



TESIS

“Obtención de nanoestructuras magnéticas a partir de la descomposición de un precursor polimérico de PS-CO₂(CO)₈ en plantillas porosas de alúmina”

Presentado por:

Ing. Dan Nefthalí Zaragoza Díaz

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores: **Dr. Dario Bueno Baques**

Dr. Ronald Francis Ziolo

Saltillo, Coahuila

Abril 2011

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

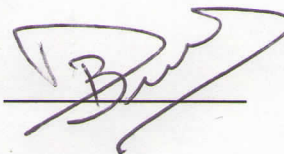
AUTOR: DAN NEFTALI ZARAGOZA DÍAZ FIRMA



TITULO: Obtención de nanoestructuras magnéticas a partir de la descomposición de un precursor polimérico de PS-Co₂(CO)₈ en plantillas porosas de alúmina.

ASESORES: Dr. Darío Bueno Baqués

FIRMA



Dr. Ronald F. Ziolo

FIRMA

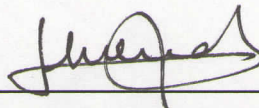
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 1 de abril de 2011



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Obtención de nanoestructuras magnéticas a partir de la descomposición de un precursor polimérico de PS-CO₂(CO)₈ en plantillas porosas de alúmina

Presentada por:

DAN NEFTALI ZARAGOZA DÍAZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

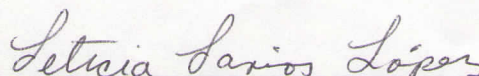
Dr. Darío Bueno Baqués

Dr. Ronald F. Ziolo


SINODALES



Dr. Carlos Alberto Avila Orta
Presidente



Dra. Leticia Larios López
Secretario



Dra. Raquel Ledezma Rodríguez
Vocal

Saltillo, Coahuila

Abril, 2011

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 1 de abril de 2011



DAN NEFTALÍ ZARAGOZA DÍAZ

Nombre y Firma

Dedicatoria

A toda mi familia por ser el pilar de mi formación personal y profesional, por su amor y apoyo incondicional ante toda circunstancia y siempre creer en mí, y a quienes no tuvieron la oportunidad de estar en vida† para agradecerles, se los dedico.

Gracias a ustedes y a dios soy....

*¿Qué es la vida? un frenesí,
¿Qué es la vida? una ilusión,
una sombra, una ficción,
y el mayor bien es pequeño,
que toda la vida es un sueño,
y los sueños, sueños son...*

Calderón de la Barca

Agradecimientos

Al Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) y a su director Juan Manuel Méndez Nonell por permitirme la realización de éste trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología del estado de Coahuila (COECYT) por su apoyo a través del programa de posgrado del CIQA.

A mis asesores Dr. Darío Bueno Báques y Dr. Ronald F. Ziolo por su apoyo durante el proyecto de investigación.

A mis sinodales el Dr. Carlos Ávila Orta, Dra. Leticia Larios López y Dra. Raquel Ledezma Rodríguez por su tiempo para la revisión y evaluación de este proyecto de tesis.

A la Dra. Verónica Corral Flores y a la Dra. Raquel Ledezma Rodríguez por la ayuda brindada en laboratorio durante el desarrollo experimental del proyecto.

Igualmente al apoyo del grupo de trabajo del Departamento de Materiales Avanzados: Dra. Adalí Castañeda Facio, M.C. Laiyza Arizmendi Galavíz, Ing. Gilberto Hurtado López, Ing. Almendra Ordaz Quintero, Q. Bertha Alicia Puente Urbina e Ing. Norma Alicia Morales Carrillo.

Al Dr. Arturo Ponce Pedraza y Dra. Esmeralda Saucedo Salazar por el apoyo en los análisis de microscopia y su interpretación.

A los trabajadores del CIQA que contribuyeron a la realización de este proyecto: Lic. Luis Enrique Reyes Vielma, M.C. Rosario Rangel Ramírez, M.C. Anabel Ochoa Córdoba, M.C. Gerardo Tadeo Martínez, M.C. Mónica Aimee Ceniceros Reyes, M.C. María Luisa López Quintanilla, Q. Myriam Lozano Estrada, Lic. María Guadalupe Méndez Padilla y M.C. Blanca Margarita Huerta Martínez.

Agradecimientos

A mis amigos que me ofrecieron su apoyo durante mi estancia en el CIQA: Nidia (Carnala), Marisol, Nayeli, Adriana (Paloma), Diana Wong, Isaac Cano, Edmud (Caballo), Josue Mota, José Luis (Peluche), Almendra, Karla Gutiérrez, Roberto (Robert), Rodrigo (Mango), Alberto Rodríguez (Ancestro), Enrique (Kikon), Gustavo (Pachis), Ma. Concepción (Konny), Oscar (Palma), Carlos (Pibe), Víctor (Vik), Rodolfo (Reno), Amy Grace y Diana Meza.

En especial a Libertad (Ly) Muñoz por su cariño y comprensión.

Gracias A Todos

ÍNDICE GENERAL

| | Pag. |
|--|-------------|
| I. RESUMEN | 1 |
| II. INTRODUCCIÓN | 2 |
| III. ANTECEDENTES | 5 |
| 3.1 Plantillas porosas de alúmina (PPA) | 5 |
| 3.2 Nanotubos poliméricos | 12 |
| 3.3 Nanotubos compuestos | 15 |
| 3.4 Nanotubos metálicos | 17 |
| IV. JUSTIFICACIÓN | 21 |
| V. HIPÓTESIS | 22 |
| VI. OBJETIVOS | 23 |
| 6.1 Objetivo general | 23 |
| 6.2 Objetivos particulares | 23 |
| VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 24 |
| 7.1 Obtención de nanotubos poliméricos | 26 |
| 7.1.1 Preparación de soluciones poliméricas | 26 |
| 7.1.2 Formación de nanotubos de polímero | 26 |
| 7.2 Caracterización de nanotubos poliméricos | 27 |
| 7.2.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) | 27 |
| 7.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis termogravimétrico (ATG) | 27 |
| 7.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (EI-TF) | 28 |
| 7.3 Formación de nanotubos compuestos | 28 |
| 7.3.1 Preparación de soluciones precursoras | 29 |
| 7.3.2 Formación de nanotubos de PS-CO ₂ (CO) ₈ | 29 |
| 7.4 Caracterización de nanotubos compuestos | 29 |
| 7.4.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) | 29 |

| | |
|---|--------|
| 7.5 Síntesis de nanotubos metálicos | 29 |
| 7.5.1 Tratamiento térmico | 29 |
| 7.6 Caracterización de nanotubos metálicos | 30 |
| 7.6.1 Microscopia electrónica de barrido modo transmisión (MEBT) | 30 |
| 7.6.2 Microscopia electrónica de transmisión (MET), espectroscopia de energía dispersiva (EED) y difracción de electrones (DE) | 30 |
| 7.6.3 Magnetometría de muestra vibrante (MMV) | 31 |
| 7.7 Preparación de PPA por la técnica de anodización en dos pasos | 31 |
| 7.7.1 Pretratamiento de los sustratos de Al | 31 |
| 7.7.2 Anodización en dos pasos en electrolitos de H ₂ SO ₄ y H ₂ C ₂ O ₄ | 32 |
| 7.8 Caracterización de las PPA obtenidas por la técnica de anodización en dos pasos | 34 |
| 7.8.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) y espectroscopia de energía dispersiva (EED) | 34 |
| VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 35 |
| 8.1 Nanotubos poliméricos | 35 |
| 8.1.1 Plantillas porosas de alúmina comercial (PPAc) | 35 |
| 8.1.2 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) | 36 |
| 8.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis Termogravimétrico (ATG) | 40 |
| 8.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (EIR-TF) | 44 |
| 8.2 Nanotubos compuestos | 46 |
| 8.2.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) | 46 |
| 8.3 Nanotubos metálicos | 48 |
| 8.3.1 Microscopia electrónica de barrido modo transmisión (MEBT) | 49 |
| 8.3.2 Microscopia electrónica de transmisión (MET), espectroscopia de energía dispersiva (EED) y difracción de electrones (DE) | 52 |
| 8.3.3 Magnetometría de muestra vibrante (MMV) | 56 |
| 8.4 Plantillas porosas de alúmina | 58 |
| 8.4.1 PPA obtenidas en un electrolito de H ₂ SO ₄ | 59 |
| 8.4.1.1 <i>Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) y espectroscopia de energía dispersiva (EED)</i> | 59 |
| 8.4.2 PPA obtenidas en un electrolito de H ₂ C ₂ O ₄ | 63 |
| 8.4.2.1 <i>Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) y espectroscopia de energía dispersiva (EED)</i> | 63 |
| 8.4.3 Nanohilos de Fe sobre la base de PPA obtenidas en un electrolito de H ₂ C ₂ O ₄ | 69 |

| | |
|--|-----------|
| 8.4.3.1 Metodología de obtención | 69 |
| 8.4.3.2 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) y magnetometría de muestra vibrante (MMV) | 69 |
| IX. CONCLUSIONES | 71 |
| X. TRABAJO FUTURO | 73 |
| XI. REFERENCIAS | 74 |

| Figura | | Pág. |
|---------------|--|-------------|
| 3.1 | Estructura esquemática ideal de un arreglo hexagonal de <i>celdas unitarias</i> . | 5 |
| 3.2 | Estructura esquemática de una película de alúmina porosa sobre un sustrato de Al. | 6 |
| 3.3 | Poros de una plantilla comercializada por WHATMAN International Ltd. <i>Anopore Inorganic Membranes (Anodisc)</i> . | 7 |
| 3.4 | Dependencia del voltaje sobre el diámetro del poro y celda, formados tras una anodización en ácido oxálico. | 7 |
| 3.5 | Estructura esquemática de la transición de una configuración aleatoria a una configuración ordenada en el crecimiento de la capa de óxido. | 8 |
| 3.6 | Esquema de la sección transversal de una PPA (A) antes y (B) después de la disolución de la capa de alúmina donde se puede observar a los fondos de poros sobre el sustrato de aluminio. | 8 |
| 3.7 | Esquema de un arreglo hexagonal de poros auto-ordenado. | 9 |
| 3.8 | Estructura de los <i>dominios</i> presentes en una PPA obtenida en ácido oxálico. | 9 |
| 3.9 | Expansión del Aluminio durante la anodización. A la izquierda se muestra el nivel de la superficie del metal no anodizado. | 10 |
| 3.10 | Representación esquemática de las diferentes etapas de la humectación del poro <i>a)</i> Un líquido que contiene un componente polimérico como portador es puesto sobre una plantilla porosa, <i>b)</i> Una película mesoscópica del líquido rápidamente empieza la humectación de las paredes del poro, en esta etapa se preservan los nanotubos <i>c)</i> Se observa un llenado completo en el espacio del poro. | 14 |

| | | |
|-------------|--|----|
| 3.11 | Representación esquemática de la obtención de nanotubos poliméricos por medio del método de humectación en solución. <i>a)</i> Una solución polimérica es puesta sobre una plantilla porosa, <i>b)</i> Una película mesoscopica del líquido rápidamente empieza la humectación de las paredes del poro, <i>c)</i> En el periodo comprendido entre la humectación y el llenado se forman los tubos por la volatilización del solvente, <i>d)</i> Liberación de los nanotubos tras la disolución de la PPA. | 15 |
| 3.12 | Imágenes microscopia electrónica de barrido (MEB) de un nanotubo compuesto de Pd/PS con una morfología core-shell. El PS en la parte izquierda esta descubierto. La presencia o ausencia de Pd fue verificada por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. | 16 |
| 3.13 | Esquema de la formación de nanotubos metálicos por medio del proceso de humectación. <i>a)</i> Infiltración de la solución precursora PS + Co ₂ (CO) ₈ . <i>b)</i> Formación de un nanotubo compuesto polímero-metal a través de la reducción química del organometálico; la alúmina porosa cataliza la reacción de reducción en la interfase polímero-metal a lo largo de las paredes. <i>c)</i> Remoción del polímero por degradación térmica/remoción química para la formación de los nanotubos metálicos. | 18 |
| 7.1 | Diagrama esquemático de la metodología para la obtención de nanotubos metálicos de Co en PPAc así como la caracterización empleada en cada etapa de la metodología propuesta. | 24 |
| 7.2 | Diagrama esquemático de la metodología para la obtención de PPA así como la caracterización empleada en cada etapa de la metodología propuesta. | 25 |
| 7.3 | Esquema representativo de la celda electroquímica empleada en el laboratorio para el electropulido de los sustratos de Al y posteriores anodizaciones. | 33 |
| 8.1 | Micrografía que muestra la estructura no ordenada de la PPA comercial (Anodisc 13 [®]) con un diámetro promedio de poro de 0.25 μm y un espesor de 60 μm empleada comercialmente como medio de filtración, y recientemente para la formación y síntesis de nanotubos y nanohilos de distintos materiales. | 36 |

| | | |
|-------------|--|----|
| 8.2 | Micrografías MEB que muestran la microestructura superficial de una (A) PPAc virgen y una (B) PPAc humectada con una solución de PS al 5% a una magnificación de 20000X. | 37 |
| 8.3 | Micrografías de las PPAc a magnificaciones de (A) 20000X y (B) 100000X donde se logran ver residuos de PS después de la rápida volatilización del CH ₂ Cl ₂ . | 37 |
| 8.4 | Nanotubos de PS liberados de las PPAc tras una disolución en un medio básico (KOH 10%), obtenidos a partir de soluciones de (A, B) 2% y (C, D) 5% de PS. | 38 |
| 8.5 | (A) Valor del espesor de las paredes de los nanotubos ~35 nm, (B) Histograma de los diámetros de los nanotubos con una $\chi = 252$ nm | 39 |
| 8.6 | Micrografía que muestra la alta densidad de nanotubos de PS liberados de la PPAc. | 40 |
| 8.7 | Termograma CDB del PS de referencia hasta una temperatura de 550°C (20 °C/min N ₂) que muestra la T _g y una transición endotérmica 420°C. | 41 |
| 8.8 | Termograma del PS de referencia corrido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min donde se observa la descomposición del PS. | 41 |
| 8.9 | Termogramas para los nanotubos de PS y PS de referencia (20 °C/min, N ₂) del análisis CDB que muestra una transición endotérmica que corresponde a la <i>descomposición</i> del PS. | 42 |
| 8.10 | Termogramas que muestran la descomposición de los nanotubos de PS inmersos en PPAc ~440 °C para las muestras del (A) 2% y (B) 5% y del PS de referencia ~420°C para el análisis de ATG. | 43 |
| 8.11 | Espectro obtenido en modo Reflexión del PS de referencia mostrando las bandas de absorción características del PS. | 44 |
| 8.12 | Espectro de Transmisión el cual muestra las señales características para el PS en los nanotubos inmersos en la PPAc, en ensanchamiento de señales corresponde a las bandas de absorción de la alúmina (Al ₂ O ₃). | 45 |

| | | |
|-------------|---|----|
| 8.13 | Micrografías MEB que muestran la microestructura de los nanotubos PS-Co ₂ (CO) ₈ para (A) 2% y (C) 5% y nanotubos de PS (B) 2% y (D) 5%. | 47 |
| 8.14 | Alta densidad de nanotubos compuestos (PS-Co ₂ (CO) ₈) con una microestructura global favorable para la síntesis de nanotubos metálicos en la reducción del precursor organometálico presente en los mismos. | 48 |
| 8.15 | Esquema representativo de la síntesis de Co en la interface entre el sustrato inorgánico y el PS durante la descomposición del precursor organometálico. | 49 |
| 8.16 | Micrografías obtenidas para una PPAC (A) antes y (B) después del tratamiento térmico para la reducción del precursor organometálico a su estado metálico. | 50 |
| 8.17 | Micrografías de los nanotubos metálicos sintetizados a partir de concentraciones del (A) 2% y (B) 5% en contenido de PS. | 51 |
| 8.18 | Micrografías que muestran los diámetros y espesores de pared de los nanotubos metálicos de las concentraciones del (A) 2% y (B) 5% de contenido de PS. | 51 |
| 8.19 | Micrografías de un (A) nanotubo metálico completo y (B) cristales en las paredes de un nanotubo. | 52 |
| 8.20 | Micrografías de los nanotubos metálicos donde se observan los espesores de pared de los nanotubos entre 20 y 26 nm. | 53 |
| 8.21 | Micrografías MET que muestran (A) la microestructura cristalina de los nanotubos y (B) los tamaños de los cristales que al empalmarse forman líneas de Moire. | 54 |
| 8.22 | Espectros EED para los (A) de un nanotubo metálico y (B) los residuos observados alrededor de los nanotubos. | 55 |
| 8.23 | Patrón de Difracción de Electrones de un Nanotubo Metálico y su perfil de intensidades. | 55 |

| | | |
|-------------|---|----|
| 8.24 | Curvas de histéresis para los nanotubos inmersos en las PPA formadas por una concentración del 5%, paralelos y perpendiculares al eje del campo. | 56 |
| 8.25 | Descripción del comportamiento magnético resultado de las mediciones SMPF en las perpendicular (eje Z) y paralela (eje X) al campo de los nanotubos. | 57 |
| 8.26 | Micrografía de un sustrato de Al después de su primera anodización ($H_2SO_4/0.3M/25V/4^\circ C$) por un periodo de 24 h mostrando una capa de óxido tipo barrera. | 59 |
| 8.27 | Micrografías que muestran la morfología resultante de las PPA después de una segunda anodización ($H_2SO_4/0.3M/25V/4^\circ C$) por periodos de tiempo de (A) 12 h, y (B) 24 h. | 60 |
| 8.28 | (A) Micrografía de una PPA ($H_2SO_4/0.3 M/25V/4^\circ C$) que confirma la presencia de poros que se encuentran en el patrón de líneas de la superficie del óxido (B) Histograma de la distribución de diámetros de poro de las PPA con un diámetro promedio de ~20 nm. | 61 |
| 8.29 | Espectros EED que muestra los elementos presentes en cada una de las etapas de la anodización en dos pasos de un sustrato de aluminio en un electrolito de H_2SO_4 . | 62 |
| 8.30 | Imágenes de los sustratos de aluminio (A) antes y (B) después del electropulido con una solución de ácido perclórico/etanol ($HClO_4/C_2H_6O$). | 64 |
| 8.31 | Micrografía de una PPA obtenida en ácido oxálico ($H_2C_2O_4/0.3 M/40 V/4^\circ C$) en la primera anodización con un tiempo de 24 h en los que se puede apreciar el patrón de líneas donde se encuentran las diferentes formas de poros que componen la capa de óxido. | 65 |
| 8.32 | PPA obtenidas en un electrolito de $H_2C_2O_4$ con tiempos de anodización de (A,B) 12 h y (C,D) 24 h a magnificaciones de 25000X y 100000X, donde se aprecia la diferencia en los diámetros de poro. | 66 |

| | | |
|-------------|--|----|
| 8.33 | Histograma que muestra los diámetros de poro de $\chi = 35.6$ nm y $\chi = 45.7$ nm para las PPA obtenidas en un tiempo de anodizado de 12 h y 24 h respectivamente. | 67 |
| 8.34 | Espectro de EED que muestra los elementos presentes de la capa de tipo porosa resultado de la anodización en dos pasos de un sustrato de aluminio en un electrolito de $H_2C_2O_4$. | 68 |
| 8.35 | Micrografías de PPA con un deposito electrolítico de una solución de 0.1 M de $FeSO_4$ y 0.5 M de H_3BO_3 para la formación de nanohilos de Fe. | 70 |
| 8.36 | Lazo de Histéresis para la formación de nanohilos de Fe dentro de la PPA | 70 |

| Tabla | | <i>Pag.</i> |
|--------------|---|--------------------|
| 7.1 | Tabla para las condiciones de la doble anodización de los sustratos de Al en electrolitos H_2SO_4 y $H_2C_2O_4$. | <i>34</i> |
| 8.1 | Asignación de las bandas de absorción para el espectro IR de los nanotubos de PS. | <i>45</i> |
| 8.2 | Valores cuantitativos del análisis EED para los espectros en cada una de las etapas de anodización. | <i>63</i> |
| 8.3 | Valores cuantitativos del análisis EED después del segundo anodizado. | <i>68</i> |

| Abreviatura | Descripción |
|--|--|
| °C | <i>Grados Celsius</i> |
| µm | <i>Micrómetros</i> |
| Al | <i>Aluminio</i> |
| Al ₂ O ₃ | <i>Oxido de aluminio ó Alúmina</i> |
| Al ³⁺ | <i>Ion de aluminio</i> |
| ATG | <i>Análisis termogravimétrico</i> |
| C | <i>Carbón</i> |
| CA | <i>Corriente alterna</i> |
| CDB | <i>Calorimetría diferencial de barrido</i> |
| CH ₂ Cl ₂ | <i>Dicloro metano</i> |
| cm ⁻¹ | <i>Centímetros a la menos uno</i> |
| Co | <i>Cobalto</i> |
| Co ₂ (CO) ₈ | <i>Octa-carbonilo de di-cobalto</i> |
| CoO | <i>Oxido de cobalto</i> |
| Cu | <i>Cobre</i> |
| EED | <i>Espectroscopia de energía dispersiva</i> |
| EI-TF | <i>Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier</i> |
| Fe | <i>Fierro</i> |
| Fe(SO) ₄ | <i>Sulfato férrico</i> |
| Fe ₂ O ₃ | <i>Oxido férrico</i> |
| H | <i>Eje del campo aplicado</i> |
| h | <i>Hora</i> |
| H ₂ | <i>Hidrogeno</i> |
| H ₂ C ₂ O ₄ | <i>Ácido oxálico</i> |
| H ₂ O | <i>Agua</i> |
| H ₂ SO ₄ | <i>Ácido sulfúrico</i> |
| H ₃ BO ₃ | <i>Ácido bórico</i> |
| H ₃ PO ₄ | <i>Ácido fosfórico</i> |
| HCl | <i>Acido clorhídrico</i> |

| | |
|----------------------------------|---|
| HF | <i>Acido fluorhídrico</i> |
| Hz | <i>Hertz</i> |
| K | <i>Potasio</i> |
| KBr | <i>Bromuro de potasio</i> |
| KOH | <i>Hidróxido de potasio</i> |
| kV | <i>Kilovolts</i> |
| M | <i>Molar</i> |
| Mw | <i>Peso molecular</i> |
| MEB-EC | <i>Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo</i> |
| MEBT | <i>Microscopia electrónica de barrido modo transmisión</i> |
| MET | <i>Microscopia electrónica de transmisión</i> |
| min | <i>Minuto</i> |
| MMV | <i>Magnetometría de Muestra Vibrante</i> |
| N₂ | <i>Nitrógeno</i> |
| Ni | <i>Níquel</i> |
| nm | <i>Nanómetros</i> |
| O | <i>Oxígeno</i> |
| O₂⁻ | <i>Ion de oxígeno</i> |
| OH⁻ | <i>Ion hidróxido</i> |
| Pd | <i>Paladio</i> |
| PPA | <i>Plantillas porosas de alúmina</i> |
| PPAc | <i>Plantillas porosas de alúmina comercial</i> |
| PS | <i>Poliestireno</i> |
| Pt | <i>Platino</i> |
| rms | <i>Root mean square</i> |
| S | <i>Parámetro de esparcimiento</i> |
| SMPF | <i>Sistema de medición de propiedades físicas</i> |
| Tg | <i>Temperatura de transición vítrea</i> |
| V | <i>Volts</i> |
| χ | <i>Diámetro de nanotubo</i> |

I. RESUMEN

Se obtuvieron nanotubos compuestos de PS-Co₂(CO)₈ como base para la síntesis de nanotubos metálicos de Co a través de la descomposición térmica del Co₂(CO)₈ presente en los nanotubos. La obtención de los nanotubos compuestos está basada en la *humectación en solución* de los poros de Plantillas Porosas de Alúmina comercial (PPAc) con una solución polimérica de PS. Se obtuvieron nanotubos poliméricos de PS con diámetros definidos para la optimización del proceso de humectación. Para mejorar el orden de los poros que no presentan las PPAc se fabricaron Plantillas Porosas de Alúmina (PPA) por la técnica de anodización en dos pasos en soluciones electrolíticas de H₂SO₄ y H₂C₂O₄, los diámetros de poro resultantes fueron de 20 nm y 45 nm, respectivamente.

