

Síntesis y caracterización de películas nanoporosas de Al_2O_3

M. Estrada-Flores^A, C. Reza-San Germán

Instituto Politécnico Nacional Edificio Z-5 2º Piso Departamento de Ingeniería Química Industrial

V. Garibay-Febles

Instituto Mexicano del Petróleo Laboratorio de Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución

(Recibido: 30 de noviembre de 2009; Aceptado: 27 de abril de 2010)

Las películas nanoporosas de óxido de aluminio (PNOA) fueron obtenidas a diferentes condiciones de síntesis (variando concentración del electrolito y voltaje aplicado), con la finalidad de obtener películas con diversas morfologías entre ellas. El método empleado fue la anodización, a través del cual se obtuvieron películas con nanoporos uniformemente ordenados a lo largo de la superficie, cuyos diámetros porosos fueron del orden de 5 a 15 nanómetros y espesores de las películas a nivel de micras. La caracterización estructural de las PNOA fue realizada por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX) para un análisis de las fases presentes en la muestra; se lograron evaluar las dimensiones de los diámetros porosos y espesores de película.

Palabras clave: Alúmina; Anodización; Películas nanoporosas

Nanoporous aluminum oxide films (NAOF) were obtained at different conditions of synthesis (electrolyte concentration and applied voltage) in order to obtain materials with different morphologies among them. Anodization was used to obtain films with nanopores ordered uniformly over the surface having pore diameters about 5 to 15 nanometers and film thicknesses at micron scale. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to perform structural characterization, including a phase analysis; dimensions of porous diameters and of film thickness were successfully measured.

Keywords: Alumina; Anodizing; Nanoporous films

1. Introducción

Algunos de los nuevos materiales y métodos de fabricación se han desarrollado dentro de las dimensiones nanométricas ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$); debido a que la nanotecnología es interdisciplinaria, es hoy día la base de nuevas ideas en la fabricación de materiales o soportes con detalle atómico. La palabra nanotecnología es utilizada para definir diversas formas de investigación, donde las dimensiones típicas son menores a 100 nanómetros. La proyección más común que tenemos en nanotecnología es la influencia en el desarrollo de las industrias químicas, electrónicas, computacionales, de diagnóstico y medicas, entre otras; las cuales se han mantenido en equilibrio para la fabricación de materiales enfocados a circuitos electrónicos, mecanismos orgánicos y bioorgánicos, tejidos artificiales y materiales biocompatibles para conformación del hueso (como el óxido de titanio e hidroxiapatita)[1], biosensores, medios de almacenamiento de información o energía, mecanismos fotónicos, materiales de cómputo de alto desempeño, tecnologías de nanolitografía, entre otros. [2]

El estudio de materiales moleculares es una disciplina que conjunta diversos campos de investigación; pero ¿qué hay en cuanto al tipo de síntesis y uso de materiales? cada estructura debe sintetizarse bajo condiciones específicas dependiendo de los usos y objetivos finales, verificando la estructura de las fases orgánicas y/o inorgánicas presentes,

las transformaciones de fase, orientación cristalográfica, modificaciones estructurales a través de las fases del crecimiento, etc.; por ejemplo, la morfología específica de los materiales como porosidades o defectos estructurales, así como algunas de sus propiedades electrónicas o magnéticas tienen que ver con la manera de cómo están ordenados los átomos, este ordenamiento diferencia las características físicas de dicha estructura y por ende sus objetivos y usos, existen varios tipos de nanoestructuras las cuales son diferentes al situar los átomos en posiciones precisas según el diseño planeado, los más conocidos son nanopartículas, nanotubos, nanorods, nanoclusters, etc.; los cuales presentan en la mayoría de los casos propiedades fisicoquímicas relativamente diferentes entre ellos aún en los mismos compuestos. También se ha comprobado que las propiedades fisicoquímicas de los materiales nanoestructurados son diferentes a las de su estado macroscópico volumétrico, esto es debido a que poseen un número reducido de átomos y a que un alto porcentaje de los mismos forma parte de la superficie, por lo que tienen un comportamiento diferente a los materiales sólidos cristalinos. Por todo esto se deduce que toda estructura en la materia tiene diversas aplicaciones dependiendo de su tamaño morfología y propiedades; por lo tanto, el desarrollo de tecnologías las basamos en consideraciones

