(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
14 de enero de 2016 (14.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/005636 A1

(51) **Clasificación Internacional de Patentes**:
C25D 11/08 (2006.01) ***B82Y 30/00*** (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) **Número de la solicitud internacional**:
PCT/ES2015/070519

(22) **Fecha de presentación internacional**:
2 de julio de 2015 (02.07.2015)

(25) **Idioma de presentación**: español

(26) **Idioma de publicación**: español

(30) **Datos relativos a la prioridad**:
P201431048 11 de julio de 2014 (11.07.2014) ES

(71) **Solicitante**: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) **Inventores**: **MARTÍN GONZÁLEZ, Maria Soledad**; Instituto de Microelectronica de Madrid (IMM-CNM), C/ Isaac Newton, 8, E-28760 Tres Cantos (Madrid) (ES). **MARTÍN PÉREZ, Jaime**; Instituto De Microelectronica De Madrid (IMM-CNM), C/ Isaac Newton, 8, E-28760 Tres Cantos (Madrid) (ES).

(74) **Mandatario**: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) **Estados designados** *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados designados** *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

(54) **Title**: NANOSTRUCTURED MATERIAL, PRODUCTION PROCESS AND USE THEREOF

(54) **Título** : MATERIAL NANOESTRUCTURADO, PROCESO DE OBTENCIÓN Y USO DEL MISMO

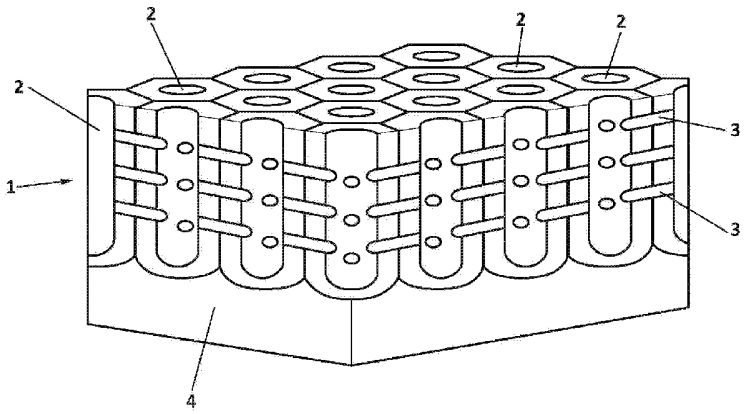

FIG. 1

(57) **Abstract**: The present document gives details of a nanostructured material defined by an anodized alumina that has a nanostructure that has transverse pores that pass through and connect longitudinal pores grown on an aluminium substrate. This document also describes the method for producing said nanostructured material and also the possible use thereof as a template or mould for producing nanostructures formed by nanothreads, which are generated in the cavities or pores in the aforesaid nanostructure of the nanomaterial of the invention. Furthermore, this document gives details of the use of the anodized alumina nanostructured material as a mould for producing nanostructures.

(57) **Resumen**:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2016/005636 A1

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

En el presente documento se detalla un material nanoestructurado definido por una alúmina anodizada que presenta una nanoestructura que presenta unos poros transversales que atraviesan y conectan poros longitudinales crecidos sobre un substrato de aluminio. En este documento se describe también el procedimiento de obtención de dicho material nanoestructurado así como su posible uso como plantilla o molde para la obtención de nanoestructuras formadas por nanohilos, los cuales se generan en los huecos o poros de la nanoestructura anteriormente citada del nanomaterial de la invención. Asimismo este documento detalla el uso del material nanoestructurado de alúmina anodizada como moldepara producir nanoestructuras.

MATERIAL NANOESTRUCTURADO, PROCESO DE OBTENCIÓN Y USO DEL MISMO

D E S C R I P C I Ó N

OBJETO DE LA INVENCIÓN

El objeto de la invención es un material nanoestructurado de aluminio anodizado, así como su correspondiente procedimiento de fabricación y eventuales usos del material nanoestructurado de aluminio anodizado, el cual es especialmente adecuado como molde para producción de nanoestructuras.

El material objeto de la invención está constituido por una red hexagonal homogénea de nanotubos cilíndricos paralelos en formación perpendicular a la superficie anodizada y que están interconectados por poros ubicados en planos paralelos a la superficie anodizada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El anodizado es un proceso electrolítico de pasivación utilizado para incrementar el espesor de la capa natural de óxido en la superficie de piezas metálicas. Esta técnica suele emplearse sobre el aluminio para generar una capa de protección artificial mediante el óxido protector del aluminio, conocido como AAO por sus siglas en inglés *Anodic aluminium oxide* o en español *alúmina anódica*. La capa se consigue por medio de procedimientos electroquímicos, y proporciona una superficie eléctricamente aislante con una mayor resistencia química y mecánica que aumenta la durabilidad del aluminio. El nombre del proceso deriva del hecho que la pieza a tratar con este material hace de ánodo en el circuito eléctrico durante el proceso electrolítico.

La anodización se emplea para proteger metales como el aluminio y el titanio de la abrasión y la corrosión, y permite, al margen de la protección, proporcionar

ventajas estéticas mediante coloración de la superficie. Las técnicas de anodizado han evolucionado mucho con el paso del tiempo y van desde una capa de óxido de aluminio con el color blanco propio de este óxido hasta coloraciones posteriores a la formación de la capa con colores tales como oro, bronce, negro y rojo.

En los procesos de anodización del aluminio se generan poros paralelos entre sí y perpendiculares a la superficie del sustrato inicial. Estos poros se denominan poros longitudinales y están caracterizados por constituir una red hexagonal. En el estado de la técnica están ampliamente descritos los procedimientos para modular de forma controlada el diámetro de los poros longitudinales de las películas de alúmina anódica. Los poros longitudinales presentan diámetros inferiores a 0,5 µm, poros de diámetro submicrónico, alcanzando incluso diámetros nanométricos, inferiores a 100 nm. El diámetro de los poros se controla mediante el tipo de electrolito empleado en el proceso de anodización. La modificación microscópica del poro se consigue mediante la reproducción de condiciones de temperatura, concentraciones del electrólito, voltajes, control de la agitación, superficie de carga afectada y características de la aleación.

Hay distintos métodos de coloración de las capas de óxido formadas durante el proceso de anodización, consistentes en la coloración por sustancias inorgánicas u orgánicas. Las últimas técnicas basadas en procesos de interferencia óptica pueden proporcionar acabados tales como azul, gris perla y verde. Los acabados por interferencia óptica están basados en modificaciones posteriores del poro del óxido de aluminio formado en la etapa propia de anodizado.

En la actualidad, se tiene conocimiento de preparación de AAO nanoestructurado en forma de nanotubos y de la caracterización de diversos medios ácidos para la anodización (H_2SO_4, H_3PO_4, $H_2C_2O_4$), así como de las condiciones de la anodización (de voltaje, densidad de corriente, temperatura, etc.). De hecho, en documentos como:

- *W. Lee; K. Schwirn; M. Steinhart; E. Pippel; R. Scholz; U. Gosele, (Nat*

Nano 2008, 3 (4), 234-239.25).

- *W. Lee; R. Scholz; U. Gol̀ˆsele, (Nano Letters 2008, 8 (8), 2155-2160. 26. G. D. Sulka; A. Brzózka; L. Liu, Electrochimica Acta 2011, 56 (14), 4972-4979)*

se relatan las diferencias y las posibles ventajas de la utilización de las condiciones de anodización blanda (*Mild Anodisation, MA* en inglés) y anodización dura (*Hard Anodisation, HA* en inglés) de forma alternada para configurar internamente el diámetro de los nanotubos.

En general, los procesos de crecimiento de la lámina de alúmina anodizada a más bajos potenciales de anodización, anodización blanda, AB, son lentos y requieren de varios días de proceso para pocas decenas de micrómetros en espesor. En el empleo de potenciales de anodización más elevados, anodización dura, AD, permiten aumentar la velocidad de crecimiento y por tanto conseguir espesores mayores. En la anodización dura se emplean generalmente densidades de corriente eléctrica más elevadas que en la anodización blanda, consiguiéndose que el diámetro de las nanoestructuras longitudinales se modifique produciéndose diámetros de poros mayores. También se ha descrito que la fabricación de películas porosas pulsando alternadamente, proceso llamado de anodización pulsada, alternando de forma periódica etapas de “anodización blanda”, AB , con pulsos en el régimen de “anodización dura”, AD, dan poros que se ensanchan en las zonas de anodización dura frente al diámetro de la zona de anodización blanda. En este sentido se conoce el documento publicado como WO2008014977 donde se detalla, entre otros aspectos, la aplicación etapas de AB y AD alternadas en las que se utilizan distintos medios ácidos para la anodización permitiendo la modulación del diámetro de los nanotubos ya que el diámetro obtenido mediante AD es inferior al que produce la AB.

