

***OXIDOS NANOPOROSOS: SINTESIS DE SISTEMAS 1 Y 2 DIMENSIONALES
PARA USOS COMO MATERIALES EMERGENTES***

M. Estrada- Flores, C. Reza San Germán*, A. Zúñiga Moreno y N. Colunga García
ESIQIE-IPN, UPALM, Edif. 8, 07738, México D.F

*Tel. (55) 57296000 ext (55392), Fax: (55) 35364040, email:creza@ipn.mx

RESUMEN

El comportamiento fisicoquímico de las nanopartículas depende de su ordenamiento estructural, dimensiones y defectos, estas diferencias se desarrollan desde el método y las condiciones de fabricación (variables de síntesis), lo que da como resultado una desviación en sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas [1]. Este trabajo muestra las condiciones y mecanismos de síntesis de materiales semiconductores con arreglos porosos (óxidos metálicos) siendo útiles en perspectivas ópticas o magnéticas o la fabricación de celdas solares, celdas combustible, sensores y membranas químicas y/o biológicas, entre otros.

Los materiales semiconductores son sintetizados electroquímicamente a través de oxidación anódica, dando como resultado membranas o películas porosas. Los electrodos más utilizados para obtener películas son aluminio, titanio o zinc, teniendo la particularidad de que al anodizarse producen películas de sus óxidos correspondientes, tales películas presentan nanocavidades con determinado ordenamiento estructural, las cuales miden escasos nanómetros en diámetro. El arreglo de nanoporos se utiliza en varios métodos de síntesis, manejando como medio de síntesis a los moldes de óxidos. Como los óxidos de aluminio, titanio y zinc son materiales semiconductores, pueden tener diferentes aplicaciones por si solos o dependiendo del material que se introduce en las nanocavidades.

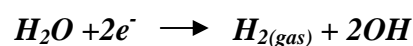
1. Introducción

La síntesis de óxidos nanoporosos se ha llevado a cabo mediante diferentes métodos, siendo los más comunes: molienda mecánica, síntesis hidrotérmal, sonoquímica, sol-gel, síntesis electroquímica, entre otros, pero en la mayoría de estos métodos de síntesis se obtienen partículas con morfologías no ordenadas, cuando se realiza una síntesis electroquímica pueden llegar a obtenerse membranas cuya estructura tiene un ordenamiento particular y su morfología va a depender del material a sintetizar.

Es necesario conocer los métodos de síntesis debido a la importancia de entender y controlar los factores que afectan la estructura, dimensionalidad y orden en todos los materiales sintetizados y estudiados. Este tipo de investigación encuentra numerosas aplicaciones, entre las que nos interesan especialmente se encuentran aquellas relacionadas con el almacenamiento y conversión de energía, catálisis y conducción eléctrica.

Algunas de las membranas utilizadas para propósitos de obtención de estructuras unidimensionales; desde tamaños micro hasta nanométricos, han sido sintetizadas a partir de diferentes métodos químicos, pero los principales se basan en la síntesis electroquímica de películas. Para el depósito de membranas pueden utilizarse métodos químicos y electroquímicos, los cuales parten de procesos acuosos y no acuosos; generalmente se utilizan los procesos acuosos, sobre sustratos metálicos y en ocasiones no metálicos. Existen dos tipos de sistemas que han sido utilizados para la obtención de membranas delgadas, los *polarizados* y los *no polarizados* [2]. Para nuestro caso se obtienen en sistemas polarizados positivos comúnmente llamado **anodización**, que es cuando el ánodo de la celda electroquímica se oxida bajo determinadas condiciones, utilizando un ácido en lugar de una sal, en el cátodo se desprende hidrógeno. A partir de algunos metales se pueden crecer sobre ellos membranas de óxido con propiedades dieléctricas, teniendo reacciones de la siguiente forma:

en el cátodo:



y en el ánodo:



Los materiales compactos pueden ser transformados en materiales porosos mediante procesos electroquímicos. El electrodeposición para obtener materiales porosos ha sido utilizado por diversos investigadores en la producción de arreglos de nanoalambres utilizando membranas basadas en óxido de silicio o membranas de aluminio anodizado (Al_2O_3). El mecanismo primario de anodización está relacionado a la forma de reacción, donde el campo eléctrico tiene un efecto importante sobre la estructura de las películas. La morfología de las películas anódicas va a depender principalmente del electrolito utilizado durante la anodización, clasificándose en dos tipos de morfología: barrera y porosa. En ambos tipos de películas, los iones metálicos son liberados desde una interfase metal/óxido y migran a través de la capa del óxido, mientras que la reacción del agua ocurre en la interfase óxido/electrolito cediendo el ion O^{2-} para producir el óxido del metal [2].