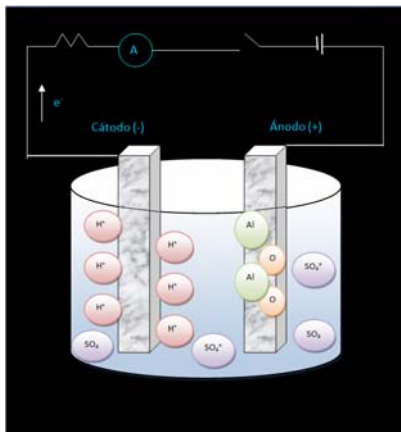


Figura 1. Proceso de anodización del aluminio.



Figura 2. Película Nanoporosa de Óxido de Aluminio.

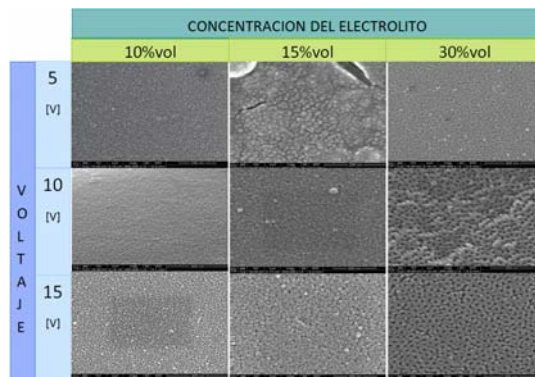


Figura 3. Micrografías obtenidas por MEB.

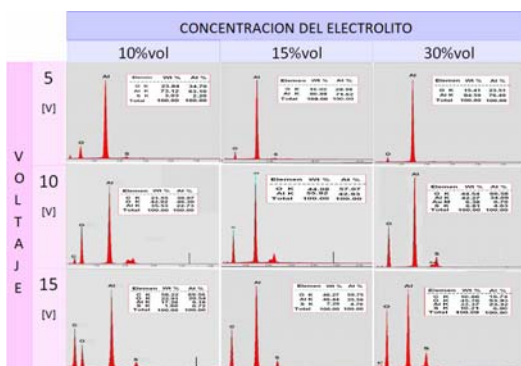


Figura 4. Análisis elemental por MEB.

de dimensiones, efectos cuánticos, tipos de enlace, propiedades, etc.

Los materiales de óxidos nanoporosos han sido estudiados debido a que sus propiedades estructurales se utilizan para diferentes propósitos y en ocasiones se han manipulado como soportes para medios catalíticos y fotocatalíticos.

Tales materiales pueden ampliar sus expectativas de aplicabilidad al introducir dentro de los poros algún material que pueda alterar las propiedades iniciales. En otro tipo de expectativas este tipo de materiales semiconductores también han sido empleados como: sensores de gas[3], celdas solares[4], celdas combustibles, medios como recursos biológicos para reproducir materiales biocompatibles, entre otras, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y estructurales. Desde décadas anteriores los óxidos metálicos han sido extensamente estudiados en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos presentes en el agua, principalmente debido a la interacción establecida entre este material utilizándolo como sustrato y las fases activas soportadas en él al ser reducidos a altas temperaturas, también debido a la estabilidad que presentan en la fotocorrosión.[5]

Las películas nanoporosas de óxidos metálicos se pueden producir mediante diversos métodos de síntesis, entre los cuales tenemos polarización (ya sea positiva o negativa) [6], sol-gel [7], deposición de vapor químico (CVD) [8], rocío pirolítico [9], etc; pero en la mayoría de los métodos, el material o los equipos empleados son caros, en ocasiones se utilizan numerosas variables de síntesis y algunas veces los precursores requieren de un tratamiento previo; por lo que el método de anodizado (polarización positiva) fue el empleado durante esta investigación debido a su bajo costo, su facilidad para reproducir el material y su alta eficiencia en la obtención de películas nanoporosas.

