

# **L'anoditzat d'alumini com a eina per a la fabricació de nanomaterials 1D**



Tesi doctoral

**Josep M Montero Moreno**

Universitat de Barcelona 2009



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA  
Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió – Electrodep



**L'anoditzat d'alumini com a eina per a la  
fabricació de nanomaterials 1D**

Josep M Montero Moreno

TESI DOCTORAL



UNIVERSITAT DE BARCELONA  
FACULTAT DE QUÍMICA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Programa de Doctorat d'Electroquímica: Ciència i Tecnologia  
Bienni 2004-2006

**L'anoditzat d'alumini com a eina per a la  
fabricació de nanomaterials 1D**

Memòria que presenta Josep M Montero Moreno per  
optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directors:

**Carlos Müller Jevenois**

Catedràtic de Química Física  
Universitat de Barcelona

**Maria Sarret Pons**

Professora titular de Química Física  
Universitat de Barcelona

Barcelona, 30 de març de 2009



*A la meva mare i la meva avia*

*Loli i Maria,*





## Agraïments

*Aquesta tesi doctoral, si bé ha exigint molta dedicació per part meva i dels meus directors, no hagués estat possible acabar-la sense la cooperació desinteressada de totes i cadascuna de les persones que anomenaré seguidament. Gràcies a tots pel gran suport transmès, sobretot en aquells moments d'angoixa i desesperació que, com molts sabem, formen part de la formació de tot doctor durant aquesta etapa.*

*En primer lloc, agraeixo als meus directors de tesi, Carlos Müller i Maria Sarret, tota la ajuda i dedicació donada. Valoro molt l'oportunitat que m'han brindat d'assaborir el món de la investigació. Ells han estat la guspira que ha catalitzat la meva passió per la recerca científica.*

*A la meva família, que, cadascun a la seva manera, sempre m'han animat a mirar cap a endavant, de vegades amb gran paciència. Els meus pares Loli i José, els meus germans Sara, Noemi i David - sempre han cregut en mi - la iaia Maria, la tieta (Maribel), el tiet Ricardo, els meus primitos Albert i Cèlia, el tío Manolo, la tía Antonia, el tío Sotero, la prima Noelia, la Núria i el Dani. I als meus avis José i Rosa, els hagués encantat estar aquí en aquest moment, i a mi gaudir de la seva companyia.*

*Al Jesús de "Ibiza", per acompanyar-me en aquests darrers anys. Tot i la distància que ens separa, mai em fa sentir aquesta falta. La seva alegria i innocència sempre em són presents.*

*A l'Anna, una gran amiga com no se'n troben enlloc. Ella m'ha fet veure fàcils els moments difícils, sempre amb un somriure i disposada a ajudar en el que pugui, amb paraules i fets. Ara et passo el testimoni.*

*Igualment, als meus amics de sempre, Ramon, Javi, Miguel i Noe que, pacientment, m'han suportat els monopolis científics, però sempre mostrant-me els seus ànims i sobretot la seva valuosa amistat.*

*A tota la gent del departament de Química Física, amb els que he compartit tots aquest anys, en especial les doctores Elisa i Elvira, per la seva col·laboració i suport, per escoltar-me i els bons consells donats.*

*Ich wollte auch alle Leute aus Hamburg für seine Unterstützung danken. Dem Professor Nielsch für die Türen seines Labors öffnen und allen Freunde und Mitarbeiter für den herzlichere Empfang. Besonders der Kristina Pitzschel für alle Stunden geteilt.*

*No oblidó a la people del lab, tant amb els que vaig començar - Salvador, Eva, Albert i Teresa - com amb els que he acabat - Meri, Yvette, Edgar, Jose Manuel, Diouldé - i a tots els que han anat passant - Bea, Alberto, Mònica, Fer, Laura, Bàrbara, Sandra. En*

*especial al Marc Belenguer, que ha compartit amb mi els plaers i suplicis del món "nano". Gràcies a ells que han fet que em sentís com a casa en aquest laboratori.*