Las membranas anódicas porosas se desarrollan durante el anodizado del metal en electrolitos donde el óxido es parcialmente soluble. Estas membranas se caracterizan por tener una morfología porosa ordenada, espesores de varias micras y buenas propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión [3], ya que tiene en la interfase metal/óxido una capa de óxido compacta sobre la cual se encuentran poros de unos pocos ángstrom de diámetro perpendicular al metal base [4]. Algunos de los electrolitos más utilizados son soluciones acuosas de ácidos sulfúrico, fosfórico, oxálico y crómico o mezclas de éstos y va a depender del metal en donde se realizará el depósito.

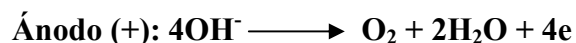
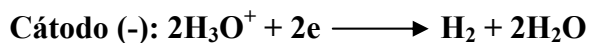
Algunas investigaciones reportan que el tamaño de los poros aumenta con el aumento del voltaje de anodizado [5,6], que el diámetro del poro en su base varía entre unas pocas décimas a unos pocos cientos de angstroms [7,8]; dependiendo principalmente del tipo de ácido, de la composición y pretratamiento del sustrato metálico, pH, temperatura y densidad de corriente o voltaje de anodización [1,6,9], entre otras cosas. En esta parte sólo se darán condiciones experimentales para la obtención de membranas de óxido de aluminio, así como sus análisis realizados para caracterizarlas.

2.- Condiciones experimentales

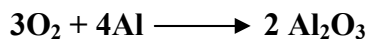
El método empleado se desarrolla como un sistema polarizado-positivo, la obtención de las películas anódicas tuvo lugar en una celda electrolítica, con paredes. El electrolito empleado fue ácido sulfúrico (HF y NH₄F), en concentraciones de 5, 10 y 15 %. Los electrodos utilizados fueron de aluminio (titanio y zinc) con una pureza del 99.99% cuyas dimensiones fueron de 5 X 1 X 0.2 cm, utilizando como contraelectrodo una placa de platino de las mismas dimensiones, en el ánodo se establece la formación de la película nanoporosa o anodización.

Las anodizaciones se llevaron a cabo durante 8 horas para voltajes en estado estacionario de corriente directa en experimentos de 5, 10 y 15 V, con intensidades de corriente entre 180 y 250 mA. Debido a que con este tipo de electrolitos ocurre una reacción exotérmica durante la anodización, es necesario controlar la temperatura en un intervalo de -5 a 5°C. Al sintetizar películas nanoporosas en diferentes condiciones de concentración y voltaje se pudo observar que el voltaje máximo y el voltaje del estado estacionario dependen de la densidad de corriente aplicada, de la temperatura de síntesis y el tipo de electrolito utilizado, esto fue descrito en la parte teórica y comprobado al realizar la síntesis.

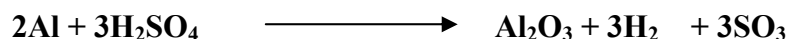
Como ejemplo se muestra la síntesis del aluminio, en todos los casos el comportamiento es similar. Durante el crecimiento de la membrana existió en el electrodo positivo un alto ingreso de iones O²⁻ junto con un continuo egreso de iones Al³⁺ así como un continuo desprendimiento de gas hidrógeno en el cátodo. Las siguientes reacciones se llevaron a cabo durante la anodización.



El oxígeno encontrado cerca del ánodo reaccionó espontáneamente con el aluminio formándose óxido de aluminio o alúmina.



La reacción balanceada ocurrida en el ánodo con el electrolito es como sigue:



En cada uno de los experimentos se determinó el tiempo de síntesis para una formación de películas cuyos espesores fueran los adecuados para su manipulación. El espesor total de la película aumenta con el tiempo de anodizado pero crece muy poco a voltajes menores por lo que es necesario extender el tiempo requerido para síntesis. Durante el proceso de oxidación la superficie del aluminio reacciona con el óxido y se convierte a óxido de aluminio; el espesor de la capa de óxido de aluminio es en una aproximación doblemente proporcional al espesor del aluminio removido, esta relación establece un balance entre la disolución de la placa de aluminio y la formación de la película.