Se sintetizaron nanotubos metálicos de Co dentro de los poros de las PPAc a través de la descomposición térmica del Co₂(CO)₈ presente en los nanotubos compuestos precursores. Los nanotubos de Co obtenidos mostraron diámetros de 250 nm y espesores de pared de 20 nm. La microestructura mostró ser policristalina con tamaños de grano entre 2-5 nm. Las propiedades magnéticas del arreglo de nanotubos en las PPAc reflejan un comportamiento magnético anisotrópico en las direcciones de medición del campo.

II. INTRODUCCIÓN

Los avances más recientes en el campo de los materiales magnéticos han estado íntegramente ligados al desarrollo de la nanotecnología. Las nuevas nanoestructuras magnéticas han potenciado numerosas aplicaciones que comprenden desde nuevos medios magnéticos de grabación, sensores, dispositivos basados en la electrónica de espín, hasta aplicaciones médicas en el diagnóstico de enfermedades y administración de medicamentos.

Los materiales magnéticos nanoestructurados se pueden presentar en una diversa gama de geometrías, que comprenden nanopartículas, capas delgadas, nanofibras, nanoalambres, entre otras. Cada una de estas geometrías ha sido objeto de intenso estudio en los últimos años¹.

Recientemente, nuevas nanoestructuras magnéticas han sido obtenidas en forma de nanotubos²⁻⁴. Estas estructuras representan una clase única de nanomateriales de una dimensión, debido a su gran *área superficial/volumen y relación de forma* comparados con los nanoalambres de dimensiones similares. Por tal razón, han despertado un gran interés en la comunidad científica, dadas las aplicaciones propuestas en donde se requiere de estas características para ser incluidas en nuevos medios con alta reproducibilidad para el almacenamiento de información^{5,6}, sensores bidireccionales⁷ y debido a su *baja densidad* resultan muy importantes para aplicaciones biomédicas³. Además, mediante el recubrimiento de las paredes internas y externas del nanotubo con óxidos, polímeros, biomoléculas o metales, se puede obtener una gama de propiedades físicas y químicas en una misma estructura en diferentes rangos.

La preparación de nanotubos metálicos bien ordenados con espesor de pared y diámetro controlable representa un gran reto. Nanotubos de cobalto y níquel han sido sintetizados en microtubos biomoleculares mediante adsorción de un catalizador de Pd o Pt seguido de una deposición del tipo electroless⁸. Nanotubos de Co y Fe también se han obtenido por electrodeposición pulsada en membranas atacadas⁹. Membranas comerciales de alúmina han

sido usadas como plantillas para la síntesis de nanotubos de Ni y Co por electrodeposición A.C.^{10,11} con un diámetro promedio de 200 nm (± 50 nm) y espesor de pared de hasta 30 nm. Otro reporte muestra que sales metálicas pueden ser infiltradas en membranas de alúmina seguida por reducción de hidrógeno para formar tubos de FePt y Fe₂O₃¹². Todas las técnicas antes mencionadas exhiben un control limitado del espesor de la pared del tubo y diámetro no uniforme.

Como alternativa para obtener nanoestructuras magnéticas ordenadas, se propone el uso de plantillas porosas de alúmina (PPA) obtenidas por medio de un proceso de *anodización en dos pasos*¹³. Esta técnica permite el control de la producción de PPA ordenadas en un arreglo de poros con diámetros y distancias interporo uniformes, sin equipo especial o altos costos de producción.

Por otro lado la síntesis de los nanotubos magnéticos está basada en la *humectación en solución*¹⁴ de las paredes de los poros de las PPA con soluciones poliméricas. Sobre la base de la metodología anterior y al humectar las PPA con soluciones poliméricas conteniendo Co₂(CO)₈ es posible obtener nanotubos compuestos⁴. La reducción a su forma metálica del precursor organometálico¹⁵ permite obtener nanotubos metálicos dentro de los poros de las PPA.

Una vez formados los nanotubos metálicos y removido el polímero se crea un material magnético nanoestructurado, un arreglo ordenado de nanotubos magnéticos con diámetros y espesores de pared uniforme, que presentarán propiedades magneto-electrónicas únicas debido al orden y la anisotropía del mismo. Este tipo de arreglos son muy promisorios por ejemplo para la obtención de dispositivos semiconductores magnéticos muy localizados, que pueden encontrar aplicación en sistemas de lectura magnética con alta resolución espacial.

Esto podría ser la base para la formación de estructuras más complejas mediante la incorporación de nanofibras o nanohilos al interior de los nanotubos magnéticos, permitiendo acoplar fases magnéticamente duras y blandas para obtener materiales con remanencia aumentada y altas coercitividads que podrían mejorar significativamente el desempeño de distintos sensores y actuadores.

III. ANTECEDENTES

3.1 Plantillas Porosas de Alúmina (PPA)

La anodización es el tratamiento superficial más común realizado al aluminio (Al)¹. Las capas de óxido de aluminio (Al_2O_3) ó alúmina obtenidas de la anodización del Al pueden formarse bajo una amplia variedad de condiciones y su uso como un recubrimiento de óxido anodizado para el Al y aleaciones de Al se ha explorado en productos de mercadeo desde 1900's.

En las primeras investigaciones de la obtención de estas películas de alúmina, se reporto la obtención de una película de alúmina tipo porosa en la anodización del aluminio. Keller y col.² (1953) fueron los primeros en reportar las características principales de estas capas de alúmina porosa, determinadas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), siendo los primeros en proponer un modelo geométrico de la estructura de la *celda unitaria* definida como el “*área unitaria que contiene a un único poro*”, esto en un arreglo hexagonal *ideal* que se puede observar en la **Figura 3.1**. Ellos reportaron que las dimensiones de la celda dependían principalmente del voltaje de anodización.

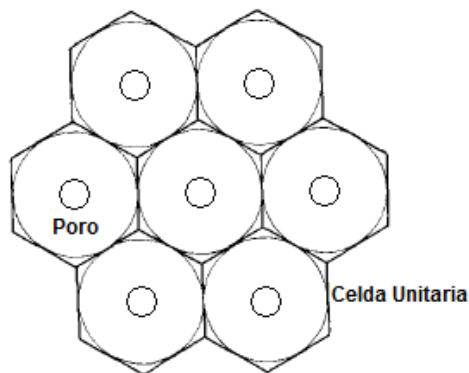


Figura 3.1 Estructura esquemática *ideal* de un Arreglo Hexagonal de *Celdas Unitarias*².

Las películas de alúmina porosa están formadas de poros que crecen en posición normal a la superficie del Al y consisten de dos regiones: una región exterior de un óxido tipo poroso y una región interna de un óxido tipo barrera adyacente al metal³, como se muestra en el esquema de la **Figura 3.2**.

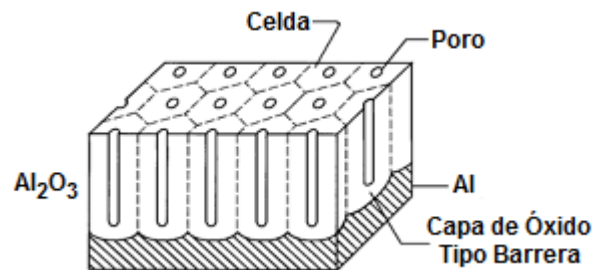


Figura 3.2 Estructura esquemática de una película de alúmina porosa sobre un sustrato de Al⁴.

A raíz de las investigaciones efectuadas por Keller y col. otros investigadores mostraron similares resultados en cuanto a las dimensiones de la celda de las PPA e intentaron proponer un mecanismo para la formación de los poros en la anodización del aluminio (Hoar y Moot 1959⁵, O'Sullivan y Wood 1970⁶, Thompson y col. 1978⁷).

A mediados de los años 1990's surge el interés en la fabricación de nanoestructuras en diferentes campos de investigación teniendo como base a las películas porosas de alúmina debido a las posibles aplicaciones tecnológicas atribuidas a su resistencia a la corrosión, estabilidad química, baja conductividad térmica y aislante eléctrico⁸. Esto hace que el empleo de estas películas porosas de alúmina como moldes o plantillas en la investigación de la formación de materiales nanoestructurados las redefina como Plantillas Porosas de Alúmina (PPA).

Hoy en día existen PPA disponibles comercialmente como lo es ANODISC⁹ donde su estructura porosa se puede observar en la **Figura 3.3**, como se puede apreciar no cuenta con arreglos de poros ordenados en su superficie, lo que hace que estas PPA no sean adecuadas al momento de su implementación en la fabricación de materiales en los cuales se requiere de un estricto ordenamiento del arreglo de poros.

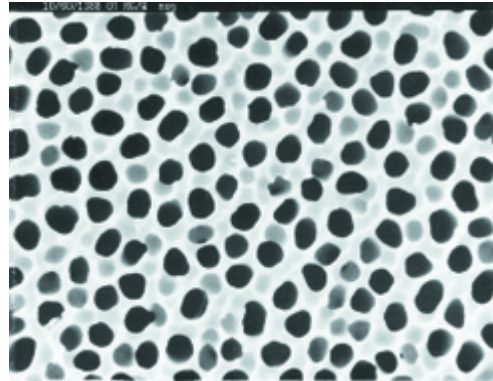


Figura 3.3 Poros de una plantilla Comercializada por WHATMAN International Ltd. *Anopore Inorganic Membranes (Anodisc).*

Al mismo tiempo del surgimiento del interés del uso de las películas porosas de alúmina como plantillas, en 1995 Masuda y Fukuda¹⁰ reportaron la obtención de un arreglo hexagonal de poros altamente ordenados obtenidos por la anodización en dos pasos de sustratos de aluminio en un electrolito de ácido oxálico a 40 V. Las investigaciones para la obtención de las condiciones de auto-ordenamiento de arreglos hexagonales de poros se extendieron para los casos del ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 25 V⁴ y del ácido fosfórico (H₃PO₄) a 195 V¹¹. El tamaño y geometría del arreglo hexagonal de poros está determinado por las especies ácidas empleadas como electrolitos y del voltaje de anodización, el cual es específico para cada electrolito¹². Un ejemplo de la dependencia del voltaje se muestra en la **Figura 3.4** para un electrolito de ácido oxálico (H₂C₂O₄).

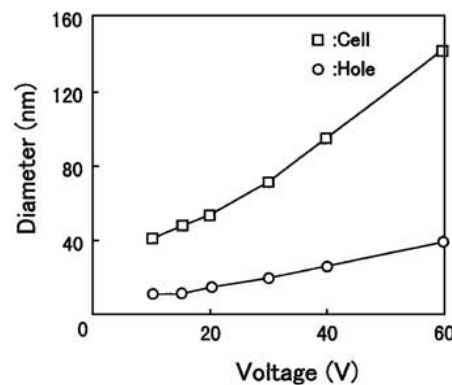


Figura 3.4 Dependencia del voltaje sobre el diámetro del poro y celda, formados tras una anodización en ácido oxálico¹³.

La auto-organización del arreglo de poros durante la primera anodización se lleva a cabo a través de un re-arreglo de la configuración de la celda la cual cambia de una configuración aleatoria durante el crecimiento en las etapas iniciales de la anodización a una configuración ordenada después del crecimiento en estado estacionario de la capa de oxido como se observa en la **Figura 3.5**.

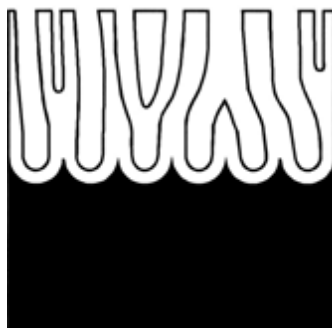


Figura 3.5. Estructura esquemática de la transición de una configuración aleatoria a una configuración ordenada en el crecimiento de la capa de oxido.

Después de que la alúmina es removida en un medio básico mediante el método establecido por Schwartz y Platter¹⁴, la superficie del aluminio presenta una rugosidad periódica en su superficie, como evidencia de un arreglo altamente regular de fondos de los poros¹⁵ como se muestra en la esquema de la **Figura 3.6**.



Figura 3.6 Esquema de la sección transversal de una PPA (A) antes y (B) después de la disolución de la capa de alúmina donde se puede observar a los fondos de poros sobre el sustrato de aluminio.

Como consecuencia de la superficie inicial de cavidades periódicas o fondos de poro en la superficie del Al, la segunda anodización presenta una capa de óxido porosa con un ordenamiento en los arreglos hexagonales de poro como los que se muestran en la **Figura 3.7**, debido a que el crecimiento de la capa de óxido se hará preferencialmente sobre las cavidades periódicas en la superficie del Al.

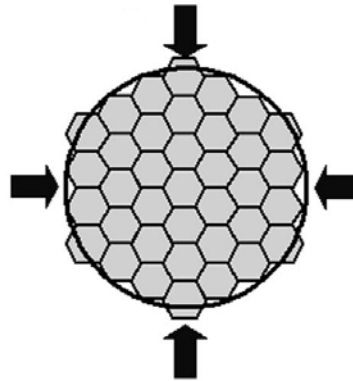


Figura 3.7 Esquema de un arreglo hexagonal de poros auto-ordenado.

Sin embargo el arreglo hexagonal de los poros en la superficie no es tan regular. El auto-ordenamiento del arreglo de poros muestra *dominios* en los límites en los cuales las imperfecciones se acumulan en el arreglo como se observa en la **Figura 3.8**. Para alcanzar una buena regularidad de largo alcance en los dominios es necesario largos periodos de anodización lo que da como resultado un incremento en el espesor de la película de óxido¹².

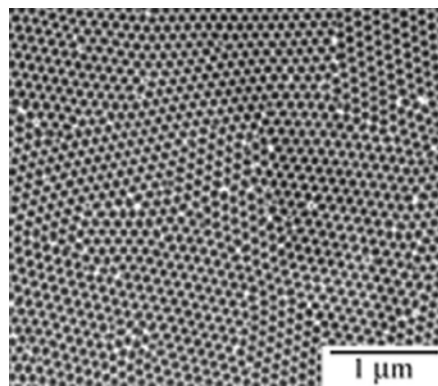


Figura 3.8 Estructura de los *dominios* presentes en una PPA obtenida en ácido oxálico³.

Es ampliamente aceptado que la formación de los poros en la alúmina por la disolución asistida por un campo eléctrico está basado en dos procesos continuos reportados por Thompson y col.⁷ : (i) la *disolución del óxido en la interfase del óxido/electrolito* y (ii) la *oxidación y crecimiento en la interfase del óxido/metal como consecuencia al transporte de iones Al^{3+} , OH^- y O_2^- dentro de la capa de alúmina*⁷. De hecho el mecanismo de formación de estos poros, a menudo hexagonalmente ordenados, es mucho más complicado que lo que los investigadores predicen.

Jessensky y col.^{15,16} reportaron acerca de la morfología y las condiciones de formación de arreglos hexagonales de poros tanto para el ácido oxálico como para el ácido sulfúrico. Ellos sugieren que la expansión del volumen del Al durante la oxidación y la eficiencia de la corriente para la formación de la alúmina, son los responsables de la dependencia del voltaje en la auto-organización del poro, **Figura 3.9**.

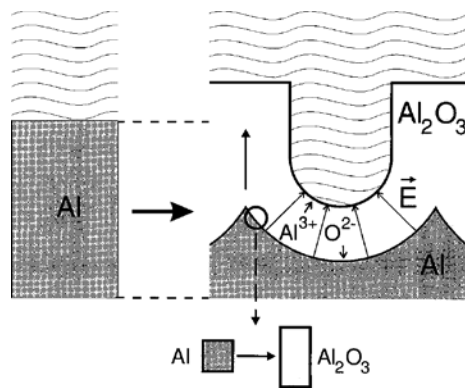


Figura 3.9 Expansión del Al durante la anodización. A la izquierda se muestra el nivel de la superficie del metal no anodizado¹⁶.

Crouse y col.¹⁷ describen la estructura del poro como resultado de dos mecanismos acoplados que alcanzan el equilibrio cuando el sustrato de Al está en contacto con la solución del electrolito bajo una polarización en corriente directa. Esto sugiere que las fuerzas repulsivas entre los poros adyacentes causados por el estrés mecánico en la interface entre el metal y el óxido promueve la formación de los arreglos de poro hexagonalmente ordenados^{16,18,19}

Aunque el mecanismo de formación, ordenamiento y control del tamaño de poro han sido estudiados ampliamente y muchos esfuerzos se han hecho por optimizar las condiciones de anodización para estas estructuras porosas aún hay mucho trabajo por hacer en orden de entender por completo el proceso electroquímico durante la anodización.

La reacción química general para la anodización del aluminio puede ser escrita²⁰ :

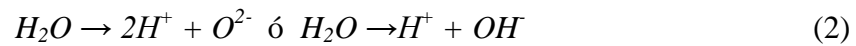


A pesar de que la reacción es correcta, esta no refleja los detalles que envuelve el proceso electroquímico, necesario para entender las reacciones químicas en las interfaces *óxido/electrolito* y *óxido/metal* separadamente.

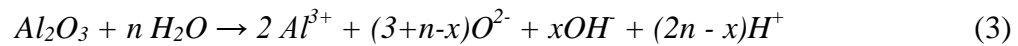
Cuando se aplica un campo eléctrico al aluminio, este se oxida a cationes Al^{3+} : $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ en la interface *óxido/metal*. Algunos de estos cationes migran a través de la capa de *óxido* y son disueltos en el electrolito (Alúmina Porosa) o forman *óxido* en la interfase *óxido/electrolito* (Alúmina no Porosa). Algunos de estos cationes permanecen en la interfase *óxido/metal*, formando Al_2O_3 con los aniones de *óxido* que migran desde la interfase *óxido/electrolito*. Aun hay un problema sin resolver con respecto a estas reacciones en la cual la formación de aniones conteniendo oxígeno es incierta, pudiendo ser O^{2-} o OH^- , debido a que el hidróxido de aluminio forma una fase intermedia que se descompone rápidamente desapareciendo cualquier capa de hidróxido detectable²¹.

En la interfase *óxido/electrolito* el Al_2O_3 es disuelto en el electrolito. Los aniones de *óxido* son conducidos por el campo eléctrico para desplazarse a través de la capa de *óxido*, contribuyendo a la formación del Al_2O_3 en la interfase *óxido/metal*. Sin embargo los aniones de *óxido* no son suficientes para la nueva capa de *óxido* formada. Una cantidad significativa de aniones debe ser suministrada de la disociación del agua en la interfase del *óxido/electrolito*.

Por consiguiente una reacción de ruptura en el agua fue propuesta:



Se reporto recientemente que la disociación del agua no solo suministra aniones a la capa de óxido, sino que también juega un papel importante en la porosidad gobernante sobre las películas alúmina porosa por lo que la reacción general en la interfase óxido electrolito se puede escribir:



donde n se introduce para indicar la relación de la velocidad de disociación del agua a la velocidad de disolución Al_2O_3 y x indica la relación de O^{2-} y OH^- , la cual aun no ha sido determinada⁵.

En adición a las principales reacciones antes mencionadas, algunos aniones en el electrolito pueden también ser incorporados en la capa de óxido de aluminio, sin embargo el agua en el electrolito es la principal fuente de oxígeno para la formación de las películas de óxido²¹.

3.2 Nanotubos Poliméricos

Los líquidos que se encuentran en contacto con las interfaces de ciertos sustratos pueden presentar un fenómeno llamado humectación. Esta puede ser completa, parcial o nula, donde la variación de ciertos parámetros como la temperatura o la concentración del líquido originan transiciones entre los diferentes estados de humectación.

El factor principal en el proceso de humectación es la tensión interfacial de los diferentes medios presentes. La innovación para la formación de Nanotubos orgánicos basados en una variedad de polímeros se fundamenta en aprovechar la *humectación*. La forma en cómo la humectación puede ser explotada para la fabricación de estos nanotubos es descrita por el

parámetro de esparcimiento (S) que está en función de las tensiones interfaciales entre el sólido, líquido y vapor del sistema. Si S se torna positivo, las fuerzas de adhesión entre el líquido y el substrato dominan a las fuerzas de cohesión dentro del líquido. Por lo tanto el líquido se esparce sobre el substrato y el ángulo de contacto de equilibrio entre el líquido y el substrato se iguala a cero en consecuencia una gran área será cubierta con esta capa con el fin de reducir la energía total del sistema.

El fenómeno anterior se describe para polímeros con altos pesos moleculares²². Si una pequeña gota de este líquido precursor es depositada sobre un substrato sólido de alta energía una película del líquido precursor emana de la gota macroscópica y cubre el substrato, donde su espesor cubre un rango desde los 100 nm hasta angstroms en la etapa inicial, en las etapas finales el líquido forma una película que cubre un área finita y tiene un espesor de equilibrio en el rango de los nanómetros²³⁻²⁵.

Un comportamiento similar de este fenómeno de humectación ocurre si un líquido es extendido sobre las paredes de las PPA representado en la **Figura 3.10a**. Polímeros en solución pueden ser puestos en contacto con estas PPA, ya que la mayoría de los polímeros son considerados como materiales de baja energía con respecto a sus energías superficiales, mientras que materiales inorgánicos como las membranas porosas son referidos como materiales de alta energía^{26,27} (caracterizados por su alta energía superficial) como el vidrio, los metales, los óxidos de metales y los cristales iónicos. En conclusión líquidos de baja energía superficial se extienden rápidamente sobre superficies de alta energía superficial²⁷, por lo que las paredes del poro serán cubiertas por una película mesoscópica visto en la **Figura 3.10b**.

De esta manera la solución de polímero se esparce en el interior de los poros de las PPA y así como el solvente se evapora una capa de polímero humecta el interior de las paredes de los poros. El espesor de esta capa depende de la concentración de la solución del polímero²⁸.

Substratos continuos pueden ser considerados como *infinitos*, en contraste el área superficial de un poro individual es *finita*. Después de que la capa de líquido humectante ha sido formada, las fuerzas de adhesión son neutralizadas, donde el estado de humectación es cinéticamente estable pero termodinámicamente inestable; Las fuerzas de cohesión guían a un llenado completo esquematizado en la **Figura 3.10c**, estas son más débiles y tienden a superar las fuerzas viscosas del líquido humectante, las cuales son de una considerable magnitud²⁹.

Si un líquido viscoso es esparcido sobre un substrato continuo, el equilibrio se alcanzará en una escala de tiempo de muy larga. Es de esperarse que la humectación de las paredes en un poro y el llenado completo del mismo se lleven a cabo en dos escalas diferentes de tiempo. Tomando en cuenta esto, los nanotubos son preservados por la solidificación del polímero en la etapa de humectación vista en la **Figura 3.10b**. La solidificación ocurre en el caso de polímeros en solución por la evaporación de un solvente volátil²⁹.

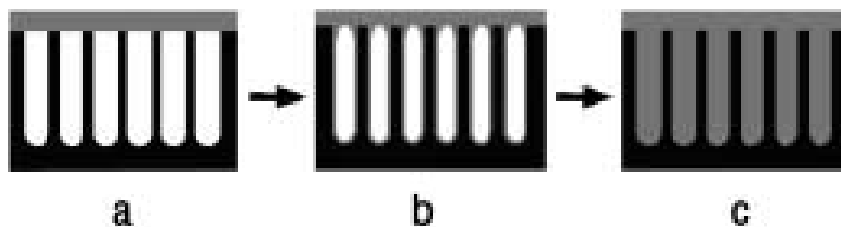


Figura 3.10 Representación esquemática de las diferentes etapas de la humectación del poro *a)* Un líquido que contiene un componente polimérico como portador es puesto sobre una plantilla porosa, *b)* Una película mesoscópica del líquido rápidamente empieza la humectación de las paredes del poro, en esta etapa se preservan los nanotubos *c)* Se observa un llenado completo en el espacio del poro.