*A la gent del Fausto, amb els que he gaudit de tantes hores fora del lab i que m'han acollit com si fos un més d'ells. La Lorena, el Felipe, el Juanma, el Javi, el Gerard, els Jordis, l'Aleix i el propi Fausto. Trobaré a faltar els moments que hem compartit. A l'Isma, gran persona i amic que sempre m'ha mostrat que la recerca és més que una feina, amb el seu entusiasme, un referent per a mi.*

*També incloc en els meus agraïments a tots els meus amics de Segur, amb els que he viscut grans moments. Sempre han cregut en la meva capacitat i m'han animat a continuar endavant. El Gerard, la Ivet, el Jorge, l'Elena, la Neus, la Mireia, el Misa En especial el Gianluca, amb el que sempre he compartit una afinitat per la curiositat científica.*

*En general agraeixo a tothom que d'alguna manera o en algun moment han compartit amb mi la realització d'aquesta tesi. Lamento no poder anomenar-los a tots, però ells saben tant com jo que els hi estic sincerament agraït per haver-me ofert tot el seu suport i ànim incondicionalment.*

*There's plenty of room at the bottom*

*Hi ha molt espai allà al fons*

Richard Feynman, 1959



# Índex

---

<b>Capítol 1: Introducció i estat de l'art. Objectius .....</b>	<b>pàg. 1</b>
<b>1.1. La nanotecnologia: ciència de present i futur.....</b>	<b>pàg. 2</b>
<b>1.2. La nanotecnologia: conceptes bàsics .....</b>	<b>pàg. 3</b>
<b>1.3 Classificació dels nanomaterials .....</b>	<b>pàg. 6</b>
<b>1.4 Nanoestructures 1D: nanofil·ls i nanotubs .....</b>	<b>pàg. 7</b>
<b>1.5. Mètodes de síntesi de nanoestructures .....</b>	<b>pàg. 7</b>
<b>1.6 Les plantilles en la síntesi de materials 1D: plantilles d'alúmina .....</b>	<b>pàg. 11</b>
<b>1.7. Procés d'anoditzat de l'alumini. Estructura de la plantilla d'alúmina .....</b>	<b>pàg. 13</b>
<b>1.8. Mecanisme del procés d'anoditzat de l'alumini .....</b>	<b>pàg. 16</b>
<b>1.9. El fenomen de l'auto-ordenació .....</b>	<b>pàg. 19</b>
<b>1.10. Preparació de nanoestructures 1D mitjançant l'alúmina anòdica .....</b>	<b>pàg. 21</b>
<b>1.11. Objectius .....</b>	<b>pàg. 23</b>
<b>Capítol 2: Metodologia experimental .....</b>	<b>pàg. 25</b>
<b>2.1. Preparació de membranes d'alúmina porosa en àcid oxàlic i electrodeposició de nanofil·ls de níquel .....</b>	<b>pàg. 26</b>
2.1.1. Consideracions prèvies sobre el material base .....	pàg. 26
2.1.2. Preparació de la superfície d'alumini .....	pàg. 28
2.1.2.1. Desgreixatge .....	pàg. 28
2.1.2.2. Decapatge alcalí .....	pàg. 28
2.1.2.3. Decapatge àcid .....	pàg. 29
2.1.2.4. Polit electroquímic .....	pàg. 29
2.1.2.5. Decapatge àcid .....	pàg. 31
2.1.3. Anoditzat d'alumini .....	pàg. 31
2.1.4. Eliminació selectiva de l'alúmina .....	pàg. 33
2.1.5. Procés d'aprimament de la capa barrera .....	pàg. 33
2.1.6. Electrodeposició de nanofil·ls .....	pàg. 33

2.1.6.1. Nanofils de níquel .....	pàg. 33
2.1.6.2. Nanofils de cobalt, or i plata .....	pàg. 36
2.1.7. Caracterització de les membranes d'alúmina porosa i els nanofils .....	pàg. 36
2.1.7.1. Tècniques de microscòpia electrònica de rastreig .....	pàg. 36
2.1.7.2. Tècniques de sondeig: Microscòpia de forces atòmiques .....	pàg. 37
2.1.7.3. Interferometria de llum blanca .....	pàg. 37
2.1.7.4. Tècniques de microscòpia electrònica de transmissió .....	pàg. 37