En el documento publicado como EP1884578A1 se describe un proceso de anodización basada en ácido oxálico para membranas de alúmina ordenadas, éste puede ser fácilmente implementado en nanotecnología, así como en la

industria. El proceso es una mejora de la llamada "anodización dura" que ha sido ampliamente utilizado desde la década de 1960 en la industria para la fabricación a alta velocidad de elementos con buenas características mecánicas, grosor alto (> 100 μm), y de baja porosidad anódica de alúmina películas.

Por otra parte *W. Lee et al. (Nanotechnology 21, 485304 (8pp), November 2010)* ya refiere las ventajas de la utilización de pulsos a la hora de configurar internamente el diámetro de los nanotubos aunque el procedimiento utilizado no recurre al mismo medio reactivo ni a las demás condiciones de reacción especificadas en el documento-base. Evidentemente, a pesar de conocer los diferentes resultados de diámetro del nanotubo obtenidos por los distintos regímenes de anodización dura y blanda), esta publicación no pretende la formación de canales paralelos a la superficie anodizada que interconecten los nanotubos.

Las láminas de alúmina anodizada pueden servir como nanoarquitecturas bien definidas en dos dimensiones, 2D, que pueden aplicarse en diferentes nanotecnologías, como cristales fotónicos, meta-materiales, micromembranas, filtros o moldes para la síntesis de fabricación de nanoestructuras como nanohilos y nanotubos de materiales de muy diversa naturaleza.

En otros desarrollos se han empleado alúminas anódicas como patrones o nanomoldes para la fabricación de nanoestructuras; especialmente nanohilos y nanotubos, un ejemplo se tiene en *Masuda, H. and K. Fukuda,. (Science, 1995. 268 (5216): p. 1466-1468).* Los poros de la lámina de alúmina anodizada se rellenan mediante diversos procedimientos consistentes en procesos de electrodeposición, deposición de capas atómicas, infiltración desde fundido, sol-gel, polimerización o cristalización in situ, deposición en fase vapor, etc. Algunos ejemplos de materiales nanoestructurados obtenidos por medio de los procedimientos referidos son nanohilos de metales, de nanohilos semiconductores, o de polímeros conformados en el interior de los poros

longitudinales de la lámina de alúmina anodizada. Como resultado se obtiene un conjunto de nanohilos o nanotubos perpendiculares a la superficie del substrato soporte. En un proceso posterior, los nanohilos o los nanotubos pueden ser extraídos de la matriz mediante la disolución selectiva de la lámina alúmina en medios ácidos y básicos. Como resultado se obtienen nanohilos o nanotubos dispersos y separados. Hasta ahora no se han podido interconectar los nanohilos o nanotubos generados al emplear como molde la lámina de alúmina anodizada

Por otra parte, a día de hoy existen materiales con una estructura porosa ordenada (periódica) y tridimensional en el rango de tamaños de la estructura porosa de la AAO, son sistemas producidos a partir de fases continuas de copolímeros de bloque (CB) de tipo giroide, doble giroide, etc... Sin embargo, el uso como nanomolde de materiales AAO presenta algunas ventajas frente al uso de materiales CB para la fabricación de nanoestructuras ordenadas:

i) Muchos de los procedimientos de obtención de los materiales nanoestructurados inorgánicos que son interesantes implican condiciones de reacción agresivas en términos de altas temperaturas, alto vacío, o la presencia de especies altamente reactivas (plasmas, iones, radicales...), las cuales van a ser difícilmente soportadas por el copolímero de bloque, ya que se compone de moléculas orgánicas fácilmente degradables, típicamente poliestireno y polióxido de etileno. En consecuencia, los CB no son compatibles con muchos tipos de métodos de crecimiento de materiales inorgánicos. En cambio, los materiales AAO están compuestos de óxido de aluminio, mucho más estable (térmicamente, mecánicamente, etc.) que los compuestos orgánicos que integran el sistema poroso del CB y, por lo tanto, es compatible con muchos más métodos de crecimiento, lo que conduce a que pueda ser empleada para la fabricación nanoestructuras un número mayor de materiales.

ii) La red porosa de CB está compuesta de polímeros orgánicos como el poliestireno y polióxido de etileno, que tienen una baja energía superficial (en el orden de las decenas de mN/m). Ello puede dificultar la infiltración de otros

líquidos orgánicos como disoluciones poliméricas, moléculas pequeñas, o precursores, que complicaría la fabricación de redes tridimensionales de compuestos orgánicos, como polímeros y otros materiales moleculares. Sin embargo, los materiales de AAO, al estar compuestos de óxido de aluminio, poseen una energía superficial del orden de los millares de mN/m. Esto supone que cualquier líquido orgánico va a mojar la superficie de los materiales de AAO. En consecuencia, cualquier liquido orgánico va a poder ser infiltrado en la red de poros, lo que se traduce que en que prácticamente cualquier compuesto orgánico pueda ser nanoestructurado empleando materiales de AAO.

Por otra parte, una limitación del estado de la técnica en coloración de capas de alúmina anodizada consiste en que los colores de pigmentos se ven igual desde todos los ángulos de visión dado que las láminas no presentan colores de tipo estructural como resultado de una reflexión selectiva o fenómenos de iridiscencia que son característicos de estructuras con varias capas; teniendo una limitación en las propiedades estéticas y ópticas derivadas de estos materiales. Los distintos métodos de coloración de las capas de óxido formadas durante el proceso de anodización conocidos son aquellos consistentes en la coloración por sustancias inorgánicas u orgánicas. De esta manera se tiene que las técnicas basadas en procesos de interferencia óptica pueden proporcionar acabados tales como azul, gris perla y verde; sin embargo los acabados por interferencia óptica están basados en modificaciones posteriores del poro del óxido de aluminio formado en la etapa propia de anodizado.

Sería deseable por tanto disponer de una estructuras tridimensionales de alúmina porosa que permitan, por una parte, el crecimiento de estructuras interconectadas tridimensionales en el seno de su matriz que puedan servir como nanoarquitectura que promueva la interconexión de nanohilos de diversos materiales crecidos sobre la matriz y, por otra parte, que permitan obtener una variación en las propiedades ópticas que permite obtener distintos acabados con distintas características ópticas y por tanto una mayor variedad estética.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material nanoestructurado que comprende una lámina porosa de alúmina anódica, la cual a su vez comprende poros preferentemente cilíndricos y paralelos entre sí que son perpendiculares al substrato de la superficie anodizada denominados poros longitudinales, y también poros transversales en un plano paralelo a la superficie de la alúmina anodizada que interconectan los poros longitudinales.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención del material nanoestructurado del primer aspecto de la invención, material nanoestruturado de aluminio anodizado (AAO); dicho material se encuentra constituido por una red hexagonal homogénea de poros longitudinales que parten de un substrato y que se encuentran dispuestos en paralelo entre sí y en formación perpendicular a la superficie anodizada, y de poros longitudinales que están interconectados por poros transversales ubicados con sus ejes longitudinales en paralelo al substrato definiendo planos paralelos al mismo.

El primer aspecto de la presente invención se refiere al material en sí, donde en una realización preferida se tiene una lámina porosa de alúmina anódica que comprende poros longitudinales perpendiculares a la superficie del sustrato que contiene aluminio; y poros transversales en uno o más planos paralelos al substrato, que interconectan los poros perpendiculares, de sección cilíndrica o elíptica. En una realización preferida del primer aspecto de la presente invención los poros perpendiculares a la superficie de la película de alúmina anódica son paralelos entre sí y perpendiculares a la superficie anodizada o substrato y se encuentran a lo largo de todo el espesor de la película de alúmina anódica de forma que atraviesan la película de alúmina anodizada y es por eso que se han denominado “poros longitudinales” y presentan un ordenamiento de paredes exteriores colindantes, más concretamente formando una red tipo hexagonal. El diámetro de los poros longitudinales y la separación típica entre ellos son análogos a los que se forman en las películas porosas de

alúmina anódica que se describen en el estado de la técnica; en esta realización preferida del primer aspecto de la presente invención los poros longitudinales poseen un diámetro comprendido entre 6 nm y 500 nm.