3.- Resultados y discusión

Las membranas fueron caracterizadas mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión, para las membranas de óxido de aluminio se verifica que es porosa de unas cuantas micras de espesor y arreglo hexagonal en los poros, éstas membranas son transparentes y particularmente duras.

El tamaño de los poros dependió del voltaje DC aplicado entre los electrodos, la naturaleza y concentración del ácido y la velocidad de formación. Para su observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), la muestra fue preparada de la siguiente manera: la capa externa del molde fue removida sumergiéndola en una solución de ácido sulfúrico al 20% durante 20 minutos, dejando de ésta forma los poros del molde destapados, se enjuagan con agua destilada y se sumergen en alcohol metílico, posteriormente se pegan sobre un portamuestras en una cinta de carbono y se meten en un equipo de ablación para ser cubiertas con una película delgada de oro. La Figura 1 muestra una micrografía de la superficie de los moldes de Al_2O_3 ; se observan las características típicas de la superficie del molde, donde el diámetro de los poros es de aproximadamente 25 nm.

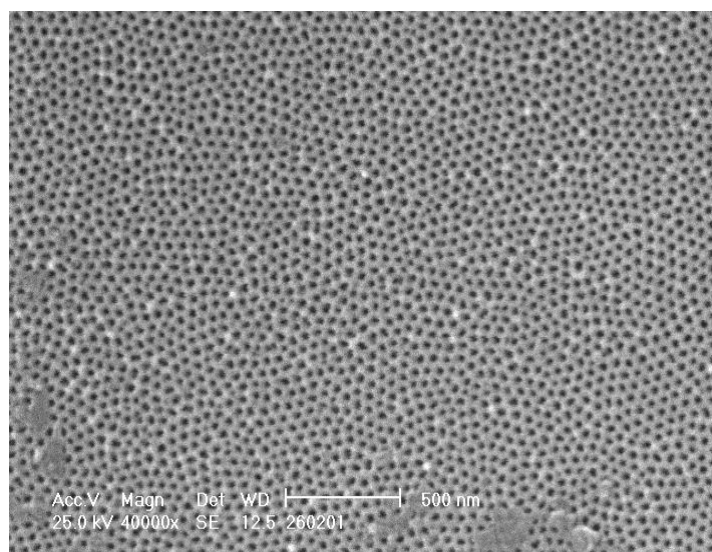


Fig. 1. Micrografía de la superficie de un molde sintetizado por anodización.

De la Figura 1 podemos observar que los moldes fueron sintetizados con una distribución regular de poros y estructuras hexagonales localizadas. El diámetro promedio de poro y de espesores de películas para los moldes obtenidos por anodización, fueron determinados por mediciones directas en micrografías MEB. Los datos fueron extraídos de 5 diferentes micrografías de cinco moldes obtenidos para cada una de las variaciones de los parámetros de síntesis. De acuerdo a las micrografías y a los datos de síntesis, se evidenció que la geometría y tamaño de poro están determinados directamente de los parámetros de síntesis, los cuales son: voltaje (de 10 a 20 V), tiempo de síntesis (de 4 a 24 hrs), temperatura (de -5 a 5°C) y concentración del electrolito (de 5 a 15 % en volumen).

La Figura 2 muestra una micrografía de MEB de la sección transversal de los moldes de Al_2O_3 , en ella se observan claramente los canales que forman los poros de las películas de alúmina nanoporosa. Debe hacerse notar que en la figura los canales se observan con peculiares variaciones de diámetro como con pequeñas ondas, esto fue debido a que el voltaje aplicado tenía leves variaciones mientras ocurría la síntesis, el tamaño de cada una de las celdas aumenta con el aumento del voltaje y viceversa por lo que el diámetro del

poro variará debido a este fenómeno (a), pero también se observa que algunos canales o secciones de canales se encuentran casi lineales (b).