Las películas de alúmina porosa exhiben una alta energía superficial al ser materiales inorgánicos¹⁰, en este caso las PPA deberían ser completamente humectables por soluciones que contienen polímeros. La forma del nanotubo resultante y la distribución de su diámetro son controladas por la forma de los poros de la plantilla, siendo ventajoso al momento de utilizar PPA bien ordenadas en la escala de nanómetros.

El primer intento de fabricar nanoestructuras poliméricas fue llevado a cabo por Martin y col.³⁰ quienes formaron nanotubos poliméricos humectando PPA. A raíz de este estudio, técnicas similares basadas en el método de la humectación selectiva fueron utilizado para sintetizar arreglos de nanotubos poliméricos hechos de polímeros conductivos³¹⁻³³, polímeros ferroeléctricos³⁴, polímeros elásticos³⁵, polímeros semiconductores³⁶, polímeros no polares³⁷, por mencionar algunos.

En resumen, al colocar una gota de una solución conteniendo un polímero de alto peso molecular sobre un sustrato inorgánico en este caso las PPA, esta humectara los poros de la PPA, donde las fuerzas de adhesión en esta etapa son mayores que las fuerzas de cohesión que guían el proceso de llenado. Debido a que la etapa del llenado del poro toma mayor tiempo a la de humectación del poro, una capa de tamaño mesoscópica de polímero adoptara la forma y dimensiones de los poros que constituyen a la PPA después de la volatilización de solvente a temperatura ambiente como se describe el esquema de la **Figura 3.11**.

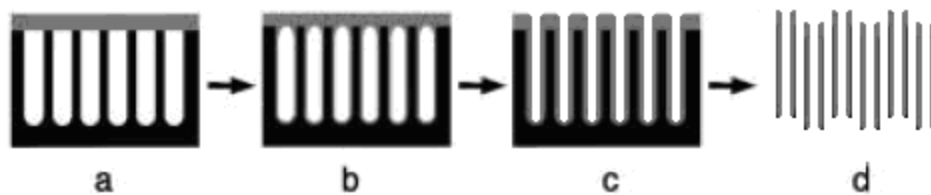


Figura 3.11 Representación esquemática de la obtención de nanotubos poliméricos por medio del método de humectación en solución. *a)* Una solución polimérica es puesta sobre una plantilla porosa, *b)* Una película mesoscópica del líquido rápidamente empieza la humectación de las paredes del poro, *c)* En el periodo comprendido entre la humectación y el llenado se forman los tubos por la volatilización del solvente, *d)* Liberación de los nanotubos tras la disolución de la PPA.

3.3 Nanotubos Compuestos

Un desarrollo interesante en el campo de los materiales compuestos es el de la formación de nanocompuestos de polímero-metal. La humectación de PPA con soluciones poliméricas puede también ser llevada a cabo con mezclas multicomponentes. Esto permite la preparación

de nanoestructuras compuestas las cuales pueden contener un componente metálico y un componente polimérico que actúa como un medio humectante acarreador³⁸.

La morfología final replicará la estructura interna de la plantilla y podrá ser adaptada por inducción de una separación de la fase acoplada con un templado controlado de la estructura de la fase generada **Figura 3.12**.

Primeramente una mezcla humecta las paredes del poro de una PPA. Tanto un templado o la evaporación de un solvente volátil inducirá la separación de las fases existentes. Simultáneamente la maduración de la morfología de la fase se centra en reducir la longitud inicial del área de la interfaz interna. Como beneficio de la maduración, la morfología de la fase se vuelve basta, eso es, la correlación de longitudes que caracterizan el crecimiento de la estructura de la fase.

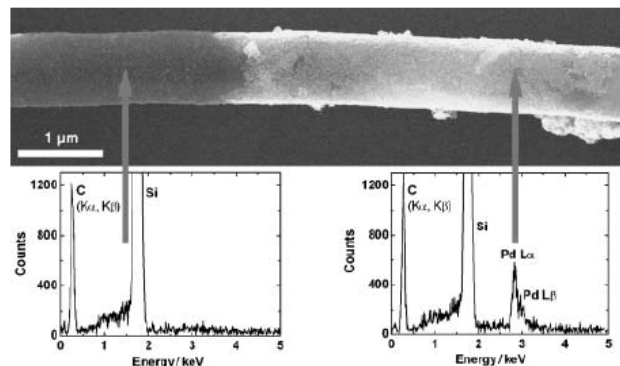


Figura 3.12 Imágenes SEM de un nanotubo compuesto de Pd/PS con una morfología core-shell. El PS en la parte izquierda está descubierto. La presencia o ausencia de Pd fue verificada por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X²⁹.

La evolución de la estructura es fuertemente afectada por la geometría forzada del nanotubo, por la curvatura de las paredes del nanotubo, y por las energías interfaciales de las fases coexistentes. Hay tal vez analogías del fenómeno de la humectación a la formación de la estructura de películas delgadas sobre sustratos suaves³⁹. Durante las últimas etapas de la humectación, los dominios del componente inorgánico tal vez forman estructuras que son estables incluso después de la remoción del componente polimérico y la plantilla misma.

Estos nanotubos con paredes compuestas por un amplio intervalo de materiales inorgánicos y poliméricos con morfologías caracterizadas por una nanoporosidad específica y nanorugosidad, son de fácil implementación, y además una pared estructurada es deseable para aplicaciones como catálisis, separación y almacenamiento, o en general, para cualquier aplicación la cual requiera una amplia relación *superficie-volumen*.

3.4 Nanotubos Metálicos

Hay poca información de calidad acerca de nanotubos ferromagnéticos, debido a la tendencia que tienen los metales ferromagnéticos a oxidarse. Como se mencionó anteriormente el proceso de fabricación mediante *plantillas* es ampliamente utilizado. Se han obtenido plantillas de microtubos biomoleculares tratados con Pt o Pd, en las cuales se ha depositado Cu y Ni⁴⁰. Nanotubos de óxido de Hierro fueron hechos usando el virus de mosaico del tabaco como plantilla⁴¹. Nanotubos de Co y Fe han sido pulso-electrodepositados dentro de membranas gravadas⁴².

Las PPA, pueden ser también usadas para la síntesis de nanotubos de FePt y Fe₂O₃ a través de la descomposición de sus sales metálicas vía reducción de hidrógeno⁴³. Así mismo nanotubos de Co y Ni con diámetros de 200 nm se electrodepositaron en corriente directa dentro de PPA^{44,45}. Estas técnicas exhiben un crecimiento de materiales con baja cristalinidad, pero con una estrecha desviación en los diámetros del tubo y una densidad de tubos magnéticos por unidad de área apreciablemente alta.

La base para la formación de nanotubos ferromagnéticos de Co en este trabajo está dada por la combinación de dos técnicas: Una es la reducción química o descomposición térmica de los precursores y organometálicos a su forma metálica. La otra es la formación de nanotubos de polímero por la técnica de *humectación en solución* de las paredes interiores de los poros en las PPA.

Las nanopartículas en base al Co, residen entre los más prometedores materiales para aplicaciones tecnológicas como almacenamiento de información, fluidos magnéticos y catálisis^{46,47}. La anisotropía cristalina del Co también promueve su estudio como un sistema modelo para el efecto del tamaño, forma, estructura cristalina, y superficie anisotrópica sobre su respuesta magnética macroscópica. Una variedad de métodos para la preparación de dispersiones de cobalto coloidal han sido reportadas⁴⁸. La más común es la reducción de una sal de Co y la descomposición térmica del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

El $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es un precursor ampliamente usado para la síntesis de nanopartículas de cobalto en soluciones coloides^{46,49}. Teniendo como precursor a este compuesto, contenido en un acarreador polimérico en solución, nanotubos de cobalto serán formados por la humectación de las paredes interiores de los poros (**Fig. 3.13a**), seguida por una descomposición térmica del precursor^{50,51} a 180°C para producir cobalto metálico nanocristalino en la interfase entre las paredes de la alúmina y el polímero (**Fig. 3.13b**).

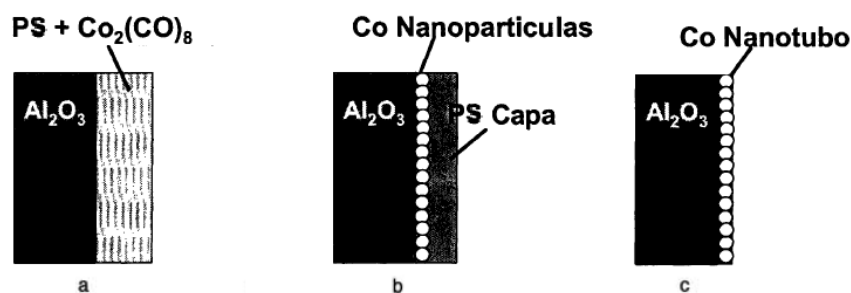
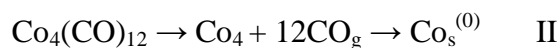


Figura 3.13 Esquema de la formación de nanotubos metálicos por medio del proceso de humectación. a) Infiltración de la solución precursora $\text{PS} + \text{Co}_2(\text{CO})_8$. b) Formación de un nanotubo compuesto polímero-metal a través de la reducción química del organometálico; la alúmina porosa cataliza la reacción de reducción en la interfase polímero-metal a lo largo de las paredes. c) Remoción del polímero por degradación térmica/remoción química para la formación de los nanotubos metálicos

EL mecanismo de la descomposición térmica del octacarbonilo de dicobalto a cobalto metálico y monóxido de carbono en atmósfera inerte se realiza en dos pasos⁵²⁻⁵⁹, el primer paso es la descomposición en el equilibrio $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, y el segundo paso es la descomposición irreversible del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ a $\text{Co}^{(0)}$ donde el CO_g es liberado en ambos casos.



La descomposición térmica de carbonilos de Co en matrices poliméricas ha sido ampliamente estudiada⁵²⁻⁵⁹. El mecanismo de la descomposición en estado sólido es similar al mecanismo propuesto para la descomposición en solución⁶⁰, Sin embargo la cinética es diferente para ambos casos. Las constantes de velocidad para el estado sólido son menores que para las encontradas en solución^{61,62}.

Es por ese que la integración de el $\text{Co}_2(\text{Co})_8$ a una matriz polimérica como lo sería un PS de alto peso molecular disminuye significativamente el proceso de descomposición del carbonilo⁶⁰. El estado sólido del sistema provee un medio con considerable incremento de la viscosidad y barreras difusionales que propician bajas velocidades de reacción⁶³⁻⁶⁸.

La variación de las constantes de velocidad de las reacciones I y II como una función de la concentración de la parte de PS en las concentraciones de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ muestra que la velocidad de la reacción I disminuye con el incremento en el contenido de PS debido a que esta es primordialmente gobernada por la difusión⁶⁹. La reacción II por otro lado comienza una reacción coloidal facilitada por la presencia del polímero, donde la velocidad de reacción se incrementa con bajas concentraciones del polímero⁷⁰.

El rol del PS en la determinación de la cinética de la reacción depende de las interacciones entre el PS y los agregados de Co formados. La viscosidad de las soluciones de PS en la cual la reacción II toma lugar incrementa con la concentración de polímero. En un sistema donde no hay interacciones entre el polímero y los agregados, la movilidad de los agregados es de ese modo reducida con el incremento de la viscosidad. La agregación tendrá una difusión limitada y el tamaño promedio de los agregado será menor que en los obtenidos en un solvente puro⁶⁰.

Volviendo a la humectación de las paredes de los poros con la mezcla de PS-Co₂(CO)₈ durante el proceso de reducción los cristales de cobalto forman películas continuas con un espesor de unos cuantos nanómetros, los cuales guían la formación de los nanotubos de cobalto dentro de los poros de la PPA. De esta manera los nanotubos de Co obtenidos adoptaran una copia exacta de las dimensiones de la plantilla, con espesores de pared en la escala de nanómetros.

La capa de polímero es removida por un tratamiento térmico post-templado por arriba de la temperatura de descomposición del polímero, alternativamente el polímero puede ser removido al sumergirlo en un solvente adecuado tras un largo periodo de tiempo a temperatura ambiente (**Fig. 3.11c**). La liberación de los nanotubos de la plantilla se realiza por un ataque en medio ácido o básico y posterior recolección de los nanotubos.

IV. JUSTIFICACIÓN

La obtención de nanoestructuras magnéticas sobre la base de arreglos periódicos de nanotubos constituye la base para el diseño de novedosos sistemas para el almacenamiento de información, diferentes tipos de sensores y para el diseño de medios para la administración inteligente de fármacos. Estas estructuras, por su conformación, exhiben propiedades magnéticas muy singulares, en adición a las propiedades intrínsecas de los materiales que las componen.

El estudio de las propiedades de este tipo de estructuras es una etapa fundamental para cualquier desarrollo o aplicación posterior. En particular, entender la relación entre la estructura, la morfología y sus propiedades magnéticas es de vital importancia para comprender los procesos de magnetización e interacciones magnéticas que determinan el comportamiento magnético de todo el sistema.

En este trabajo de investigación, se establecen las bases para la obtención de nanoestructuras magnéticas complejas basadas en nanotubos y el estudio de los procesos de magnetización que determinan el comportamiento magnético de estos sistemas.

V. HIPÓTESIS

Por medio de la replicación de la estructura de plantillas porosa de alúmina (PPA), es posible sintetizar nanotubos metálicos ferromagnéticos con una alta relación de aspecto. La estructura de nanotubos en la plantilla de alúmina sirve de base para la obtención de nanoestructuras compuestas más complejas con propiedades magnéticas singulares. La simulación y el estudio de las interacciones y procesos de magnetización en el sistema compuesto permitirán optimizar su respuesta magnética para diferentes aplicaciones.

VI. OBJETIVOS

6.1 Objetivo General

El objetivo general del presente proyecto es la obtención y estudio de nanoestructuras magnéticas compuestas basadas en nanotubos metálicos ferromagnéticos.

6.2 Objetivos Particulares

1. Obtención, modificación y caracterización de plantillas porosas de alúmina como base para la obtención de nanotubos ferromagnéticos.
2. Síntesis de nanotubos ferromagnéticos metálicos de Co sobre la base de plantillas porosas de alúmina.
3. Estudiar las propiedades estructurales y magnéticas de un arreglo de nanotubos.
4. Desarrollo de una metodología para la obtención de una nanoestructura magnética compuesta.

Las **Figuras 7.1 y 7.2** muestran un cuadro resumen de la metodología empleada en el presente trabajo. En las PPAc comerciales se deposita una solución polimérica conteniendo un precursor organometálico por el método de *humectación en solución* para formar nanotubos polimérico/metálicos. Posteriormente, este precursor organometálico se descompone a su estado metálico por un tratamiento térmico para obtener nanotubos metálicos de los nanotubos polímero/metal precursores. Los nanotubos metálicos se liberarán tras una disolución en medio básico de la PPAc. La mejora en el ordenamiento de los arreglos hexagonales a las PPA se realizo por pre-tratamientos a los sustratos de Al y el empleo de la técnica de *anodización en dos pasos*.

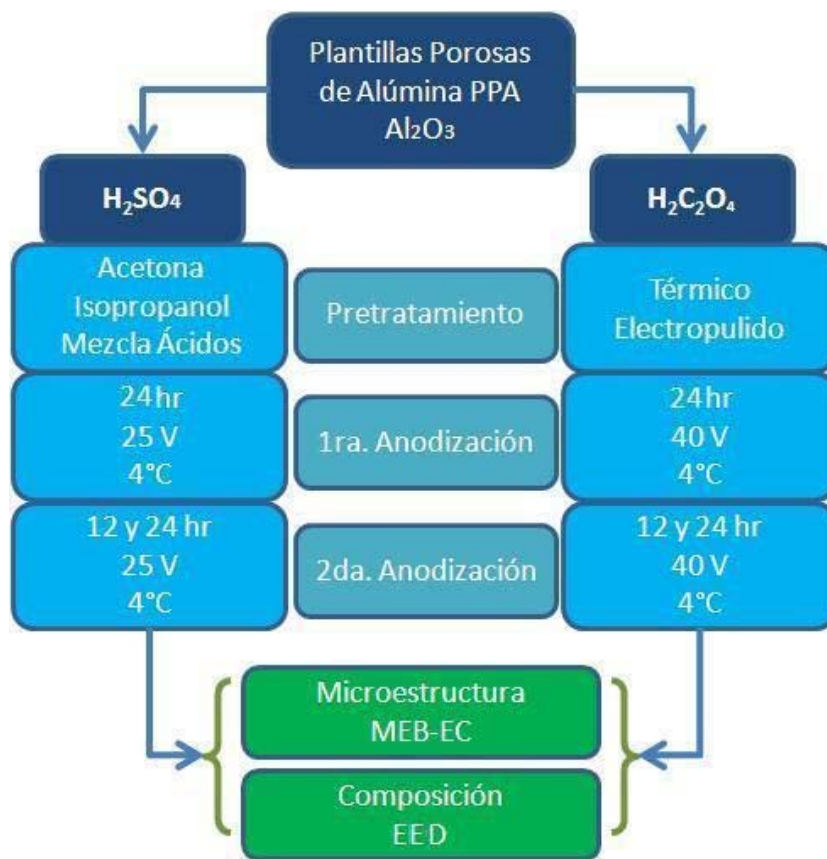


Figura 7.2 Diagrama esquemático de la metodología para la obtención de PPA así como la caracterización empleada en cada etapa de la metodología propuesta.

7.1 Obtención de Nanotubos Poliméricos

La *Humectación en Solución* es una técnica selectiva muy versátil empleada para la obtención de nanoestructuras. La humectación en solución permite obtener nanotubos poliméricos en sustratos inorgánicos porosos y crear una película nanométrica en las paredes de los poros. Con una volatilización rápida del solvente antes de empezar la etapa de llenado del poro de estos sustratos inorgánicos se logra replicar la estructura interna de los mismos.

7.1.1 Preparación de Soluciones Poliméricas

En el proceso de humectación de las PPAC con una solución polimérica se estudió el efecto de dos concentraciones menores al 10% de contenido del polímero en el solvente debido a que en un rango de concentraciones mayores al 10% la viscosidad de la solución pudiera inhibir la humectación de las PPAC. Para la preparación de las soluciones se empleó PS (Sigma-Aldrich Mw 200,000 GPC) como precursor polimérico y CH₂Cl₂ (Sigma-Aldrich 99.8%) como disolvente. Se pesaron 0.2 g y 0.5 g de PS para disolverse en 7.3962 ml y 7.1698 ml de CH₂Cl₂ y obtener soluciones del 2% y 5% en peso respectivamente. Las soluciones fueron agitadas durante 2 horas para lograr una disolución completa del PS.

7.1.2 Formación de Nanotubos de polímero

Para la formación de nanotubos de polímero se emplearon PPAC de la compañía Whatman International Ltd. con el nombre de Anodisc 13[®] (espesor 60µm, diámetro 13mm, diámetro de poro 0.25µm). Estas PPAC sirven como medios de filtración, por lo que su estructura no presenta una base o fondo, sus poros se extienden sobre todo el espesor de la plantilla hasta el extremo opuesto, creando redes de poros desde la base hasta la superficie.

Sobre una PPAC colocada en un portaobjetos, se realizó la infiltración de la solución polimérica en la plantilla de las concentraciones del 2% y 5% al poner una gota de solución con una micro-jeringa sobre su superficie. La volatilización del solvente se lleva a cabo a

temperatura ambiente en ~1 minuto, esto deja una película que recubre las paredes internas de la plantilla. La plantilla fue desprendida del portaobjetos al sumergirla en agua desionizada que posteriormente se seca evitando dejar impurezas sobre la misma.

7.2 Caracterización de los Nanotubos Poliméricos

7.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC)

La microestructura de los nanotubos inmersos en la PPAC se caracterizó por MEB-EC en un microscopio FE-SEM marca JEOL modelo JSM-7401F a un voltaje de 2kV a 10kV. Las muestras se colocaron en cintas conductoras de carbón, una vez adheridas al porta muestras de Cu se les hizo contacto con tintura de plata coloidal y se llevaron a un evaporador de plasma Denton Vacum DESK II para ser recubiertas por una película de Au-Pd a una intensidad de corriente de 25 A y un tiempo de 10 seg para MEB-EC. Este procedimiento se aplicó para volver conductora la superficie de las muestras dada la naturaleza dieléctrica de la alúmina. La liberación de los nanotubos de las PPAC se logra al sumergirla en una solución de KOH (Fermont 87.4%) al 10% durante un periodo de tiempo de 12 a 24 horas con posteriores lavados de agua desionizada.

7.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Análisis Termogravimétrico (ATG)

Con el objetivo de caracterizar la evolución térmica de las muestras se realizaron análisis de CDB y ATG. Las muestras de las PPAC con los nanotubos a las concentraciones del 2% y 5% en contenido de PS se efectuaron análisis de CDB en un equipo modelo 910S de TA Instruments en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 300 °C para dos calentamientos a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de N₂, para observar la Tg del PS en las muestras. Para observar transiciones endotérmicas mayores a 400 °C se empleó un equipo Q200 de TA Instruments en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 550 °C en un solo calentamiento a una velocidad de 20 °C/min en atmósfera de N₂.

En seguimiento al análisis térmico, en muestras similares para ambas concentraciones del 2% y 5% se realizó un análisis ATG empleando un equipo Q500 de TA Instruments hasta una temperatura de 800 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de N₂ para observar las pérdidas de peso que pudiesen concordar con las transiciones observadas en el análisis de CDB. Los blancos de PS sin las PPA para el análisis de CDB y ATG se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones antes mencionadas.

7.2.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EI-TF)

Por último la técnica de Espectroscopia Infrarroja EI-TF de Reflexión y Transmisión se empleó para obtener los espectros del PS de referencia y de los nanotubos de PS y la alúmina respectivamente. Para el modo de Transmisión se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna 500 en el intervalo de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ con resolución de 0.5 cm⁻¹. Se prepararon pastillas moliendo una pequeña cantidad de muestra de la PPAc con los nanotubos en KBr, el cual se deshumidificó en una estufa a 90 °C durante 24 h. En el modo de Reflexión se utilizó un Espectrofotómetro FT-IR Nicolet NEXUS acoplado a un Microscopio Continuum con un objetivo 15X en un intervalo de 4000 cm⁻¹ a 550 cm⁻¹ con resolución de 4 cm⁻¹ para las muestras del PS de referencia.

7.3 Formación de Nanotubos Compuestos

La formación de los nanotubos compuestos PS-Co₂(CO)₈ tiene el mismo fundamento que la de los nanotubos de PS. En este caso, la diferencia radica en la inclusión de un precursor organometálico disuelto en la solución de PS. La preparación de soluciones y el proceso de infiltración en las PPA requieren de atmósfera inerte de N₂ o Ar debido a que el precursor organometálico de Co tiende a oxidarse rápidamente en presencia de oxígeno.

7.3.1 Preparación de Soluciones Precursoras

El precursor organometálico se mezcló con soluciones de PS en CH_2Cl_2 al 2% y 5% en peso. La relación en peso del PS al precursor organometálico fue 1:2.5. La preparación de las soluciones de PS se realizó en una cámara de guantes con atmósfera de Ar según el apartado 7.1.1. A las soluciones del 2% (0.2 g) y 5% (0.5 g) se les agregó 0.5 g y 1.25 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Aldrich 95%) respectivamente .

7.3.2 Formación de Nanotubos de PS- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

El proceso de infiltración en las PPAC se realizó en una cámara de guantes en atmósfera de Ar para prevenir la oxidación en presencia de aire y para evitar la exposición al precursor tóxico. La metodología para la formación de los nanotubos de PS- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es la misma a la del apartado 7.1.2 para las concentraciones del 2% y 5% sin la liberación de las PPAC del portaobjetos. De esta forma durante la evaporación del solvente, los nanotubos PS- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se forman por la humectación de las paredes interiores de los poros de las PPAC.

