

Produção de Nanofios de Ni em Templates de Alumina Nanoporosa com H_2SO_4

Sandra Rodrigues n.º201404983

Novembro 2017

Resumo—Neste trabalho é apresentado um método de produção de Nanofios de Níquel em Templates de Alumina Nanoporosa. Os templates são conseguidos através de um processo de dupla anodização, a 25V, numa solução de H_2SO_4 , onde funcionam como o ânodo do processo. Segue-se a isto uma variação não estacionária da tensão aplicada, descendo dos 25V para os 7.2V, o que possibilita a formação de estruturas ramificadas com a forma de dendrites. A deposição é realizada com um processo de eletrodeposição pulsada, ao longo do qual são registados os valores de corrente e de tensão. Estimou-se que a quantidade de material depositada na amostra foi de $4,73 \times 10^{-6}g$.

I. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área relativamente recente e em atual desenvolvimento, atraindo a atenção de muitos investigadores. A produção de arrays ordenados de nanoestruturas é necessária em várias aplicações como no sensing, na eletrónica, no armazenamento de energia, etc. No entanto, as técnicas típicas de produção deste tipo de estruturas são lentas e muito caras.

Na procura por melhores soluções, a fabricação deste tipo de estruturas usando templates de alumina nanoporosa surge como uma alternativa vantajosa. As membranas de alumina produzidas por anodização têm sido largamente estudadas devido às vantagens que apresentam para a produção de dispositivos à escala nanométrica. Elas apresentam propriedades estruturais únicas, permitindo um controlo do diâmetro dos poros, e a formação de uma rede hexagonal auto-organizada de nanoporos alongados, normais ao substrato de alumínio e separados do metal por uma barreira de alumina de espessura δ_b , proporcional à tensão aplicada durante a anodização [3] :

$$\delta_b = kV_{ap} \quad (1)$$

onde $k \approx 1.3nmV^{-1}$ é uma constante fenomenológica.

A. Anodização

A anodização do alumínio é um processo eletroquímico de oxidação, que se pode realizar a

tensão constante, onde uma solução ácida bastante diluída é usada para depositar uma camada de alumina (Al_2O_3) sobre o substrato de alumínio. O processo de crescimento da alumina nanoporosa pode ser descrito em várias partes, que vão depender da resistividade do sistema, e que se encontram representadas na figura 1.

Inicialmente estamos perante um substrato de alumínio polido. Como este apresenta uma elevada resistividade, a corrente inicial será elevada, e mal se dê início ao processo observar-se-á um decréscimo da corrente, uma vez que está a ser depositada uma barreira de óxido de alumínio (fase 1), cuja resistividade é inferior à do alumínio. A partir de uma certa altura começam a formar-se falhas na camada de Al_2O_3 que ainda está a ser depositada (fase 2), o que resulta numa redução da taxa de variação da corrente, isto é, ela passa a decrescer mais lentamente. Quando toda a superfície do substrato estiver coberta de alumina, deixa de existir um mecanismo que aumente a resistividade do sistema. No entanto, esta continuará a diminuir devido a um agravamento das falhas que irão dar origem aos primeiros poros, ainda muito desorganizados (fase 3).

Com o desenvolvimento dos poros, o campo elétrico torna-se mais forte na base dos mesmos. Ocorre uma libertação de iões Al^{3+} que se vão combinar com os O^{2-} presentes na solução, formando mais alumina que se poderá depositar, originando assim uma ligeira diminuição da densidade de corrente. Quando este processo atingir o equilíbrio, entramos então numa fase de crescimento estacionária da alumina nanoporosa (fase 4) [5].

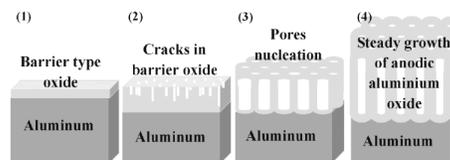


Figura 1. Fases de crescimento da alumina nanoporosa num substrato de alumínio. [5]

As estruturas resultantes deste processo de ano-

dização são, apesar de tudo, ainda bastante desorganizadas, surgindo assim a necessidade de uma segunda anodização. Primeiro será removida a alumina depositada, através de uma dissolução química, da qual restarão apenas concavidades no substrato de alumínio, cujo grau de organização será proporcional ao tempo de duração da primeira anodização, e que funcionarão como “marcação” dos lugares onde os poros se irão formar durante a segunda anodização, que deve ser realizada nas mesmas condições da primeira.