1.1. Anodización

La *anodización* es una oxidación llevada a cabo en una celda electroquímica, regularmente la oxidación es del metal precursor el cual es utilizado como ánodo, como cátodo se utiliza un metal noble como el platino, oro, plata, paladio o cualquier material inerte como el grafito o el mismo aluminio; los electrodos se sumergen en una solución ácida la cual se considera como electrolito, se aplica una diferencia de potencial para ejercer la oxidación, las variables de síntesis que se utilizan son el tipo y concentración del electrolito, pH del mismo, voltaje y temperatura empleados para síntesis, entre otros; este método es altamente aprovechado debido a la facilidad de síntesis en comparación con otros métodos, obteniéndose óxidos metálicos semiconductores a partir del método de anodización. (Fig. 1). [10-12]

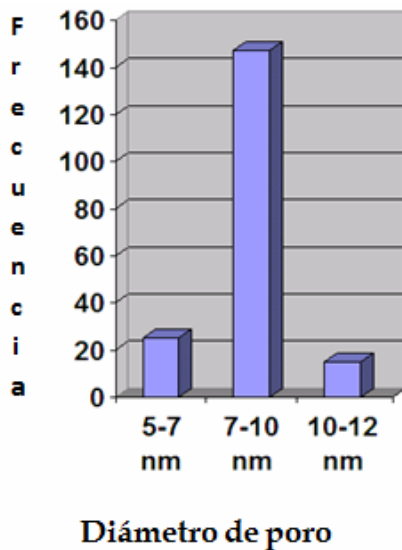


Figura 5. Distribución de tamaño de poro de una PNOA de 15V y 15%vol.

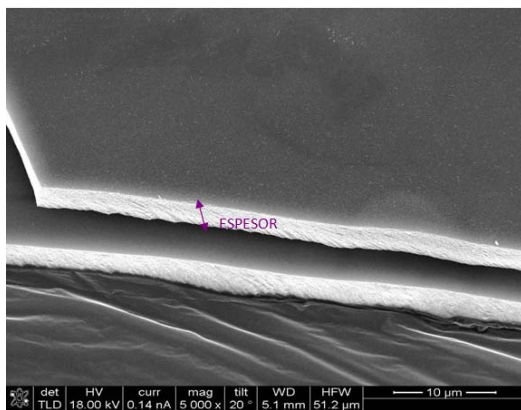


Figura 6. Micrografía por MEB del espesor de la PNOA.

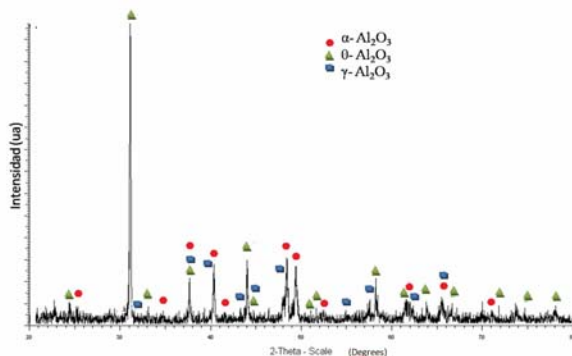


Figure 7. Espectro de difracción de rayos X de las películas de óxido de aluminio a 15V y 15%vol.

2. Parte experimental

2.1. Síntesis

Se empleó como sustrato una placa de aluminio al 99.999% de pureza (Aldrich) con medidas de 10cm. x 10cm que fue cortada en pequeños rectángulos de 1cm x 5cm los cuales fueron utilizados como electrodos para la anodización, se realizó un pulido mecánico para eliminar rugosidad o asperezas con la ayuda de distintas herramientas, desde pulidores que constan de cepillos de alambre hasta lijas de agua de distintos tamaños de partícula, empezando desde la más gruesa (lija del número 120) hasta terminar con una totalmente fina (lija del número 600), esto le proporciona un acabado tipo espejo [13], posteriormente se realiza un pulido electroquímico llevando a cabo una catodización durante un periodo corto de tiempo (de 10 a 30 min.) en una solución de ácido sulfúrico al 15%vol (J.T. Baker, 98%pureza) aplicando un voltaje entre 15 a 30V, con esto se forma una superficie ondulada y libre de esfuerzos e impurezas por lo que se puede asegurar el crecimiento de la película de óxido sobre el metal precursor. Los procesos de síntesis se llevaron a cabo durante 6 horas, empleando un conjunto de soluciones acuosas de ácido sulfúrico al 10, 15 y 30% vol como soluciones electrolíticas; se utilizó un generador de voltaje GW Instek GPC-30300 (el cual proporciona corriente eléctrica de 0.01A) para aplicar voltaje de síntesis desde 5 volts hasta 15 volts, obteniéndose películas con diferente diámetro de poro en cada anodización. Durante el proceso de síntesis se observó que la temperatura de trabajo ocupa un lugar muy importante, ya que el crecimiento de las películas se ve favorecido en un rango de -5°C a 5°C , en experimentos anteriores nos pudimos dar cuenta que a temperaturas más elevadas o inferiores se inhibe el crecimiento de las mismas; para lograr el desprendimiento de la película de óxido de la placa de aluminio se cambió la polaridad de la celda electroquímica, aplicando un voltaje de 25V durante un tiempo aproximado de 15 minutos, después con ayuda de una navaja fue desprendida por completo. Se lograron obtener películas transparentes, duras y compactas, con dimensiones de 1 x 4cm aproximadamente como las mostradas en la Figura 2.