7.4 Caracterización de Nanotubos Compuestos

7.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC)

Se empleó la misma metodología para la preparación y caracterización del apartado 7.2.1. Esta metodología se realizó en atmósfera inerte hasta llegar a ser recubiertas por una película de Au-Pd en el evaporador de plasma.

7.5 Síntesis de Nanotubos Metálicos

7.5.1 Tratamiento Térmico

Las muestras se transfirieron a un Horno Tubular Thermolyne modelo 21100 para realizar un tratamiento térmico al vacío a una temperatura de 180 °C durante 24 h, temperatura a la cual se descompone el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y ocurre la reducción a Co metálico. La descomposición del

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ inicia preferencialmente en las paredes del poro de alúmina debido a una barrera cinética reducida en las paredes del poro. El Co se obtiene preferentemente en la interface PS-alúmina para formar un tubo metálico dentro de cada poro. Después del tratamiento térmico, se obtiene una matriz cerámica porosa con nanotubos compuestos de un tubo de Co unido a un tubo de PS en su interior. El residuo de PS es removido con CH_2Cl_2 en un baño ultrasónico en un periodo de 3 minutos, y un posterior lavado en agua desionizada.

7.6 Caracterización de Nanotubos Metálicos

7.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido modo Transmisión (MEBT)

Los nanotubos metálicos que se obtuvieron en las PPAC después del tratamiento térmico se caracterizaron por MEBT en un microscopio FE-SEM marca JEOL modelo JSM-7401F a un voltaje de 30 kV. La preparación previa de las muestras se llevó a cabo al remover el polímero en CH_2Cl_2 en un baño ultrasónico durante 3 min con posteriores lavados de agua desionizada. La disolución de la PPAC para liberar a los nanotubos metálicos se hizo con una solución de KOH al 10% en peso durante 24 h con posteriores lavados y centrifugado de agua desionizada en una centrifuga marca Coutler Beckman modelo Allegra X-22R a 15000 rpm durante 10 min. Los nanotubos se diluyeron en 10 ml de agua desionizada y con una pipeta pasteur se colocó una gota de la dilución sobre una rejilla Lacey-Carbon, la cual estuvo situada en una parrilla a 40°C hasta la evaporación del líquido.

7.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED) y Difracción de Electrones (DE)

De igual manera los nanotubos metálicos se caracterizaron por MET en un microscopio marca FEI modelo TITAN a un voltaje de 300kV. La metodología para la preparación previa de la muestra es la misma que la del apartado **7.2.1**. Los espectros obtenidos de EED de las muestras se obtuvieron por un detector de energía dispersiva de Rayos X marca EDAX.

7.6.3 Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV)

La caracterización magnética de los nanotubos metálicos se realizó en un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (SMPF) marca Quantum Design Modelo 6000 empleando la opción de Magnetometría Vibracional. Se midieron lazos de histéresis a un campo de 1 Tesla a temperatura ambiente con los nanotubos orientados en forma paralela y perpendicular al campo aplicado. La muestra se preparó al remover el polímero en CH_2Cl_2 en un baño ultrasónico durante 3 minutos con posteriores lavados de agua desionizada. Posterior a esto la PPAc se dividió cuidadosamente en piezas de pequeñas dimensiones con un peso ~ 1 mg, acomodados uno sobre otro con cinta no magnética y finalmente colocados en el portamuestras.

7.7 Preparación de Plantillas Porosas de Alúmina (PPA) por la Técnica de Anodización en dos Pasos

Cuando el aluminio es anodizado bajo condiciones apropiadas de voltaje y temperatura con ciertos electrolitos, se produce un crecimiento de una capa de óxido tipo porosa a escala nanométrica. Luego de largos periodos de anodización la auto-organización de estos poros se logra en un arreglo cerrado de estructuras hexagonales. La técnica del doble anodizado de sustratos de aluminio tras la disolución de la primera capa de óxido mejora el ordenamiento de los poros de manera notable. De esta manera se logra obtener arreglos de poros auto-ordenados, con diferentes diámetros de poros y distancia interporo en dependencia del electrolito utilizado.

7.7.1 Pre-tratamiento de los Sustratos de Aluminio (Al)

Sustratos de Al de alta pureza (99.999%) con un espesor de $0.5\mu\text{m}$ de Whatman International Ltd. se sometieron a diferentes pre-tratamientos. Los sustratos de Al fueron limpiados con acetona en un baño ultrasónico Cole-Palmer modelo 0892-11 durante 5 minutos seguido de un enjuague con isopropanol (Sigma-Aldrich 70%). Se realizó un tratamiento químico con una

solución ácida conteniendo HF (Fermont 48%) : HNO₃ (J.T. Baker 70%) : HCl (J.T. Baker 38%) : H₂O en una relación 1:10:20:69 en un baño ultrasónico durante 1 minuto para remover las impurezas inorgánicas de la superficie, esto solo en el caso de los sustratos que serian anodizados en presencia de un electrolito de H₂SO₄ (Fermont 98%) ya que para los sustratos de H₂C₂O₄ se realiza un electropulido que anula el propósito del pre-tratamiento con ácidos.

En el caso de los sustratos anodizados en presencia de un electrolito de H₂C₂O₄ (Aldrich 99%) se llevó a cabo un tratamiento térmico inicial para el templado de los sustratos en una Mufla Lindberg Blue modelo BF51894C-1 a 500 °C por 5 horas con una rampa inicial de 1 hora hasta alcanzar la temperatura máxima. El *electropulido* es una técnica común usada para reducir la rugosidad y remover las imperfecciones de los metales de la superficie del aluminio. Este tratamiento se aplicó a los sustratos con una mezcla de HClO₄ (Sigma-Aldrich 70%) : C₂H₆O (Fermont 99.8%) en una relación 75:25 en una celda electroquímica fabricada en laboratorio (**Figura 7.3**) con el sustrato de aluminio como cátodo y un ánodo de Pt a 200 mA por un tiempo de 1-2 minutos para el suavizamiento de la superficie.

Nota. La técnica del electropulido o el suavizamiento de superficies metálicas se debe al incremento del campo eléctrico en la superficie de las protuberancias o imperfecciones en comparación a los valles, provocando la disolución más rápida de las protuberancias que de los valles¹. Por último los sustratos se enjuagaron en isopropanol para retirar el excedente de solución después del electropulido.

7.7.2 Anodización en dos Pasos en Electrolitos de H₂SO₄ y H₂C₂O₄

Para obtener PPA con poros auto-ordenados se emplea la anodización en dos pasos. Primero se utilizan los sustratos de Al pre-tratados y se colocan en una celda electroquímica con el sustrato de Al como cátodo y un ánodo de Pt conectados a una fuente de poder e inmersos en una solución electrolítica de H₂SO₄ y H₂C₂O₄ 0.3M según sea el caso. Los voltajes de anodización fueron de 25V DC y 40V DC respectivamente para cada electrolito, voltajes representativos en los cuales se obtienen una capa de oxido tipo porosa uniforme en el orden nanométrico. La temperatura de la solución en la celda electroquímica se mantuvo a 4°C

empleando un enfriador PolyScience modelo 911 con el fin de minimizar los efectos del calentamiento sobre el crecimiento de la capa de óxido. Los tiempos de la primera anodización fueron de 24 h para el H_2SO_4 y el $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

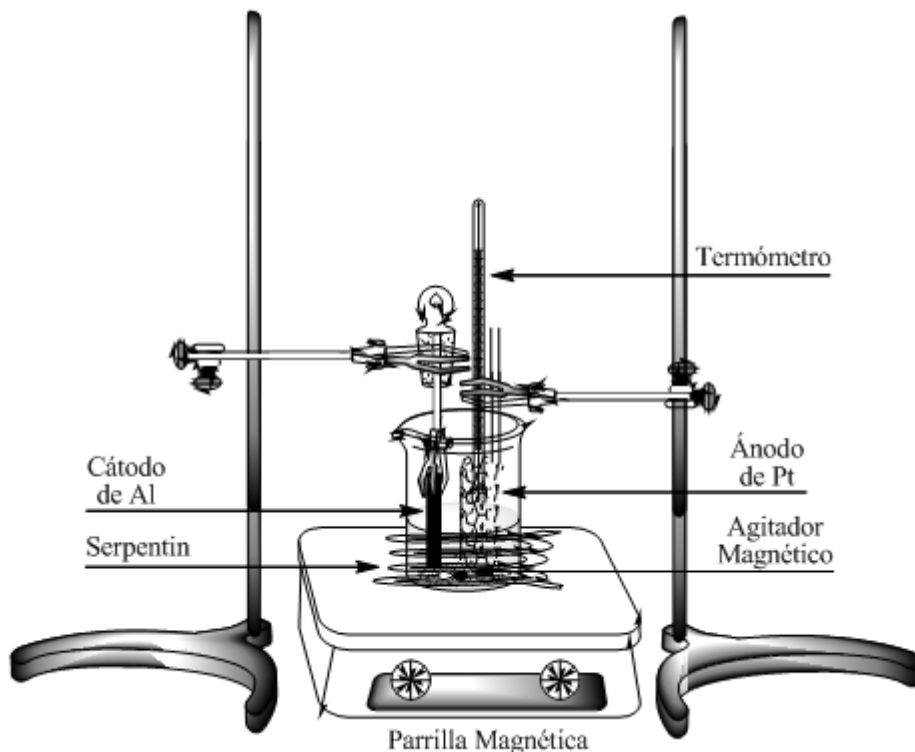


Figura 7.3 Esquema representativo de la celda electroquímica empleada en el laboratorio para el electropulido de los sustratos de Al y posteriores anodizaciones.

La capa de óxido de la primera anodización se removió con una mezcla de 1.8% en peso de H_2CrO_4 (Alfa Aesar 98%) + 6% en peso de H_3PO_4 (Fluka 85%) a temperatura ambiente hasta que la capa de óxido fue totalmente removida para cada electrolito. La segunda anodización se realizó en las mismas condiciones que la primera y en vista de observar la diferencia en la morfología de la capa de óxido en largos tiempos de anodización diferentes, se fijaron tiempos de 12 y 24 hrs en la segunda anodización para cada electrolito. La **Tabla 7.1** resume las condiciones para la anodización en dos pasos.

Tabla 7.1 Tabla para las condiciones de la doble anodización de los sustratos de Al en electrolitos H₂SO₄ y H₂C₂O₄

| Electrolito | Concentración [M] | Voltaje [V] | Temperatura [°C] | H ₂ C ₂ O ₄ | |
|--|----------------------|----------------|---------------------|--|---------------------------|
| | | | | 1ra. Anodización [Hrs] | 2da. Anodización [Hrs] |
| H ₂ SO ₄ | 0.3 | 25 | 4 | 12 | 12 |
| | | | | 24 | 24 |
| H ₂ C ₂ O ₄ | 0.3 | 40 | 4 | 12 | 12 |
| | | | | 24 | 24 |

7.8 Caracterización de las Plantillas Porosas de Alúmina (PPA) obtenidas por la Técnica de Anodización en dos Pasos

7.8.1 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED).

Las PPA que se obtuvieron por la técnica de anodizado en dos pasos se caracterizaron siguiendo la metodología del apartado 7.2.1. Los espectros obtenidos EDS de las muestras fueron obtenidos por un detector de energía dispersiva de Rayos X marca NORAN equipado en el microscopio FE-SEM.

Las distribuciones de diámetro de poro y distancias interporo se obtuvieron por el análisis de las imágenes obtenidas por FE-SEM en el software de dominio público **ImageJ 1.42q** (Wayne Rasband. National Institute of Health. USA). Alternadamente se empleó un microscopio SEM marca TOP-CON modelo SM510 a un voltaje de 15kV para obtener los espectros EED con un detector de energía dispersiva de Rayos X marca EDAX. La preparación de las muestras fue la misma que lo antes mencionado, con un tiempo de recubrimiento en el evaporador de plasma de Au-Pd de 60 seg.

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

8.1 Nanotubos Poliméricos

La obtención de nanotubos poliméricos de PS es la base para la obtención de nanotubos compuestos (PS-Co₂(CO)₈) que se emplean en la síntesis de nanotubos metálicos de Co. Es importante estudiar la formación de nanotubos de PS a través de la humectación de PPAC previo a la incorporación del precursor organometálico (Co₂(CO)₈), así como observar el comportamiento del PS en presencia del sustrato inorgánico de Al₂O₃. Para la formación de los nanotubos de PS se empleó la técnica de *Humectación en Solución*^{1,2} de soluciones poliméricas sobre PPAC. La morfología de los nanotubos se estudió por medio de Microscopía Electrónica de Barrido tanto en los nanotubos inmersos y libres de las PPAC. Las propiedades térmicas del polímero y su interacción con el sustrato inorgánico de Al₂O₃ se analizaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Análisis Termogravimétrico (ATG), la composición de las muestras se efectuó por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EI-TF).

8.1.1 Plantillas Porosas de Alúmina Comercial (PPAC)

Los poros de las PPA comerciales (PPAC) se extienden sobre todo el espesor de la plantilla, dado que estas son empleadas generalmente como medios de filtración. Los poros de estas plantillas comerciales no presentan un orden definido de largo alcance sobre la distribución de los poros como se muestra en la **Figura 8.1** y los diámetros de los poros se encuentran en un intervalo entre 200 a 300 nm, con una distancia interporo entre 300 y 400 nm. Es común además observar un crecimiento irregular de los poros, traslapándose así unos a otros desde la base de la PPAC hasta la superficie.

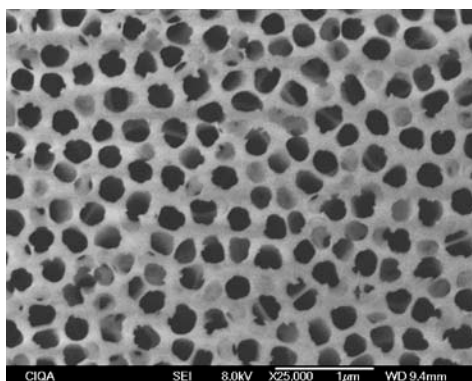


Figura 8.1 Micrografía que muestra la estructura no ordenada de la PPA comercial (Anodisc 13[®])³ con un diámetro promedio de poro de 0.25 μm y un espesor de 60 μm empleada comercialmente como medio de filtración, y recientemente para la formación y síntesis de nanotubos y nanohilos de distintos materiales.

En la siguiente sección se presentan los resultados correspondientes a la formación de nanotubos de PS sobre la base de las PPAc. Las PPAc fueron humectadas con soluciones de PS en CH_2Cl_2 en concentraciones al 2% y 5% en peso de PS respectivamente.

8.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC)

La **Figura 8.2** muestra las micrografías obtenidas de una PPAc humectada con la solución al 5 % en peso (**B**), así como la correspondiente a la PPA virgen (**A**). En la micrografía **Figura 8.2 B** no se aprecia con claridad la pared de los nanotubos en las fronteras de los poros a una magnificación de 20000X. No obstante, se puede apreciar una reducción del diámetro de los poros, misma que se atribuye al recubrimiento uniforme de la plantilla como resultado del proceso de humectación.

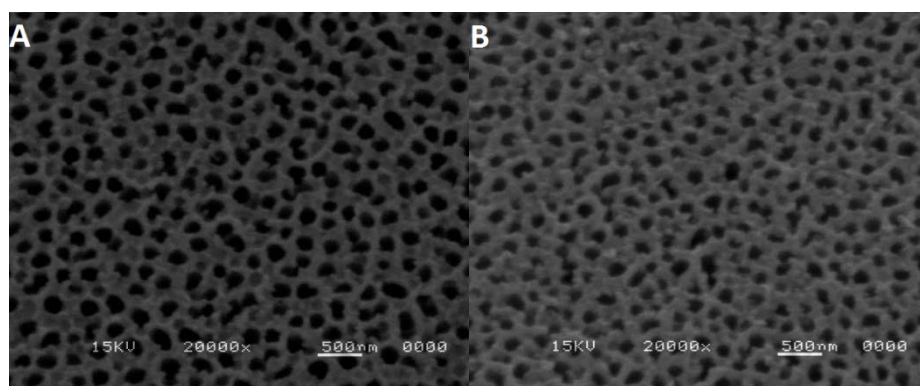


Figura 8.2 Micrografías SEM que muestran la microestructura superficial de una (A) PPAc virgen y una (B) PPAc humectada con una solución de PS al 5% a una magnificación de 20000X.

En las micrografías de la **Figura 8.3** tomadas a magnificaciones de (A) 20000X y (B) 100000X se pueden observar residuos en algunas zonas de la PPAc. Estos se asocian a restos de PS después de la rápida volatilización del CH_2Cl_2 de la solución durante el proceso de humectación.

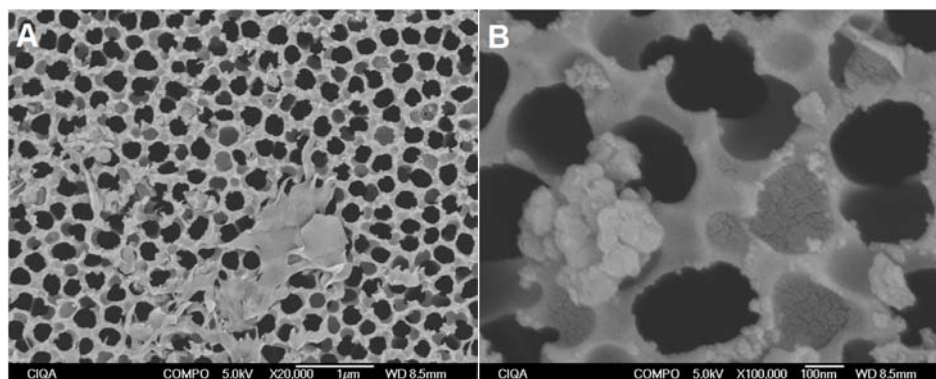


Figura 8.3 Micrografías de las PPAc a magnificaciones de (A) 20000X y (B) 100000X donde se logran ver residuos de PS después de la rápida volatilización del CH_2Cl_2 .

En base a los resultados anteriores, y con el objetivo de verificar y estudiar la morfología de los nanotubos formados dentro de las PPAc se procedió a la disolución de la PPAc en un medio básico para la liberación de los nanotubos (KOH 10% en peso).

Una vez separados los nanotubos de PS de la PPAc se continuó con el análisis morfológico. La **Figura 8.4** muestra las micrografías de los nanotubos formados a partir de soluciones poliméricas de 2% y 5% de PS. Las **Figuras 8.4 A y B** muestran a los nanotubos obtenidos por una solución con un 2% de PS, estos nanotubos están formados por paredes delgadas y en algunos casos incompletas en comparación a los nanotubos obtenidos en una solución con un 5% de PS los cuales presentaron una morfología más rígida y definida observada en las **Figuras 8.4 C y D**.

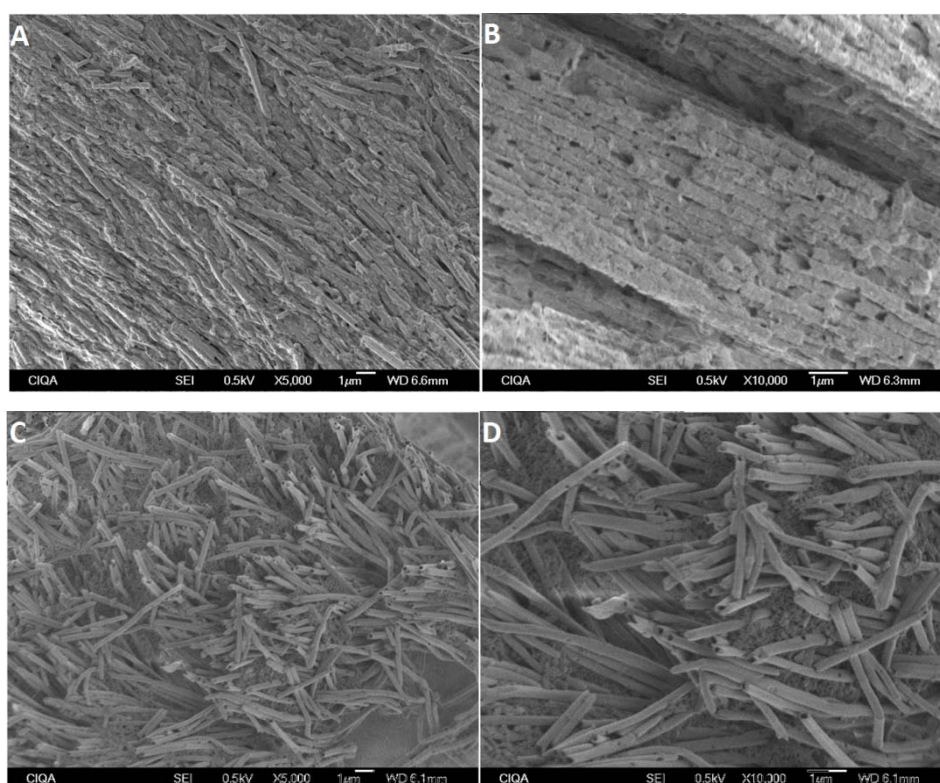


Figura 8.4 Nanotubos de PS liberados de las PPAc tras una disolución en un medio básico (KOH 10%), obtenidos a partir de soluciones de (A, B) 2% y (C, D) 5% de PS.

Las micrografías anteriores confirman que la formación de nanotubos se lleva a cabo en las paredes internas de los poros de las PPAc para ambos casos. La menor cantidad de PS presente en la solución del 2% da como resultado nanotubos de paredes más delgadas que

no pueden mantener su forma al momento de la disolución de la PPAc, lo que provoca el plegamiento de los mismos.

Los nanotubos obtenidos muestran espesores de pared entre 35 y 50 nm como se aprecia en la **Figura 8.5 A**. El diámetro promedio de los nanotubos corresponde a 252 nm como se observa en el histograma de la **Figura 8.5 B**. Este valor se encuentra dentro del rango de diámetro promedio de poro característico de las PPAc, lo cual confirma que el proceso de humectación replica la estructura interna de las PPAc. Cabe mencionar que las mediciones se realizaron a los nanotubos obtenidos de una solución al 5% de PS, al ser estos los que presentaron una morfología más estable.

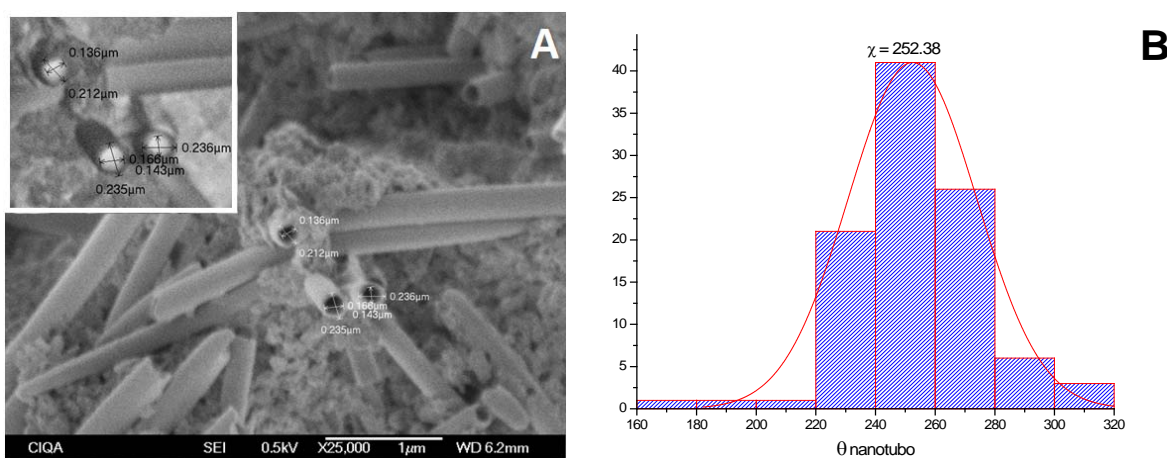


Figura 8.5 (A) Valor del espesor de las paredes de los nanotubos de PS ~35 nm, (B) Histograma de los diámetros de los nanotubos de PS con una $\chi = 252$ nm.