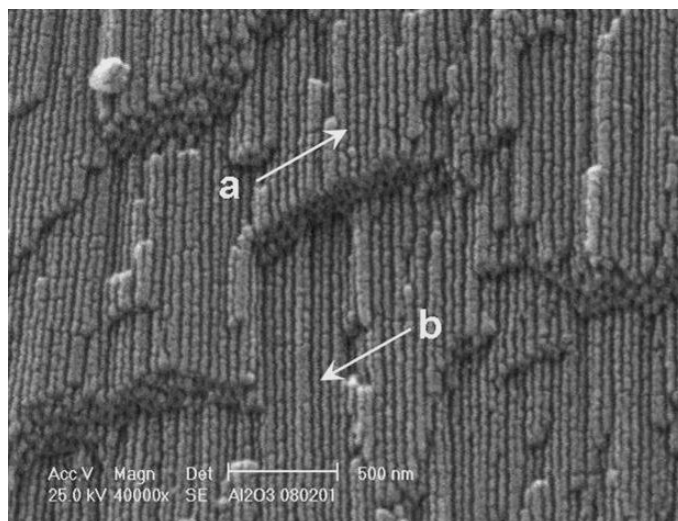


Fig. 2. Micrografía en sección transversal de un molde de óxido de aluminio.

En la Figura 3 es posible observar que el espesor promedio de las películas sintetizadas, este espesor representa la longitud de los canales, en la película mostrada en la micrografía se muestra que el espesor se encuentra alrededor de 70 μm , pero pueden ser más cortos o más largos dependiendo del tiempo y condiciones de síntesis. De las imágenes mostradas con anterioridad podemos concluir que los moldes fueron sintetizados con alta regularidad en profundidad y forma, esto también se observa en la Tabla 1 y en la Figura 1, en donde se puede observar esta regularidad.

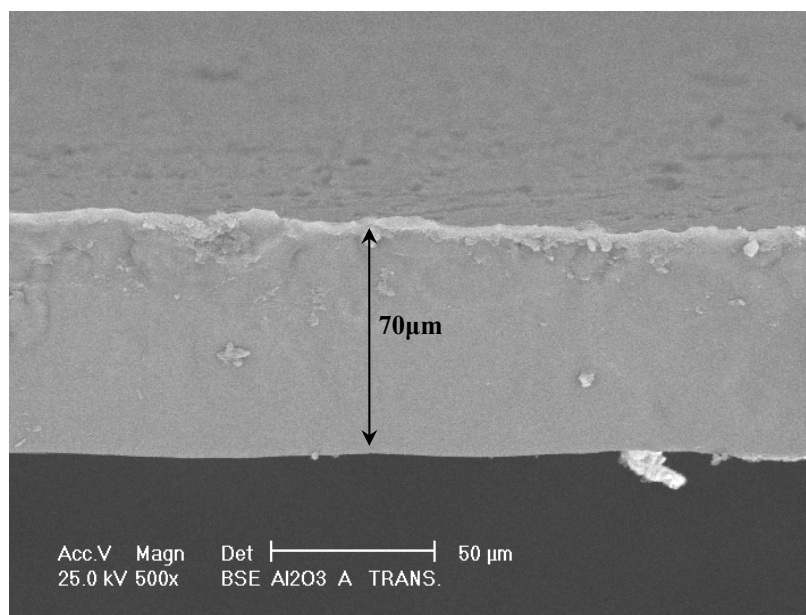


Fig.3. Micrografía en MEB de la sección transversal de un molde a baja amplificación.

El análisis puntual elemental para los moldes de alúmina fue realizado por medio de MEB con un espectrómetro EDAX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) de Si(Li) con resolución espacial de 1 μm de diámetro. La Figura 4 muestra el espectro obtenido. Con los datos derivados del porcentaje en peso se verifica que para un Al (1.487 KeV) con un wt% de ~48% y O (0.523 KeV) con un wt% de ~52%, se tiene un porcentaje casi exacto para el óxido de aluminio Al_2O_3 . El pico de azufre localizado en 2.307 KeV de energía es un remanente del H_2SO_4 , utilizado como electrolito en la síntesis de las películas, por lo que no es tomado en cuenta en los cálculos.

