

Nanofios de Ni em templates de alumina

ANDRÉ SILVA

up201403977@fc.up.pt

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

20 de Novembro de 2017

RESUMO

Este trabalho foi realizado no âmbito da cadeira de Laboratórios Avançados I e pretende criar nanoestruturas baseadas em templates de alumina nanoporosa. Foram utilizados dois tipos de ácidos para a anodização e, às amostras criadas, foram aplicados diferentes processos para um posterior estudo utilizando SEM.

I. INTRODUÇÃO TEÓRICA

A anodização do alumínio é um processo eletroquímico de oxidação que envolve a utilização de um ácido para a formação de uma camada de óxido de alumínio na superfície da nossa amostra. Um dos óxidos de alumínio é a alumina que é conhecido por ter uma estrutura porosa.

Estes poros apresentam uma estrutura hexagonal cilíndrica e utilizando diferentes parâmetros para a anodização é possível controlar o diâmetro, o comprimento e o espaçamento entre poros na estrutura.

Entre os nanoporos cilíndricos e o substrato de Alumínio existe uma camada de óxido de alumina, de grossura (δ_b) dependente do potencial aplicado (V_{ap}) durante a anodização (Eq. 1) [1].

$$\begin{cases} \delta_b = kV_{ap} \\ k = \pm 1.3nmV^{-1}. \end{cases} \quad (1)$$

Para ocorrer o crescimento de nanofios é necessário diminuir o tamanho desta barreira, sendo para tal usado um processo de anodização não estacionário, isto é, o potencial de anodização é diminuído exponencialmente de forma a criar dendrites. Controlando o potencial de anodização final é possível controlar

o tamanho da barreira, tendo em conta que a diminuição da mesma leva a uma diminuição do potencial necessário para a ocorrência de deposição.

A primeira anodização é feita através da colocação das amostras mergulhadas no ácido escolhido e aplicando 40V durante 24 horas, a 2°C. A segunda anodização é feita após a remoção de alumina e sobre as mesmas condições da primeira durante 4 horas. Após esta ser feita, é realizada uma redução da grossura da camada de óxido, diminuindo exponencialmente o potencial aplicado até atingir o pretendido. Este processo vai levar à formação de estruturas conhecidas como dendrites.

Por último é feita a eletrodeposição pulsada, que consiste na aplicação contínua de um ciclo com 3 pulsos: um pulso de 8 ms de corrente constante para a deposição do material, seguido de um pulso de 2 ms com polaridade contrária à anterior para descarregar a barreira de alumina entre o poro e o substrato. Este segundo pulso também "repara" as descontinuidades na interface de deposição depois do pulso de deposição.

Por último há um pulso de 0.7 ms onde não se aplica corrente, de forma a ocorrer o reposicionamento dos iões na interface de deposição. Ao ser aplicado este pulso é aumentada

a concentração de íons no fundo de cada poro, aumentando assim a homogeneidade da deposição.

Foram utilizados os programas em *Labview* que controlam automaticamente a alteração dos parâmetros e a posterior aquisição de dados.

II. SETUP EXPERIMENTAL

Na criação das amostras foram utilizados dois ácidos para a anodização da alumina: ácido oxálico e ácido sulfúrico. De notar que os potenciais utilizados para os processos de anodização são diferentes (40V para o ácido oxálico e 25V para o sulfúrico), mas tal já se encontra pré-configurado nos códigos *labview* disponibilizados. Foi utilizado o setup da figura 1 para a realização do trabalho.

