador iónico.

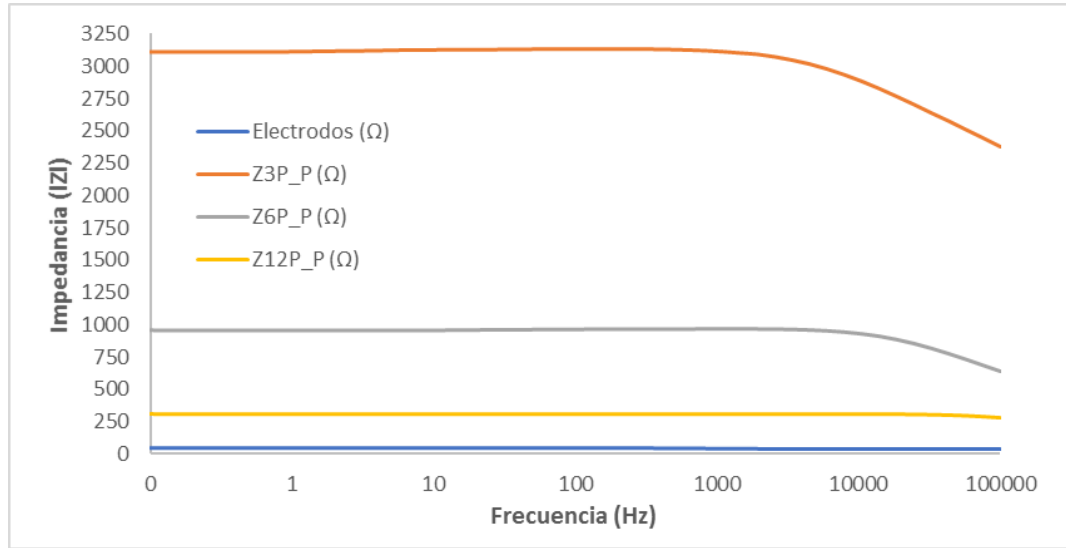


Tabla 3: Resistencias obtenidas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica

Diámetro de poro	3 horas	6 horas	12 horas
Ácido Oxálico - 75 nm	2197.14 ± 552.60	315.18 ± 35.29	94.65 ± 12.03
Ácido Fosfórico - 220 nm	3063.54 ± 90.06	912.10 ± 104.04	259.31 ± 20.28

Finalmente, las figuras 25 y 26 muestran la conductividad de la membrana en función del tiempo de aminación. Valores calculados usando los datos de impedancia obtenidos en el menor valor de frecuencia (0.1 Hz), el espesor y el área expuesta de la membrana.

$$\sigma = l/RA$$

donde **l** es el espesor de la membrana, **R** la resistencia obtenida del análisis de EIS y **A** el área expuesta de la membrana.