En una realización preferida del primer aspecto de la invención los poros transversales presentan una sección circular con el eje alineado en la dirección perpendicular y el eje alineado en la dirección paralela, siendo este inferior a 100 nm; en otras posibles realizaciones del primer aspecto de la invención se puede tener una sección elipsoide que está caracterizada por dos ejes, siendo al menos uno de ellos de dimensiones nanométricas, preferiblemente inferior a 100 nm; de manera que se tiene un eje en la dirección perpendicular al eje longitudinal de los poros longitudinales y, por tanto, de los poros longitudinales, y un segundo eje alineado en la dirección paralela al citado eje y de los poros longitudinales. Los poros transversales pueden presentar valores diferentes entre los ejes correspondientes a la dirección perpendicular a los poros longitudinales y a la dirección paralela a los poros longitudinales.

No obstante, la dimensión de los ejes, la orientación de los ejes y la relación entre los dos ejes puede ser establecida en relación con el procedimiento de obtención del material descrito como se detalla en la descripción del segundo aspecto de la invención relacionado con un procedimiento de obtención del material nanoestructurado aquí descrito.

En el primer aspecto de la invención, el material nanoestructurado aquí descrito presenta los poros transversales conectando perpendicularmente los poros longitudinales; conexión que se lleva a cabo a través de los primeros vecinos, como se ha detallado anteriormente, esto es, un poro transversal conecta los posos longitudinales que se encuentran a la menor distancia posible entre ellos en su ubicación en la lámina de alúmina anódica. Los poros transversales se encuentran en planos paralelos a la superficie de la capa anodizada, es decir paralelos al substrato, y poseen también una simetría hexagonal caracterizada porque el ángulo contenido entre dos poros transversales contiguos está

comprendido como media entre 50° y 70°. Como se desprende de un ordenamiento hexagonal, el número de poros transversales que conectan poros longitudinales a través de sus primeros vecinos es habitualmente de 6. En la situación de una alúmina anódica con poros longitudinales ordenados hexagonalmente, el diámetro del eje alineado en la dirección perpendicular a los poros longitudinales de los poros transversales será inferior a 1.047 veces el radio de del poro longitudinal.

Sin embargo, debido a la naturaleza de la invención, es posible que el material aquí descrito pueda presentar defectos en el ordenamiento hexagonal de los poros longitudinales. La pérdida de la simetría hexagonal permite que el número de poros longitudinales considerados como primeros vecinos varíe entre 4, 5 ó 7. Los poros transversales conectan los poros longitudinales mediante primeros vecinos, por lo que en esta situación de desorden se puede dar que el número de poros transversales en un plano para un poro longitudinal varíe entre 4, 5 ó 7, dependiendo del número de primeros vecinos de dicho poro longitudinal.

En la realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la película de alúmina anódica tiene al menos un poro longitudinal, preferentemente varios, definidos en planos, interconectados por al menos un poro transversal. Al igual que ocurre con los poros longitudinales, se tiene de manera preferente una pluralidad de poros transversales definidos en uno o más planos. La conexión recién aludida entre los poros longitudinales y los poros transversales que se realiza de manera preferente mediante primeros vecinos, generando así una red porosa tridimensional. Los poros transversales conectan lateralmente los poros longitudinales de forma que se forma una red tridimensional de celdas cubicas o prismáticas con secciones de poros de tamaño nanométrico, esto es, inferiores a 100 nm. Así, el material de la presente invención presenta una ventaja frente a aquellos que se encuentran en el estado de la técnica, debido a que presenta una red de porosidad tridimensional nanométrica que mantiene la integridad mecánica de la lámina

de alúmina anodizada.

En una realización aún más preferida del primer aspecto de la presente invención el material, es decir la película de alúmina anódica, presenta una densidad de la capa que comprende los poros transversales inferior a aquella densidad de la capa que solo contiene poros longitudinales.

El material del primer aspecto de la invención aquí descrita puede presentar uno o más planos de poros transversales, si bien con un solo canal se podría configurar una nanoestructura interna tridimensional; los planos de poros transversales se encuentran dispuestos a una distancia que es modulable durante el proceso de obtención del material, esto es, se puede definir fijando los parámetros del procedimiento descrito en otro aspecto de la presente invención. Por tanto, un conjunto planos de poros transversales permite obtener una red tridimensional de poros nanométricos en una lámina del material nanoestructurado aquí descrito; donde se puede tener que:

- la distancia entre los planos de poros transversales es constante o periódica,
- la distancia entre planos de poros transversales es variable o aperiódica, y
- una combinación de planos de poros transversales con distancia constante y planos de poros transversales con distancia variable.

En aquel aspecto de la presente invención referido al procedimiento de obtención del material nanoestructurado anteriormente citado, el citado material con láminas de alúmina anodizada con los poros longitudinales y poros transversales anteriormente citados, se tiene que para obtener dicho material se procede a:

a) preparar la superficie metálica a anodizar, el substrato; dicha preparación incluye una limpieza de un sustrato metálico de aluminio, un pulido electroquímico, una primera anodización y un ataque químico.

b) Realizar un proceso de anodización pulsado entre un potencial fijo de anodización blanda y pulsos de anodización dura limitados en corriente para crecer la capa de alúmina anodizada, y
c) Realizar un ataque químico para revelar la estructura porosa.

En una realización preferente del aspecto de la invención referido al procedimiento de obtención del material nanoestructurado se tiene que, una vez preparada la superficie como se indica se procede a iniciar el anodizado; sin embargo en otras realizaciones alternativas, o cuando se haga necesario un proceso de preparación, puede incluir una limpieza y desengrasado por medio de sonicación en acetona, agua destilada, isopropanol y etanol. El tiempo aproximado cara cada paso es de 4 minutos y, una vez limpia y desengrasada la superficie del substrato, ésta se somete a un proceso de electropulido en una solución de ácido perclórico y etanol con una proporción de 1 volumen de ácido perclórico y 3 volúmenes de etanol, bajo un voltaje constante, como por ejemplo el proporcionado por 20 V durante 4 minutos, si bien existen otros procedimientos alternativos electropulido y pulido mecánico que existen en el estado de la técnica actual, que proporcionan acabados superficiales adecuados y que, por tanto, también son aplicables a la presente invención.

A continuación, el substrato se somete a un proceso de primera anodización blanda para obtener una estructuración previa de la superficie del mismo y, por tanto, mejorar el eventual ordenamiento hexagonal de los poros longitudinales que dará lugar a los propios poros longitudinales. La lámina de aluminio sometida a un proceso de primera anodización blanda se elimina mediante un ataque químico en una disolución acuosa de ácido fosfórico al 7% en peso y 1,8 % en peso de óxido crómico.

El proceso de anodización de la etapa b) es un proceso de anodización pulsado que emplea etapas de anodización blanda a potencial fijo y pulsos de anodización dura a una corriente limitada. En las etapas de anodización blanda, el potencial nominal empleado se selecciona entre 20-30 V,

preferentemente 25 V. En la etapa de anodización dura se limita la corriente a 60 mA, preferentemente a 55 mA, como resultado de lo cual los picos de voltaje máximo que se alcanzan durante los pulsos de anodización dura están limitados a 35 V, preferentemente 32 V. Los pulsos de anodización dura están así mismo limitados temporalmente y su duración máxima es de 5 segundos, preferentemente de 3.5 segundos y, más preferentemente, de 2 segundos. Al limitar la corriente máxima y la duración de los pulsos de anodización dura, se produce una limitación en voltaje máximo alcanzado que, a su vez, se traduce en un control efectivo del crecimiento de la capa anodizada de alúmina. Por crecimiento de la capa anodizada de alúmina se entiende el aumento del espesor de la misma. Este proceso presenta una ventaja sobre los procesos descritos en el estado de la técnica pues permite mantener la distribución hexagonal de los poros longitudinales sin alterar el diámetro de los mismos. La limitación en crecimiento de la capa de alúmina anodizada durante los pulsos de anodización dura limitados en corriente permite obtener canales transversales que interconectan los poros longitudinales.