Para tornar possível a realização de um processo de deposição de nanofios, é ainda necessário diminuir a barreira δ_b [3]. Para tal, no final da segunda anodização, e sem que nada seja removido, pode realizar-se um processo de diminuição exponencial da tensão de anodização, ou seja, um processo de anodização não estacionário, que resultará na formação de dendrites. Controlar o valor final deste potencial de anodização permite controlar o tamanho da barreira e definir o potencial necessário para a realização da deposição.

B. Eletrodeposição

A eletrodeposição pulsada [2] consiste na aplicação de 3 pulsos diferentes e consecutivos na solução que contem o elemento que pretendemos depositar, e onde se encontra a amostra.

O primeiro pulso é responsável por descarregar a capacitância da camada de barreira, interrompendo assim imediatamente o campo elétrico na interface de deposição. Denomina-se pulso de descarga e dura cerca de 2ms, e é também responsável por reparar descontinuidades na camada de barreira, promovendo a sua homogeneidade. A amplitude deste pulso deve ser igual ao valor final de potencial aplicado aquando da formação das dendrites. De seguida é aplicado o pulso de deposição, com a duração de 8ms, durante o qual o metal é depositado nos poros da alumina. Por fim, ocorre um descanso de 4ms para que a concentração de iões possa recuperar após o pulso de deposição. Este descanso melhora a homogeneidade da deposição e limita a evolução do hidrogénio.

Uma vez que a eletrodeposição pulsada é um processo Faradaico, a reação de redução é governada pela lei de Faraday. A quantidade de material que em teoria será depositado, assumindo uma eficiência da corrente de 100%, é dada por [3]:

$$\int_0^t I dt = neN_A \frac{m_t}{M} \quad (2)$$

onde I é a corrente de deposição, t é o tempo de deposição, n o número de eletrões de valência do

ião que é depositado, e é a carga do eletrão, N_A a constante de Avogrado, e M a massa molar.

II. SECÇÃO EXPERIMENTAL

Os templates de alumina nanoporosa foram produzidos num set-up experimental de oxidação eletroquímica, onde uma rede de platina funcionou como cátodo, e a amostra, colocada por cima de um contacto de cobre, como ilustra a figura 2, foi usada como ânodo. O contentor onde se realiza o processo deve ser enchido com o ácido a utilizar até cobrir a grelha de platina, e deixando ainda margem para a presença de um agitador mecânico que irá catalisar a reação.

Apesar da temperatura ser um dos parâmetros que maior influência tem sobre este tipo de trabalhos, não nos foi possível controlá-la, tendo todos os processos sido realizados à temperatura ambiente do laboratório. Fator que deverá ser considerado aquando da análise dos resultados.

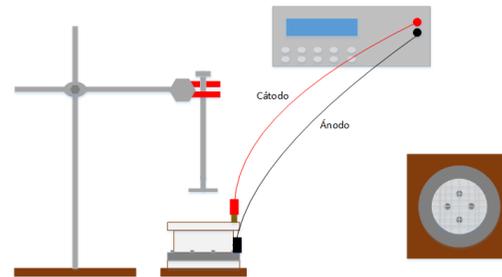


Figura 2. *Set-up experimental utilizado nas anodizações. À direita: pormenor do contentor onde é realizada a anodização, já com a grelha de platina.*

A primeira anodização foi realizada durante 15 minutos a 25V e 40V para os ácidos sulfurico e oxálico, respetivamente.

No final da primeira anodização deve ser dissolvida a camada de alumina depositada. Para tal, as amostras são mergulhadas numa solução de Al_2O_3 a $70^\circ C$ durante 30min a 190rpm.

Após esta remoção procede-se à segunda anodização, nas mesmas condições que a primeira, mas com uma duração de 30 minutos. No final desta realiza-se a redução do tamanho da barreira pela aplicação de uma voltagem exponencialmente decrescente, dos 40V ou 25V, conforme o caso, até um valor desejado e por nós estipulado, $\sim 7.2V$ neste caso, na rotina de labview em uso [1].

O Ni foi então depois depositado nos poros pelo processo de eletrodeposição já explicado anteriormente. É importante referir que, tratando-se agora

de um processo de redução, para que a eletrodeposição seja bem sucedida, a configuração utilizada nos processos de anodização tem de ser alterada, trocando o cátodo pelo ânodo.