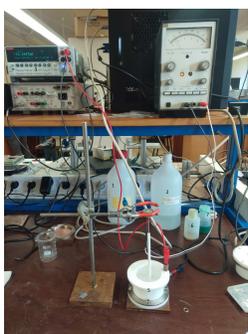


Figura 1: *Setup experimental. Legenda: 1-ácido oxálico; 2- ácido sulfúrico; 3- Fonte de tensão; 4- "agitador"; 5- contentor com o ácido; 6- solução Al_2O_3 ; 7- Níquel.*

No final de cada passo é guardada uma amostra para posteriores estudos.

i. Primeira anodização

O primeiro passo para a realização da primeira anodização é a inserção de 4 chapas de alumina nos orifícios do contentor de preparação (Figura 2), sendo de seguida esta enchida com o ácido escolhido. Irá ser utilizada uma rede de platina (Fig. 2) que irá funcionar como o nosso cátodo e a base como o ânodo.



Figura 2: *Esquerda: Grelha metálica ; Direita: Contentor dentro do qual é feita a anodização.*

Este contentor tem um *o-ring* de borracha para evitar vazamentos pela parte inferior durante a realização da experiência, e os orifícios têm 0.5cm de diâmetro. Antes do início do processo foi também colocado um agitador (Figura 1) de forma a aplicar movimento de rotação ao ácido durante a anodização, para garantir a homogeneidade desta. De notar que é preciso ter cuidado com a velocidade de rotação do agitador, de forma a evitar derrames de ácido.

Para esta primeira anodização ser completa seria necessário continuar este passo durante 24 horas mas, devido a restrições temporais, foi feita durante 15 minutos.

De notar que o pré-tratamento de "eletropolishing" referido no artigo disponibilizado não foi feito às amostras antes da primeira anodização.

ii. Remoção da alumina

Para esta parte do processo 3 das 4 chapas de alumina previamente anodizadas são aquecidas até 70°C durante meia hora, dentro de uma solução de Al_2O_3 . Mais uma vez, para garantir a uniformidade do processo (neste caso de aquecimento), foi colocado um íman (Fig. 3) dentro do recipiente em aquecimento, sendo ativada a função de *stir* da placa para as 140 rpm.



Figura 3: Setup para a remoção da alumina.

iii. Segunda anodização

De acordo com o relatório este processo deveria ser feito durante 4 horas mas, mais uma vez, devido a restrições temporais foi encurtado para 30 minutos.

É utilizado o mesmo setup da subsecção i, mas apenas para 2 das 3 amostras com a alumina removida.

iv. Eletrodeposição

É feita uma eletrodeposição de Níquel numa das amostras que sofreram a segunda anodização, utilizando o programa de *Labview* correspondente, durante 20 minutos.

Para esta parte da experiência o cátodo e o ânodo são trocados. Caso não se efetuasse esta troca seria aplicado um potencial tal que as dendrites existentes sejam destruídas.

III. RESULTADOS OBTIDOS

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo desta experiência.

.1 1ª anodização

Em ambas as imagens da figura 4 é visualizada uma queda da densidade de corrente, muito provavelmente associada ao crescimento da camada de alumina que, devido ao facto de a alumina ser um material isolador leva a uma diminuição da corrente entre os dois eléctrodos [2]. O mínimo visualizado logo após a

queda corresponde à maior grossura desta camada, começando depois a ocorrer dissolução da mesma, levando a um novo aumento da densidade de corrente [3].

De notar que na amostra de ácido sulfúrico é verificada uma posterior queda da densidade de corrente, provavelmente derivada de um incremento da grossura da camada.

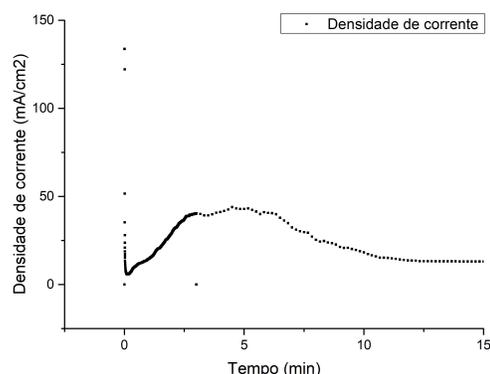
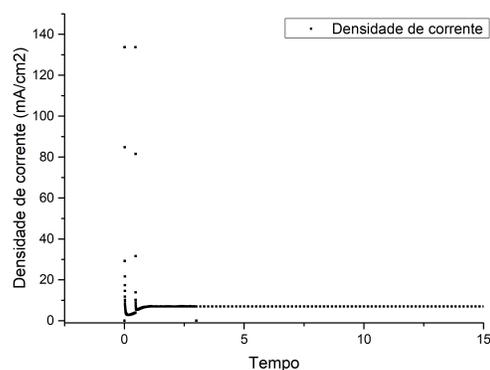


