



# UNIVERSITAT DE BARCELONA

## Funcionalització de superfícies d'alumini anoditzat

Marc Belenguer Rizo

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

Tesi Doctoral presentada per a optar al títol de Doctor, dins el programa de  
doctorat *Electroquímica. Ciència i Tecnologia*.

Departament de Química Física, Facultat de Química

# Funcionalització de superfícies d'alumini anoditzat

**Marc Belenguer Rizo**

Directors:

**Dr. Carlos M. Müller Jevenois**

Departament de Química Física

Universitat de Barcelona

**Dra. Maria Sarret Pons**

Departament de Química Física

Universitat de Barcelona

Novembre 2015



# INDEX

<b>1. Introducció i Objectius</b> .....	<b>3</b>
1.1 Mètodes de síntesi de plantilles.....	4
1.2 Capes anòdiques d'alúmina.....	7
1.3 Mètodes de síntesi de nanoestructures.....	11
1.4 Nanomaterials que es poden sintetitzar en plantilles.....	12
Níquel .....	14
Or i Cobalt.....	14
1.5 Objectius.....	15
1.6 Bibliografia.....	16
<b>2. Metodologia experimental</b> .....	<b>21</b>
2.1. Preparació de membranes d'alúmina porosa.....	21
Pretractament.....	21
Anoditzat.....	25
2.2. Condicionament de les plantilles d'alúmina .....	27
2.3. Electrodeposició de metalls .....	28
2.4. Tècniques de mesura .....	31
2.5. Bibliografia .....	34

<b>3. Anoditzat .....</b>	<b>37</b>
3.1 Burning.....	43
3.2 Bibliografia.....	49
<b>4. Optimització de les plantilles Al / Alúmina.....</b>	<b>53</b>
4.1. Reducció de la capa barrera mitjançant control de corrent.....	54
4.2. Efecte de la puresa dels substrat.....	67
4.3. Reducció de la capa barrera mitjançant control de voltatge.....	69
4.4. Obertura de la capa barrera.....	71
4.5. Bibliografia.....	81
<b>5. Síntesi de nanofils metàl·lics.....</b>	<b>85</b>
5.1. Nanofils de níquel.....	85
5.1.1. Caracterització dels nanofil .....	107
5.2. Nanofils d'or .....	112
5.3. Nanofils de cobalt.....	133
5.4. Bibliografia.....	135
<b>6. Conclusions.....</b>	<b>139</b>

# **CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS**

---



En els darrers anys, la nanotecnologia ha estat un camp de la ciència que ha mostrat una gran evolució, no només en l'àmbit teòric, sinó també en el desenvolupament de les seves aplicacions: s'ha potenciat la recerca de nous equipaments per l'anàlisi i control a escala nanomètrica i s'ha aprofundit en l'estudi de les aplicacions de nous materials i dispositius de dimensions a escala nanomètrica.

Així doncs podem definir la nanotecnologia com l'estudi, disseny, creació, síntesi, manipulació i aplicació de sistemes funcionals mitjançant el control de la matèria a nanoescala i l'aprofitament d'aquestes propietats. Aquesta idea es desenvolupa a partir de les propostes de Richard Feynman (Premi Nobel de Física l'any 1959), que va plantejar la fabricació de materials a partir del reordenament d'àtoms i molècules per tal d'obtenir millores en les propietats. [1-16]

Què tenen d'important aquestes nanoestructures? Doncs el fet de variar la naturalesa de les seves propietats fisicoquímiques. Aquest fenomen succeeix quan l'elevada relació superfície/volum i els efectes quàntics comencen a ser rellevants: el resultat és que a escala nanomètrica les propietats (com la resistivitat o la reactivitat...) varien respecte a les observades quan l'escala de treball és més gran [17]. Això obre un enorme ventall de possibilitats que s'ha anat traduint en millores per a la societat en aplicacions tals com la medicina, la biologia, la informàtica o la construcció...

D'aquesta manera, el departament d'estadística de la UNESCO determina que entre el sector privat i el públic en tot el món s'inverteixen en investigació



## INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS

---

entre 4.000 i 5.000 milions de dòlars/any. Així, juntament amb la biotecnologia i la infotecnologia són les 3 àrees on més s'inverteix en investigació.

Quan es volen sintetitzar les nanoestructures, la primera i important etapa a assolir és la selecció del mètode a emprar que, com és natural, dependrà del tipus de material i estructura que es vol obtenir. En aquesta tesis i atès que un dels objectius és la construcció de nanoelectrodes amb la incorporació de nanofils metàl·lics, la tècnica que millor s'adapta a aquest plantejament és la basada en la síntesi mitjançant l'ús de plantilles. Serà necessari, doncs, seleccionar quin tipus de matriu o plantilla/motlle serà l'adient per a obtenir les nanoestructures desitjades.

Un altre problema que s'ha analitzat ha estat l'efecte que s'observa en la formació de les capes d'alúmina en medi d'àcid sulfúric, dissortadament observat massa sovint en processos industrials. Així, quan s'apliquen unes condicions experimentals lleugerament forçades, s'observa la formació en les etapes inicials del procés d'un tipus de defecte, anomenat *burning*, que consisteix en un creixement localitzat petites estructures (*hillocks*) de capa porosa en punts concrets de la capa compacta inicial [18].

### **Mètodes de síntesi de plantilles**

Un dels mètodes emprats per a la síntesi de nanoestructures està basat en l'ús de motlles/plantilles, és a dir, en emprar un material base amb una estructura d'una alta porositat que permeti la fàcil obtenció de les nanoestructures al seu interior.

L'elecció del tipus de plantilla és un pas important, i dependrà molt de les característiques de les nanoestructures que es vulguin obtenir, ja que seran aquestes les que determinaran la morfologia del material a emprar. En general, es treballa amb quatre tipus de plantilles:

- *Membranes track-etch*. Moltes de les plantilles poroses polimèriques comercials estan fetes mitjançant el mètode track-etch. En aquest procés, els porus es formen per atac químic de la superfície prèviament marcada mitjançant bombardeig controlat de partícules. Aquests tipus de làmines tenen l'avantatge que tots els porus tenen el mateix diàmetre; com a inconvenient no tots són perpendiculars a la superfície, i això origina problemes ja que es produeix intersecció entre els porus (Figura 1.1).

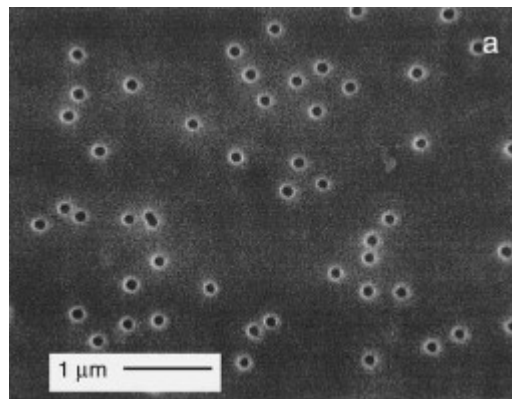


Figura 1.1 Imatge d'una membrana de track-etch, obtinguda al Technische Universität Darmstadt

- *Capas anòdiques d'òxid d'alumini (alúmina porosa)* [19-25]: les membranes d'alúmina obtingudes per anodització d'una làmina d'alumini tenen els porus perpendiculars a la superfície, evitant el

## INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS

problema que tenen les *track-etch*, i els seus diàmetres i formes són molt variats, depenent del medi i dels paràmetres experimentals aplicats. Com podem observar a la Figura 1.2, els porus estan distribuïts en unitats hexagonals, formant una estructura semblant a una rusc d'abelles, amb una porositat depenent del diàmetre de porus i de la distància interporus, definida segons l'equació següent:

$$\% \text{ Porositat} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{\text{diàmetre porus}}{\text{distància interporus}} \right)^2 100$$

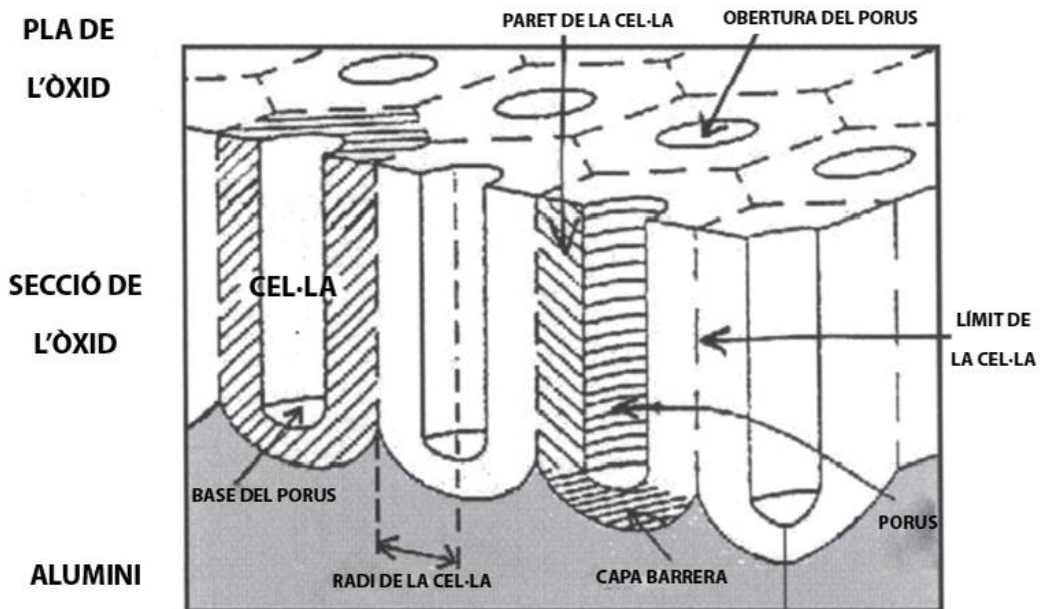
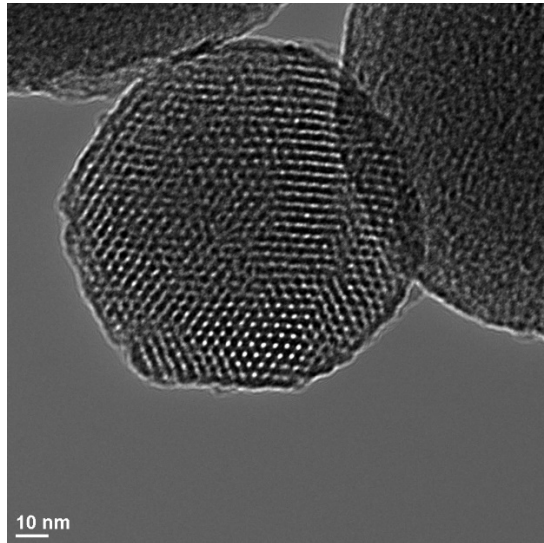