Uma vez que pretendíamos obter uma corrente de $70\text{mA}/\text{cm}^2$ e depositar numa área correspondente a um círculo de diâmetro 0.5cm , foi selecionada uma corrente de $I=13,74\text{mA}$ na rotina de labview.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra a evolução da densidade de corrente durante o primeiro (figura 3(a)), e durante o segundo (figura 3(b)) processos de anodização, a uma tensão constante de 25V . Em ambos os gráficos são observáveis as quatro zonas descritas na introdução deste relatório. A densidade de corrente começa por ser inicialmente bastante alta, ocorrendo logo de seguida um decaimento abrupto até um mínimo, correspondente ao instante em que é atingido um máximo na espessura da camada de Al_2O_3 que se está a formar, isto é, quando todo o substrato se encontra coberto. A partir daí as ranhuras que se estão a abrir na camada compensam o crescimento da mesma, ocorrendo assim uma diminuição da resistividade e consequente aumento da densidade de corrente. Estas falhas dão então origem aos poros iniciais, ainda bastante desorganizados. Com o aumento do seu desenvolvimento ocorre uma ligeira diminuição no gráfico devido à libertação do Al^{3+} . Verifica-se por fim um período de estabilização do valor da densidade de corrente, correspondente ao equilíbrio na formação dos poros. É no entanto notório que essa estabilização nos gráficos da figura 3 é apenas inicial, uma vez que estas deposições foram realizadas durante apenas 15 e 30 minutos respetivamente, o que é um tempo bastante pequeno.

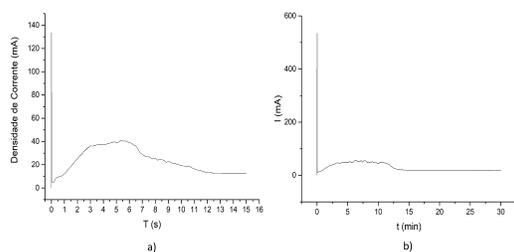


Figura 3. Primeira (a) e segunda (b) anodizações do substrato de alumínio com H_2SO_4 .

Por comparação dos dois gráficos é notória a diferente acentuação da curva correspondente às zonas 3 e 4 referidas na introdução. Isto deve-se à diferença na organização superficial inicial de

cada processo. No caso da primeira anodização o processo é iniciado do zero, numa superfície polida, até formar uma estrutura de poros numa rede hexagonal. Já na segunda, as concavidades deixadas no substrato de alumínio após a remoção da alumina irão funcionar como pontos de nucleação dos novos poros. Isto é, o segundo processo parte já de um estado com alguma organização, o que se reflete numa menor dificuldade em atingir o equilíbrio final.

Na formação das dendrites o potencial aplicado sofreu uma diminuição num regime não estacionário desde os 25V iniciais até $\sim 7.2\text{V}$. Os resultados obtidos podem ser observados na figura 4. Na figura 4(a) observa-se a totalidade do decaimento. A escala foi alterada para garantir um melhor entendimento dos resultados. Na figura 4(b) os valores encontram-se então representados para apenas os 3 minutos iniciais.

Com a diminuição do valor da tensão aplicada, ocorre também uma diminuição do valor da corrente, e como consequência disso, são observáveis vários “degraus” de valores, cada um deles correspondente à formação de uma estrutura ramificada, a dendrite.

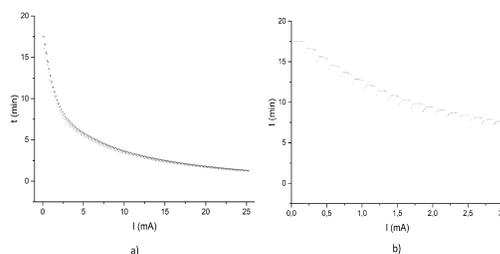


Figura 4. Evolução da densidade de corrente durante o processo de formação das dendrites.

Uma vez concluído o processo de formação de dendrites, procedeu-se à deposição de Ni nos poros, processo durante o qual foi estudada a evolução da tensão e da corrente ao longo do tempo. Como pretendíamos atingir uma alta uniformidade, foi aplicada uma corrente constante relativamente alta de $70\text{mA}/\text{cm}^2$. Consideremos o gráfico da figura 6(b), que mostra a evolução do potencial durante a deposição do Ni a uma corrente constante. Primeiro observa-se um aumento do valor da tensão, aumento este que corresponde a um enchimento das dendrites. Quando a tensão atinge um máximo, as dendrites estão completamente enchidas e inicia-se então o enchimento dos poros, durante o qual se observa um comportamento quase constante da tensão. Como a deposição foi realizada num intervalo de



Figura 5. Amostras conseguidas durante o decorrer do trabalho. Da esquerda para a direita: 1ª anodização + remoção da alumina; 2ª anodização + eletrodeposição.

tempo muito curto, devido às limitações temporais, não chegamos a atingir o regime em que a tensão começa a decrescer, correspondente a uma emersão dos nanofios dos poros, quando estes se encontram já completamente cheios.