Figura 4: Densidade de corrente em função do tempo para a primeira anodização. Em cima: ácido oxálico; Em baixo: ácido sulfúrico.

Tendo em conta a área da zona anodizada, $A = \pi(\frac{1}{2})^2$, é possível estimar a resistência elétrica da amostra para cada um dos casos. Da figura 4 é retirado o valor da densidade de corrente (J) no "steady state" e da secção II o potencial aplicado. No ácido oxálico é medido $J \sim 6.92 \text{ mA/cm}^2$, o que equivale a $R \simeq 7.36 \text{ k}\Omega$. Por outro lado, para o ácido sulfúrico a densidade de corrente em "steady state" é de

$\sim 13.05 \text{ mA/cm}^2$, o que nos dá $R \simeq 2.44 \text{ k } \Omega$.

2 2ª anodização

Em primeiro lugar foi verificado que a densidade de corrente inicial para o ácido sulfúrico (Figura 5) é de $\sim 13.56 \text{ mA/cm}^2$, estando concordante com o previamente visualizado (Figura 4). A densidade de corrente para o ácido oxálico (Figura 6) no instante inicial é de 7.96 mA/cm^2 , estando ligeiramente desfasado do valor previamente lido.

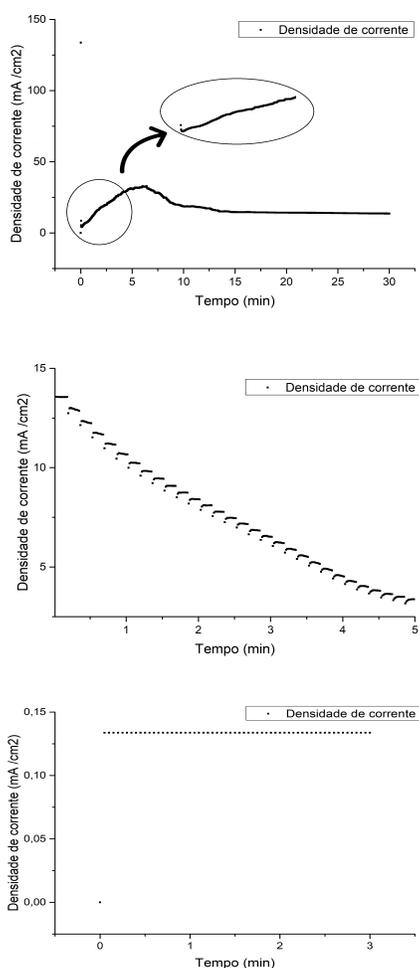


Figura 5: Evolução da densidade de corrente em função da diminuição do potencial aplicado com ácido sulfúrico. Em cima: 2ª anodização; No meio: Redução da camada de óxido; Em baixo: Homogeneização.

Durante esta fase também ocorre a formação das dendrites, com uma diminuição periódica do potencial, sendo visualizada a diminuição da densidade de corrente com a diminuição do potencial aplicado.