2. 2. Caracterización estructural

Las micrografías fueron obtenidas en un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución de emisión de campo (SEM-FEG), Nova 200 de FEI Company, el cual cuenta con una resolución de 2nm, se operó a un voltaje de 15 a 18 KeV en el modo de electrones secundarios, con ampliaciones desde 6000X hasta 300 000X, a una distancia de trabajo de 5.2mm. Los patrones de Difracción de Rayos X fueron obtenidos con la ayuda de un difractómetro D8focus a condiciones constantes de voltaje de 35 KV y corriente de 25 mA durante un periodo de 1 hora, con un barrido desde 20 a 120 $^{\circ}$, a 2 grados por minuto en la modalidad de película delgada.

3. Resultados

Una vez sintetizadas las películas nanoporosas de óxido de aluminio, se caracterizó el material para verificar sus dimensiones, ya que cada película posee diversas morfologías dependiendo de la variable que se modificó como variación de voltajes, temperaturas, pH, concentraciones y tipos de electrolitos, obteniendo películas que presentan diferentes longitudes de celda, diámetros de poro, espesor de las paredes o rugosidades. Las técnicas empleadas para realizar el análisis estructural del material sintetizado fueron: Microscopía Electrónica de Barrido (con su respectivo análisis elemental EDS) y Difracción de Rayos X.

3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia por dispersión de electrones (EDS).

Las PNOA adquieren diferentes características en base a los parámetros modificados durante la síntesis de este material, estas diferencias estructurales son más notorias en la Figura 3 donde se muestran micrografías de este material a diversos voltajes que van de 5V a 15V y la concentración de la solución electrolítica de H₂SO₄ con porcentajes en volumen que van desde 10 hasta 30%vol.

La estructura compacta y ordenada es influenciada principalmente por la concentración del electrolito, observándose que a menor concentración este orden es irregular y poco compacto, adicionalmente se observa que a mayor concentración el orden esta mejor establecido y la estructura es más compacta lo que permite apreciar una estructura hexagonal. Siendo esto más evidente en la columna de concentración a 30%vol. donde se observa que desde la síntesis a 5V la estructura es más ordenada en comparación con las otras a menor concentración y va siendo más compacta y ordenada conforme el voltaje aumenta, como la lograda a un voltaje de 30V. Sin embargo esta propiedad le da dureza al material y por tanto se vuelve más frágil y difícil de despegar de una manera completa del molde, por esta razón se deben encontrar las condiciones de síntesis para obtener una película que sea un poco flexible.

Al aumentar la concentración del electrolito se puede observar que la superficie de la película es mas lisa, los poros son más homogéneos y la superficie es más quebradiza, sin embargo a menor concentración del electrolito es más delgada la película y por lo tanto es más difícil desprenderla del molde, por esta razón se encontró que la concentración ideal es 15%vol pues posee cierto grado de flexibilidad en comparación con las sintetizadas a concentraciones más altas.

En cuanto al voltaje aplicado durante la síntesis se puede establecer que al aumentarlo se logra una superficie más lisa, con poros más homogéneos y compactos y la superficie es más quebradiza, pues aumenta el espesor de la película.

La Figura 4 muestra los análisis químico elemental para cada una de las PNOA producidas a diversos parámetros de

síntesis, y se puede observar que la variación de alguno de ellos no influye en la formación de la alúmina, pues en todas y cada una de ellas se observan los picos de Aluminio y Oxígeno, siendo la composición lo que diferencia a cada una de ellas. En algunas micrografías se presenta una mínima cantidad de Carbono y Azufre el primero ocasionado por la presencia de la cinta de carbono con la que se adhiere la muestra a la platina (o portamuestra) y la segunda originada por solución electrolítica remanente a pesar de haber sido lavadas con agua destilada y alcohol para secarlas.