La caracterización microscópica mostró que los nanotubos formados a partir de una solución del 5% de PS presentan una mejor estabilidad estructural. La alta población de nanotubos que se forman con estas características se puede apreciar en la **Figura 8.6**. Sobre esta base se espera que los nanotubos compuestos formados a partir de la solución de PS con el precursor organometálico mantengan una estructura bien definida.

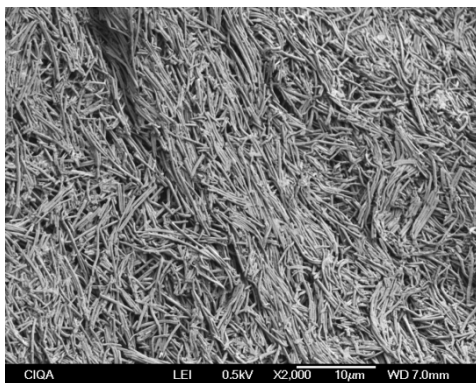


Figura 8.6 Micrografía que muestra la alta densidad de nanotubos de PS liberados de la PPAC.

8.1.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Análisis Termogravimétrico (ATG)

El tratamiento térmico propuesto para la descomposición térmica del precursor organometálico que estará contenido en los nanotubos compuestos (PS-Co₂(CO)₈) se realiza a una temperatura de 180 °C, por lo que se busca que los nanotubos dentro de las PPAC formados a partir de PS sean estables a esta temperatura¹⁶. Lo anterior debe evitar el flujo libre del polímero, pérdida de la forma del nanotubo, el llenado de los poros de la PPAC y en consecuencia la formación de fibras o nanotubos metálicos no uniformes.

La caracterización térmica se efectuó por calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis termogravimétrico (ATG), tanto para el PS puro como de los nanotubos de PS obtenidos dentro de las PPAC.

El análisis por CDB del PS de referencia se realizó hasta una temperatura de 550 °C para poder determinar las transiciones características del material. El termograma resultante se puede observar en la **Figura 8.7**, en este se observa un cambio de pendiente a los ~106 °C que se asocia a la temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de lo reportado en la literatura⁴ para este material. Una transición endotérmica se define a los 420°C que corresponde a la descomposición del material en el primer calentamiento.

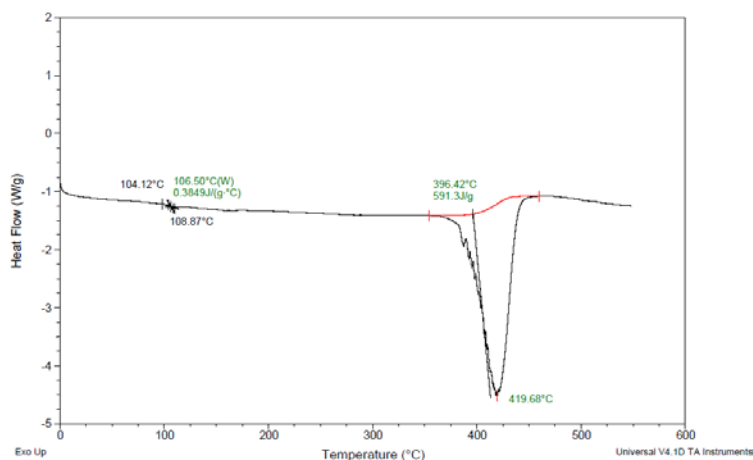


Figura 8.7 Termograma CDB del PS de referencia hasta una temperatura de 550°C (20°C/min N₂) que muestra la T_g y una transición endotérmica a 420°C.

La **Figura 8.8** muestra el termograma del ATG para el PS de referencia. A una temperatura de 350 °C se inicia una transición que es definida en su derivada a 410 °C correspondiente a la descomposición del PS con un residuo del 0.00% correspondiente a la transición endotérmica que se presenta en el termograma de la **Figura 8.7**.

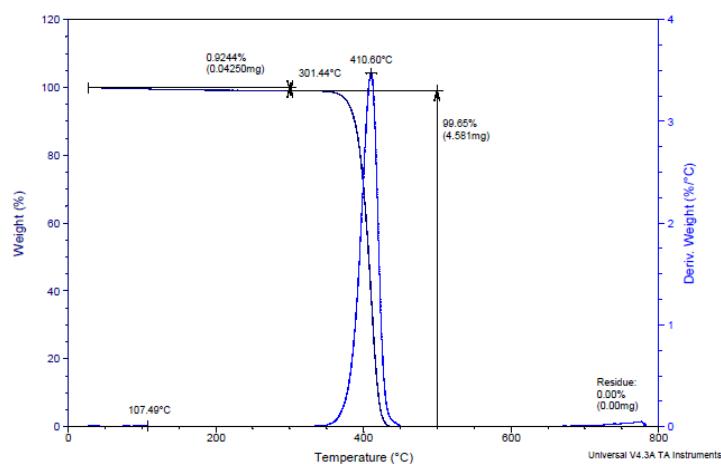


Figura 8.8 Termograma del PS de referencia corrido a una velocidad de calentamiento de 10°C/min donde se observa la descomposición del PS.

Una vez identificadas las transiciones características del PS de referencia y observar que la temperatura alrededor de 180 °C no presenta ningún proceso térmico que afecte la estabilidad térmica del material se realizaron estudios de CDB y ATG a los nanotubos de PS inmersos en la PPAc para analizar su interacción con el sustrato inorgánico (Al_2O_3) en las transiciones térmicas del polímero.

El análisis de CDB realizado para los nanotubos dentro de la PPAc se realizó en las mismas condiciones empleadas para el PS de referencia (550 °C, 20 °C/min, N_2). La **Figura 8.9** muestra la comparación de los termogramas para la referencia y los nanotubos dentro de la PPAc. En ambos se observa un cambio de pendiente ~ 100 °C correspondiente a la T_g del PS y el inicio de una transición endotérmica a 350 °C correspondiente al inicio de la descomposición del material. Sin embargo la transición endotérmica de la muestra de los nanotubos de PS dentro de la PPAc se recorre de 420 °C a 460 °C y su terminación de 460 °C a 500 °C respecto de la referencia. Estos corrimientos en la temperatura pueden ser consecuencia del efecto aislante que la alúmina ejerce sobre el PS por su baja conductividad térmica permitiendo que la transición se recorra.

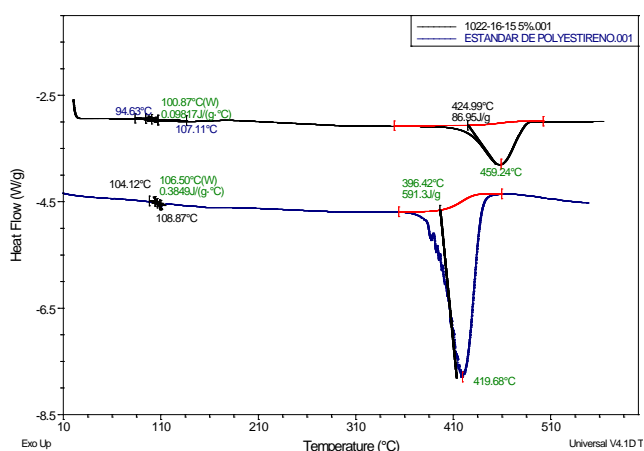


Figura 8.9 Termogramas para los nanotubos de PS y PS de referencia (20 °C/min, N_2) del análisis CDB que muestra una transición endotérmica que corresponde a la *descomposición* del PS

En la **Figura 8.10** se muestran los termogramas del análisis termogravimétrico para las muestras con un 2% y 5% de PS. Se observan pérdidas de 3.58% y 8.98% respectivamente. La diferencia evidencia la diferente concentración de PS en la solución precursora para los nanotubos. En ambos casos existen residuos >90% que corresponden al sustrato de alúmina. La temperatura que define a la descomposición del PS está a 440 °C, 40 °C por encima de la temperatura encontrada para el PS de referencia. Este corrimiento se asocia al efecto aislante del sustrato de alúmina mencionado con anterioridad.

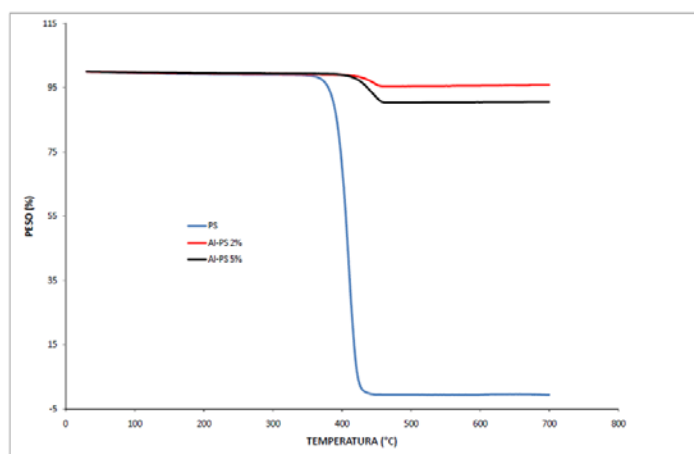


Figura 8.10 Termogramas que muestran la descomposición de los nanotubos de PS inmersos en PPAc ~440 °C para las muestras del (A) 2% y (B) 5% y del PS de referencia ~420°C para el análisis de ATG.

El PS como materia prima mostró una T_g a ~100 °C y una temperatura de descomposición a los 420 °C. No se observaron procesos térmicos a temperaturas alrededor de 180 °C, tanto para la referencia como para los nanotubos de PS inmersos en la PPAc. La presencia de la alúmina no varía de manera significativa la T_g del PS, sin embargo la baja conductividad térmica de la alúmina presenta un efecto aislante sobre el PS recorriendo la temperatura de descomposición alrededor de 40°C por encima de la descomposición del PS de referencia.

8.1.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EI-TF)

La caracterización por espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (EI-TF) se empleó para observar la composición del PS y posibles cambios en el mismo por la presencia del sustrato inorgánico. El espectro del PS fue obtenido en el modo de *Reflexión* y se comparó con el espectro de los nanotubos de PS inmersos en la PPAc obtenidos en el modo de *Transmisión*.

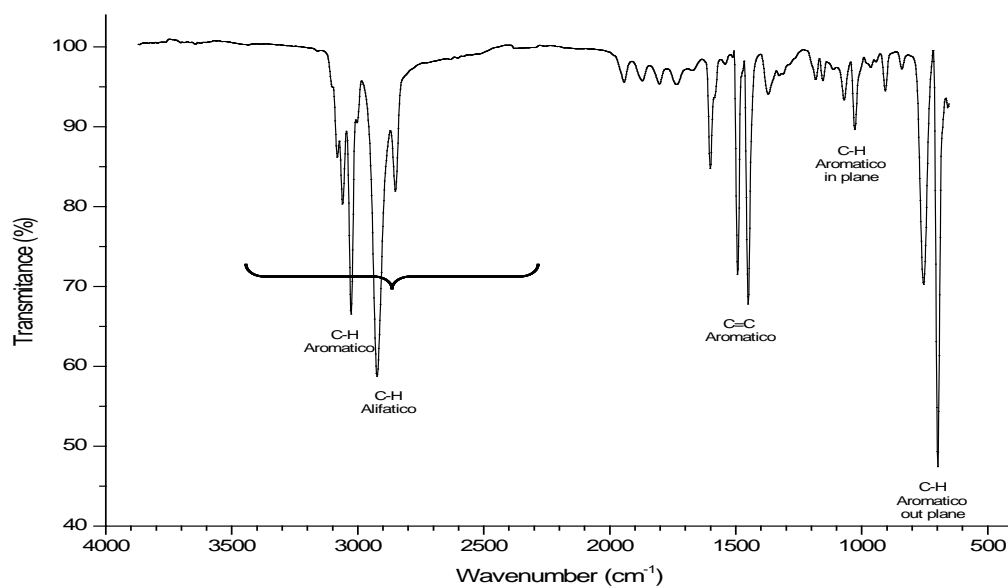


Figura 8.11 Espectro obtenido en modo Reflexión del PS de referencia mostrando las bandas de absorción características del PS.

En la **Figura 8.11** se muestra el espectro del PS de referencia donde se observan las señales características para el PS⁵, las cuales están listadas e identificadas en la **Tabla 8.1**.

Tabla 8.1 Asignación de las bandas de absorción para el espectro IR del PS de referencia.

| Numero de Onda (cm ⁻¹) | Identificación |
|------------------------------------|--|
| 3060, 3027 | C-H estiramiento aromático |
| 2920, 2850 | C-H estiramiento simétrico CH ₃ |
| 1940, 1870, 1800, 1735 | Sobretonos Anillo Aromático |
| 1600, 1492, 1450 | C=C estiramiento en el anillo |
| 1070, 1027 | C-H torsión anillo en el plano |
| 905, 754, 697 | C-H torsión anillo fuera del plano |

La alúmina (Al₂O₃) presenta bandas de absorción en el espectro infrarrojo en 850 cm⁻¹, 675 cm⁻¹, 600 cm⁻¹, 475 cm⁻¹ ⁶. La **Figura 8.12** muestra el espectro resultante. En este se pueden identificar las bandas características del PS que concuerdan a las obtenidas para el PS de referencia (**Tabla 8.1**), así como una banda ancha correspondiente a la alúmina. El ensanchamiento de las señales es consecuencia a la gran cantidad de alúmina (> 90%) presente en la muestra.

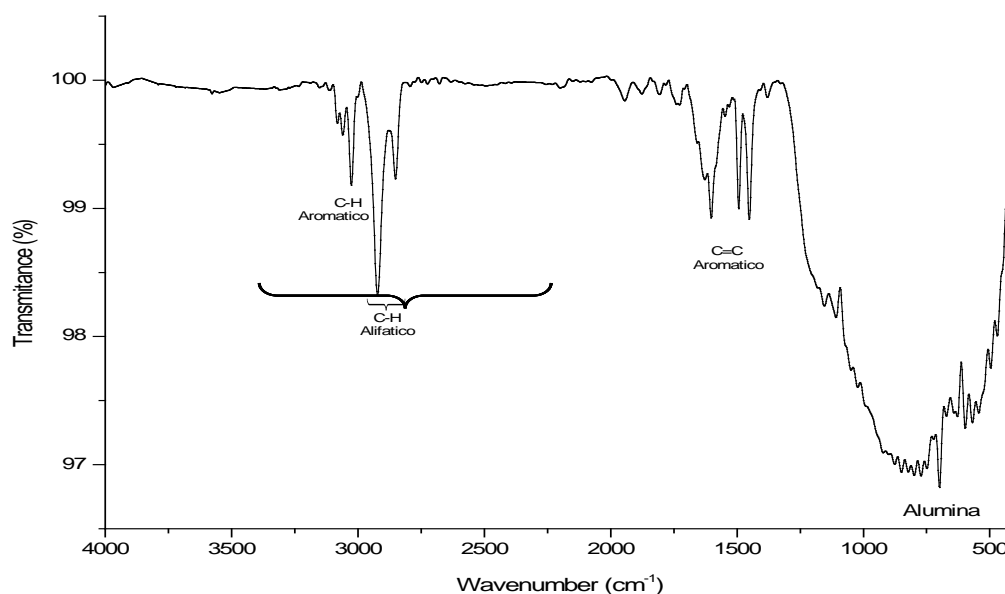


Figura 8.12 Espectro de Transmisión el cual muestra las señales características del PS en los nanotubos inmersos en la PPAC, el ensanchamiento de las señales corresponden a las bandas de absorción de la alúmina (Al₂O₃).

Los resultados obtenidos de la caracterización por espectroscopia infrarroja de las muestras de los nanotubos de PS dentro de la PPAc no muestran cambios en su composición debido a la presencia del sustrato inorgánico.

8.2 Nanotubos Compuestos (PS-Co₂(CO)₈)

El Co₂(CO)₈ es un precursor organometálico que al descomponerse térmicamente permite la obtención de Co metálico^{7,8}. Este tipo de precursor se incorporó a las soluciones de PS para la formación de nanotubos compuestos (PS-Co₂(CO)₈) obtenidos dentro de PPAc por la técnica de *humectación en solución*^{1,2}. La formación de estos nanotubos es un paso esencial para la síntesis de nanotubos de Co sobre la base de las PPAc, por lo que es importante estudiar la morfología final de nanotubo compuesto ante la adición del precursor organometálico. La formación de los nanotubos compuestos sobre las PPAc se realizó de igual manera que en el caso de los nanotubos de PS (Apartado 7.1.2). La morfología de las nanoestructuras resultantes se caracterizó por microscopía electrónica de barrido.

8.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC)

En la **Figura 8.13** se muestran las micrografías para las nanoestructuras compuestas obtenidas de concentraciones del 2% (**A**) y 5% (**C**). Las nanoestructuras del 2% presentan una morfología cilíndrica consecuencia de la estructura interna de las PPAc empleadas para su obtención. Sobre la morfología de estas nanoestructuras existen algunas imperfecciones (**Figura 8.13 a**) que permiten apreciar que la cavidad interna es hueca característico de una morfología representativa de nanotubos, sin embargo sus paredes son delgadas lo que provoca el colapso de los nanotubos como consecuencia de la baja cantidad de PS en la solución precursora. En comparación, las nanoestructuras del 5% presentan de igual manera una morfología cilíndrica, (**Figura 8.13 c**), aunque sus paredes exteriores se observan con una mayor rigidez y definición en comparación a los nanotubos del 2%.

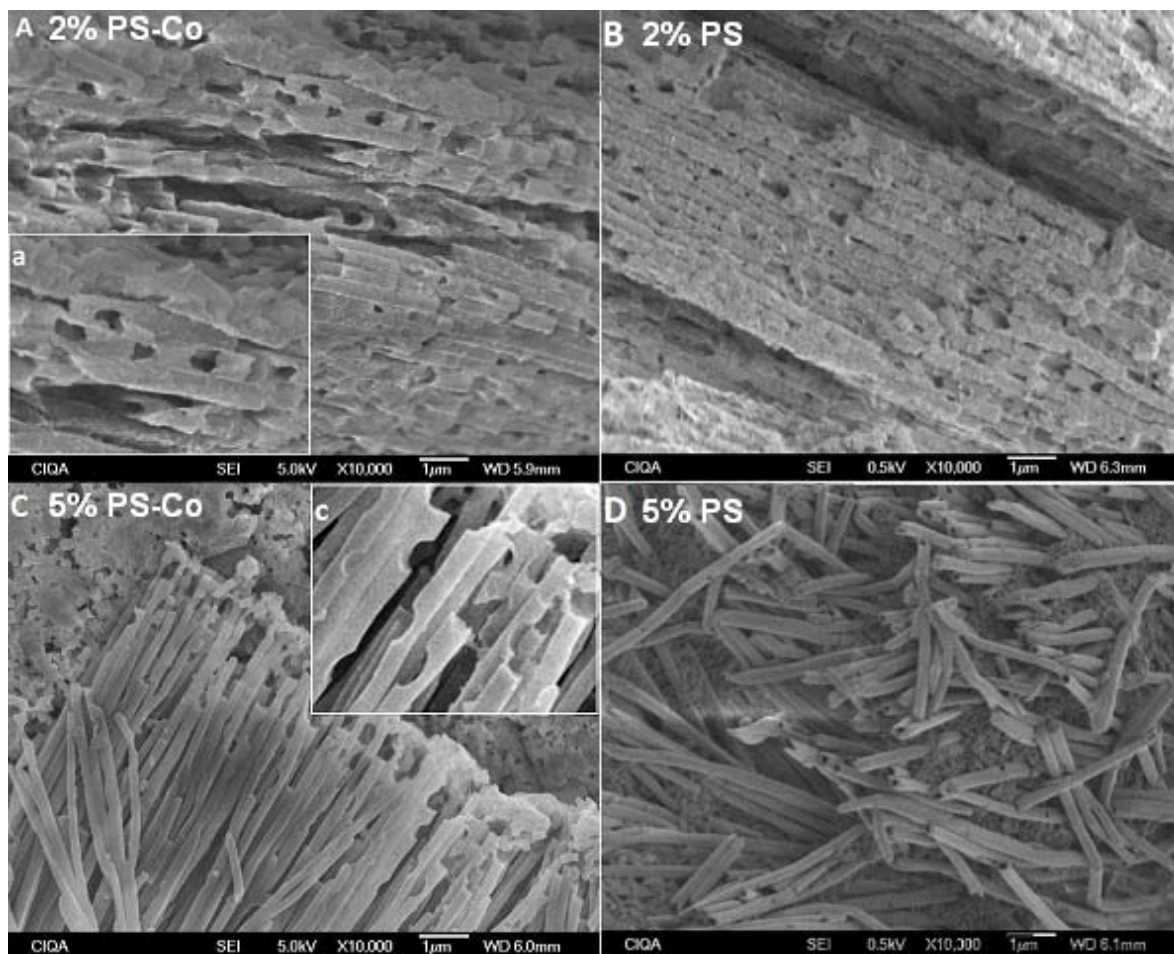


Figura 8.13 Micrografías SEM que muestran la microestructura de los nanotubos PS- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ para (A) 2% y (C) 5% y nanotubos de PS (B) 2% y (D) 5%.

La **Figura 8.13** incluye las micrografías de los nanotubos de PS obtenidos de concentraciones del 2% (**B**) y 5% (**D**) para su comparación. En el análisis de los nanotubos de PS (**Apartado 8.1**) se observó que la morfología de los nanotubos varía en función de la concentración de PS, con este precedente se observa el mismo comportamiento en el caso de los nanotubos compuestos donde la morfología varía en función de la concentración de PS.

Sin embargo al comparar ambas clases de nanotubos en las mismas concentraciones 2% (**A y B**) y 5% (**C y D**) estos muestran una morfología similar, pero las pequeñas diferencias observadas en la superficie (imperfecciones) que no están asociadas al cambio de concentración del PS se pueden explicar por la adición del precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ que durante el proceso de evaporación del solvente este recrystaliza en la matriz de PS creando estas imperfecciones.

La adición del precursor organometálico no afecta la morfología de los nanotubos compuestos de manera significativa. En ambos casos se logra la formación de nanotubos que mantienen su forma después de la liberación de las PPAC, replicando la estructura interna de las mismas, esto se puede observar en la micrografía de la **Figura 8.14** para el caso de los nanotubos compuestos.

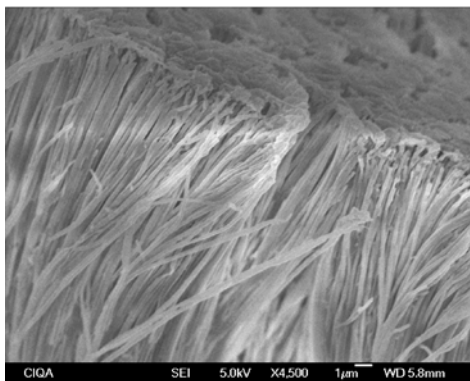


Figura 8.14 Alta densidad de nanotubos compuestos ($\text{PS-Co}_2(\text{CO})_8$) con una microestructura global favorable para la síntesis de nanotubos metálicos en la reducción del precursor organometálico presente en los mismos.

8.3 Nanotubos Metálicos

La obtención de los nanotubos metálicos se realiza a través de un tratamiento térmico a los nanotubos compuestos ($\text{PS-Co}_2(\text{CO})_8$). El precursor organometálico octacarbonilo de dicobalto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ presente en estos nanotubos se reduce a su forma metálica (Co) a una temperatura de alrededor de 180°C en atmósfera inerte^{7,8}.