Figura 1.2. Esquema de l'estructura d'òxid d'alumini

- *Làmines de materials nanoporosos.* a part de l'alúmina, existeixen altres materials porosos tant naturals com sintètics que es poden emprar com a , com per exemple vidres amb preparació especial, zeolites, sílica mesoporosa...(Figura 1.3)



*Figura 1.3. Imatge de microscòpia electrònica de transmissió d'una partícula de sílice.  
(imatge cedida per grup del Dr. Victor Lin de la Universitat de Iowa)*

- *Nanoestructures com a plantilles*: un altre tipus de plantilla es pot aconseguir emprant nanoestructures, per exemple nanofils o nanotubs. Un exemple d'aquests tipus de plantilles són els nanotubs de carboni que han estat emprats com a plantilles per formar nanotubs de sílica i pentòxid de vanadi, entre d'altres.

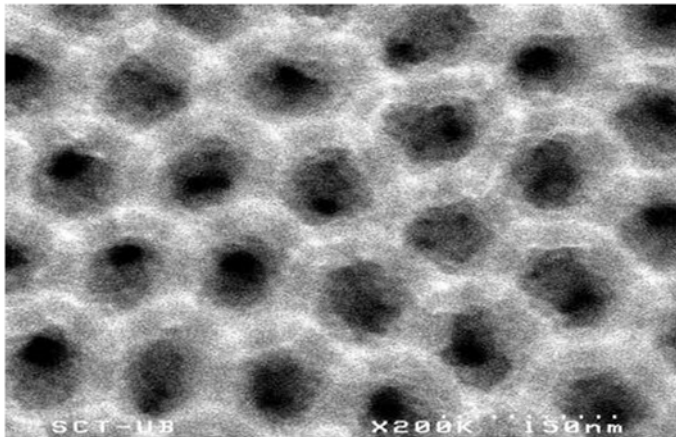
### **Capas anòdiques d'alúmina**

En el procés d'anoditzat (oxidació electroquímica controlada) d'un substrat d'alumini (o aliatge d'alumini), es generen capes d'alúmina de diferent estructura i espessor depenent del medi i de les condicions de treball aplicades. Quan en el procés s'utilitza un electròlit àcid agressiu (sulfúric,

## INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS

---

oxàlic, fosfòric, cròmic...), es genera una capa d'òxid amb una estructura en capes: una capa molt prima d'uns pocs nanòmetres d'alúmina compacta, anomenada capa barrera, en contacte directe amb l'alumini i una capa superior d'alúmina porosa en forma de rusc d'abelles, amb cel·les de forma hexagonal i un porus central que recorre tota la capa perpendicularment a la superfície (Figura 1.4). La geometria, mida de la cel·la i diàmetre del porus, i el espessor de la capa, es poden modular controlant les condicions del procés d'anoditzat.



*Figura 1.4. Imatge on-top de la capa d'alúmina porosa després d'un doble anoditzat en una solució d'àcid oxàlic de 200x (45 V 60 min)*

Les solucions més utilitzades en la preparació de membranes anòdiques poroses són d'àcid oxàlic, sulfúric i fosfòric [26-31]. Aquestes solucions permeten obtenir capes d'alúmina amb diferents paràmetres geomètrics, que es poden modular en funció de les característiques de les nanoestructures que es vulguin sintetitzar posteriorment. Existeix una ampla varietat de medis

per fabricar els anoditzats, i avui dia encara es segueix investigant per aconseguir cel·les amb un rang de dimensions més ample. En la següent taula es recullen alguns d'aquests medis juntament amb els paràmetres respectius:

Bany	Voltatge/V	Diàmetre de porus / nm	Diàmetre de cel·la / nm	Densitat Porus/ porus-cm <sup>-2</sup>
Sulfúric	19-25	18-40	50-60	3*10 <sup>10</sup> -5*10 <sup>10</sup>
Oxàlic	40-50	40-85	100-120	8*10 <sup>9</sup> -1*10 <sup>10</sup>
Fosfòric	160-195	200-400	400-500	5*10 <sup>8</sup> -7*10 <sup>8</sup>
Malònic	110-150		200-300	1*10 <sup>9</sup> -3*10 <sup>9</sup>
Tartàric	195		500	5*10 <sup>8</sup>

## El procés d'anoditzat de l'alumini

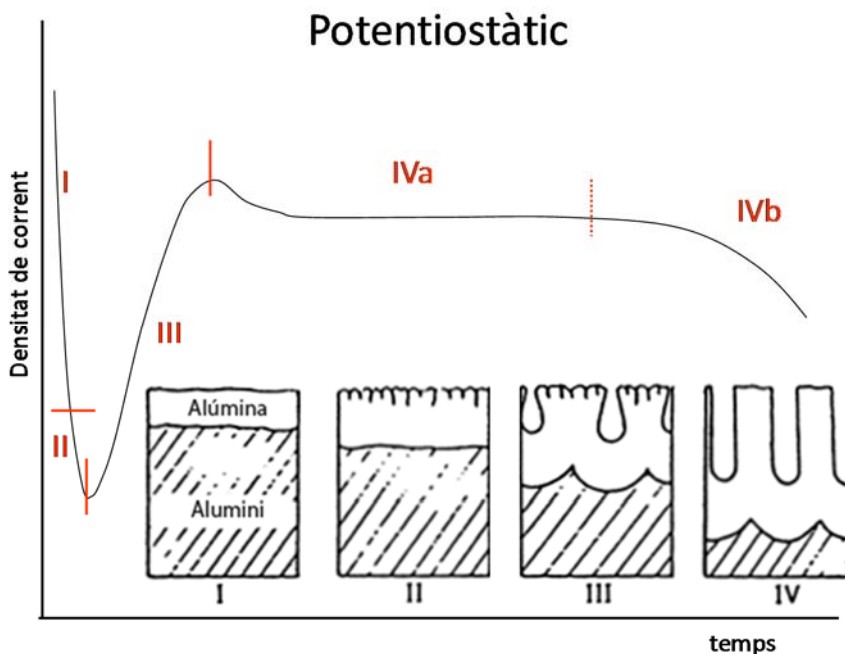


Figura 1.5. Diagrama del procés d'anoditzat

## INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS

---

El mecanisme de formació de la capa anòdica és molt complex. En la figura 1.5 es mostra la resposta electroquímica del corrent amb el temps d'un procés d'anoditzat fet a potencial constant. En la mateixa figura es presenten també de forma esquemàtica les diferents etapes del procés: la formació de la capa compacta inicial i la ruptura d'aquesta, que dóna lloc al creixement dels porus i formació de la capa porosa. En aquest procés, la resistència de la capa compacta (**capa barrera**) situada a la base dels porus en contacte amb la superfície del alumini és el paràmetre que controla el transport dels materials (ions oxigen i alumini) i, en conseqüència, el creixement de la capa porosa d'òxid [31,32].

Aquest tipus d'estructures poroses es poden emprar com a plantilles/motlles per a l'obtenció electroquímica de nanofils de metalls utilitzant dues vies diferents: 1.- Dissolent l'alumini i obtenint una membrana d'alúmina porosa o, 2.- Emprar directament el sistema alumini/alúmina. Si en el primer cas l'ús de la membrana passa pel recobriment d'una cara amb una capa de metall (Au o Pt) per aconseguir una estructura conductora, en el segon cas s'ha de fer una actuació sobre la capa barrera per disminuir dràsticament la seva resistència elèctrica.

Com a avantatge de l'ús de les plantilles/motlles d'alúmina porosa, trobem la seva homogeneïtat de cel·les i porus, juntament amb la seva autoordenació, aconseguible amb les tècniques de doble anoditzat (formació de una capa d'anoditzat, seguit de un decapat de la capa i posterior formació de la capa anòdica definitiva) [27,28,33], les quals permeten una millor ordenació de l'estructura porosa de l'alúmina a un cost relativament baix i eficient.

### **Mètodes de síntesi de nanoestructures**

Hi ha una gran varietat de tècniques, tant físiques com químiques, que permeten sintetitzar nanoestructures a l'interior d'aquestes plantilles d'alúmina. Les més habituals són:

- Electroless: És un procés químic en el que un agent reductor actua de forma controlada sobre l'ió metàl·lic per convertir-lo a metall, dipositant-lo homogèniament sobre les parets del tub/porus. Aquesta tècnica té l'avantatge que no necessita una matriu conductora per obtenir els nanofils o nanotubs i, atès que el dipòsit té preferència per començar a créixer a les parets dels porus, és molt útil per a obtenir nanotubs. El seu desavantatge és que té poc control del creixement dels nanofils/nanotubs.