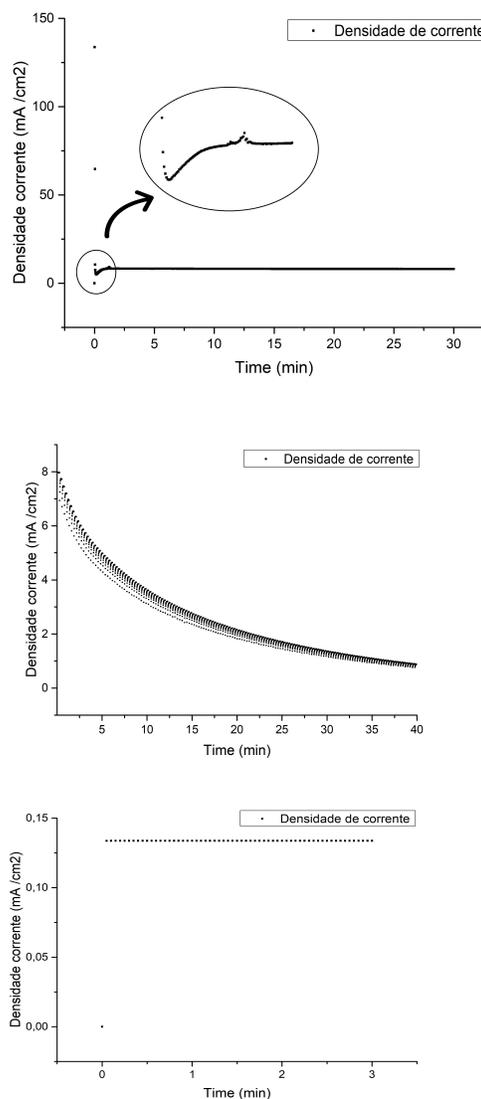


Figura 6: Evolução da densidade de corrente em função da diminuição do potencial aplicado com ácido oxálico. Em cima: 2ª anodização; No meio: Redução da camada de óxido; Em baixo: Homogeneização.

Foram então calculadas as resistências no

instante inicial (Tabela 1):

	Sulfúrico	Oxálico
$R_{t=0}$	2.3k Ω	6.4k Ω

Tabela 1: Resistência das amostras no início do processo de formação de dendrites.

É então calculada a densidade de corrente esperada (Eq. 2) para o final do processo, isto é, para um potencial de 6V, assumindo que o valor da resistência se mantém constante ao longo do processo.

$$J = \frac{I}{A} = \frac{6}{R_{t=0} \pi \left(\frac{1}{2}\right)^2} \quad (2)$$

O valor obtido experimentalmente é o último registado na imagem superior da figura correspondente (Figura 6 ou 5).

J(mA/cm ²)	Sulfúrico	Oxálico
$J_{esperado}$	3.3	1.19
J_{lido}	0.587	0.8004
erro(%)	82.2	33.1

Tabela 2: Densidade de corrente no final do processo de formação de dendrites.

Da tabela 2 é possível concluir que o ácido oxálico introduz o menor erro no valor da densidade de corrente lida, com um erro de 33 %, tendo em conta todas as aproximações introduzidas. Por outro lado, o ácido sulfúrico apresenta erros muito superiores, que podem derivar das aproximações feitas não serem válidas para potencias de anodização mais baixos.

3 Eletrodeposição de Ni

Em primeiro lugar é importante notar que todos os gráficos feitos nesta secção utilizam a numeração da coluna e não o tempo de deposição pois este não estava incluído nos ficheiros retornados pelo códigos.

Se a eletrodeposição tiver sucesso é esperada a visualização de uma zona do material com uma cor diferente do restante, o que indica a existência de nanofios. Contudo, no caso do

ácido oxálico, não é esperado encontrá-la pois, durante o processo, não houve uma troca do cátodo com o ânodo devido a um lapso.

Na criação das amostras com ácido sulfúrico foi tido esse cuidado e já se visualiza uma região de cor diferente (Figura 7), o que nos leva a acreditar que houve uma criação de nanoestruturas. Para confirmar esta hipótese será necessário estudar a amostra com SEM.

Na amostra com ácido sulfúrico (Fig 7) é visualizado um aumento do potencial de deposição com o decorrer do tempo, até ser atingido um pico, que representa o enchimento gradual dos poros. Contudo, estes não são completamente enchidos, pois não se verifica uma região com o potencial constante ou a diminuir. Tendo em conta que de acordo com [1] foi necessária 1 hora para o enchimento dos poros e a nossa eletrodeposição decorreu durante 20 minutos, não era esperado o enchimento total destes.

