

# Cerámicas nanoestructuradas de óxido anódico de aluminio. Diseño de célula electroquímica, cinética de crecimiento y caracterización

E. RAYÓN ENCINAS, C. FERRER GIMÉNEZ

Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia. Camí de Vera s/n. Valencia E-46022

Se presenta un diseño de célula electroquímica para formar cerámicas nanoporosas de óxido anódico de aluminio,  $Al_2O_3$ , en obleas circulares de 10 cm de diámetro. Las cinéticas electroquímicas revelaron cuatro etapas en el crecimiento de las membranas mientras que la influencia de los factores de anodización fueron estudiados. Las imágenes por microscopía SEM y AFM mostraron que las cerámicas obtenidas bajo anodización en ácido  $(COOH)_2$  0.3M y en ácido  $H_3PO_4$  diluido al 10% presentaron una morfología nanoporosa con diámetros de poro,  $D_p=45$  nm para el oxálico y un  $D_p=240$  nm para el fosfórico.

*Palabras clave: porosidad, laminas delgadas, membranas, alúmina anódica, estructuras ordenadas*

**Ceramics of anodic aluminium oxide nanostructured. Electrochemical cell design, growth mechanism and characterization**

An electrochemical cell design has been presented to grow anodic aluminium oxide,  $Al_2O_3$ , with nanoporous structures in a 10 cm diameter wafers. The electrochemical kinetics showed four steps of growth. The membranes growth submerged in 0.3 M  $(COOH)_2$  acid and in  $H_3PO_4$  acid. The electrochemical anodization revealed a nanoporous morphology. Pores diameters,  $D_p = 45$  nm in oxalic acid and  $D_p=240$  nm in phosphoric acid were obtained.

*Keywords: porosity, thin films, membranes, anodic alumina, self-ordering*

## 1. INTRODUCCIÓN

La alúmina se ha utilizado desde hace muchas décadas como protección del aluminio en elementos decorativos al ser una capa pasivadora muy eficaz. Uno de los métodos existentes para formar la película cerámica es mediante la oxidación anódica del aluminio en una célula electroquímica. O'Sullivan (1) descubrió que anodizando el aluminio en ácido sulfúrico a bajas temperaturas y potenciales constantes se creaba una capa nanoporosa de  $Al_2O_3$  sobre el metal. Más tarde, Mashuda (2) demostró que anodizando el metal en ácido oxálico,  $(COOH)_2$  o fosfórico,  $H_3PO_4$ , a determinados potenciales y bajas temperaturas los nanoporos aparecían empaquetados en celdillas hexagonales. De este modo, según el ácido y el potencial de anodización aplicado se obtienen diferentes diámetros de poro,  $D_p$  (3).

Los  $D_p$  obtenidos en procesos de ordenamiento espontáneo suelen ser de 5 a 15 nm cuando la anodización se lleva a cabo en  $H_2SO_4$  0.3M a 25V, de 30 a 50 nm si se utiliza  $(COOH)_2$  0.3M a 40V y de 150 a 200 nm si es  $H_3PO_4$  1M a 160V. Las distancias entre poros,  $D_{int}$ , para las condiciones anteriores, suelen ser de: 60, 100 y 500 nm respectivamente. Además, se demostró que para empaquetamientos hexagonales perfectos la porosidad resultante debía de ser del 10% (4,5). Esta idoneidad es más sencilla de conseguir cuanto menor es el potencial de anodización. De este modo, el empaquetamiento hexagonal

espontáneo es más fácil obtenerlo al anodizar el aluminio en ácido sulfúrico a 25 V que en ácidos como el fosfórico donde se requiere, de al menos 140V. Esto se debe a que mayores potenciales y áreas de anodizado requieren de una mayor densidad de corriente que aumenta la temperatura de la muestra por efecto Joule y los ratios de crecimiento del óxido.

La capa porosa se forma por las tensiones mecánicas producidas durante el crecimiento de la capa de óxido que crece en volumen con respecto al metal primitivo y por la localización de reacciones de disolución parcial en el centro del poro (6). Se calcula que el ordenamiento hexagonal se produce cuando al factor de expansión del óxido con respecto al metal mantiene durante todo el anodizado un valor de 1.4 (7). Los factores más sensibles a la hora de controlar la anodización son: el potencial anódico, la temperatura de electrolito, la agitación del baño y la concentración del ácido.

Las membranas porosas de óxido anódico de aluminio están siendo utilizadas actualmente como: sensores, biofiltros, soportes de almacenamiento de datos de alta densidad, dispositivos fotónicos, cabezales ink-jet, electrodos miniaturizados, condensadores, baterías, etc. Recientemente se ha demostrado su aplicación en el desarrollo de nanohilos y en células fotovoltaicas híbridas (8-10).

Para observar el efecto de formación de estas membranas, la anodización se lleva a cabo en pequeñas piezas de aluminio de alta pureza con corrientes constantes de unos pocos miliamperios. De este modo el incremento de temperatura producido por el efecto Joule es muy bajo. Para ciertas aplicaciones, como las fotovoltaicas, es necesario obtener membranas con mayores dimensiones. Se requiere entonces de un diseño de célula de anodizado para las dimensiones requeridas en este tipo de aplicaciones.

En este estudio se ha propuesto un diseño de célula electroquímica capaz de anodizar piezas de aluminio de 10 cm de diámetro a bajas temperaturas. Se ha obtenido y analizado la cinética de crecimiento así como el efecto de las condiciones de anodizado. Las membranas obtenidas se han separado del aluminio y se han caracterizado mediante microscopía de barrido electrónico SEM y microscopía de fuerza atómica AFM.