Como se puede observar a menor voltaje de síntesis el diámetro de poro es más pequeño, incluso la formación es desordenada y crece de manera escasa que requiere un tiempo de síntesis excesivo o llevarla a cabo con una concentración mayor del electrolito. Probablemente este arreglo más compacto es motivado por la cantidad de oxígeno presente en la muestra como lo indica la Fig 4 donde se observa que las estructuras mas ordenadas son aquellas que presentan en su composición una mayor cantidad de oxígeno y son las que fueron sintetizadas a condiciones más severas (mayor voltaje y concentración electrolítica). La cantidad de oxígeno presente en las películas aumenta cuando el voltaje aplicado es mayor, al contrario del aluminio que se ve disminuido con este aumento de voltaje. Se puede observar que las estructuras más compactas y ordenadas son las que presentan una mayor cantidad de oxígeno que de aluminio y esto es debido a que fue sometido a condiciones más severas de síntesis.

En una película sintetizada a 15V y 15%vol. se establece que la mayor cantidad de poros que presenta es en el rango de 7 a 10nm, formándose adicionalmente diámetros de poro menores (con valores de 5 a 7nm) pero en menor proporción, y los poros mayores (de 10 a 12nm) fueron encontrados a menor escala, con lo que se puede establecer que a estas condiciones de operación los poros crecen a dimensiones no mayores a 10nm (Figura 5), sin embargo se sabe que al variar las condiciones el tamaño de estos poros puede ser diferente, en base a las variables modificadas.

La longitud de celda o espesor de la película depende del voltaje aplicado, concentración del electrolito y tiempo de síntesis, la Figura 6 muestra el espesor de una película sometida a síntesis durante un tiempo de 6h a un voltaje constante de 15V y con una concentración del electrolito de 15%vol, el espesor de esta película a las condiciones de síntesis mencionadas anteriormente fue de 1.87µm.

Al Trabajar en el sistema con bajas temperaturas (0 – 5°C) la película resultante será gruesa, compacta y dura. Encontrándose en trabajos previos que a mayor o menor temperatura el crecimiento se inhibe. Trabajando con un voltaje alto no mayor de 25 volts tendremos más deposición en el sistema y por lo tanto un mayor espesor de la membrana. El comportamiento del potencial está directamente relacionado con la densidad de corriente aplicada en el proceso, es decir un aumento en la densidad de corriente ocasiona un aumento en el potencial.

Al aplicar un voltaje más alto el crecimiento de la película es mayor, ya que existe un campo eléctrico que atrae mayor cantidad de materia en forma de iones, lo que origina una película más gruesa, si por el contrario se aplica un voltaje pequeño la cantidad de materia depositada sobre la superficie del metal será menor pues la diferencia de potencial aplicada tendrá menor fuerza para atraer iones o lo hará de una manera más lenta.

3. 2. Difracción de rayos X

En la Figura 7 se observan los picos característicos del componente principal de las películas que es el óxido de aluminio. Las fases encontradas en la película de alumina son la α , θ y γ , como lo muestran los resultados de DRX; un factor importante observado en el análisis del difractograma, es la aparición de las distintas fases de alúminas, siendo éstas alumina de transición y de término, y que su formación tiene lugar en intervalos de temperaturas relativamente altas de 600 a 1150°C, sin embargo, estas alúminas fueron obtenidas a bajas temperaturas (-5 a 5°C). Los picos del difractograma formados son estrechos y de mayor intensidad lo que es indicativo de un mayor incremento en el tamaño de partícula de la alumina, señal de un mayor orden de cristalinidad.