Figura 25: Conductividad de membrana funcionalizada - Diámetro de poro de 75 nm

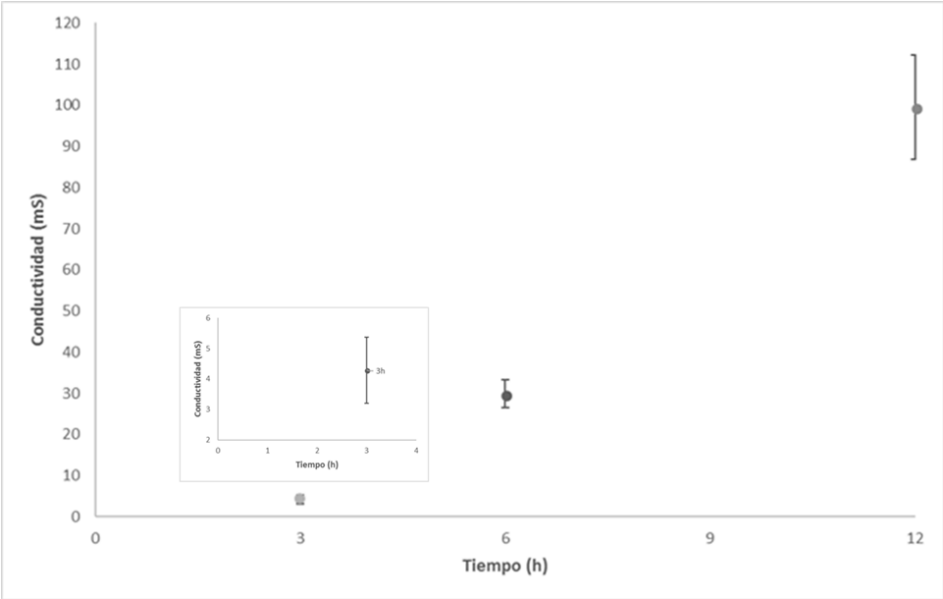
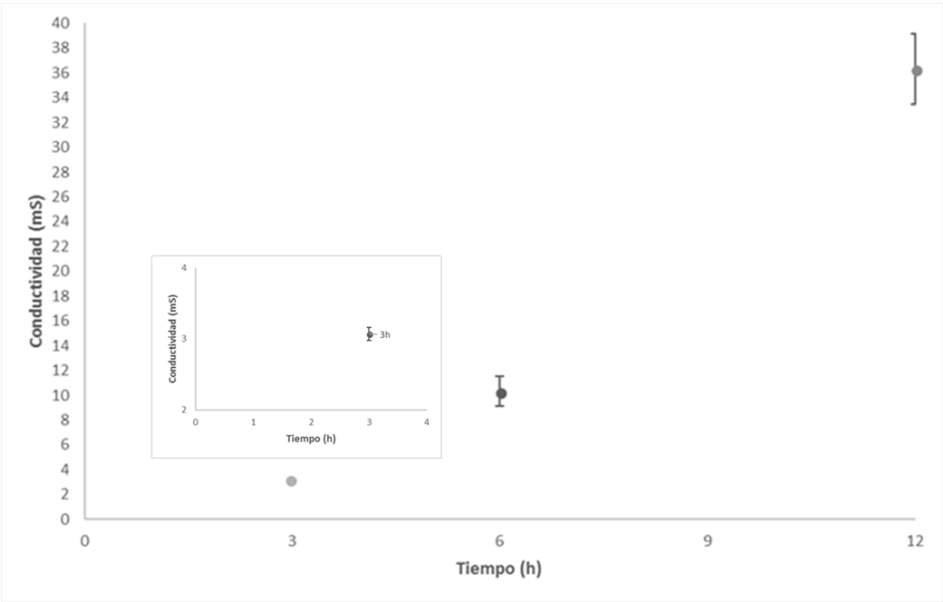


Figura 26: Conductividad de membrana funcionalizada - Diámetro de poro de 220 nm



5. CONCLUSIONES

Se lograron fabricar membranas nanoporosas de alúmina de diámetros de poro promedio de 75 nm y 220 nm, con espesores entre 30 a 50 μm . Fue posible variar las propiedades de humectabilidad y conductividad iónica inherentes del óxido realizando una modificación química de su superficie.

Se demostró que existe una relación directamente proporcional entre la cantidad de APTS (3 - aminopropiltrimetoxisilano) y la conductividad final del soporte funcionalizado. La conductividad de la membrana con diámetro de poro de 75 nm, aumento de 4.28 mS/cm hasta 98.72 mS/cm al incrementar el tiempo de aminación de 3 a 12 horas. Para el soporte con diámetro de poro de 220 nm, el aumento de conductividad fue de 3.09 mS/cm hasta 36.02 mS/cm para un mismo intervalo de tiempo de 3 a 12 horas.

Membranas con mayor porcentaje de porosidad permiten anclar mayor cantidad de APTS, provocando un aumento sustancial sobre la conductividad. Estos parámetros deben ser tenidos en cuenta durante el diseño de futuros intercambiadores iónicos.

6. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio sobre el mecanismo de transporte de carga a través de la estructura del APTS, con el fin de dirigir la investigación hacia el desarrollo y optimización de las membranas de intercambio iónico.

Evaluar la modificación superficial sobre otros soportes, por ejemplo: policarbonato y/o Tereftalato de polietileno.

Optimizar el proceso de anodización de aluminio para obtener membranas nanoporosas de alúmina en menor tiempo pero manteniendo las propiedades de mecánicas actuales.