- Electrodeposició: aquesta tècnica consisteix en la formació electroquímica del material a l'interior dels porus d'una matriu, utilitzant aquesta com a càtode en un sistema electroquímic. Aquesta tècnica s'utilitza generalment amb plantilles d'alúmina o *track-etch* conductores. Permet el control de la llargada dels nanofils tenint cura de la quantitat de corrent que circula pel sistema. A part de generar nanofils, és possible obtenir nanotubs mitjançant una funcionalització de les parets dels porus per afavorir el creixement localitzat de la nova estructura.

- Polimerització química: és la tècnica utilitzada per a sintetitzar nanofils o nanotubs polimèrics, tant conductors com aïllants, o amb d'altres propietats físiques. La tècnica consisteix bàsicament en submergir la plantilla amb l'agent iniciador en una solució de monòmer. Amb aquesta tècnica s'arriba,



## INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS

---

normalment, a la formació de nanotubs. El seu diàmetre depèn del temps d'exposició al bany.

- Deposició sol-gel: consisteix en una hidròlisi d'un precursor per a obtenir una suspensió col·loïdal que, en agregar-se, forma un gel dins dels porus; el procés finalitza amb un tractament tèrmic per a obtenir l'estructura desitjada. Una de les principals aplicacions d'aquesta tècnica és l'obtenció de nanofils o nanotubs d'òxids, generalment semiconductors.

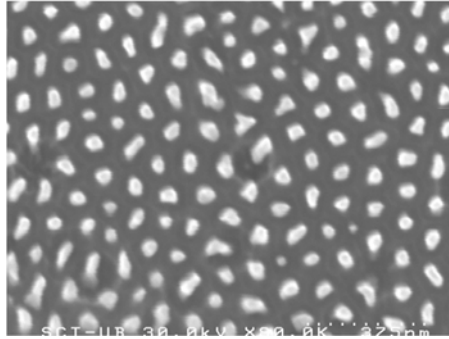
- Chemical o Physical Vapor Deposition (CVD-PVD): tècniques cada cop més emprades en la indústria per la fabricació de pel·lícules primes i sòlides. Són tècniques basades en la formació de recobriments sobre una superfície en una càmera de ultra alt buit (UHV) on s'ha introduït el material a dipositar en fase gas, ja sigui mitjançant la introducció paral·lela d'un precursor químic (CVD) o per simple solidificació del producte (PVD). Aquesta té el gran avantatge que genera uns dipòsits molt ràpids però, per contra, aquesta rapidesa pot provocar l'obtenció dels porus abans que s'omplin.

### **Nanomaterials que es poden sintetitzar en plantilles**

Els materials utilitzats en la síntesi de nanofils o nanotubs són molt variats, segons l'aplicació desitjada, requerint diferents tipus de plantilles. Es poden obtenir diferents materials i estructures [18-24]:

- *Materials polimèrics.* Se solen emprar en forma de nanofils com a conductors o per les seves propietats òptiques. La seva longitud està determinada pel temps de reacció en el cas d'una síntesi polimèrica o per la càrrega elèctrica en una d'electroquímica.

- *Materials metàl·lics.* L'obtenció de nanoestructures de metall sol estar motivada per la variació de les seves propietats macroscòpiques en assolir l'escala nanomètrica; uns exemples serien el color i la resistència elèctrica. Aquests tipus de materials es sintetitzen mitjançant CVD, electroquímicament o mitjançant un procés *electroless*.
- *Carboni.* La fabricació de nanotubs de carboni mitjançant CVD permet l'obtenció d'uns nanotubs monodispersos i auto-orientats, que els donen unes propietats elèctriques característiques molt útils en semiconductors. Com ja s'ha esmentat, també es poden emprar com a plantilla per a la síntesi d'altres nanomaterials.
- *Altres materials.* Emprant diferents tipus d'estratègies químiques es poden assolir una gran varietat de materials que permeten l'alternació de compostos en estructures de nanofils o nanotubs, amb l'objectiu de conferir diferents propietats en diferents sectors del nanofil, donant així dispositius multifuncionals.
- *Multinanoelèctrodes*  
Una de les aplicacions dels sistemes Al/alúmina + nanofils és la fabricació de multinanoelèctrodes, tot aprofitant l'enorme densitat de "superfícies actives" de dimensions nanomètriques (de l'ordre de  $10^{14}$  porus  $m^{-2}$  de 10 a 500 nm de secció) distribuïdes en la superfície del dispositiu (Figura 1.6).



*Figura 1.6. Imatge FE-SEM de la superfície (on top) de la capa porosa un cop dipositats els nanofils de Ni*

En aquesta tesi s'ha treballat bàsicament amb els metalls següents:

### **Níquel**

Els nanofils preparats en aquest estudi són majoritàriament de níquel. S'ha triat aquest material com a base degut a que el seu procés d'electrodeposició és més senzill, amb un elevat poder de penetració (els ions de níquel han d'arribar al fons dels porus per dipositar-se) i fàcilment controlable. A més, la seva elevada resistència a la corrosió alcalina és molt útil per alliberar, quan és necessari, els nanofils de níquel de l'alúmina amb un atac bàsic.

### **Or i cobalt**

En una segona part de l'estudi s'ha intentat obtenir nanofils d'or i cobalt atenent al seu interès tecnològic. Els nanofils d'or s'utilitzen en sensors moleculars gràcies a la facilitat que té l'or de combinar-se amb diferents proteïnes degut a la seva afinitat pel sofre. Per la seva part, els nanofils de cobalt en una membrana d'alúmina poden ser útils en sistemes d'emmagatzematge de dades, aprofitant la capacitat de control de la

geometria (longitud, diàmetre, distància entre fils), que podria permetre una optimització de prestacions.

### **Objectius**

Els objectius que es plantegen en aquest treball són:

- Optimització de l'estructura de les plantilles d'alúmina obtingudes en processos de doble anoditzat.
- Obtenció electroquímica de nanoestructures 1D metàl·liques als porus de les plantilles Al/alúmina.

### Bibliografia

- [1] J. Venugopal, M.P. Prabhakaran, S. Low, A.T. Choon, Y.Z. Zhang, G. Deepika , S. Ramakrishna, *Curr. Pharm. Des.* **14** (2008) 2184
- [2] J.W. Choi, B.K. Oh, Y.K. Kim , J. Min, *J. Microbiol. Biotechnol.* **17** (2007) 5
- [3] E. Angeli, R. Buzio, G. Firpo, R. Magrassi, V. Mussi, L. Repetto , U. Valbusa, *Tumori* **94** (2008) 206
- [4] K. Roncone, *JOM* **56** (2004) 31
- [5] A. Gaur , A.L. Bhatia, *Asian J. Exp. Sci.* **22** (2008) 51
- [6] S.N. Shtykov , T.Y. Rusanova, *Russ. J. Gen. Chem.* **78** (2008) 2521
- [7] R. Wechsung, *Adv. Sci. Technol. (Stafa-Zuerich, Switz.)* **57** (2008) 50
- [8] S.M. Sonal, V. Prabhakaran, T.P. Aneesh , M. Sabitha, *Internet J. Nanotechnol.* **2** (2008)
- [9] M.K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, S.C. Negi, S.R. Vadera , N. Kumar, *Def. Sci. J.* **58** (2008) 636
- [10] C. Joachim, *Nat. Mater.* **4** (2005) 107
- [11] D. Marcato Priscyla , N. Duran, *J Nanosci Nanotechnol* **8** (2008) 2216
- [12] M. Ebbesen , T.G. Jensen, *J. Biomed. Biotechnol.* (2006)
- [13] L. Wang Kang, *J Nanosci Nanotechnol* **2** (2002) 235
- [14] H.S.P. Wong, *Int. J. High Speed Electron. Syst.* **16** (2006) 83
- [15] Y. Jin, *Pharm. Manuf. Handb.* (2008) 1249

- [16] K. Riehemann, S.W. Schneider, T.A. Luger, B. Godin, M. Ferrari , H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 872
- [17] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 583
- [18] P.G. Sheasby , R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*, 2001
- [19] Hernández-Vélez, M., *Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview*. Thin Solid Films, **495** (2006) 51
- [20] Hulteen, J.C. and C.R. Martin, *A general template-based method for the preparation of nanomaterials*. Journal of Materials Chemistry, **7** (1997) 1075
- [21] Huczko, A., *Template-based synthesis of nanomaterials*. Applied Physics A, **70** (2000) 365
- [22] J. Weber, R. Singhal, S. Zekri , A. Kumar, *Int. Mater. Rev.* **53** (2008) 235
- [23] S. Inoue, S.-Z. Chu, K. Wada, D. Li , H. Haneda, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4** (2003) 269
- [24] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue , S. Todoroki, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3147
- [25] C.Y. Han, Z.L. Xiao, H.H. Wang, G.A. Willing, U. Geiser, U. Welp, W.K. Kwok, S.D. Bader , G.W. Crabtree, *Plat. Surf. Finish.* **91** (2004) 40
- [26] S.-K. Hwang, S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang, O.-J. Lee , K.-H. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* **19** (2002) 467
- [27] A.P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch , U. Gosele, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6023

## INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS

---

- [28] A.P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch , U. Gosele, *Papers from the 45th Nat. Symp. Am. Vac. Soc.*, vol. **17**, AVS, Baltimore, Maryland (USA), 1999, p. 1428.
- [29] R.H. Dahm, R.J. Latham, B. Unal, D.R. Gabe , M. Ward, *T. I. Met. Finish.* **81** (2003) 159
- [30] G.E. Thompson, *Thin Solid Films* **297** (1997) 192
- [31] F. Li, L. Zhang , R.M. Metzger, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2470
- [32] G. Paternarakis , H.S. Karayannis, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2647
- [33] G.D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs , J.P. Celis, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) D97

## **CAPÍTOL 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**





## 1.- Preparació de membranes d'alúmina porosa

Per tal d'obtenir les nanoestructures de mides desitjades, és molt important la preparació de la plantilla on s'obtindran. La metodologia d'obtenció d'aquestes plantilles és un procés delicat i optimitzat segons el material (tipus d'alumini) de partida.