## 2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

### 2.1. Célula electroquímica

Los parámetros más importantes a tener en cuenta para anodizar aluminio y obtener de forma espontánea cerámicas nanoporosas con empaquetamiento hexagonal son: (i) la temperatura del aluminio y del electrolito, que debe de ser de entre 1°C y 3°C (11). La variación de la temperatura durante el anodizado debe ser lo más pequeña posible, preferentemente menor de  $\pm 0.1^\circ$ . (ii) La agitación, que cumple con dos funciones: (iia) por un lado disipa el calor generado en la superficie del metal hacia el electrolito, refrigerando la muestra. (iib) La agitación también sirve para regenerar el electrolito en el interior de los canales porosos (12). (iii) El potencial de anodización, que influye en el tamaño de poro (13), siendo el poro mayor, cuanto mayor es el potencial aplicado. Finalmente (iv) el estado del metal a anodizar. Debe de presentar una superficie lisa, normalmente obtenida mediante un electropulido (14), con un tamaño de grano lo más grande posible y libre de tensiones mecánicas.

Para cumplir con estos requisitos se diseñó una célula de anodización capaz de producir membranas de 10 cm de diámetro. La figura 1a, muestra el esquema de la célula utilizada. Un vaso cilíndrico de teflón (fig.1a-1), contiene al electrolito. Fue recubierto con una espuma de poliestireno para aislar térmicamente al baño (fig.1a-2). Una tapa del mismo material se enrosca por la parte inferior del vaso (fig.1a-4) manteniendo entre ambos un disco de cobre que hace las veces de ánodo al quedar expuesto al electrolito (fig.1a-3). La tapa fue mecanizada abriendo una ventana en su superficie inferior que dejó al descubierto al cobre por la parte exterior de la célula, realizando por este lado la conexión eléctrica y la conexión con el sistema de refrigeración. Sobre la cara del disco de cobre que quedó mirando hacia el interior del vaso se instaló la lámina de aluminio. De este modo, una cara del aluminio estuvo en contacto directo con el electrolito y la otra con el ánodo de cobre. Sobre el aluminio se instaló una goma toroidal de silicona para evitar que el electrolito escapase hacia el ánodo. Una célula Peltier de 24 V (fig.1a-5) se unió a la cara exterior del disco de cobre. La célula Peltier tiene la particularidad de enfriar en una de sus caras al aplicarle un voltaje, mientras que en la cara opuesta se disipa el calor. La

cara fría de la célula Peltier fue la que se puso en contacto con el ánodo, mientras la cara caliente se puso en contacto con un bloque refrigerado por agua (fig.1a-6) para disipar el calor y mantener la temperatura constante.

La figura 1b muestra un esquema de todo el sistema. El baño fue constantemente agitado mediante un motor d.c. (fig.1b-1) al que se le instaló una varilla de teflón con forma de hélice. La temperatura del baño se adquirió mediante un termopar conectado a un controlador de temperatura programable de tipo PID (fig.1b-2) que a su vez hacía de fuente de alimentación para la célula Peltier. Una segunda fuente de alimentación aplicó el potencial de anodización y una barra de platino de 30cm<sup>2</sup> hizo las funciones de electrodo auxiliar. Las cinéticas de corriente electroquímicas se obtuvieron mediante un multímetro Agilent 8846A conectado a un ordenador mediante un puerto RS-232 (fig.1b-3).

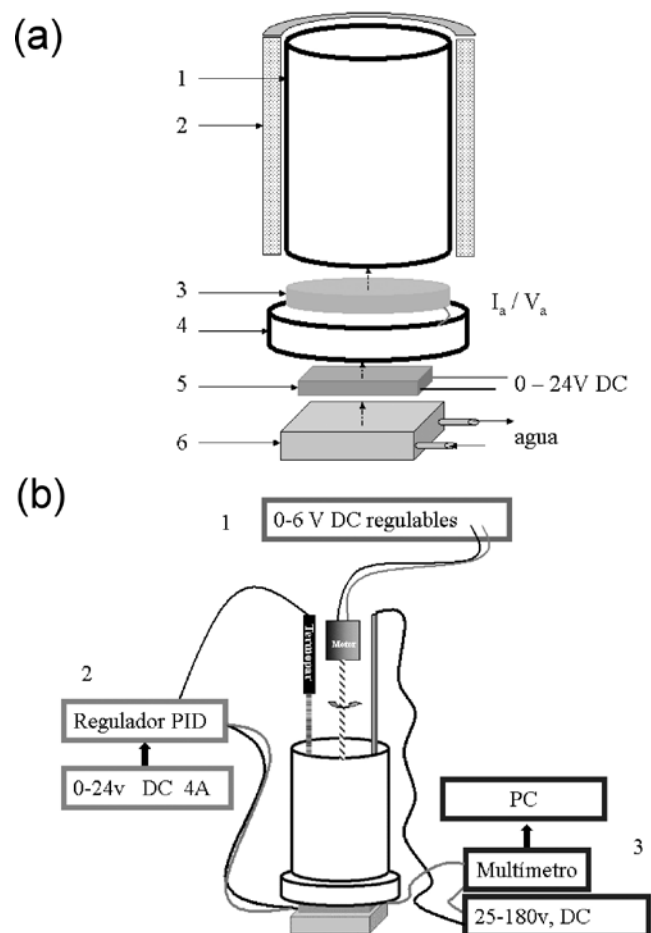


Figura 1. (A) Esquema de la célula para anodizar aluminio. (1) Vaso de teflón (2), espuma de poliestireno (3), ánodo de cobre (4), tapa rosada de teflón (5), célula peltier de 24V (6), sistema radiador refrigerado por agua. (B) Esquema de conexión con: (1) motor de agitación, (2) regulador de temperatura PID, (3) multímetro con conexión al puerto RS-232 de un ordenador y fuente de polarización anódica.