BIBLIOGRAFÍA

BARON-WIECHEĆ, A.; BURKE, M. G.; HASHIMOTO, T.; LIU, H.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H.; GANEM, J. J. y VICKRIDGE, I. C. «Tracer study of pore initiation in anodic alumina formed in phosphoric acid». En: *Electrochimica Acta* 113 (2013), págs. 302-312.

ÇAPRAZ, Ömer Özgür; SHROTRIYA, Pranav; SKELDON, Peter; THOMPSON, George E. y HEBERT, Kurt R. «Role of oxide stress in the initial growth of self-organized porous aluminum oxide». En: *Electrochimica Acta* 167 (2015), págs. 404-411.

CHEN, Dian; ZHAO, Wei y RUSSELL, Thomas P. «P3HT nanopillars for organic photovoltaic devices nanoimprinted by AAO templates». En: *ACS Nano* 6.2 (2012), págs. 1479-1485.

CHEN, Jianwen; YAO, Manwen; XIAO, Ruihua; YANG, Pengfei; HU, Baofu y YAO, Xi. «The application of the barrier-type anodic oxidation method to thickness testing of aluminum films». En: *Review of Scientific Instruments* 85.9 (2014), pág. 094101.

DAVIS, J. B. y YARBROUGH, H. F. «Preliminary Experiments on a Microbial Fuel Cell». En: *Science* 137.3530 (1962), págs. 615-616.

DIGGLE, J. W.; DOWNIE, T. C. y GOULDING, C. W. «Anodic oxide films on aluminum». En: *Chemical Reviews* 69.3 (1969), págs. 365-405.

GAO, Lichao y MCCARTHY, Thomas J. «A Perfectly Hydrophobic Surface ($\theta_A / \theta_R = 180^\circ / 180^\circ$)». En: *Journal of the American Chemical Society* 128.28 (2006), págs. 9052-9053.

HEBERT, Kurt R.; ALBU, Sergiu P.; PARAMASIVAM, Indhumati y SCHMUKI, Patrik. «Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films». En: *Nature Materials* 11.2 (2012), págs. 162-166.

KANG, Sung Min; YOU, Inseong; CHO, Woo Kyung; SHON, Hyun Kyong; LEE, Tae Geol; CHOI, Insung S.; KARP, Jeffery M. y LEE, Haeshin. «One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating». En: *Angewandte Chemie - International Edition* 49.49 (2010), págs. 9401-9404.

KARAMAN, M. E.; ANTELM, D. A. y PASHLEY, R. M. «The production of stable hydrophobic surfaces by the adsorption of hydrocarbon and fluorocarbon carboxylic acids onto alumina substrates». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 182.1-3 (2001), págs. 285-298.

KELLER, Fred; HUNTER, M. S. y ROBINSON, D. L. «Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum». En: *Journal of The Electrochemical Society* 100.9 (1953), pág. 411.

LE COZ, F.; ARURAU, L.; FONTORBES, S.; VILAR, V.; DATAS, L. y WINTER-TON, P. «Chemical composition and structural changes of porous templates obtained by anodising aluminium in phosphoric acid electrolyte». En: *Surface and Interface Analysis* 42.4 (2010), págs. 227-233.

LEE, Kah Peng. «Fabrication and Applications of Nanoporous Alumina Membranes». En: (2013).

LEE, W.; NIELSCH, K. y GÖSELE, U. «Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization». En: *Nanotechnology* 18.47 (2007).

LI, A. P.; MÜLLER, F.; BIMER, A.; NIELSCH, K. y GÖSELE, U. «Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina». En: *Journal of Applied Physics* 84.11 (1998), págs. 6023-6026.

LI, An Ping; MÜLLER, Frank; BIRNER, Albert; NIELSCH, Kornelius y GÖSELE, Ulrich. «Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina». En: *Advanced Materials* 11.6 (1999), págs. 483-487.

LI, Feiyue; ZHANG, Lan y METZGER, Rm. «On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide». En: *Chemistry of materials* 10.9 (1998), págs. 2470-2480.

LI, Yi y col. «A new self-ordering regime for fast production of long-range ordered porous anodic aluminum oxide films». En: *Electrochimica Acta* 178 (2015), págs. 11-17.