En aquest treball s'han emprat substrats d'alumini pur del 99,99% i aliatges d'alumini de diferent qualitat amb la composició recollida a la taula [1-3]:

<b>Aliatge</b>	<b>AA 1050</b>	<b>AA 1057</b>	<b>AA 1080</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	-	0,005 %	-
<b>As</b>	-	0,0002 %	-
<b>Cu</b>	0,05 %	0,005 %	0,03 %
<b>Fe</b>	0,40 %	0,05 %	0,15 %
<b>Mn</b>	0,05 %	0,002%	0,02 %
<b>Si</b>	0,25 %	0,02 %	0,15 %
<b>Zn</b>	0,05%	0,005 %	0,03 %
<b>Mg</b>	0,05 %	-	0,02 %

*Taula 2.1. Composició dels diferents substats d'alumini emprats en aquest treball*

### ***Pretractament***

Degut a què les làmines d'alumini són tractades mecànicament amb maquinària industrial, presenten un alt índex d'impureses, com ara la presència de substàncies orgàniques, i una elevada rugositat. Per aquest motiu i amb la intenció d'obtenir unes plantilles adients, aquestes làmines d'alumini s'han sotmès a un pretractament per tal d'eliminar qualsevol contaminant que

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

presentin i disminuir dràsticament la rugositat superficial. Aquest pretractament consta de diferents etapes:

### *Desgreix alcalí*

El primer pas és eliminar el greix provinent del mecanitzat/manipulació. Així per eliminar aquest contaminant, es submergeix la làmina d'alumini durant 3 minuts en una solució alcalina d'un tensioactiu industrial METEX T5-40A 50 g/L, amb agitació magnètica a una temperatura de treball de 55 °C, i es fa una posterior esbandida amb abundant aigua desionitzada.

### *Decapat alcalí*

L'objectiu d'aquest pas és treure les restes de qualsevol metall i òxid d'alumini presents a la superfície. La làmina es submergeix durant 2 minuts en d'una solució d'hidròxid de sodi (50 g/L de NaOH qualitat PRS) que conté 30 g/L de gluconat de sodi (qualitat PRS), que actua com a complexant per evitar l'acumulació dels ions  $Al^{+3}$  a la solució. Aquest bany està agitat magnèticament a una temperatura de 55 °C. Posteriorment es neteja la peça inicialment amb aigua desionitzada i seguidament amb aigua milli-Q.



*Figura 2.1. Sistema pera a pretractament de l'alumini. Esquerra: desgreix, centre: decapat i dreta: desmutting*

### *Desmutting*

De resultes de la etapa anterior, sobre la superfície roman una resta d'òxids que formen un llot que cal eliminar. Per fer-ho fem una solució d'àcid nítric ( $\text{HNO}_3$ , qualitat PA 65%) al 30%, agitada magnèticament a temperatura ambient, on es submergeix la làmina durant 2 minuts i, tot seguit, s'esbandeix amb abundant aigua milli-Q i s'asseca amb aire.

### *Electropolit [5]*

Un cop finalitzat el pretractament i per tal d'obtenir una plantilla uniforme, és necessari minimitzar el màxim possible la rugositat superficial de la làmina. Per fer-ho utilitzem la tècnica d'electropolit, això és, una oxidació controlada de la superfície per minimitzar les protuberàncies.

Per dur a terme aquest pas, s'introdueix la làmina en un sistema electroquímic de dos elèctrodes (contraelèctrodes de grafit) amb una solució d'àcid sulfúric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , qualitat PA 95-98%), àcid fosfòric ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , qualitat PA 85%) en quantitat 40:60, i sulfat d'alumini ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , qualitat PA) 0,65% a  $77^\circ\text{C}$ . La solució s'agita vigorosament per aire i s'aplica un voltatge de 19-22V durant 10 minuts.



*Figura 2.2. Cel·la emprada al procés d'electropolit*

### *Decapat àcid*

Un cop finalitzat l'electropolit, la làmina presenta una baixa rugositat però manté una capa d'òxid d'alumini que cal eliminar. Per fer-ho, la peça es submergeix en una solució d'àcid fosfòric ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , qualitat PA 85%) i d'òxid de crom(VI) ( $\text{CrO}_3$ , qualitat PA), a proporcions 3,5% v/v i 2% p/p, a 55 °C agitada magnèticament durant 10 minuts. Posteriorment es renta la peça amb abundant aigua milli-Q.



*Figura 2.3. Cel·la del bany de decapat àcid*

### **Anoditzat**

Un cop es disposa d'una làmina d'alumini amb una superfície amb les característiques adients, procedim a anoditzar [6]. Aquesta etapa consisteix a aplicar una intensitat de corrent o voltatge amb l'objectiu d'oxidar de manera controlada l'alumini. Per fer això utilitzem una cel·la electrolítica que conté àcid oxàlic o sulfúric (depenent de l'experiment), emprant com a càtode un cilindre de plom i amb un sistema d'agitació per aire. El temps d'anoditzat depèn del gruix desitjat de la plantilla; així, emprant àcid oxàlic, en 30 minuts a un voltatge de 45 V s'obté un gruix d'uns 6  $\mu\text{m}$ , mentre que un anoditzat de 60 minuts al mateix voltatge s'obté un gruix de 12  $\mu\text{m}$ . El seguiment del procés es fa emprant un multímetre HP34401A amb un programa fet amb LabView.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

Per tal de millorar les geometria de la plantilla d'alúmina obtinguda en el procés, es pot optar per fer un doble anoditzat. Per dur a terme aquesta tècnica, primer cal retirar la capa d'alúmina formada en l'anoditzat inicial submergint la peça en una solució de decapat àcid durant uns 25 minuts, tornant-la a anoditzar en les mateixes o diferents condicions després de netejar-la amb abundant aigua milli-Q.



Figura 2.4. Cel·la per anoditzar en un bany d'àcid oxàlic

### *Banys d'anoditzat*

#### *Àcid Sulfúric*

Per l'estudi del procés d'aparició de *burning* sobre la superfície de l'alumini, s'ha treballat amb un electròlit d'àcid sulfúric per obtenir una capa d'òxid més tova. El bany d'anoditzat de sulfúric és una solució 1,2 M d'àcid sulfúric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%) en aigua milli-Q. En general amb aquest bany s'ha treballat a  $0^\circ\text{C}$ , agitat mitjançant bombolleig d'aire i emprant un càtode de plom. S'ha emprat una

font d'alimentació GRELCO GE2501DVG que permet aplicar el rang d'intensitats de corrent necessari.

### *Àcid Oxàlic*

Per a l'obtenció de les plantilles d'alúmina porosa per la fabricació de nanoestructures, en aquest estudi s'han emprat banys d'àcid oxàlic. Aquest bany permet obtenir un capes d'òxid de duresa mitjana. El bany és una solució de 0,3 M d'àcid oxàlic ( $H_2C_2O_4$ , qualitat PA) que cal envellir lleugerament amb ions  $Al^{3+}$  per tal de millorar el seu rendiment. Aquest envelliment s'aconsegueix anoditzant un parell de peces de prova abans d'utilitzar les làmines d'estudi. Aquest bany està agitat per aire i es treballa amb un càtode de plom a una temperatura de  $20\ ^\circ C$ , emprant una font d'alimentació GRELCO GE2501DVG com a font de potencial o corrent.

## **2.- Condicionament de les plantilles d'alúmina**

Un cop s'ha preparat la plantilla d'alúmina, cal modificar-la per poder-la emprar com elèctrode en el procés d'obtenció electroquímica de nanoestructures metàl·liques. Per fer això cal procedir a tractar la làmina anoditzada per reduir la seva resistència elèctrica.

### *Procés BLT (Barrier Layer Thinner) [7-8]*

La peça es sotmet a una diferència de voltatge o densitat de corrent que es fa disminuir en funció del temps, dins d'una cel·la electrolítica d'àcid oxàlic 0,3 M a  $5\ ^\circ C$  semblant a la utilitzada en el procés d'anoditzat. En aquesta cel·la



s'utilitza també com a contraelèctrode un cilindre de plom i la solució es sotmet a agitació per aire. Encara que inicialment es va utilitzar un equip PAR273 amb un divisor de voltatge, bàsicament s'ha fet servir una font d'alimentació Delta Elektronika ES075-2 i un multímetre HP34401A, que permeten aplicar una funció continua de corrent o potencial i fer un seguiment dels paràmetres elèctrics mitjançant un programa dissenyat sobre LabView. El resultat d'un procés d'aquestes característiques és l'aprimament i des-estructuració de la capa barrera – formació de ramificacions al fons del porus – amb una mesurable reducció de la resistivitat de la capa d'alúmina.

### *Procés OBL (Open Barrier Layer)*

Una tècnica per resoldre el problema de des-estructuració que presenta la BLT, és l'ús dels anomenats processos de OBL, en els que es genera un augment local de pH al fons dels porus per reducció dels protons mitjançant l'aplicació d'un voltatge en una solució de KCl 0,5 M a 5 °C, emprant un càtode de grafit; després del tractament es neteja la làmina anoditzada en aigua milli-Q.

### **3.- Electrodeposició de metalls**

Un cop preparada i posada a punt la plantilla/motllo d'alúmina amb la geometria desitjada (longitud i diàmetre dels porus), s'han obtingut nanoestructures de diferents metalls, modificant l'electrolit i les condicions experimentals. En tots els casos, per a l'obtenció electroquímica dels dipòsits

metàl·lics s'ha utilitzat una cel·la de tres elèctrodes amb un elèctrode de referència Ag/AgCl/1M NaCl i un potenciostat/galvanostat BioLogic VSP. S'aplica un desoxigenat previ a cada experiment mitjançant un corrent d'argó.