El proceso de pulsado con limitación en corriente de los pulsos en la etapa b) produce un plano de poros transversales para cada pulso de anodización dura con limitación de corriente. La distancia entre los planos de poros transversales se encuentra directamente relacionada con la duración de las etapas de anodización blanda a potencial constante; dicha distancia entre los planos se puede definir y controlar fijando el tiempo de anodización blanda a potencial constante. Por tanto, se puede diseñar estructuras que mantengan una distancia constante entre planos de poros transversales, generando así un conjunto de planos de poros transversales con una periodicidad. Del mismo modo se puede establecer una distancia variable entre los diferentes planos de poros transversales. Más allá, se pueden generar diferentes combinaciones en las distancias entre planos de poros transversales como por ejemplo conjuntos de planos de poros transversales con una distancia constante alternados con planos de poros transversales a distancias variables.

El método aquí descrito permite el diseño de redes periódicas, no periódicas y combinación de periódicas y no periódicas de planos de poros transversales que, como se verá más adelante, permiten obtener propiedades de reflexión óptica no descrita en el estado de la técnica para este tipo de materiales.

El proceso de pulsado con limitación en corriente de los pulsos hace uso de un electrolito seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico, preferentemente se emplea ácido sulfúrico 0,3 M para obtener poros dentro del rango nanométrico, diámetros de poro longitudinales inferiores a 100 nm. Durante el proceso de anodización pulsada se puede mantener una agitación para favorecer la homogeneidad de la capa de alúmina anodizada, asimismo el proceso de pulsado con limitación en corriente de los pulsos se lleva a cabo mediante una fuente de alimentación programable para ajustar la distancia entre los planos de poros transversales o entre los conjuntos de planos de poros transversales. Así mismo, el espesor de la lámina de alúmina anodizada es función del tiempo de anodización empleado. Los espesores de las capas de material nanoestructurado de alúmina anodizada presentan dimensiones entre 100 nm y 500 µm. El proceso de pulsado con limitación en corriente de los pulsos se realiza a una temperatura inferior a 25 °C, preferentemente a una temperatura inferior a 10 °C, y más preferentemente a una temperatura inferior a 5 °C. Una menor temperatura de la reacción favorece un menor crecimiento de la lámina de alúmina anodizada que resulta en un mejor control de las secciones de los posos transversales, presentando así una ventaja para la obtención de poros transversales.

Tras las etapas a) y b), se somete a un ataque químico para revelar la estructura porosa tridimensional. La formación de los poros transversales se realiza sometiendo la lámina de alúmina anodizada a un ataque ácido, preferentemente empleando ácido fosfórico 5 % en peso con el fin de disolver preferencialmente las regiones de alúmina formadas durante los pulsos de anodización dura con limitación de corriente de la etapa b). La formación de poros tiene lugar tras un ataque de 16-21,5 minutos a una temperatura de 30-

35 °C. El proceso de ataque ácido disuelve preferencialmente el material crecido durante los pulsos de anodización dura limitados en corriente, formando así poros transversales que interconectan los poros longitudinales.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la lámina de aluminio con una capa de alúmina anodizada obtenida tras la etapa c) puede presentar una red de porosidad tridimensional que comprende poros longitudinales de sección circular que son paralelos entre si y poros transversales que interconectan los citados poros longitudinales.

Los pasos anteriores generan una capa de alúmina anodizada, el material nanoestructurado de la invención, la cual se desprende del substrato de aluminio que no ha reaccionado o bien mediante medios físicos o bien mediante medios químicos, por ejemplo con una disolución de $CuCl_2$ en medio clorhídrico, aunque no limitada a la mismas; permitiendo la obtención de láminas autosoportadas de alúmina anodizada que comprende una red tridimensional de poros longitudinales y poros transversales.

El resultado obtenido puede ser sometido a un proceso de moltura siguiendo un proceso que puede ser una molienda en molino de martillos, molienda en mezclador con bolas, aunque no limitada a estos procesos, de forma que se obtienen partículas discretas a partir de la lámina. Estás partículas conservan las propiedades ópticas de la lámina presentando así una ventaja para su empleo como pigmentos.

El nanomaterial obtenido permite difractar la luz cuando se hace con la periodicidad adecuada generando así diferentes colores en función del ángulo de observación. Este efecto es consecuencia directa de la red de difracción formada por los planos de poros transversales y por tanto se puede modular. La variación del color para un recubrimiento en función del ángulo de observación presenta así una ventaja estética sobre las capas de alúmina anódica descritas en el estado de la técnica que va más allá de los colores de

interferencia al poseer una respuesta óptica variable de la capa de alúmina originada por la red de difracción formada por los planos de poros transversales.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material nanoestructurado de la invención como molde o patrón para la fabricación de redes de nanohilos y/o nanotubos tridimensionales. La estructura de porosidad tridimensional interconectada se emplea como molde o patrón para rellenar con un material seleccionado entre materiales metálicos, orgánicos e inorgánicos. Los procedimientos para rellenar la estructura porosa tridimensional descrita en la presente invención se seleccionan de procedimientos descritos en el estado de la técnica para la generación de estructuras nanométricas en la alúmina porosa 2D como pueden ser deposición electroquímica, sol-gel, polimerización in situ, deposición de capas atómicas y cualquier otro que se pueda emplear con la alúmina porosa descritas en el estado de la técnica y por tanto, no limitados a estos. La ventaja que presenta la presente invención respecto al estado de la técnica está relacionada con la existencia de una red tridimensional que comprende el relleno de los poros longitudinales y el relleno de los planos de poros transversales que interconectan los poros longitudinales por el material seleccionado de acuerdo al procedimiento seguido.

En otra realización preferida del tercer aspecto de la presente invención la alúmina anódica que comprende una red tridimensional interconectada rellena de un material de diferente densidad que permite modificar el color de la lámina de alúmina anodizada conteniendo una red porosa tridimensional.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de las redes tridimensionales de nanotubos o nanohilos con sección nanométrica en función de su composición para su aplicación como elementos termoeléctricos, supercacitadores, electrónicos, soportes catalíticos, membranas de filtración y separación, sistemas de liberación de fármacos, andamiajes para crecimiento celular, sensores, baterías, energía, dispositivos ópticos y dispositivos

optoelectrónicos. Si bien no está limitado a otras aplicaciones en las que se haya empleado la alúmina porosa descrita en el estado de la técnica, pero que además presente como ventaja la nanoestructuración del material en forma de redes tridimensionales.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1. Muestra un esquema mostrando una lámina de material de la invención sobre aluminio, lámina que comprende poros longitudinales perpendiculares a la capa de alúmina anodizada y planos de poros transversales paralelos a la superficie de la alúmina anodizada que interconectan los poros longitudinales en la dirección perpendicular a los mismos.

Figura 2. Muestra un esquema de la red tridimensional interna de la lámina de la invención mostrando el ordenamiento de los poros longitudinales y los planos de poros transversales que los interconectan. Los poros transversales interconectan a través de los primeros vecinos los poros longitudinales.

Figuras 3a, 3b. La figura 3a muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido correspondiente a una sección transversal de una lámina de alúmina anodizada en la que se observan la existencia de poros longitudinales y planos de poros transversales que interconectan los poros longitudinales. La distancia entre poros longitudinales es de 65 nm y la distancia entre los planos de poros transversales es de 320 nm. La figura 3b muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido correspondiente a una mayor magnificación de la sección transversal de (A) donde el diámetro de los poros longitudinales es de 40 nm y la sección de los poros transversales es elíptica con al menos uno de sus ejes

menor de 20 nm alineado en la dirección perpendicular a los poros longitudinales y un eje mayor de 35 nm alineado en la dirección paralela a los poros longitudinales.

Figuras 4a-4c. Muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido correspondiente a una sección transversal de varias láminas de material de la invención donde se muestran diferentes distancias entre los planos de poros transversales con una periodicidad entre el conjunto de planos de poros transversales. En la figura 4a, la distancia entre los planos de poros transversales es 500 nm, en la figura 4b, la distancia es de 320 nm y en la figura 4c, de 150 nm. Las barras de escala incorporadas en las figuras se corresponden a longitud de 500 nm.

Figura 5. Muestra unas fotografías de la lámina de la invención siguiendo el procedimiento descrito en la presente invención, tomadas con diferente ángulo de incidencia de la luz y mostrando colores de interferencia.

Figura 6. Muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido correspondiente a una sección transversal de una lámina de la invención donde los poros transversales presentan una distancia aperiódica.