Durante el proceso térmico se produce Co metálico nanocrystalino. Estos cristales de Co se agrupan para forman capas continuas con un espesor de algunos cuantos nanómetros, las cuales a su vez forman nanotubos de Co en las paredes de los poros de la PPAC, posiblemente en la interface entre la Al_2O_3 y el PS como se muestra en la **Figura 8.15**.

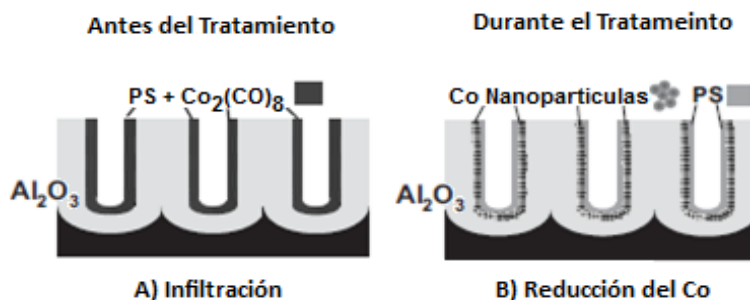


Figura 8.15 Esquema representativo de la síntesis de Co en la interface entre el sustrato inorgánico y el PS durante la descomposición del precursor organometálico.

Los nanotubos metálicos que se encuentran dentro de la PPAC dan lugar a nanoestructuras magnéticas. La microestructura de estos nanotubos metálicos así como su arreglo dentro de las PPAC determinarán las propiedades magnéticas de todo el conjunto. En la siguiente sección se muestran los resultados para la caracterización de la morfología de los nanotubos de Co realizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EC). La composición de estos se obtuvo por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED) y Difracción de Electrones (DE). La microestructura se analizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y finalmente las propiedades magnéticas fueron medidas en un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (SMPF) con la opción VSM.

8.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido modo Transmisión

Las micrografías obtenidas de la caracterización por MEB-EC de las PPAC se presentan en la **Figura 8.16**. Estas corresponden a una PPAC (A) antes del tratamiento térmico y una PPAC (B) después del tratamiento térmico. En la PPAC sin tratamiento se ven algunos residuos propios de la mezcla de de PS/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

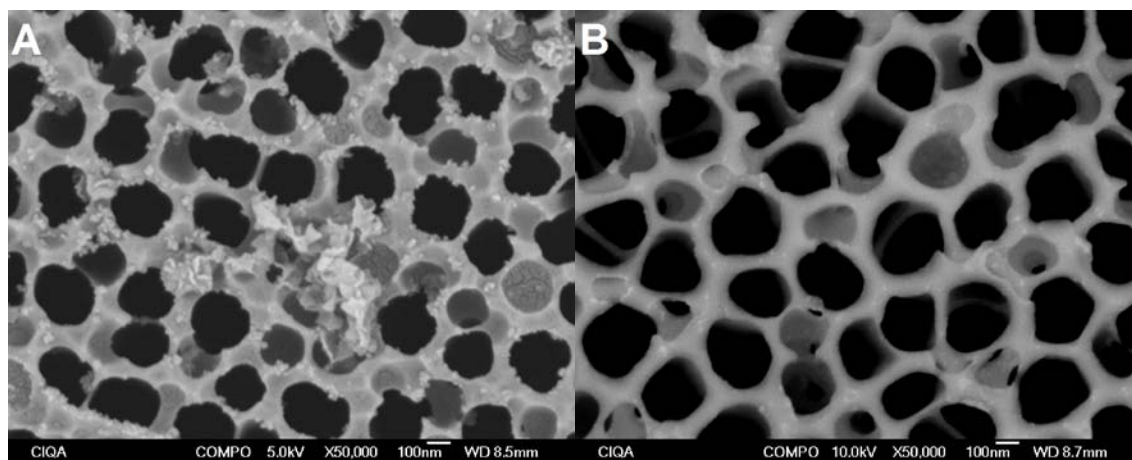


Figura 8.16 Micrografía obtenidas para una PPAc (A) antes y (B) después del tratamiento térmico para la reducción del precursor organometálico a su estado metálico.

Es importante mencionar que en ambos casos, ya sea antes o después del tratamiento térmico, no se puede observar con claridad los espesores de las paredes de los nanotubos en las fronteras de los poros de la PPAc. Esto debido a que los espesores de las paredes son tan solo de algunos cuantos nanómetros y no son visibles, ya que forman parte de una capa que recubre y se extiende a lo largo de la PPAc.

Para el caso de los nanotubos de Co esto dificulta su identificación, medición y verificación de la formación del nanotubo en la interface entre la Al_2O_3 y el PS. Sobre esta base, los nanotubos metálicos fueron liberados de la PPAc con una solución básica de KOH para su caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido Modo Transmisión MEBT.

La **Figura 8.17** muestra las micrografías de los nanotubos de Co obtenidos a partir de nanotubos de $PS-Co_2(CO)_8$ formados a partir de soluciones del (A) 2% y (B) 5% de PS y una relación de 2.5 de $PS/Co_2(CO)_8$.

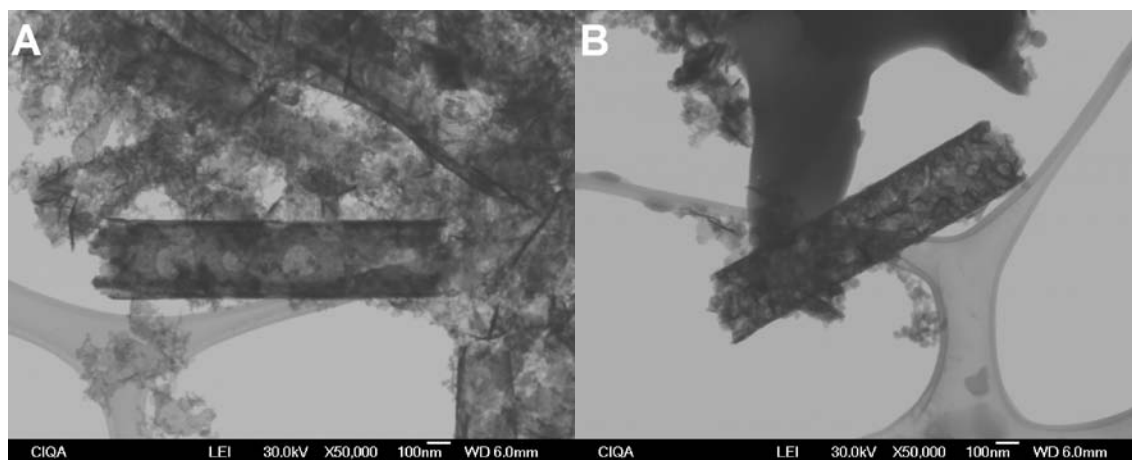


Figura 8.17 Micrografías de los nanotubos metálicos sintetizados a partir de concentraciones del (A) 2% y (B) 5% en contenido de PS.

De los nanotubos metálicos liberados se estimaron los diámetros así como los espesores de pared como se muestra en las micrografías **A** y **B** de la **Figura 8.18**. Los valores de los diámetros medidos variaron entre los 200 y 300 nm. Estos valores se encuentran dentro del intervalo de diámetros de poro de las PPAc (~ 250 nm)³, lo que indica que los nanotubos adoptaron la forma de las paredes internas de las PPAc empleadas para su obtención. Los espesores de pared se estimaron alrededor de los 25 nm.

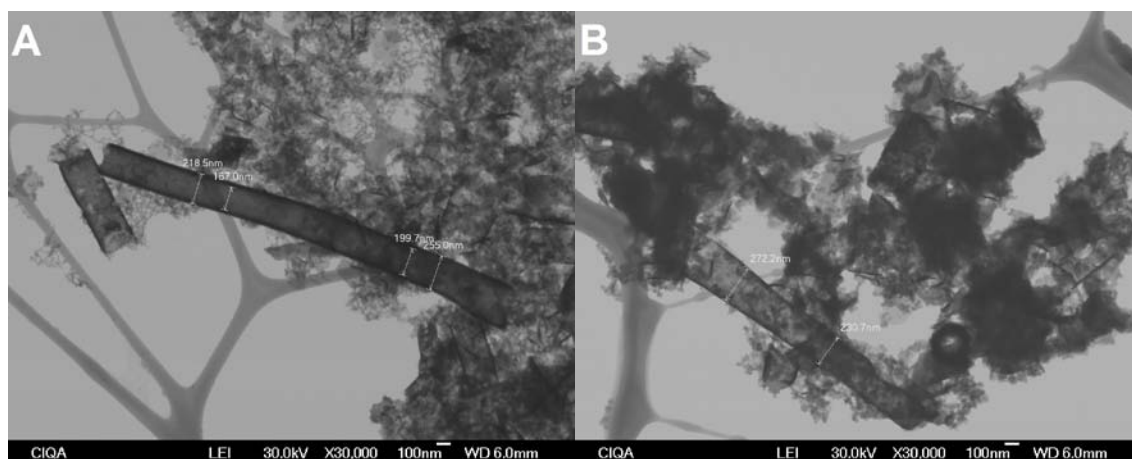


Figura 8.18 Micrografías que muestran los diámetros y espesores de pared de los nanotubos metálicos de las concentraciones del (A) 2% y (B) 5% de contenido de PS.

8.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión, Espectroscopia de Energía Dispersiva y Difracción de Electrones de los Nanotubos Metálicos.

La microestructura de los nanotubos metálicos se analizó por MET. En la **Figura 8.19** se muestran las micrografías de los nanotubos. En la micrografía **(A)** se aprecia que el nanotubo es translucido al haz de electrones en su parte interna así como algunos residuos en las paredes exteriores. En la micrografía **(B)** a mayores magnificaciones se aprecia que a lo largo del nanotubo hay “cristales” en la escala nanométrica que conforman a la pared del mismo. Estos cristales denotan la policristalinidad de los nanotubos. El tamaño y cantidad de estos están en función del mecanismo de descomposición del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

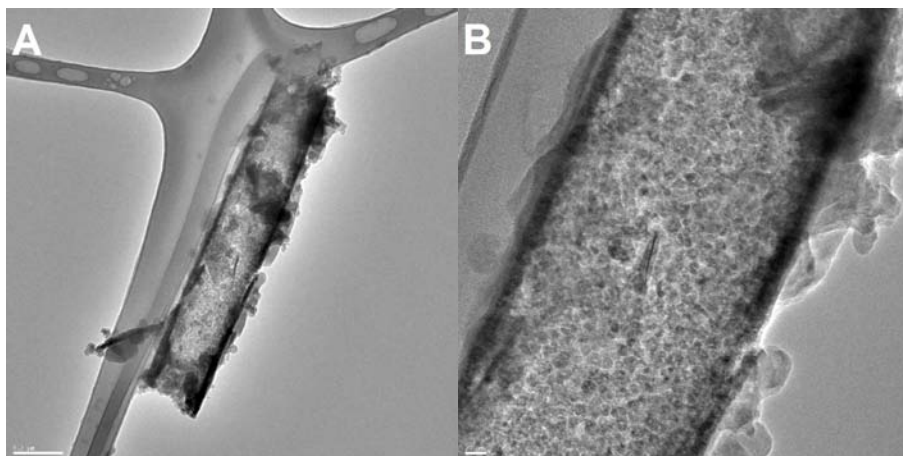


Figura 8.19 Micrografías de un (A) nanotubo metálico completo y (B) cristales en las paredes de un nanotubo.

En las micrografías **A** y **B** de la **Figura 8.20** se puede apreciar las paredes de los nanotubos, los valores estimados a partir de las mediciones efectuadas a los nanotubos se encuentran entre 20 y 26 nm.

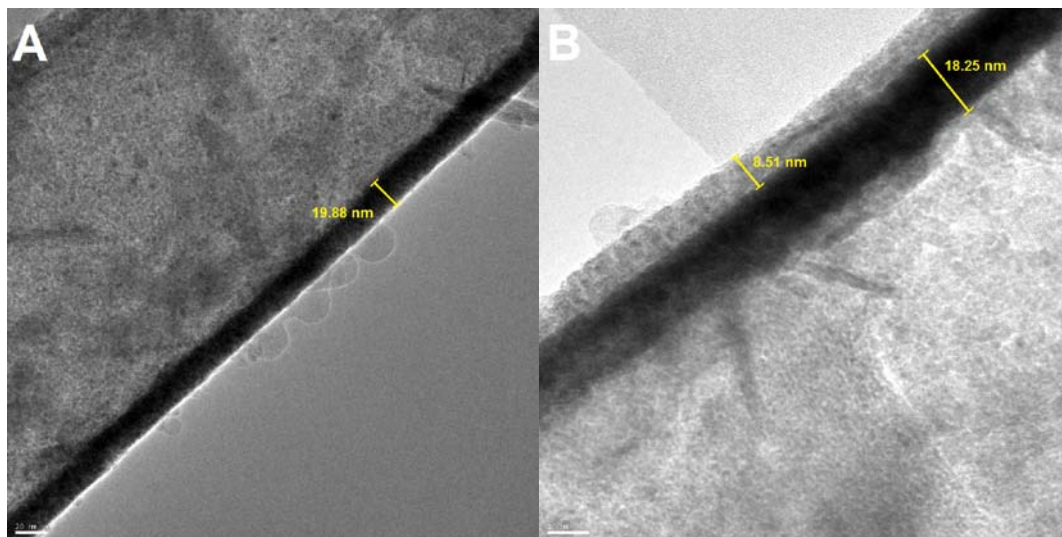


Figura 8.20 Micrografías de los nanotubos metálicos donde se observan los espesores de pared de los nanotubo entre 20 y 26 nm.

Las paredes de los nanotubos están formadas de cristales con un tamaño entre los 2 a 5 nm como se observan en la micrografía **B** de la **Figura 8.21**. El tamaño y microestructura de los cristales de Co depende de la influencia del PS sobre la cinética de obtención del Co. Es un hecho que la nucleación y crecimiento de los cristales de Co se lleva a cabo, sin embargo la *difusividad de las moléculas* a través del PS para la formación de los cristales de Co y la *velocidad del mecanismo* de descomposición estará reducida por la alta viscosidad del medio como se discutió en el **Apartado 3.4**. Esto hará que el tamaño del grano resultante sea menor que la efectuada en un medio de baja viscosidad como un solvente puro⁹. El empalme de varios cristales muestra líneas de Moire, lo que indica que la pared del nanotubo está formada por cristales en varios niveles o capas.

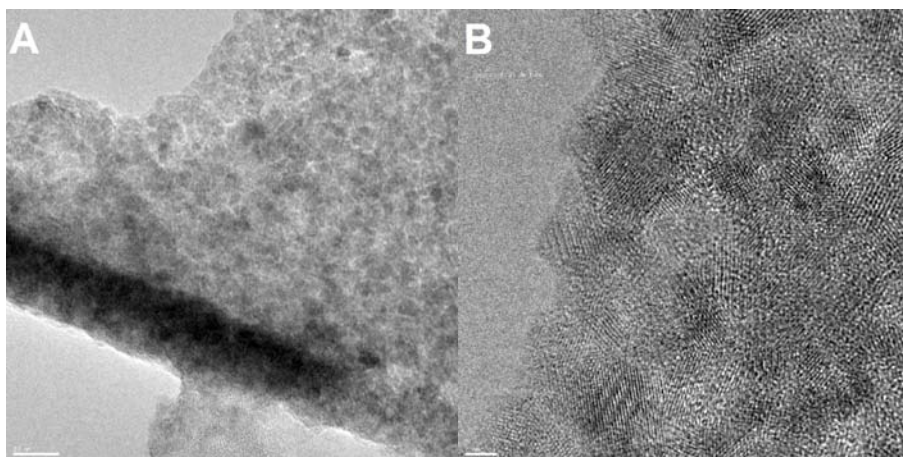


Figura 8.21 Micrografías MET que muestran (A) la microestructura cristalina de los nanotubos y (B) los tamaños de los cristales que al empalmarse forman líneas de Moire

Una vez analizadas la morfología y microestructura de los nanotubos, es necesario identificar los componentes que los forman. Este tipo de caracterización se efectuó por medio de EED. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 8.22** para los (A) nanotubos y los (B) residuos alrededor de los nanotubos. En el espectro de los nanotubos se presentan las señales de Co y algunas impurezas. Además se muestran señales que también están presentes en el espectro de los residuos como lo son Al, C y O que corresponden al polímero y la alúmina, lo cual indica que posiblemente estos residuos estén dispuestos a lo largo de las paredes de los nanotubos. La señal de O_2 del espectro de los nanotubos supone que los cristales que forman al nanotubo pudieran no estar formados solamente de Co sino también de CoO .

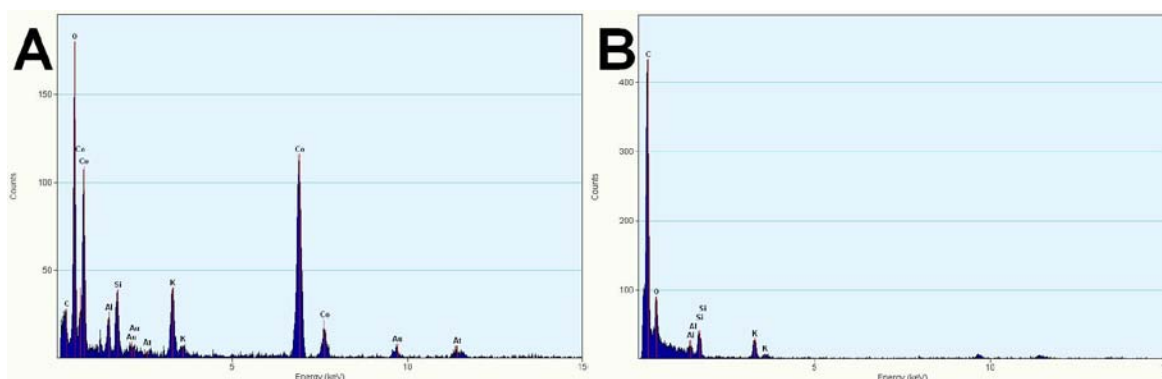


Figura 8.22 Espectros EDS para (A) un nanotubo metálico y (B) los residuos observados alrededor de los nanotubos

Para precisar la composición y estructura se obtuvo un patrón de difracción de electrones el cual se muestra en la **Figura 8.23 A**. Los anillos del patrón de difracción corroboran la estructura policristalina observada en los cristales de las micrografías de la **Figura 8.21**. La composición de los cristales que forman al nanotubo se confirma ser de CoO con una orientación cristalográfica preferencial al plano [3,1,1] corroborado por el perfil de intensidades que se muestra en la **Figura 8.23 B**.

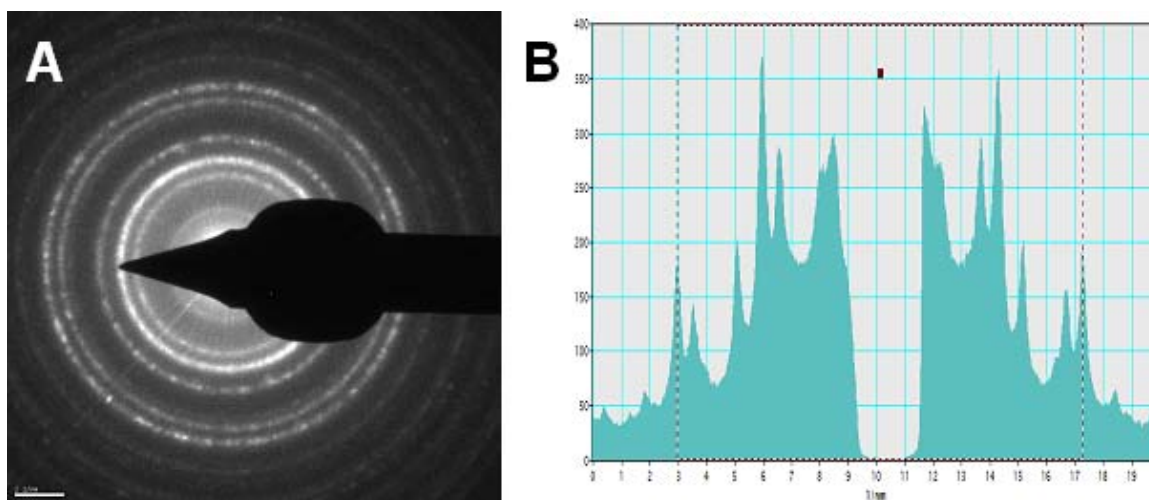


Figura 8.23 Patrón de Difracción de Electrones de un Nanotubo Metálico y su perfil de intensidades.

Este resultado está asociado a un fenómeno no propio de la síntesis de los nanotubos, sino puede estar ligado a la liberación de los nanotubos de la PPAc al utilizar un medio básico (KOH). Este medio promueve la rápida oxidación del metal que compone a los nanotubos¹⁰. Este punto se discute más a detalle luego del análisis de las propiedades magnéticas de la estructuras.

8.3.3 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Las mediciones de histéresis se realizaron con el campo magnético aplicado de forma paralela (eje X) y perpendicular (eje Z) de los nanotubos inmersos en la PPA. La magnetización en la dirección paralela del eje del nanotubo es menor que en la dirección perpendicular como se muestra en la **Figura 8.24**. Resultados similares se han reportado en nanotubos de NiFe¹¹

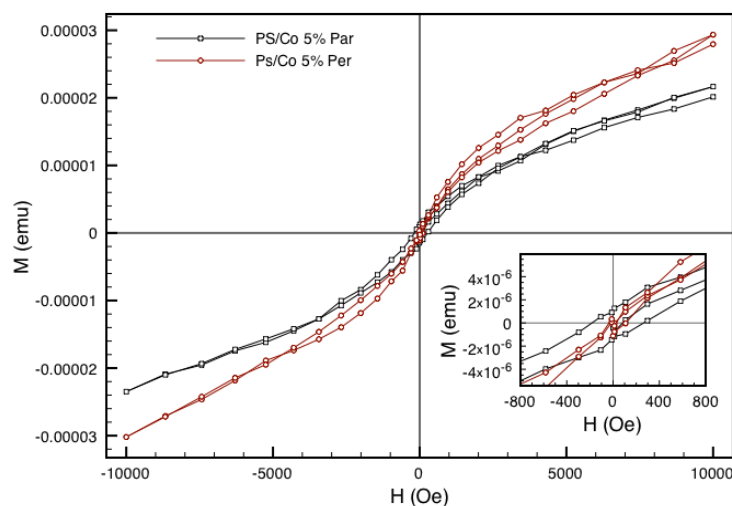


Figura 8.24 Curvas de histéresis para los nanotubos inmersos en las PPA formadas por una concentración del 5%, paralelos y perpendiculares al eje del campo.

La remanencia resultante para la dirección perpendicular de los nanotubos al campo aplicado (eje Z) es un resultado de la anisotropía de forma de la estructura. Los dominios magnéticos en los nanotubos crean vórtices desde los extremos en direcciones opuestas del

nanotubo que da origen a un perfil de magnetización como el mostrado en la **Figura 8.25A**. La forma de estos dominios magnéticos es tal que la magnetización se anula, por lo cual la remanencia para este caso es muy poca o nula.

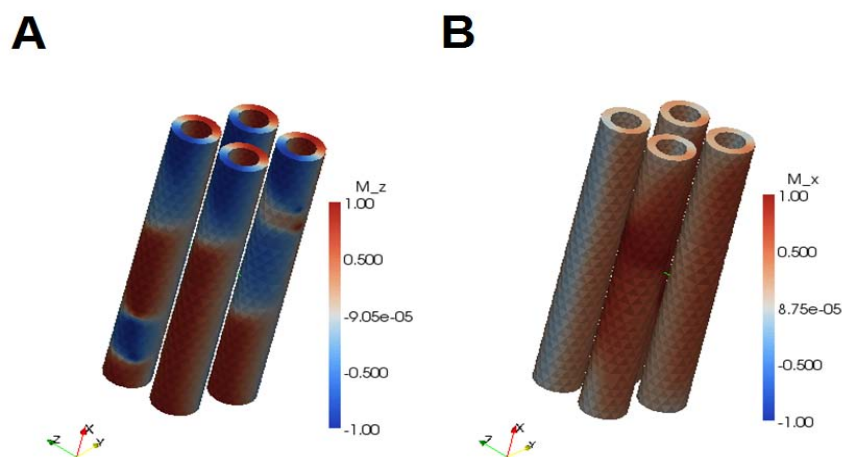


Figura 8.25 Descripción del comportamiento magnético resultado de las mediciones PPMS en las perpendicular (eje Z) y paralela (eje X) al campo de los nanotubos.