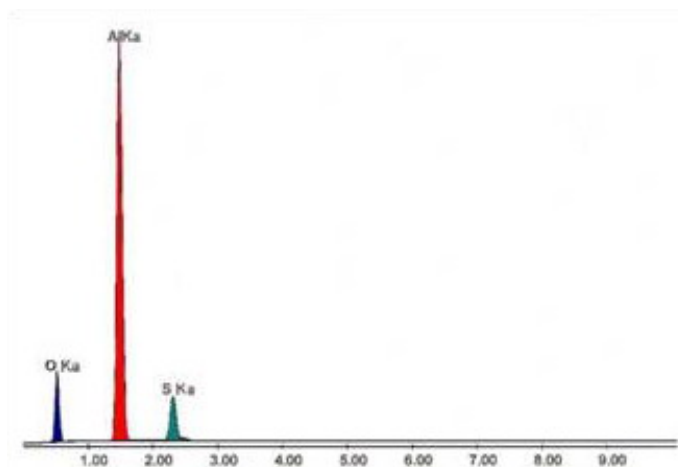


Fig. 4. Análisis Elemental de las películas de Alúmina

Para su observación en el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), la muestra se preparó moliendo el molde en un mortero de ágata y fue suspendido en alcohol etílico, una gota de la suspensión fue depositada en una rejilla de cobre con soporte de grafito.

Las observaciones en MET se hicieron en un microscopio Jeol 2010 con poder de resolución de 0.28 nm punto a punto, a un voltaje de aceleración de electrones de 200 kV y en baja amplificación para un modo de campo claro. Se pudo observar a través de este análisis que las películas tenían poros muy bien definidos. Se comprueba la estructura hexagonal que tiene este tipo de películas, la Figura 5 muestra una micrografía de las películas nanoporosas, en ella observamos, por diferencia de contrastes la estructura característica de los poros, cada uno de los poros se encuentran rodeados por formas hexagonales, la unión entre poros hace que éstos se distribuyan de tal manera que integran estructuras también hexagonales, cada una de las estructuras hexagonales está formada por 7 poros uno en el centro y seis rodeándolo.

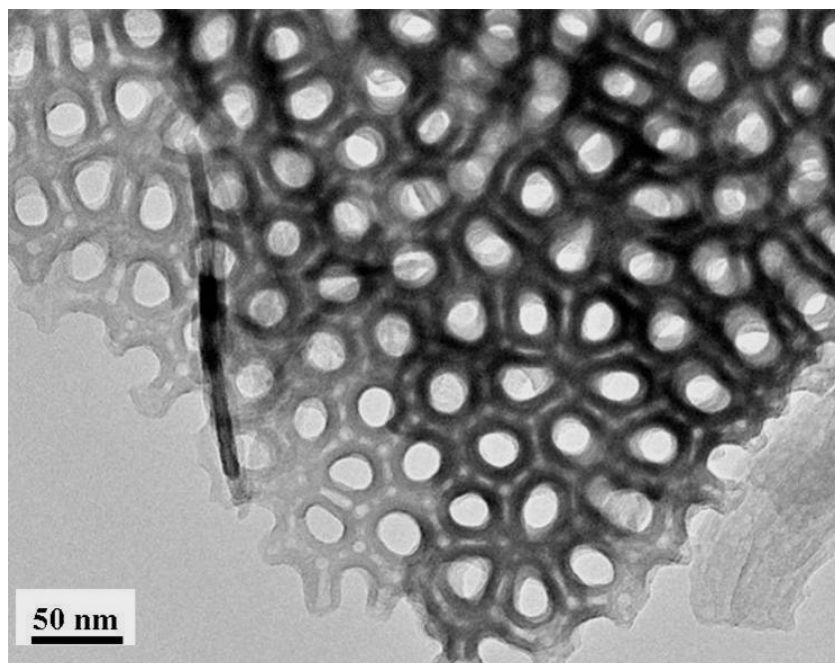


Fig. 5. Micrografía en MET de las películas de alúmina nanoporosa.

Utilizando el programa de cómputo AnalySIS se hicieron mediciones de micrografías MET, obteniendo el diámetro promedio de poro para los moldes sintetizados por anodización. Los diámetros internos de poros oscilaron entre 11 y 35 nm, los espesores de las paredes de la celda estuvieron alrededor de 14 nm para los más pequeños a 20 nm para los mayores. Las longitudes de las celdas fueron de 30 nm a 55 nm.

En la Figura 6 se presenta una micrografía a una mayor amplificación en la cual aparecen las medidas de los poros para una película nanoporosa sintetizada a 10 V y 5 %v en concentración del electrolito, se observa claramente los 7 poros rodeados por hexágonos y la manera de cómo conforman la estructura hexagonal que presentan las películas porosas de óxido de aluminio.