Figuras 7a y 7b. Muestran fotografías de redes periódicas tridimensionales de nanohilos de polímeros conjugadas embebidas en láminas de la invención tomadas al ser expuestas a luz negra. Los polímeros conjugados infiltrados en las láminas de alúmina anodizada referida fueron en la figura 7a: PCDTBT, PFO-DTBT, P3EAT y PPV, En la figura 7b: el polímero infiltrado es PVDF-TrFE. Las barras de escala representan una longitud de 1 cm.

Figura 8. Muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido correspondiente a una sección transversal de una red periódica tridimensional de nanohilos de poliestireno. La barra de escala de la imagen interior representa una longitud de 1 cm.

Figura 9. Muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido correspondiente a una sección transversal de una red periódica tridimensional de nanohilos de Bi_2Te_3.

Figura 10. Muestra una gráfica donde se aprecia las propiedades ópticas del material de la invención, en dicha gráfica se aprecia una correlación entre transmitancia y longitud de onda para una alúmina representada en trazo oscuro y el material de la invención, alúmina tridimensional, representado en trazo más claro.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

Como caso práctico de realización de la invención, y sin carácter limitativo de la misma, se describen a continuación varios ejemplos de realización del material nanoestructurado (1) tridimensional de uno de los aspectos de la invención que se muestra en las figuras 1 y 2 mediante procesos electrolíticos de anodización, que implementan de forma simple los principales conceptos objeto de esta invención.

Ejemplo 1: Se refiere a una lámina de alúmina porosa - material nanoestructurado (1) tridimensional de la invención - sobre un sustrato (4), lámina con al menos un poro longitudinal (2), preferentemente varios poros longitudinales (2), que parten de dicho substrato (4) con respectivos ejes longitudinales esencialmente perpendiculares al substrato (4) y que están conectados mediante al menos un poro transversal (3), preferiblemente varios poros transversales (3) definidos en planos distanciados periódicamente, como se aprecia en las Figuras 4a-4c, si bien en otras posibles realizaciones, tal y como se aprecia en la Figura 6, los poros transversales (3) pueden encontrarse definidos en planos que presentan distancias aperiódicas entre sí como se verá en un ejemplo posterior.

Se parte de una oblea de aluminio de 1.6 cm de diámetro que se sometió primeramente a un proceso de limpieza empleando acetona, agua, isopropanol y etanol de forma secuencial. A continuación, la oblea de aluminio limpia se sometió a un proceso de pulido electroquímico en un electrolito compuesto por $HClO_4$: EtOH (1:3) a 20 V durante 3 minutos. Posteriormente al proceso de pulido electroquímico, la oblea se sometió a una primera reacción de anodización a un voltaje V_{AB}, 25 V, para formar una película de óxido de aluminio denominada alúmina. Esta capa de alúmina se eliminó por disolución en una mezcla de ácido fosfórico al 7 % en peso y óxido crómico al 1,8 % en peso durante 24 h a 25 °C.

Con posterioridad a la eliminación de la primera capa de alúmina formada, se sometió la oblea de silicio a un segundo proceso de anodización empleando pulsos de anodización que consistieron en la aplicación de un voltaje constante de 25 V durante 180 s y un pulso a voltaje nominal de 32 V durante 2 s. El segundo proceso de anodización pulsada produjo un crecimiento de una capa de alúmina anódica. Este segundo proceso de anodización se mantuvo hasta que el espesor de dicha capa fue de 20 µm.

En un proceso posterior al crecimiento de la capa de alúmina anódica por anodización pulsada, la capa de alúmina formada se somete a un proceso de ataque químico empleando H_3PO_4 al 5 % en peso a una temperatura de 30 °C durante 18 minutos.

La lámina de alúmina anódica resultante cuya microestructura se muestra en la figura 3a está caracterizada por presentar poros longitudinales (2) y planos de poros transversales (3) dando lugar al material nanoestructurado (1). Los poros longitudinales (2) están caracterizados por presentar un ordenamiento hexagonal, una distancia de entre primeros vecinos de 65 nm y una sección de 40 nm. Los poros transversales (3) están caracterizados por presentar una sección elíptica con un eje alineado de forma paralela a los poros longitudinales (2) de 35 nm y un eje alineado en el plano de los poros transversales (3) de 25

nm (ver figura 3b). Los planos de poros transversales (3) están pueden presentar una distancia periódica entre planos de aproximadamente 320 nm (ver figura 3a).

En otra realización preferida del ejemplo 1, el tiempo aplicación del proceso de anodización pulsada se mantuvo hasta alcanzar un espesor de la lámina de alúmina anodizada de 200 µm. La lámina de alúmina anodizada así obtenida presenta las mismas características descritas anteriormente que están referidas a las dimensiones y ordenamiento de los poros longitudinales (2) y poros transversales (3).

En otra realización preferida del ejemplo 1 en el segundo proceso de anodización empleando pulsos de anodización en tiempo de aplicación del voltaje constante de 25 V entre pulsos a voltaje nominal de 32 V durante 2 s, se varió de forma que tiempos mayores entre pulsos aumentan la distancia entre los planos de poros transversales (3) y tiempos menores disminuyen dicha distancia. La distancia entre planos de poros transversales (3) puede ser proporcional al tiempo de aplicación del voltaje constante entre los pulsos de anodización limitados en corriente.

El material nanoestructurado (1) de la invención, y por tanto la lámina de alúmina anódica, pueden presentar un color que es variable en función del ángulo de incidencia de la luz constituyendo un color de interferencia.

Ejemplo 2: Lámina de alúmina porosa con poros longitudinales (2) conectados con planos de poros transversales (3) distanciados aperiódicamente.

El material de alúmina porosa del ejemplo nº1 se procesó siguiendo el procedimiento descrito en dicho ejemplo nº1, que se repitió modificando durante el proceso de anodización pulsada el tiempo de aplicación a un voltaje constante de 25 V entre los pulsos de anodización limitados en corriente a un voltaje nominal de 32 V. La lámina de alúmina resultante está caracterizada

como se muestra en la Figura 6 por presentar planos de poros transversales (3) que se encuentran distanciados aperiódicamente.

Ejemplo 3. Lámina de alúmina porosa con poros longitudinales (2) conectados con planos de poros transversales (3) rellena de material polimérico que se observa en las Figuras 7a y 7b.

El material de alúmina porosa del ejemplo nº1 se procesó siguiendo el procedimiento descrito en dicho ejemplo nº1 y la red de poros tridimensionales se rellenó siguiendo un proceso de infiltración con compuestos poliméricos de PCDTBT, PFO-DTBT, P3EAT y PPV. Para rellenar las alúminas porosas con poros longitudinales (2) y transversales (3) con estos polímeros, se prepararon las siguientes disoluciones: PCDTBT 4g/L en cloroformo, PFO-DTBT 4g/L en cloroformo, P3EAT 4g/L en cloroformo y PPV 4g/L en tetrahidrofurano. A continuación se sumergieron láminas de alúmina anodizada con porosidad tridimensional en cada una de las disoluciones durante 10 minutos. Se extrajeron las láminas de alúmina anodizada con porosidad tridimensional y se dejaron secar el disolvente contenido en sus poros en condiciones ambientales.

El material nanoestructurado (1) y, por tanto, la lámina de alúmina porosa con poros longitudinales (2) conectados con planos de poros transversales (3) rellena de estos materiales poliméricos, puede presentar propiedades luminiscentes que varían en función del polímero empleado.

En otra realización preferida del ejemplo 3 el material nanoestructurado (1) de alúmina porosa del ejemplo nº1 se procesó siguiendo el procedimiento descrito en dicho ejemplo nº1 y la red de poros tridimensionales se rellenó siguiendo un proceso de infiltración con un compuestos polimérico de P(VDF-TrFE). Para rellenar el material nanoestructurado (1) de alúmina anodizada con porosidad tridimensional con este polímero, se preparó la siguiente disolución: P(VDF-TrFE) 5 % en peso en dimetil formamida. A continuación se sumergió la AAO3D en la disolución durante 10 minutos. Se extrajo la lámina de alúmina

anodizada con porosidad tridimensional y se dejó secar el disolvente contenido en sus poros en condiciones ambientales. La lámina de alúmina porosa con poros longitudinales (2) conectados con planos de poros transversales (3) rellena de dichos materiales polimérico presenta una ventaja por poseer propiedades ferroeléctricas además de las luminiscentes que además se modifican con el ángulo de incidencia de la luz.

Ejemplo 4. Procedimiento de obtención de redes de nanohilos tridimensionales interconectados de polímero como se observa en la Figura 8.