En el caso de la proyección para la dirección paralela de los nanotubos al campo aplicado (eje X), las orientaciones de magnetización que se distribuyen a lo largo del tubo tienen la misma dirección, es decir los dominios magnéticos están orientados hacia una misma dirección como se muestra en la **Figura 8.25 B**. por lo que se presenta una remanencia mayor para este caso.

Las mediciones de magnetización anteriores son valores bajos, menores que las mediciones para arreglos de nanohilos de Co sólidos en plantillas similares¹⁰, debido a que la fracción de volumen de Co en los nanotubos es más pequeña. **La Figura 8.25** sugiere que la estructura de dominios refleja cierta interacción entre los nanotubos. Este fenómeno está siendo estudiado con mayor profundidad por medio de mediciones de remanencia.

Los resultados obtenidos por el análisis PPMS muestran el comportamiento de un metal ferromagnético y refuerzan la conclusión a la oxidación de los nanotubos por el manejo u preparación de la muestra, descartando que la oxidación de los tubos ocurra durante la síntesis.

8.4 Plantillas Porosas de Alúmina (PPA)

En los capítulos anteriores se describen los resultados de la obtención de nanotubos metálicos de Co sobre la base de plantillas porosas de alúmina comerciales (PPAc) para la formación de nanoestructuras magnéticas compuestas. Las PPAc empleadas hasta este momento presentan una amplia distribución en los diámetros y distancias interporo, y un ordenamiento irregular. Para mejorar el ordenamiento final en las estructuras magnéticas, se trabajó una metodología para la obtención de Plantillas Porosas de Alúmina (PPA) con arreglos ordenados de poros.

La posibilidad de controlar los diámetros y distancias interporo permitirá la formación de nanoestructuras magnéticas compuestas bien ordenadas. Lo anterior permitirá estudiar de forma más precisa la anisotropía y las interacciones magnéticas en las estructuras.

La presente sección muestra los resultados obtenidos en la caracterización de PPA obtenidas en laboratorio por la *técnica de anodización en dos pasos*¹² de sustratos de Al de alta pureza en dos soluciones electrolíticas de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y H_2SO_4 . Las PPA obtenidas se caracterizaron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EC) para observar su morfología superficial. La composición elemental de las muestras se determinó por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED). Se evaluaron las condiciones necesarias para obtener un arreglo hexagonal de poros autordenados en dominios de largo alcance.

Así mismo se incluye un apartado donde se exponen los resultados de la obtención de nanofibras metálicas de Fe así como su correspondiente caracterización magnética en un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (SMPF) con la opción VSM, sobre la base de estas plantillas.

8.4.1 Plantillas Porosas de Alúmina (PPA) obtenidas un electrolito de H_2SO_4

8.4.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED)

La morfología superficial de las PPA obtenidas empleando soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) se muestran en la micrografía de la **Figura 8.26**. En esta se observa una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) formada sobre la superficie del sustrato de Al en la primera anodización para un tiempo de anodizado de 24 h. Esta capa de óxido no presenta una morfología tipo porosa. Sin embargo una capa de óxido tipo barrera¹³ emerge desde la superficie del sustrato de aluminio que se asemeja a las capas de óxido formadas sobre el aluminio para prevenir la corrosión¹⁴.

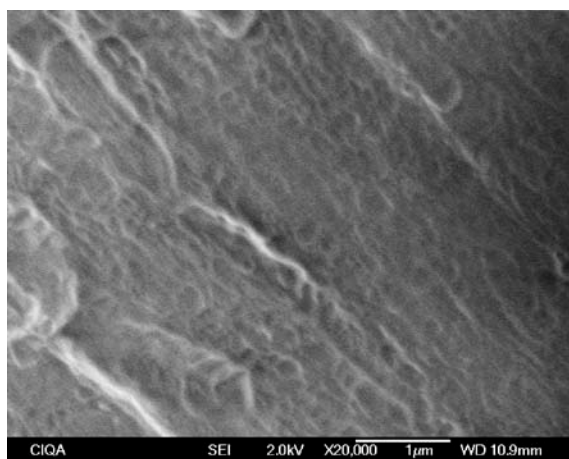


Figura 8.26 Micrografía de un sustrato de Al después de su primera anodización ($\text{H}_2\text{SO}_4/0.3\text{M}/25\text{V}/4^\circ\text{C}$) por un periodo de 24 h mostrando una capa de óxido tipo barrera.

La capa de óxido obtenida en la primera anodización se disolvió según el procedimiento descrito en el **Apartado 7.6.2**, dejando al sustrato de Al limpio para un segundo paso de anodización. En el segundo anodizado los sustratos de Al se sometieron a dos tiempos de anodización diferentes, los tiempos de anodización fueron de 12 h para unas muestras y 24 h para las restantes.

Las PPA caracterizadas por MEB-EC después del segundo anodizado muestran diferencias en la morfología de las capas de óxido producto de la extensión del tiempo de anodización (**Figura 8.27**). En ambos casos la capa de óxido está conformada por líneas que siguen una dirección propia del laminado del sustrato con un espaciamiento paralelo entre ellas. La capa de óxido obtenida a un tiempo de 12 h mostrada en la **Figura 8.27 A** presenta una superficie uniforme y continua en sus líneas, mientras que para un tiempo de 24 h la capa de óxido exhibe una pérdida en la continuidad de las líneas y como consecuencia una superficie sinuosa, similar a una superficie desgastada o atacada. Esta morfología se muestra en la **Figura 8.27 B**.

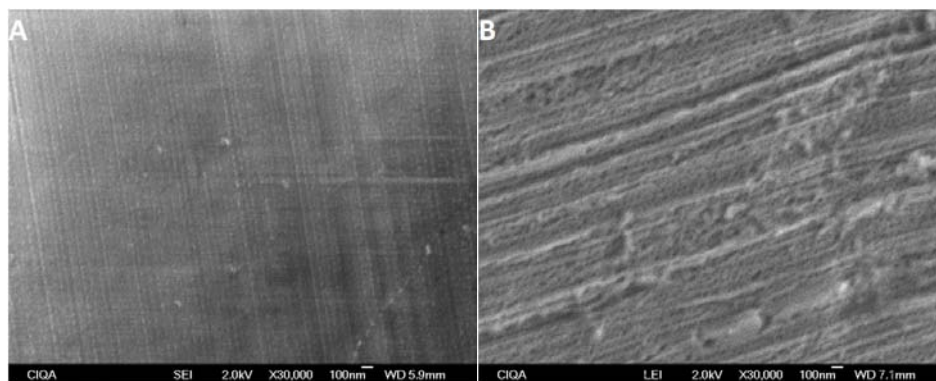


Figura 8.27 Micrografías que muestran la morfología resultante de las PPA después de una segunda anodización ($\text{H}_2\text{SO}_4/0.3\text{M}/25\text{V}/4^\circ\text{C}$) por periodos de tiempo de (A) 12 h, y (B) 24 h.

A mayores magnificaciones en la micrografía de la **Figura 8.28 A** se puede observar que la capa de óxido revela la presencia de poros sobre la superficie. El ordenamiento de los poros es mayor sobre el patrón de líneas que se presenta en la superficie de la capa de óxido, lo

cual puede deberse a que las líneas del laminado sirven de guía o base para el crecimiento del poro. Para esclarecer el resultado anterior es necesaria una investigación más profunda, que escapa a los alcances de este trabajo.

Los poros en la capa de óxido no presentan formaciones donde se puedan definir *celdas unitarias*. El histograma de la **Figura 8.28 B** muestra la distribución de diámetros de poro, donde el diámetro promedio resultante es ~ 20 nm valor que concuerda con el rango de diámetro de poro reportado para este tipo de electrolito^{15,16}.

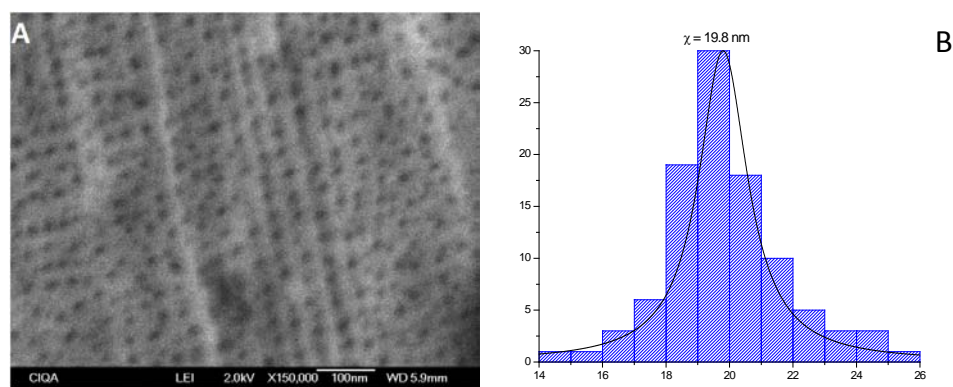


Figura 8.28 (A) Micrografía de una PPA ($\text{H}_2\text{SO}_4/0.3\text{M}/25\text{V}/4^\circ\text{C}$) que confirma la presencia de poros que se encuentran en el patrón de líneas de la superficie del óxido (B) Histograma de la distribución de diámetros de poro de las PPA con un diámetro promedio de ~ 20 nm.

La composición de las muestras en las diferentes etapas de obtención de las PPA se caracterizó por EED. En la **Figura 8.29 A** se observa el espectro EED que muestra la composición del sustrato de Al antes de ser anodizado que junto con los valores cuantitativos presentados en la **Tabla 8.2** revelan la pureza del sustrato. En las **Figuras 8.29 B y C** se observan las composiciones en los espectros EED de las PPA para el primer y segundo anodizado respectivamente. Se observan señales del Al y O que pertenecen a la capa de óxido, las señales de otros elementos presentes son impurezas del electrolito en el caso del primer anodizado y una combinación del electrolito y la solución para la disolución del óxido para el segundo anodizado.

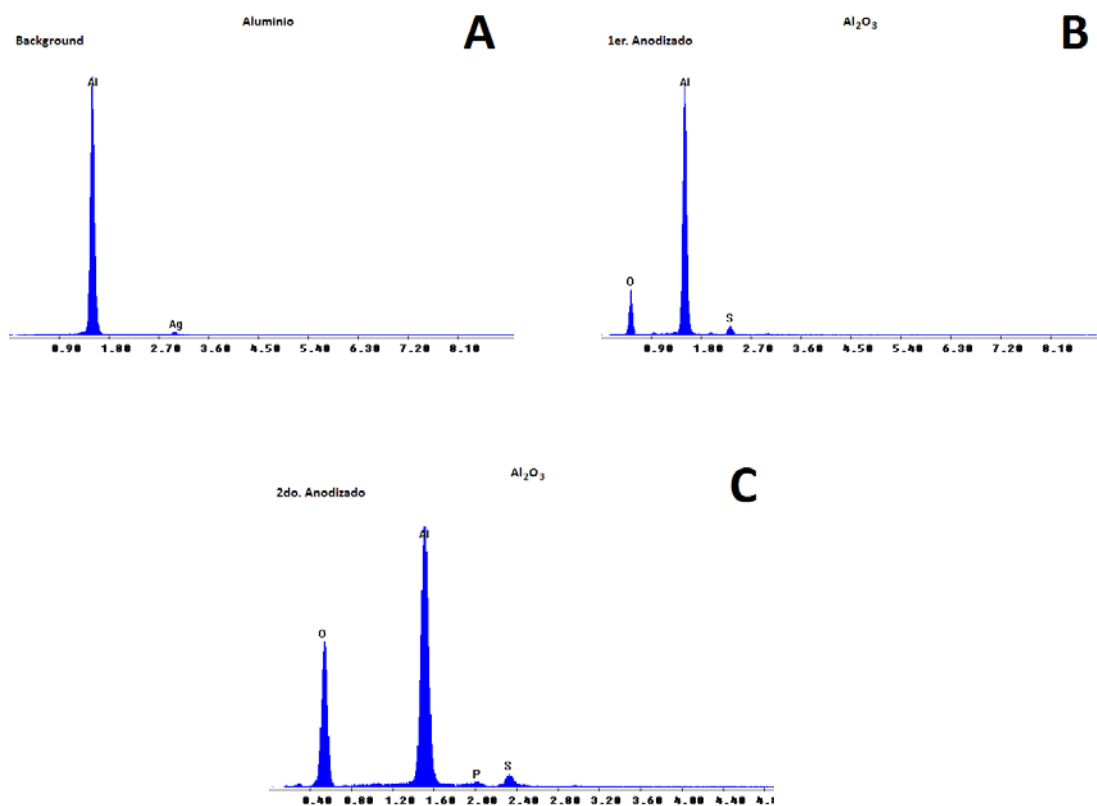


Figura 8.29 Espectros EED que muestra los elementos presentes en cada una de las etapas de la anodización en dos pasos de un sustrato de aluminio en un electrolito de H_2SO_4 .

La **Tabla 8.2** muestra los valores cuantitativos para los espectros del análisis EED de cada una de las etapas de anodización con la finalidad de confirmar el efecto de la oxidación del Al y la formación de una capa de óxido (Al_2O_3) sobre el sustrato. Se observa que la proporción del Al en comparación al O_2 es mayor en el caso del primer anodizado (**B**) mientras para el segundo anodizado (**C**) la cantidad de Al es menor debido a la extensión en el tiempo de anodizado.

Tabla 8.2 Valores cuantitativos del análisis EED para los espectros en cada una de las etapas de anodización.

| Etapa | Elemento | Peso % | Átomo % |
|----------------------------------|-------------|--------|---------|
| A Sustrato Al | Al K | 95.86 | 98.93 |
| | Ag L | 4.14 | 1.07 |
| | Total | 100.00 | 100.00 |
| B 1er Anodizado | O K | 29.11 | 41.13 |
| | Al K | 66.85 | 56.02 |
| | S K | 4.04 | 2.85 |
| | Total | 100.00 | 100.00 |
| C 2do Anodizado | O K | 47.64 | 60.81 |
| | Al K | 48.49 | 36.70 |
| | P K | 1.05 | 0.69 |
| | S K | 2.81 | 1.79 |
| | Total | 100.00 | 100.00 |

La doble anodización de un sustrato de Al en presencia de un electrolito de H_2SO_4 produce una capa de óxido tipo porosa sobre la superficie del sustrato según las pruebas y análisis realizados. Estos poros presentaron un diámetro ~ 20 nm. Los poros se localizaron de forma más ordenada en el patrón de líneas de la capa de óxido, resultado del laminado del sustrato. La estructura de poros no evidencia la presencia arreglos ordenados que se puedan identificar como celdas unitarias en la capa de óxido.

8.4.2 Plantillas Porosas de Alúmina (PPA) obtenidas en un electrolito de $H_2C_2O_4$

8.4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED)

Se ha reportado que la doble anodización en presencia de un electrolito de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) produce poros sobre la capa de óxido con diámetros menores a 50 nm^{14,17}. Tomando esta referencia se emplearon sustratos de Al para obtener PPA en una doble anodización en un electrolito de $H_2C_2O_4$. A los sustratos se les realizó un pretratamiento

térmico para eliminar el stress del laminado y un electropulido que redujo la rugosidad y removió impurezas de la superficie del sustrato como se muestra en las **Figuras 8.30 A y B**.

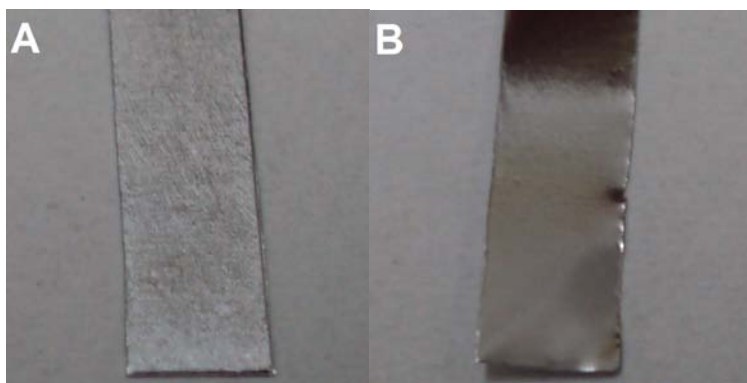


Figura 8.30 Imágenes de los sustratos de aluminio (A) antes y (B) después del electropulido con una solución de ácido perclórico/etanol ($\text{HClO}_4/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

La primera anodización del sustrato de Al en presencia de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se realizó en un tiempo de 24 h. La morfología resultante se presenta en la micrografía de la **Figura 8.31** y muestra una capa de óxido porosa con poros de dimensiones y formas variables.

Los poros obtenidos en la primera anodización no se encuentran localizados en un patrón de líneas, sino que los poros mismos crean un patrón de líneas de formas irregulares, aunque la dirección preferencial se puede deber al laminado del sustrato remanente después de los pretratamientos efectuados a los sustratos. Independientemente de la no uniformidad y la variabilidad de las formas y dimensiones de los poros, el mismo hecho de la obtención de poros en el primer anodizado supone la creación de *fondos de poro* periódicos debajo de la capa de óxido y sobre el sustrato de $\text{Al}^{12,15}$, que ofrecerá formas más definidas y dimensiones regulares de los poros en un segundo paso de anodización

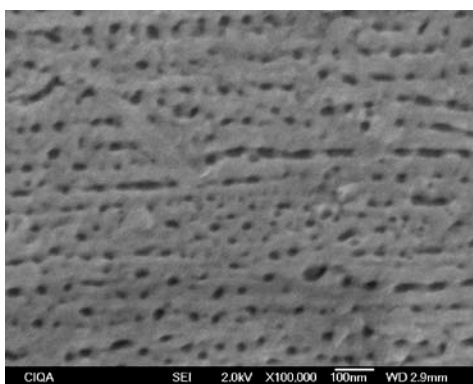


Figura 8.31 Micrografía de una PPA obtenida en ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/0.3\text{M}/40\text{V}/4^\circ\text{C}$) en la primera anodización con un tiempo de 24 h en los que se puede apreciar el patrón de líneas donde se encuentran las diferentes formas de poros que componen la capa de óxido.

Los tiempos propuestos para la segunda anodización en presencia del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ fueron de 12 h y 24 h. La mejoría en la morfología de la capa de óxido en contraste a la primera anodización se observó a mayores magnificaciones para un tiempo de 12 h en la **Figura 8.32 A** y para un tiempo de 24 h en la **Figura 8.32 C**. La forma del poro se muestra más definida en la superficie del óxido además de algunas imperfecciones propias del crecimiento de la capa de óxido.

Las micrografías de la **Figura 8.32 B** y **D** muestran la presencia de celdas unitarias de poros formando arreglos hexagonales parciales sobre la capa de óxido para tiempos de anodizado de 12 h y 24 h respectivamente, sin embargo en ambos casos la formación de estas *celdas unitarias* no es suficiente para que se creen arreglos hexagonales de largo alcance.

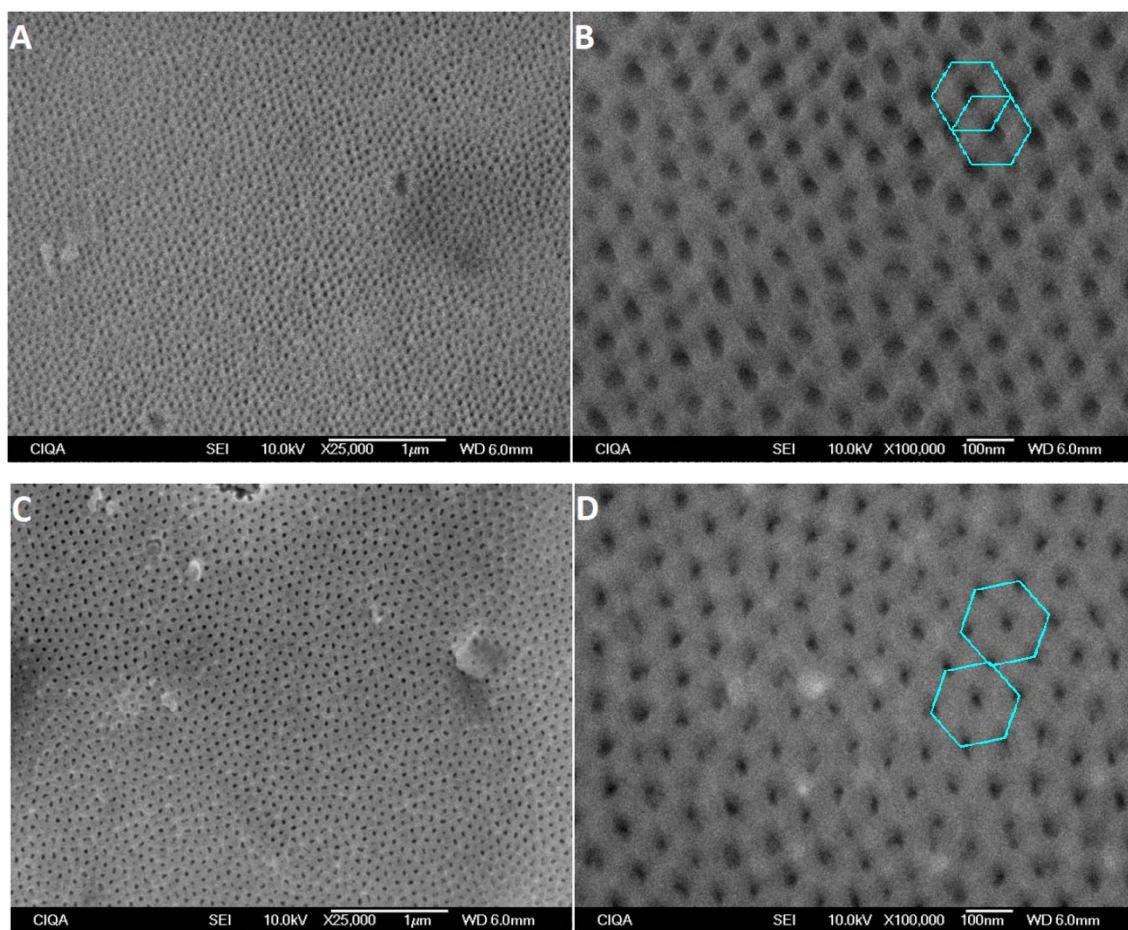


Figura 8.32 PPA obtenidas en un electrolito de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con tiempos de anodización de (A,B) 12 h y (C,D) 24 h a magnificaciones de 25000X y 100000X, donde se aprecia la diferencia en los diámetros de poro.

La morfología de la capa de óxido porosa es similar en ambos casos producto de una segunda anodización, el crecimiento del poro es determinado por los *fondos de poro* creados en la primera anodización, lo que hace que las dimensiones y formas en los poros sean uniformes. La extensión en el tiempo de anodización de 12 h a 24 h provoca una disminución en el diámetro del poro como se puede observar en las micrografías de las **Figuras 8.32 B y D**.

En los Histogramas de la **Figura 8.33** se puede observar las distribuciones de diámetros de poro que corresponden a tiempos de anodización de (A) 24 h con un diámetro promedio de 35 nm y (B) 12 h con un diámetro promedio de 45 nm. En los Histogramas se refleja de manera más explícita la disminución del diámetro y pérdida de forma del poro conforme se incrementa el tiempo en un segundo paso de anodización.