- Obtenció de nanofils de níquel [9], [10]

L'obtenció de nanofils de níquel s'ha fet en una solució del tipus Watts, això és, una solució de 300 g/L de NiSO<sub>4</sub> i 45 g/L de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 40 g/L NiCl<sub>2</sub> en aigua milli-Q. La solució s'agita magnèticament (s'han fet proves sense agitació i amb agitació amb argó amb pitjors resultats), i es treballa a temperatura ambient amb un enreixat cilíndric de Ti/Ir/IrO<sub>x</sub> com a contraelèctrode (Figura 2.5).



*Figura 2.5. Cel·la emprada per a l'obtenció de nanofils de Ni o Co amb un bany Watts*

- Obtenció de nanofils de cobalt

Per obtenir els nanofils de cobalt s'ha emprat una solució de 300 g/L de CoSO<sub>4</sub>, 45 g/L de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 40 g/L CoCl<sub>2</sub> en aigua milli-Q, agitada magnèticament

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

i a temperatura ambient, amb un enreixat cilíndric de Ti/Ir/IrO<sub>x</sub> com a contraelèctrode.

- Obtenció de nanofils d'or

En la obtenció de nanofils d'or s'ha treballat a 60°C i pH=7 emprant com electròlit una solució, desoxigenada prèviament i agitada magnèticament, de 50 g/L de KAu(CN)<sub>2</sub> i 70 g/L de citrat de potassi, (Figura 2.6). com contraelèctrode s'ha emprat un fil de Pt.



*Figura 2.6. Cel·la emprada per a l'obtenció de nanofils d'or*

### 4.- Tècniques de mesura

El control de les característiques i estructura dels diferents materials obtinguts al llarg de l'estudi (làmines d'alumini base, plantilles d'alúmina i nanestructures 1D) s'ha efectuat mitjançant l'ús d'un conjunt de tècniques disponibles al laboratori i al Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB).

#### \* Anàlisi del gruix de la capa d'alúmina

L'anàlisi del gruix de les plantilles s'ha fet mitjançant un equip DUALSCOPE® MP0R i DUALSCOPE® FMP100 de FISCHER INSTRUMENTS que, mitjançant corrents d'Eddy permeten fer la mesura de capes de materials no conductors.

#### \* Estudi de la morfologia de les estructures creades

Per tal d'analitzar la morfologia de les capes obtingudes, s'han emprat principalment les diferents microscòpies disponibles:

- Microscòpia òptica: Les imatges obtingudes en un microscopi metal·logràfic s'han emprat, sobre tot, en el control de la quantitat dipositada i la homogeneïtat del creixement en els porus de les diferents nanofilis de metall. S'han obtingut imatges de la superfície i de diferents seccions després de fer la preparació metal·logràfica corresponent.

- Microscòpia electrònica: L'ús de aquestes tècniques es fa imprescindible per observar l'estructura de la capa porosa i dels nanofilis obtinguts.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

Microscopi de rastreig: Per obtenir una morfologia precisa de la superfície, s'ha utilitzat un microscopi electrònic de rastreig amb emissió de camp Hitachi H-4100FE. Atès que les mostres estudiades contenen alumina, que és un aïllant elèctric, és imprescindible realitzar un recobriment molt prim (amb C o Au – per sputtering). En aquest estudi s'han aplicat un màxim de dos o tres flaixos de carboni, és a dir, descarregues elèctriques sobre una barra de grafit situada a prop de la mostra que es vol observar, que generen un despreniment lleu de material que es diposita sobre la mostra.

Microscopi de transmissió: Per obtenir imatges amb més resolució, s'ha emprat el microscopi electrònic de transmissió JEOL JEM 2010F. Un dels inconvenients d'aquest tipus de microscopi consisteix en que les mostres han de ser transparents electrònicament. Per tal d'obtenir aquestes mostres, s'ha fet un polit fins a una micra mitjançant una sèrie de discs de polida, introduint-les tot seguit al canó d'aprimament iònic fins a obtenir gruixos d'uns pocs nanòmetres.

- Microscòpia de forces atòmiques: S'ha utilitzat un AFM MFP-3D de Asylum Research amb una punta Nanosensor de alta amplitud per evitar el desgast de la punta per la fricció sobre l'alumina.

\* Anàlisi de la composició.

Fluorescència de raigs X: Tècnica que permet l'obtenció d'una manera molt ràpida i no destructiva una anàlisi semiquantativa de la composició de la mostra en estudi. Per a l'obtenció dels espectres s'utilitza l'equip FISCHERSCOPE® X-

RAY XDAL-FD. En cada cas es fa un mínim de 5 mesures i es calcula la mitjana dels valors obtinguts.

Espectroscòpia de raigs X per energia dispersada (EDAX/EDS): És una tècnica acoblada a l'equip de microscòpia electrònica per anàlisi puntual o zonal. L'equip emprat per a l'obtenció dels espectres, és un canó d'anàlisi INCA muntat en el microscopi de rastreig Leica S360.

Microanàlisi de raig X amb sonda d'electrons (EPMA) per espectrometria de raig X dispersiva en longitud d'ona (WDS) i/o energia (EDS) Cameca SX50.

### Bibliografia

- [1] N. Birbilis , R.G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) B140
- [2] S.M. Moon, M. Sakairi, H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) B399
- [3] P.G. Sheasby, R. Pinner. *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*, (2001)
- [4] A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 2825
- [5] S. Van Gils, *Surface and Interface Analysis*, **35** (2003) 121
- [6] J.M Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 6352
- [7] Y.S. Kim, S.I. Pyun, S.M. Moon , J.D. Kim, *Corros. Sci.* **38** (1996) 329
- [8] X. Zhao et al., *Journal of The Electrochemical Society.* **154** (2007) C553
- [9] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li , U. Gösele, *Adv. Mater.* **12** (2000) 582
- [10] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister , U. Gosele, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 3243

## **CAPÍTOL 3. ANODITZAT**

---

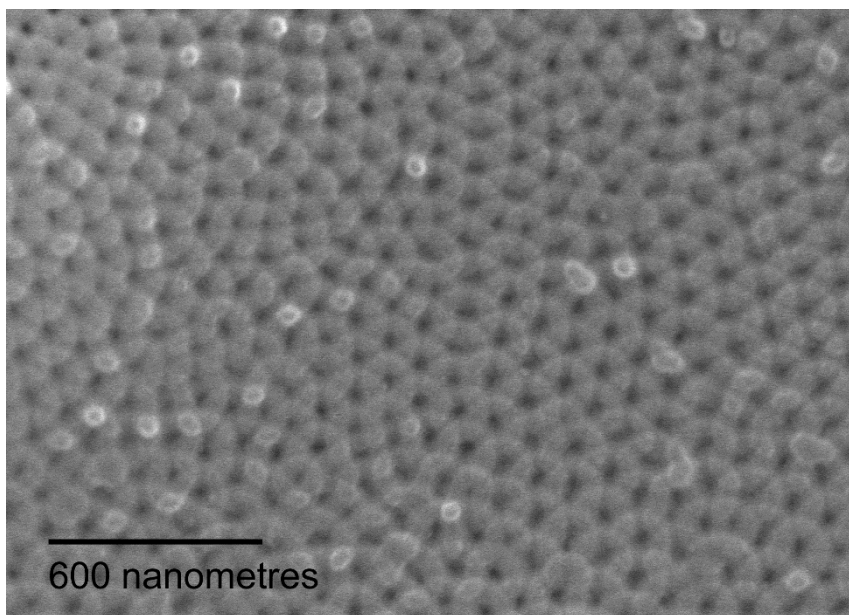




Tot i que en aquest treball la major part dels estudis es centren en la optimització de la plantilla de Al/alúmina i en la síntesi de nanofil·ls de metalls, per dur-lo a terme cal controlar acuradament els paràmetres geomètriques de l'estructura porosa de la plantilla per poder sintetitzar nanofil·ls amb les dimensions desitjades.

Però, quins són els paràmetres de la plantilla que ens interessen i que els controla? Els paràmetres que més ens interessen són les dimensions, ordre i densitat de les cel·les hexagonals, el diàmetre dels porus i el gruix de la capa.

En el cas d'anoditzats fets controlant el voltatge, és aquest paràmetre i el medi de treball (electròlit) qui controlen la mida i la densitat de cel·les, tot seguint un model d'empaquetament hexagonal [1-5]. Així, els paràmetres que s'obtenen en medi oxàlic (creixement lineal entre els voltatges 35 i 55V de  $2,6 - 9,75 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ ) són diferents que els obtinguts en medi sulfúric, amb diàmetres de cel·la i porus més grans.