## 2.2. Condiciones de anodización

Una lámina de aluminio del 99.5% de pureza de la casa GoodFellow fue utilizada como metal a anodizar. Se realizó un pulido mecánico con diferentes pastas de diamante hasta alcanzar un pulido con polvo de alúmina de 0,025  $\mu\text{m}$ . Se desengrasó con acetona y se lavó posteriormente con etanol y agua destilada. Se realizó un tratamiento térmico de recocido a 450  $^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas en un atmósfera de nitrógeno 5.0 para reducir la acritud y aumentar el tamaño de grano. Posteriormente se realizó un electropulido en una mezcla de perclórico-etanol en la proporción 25:75 a una temperatura de 15 $^{\circ}\text{C}$  y con una densidad de corriente de 300  $\text{mAcm}^{-2}$  durante 20 segundos con agitación fuerte. La muestra fue lavada en agua destilada tibia.

La anodización se llevó a cabo en dos ácidos diferentes: (i) en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.5M con 160V a 1 $^{\circ}\text{C}$  durante 3 días y (ii) en  $(\text{COOH})_2$  0,3M con 40V a 1 $^{\circ}\text{C}$  durante 4 días. Previo a esta anodización, se realizó una primera anodización de 2 horas en todas las muestras. Después de esta primera anodización la alúmina fue disuelta en ácido fosfórico al 10% en peso a 60 $^{\circ}\text{C}$ . La primera anodización se realizó para generar una textura en el aluminio que ayuda al ordenamiento hexagonal en la segunda anodización. La desviación de temperatura obtenida durante las anodizaciones fue de  $\pm 0.1^{\circ}$  a una temperatura de 1  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2.3. Caracterización

La morfología de las muestras fueron caracterizadas mediante un microscopio de barrido electrónico, SEM JEOL 6300 y un microscopio de fuerza atómica AFM de National Instrument Nanoscop II en modo taping.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras electropulidas mostraron un aspecto de espejo brillante. La anodización se llevó a cabo sobre esta superficie según las condiciones descritas y la célula electroquímica diseñada. Los resultados de la anodización en  $(\text{COOH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  fueron comparados.

### 3.1. Cinéticas de crecimiento

La figura 2A muestra los 1000 primeros segundos de la cinética electroquímica obtenida de la anodización en  $(\text{COOH})_2$  0.3M a 1 $^{\circ}\text{C}$  y 40V. Se observaron distintas curvas en la cinética que corresponden a varias etapas de crecimiento. Estas etapas están bien referenciadas (15,16) y se distinguen en: (I) bajada brusca y lineal de la corriente que corresponde al crecimiento de la capa de óxido amorfo. El aumento del grosor de la capa de óxido aumenta la resistencia eléctrica del electrodo (17) y por lo tanto disminuye la corriente. Posteriormente la corriente se restablece (II), comportamiento justificado por la aparición de microgrietas en el óxido y por la deformación del aluminio, aumentando el área efectiva del electrodo (18). La corriente disminuye muy lentamente (III), momento en que las nanocolumnas compiten por el crecimiento formándose y destruyéndose poros sobre la capa amorfa. Finalmente, la corriente se mantiene estable (IV) con una ligera pendiente descendente (apreciable en largas anodizaciones) donde los canales porosos crecen paralelos según la normal a la superficie del metal.

Para estudiar el efecto de la agitación sobre la cinética se realizó un sencillo experimento basado en conectar y desconectar consecutivamente la agitación. La figura 2B

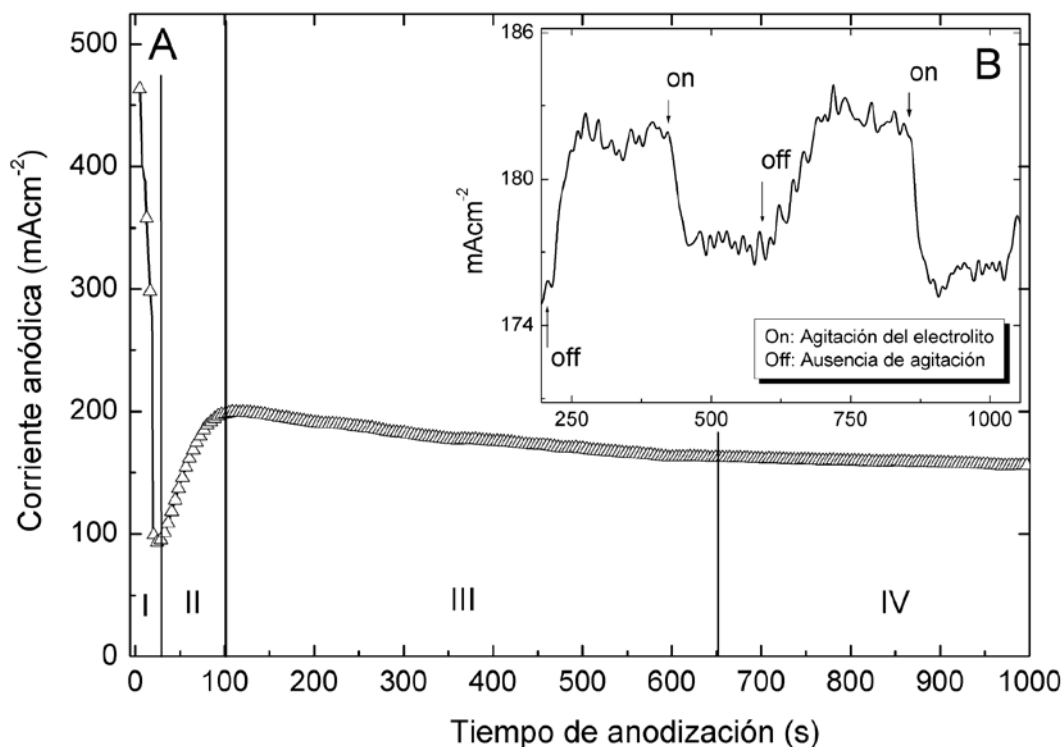


Figura 2. (A) Cinética electroquímica de crecimiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $(\text{COOH})_2$  0.3M a 1 $^{\circ}\text{C}$ . Los números muestran las etapas de la anodización. (B) Cinética electroquímica cuando la agitación es desconectada (off) y de nuevo restablecida (on).