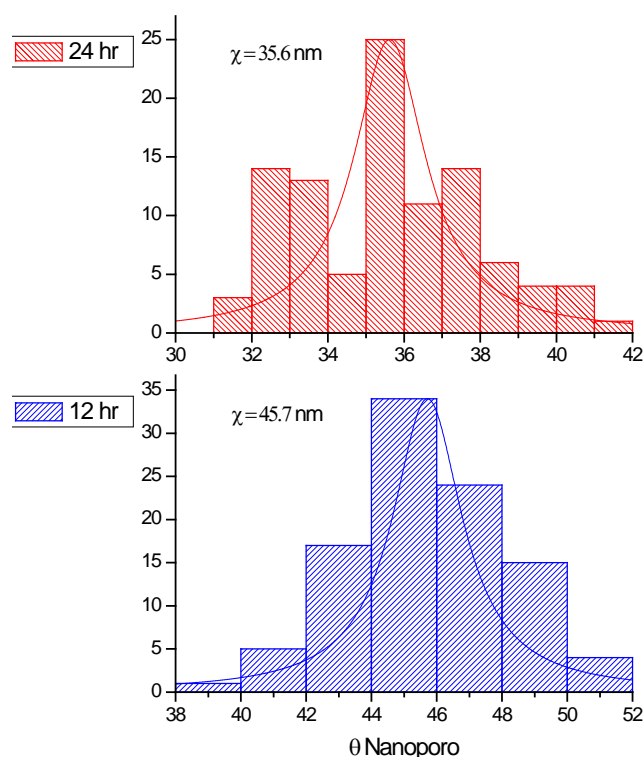


Figura 8.33 Histograma que muestra los diámetros de poro de $\chi = 35.6$ nm y $\chi = 45.7$ nm para las PPA obtenidas en un tiempo de anodizado de 12 h y 24 h respectivamente.

La composición de la capa de óxido se analizó por EED. El análisis fue realizado a las PPA obtenidas luego del segundo anodizado. El espectro obtenido se muestra en la **Figura 8.34**, en el se encuentran las señales correspondientes al Al y el O₂ de la capa de óxido y una señal que corresponde la residuo del electrolito empleado en la anodización. Los resultados cuantitativos del espectro EED se muestran en la **Tabla 8.3**.

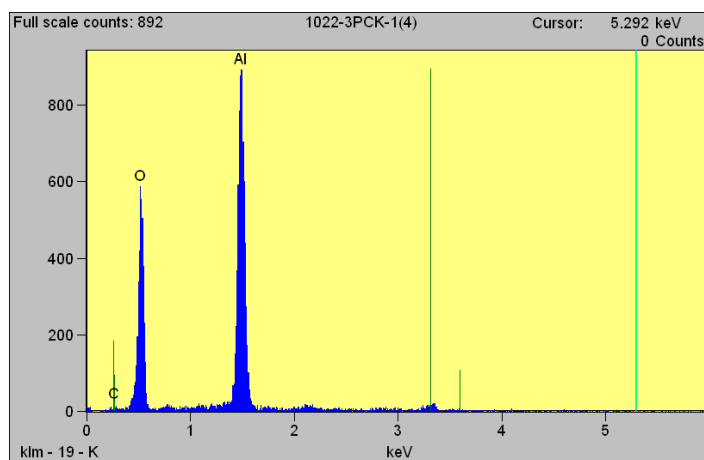


Figura 8.34 Espectro de EED que muestra los elementos presentes de la capa de tipo porosa resultado de la anodización en dos pasos de un sustrato de aluminio en un electrolito de $H_2C_2O_4$

Tabla 8.3 Valores cuantitativos del análisis EED después del segundo anodizado.

| Elemento | Peso % | Átomo % |
|--------------|--------|---------|
| C K | 4.63 | 7.70 |
| O K | 42.86 | 53.46 |
| Al K | 52.51 | 38.84 |
| Total | 100.00 | 100.00 |

Los resultados obtenidos para la anodización de sustratos de Al en presencia de soluciones electrolíticas de $H_2C_2O_4$ y H_2SO_4 muestran que es posible la obtención de una capa tipo porosa en la anodización de sustratos de Al. Es necesario un tratamiento térmico y un electropulido como pretratamiento de la superficie del sustrato para favorecer la formación de arreglos hexagonales de poros desde el primer anodizado. Sin embargo, es necesario un análisis más profundo con el fin de encontrar la combinación de condiciones necesarias para ordenar estos arreglos. Largos tiempos en un segundo paso de anodización provocan un deterioro en la estructura y orden de los poros.

8.4.3 Nanohilos de Fe sobre la Base de PPA obtenidas en un electrolito de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

En el orden de poder realizar un estudio preliminar de las interacciones magnéticas de un material nanoestructurado sobre la base de la PPA obtenidas en el laboratorio, se procedió a utilizar las PPA obtenidas en un electrolito de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para efectuar un depósito electrolítico de una solución precursora de Fe y obtener nanohilos o nanofibras de Fe dentro de la PPA. El estudio de la morfología resultante del depósito electrolítico se efectuó por MEB-EC y los estudios de magnetometría en lazos de histéresis se hicieron por PPMS-VSM. A continuación se presenta la metodología y los resultados arrojados para la formación de nanohilos de Fe en el interior de los poros de las PPA.

8.4.3.1 Metodología de Obtención

PPA obtenidas en laboratorio por medio de la anodización del Al en un electrolito de $(\text{COOH})_2$, con un diámetro característico alrededor de los 45 nm, fueron empleadas para la electrodeposición de Fe metálico dentro de los poros de las PPA. La PPA fue colocada en una celda electroquímica como cátodo y se empleó un electrodo de Pt como ánodo, ambos inmersos en una mezcla electrolítica de 0.1 M de $\text{Fe}(\text{SO})_4$ y 0.5 M de H_3BO_3 y conectados a una fuente de poder. La electrodeposición se realizó en CA a 25V rms a 200 Hz durante un periodo alrededor de 15 min.

8.4.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) y Magnetometría de Muestra Vibrante

En la **Figura 8.35** se observan las micrográficas de una muestra con un diámetro poro entre los 50-55 nm luego de la electrodeposición de Fe metálico. Como puede observarse los poros se llenan completamente dando lugar a una estructura ordenada de nanofibras de Fe en la matriz conformada por la PPA.

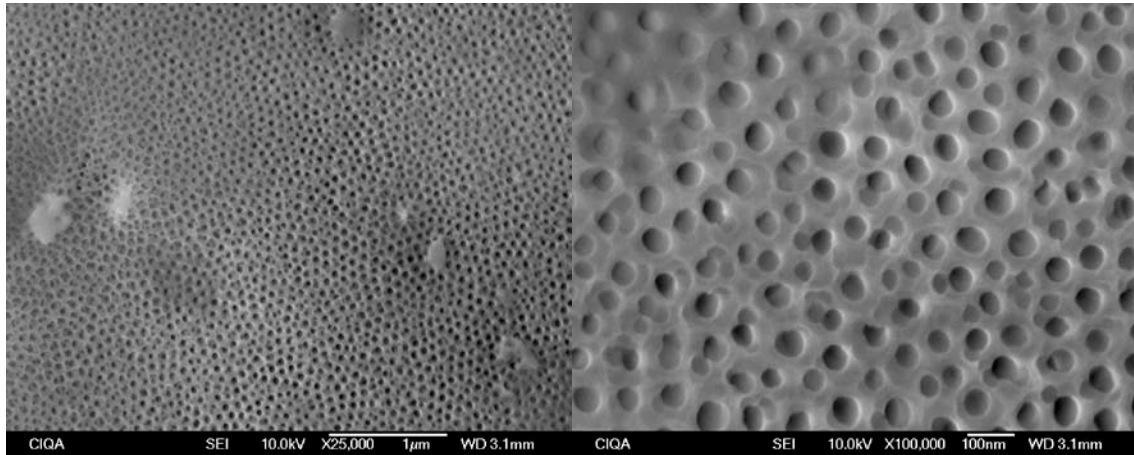


Figura 8.35 Micrograffias de PPA con un deposito electrolítico de una solución de 0.1 M de FeSO_4 y 0.5 M de H_3BO_3 para la formación de nanohilos de Fe.

La **Figura 8.36** muestra el lazo de histéresis medido con el campo aplicado en la dirección paralela a las fibras. Como se puede observar las fibras reflejan un comportamiento ferromagnético, con coercitividads bajas. Este comportamiento puede asociarse a una rotación coherente de la magnetización en el conjunto de las fibras. Para esclarecer la influencia del ordenamiento de la nanoestructura en las propiedades magnéticas del sistema, se realizará un estudio de las interacciones magnéticas por medio de mediciones de remanencia.

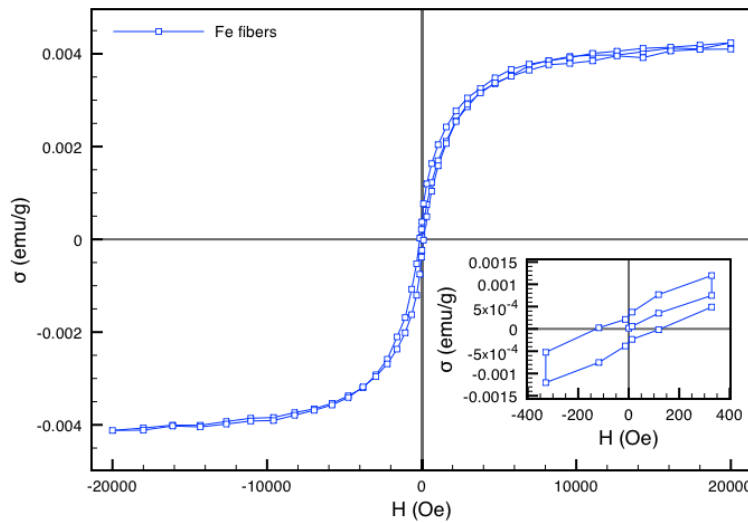


Figura 8.36 Lazo de Histéresis para la formación de nanohilos de Fe dentro de la PPA.

IX. CONCLUSIONES

Como conclusiones de este trabajo podemos enumerar las siguientes:

1. Mediante un proceso de doble anodización de sustratos de aluminio, es posible obtener una capa porosa de óxido de aluminio con una estructura de poros definida. Esta última depende fuertemente de la calidad del sustrato, las condiciones y tiempos de anodización. En general, el orden y la estructura de los poros se deterioran a medida que aumentan los tiempos de anodización, existiendo un intervalo ideal para cada electrolito.
2. Como resultado de la humectación de plantillas porosas de alúmina (PPA) empleando una solución de poliestireno (PS), fue posible la formación de nanotubos definidos que replican la estructura de la plantilla. Los nanotubos mostraron ser estables a una concentración del 5% en contenido de PS y sin cambios en su composición.
3. A partir de la humectación de las PPA por una solución de PS con un precursor organometálico de Cobalto fue posible la obtención de nanotubos *compuestos* (PS-Organometálico), previos a la obtención de nanotubos metálicos.
4. Los nanotubos de Co obtenidos de la descomposición del precursor organometálico por medio de la replicación de la estructura de poros de las PPA mostraron diámetros y espesores de pared bien definidos, con diámetros correspondientes a los poros de las plantillas de ~ 250 nm y espesores de pared ~ 20 nm.
5. La microestructura de los nanotubos de Co libres de las PPA mostraron ser policristalinos, con tamaños de grano entre 2 a 5 nm.

6. Las propiedades magnéticas de las nanoestructuras formadas por el arreglo de nanotubos de Co, reflejan un comportamiento magnético anisotrópico en las direcciones de medición del campo de un metal ferromagnético.

7. La evolución de la magnetización de las nanoestructuras sugiere la posible existencia de distintos procesos de magnetización y acoplamiento magnético de largo alcance, dependiendo de la dirección del campo magnético externo aplicado.

X. TRABAJO FUTURO

Como parte de las conclusiones derivadas de este trabajo se propone:

1. Optimización a un orden de largo alcance la estructura de poros de las PPA con la técnica de anodización en dos pasos en presencia de un electrolito de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. Realizar un estudio de las interacciones magnéticas en las nanoestructuras formadas a partir de los nanotubos de Co para esclarecer los mecanismos que determinan los procesos y la inversión de la magnetización.
3. Estudiar la influencia de las dimensiones de las paredes de los nanotubos de Co y las distancias entre sus centros en las PPA en las interacciones magnéticas y los procesos de magnetización de la nanoestructura en su conjunto.
4. Obtención de nanoestructuras magnéticas compuestas en base una combinación de nanotubos Co y nanofibras de Fe sobre la base de las PPA.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Skomski, R. *J. Phys. Condens. Matter.* (2003), **15**, R841-R896.
- (2) Sui, Y. C.; Skomski, R.; Sorge, K. D.; Sellmyer, D. J. *J. Appl. Phys.* (2004), **95**, 7151-7153.
- (3) Nielsch, K.; Castano, F. J.; Ross, C. A.; Krishnan, R. *J. Appl. Phys.* (2005), **98**, 1-6.
- (4) Nielsch, K.; Castano, F. J.; Matthias, S.; Lee, W.; Ross, C. A. *Adv. Eng. Mater* (2005), **7**, 217-221.
- (5) Wang, Z. K.; Lim, H. S.; Liu, H. Y.; Ng, S. C.; Kuok, M. H.; Tay, L. L.; Lockwood, D. J.; Cottam, M. G.; Hobbs, K. L.; Larson, P. R.; Keay, J. C.; Lian, G. D.; Johnson, M. B. *Phys. Rev. Lett.* (2005), **94**, id 137208.
- (6) Escrig, J.; Landeros, P.; Altbir, D.; Vogel, E. E.; Vargas, P. *J. Magn. Magn Mater.* (2007), **308**, 233-237.
- (7) Lee, J.; Suess, D.; Schrefl, T.; Hwan, O. K.; Fidler, J. *J. Magn. Magn Mater.* (2007), **310**, 2445-2447.
- (8) Mertig, M.; Kirsch, R.; Pompe, W. *J. Appl. Phys. A* (1998), **66**, 723-727.
- (9) Tourillon, G.; Pontonnier, L.; Levy, J. P.; V, V. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* (2000), **3**, 20-23.
- (10) Bao, J.; Tie, C.; Xu, Z.; Zhou, Q.; Shen, D.; Ma, Q. *Adv. Mater.* (2001), **13**, 1631-1633.
- (11) Bao, J.; Xu, Z.; Hong, J.; Ma, X.; Lu, Z. *Sci. Mater.* (2004), **50**, 19-23.
- (12) Sui, Y. C.; Skomski, R.; Sorge, K. D.; Sellmyer, D. J. *J. Appl. Phys. Lett.* (2004), **84**, 1525-1527.
- (13) Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* (1995), **268**, 1466-1468.
- (14) Martin, C. R. *Science* (1994), **266**, 1961-1966.
- (15) Lagunas, A.; Jimeno, C.; Font, D.; Sola, L.; Pericas, M. A. *Langmuir* (2006), **22**, 3823-3829.
- (16) Juhl, A. D. *AluConsult, Denmark*, 1-19.
- (17) Keller, F.; Hunter, M. S.; Robinson, D. L. *J. Electrochem. Soc.* (1953), **100**, 411-419.
- (18) Asoh, H.; Ono, S. *Electrocrystallization in Nanotechnology*, (2007); Vol. **7**.
- (19) Masuda, H.; Hasegawa, F.; Ono, S. *J. Electrochem. Soc.* (1997), **144**, L127-L130.

- (20) Hoar, T. P.; Moot, N. F. *J. Phys. Chem Solids* (1959), **9**, 97.
- (21) O'Sullivan, J. P.; Wood, G. C. *Proc. R. Soc. Lond.* (1970), **A317**, 511-543.
- (22) Thompson, G. E.; Furneaux, R. C.; Wood, G. C.; Richardson, J. A.; Goode, J. S. *Nature* (1978), **272**, 433.
- (23) Pancholi, A.; Stoleru, V. G.; Kell, C. D. *Nanotechnology* (2007), **18**, 1-8.
- (24) Anodisc from Whatman International Ltd., M., England.
- (25) Masuda, H.; Yada, K.; Osaka, A. *Jpn. Appl. Phys.* (1998), **37**, 1340-1342.
- (26) Shingubara, S. *Journal of Nanoparticle Research* (2003), **5**, 17-30.
- (27) Shingubara, S.; Okino, O.; Sakaue, H.; Takahagi, T. *Jpn. Appl. Phys.* (1997), **36**, 7791-7795.
- (28) Schwartz, G. C.; Platter, V. *J. Electrochem. Soc.* (1975), **122**, 1508-1516.
- (29) Jessensky, O.; Muller, F.; Gosele, U. *J. Electrochem. Soc.* (1998b), **145**, 3735-3740.
- (30) Jessensky, O.; Muller, F.; Gosele, U. *Appl. Phys. Lett.* (1998a), **72**, 1173-1175.
- (31) Crouse, M. M.; Miller, A. E.; Crouse, D. T.; Ikram, A. A. *J. Electrochem. Soc.* (2005), **152**, D167-D172.
- (32) Li, A. P.; Muller, F.; Birmer, A.; Nielsch, K.; Gosele, U. *J. Appl. Phys.* (1998), **84**, 6023-6026.
- (33) Li, A. P.; Muller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gosele, U. *Adv. Mater.* (1999), **11**, 483-487.
- (34) Masuda, H.; Yosuya, M.; Ishida, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* (1998), **37**, 1090-1092.
- (35) Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Sieber, I. *Small* (2005), **1**, 722-725.
- (36) Léger, L.; M, M. E.; Guinet-Picard, A. M.; Ausseré, D.; Strazielle, C. *Phys. Rev. Lett.* (1988), **60**, 2390-.
- (37) Gennes, P. G. d. *Rev. Mod. Phys.* (1985), **57**, 827-863.
- (38) Joanny, F., *Thesis, University Paris VI*, (1985).
- (39) Daillant, J.; Benattar, J. J.; Bosio, L.; Léger, L. *Europhys. Lett.* (1988), **6**, 431-436.
- (40) Moon, S. I.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* (2003), **36**, 4253-4255.
- (41) Steinhart, M.; Senz, S.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Macromolecules* (2003), **36**, 3646-3651.
- (42) Al-Kaysi, R. O.; Ghaddar, T. H.; Guirado, G. *Journal of Nanomaterials* (2009), **2009**, 1-14.

- (43) Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Wehrspohn, R. B. *Chemphyschem* (2003), **4**, 1171-1176.
- (44) Cho, S. I.; Lee, S. B. *Accounts of Chemical Research* (2008), **41**, 699-707.
- (45) Wan, M. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*; 2nd ed., (2004).
- (46) Joo, J.; Park, K. T.; im, B. H. *Synthetic Metals* (2003), **135-136**, 7-9.
- (47) Wang, C.-C.; Shen, Q.-D.; Tang, S.-C. *Macromolecular Rapid Communications* (2008), **29**, 724-728.
- (48) She, X. L.; Song, G. J.; Peng, Z.; Li, J. J.; Han, P.; Wang, S. L. *Xiandai Huagong* (2007), **27**, 169-171.
- (49) Moynihan, S.; Iacopino, D.; O'Carroll, D.; Doyle, H.; Tanner, D. A.; Redmond, G. *Adv.Mater.* (2007), **19**, 2474-2479.
- (50) She, X. L.; Song, G. J.; Li, J. J. *Polymer Journal* (2006), **38**, 639-642.
- (51) Steinhart, M.; Jia, Z.; Schaper, A. K.; Wehrspohn, R. B.; U, U. G.; Wendorff, J. H. *Adv. Mater.* (2003), **15**, 706-709.
- (52) Cahn, J. W. *J. Chem. Phys* (1977), **66**, 3667-3672.
- (53) Shenton, W.; Douglas, T.; Young, M.; Stubbs, G.; Mann, S. *Adv. Mater. Weinheim, Ger.* (1999), **11**, 253-256.
- (54) Bao, J.; Xu, Z.; Hong, J.; Ma, X.; Lu, Z. *Scripta Mater.* (2004), **50**, 19-23.
- (55) Puentes, V. F.; Krishnan, K.; Alivisatos, A. P. *Science* (2001), **291**, 2115-2117.
- (56) Skumryev, V.; Stoyanov, S.; Zhang, Y.; Hadjipanayis, G.; Givord, D.; Nogués, J. *Nature* (2003), **423**, 850-853.
- (57) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed* (2007), **46**, 1222-1244.
- (58) Thomas, J. R. *J. Appl. Phys.* (1966), **37**, 2914-2915.
- (59) Simeonidis, K.; Mourdikoudis, S.; Vilalta-Clemente, A.; Tsiaoussis, I.; Angelakeris, M.; Kalogirou, O. *Phys. Adv. Materials Winter School* (2008), 1-8.
- (60) Ungváry, F.; Markó, L. *J. Organomet. Chem.* (1974), **71**, 283.
- (61) Bor, G.; Dietler, U. K. *J. Organomet. Chem* (1980), **191**, 295.
- (62) Mirbach, M. F.; Saus, A.; Krings, A. M.; Mirbach, M. J. *J. Organomet. Chem* (1981), **205**, 229.
- (63) Gavrilova, V. M.; Gankin, V. Y.; Rugkovkii, D. M.; Trifel, A. G., (1974).
- (64) Natta, G.; Ercoli, R.; Castellano, S. *Chim. Ind. (Millan)* (1955), **37**, 6.

- (65) Ungváry, F.; Markó, L. *J. Organome. Chem* (1970), **4**, 324.
- (66) Bor, G.; Dietler, U. K.; Pino, P.; Poe, A. *J. Organome. Chem* (1978), **154**, 301.
- (67) Baev, A. K. *Vyssh. Uchebn. Zaved.* (1974), **17**, 1750.
- (68) Tannenbaum, R. *Langmuir* (1997), **13**, 5056-5060.
- (69) Tannenbaum, R.; Flenniken, C. L.; Goldberg, E. P. *J. Polymer Sci: Part B: Polymer Phys.* (1987), **25**, 1341.
- (70) Tannenbaum, R.; Goldberg, E. P.; Flenniken, C. L. *In metal containing polymeric systems*; Plenum press ed., (1985).
- (71) Ball, J. M.; Carr, J.; Penrose, O. *Math. Phys.* (1986), **104**, 657.
- (72) Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press ed., (1953).
- (73) Flory, P. J.; Fox, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**.
- (74) Graessley, W. W. *Adv. Polym. Sci.* (1974), **16**, 1.
- (75) Bird, R. B.; Curtis, C. F.; Hassager, O.; Armstrong, R. C. *Dynamics of polymeric liquids*; Wiley ed., (1976); Vol. 2: Kinetic theory.
- (76) deGennes, P. G. *Scaling concepts in polymer physics*; Cornell University Press ed., (1979).
- (77) Tannenbaum, R. *Inorg. Chim. Acta* (1994), **227**, 233-240.
- (78) Tannenbaum, R.; Flenniken, C. L.; Goldberg, E. P. *J. Polymer Sci: Part B: Polymer Phys.* (1990), **28**, 2421-2433.
- (79) Zhengcai, P. In *Polymer Data Handbook*; Oxford University Press, Inc ed. (1999).
- (80) Puochert, C. J. In *The aldrich library of FT-IR spectra*; Aldrich: (1994), p 1500.
- (81) Niquist, R.; Kagel, R. O. In *Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45cm⁻¹)*; Academic, Ed. San Diego, (1971), p 495.
- (82) Han, X. F.; Shamalia, S.; Sharif, R.; Chen, J. Y.; Rui, H.; Liu, D. P. *Adv. Mater.* (2009), **21**, 4919-4624.
- (83) Krishnan, R., *Thesis of Massachusetts Institute of Technology*, (2005).
- (84) Sulka, G. D.; Stroobants, S.; Moshchalkov, V.; Borghs, G.; Celis, J.-P. *J. Electrochem. Soc.* (2002), **149**, D97-D103.
- (85) Hou, K.; Tu, J. P.; Zhang, X. B. *Chinese Chemical Lett.* (2002), **13**, 689-692.