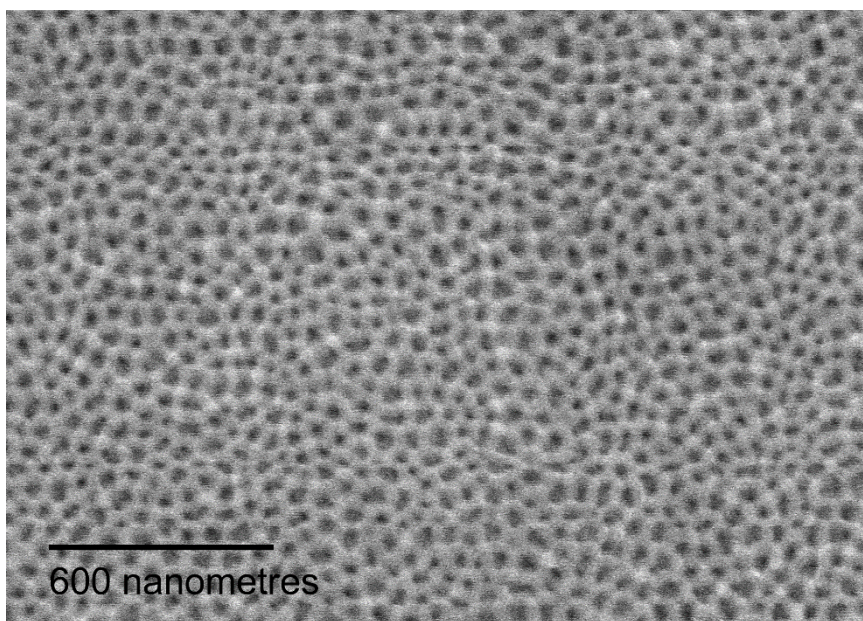
*Figura 3.1. Imatge de FESEM d'una superfície d'un anoditzat en oxàlic obtinguda a 45V*

## ANODITZATS

---

Tal i com es mostra en la Figura 3.1, anoditzant alumini AA1050 a 45V en una solució d'àcid oxàlic, la mida de cel·les es aproximadament d'uns 120 nm, mentre que la mida de porus es propera 40 nm. Fent una estimació estadística s'obté una densitat de cel·les al voltant  $8 \cdot 10^9$  porus-cm<sup>-2</sup>.

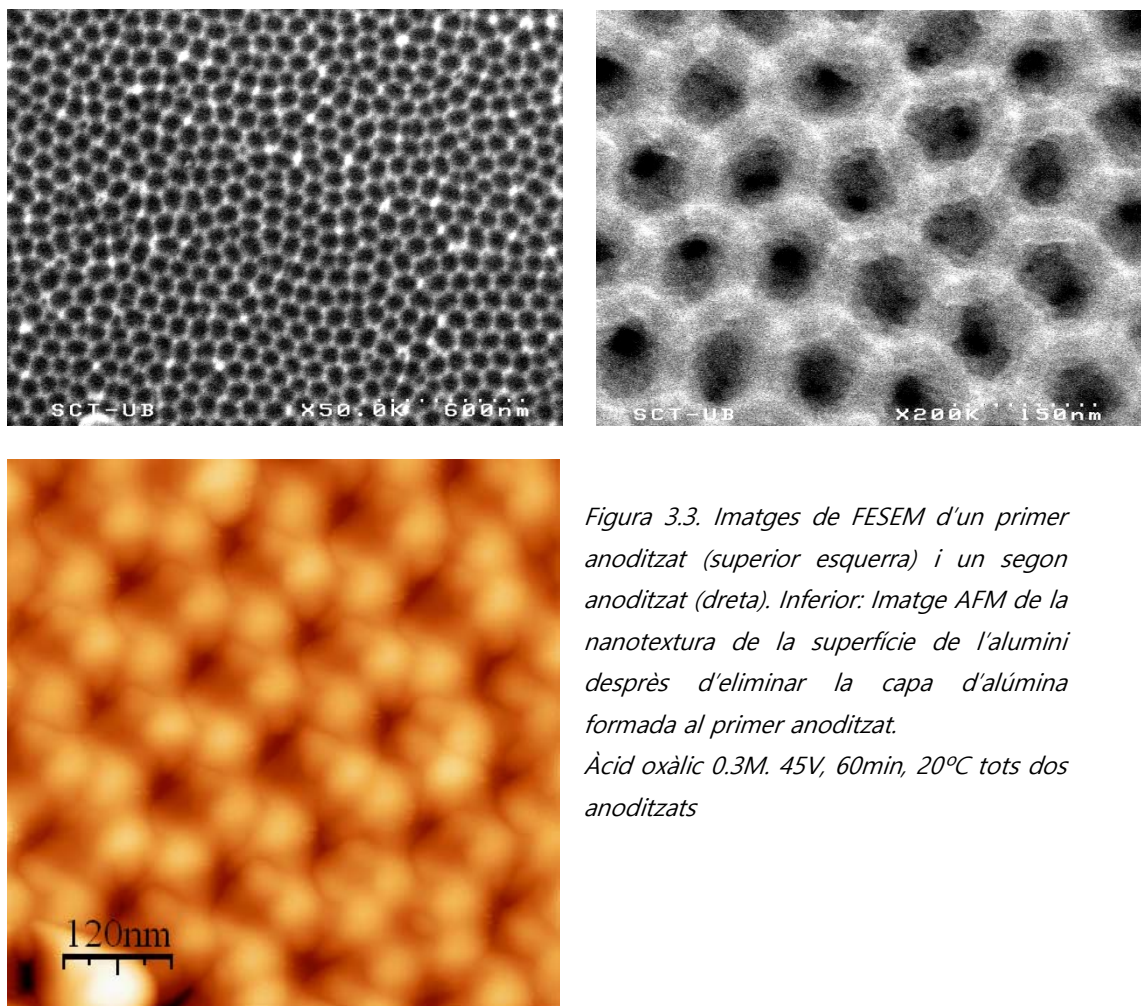
En el cas del sulfúric es treballa entre 19 i 25 V de manera que la mida de cel·la i de porus és inferior resultant valors de densitat de porus de les plantilles superiors a les obtingudes en oxàlic.



*Figura 3.2. Imatge de FESEM d'una superfície d'un anoditzat en sulfúric obtinguda a 20V*

En la Figura 3.2 podem observar la superfície d'un anoditzat en medi sulfúric, en la que l'estructura porosa incorpora cel·les més petites que les que es apareixen a la Figura 3.1 – diàmetre de cel·la de 60 nm i de porus de 30 nm. Amb aquestes dimensions el nombre de porus per centímetre quadrat de la capa porosa augmenta fins als  $3 \cdot 10^{10}$  porus-cm<sup>-2</sup>.

Un altre paràmetre que és interessant a controlar, encara que no és fonamental per a la síntesi de nanoestructures, és l'ordenació de les cel·les en la superfície de l'alumini. L'interès d'aquest ordre rau en la relació ordre *vs.* densitat de porus – quan major és l'ordre de les cel·les major és la densitat de porus en la superfície. La qualitat de l'ordre depèn, fonamentalment, de la puresa del substrat (molt millor quan menys intermetàl·lics presenti l'aliatge del substrat) i del potencial aplicat (màxima ordenació al potencial d'auto-ordenació, valor lleugerament inferior al de ruptura). A banda del control acurat d'aquest paràmetres, es pot millorar la resposta realitzant una nanotexturització de la superfície del alumini, ja sigui marcant la superfície del substrat amb una plantilla o realitzant un doble anoditzat. En aquest procés, eliminant la capa d'alúmina formada en el primer anoditzat, la superfície queda marcada. Així, quan es fa créixer una segona capa d'alúmina aquesta té una major ordenació degut al marcatge previ [6-9] (Figura 3.3).



*Figura 3.3. Imatges de FESEM d'un primer anoditzat (superior esquerra) i un segon anoditzat (dreta). Inferior: Imatge AFM de la nanotextura de la superfície de l'alumini després d'eliminar la capa d'alúmina formada al primer anoditzat. Àcid oxàlic 0.3M. 45V, 60min, 20°C tots dos anoditzats*

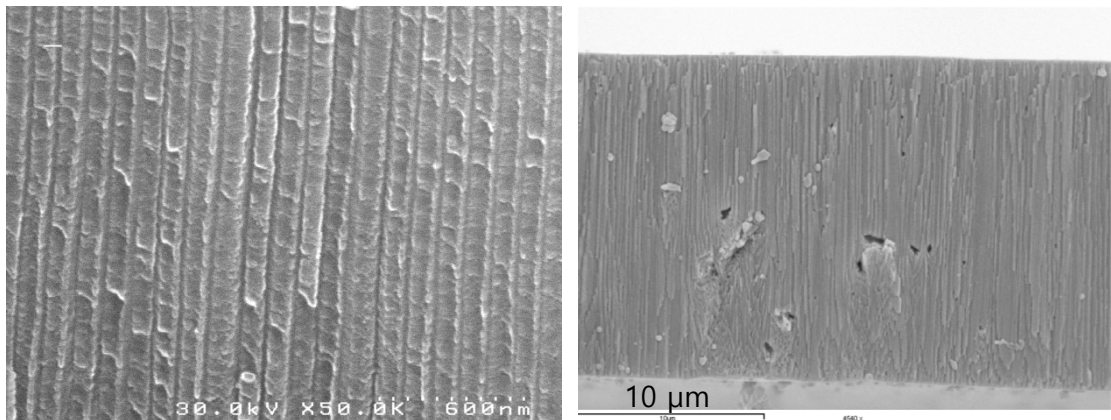
Tenint en compte que es pretén que el creixement dels nanofil·ls de metall al si dels porus sigui homogeni en tota la superfície mentre el gruix i la homogeneïtat de la capa porosa d'alúmina de la plantilla és un altra paràmetre a controlar.

És obvi que el creixement de l'alúmina a l'anoditzat (e) depèn de la càrrega de transferida al procés (Q) i, en el cas de l'anoditzat amb control de voltatge

dependrà del corrent resultant. Aquest corrent assoleix un valor estacionari un cop iniciada la formació de la capa porosa sempre que la temperatura es mantingui raonablement constant. En aquestes condicions podem plantejar una relació entre el gruix de capa assolit i la càrrega transferida al procés d'anoditzat.

$$e(\mu\text{m}) = 0,45 \cdot Q(\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}) + 0,52$$

Així, treballant a 45V a una temperatura de 20° obtenim un creixement de 12  $\mu\text{m}/\text{h}$  (Taula 3.1).



*Figura 3.4. Imatges de seccions d'anoditzats. Àcid oxàlic 0.3M. 45V*

En la Figura 3.4 podem observar el creixement de dues plantilles d'alúmina després de doble anoditzat, on es pot veure el gruix i l'ordre dels porus de l'estructura porosa.