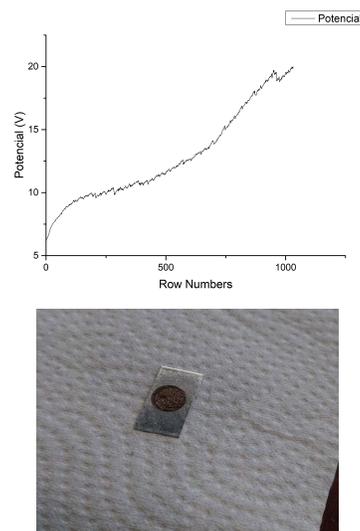


Figura 7: Amostras de ácido sulfúrico após a eletrodeposição. Em cima: Potencial em função do tempo; Em baixo: Imagem da amostra.

Na amostra feita com ácido oxálico (Fig 8) é possível verificar a aplicação de um, potencial de 40V que, tal como foi previamente referido, destruiu as dendrites criadas durante a redução da camada de óxido. Uma inspeção visual à amostra também permite verificar a falta de

uma região com coloração diferente, que aparece com uma eletrodeposição com sucesso (ver Figura 7).

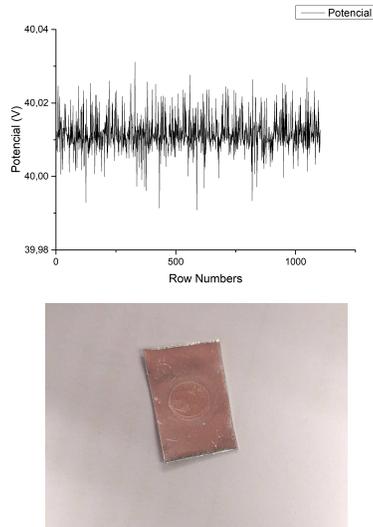


Figura 8: Amostras de ácido oxálico após a eletrodeposição falhada. Em cima: Potencial em função do tempo; Em baixo: Imagem da amostra.

De notar que o processo de eletrodeposição para o ácido oxálico (Fig 8) foi interrompido logo após o erro ter sido descoberto.

IV. CONCLUSÕES

Foi feita a anodização de amostras de alumínio de forma a criar templates para a produção de nanofios de Níquel. Utilizaram-se dois ácidos diferentes (sulfúrico e oxálico) de forma a poder comparar as suas propriedades. Foi feito um cálculo da densidade de corrente esperada para o final da criação das dendrites, sendo o ácido oxálico aquele que apresentou melhores resultados, com erro de 33%, tendo o sulfúrico um erro de aproximadamente 82%. Através de uma inspeção visual às amostras foi verificado que nas de ácido sulfúrico provavelmente ocorreu eletrodeposição e nas de ácido oxálico não, embora nas últimas tenha ocorrido um erro experimental levando à destruição das dendrites previamente criadas. Para um estudo mais aprofundado da criação de nanofios seria ne-

cessário analisar a nossa amostra com SEM, o que não foi possível fazer.

REFERÊNCIAS

- [1] C. T. Sousa, D. C. Leitão, M. P. Proença, A. Apolinario, J. G. Correia, J. Ventura, and J. P. Araújo, "Tuning pore filling of anodic alumina templates by accurate control of the bottom barrier layer thickness," *Nanotechnology*, 2011.
- [2] "Propriedades da alumina :<https://pt.wikipedia.org/wiki/>
- [3] A. P. Samantilleke, J. O. C. , S. Azevedo, T. Thuy, and V. Teixeira, "Electrochemical anodizing, structural and mechanical characterization of nanoporous alumina templates," *Journal of Nano Research*, 2013.
- [4] G. Sauer, G. Brehm, and S. Schneider, "Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays," *Journal of applied physics*, 2002.