El material nanoestructurado (1) de alúmina porosa del ejemplo nº1 se procesó siguiendo el procedimiento descrito en dicho ejemplo nº1 y la red de poros (2, 3) tridimensionales se rellenó con poliestireno, siguiendo un proceso de polimerización in situ. El estireno se polimerizó dentro de la alúmina tridimensional utilizando como iniciador AIBN en una atmosfera de N_2 durante una hora. Posteriormente, el material nanoestructurado (1) de alúmina anodiza se disolvió selectivamente en una disolución de NaOH 10 M durante 60 minutos. Como resultado se obtuvo una red de nanohilos de polipropilenos que comprende hilos longitudinales de poliestireno conectados por planos transversales de hilos de poliestireno que conectan los hilos longitudinales a través de sus primeros vecinos.

Ejemplo 5. Procedimiento de obtención de redes de nanohilos tridimensionales interconectados de Bi_2Te_3 que se aprecian en la figura 9.

El material nanoestructurado (1) tridimensional de alúmina porosa del ejemplo nº1 se procesó siguiendo el procedimiento descrito en dicho ejemplo nº1 y la red tridimensional de poros (2, 3) se rellenó con Bi2Te3, siguiendo un proceso de deposición electroquímica. Para ello se depositó una capa metálica sobre una de las superficies de la alúmina 3D que sirvió como electrodo. Este electrodo depositado se empleó como cátodo de una celda electroquímica. El crecimiento del Bi_2Te_3 dentro de la red porosa tridimensional en la alúmina

anódica se llevó a cabo mediante electrodeposición en una celda electroquímica de tres electrodos durante 8 horas. Las condiciones de los pulsos fueron: 20 mV durante 0.1 s y 0 mA/cm^2 durante 0,1 s. La lámina de alúmina anódica con porosidad tridimensional así obtenida y rellena por deposición electroquímica de Bi_2Te_3 está caracterizada por presentar un color verde en contraste con el color del compuesto Bi_2Te_3 que es gris oscuro.

Como resultado se obtuvo una red de nanohilos de Bi_2Te_3. Un ensayo de difracción de rayos X confirmó la estructura cristalina de Bi_2Te_3. Esta fase cristalina está caracterizada por presentar una respuesta semiconductora que le aporta propiedades termoeléctricas, por tanto puede ser utilizado en dispositivos de generación de energía.

REIVINDICACIONES

1.- Material nanoestructurado (1) que comprende un substrato (4), que a su vez comprende aluminio, donde sobre el substrato (4) se encuentra dispuesto al menos un poro longitudinal (2) cuyo eje longitudinal es esencialmente perpendicular a dicho substrato (4) del cual parte, material nanoestructurado (1) caracterizado por que comprende al menos un poro transversal (3) cuyo eje longitudinal es esencialmente perpendicular al eje longitudinal del poro longitudinal (2).

2.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 1 caracterizado por que el poro longitudinal (2) tiene sección transversal esencialmente circular.

3.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 2 caracterizado por que la sección circular del poro longitudinal (2) tiene un diámetro comprendido entre 6 nm y 450 nm.

4.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 1 caracterizado por que el poro longitudinal (2) tiene una sección elíptica.

5.- Material nanoestructurado (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que el poro transversal (3) tiene una sección transversal elíptica.

6.- Material nanoestructurado (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que el poro transversal (3) tiene una sección transversal circular.

7.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 6 caracterizado por que la sección transversal circular tiene un diámetro de 100 nm.

8.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 5 caracterizado por que la

elipse de la sección transversal comprende:

- un primer eje de la elipse con una dirección perpendicular al eje longitudinal del poro longitudinal (2), y
- un segundo eje de la elipse alineado en una dirección paralela al citado eje longitudinal del poro longitudinal (2).

9.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 8 caracterizado por que la sección elíptica tiene al menos uno de sus ejes con un tamaño inferior a 100nm.

10.- Material nanoestructurado (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que comprende una pluralidad de poros transversales (3) definidos con sus ejes longitudinales paralelos entre sí definiendo a menos un plano paralelo al substrato (4).

11.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 10 caracterizado por que comprende al menos dos planos de poros transversales, donde dichos planos son paralelos entre sí.

12.- Material nanoestructurado (1) según reivindicación 11 caracterizado por que los planos de poros transversales son equidistantes.

13.- Material nanoestructurado (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que comprende una pluralidad de poros longitudinales y transversales, definiendo una red tridimensional de poros donde los poros longitudinales son perpendiculares al substrato (4) y los poros transversales (3) perpendiculares a los poros longitudinales atravesando a éstos últimos cruzándose ortogonalmente los respectivos ejes longitudinales de los poros.

14.- Método de obtención de un material nanoestructurado (1) anodizado, método caracterizado por que comprende:

a) preparar un substrato (4) que comprende Al,

b) realizar un proceso de anodizado sobre una superficie del substrato (4) y hacer crecer al menos una capa de alúmina anodizada nanoestructurada sobre el substrato (4) siendo esta capa correspondiente al material nanoestructurado (1) anodizado, donde dicho proceso de proceso de anodizado comprende una anodización pulsada que a su vez comprende:

- etapas de pulsos de anodización blanda con un potencial fijo, y
- etapas de pulsos de anodización dura limitados en corriente,

c) realizar un ataque químico para revelar los poros transversales.

15.- Método según reivindicación 14 caracterizado por que el paso de preparación comprende: al menos una limpieza del substrato (4), un pulido electroquímico, una anodización previa y un ataque químico.

16.- Método según reivindicación 14 caracterizado por que el potencial fijo de los pulsos de anodización blanda se encuentra comprendido entre 20-30 V, y la corriente de los pulsos de anodización dura tiene un valor máximo límite de 60 mA.

17.- Método según reivindicación 14 ó 16 caracterizado por que la etapa de pulsos de anodización dura tienen una duración máxima de 5 segundos.

18.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 por que los pulsos de anodización dura tienen un potencial fijo con un valor máximo de 35 V.

19.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18 caracterizado por que al menos el proceso de anodizado se lleva a cabo a una temperatura inferior a 25 °C.

20.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19 caracterizado por que el proceso de anodización se lleva a cabo con un electrolito seleccionado de entre el grupo consistente en: ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico.

21.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que adicionalmente comprende agitar el substrato (4) durante el proceso de anodizado homogeneizando la capa anodizada de material nanoestructurado durante su crecimiento en el sustrato (4).

22.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21 caracterizado por que comprende realizar un ataque químico a la capa de alúmina con ácido fosfórico 5 % en peso con el fin de generar poros mediante disolución de regiones de alúmina formadas durante los pulsos de anodización dura con limitación de corriente.

23.- Método según reivindicación 22 caracterizado por que el ataque químico se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 16 minutos y 21,5 minutos a una temperatura comprendida entre 30 °C y 35 °C.

24.- Material nanoestructurado (1) obtenible mediante el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23.

25.- Uso del material nanoestructurado (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 ó 24 como molde para obtención de nanoestructuras.

26.- Uso del material nanoestructurado (1) según reivindicación 25 caracterizado por que las nanoestructuras comprenden al menos uno de: nanohilos y nanotubos.