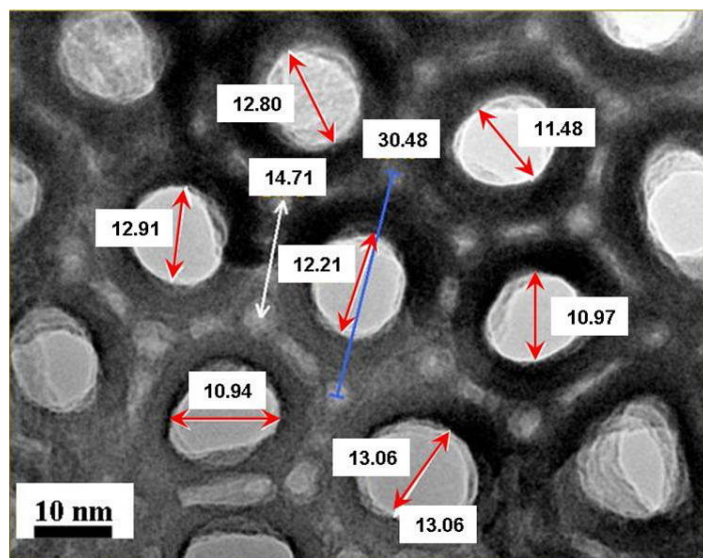


Fig.6. Micrografía en MET a mayor amplificación de una película de Al_2O_3 .

La Figura 7 es una imagen en MET a baja amplificación que muestra la sección transversal de las películas de alúmina. Se llegan a distinguir mediante diferencia del contraste los canales que se forman durante la síntesis de las películas, los segmentos menos contrastados representan las paredes de los canales del tubo (a), los más contrastados representan los huecos de los canales (b).

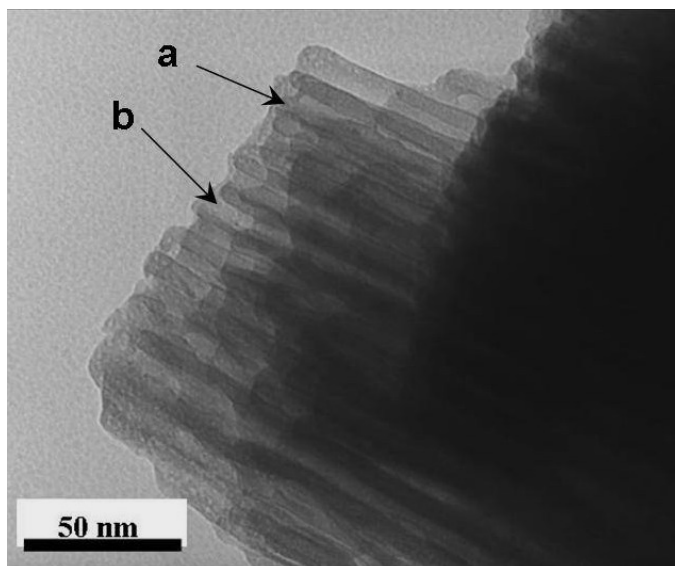


Fig.7 Imagen en MET de la sección transversal de las películas de alúmina.

Se puede observar que los canales de la alúmina tienden a ser circulares con pequeñas variaciones en los diámetros a todo lo largo de cada uno de los canales, fueron originadas por las oscilaciones de la fuente de voltaje. También se observa que los canales no se encuentran obstruidos, lo cual es útil para iniciar la síntesis de los nanotubos, debido a que esto significa una libre penetración del reactivo en el molde.

El análisis puntual elemental para los moldes de alúmina fue realizado por medio de MET con un espectrómetro EDS de Si(Li), después de obtener el espectro de rayos X se identificaron los picos característicos de la muestra. El análisis fue hecho a un voltaje de 200 KeV, en un tiempo de 54 segundos, con tiempo muerto de 10.58 y 800 cuentas. El espectro para los moldes se muestra en la Figura 8, se observan con claridad los elementos presentes cuyos picos característicos fueron aluminio y oxígeno (k_{α} 1.487 y k_{α} 0.523 KeV respectivamente), pero también los picos característicos del cobre (l_{α} 0.928 y k_{α} 8.04 KeV), este elemento se encuentra en la rejilla utilizada como soporte de la muestra por lo que no debe tomarse en cuenta al igual que el del azufre (k_{α} 2.307 KeV). El espectro es muy semejante al obtenido por MEB. Por medio de los datos del porcentaje en peso igualmente verificamos que Al con un wt% de ~48% y O con un wt% de ~52%, siendo el porcentaje casi exacto para el óxido de aluminio Al_2O_3 .