**2.2. Fabricació de membranes d'alúmina altament ordenades amb diàmetre de porus modulats i la seva aplicació en la síntesi de nanotubs de magnetita .....** **pàg. 38**

2.2.1. Consideracions prèvies del material base .....	pàg. 38
2.2.2. Polit electroquímica .....	pàg. 39
2.2.3. Nanoimpressió .....	pàg. 39
2.2.4. Anoditzat suau i anoditzat dur .....	pàg. 40
2.2.5. Deposició per capes atòmiques: síntesi de nanotubs de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .....	pàg. 41
2.2.6. Reducció tèrmica de l'òxid fèrric ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) .....	pàg. 41

**Capítol 3: Optimització del procés d'anoditzat i caracterització del sistema alumini/òxid d'alumini anòdic .....** **pàg. 43**

**3.1. Introducció al capítol 3 .....** **pàg. 44**

**3.2. Anàlisi de l'estat superficial de l'alumini previ a l'anoditzat .....** **pàg. 45**

**3.3. Comparativa entre els dos modes bàsics d'anoditzat: control en voltatge i control en corrent .....** **pàg. 47**

3.3.1. Consideracions generals dels processos d'anoditzat en control de voltatge i de corrent .....	pàg. 47
3.3.2. Anàlisi dels paràmetres estructurals de l'alúmina .....	pàg. 49
3.3.3. El fenomen de l'auto-ordenació en els dos modes de treball .....	pàg. 50
3.3.4. La nanotexturació: capacitat d'adaptació en el doble anoditzat .....	pàg. 51

**3.4. Propietats tèrmiques de l'alumina anòdica: estudi de la viabilitat en l'aplicació en dispositius sensors de gasos** pàg. 54

**Recull d'articles englobats en el capítol 3** ..... pàg. 56

**Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing** ..... pàg. 57

**Some Considerations on the Influence of Voltage in Potentiostatic Two-Step Anodizing of AA1050** ..... pàg. 65

**Setting a self-ordered alumina template by two-step galvanostatic anodizing: nanotexturing and mechanism notions** ..... pàg. 73

**Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures** ..... pàg. 81

**Capítol 4: Modificació del sistema alumini / òxid d'alumini anòdic per a la síntesi de nanofil·ls metàl·lics mitjançant tècniques electroquímiques polsants** ..... pàg. 89

**4.1. La deposició electroquímica en capes poroses d'alumina anòdica** ..... pàg. 90

**4.2. Aprimament de la capa barrera: la tècnica i la mecànica del procés** ..... pàg. 91

**4.3. Tipus de senyals aplicats** ..... pàg. 92

**4.4. Resultats i discussió del processos d'aprimament assajats** ..... pàg. 93

4.4.1. Limitacions del procés ..... pàg. 93

4.4.2. Ramificació del porus ..... pàg. 95

4.4.3. Comportament de les partícules intermetàl·liques ..... pàg. 96

4.4.4. Assaigs amb altres metalls: Au, Co i Ag ..... pàg. 99

**Recull d'articles englobats en el capítol 4** ..... pàg. 101

**Production of alumina templates suitable for electrodeposition of nanostructures using stepped techniques** ..... pàg. 103

<b>Capítol 5: Nous conceptes en la fabricació de membranes d'òxid d'alumini anòdic: Modulació del diàmetre de porus. Nanotubs i nanofils magnètics ..</b>	<b>pàg. 111</b>
<i>5.1. Consideracions prèvies .....</i>	<i>pàg. 112</i>
<i>5.2. Estudi dels processos d'anoditzat dur i suau .....</i>	<i>pàg. 114</i>
<i>5.3. Combinació dels processos d'anoditzat dur i suau: inducció de la modulació .....</i>	<i>pàg. 117</i>
<i>5.4. Fabricació de les nanoestructures 1D amb diàmetre modulats .....</i>	<i>pàg. 120</i>
<i>Recull d'articles englobats en el capítol 5 .....</i>	<i>pàg. 122</i>
<i>Controlled introduction of diameter modulations in arrayed magnetic iron oxide nanotubes .....</i>	<i>pàg. 123</i>
<b>Capítol 6: Conclusions .....</b>	<b>pàg. 133</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>pàg. 137</b>