## ANODITZATS

---

<b>Temps d'anoditzat</b>	<b>Gruix a 45V, 20°C</b>
20 min	4 $\mu\text{m}$
30 min	6 $\mu\text{m}$
40 min	8 $\mu\text{m}$
60 min	12 $\mu\text{m}$

*Taula 3.1. Taula dels gruixos obtinguts anoditzat en oxàlic 0.3M a 45V i 20°C*

Atenent a aquests resultats, l'estudi de la incorporació de metalls al si dels porus s'ha fet emprant solucions d'àcid oxàlic 0.3M a 20°C aplicant un doble anoditzat a 45V a temps variable. En general s'ha treballat amb anoditzats de 60 min, encara que s'ha modificat el temps en alguns assaigs per modificar el gruix de la plantilla. Electròlits d'àcid sulfúric s'han emprat en assaigs concrets quan es tractava de reproduir o comparar resultats obtinguts en altres laboratoris o a la indústria. En aquests casos també s'ha treballat amb un doble anoditzat a 20V i 20°C. Ha estat en aquest medi en el que s'ha detectat i estudiat el dit procés de cremat (*burning*), de gran impacte en processos d'anoditzat industrial.

## Burning

Un dels defectes que es troba quan s'aplica un procés d'anoditzat d'alumini industrial (sempre aliatges) és la aparició d'uns punts foscos sobre la superfície al llarg del procés.

Una anàlisi acurada permet observar que es tracta de protuberàncies (*hillocks*) en forma de lletnia distribuïdes aleatòriament sobre la superfície (Figura 3.5) [10-12]. L'objectiu d'aquest capítol és estudiar l'estructura i procés de formació d'aquestes protuberàncies. Aquest estudi s'ha fet en col·laboració con el Centre Tecnològic CIDETEC de Donostia treballant amb un electròlit d'àcid sulfúric amb substrats d'alumini AA1050.

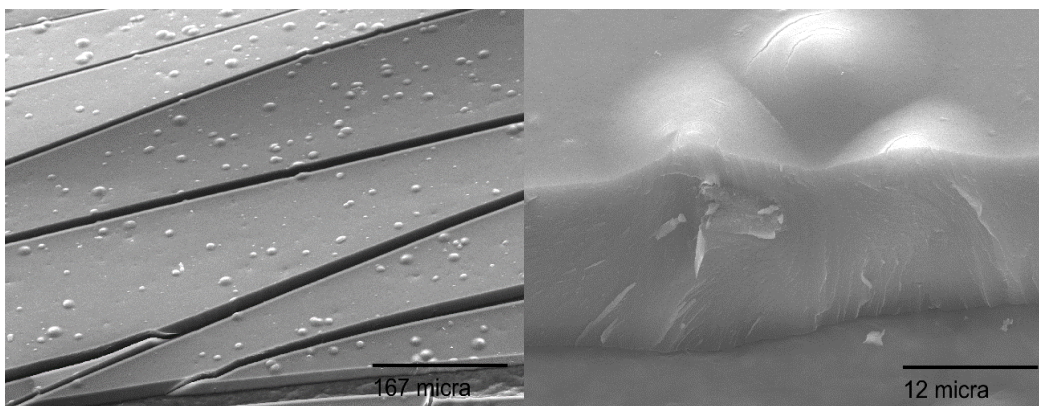


Figura 3.5. Imatges de microscòpia electrònica de defectes generats al procés de cremat

Una primera anàlisi d'aquestes imatges permet observar que aquestes lletnies es formen en un procés ràpid i curt (en temps) a les etapes inicials del procés d'anoditzat (es troben només a la superfície de la capa porosa) i que un cop formades no representen cap entrebanc pel creixement posterior de la capa porosa d'alúmina (el gruix de la capa posterior es perfectament homogeni i "ressegueix" la lletnia).



## ANODITZATS

Un primer escombrat de condicions de procés va permetre posar de manifest que aquestes estructures es generaven bàsicament en anoditzats realitzats a corrent controlada.

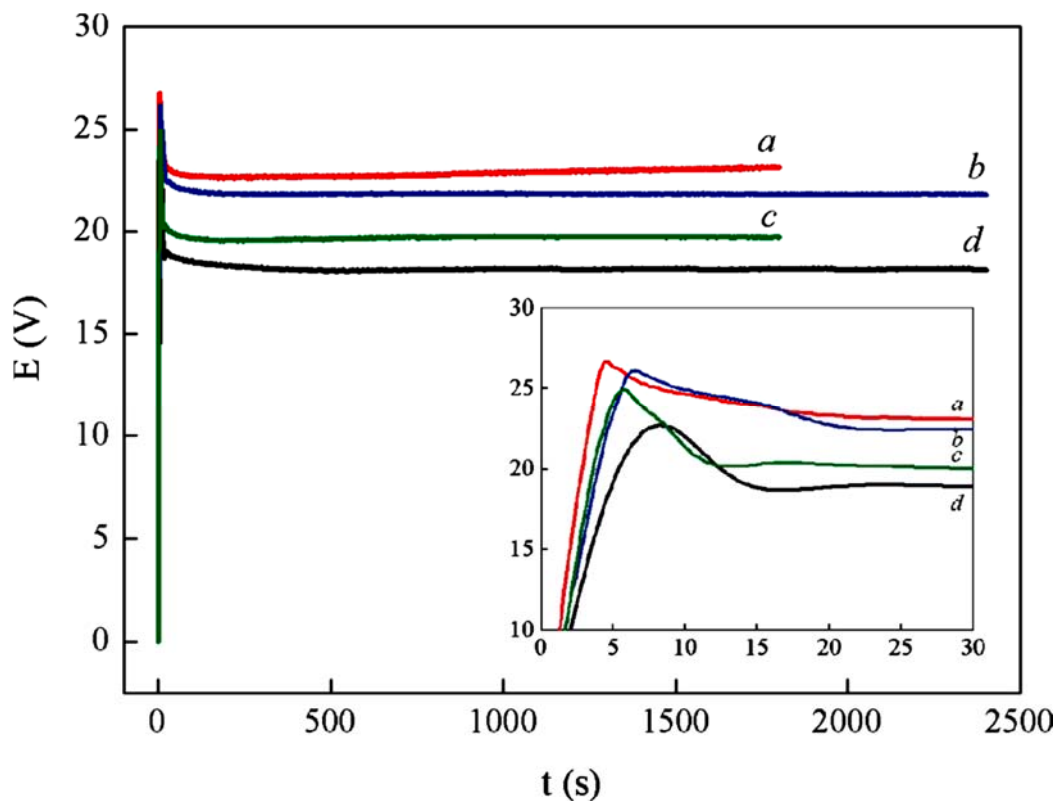


Figura 3.6. Corbes experimentals E vs. t.: a)  $2 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $10^{\circ}\text{C}$ ; b)  $1,5 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $10^{\circ}\text{C}$ ; c)  $2 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  i d)  $1,5 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ . Àcid sulfúric  $1.2\text{M}$

En la Figura 3.6 es presenta un conjunt corbes experimental E vs. t corresponents a condicions en les que es produeix el procés de cremat. Un anàlisi comparatiu de aquest tipus de corbes va permetre observar que:

- El procés de cremat es produeix quan el pic inicial de potencial sobrepasa un valor llindar

- Quan es produeix el procés s'observa l'aparició d'una espatlla en la part descendent del dit màxim de potencial.

Per tal d'obtenir informació sobre el procés de formació, l'estructura i l'evolució d'aquestes protuberàncies es va fer un seguiment amb el temps en condicions en les que es produeix cremat.

A la figura 3.7 es presenta una composició amb les imatges FESEM obtingudes en el moment inicial de la seva formació, quan només s'observen les estructures en forma de lletnia i la capa compacta d'alúmina sobre la resta de la superfície.

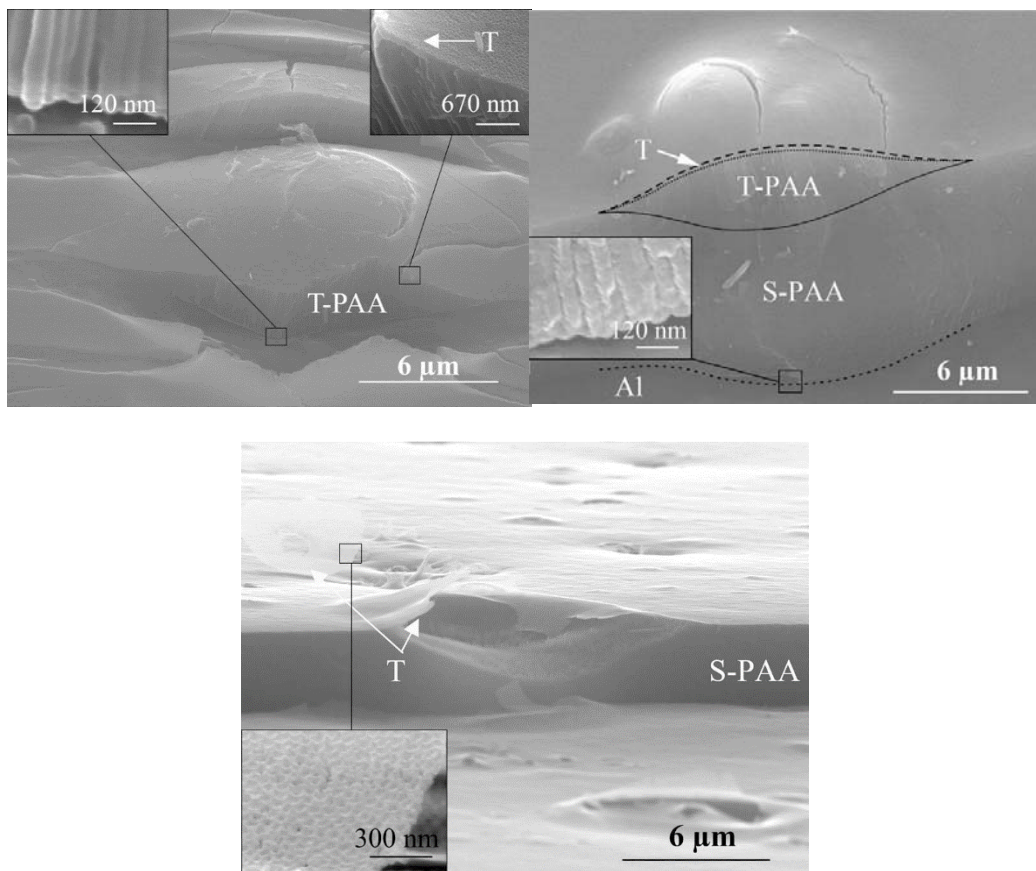


Figura 3.7. Imatges de FESEM de les etapes d'anoditzat: 10s (superior esquerra), 15 min (superior, dreta) i 2h (centre, inferior). Àcid sulfúric 1.2 M.  $2 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $20^\circ\text{C}$