muestra la cinética electroquímica cuando la agitación del baño fue desconectada (off) y de nuevo restablecida (on). Al desconectar la agitación la corriente anódica aumentó debido al calentamiento de la superficie del electrodo. Por otro lado al restablecer la agitación la muestra se refrigeró y disminuyó la corriente. Al efecto de la temperatura se superpone otro debido a la difusión por la concentración de  $Al^{3+}$  y del hidrógeno en la base del poro. Cuando el agitador se desconecta, los  $Al^{3+}$  no se eliminan de la interfase óxido-electrolito. A medida que el poro presenta mayor longitud, la concentración en el fondo de poro de  $Al^{3+}$  aumenta y si no hay agitación, ésta satura hasta la superficie o boca de los poros. Este efecto se pudo comprobar para tiempos de anodización mayores donde el cambio de corriente fue más acusado al conectar/desconectar el agitador. En estos casos la pendiente de corriente se restablecía a valores iniciales rápidamente al volver a conectar el agitador debido a que el electrolito se renovó instantáneamente en la superficie del poro mejorando la difusión.

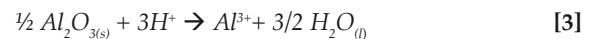
El hidrógeno juega un papel decisivo tanto en la formación como en la disolución selectiva de los poros. Al anodizar el aluminio, los iones  $Al^{3+}$  atraviesan la interfase metal-óxido y salen al electrolito. Además la descomposición de agua en el cátodo forma hidrógeno y oxígeno según la reacción:



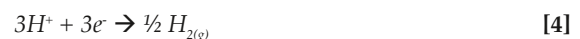
Los iones  $O^{2-}$  migran hacia el ánodo por el campo eléctrico desde la interfase electrolito-óxido a través del óxido hasta la interfase óxido-metal donde se forma el  $Al_2O_3$ . En la formación de la capa de óxido amorfo los protones de hidrógeno generados por la descomposición del agua son neutralizados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



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



Se ha determinado que sobre el 30% de la corriente producida se genera para disolver la muestra, mientras que alrededor del 70% de la corriente produce el óxido sólido, estableciéndose un equilibrio de formación-disolución. Los protones de hidrógeno pueden también migrar hacia el cátodo abandonando la célula como  $H_2$  gas, completando el circuito del modo:



### 3.2. Morfología de membrana anodizada en oxálico 0.1 M a 1°C

La segunda anodización en  $(COOH)_2$  0.3M a 1°C fue mantenida durante 4 días. El aluminio anodizado fue entonces sumergido en agua destilada tibia y secado al aire. El grosor medio de la película cerámica fue de 36  $\mu m$ , lo que supuso un ratio de crecimiento de 9  $\mu m$ /día. El grosor de la membrana fue medido sobre el aluminio en varias zonas de un corte transversal. La homogeneidad de la membrana fue elevada y el espesor se mostró constante en todo el área de la cerámica, excepto en la periferia. En forma de anillo de 4 mm de ancho, en la periferia de la capa de óxido (zona que estuvo en contacto con el vaso de teflón), la membrana mostró un mayor grosor y un claro desordenamiento del empaquetamiento poroso. Este efecto fue debido a la mayor concentración de corriente que siempre existe en las interfaces de varios estados. Por otro lado, la cerámica se mantuvo fuertemente adherida al metal. Para separar el óxido del aluminio, el metal fue disuelto en  $HgCl_2$  en solución acuosa saturada. Una vez el aluminio fue disuelto, la membrana cerámica fue sumergida en agua destilada tibia y posteriormente secada al aire.