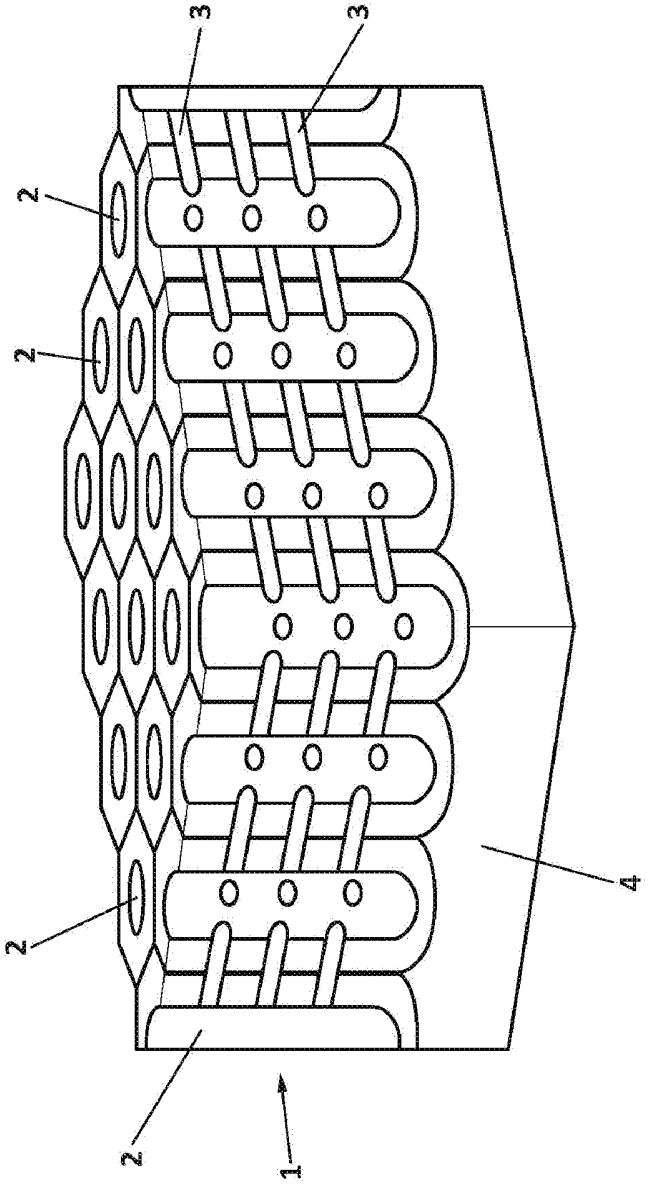

FIG. 1

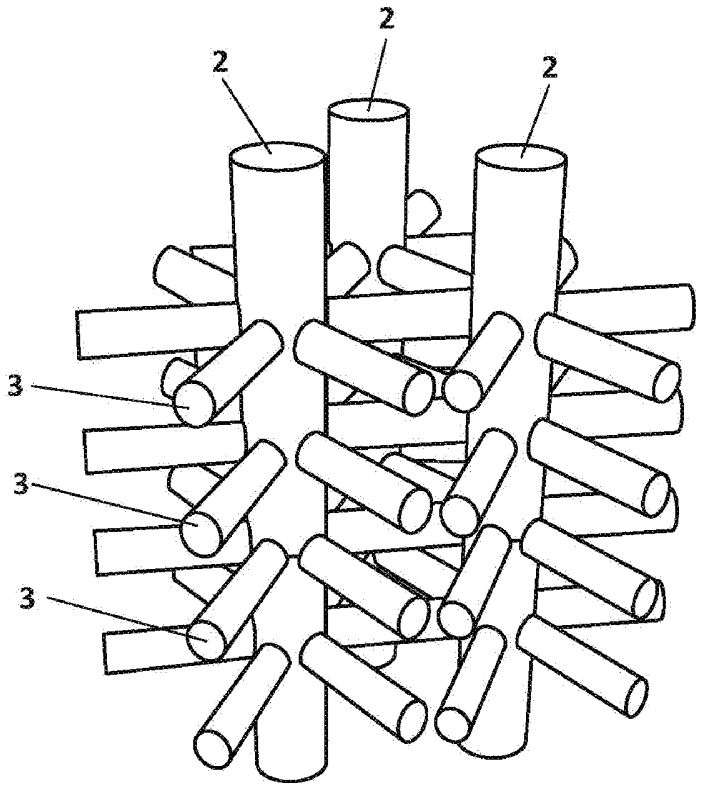

FIG. 2

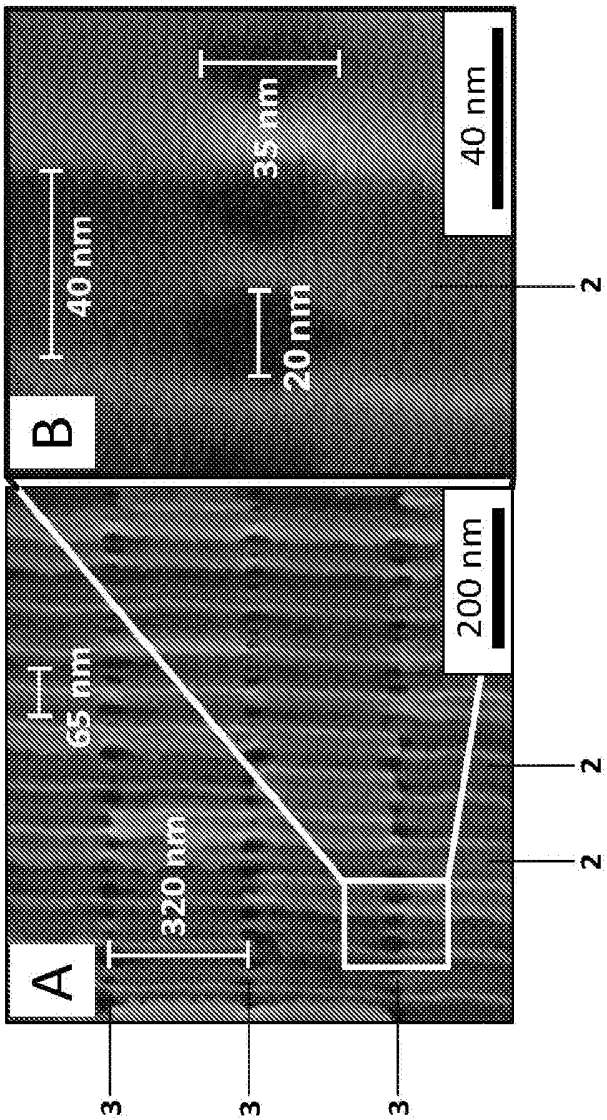

FIG. 3

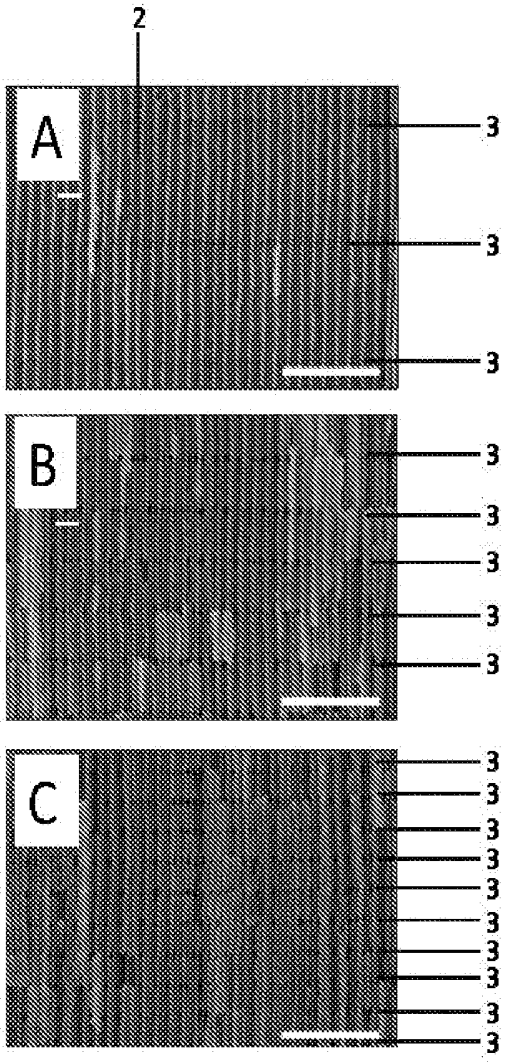

FIG. 4

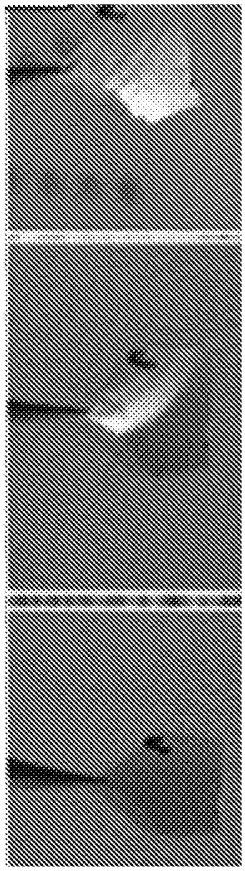

FIG. 5

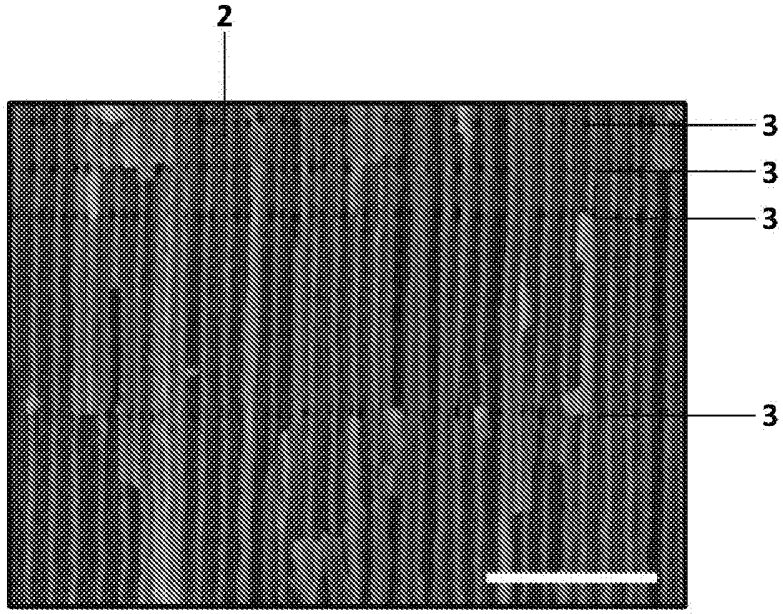

FIG. 6

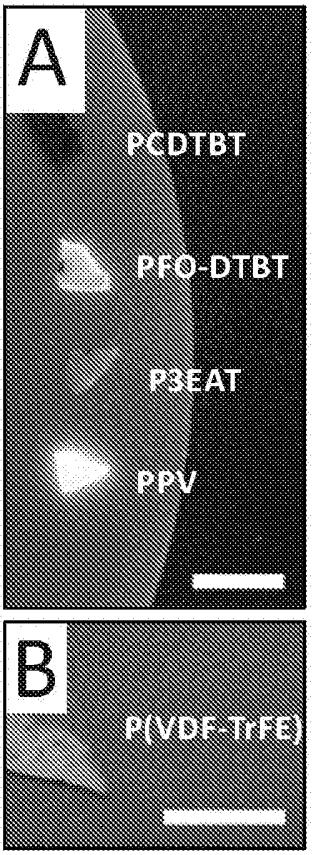

FIG. 7

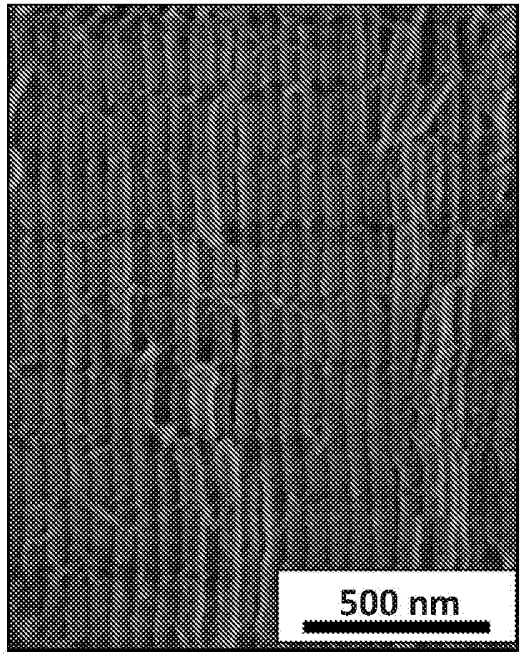

FIG. 8

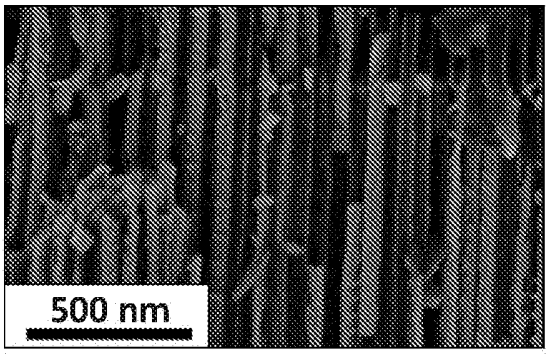

FIG. 9

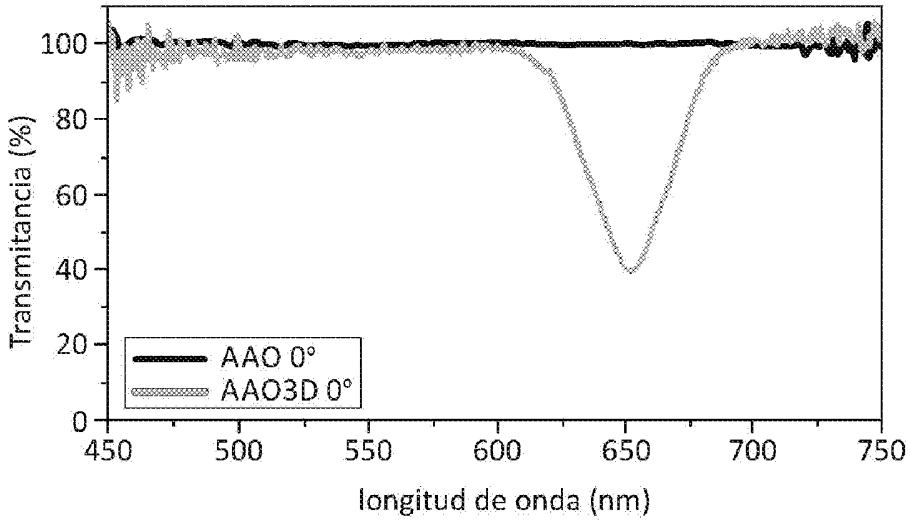
100
80
60
40
20
0
Transmitancia (%)
450
500
550
600
650
700
750
longitud de onda (nm)
AAO 0°
AAO3D 0°

FIG. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/070519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D, B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005276743 A1 (LACOMBE JEFF ET AL.) 15/12/2005, paragraph [0073]; figures 4 - 5.	1-26
A	10/11/2010, WOO LEE et al. Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization;Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization.NANOTECHNOLOGY, 20101110 IOP, BRISTOL, GB 10/11/2010 VOL: 21 No: 48 Pags: 485304 ISSN 0957-4484 Doi: doi:10.1088/0957-4484/21/48/485304	1-26
A	WO 2008014977 A2 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ET AL.) 07/02/2008, pages 30 - 32; figure 8,	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11/09/2015	**(14/09/2015)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer J. Peces Aguado Telephone No. 91 3496870

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/070519

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	19/06/2009, DUSAN LOSIC et al. Porous Alumina with Shaped Pore Geometries and Complex Pore Architectures Fabricated by Cyclic Anodization.Small, 20090619 Wiley 19/06/2009 VOL: 5 No: 12 Pags: 1392 - 1397 ISSN 1613-6810 Doi: doi:10.1002/smll.200801645	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2015/070519