LIN, Yuanjing; LIN, Qingfeng; LIU, Xue; GAO, Yuan; HE, Jin; WANG, Wenli y FAN, Zhiyong. «A Highly Controllable Electrochemical Anodization Process to Fabricate Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes». En: *Nanoscale Research Letters* 10.1 (2015), págs. 1-8.

LIU, Hong y LOGAN, B E. «Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane». En: *Environmental science & technology* 38.14 (2004), págs. 4040-4046.

MA, Minglin e HILL, Randal M. «Superhydrophobic surfaces». En: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 11.4 (2006), págs. 193-202.

MARTINES, Elena; SEUNARINE, Kris; MORGAN, Hywel; GADEGAARD, Nikolaj; WILKINSON, Chris D.W. y RIEHLE, Mathis O. «Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns». En: *Nano Letters* 5.10 (2005), págs. 2097-2103.

MASUDA, H. y FUKUDA, K. «Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina». En: *Science* 268.5216 (1995), págs. 1466-1468.

MASUDA, Hideki. «Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution». En: *Journal of The Electrochemical Society* 144.5 (1997), pág. L127.

MASUDA, Hideki y FUKUDA, Kenji. «Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina». En: *Science* 268.5216 (1995), págs. 1466-1468.

MASUDA, Hideki; YADA, Kouichi y OSAKA, Atsushi. «Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution». En: *Japanese Journal of Applied Physics c* 37.11 (1998), pág. L1340.

— «Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution». En: *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* 37.11 PART A (1998), págs. 9-12.

MASUDA, Tatsuya; ASOH, Hidetaka; HARAGUCHI, Satoshi y ONO, Sachiko. «Fabrication and characterization of single phase α -alumina membranes with tunable pore diameters». En: *Materials* 8.3 (2015), págs. 1350-1368.

MATHEW, Nisha. «A Short Review on Aluminum Anodizing : An Eco- Friendly Metal Finishing Process». En: 02.06 (2016), págs. 5-9.

MD JANI, Abdul Mutalib; LOSIC, Dusan y VOELCKER, Nicolas H. «Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications». En: *Progress in Materials Science* 58.5 (2013), págs. 636-704.

MOZALEV, A.; MAGAINO, S. e IMAI, H. «The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries». En: *Electrochimica Acta* 46.18 (2001), págs. 2825-2834.

ONO, Sachiko; SAITO, Makiko y ASOH, Hidetaka. «Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes». En: *Electrochimica Acta* 51.5 (2005), págs. 827-833.

PARKHUTIK, V. P. y SHERSHULSKY, V. I. «Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 25.8 (1992), págs. 1258-1263.

PROENCA, M. P.; SOUSA, C. T.; LEITAO, D. C.; VENTURA, J.; SOUSA, J. B. y ARAUJO, J. P. «Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization». En: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354.47-51 (2008), págs. 5238-5240.

ROMERO, V.; VEGA, V.; GARCÍA, J.; PRIDA, V. M.; HERNANDO, B. y BENAVENTE, J. «Ionic transport across tailored nanoporous anodic alumina membranes». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 376.1 (2012), págs. 40-46.

SU, Shui Hsiang; LI, Chi Shing; ZHANG, Fang Bin y YOKOYAMA, Meiso. «Characterization of anodic aluminium oxide pores fabricated on aluminium templates». En: *Superlattices and Microstructures* 44.4-5 (2008), págs. 514-519.

TAMURA, Hiroki; MITA, Kenya; TANAKA, Akio e ITO, Makoto. «Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 243.1 (2001), págs. 202-207.

VLASSIOUK, Ivan; RIOS, Fabian; VAIL, Sean A.; GUST, Devens y SMIRNOV, Sergei. «Electrical conductance of hydrophobic membranes or what happens below the surface». En: *Langmuir* 23.14 (2007), págs. 7784-7792.

WANG, Xin y HAN, Gao Rong. «Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template». En: *Microelectronic Engineering* 66.1-4 (2003), págs. 166-170.

ZARASKA, L.; SULKA, G. D. y JASKUA, M. «Properties of nanostructures obtained by anodization of aluminum in phosphoric acid at moderate potentials». En: *Journal of Physics: Conference Series* 146 (2009).