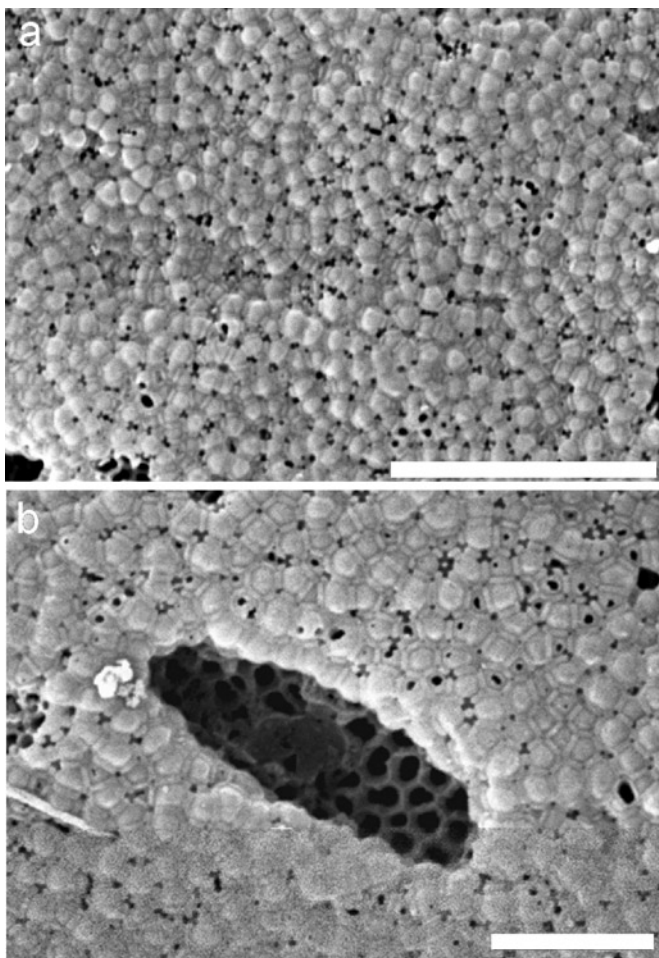


Figura 3. Imagen SEM de (a) cerámica anódica  $Al_2O_3$  adquirida desde la cara que estuvo en contacto con el aluminio durante la anodización en  $(COOH)_2$ . La barra de escala corresponde a 5  $\mu m$ . (b) Detalle de la misma muestra donde se levantó la capa amorfa dejando ver los canales porosos. La barra de escala corresponde a 1  $\mu m$ .

Una vez disuelto el aluminio, membranas cerámicas con un espesor menor de 36  $\mu\text{m}$  fueron difíciles de manejar debido a la fragilidad de la película, justificando de este modo las anodizaciones de varios días de duración.

La figura 3A es una imagen SEM de la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vista desde la cara que estaba en contacto con el aluminio durante la anodización. Se observó que los poros estaban tapados por una capa amorfa de alúmina en forma de lentes convexas. Esto coincide con el hecho de que durante los primeros instantes de la anodización el óxido crece en forma de capa barrera amorfa (18,19). La morfología convexa se debe a la textura que adquirió el aluminio por la expansión del óxido con respecto al metal y coincide con la base de cada poro. En la figura 3B se observó una zona donde la capa barrera fue desprendida dejando al descubierto la estructura porosa que queda por debajo. Para abrir los poros la membrana fue sumergida en una mezcla de ácido fosfórico al 10% en peso y ácido crómico al 5% en peso durante 30 minutos a 35°C. La membrana tuvo un aspecto más transparente y las imágenes SEM corroboraron que los canales porosos quedaron abiertos por ambas caras.

La figura 4a muestra la sección transversal de una membrana porosa cuando no se realizó un tratamiento previo de electropulido. La cara izquierda de la imagen es la que estuvo en contacto con el aluminio. Se observó que los canales no crecieron paralelos entre sí rompiendo la estructura ordenada. La figura 4b muestra una imagen SEM de la sección transversal de una membrana obtenida bajo las mismas condiciones pero con un aluminio electropulido. Se pudo observar como los canales porosos atravesaron paralelamente la membrana porosa. De este modo se determinó la importancia del pretratamiento de electropulido del metal a anodizar.

La Figura 5a muestra una imagen SEM de la superficie de la membrana una vez fueron abiertos los poros. La figura 6 es una imagen AFM de la misma muestra. Debido a la mejor resolución del AFM a los aumentos requeridos (del orden de 100.000 en el SEM), se utilizó esta técnica para adquirir el valor de las dimensiones, mientras que las imágenes SEM fueron utilizadas para obtener información de la morfología de la superficie. Las imágenes mostraron dominios de poros con empaquetamiento hexagonal. Cada poro estaba rodeado por otros seis en una rejilla de tipo panal de abejas con un  $D_p=45$

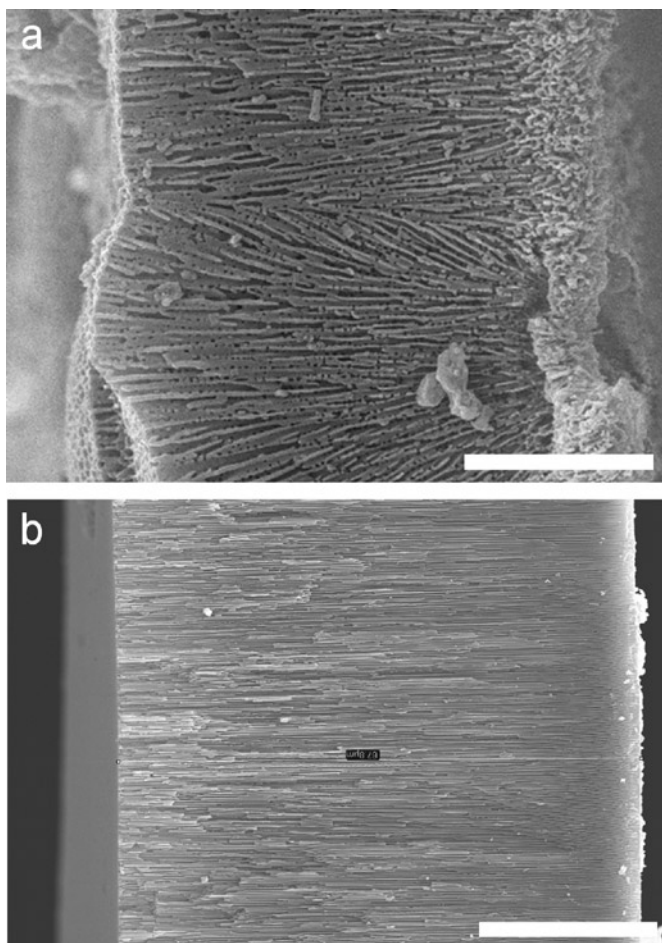


Figura 4. Imagen SEM de la sección tansversal de la membrana porosa. (a) El aluminio no fue electropulido y (b) el aluminio fue electropulido en perclórico-etanol. La barra corresponde a 5 $\mu\text{m}$  y 10 $\mu\text{m}$  en cada caso.