Olhando agora para a figura 6(a), esta mostra-se em concordância com a (b) em quase todo o domínio. No entanto, nos primeiros minutos da deposição verifica-se um grande aumento do valor da tensão, que não se reflete no da corrente. Isto deve-se ao facto de a eletrodeposição se realizar inicialmente nos níveis de dendrites de menor diâmetro e que possuem maior resistência.

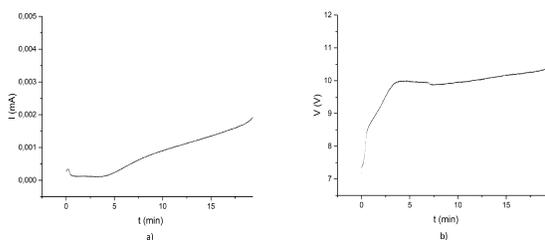


Figura 6. Evolução da corrente (a) e da tensão (b) durante a eletrodeposição pulsada.

Tomando em consideração o integral da expressão 2, determinou-se uma estimativa da quantidade de material depositado durante o processo. O integral foi calculado com recurso ao programa *OriginTM9.1*, tal como mostra a figura 7. Assim sendo, foi determinada uma massa de $4,73 \times 10^{-6} g$. Contudo, esta estimativa assume que a eficiência da corrente é de 100%, o que não é verdade. Uma vez que não tivemos a oportunidade de analisar as amostras no SEM (Scanning Electron Microscopy), não conseguimos determinar a eficiência do processo, ficando este valor apenas como referência.

Pela observação das amostras finais conseguidas, apresentadas na imagem 5, é visível uma alteração da cor da alumina, ficando bastante escura, de onde se assume que a deposição foi bem conseguida, atendendo ao tempo em que decorreu.

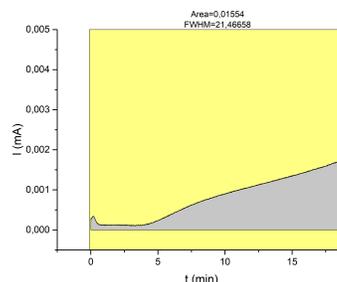


Figura 7. Cálculo do integral do gráfico da corrente.

IV. CONCLUSÕES

O processo de produção de nanofios nos templates de alumina nanoporosa foi realizado com sucesso. Confirmou-se a vantagem da utilização de um processo de dupla anodização em detrimento de um onde apenas uma é realizada, tendo sido observada uma maior facilidade em atingir o estado de melhor organização na segunda anodização. Isto porque o estado de organização do qual esta se inicia garante uma maior organização final da rede hexagonal dos poros da alumina, como se conseguiu comprovar.

A eletrodeposição pulsada foi conseguida com sucesso, tendo sido estimada uma massa de material depositado de $4,73 \times 10^{-6} g$. Contudo este valor é meramente teórico, e está calculado para um caso de eficiência máxima, o que não ocorre. De forma a avaliar a qualidade deste valor teórico e assim determinar a eficiência do processo de deposição

seria necessária uma análise mais detalhada na amostra conseguida no SEM, o que não nos foi possível. Apesar disso, demonstra-se a validade e a simplicidade do método de produção dos nanofios.

REFERÊNCIAS

- [1] *Dendritic Formation (LabVIEW routine)*, 2017.
- [2] *Pulse Electrodeposition (LabVIEW routine)*, 2017.
- [3] M P Proenca C T Sousa, D C Leitao. Tuning pore filling of anodic alumina templates by accurate control of the bottom barrier layer thickness. *IOP Publishing*, 2011.
- [4] Arturo A. Ayon Ramakrishna Kotha, Diana Strickland. Nanowire fabrication in porous alumina templates produced by employing sulphuric, oxalic and phosphoric acids. *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, 2015.
- [5] Marco Salerno Wojcieh J Stepniowski. *Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition*, chapter 12, pages 321–357. One Central Press, 2014.