Analizando el patrón de difracción observamos las fases formadas en la superficie de la placa aluminio y se identificaron como las fases α , θ y γ de la alumina según las tarjetas JCPDS 81-1667, 86-1410 y 50-0741 respectivamente. La fase α tiene una estructura cristalina romboédrica (R-3c), con $a = 4.758$, $c = 12.991$ y sus reflexiones más importantes son (110) y (113). La fase θ tiene una estructura cristalina monoclinica (C2/m), con $a = 11.79$, $b = 2.910$, $c = 5.621$, $\beta = 103.79$ y sus reflexiones más importantes son (102) y (311). La fase γ tiene una estructura cristalina cúbica (Fd-3m) con $a = 7.939$, $b = 2.910$, $c = 5.621$, $\beta = 103.79$ y sus reflexiones más importantes son (110) y (122).

4. Conclusiones

A partir de la oxidación anódica se obtuvieron películas de alumina con mezcla de fases (α , θ , γ -Al₂O₃). Las películas de alumina sintetizadas resultaron con tamaños nominales de poro de 7-10nm y espesores de 2 μ m en un tiempo de síntesis de 6h. El tamaño de poro, el espesor de la película, y la dureza dependen de la concentración del electrolito, Voltaje aplicado, Temperatura de trabajo y Tiempo de crecimiento.

El tamaño más pequeño de poro fue de 3nm para un voltaje de 5V y concentración de electrolito de 10%vol El espesor promedio de membrana es de aproximadamente 2 μ m las películas sintetizadas son estables hasta 400°C, después de esta temperatura se inicia un proceso de

transformación hacia la alumina alfa de menor área superficial comparada con la obtenida.

Con altas concentraciones de electrolito el tamaño de poro es más grande, como consecuencia del equilibrio entre la velocidad de crecimiento de la alumina y la disolución del aluminio en el electrolito ácido, también al trabajar con bajas concentraciones de electrolito se formarán películas duras y el tamaño de poro es más pequeño, por lo que es necesario mayor tiempo de crecimiento.

A voltajes altos (mayor de 25 volts) y temperaturas altas (mayores de 10°C) se forman películas sin poros o no se formarán películas debido a que la reacción es exotérmica y provoca demasiadas fluctuaciones por lo que es necesario trabajar a menores voltajes.

Para altas concentraciones y altos voltajes se requirió menor tiempo de crecimiento. Trabajando a bajas concentraciones y bajos voltajes en el sistema, el tiempo de crecimiento fue mayor. Esto debido a que el espesor de las películas incrementa linealmente con el tiempo de anodización a un voltaje y temperatura establecidos, siendo éstos depósitos no mayores al espesor del electrodo.

Agradecimientos

A CONACyT por el apoyo otorgado al proyecto de investigación número 82798. Al Instituto Mexicano del Petróleo, especialmente al Laboratorio de Microscopia Electrónica de Ultra Alta Resolución por el tiempo brindado en Microscopia de Electrónica de Barrido; agradecimiento especial al Dr. Eduardo Palacios González quien obtuvo las imágenes.

Referencias

- [1]. Bin Zhao, Hui Hu, Mandal Swadhin K. and Haddon Robert C, *Chem. Mater.* **17**, 3235 (2005).
- [2]. A.S. Edelstein and R.C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, (New York, United States, 1998).
- [3]. G. Gorokh, A. Mozalev, D. Solovei, V. Khatko, E. Llobet and X. Correig, *Electrochimica Acta* **52**, 1771 (2006).
- [4]. R.B. Bergmann, *Appl. Phys. A* **69**, 187 (1999).
- [5]. L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716 (1996).
- [6]. Poznyak S.K., Sviridov V.V., Kulak A.I. and Samtsov M.P. *J. Electroanal. Chem.* **340**, 73 (1992).
- [7]. N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, I. Petrik, Y. Gnatyuk, G. Krylova, A. Korchev and A. Chuiko, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **32**, 357 (2004).
- [8]. Philippe Serp and Philippe Kalck, *Chem. Rev.* **102**, 3085(2002).
- [9]. G. Comina, J. Rodríguez, J.L. Solís and W. Estrada REVCUNI, **9** (2005).
- [10]. Yeonmi Shin and Seonghoon Lee, *Nano Lett.* **8** 3171(2008).
- [11]. Chee-Seng Toh, Brendan M. Kayes, E. Joseph Nemanick, and Nathan S. Lewis, *Nano Lett.* **4**, 767 (2004).
- [12]. Lee W, Scholz R. and Gösele U, *Nano Lett.*, **8**, 2155 (2008)
- [13]. Weidong Guo and Duane Johnson, *Physical Review B*, **67**, 075411 (2003).