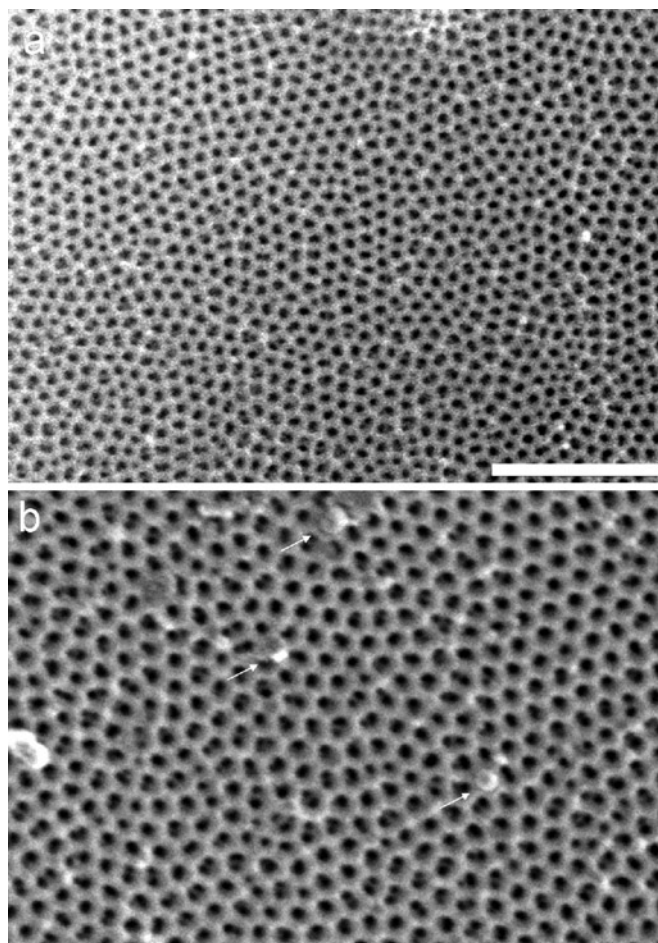


Figura 5. (a) Imagen SEM de la superficie de la membrana anodizada en  $(\text{COOH})_2$  durante 4 días a 1°C. La barra de escala corresponde a 1 $\mu\text{m}$ . (b) Imagen de la misma membrana a otros aumentos. Las flechas indican el lugar donde se observaron las impurezas. La barra corresponde a 500 nm.

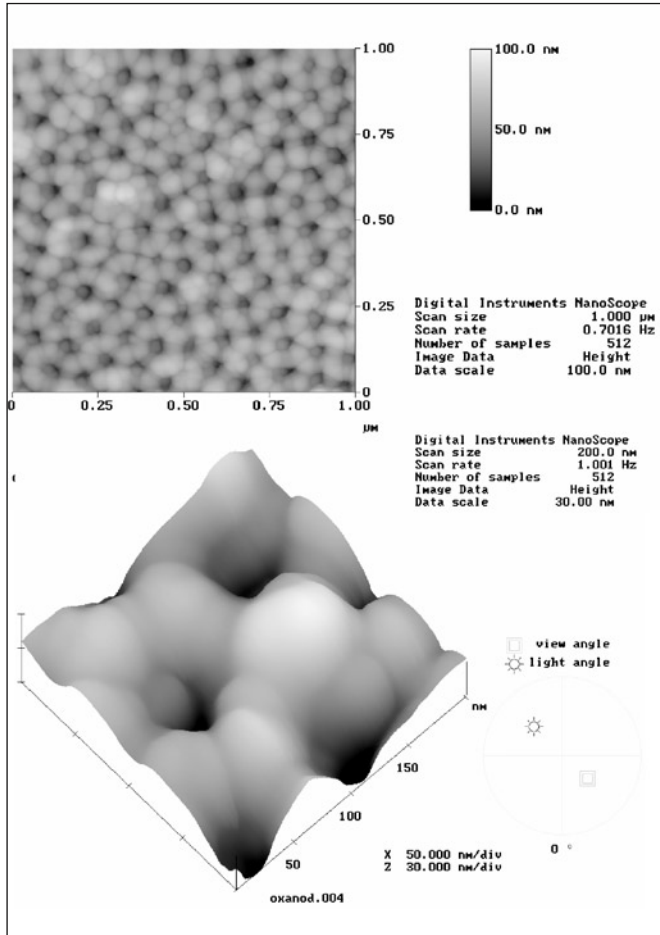


Figura 6. Imagen AFM de la superficie de la membrana anodizada en oxálico 0.3M a 1°C

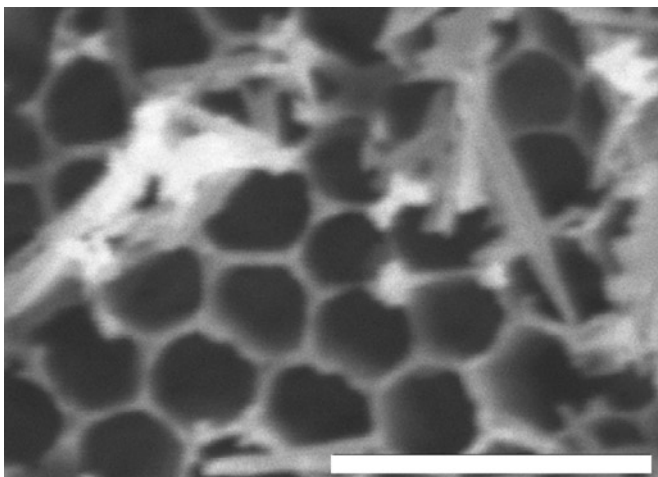


Figura 7. Imagen SEM de la superficie de la membrana porosa anodizada en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 1°C durante 4 días. La barra corresponde a 1  $\mu\text{m}$ .