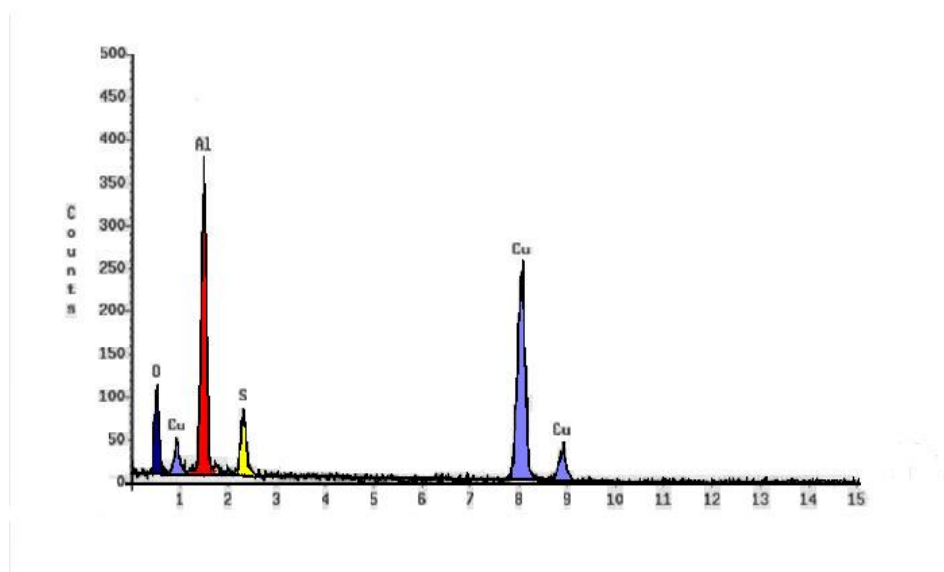


Fig. 8 Espectro de EDX para moldes de alúmina.

4.- Conclusiones

El trabajo proporciona el método de síntesis por anodizado electrolítico, demostrando que en las membranas de óxido de aluminio sintetizados mediante anodización electrolítica, al variar el voltaje y la concentración del electrolito, resultan diversas morfologías y diámetros de poro en los moldes, así pues, el tamaño de poro, el espesor de la película y su dureza son dependientes de la concentración de la solución electrolítica, del voltaje aplicado en la síntesis, la temperatura de trabajo y el tiempo en el cual se lleva a cabo la síntesis. Esto es, al aumentar la concentración del electrolito el tamaño de poro será más grande y al contrario se formarán películas duras con poros pequeños. A bajas temperaturas la lámina será gruesa compacta y dura. A un mayor voltaje hay mayor depósito y por lo tanto un espesor mayor pero si se aumenta más serán formadas películas sin poros o polvos. En cuanto al tiempo, a altas concentraciones y altos voltajes se necesita menor tiempo de deposición y viceversa

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto **CB-82798**, así como el proyecto **SIP 20100686**.

6.- Referencias

- [1] D. Arcon; A. Zorko, P. Cevc, A. Mrzel; M. Remskar; R. Dominko; M. Gaberscek; D. Mihailovic; *Physical Review*, B **67**, 125423, **2003**.
- [2] Introducción a la Química Electroanalítica, “Análisis instrumental”, Skoog-Leary <http://html.rincondelvago.com/electroanalitica.html>
- [3] H. Yoon, Choo Owen, F. Devereux, *J. Electrochemical Society*, 122, p. 1645 - 1654, **1975**.
- [4] F. Li, L. Zang, R.M. Metzger, *Chem. Mater*, 10, 2470. **1998**.
- [5] G. E. Thompson, R. C. Furneaux and G. C. Wood, *Corros. Sci.*, 18, 481, **1978**.
- [6] J. Diggle, T. Downie and C Goulding, *Chem Rev.*, 69, 365, **1969**.
- [7] K. N. Rai. And E. Ruckenstein, *J. Catal.*, 40, 117, **1975**.
- [8] Y. F. Chu and E. Ruckenstein, *J. Catal.*, 41, 384, **1976**.
- [9] G. Paolini, M. Masaero, F. Sacchi and M. Paganelli, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 32, **1965**.