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2008014977 A2	07.02.2008	EP1884578 A1	06.02.2008
US2005276743 A1	15.12.2005	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070519

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/08 (2006.01)
B82Y40/00 (2011.01)
B82Y30/00 (2011.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/070519

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25D, B82Y

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 2005276743 A1 (LACOMBE JEFF ET AL.) 15/12/2005, párrafo [0073]; figuras 4 - 5.	1-26
A	10/11/2010, WOO LEE et al. Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization;Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization.NANOTECHNOLOGY, 20101110 IOP, BRISTOL, GB 10/11/2010 VOL: 21 No: 48 Pags: 485304 ISSN 0957-4484 Doi: doi:10.1088/0957-4484/21/48/485304	1-26
A	WO 2008014977 A2 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ET AL.) 07/02/2008, páginas 30 - 32; figura 8,	1-26

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
11/09/2015	**14 de septiembre de 2015 (14/09/2015)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado J. Peces Aguado Nº de teléfono 91 3496870

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/070519

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	19/06/2009, DUSAN LOSIC et al. Porous Alumina with Shaped Pore Geometries and Complex Pore Architectures Fabricated by Cyclic Anodization.Small, 20090619 Wiley 19/06/2009 VOL: 5 No: 12 Pags: 1392 - 1397 ISSN 1613-6810 Doi: doi:10.1002/smll.200801645	1-26

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070519

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2008014977 A2	07.02.2008	EP1884578 A1	06.02.2008
US2005276743 A1	15.12.2005	NINGUNO	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070519

CLASIFICACIONES DE INVENCIÓN

C25D11/08 (2006.01)
B82Y40/00 (2011.01)
B82Y30/00 (2011.01)