nm. El grosor de las paredes que separan a cada poro fue de 65 nm y la  $D_{\text{int}}=115$  nm. La porosidad se determinó mediante la siguiente ecuación conocida para estructuras hexagonales:

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{r}{D_{\text{int}}} \right)^2 \quad [5]$$

La porosidad obtenida en membranas anodizadas en oxálico fue del 15%, valor muy cercano al esperado 10% de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal ideal (20). Algunos defectos fueron también observados en la estructura porosa. La figura 5b muestra la superficie de la membrana porosa con pequeñas impurezas que causaron el desorden y la deformación de los poros vecinos. Elementos contaminantes del aluminio que poseen un potencial de oxidación menor al potencial de anodización utilizado, como son: el K, Rb, Cs, Ca, Sr y el Ba se oxidan y pasan a formar parte del óxido poroso. Por otro lado, elementos con mayor potencial de oxidación al aplicado, no se oxidan y pasan a ocupar localizaciones concretas, como las mostradas en la figura 5b. De este modo, se requiere de una pureza del aluminio de al menos el 99.9% para evitar contaminaciones de este tipo. Otro efecto observado fue que el tamaño de los dominios hexagonales fue siempre menor al tamaño de grano del aluminio. Tanto el borde de grano del metal como el tiempo de anodización limitan el crecimiento de dominio hexagonal.

### 3.3 Morfología de membrana anodizada en fosfórico

El metal fue anodizado en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 1°C durante 3 días en dos etapas, según las condiciones descritas anteriormente. La curva de la cinética electroquímica mostró las mismas etapas que en el caso del ácido oxálico. Después de disolver el metal y abrir los poros, el aspecto de la membrana fue ópticamente más transparente que el conseguido en oxálico. Además, la membrana fue más frágil y quebradiza. Mediante imágenes SEM de la sección transversal se determinó un grosor de película de 45  $\mu\text{m}$ , (15  $\mu\text{m}$ /día de anodización). En este caso, la homogeneidad del grosor estuvo más comprometida que en el caso del oxálico en la periferia de la oblea. La mayor corriente de anodización provocó que se degradara un área en forma de anillo junto a la periferia de 6 mm de ancho. La figura 7 muestra la superficie SEM de la membrana anodizada en ácido fosfórico. El  $D_p$  fue de 240 nm, el grosor de la pared de 65 nm y la  $D_{\text{int}}=320$  nm. En este caso el valor de porosidad según la ecuación 5 aumentó hasta el 61 %. Esta elevada porosidad podría explicarse por la mayor tendencia a la disolución de la alúmina a elevados potenciales de anodizado. La elevada porosidad justificó que la membrana se comportara de forma más frágil y que fuera más transparente.

Con el fin de conseguir membranas con porosidades cercanas al 10% al anodizar en fosfórico, se anodizó el aluminio a un potencial menor (120 V) y a otro mayor (180 V). La Figura 8a muestra la imagen SEM de la superficie de la cerámica anodizada con 120V. La figura 8b corresponde a la muestra anodizada con 180V. Se pudo observar que para potenciales

menores a los 160 V la porosidad resultante no presentó ordenamiento hexagonal. Poros de distintas geometrías y tamaños fueron observados en toda la membrana. Por otro lado, la membrana obtenida con 180 V mostró una morfología macroporosa en forma de cuencos.

Esta dificultad por encontrar ordenamientos porosos en anodizaciones con fosfórico se debe a que el ratio de crecimiento del óxido para estos potenciales es muy elevado. Además, resulta más difícil alcanzar el equilibrio de formación/disolución requerido para obtener nanoestructuras anódicas por la mayor agresividad del proceso. Por otro lado, se ha demostrado que mediante la célula utilizada y bajo las condiciones experimentadas es posible fabricar grandes áreas de cerámica porosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Según las condiciones de anodización, la morfología se puede ajustar a los requerimientos de su posible aplicación.

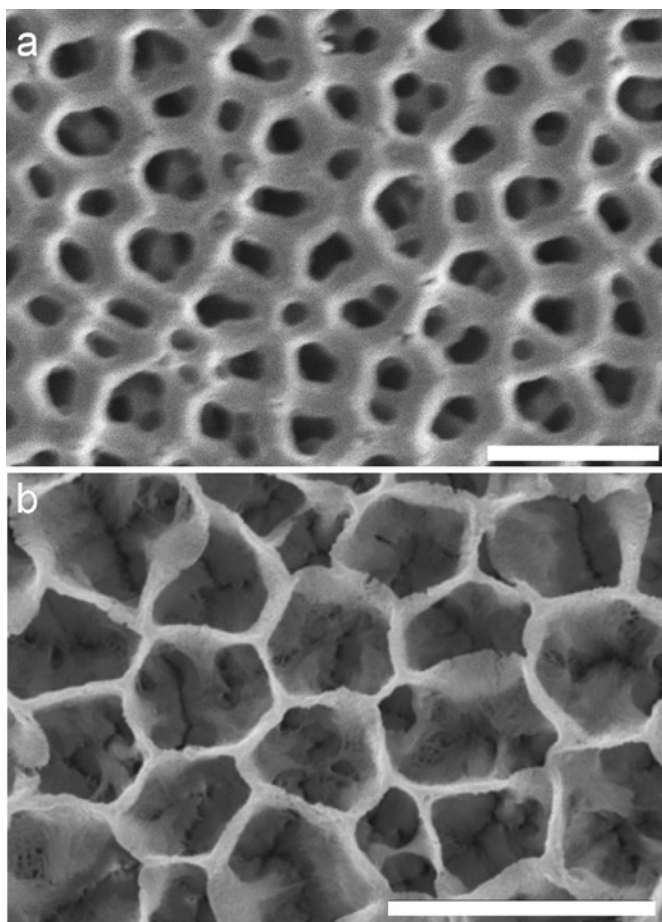


Figura 8. Imagen SEM de la superficie de la membrana anódica anodizada en (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1°C, 120V y (b)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1°C, 180V. La barra corresponde a 1 $\mu\text{m}$  y 2 $\mu\text{m}$  respectivamente.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha presentado un diseño de célula electroquímica capaz de mantener el electrolito a una temperatura constante y controlada para anodizar metales de varias decenas de centímetros cuadrados. Se ha experimentado la anodización de aluminio en ácido oxálico y fosfórico con el fin de determinar las condiciones ideales para obtener membranas cerámicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con estructuras nanoporosas con empaquetamiento hexagonal. Los resultados de la anodización de obleas de 10cm de diámetro mostraron cerámicas de alúmina con las siguientes características:

En ácido oxálico 0.3M las estructuras cerámicas presentaron una morfología nanoporosa con empaquetamiento hexagonal y diámetros de poro,  $D_p=45\text{nm}$ .

En la cinética de crecimiento se observaron cuatro etapas: (i) formación de la capa barrera, (ii) inicio del crecimiento de poros, (iii) competición de formación/destrucción de los poros y (iv) crecimiento de la capa nanoporosa ordenada.

De la cinética electroquímica se determinó que la agitación refrigera la interfase metal/electrolito y renueva el electrolito en el interior del poro.

La porosidad resultante fue del 15 % para el caso de la anodización en oxálico y del 61% para el fosfórico. La desviación con respecto al 10% de porosidad esperada para el empaquetamiento hexagonal se debe a la suma de la disolución producida al disolver la capa amorfa, mas la producida en la propia anodización.

Un pretratamiento de electroluido previo a la anodización y purzas del 99.99% de aluminio son requeridos para obtener dominios de ordenamiento hexagonal.

#### REFERENCIAS

1. J. P. O'Sullivan and G.C. Wood, Porous anodic film alumina. Proc. Roy. Soc. 317, 511 (1979)
2. Hideki Masuda, Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. Science 268, 5216, 1466-1468 (1995)
3. Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. Appl. Phys. Lett. 71, 2770 (1997)
4. C. Sunseri, C. Spadaro, S. Piazza, M. Volpe, F. Di Quarto. Porosity of anodic alumina membranes from electrochemical measurements. J. Solid State Electrochem. 10, 6, 416-421 (2006)
5. Kornelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, Ralf B. Wehrspohn, Ulrich Gösele. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. Nano Lett. 2 7, 667-680 (2002)
6. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. Appl. Phys. Lett. 72, 10, 1173-1175 (1998)
7. An-Ping Li, Frank Müller, Albert Birner, Kornelius Nielsch, Ulrich Gösele. Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina. 11, 6, 483-487 (1999)
8. Tao Gao, Guowen Meng, Yongtao Tian, Shuhui Sun, Xiong Liu, Lide Zhang. J. Photoluminescence of ZnO nanoparticles loaded into porous anodic alumina hosts. Phys.: Condens. Matter. 14, 47, 12651-12656 (2002)
9. Liang Li, Shusheng Pan, Xincun Dou, Yonggang Zhu, Xiaohu Huang, Youwen Yang, Guanghai Li, Lide Zhang. Direct electrodeposition of ZnO nanotube arrays in anodic alumina membranes. J. Phys. Chem. C, 111, 20, 7288-7291 (2007)
10. Y. Li, G. S. Cheng, L. D. Zhang. Fabrication of highly ordered ZnO nanowire arrays in anodic alumina membranes. Mater. Res. Soc. 15, 11, 2305-2308 (2000)
11. Feiyue Li, Lan Zhang Robert M. Metzger. On the growth of highly ordered porous in anodized aluminium oxide, J. Am. Chem. Soc. 10, 2470-2480 (1998)

12. G. E. Thompson. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, 297, 1-2, 192-201 (1997)
13. Hideki Masuda and Fumio Hasegawa. Self ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.* 144, 5 (1997)
14. Hidetaka Asoh, Kazuyuki Nishio, Nakao Tohiaki T., Hideki Masuda. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pre textured Al. *J. Electrochem. Soc.* 148, 4, 152-156 (2001)
15. Yu Cheng Sui and Jose M. Saniger. Characterization of anodic porous alumina by AFM. *Mater. Lett.* 48, 127-136 (2000)
16. V. Parkhutik, V.I. Shershulsky. Theoretical modelling of porous oxide growth in aluminium. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25, 1258-1263 (1992)
17. T. E. Nove lo, O. Ceh, M. A. Pech-Canul, A. I. Oliva, Cinética de formación del  $Al_2O_3$  en capas de aluminio estudiada mediante mediciones eléctricas. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 4, 801-804 (2004)
- 18 V.P.Parkhutik., The initial stages of aluminium process anodization studied by auger electron spectroscopy , *Corrosion Science*, 26, 295-310 (2005)
19. Y. C. Sui, B. Z. Cui, L. Martínez, R. Perez, D. J. Sellmyer. Pore structure, barrier layer topography and matrix alumina structure of porous anodic alumina film, *Thin Solid Films*, 406, 1-2, 64-69 (2002)
20. G. E. Thompson, G. C. Wood, Porous anodic film formation on aluminium, *Nature* 290, 230-232 (1981)

Recibido: 29/05/2008  
Aceptado: 12/12/2008