A temps superiors (corresponents a valors de potencial quasi estacionari) s'observa el creixement de la capa porosa d'alúmina a tota la superfície, incloent-hi les zones on es troben les protuberàncies. No obstant si es prolonga força el procés (2 hores), s'ha observat una dissolució selectiva de les estructures, tot mantenint la primera capa d'alúmina compacta formada a l'inici del procés d'anoditzat. Estudis realitzats en paral·lel per altres autors van posar de manifest diferències estructurals entre l'estructura porosa dels

hillocks (T-PAA figura 3.7) i de la capa porosa estàndard (S-PAA figura 3.7) [13-15].

Finalment, tot intentant esbrinar alguna dada que justifiqui la seva formació, s'ha fet un anàlisi de la composició dels les estructures emprant mesures amb la microsonda EPFMA.

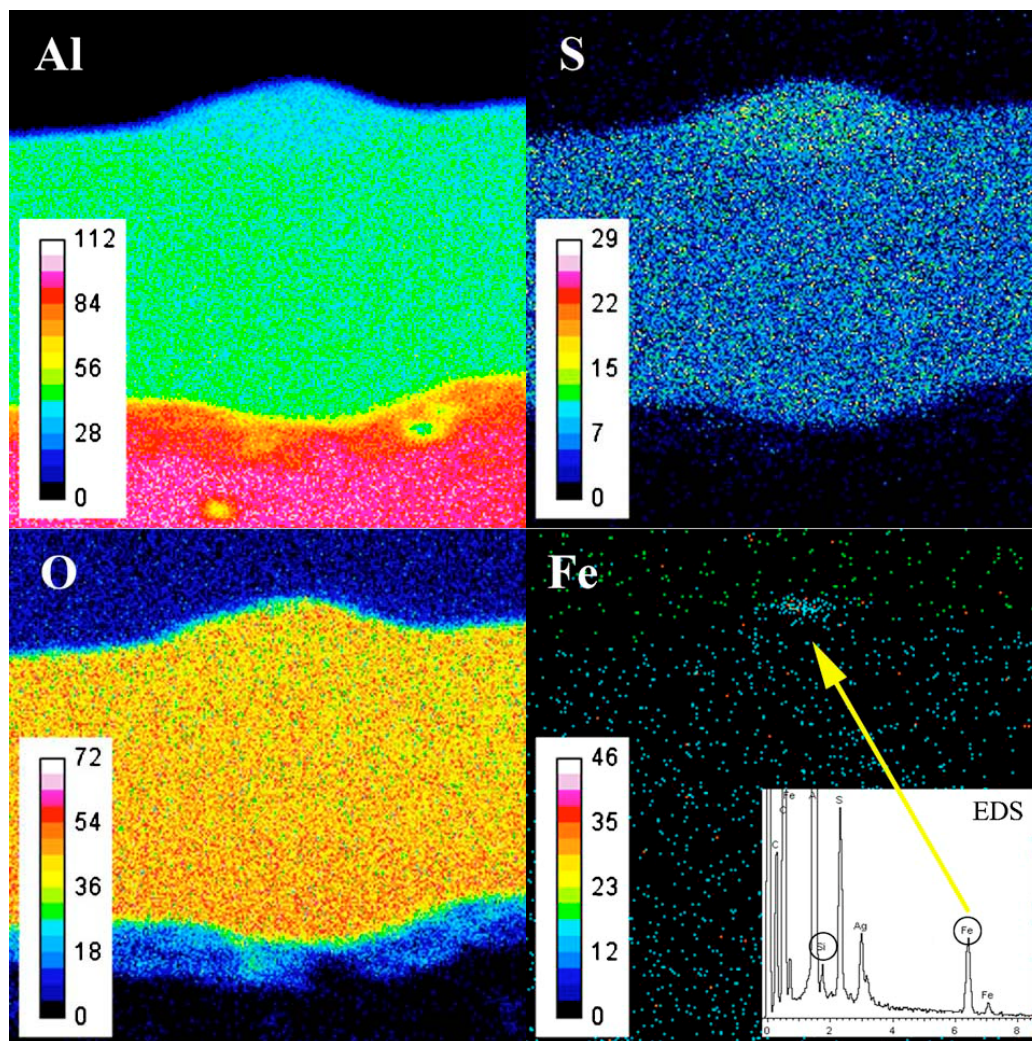


Figura 3.8. Imatges de mapping obtingudes per EPFMA dels elements detectats en la mostra

Com es pot veure a la figura 3.8, la nova estructura en forma de lletia presenta un contingut de sofre més alt que la capa estàndard – s’incorporen més anions sulfat a l’estructura porosa. A més, en la part superior de totes les lleties analitzades es detecta una petita quantitat de Fe, que només pot provenir d’algun dels intermetàl·lics de AlFeSi preexistent la matriu de l’alumini AA1050 i dissolt al pretractament de la mostra.

Aquests resultats ens permeten fer un seguit de consideracions

- El procés de cremat amb formació d’estructures compactes localitzades es produeix quan es treballa en processos d’anoditzat sota control de corrent degut a l’increment bruscat de potencial que té lloc inicialment lligat a la formació de la capa compacta/barrera d’alumina (E superior a 23-25V). Així, treballant en condicions experimentals en les aquest màxim no es produeixi (inici del procés d’anoditzat amb una rampa de corrent), el procés de cremat no apareixerà.
- Si es treballa sota control de voltatge, el procés de cremat es produeix si sobrepassem un cert potencial (proper al potencial de ruptura) de la capa compacta formada inicialment. En aquest la capa es trenca localment de forma dràstica.
- Els resultats de microanàlisi posen de manifest que, amb tota probabilitat, quan es treballa amb aliatge AA1050, les protuberàncies en forma de lletia es produeixen (quan es compleixen les condicions adients) en punts de la superfície energèticament favorables en els que ha existit prèviament una partícula d’intermetàl·lic AlFeSi.

## Bibliografia

- [1] P.G. Sheasby , R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*, 2001
- [2] S.-K. Hwang, S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang, O.-J. Lee , K.-H. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* **19** (2002) 467
- [3] A.P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch , U. Gosele, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6023
- [4] G.D. Sulka , K.G. Parkola, *Thin Solid Films* **515** (2006) 338
- [5] M. Almasi-Kashi , A. Ramazani, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) 2396
- [6] F. Li, L. Zhang , R.M. Metzger, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2470
- [7] H. Asoh, S. Ono, T. Hirose, M. Nakao , H. Masuda, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3171
- [8] Y.E. Makushok, V.P. Parkhutik, J.M. Martinez-Duart , J.M. Abella, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994) 661
- [9] M. Ghorbani, F. Nasirpouri, A. Irajizad , A. Saedi, *Mater. Design* **27** (2006) 983
- [10] B. A. Scott, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **43**, 1 (1965).
- [11] I. De Graeve, H. Terryn, and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, (2003) B158.
- [12] S. Ono, M. Saito, and H. Asoh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, (2004) B21.
- [13] D. J. Arrowsmith, A. W. Clifford, and D. A. Moth, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, (1986) 921.

- [14] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, and A. Yasumori, *Adv. Mater.*, **17**, (2005) 2115.
- [15] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, and A. Yasumori, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, (2006) B384.

# **CAPÍTOL 4. OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/ALÚMINA**

---





En aquest capítol ens centrarem en l'habilitació de les plantilles d'alúmina per ser emprades en la electrodeposició de nanoestructures 1D. Primer de tot cal destacar que, com ja s'ha indicat prèviament, la doble estructura compacta/porosa de la capa d'alúmina formada al procés d'anoditzat presenta una resistivitat prou elevada per fer inviable el seu possible ús com a elèctrode (càtode) per a l'obtenció electroquímica de nanoestructures metàl·liques. Això fa que, per fer viable la plantilla Al/Alúmina, calgui fer algun tipus de tractament per reduir la resistència / incrementar la conductivitat del sistema. Obviant la dissolució del substrat d'alumini per treballar amb la membrana porosa d'alúmina, en aquest treball ens hem centrat en l'aplicació de procediments per reduir/dissoldre la capa barrera present al fons dels porus. Per fer aquest atac, s'han descrit dues estratègies basades en mètodes químics o electroquímics.

Els mètodes químics es basen en la realització d'un atac àcid de la plantilla, però tenen l'inconvenient que l'atac és massiu. Això fa que tota la plantilla quedi afectada, variant no només el gruix de la capa barrera sinó també el diàmetre de porus i, inclús, el gruix de la capa porosa. Per aquest motiu aquest tipus d'estratègia ha estat descartada.

L'altra alternativa que es planteja és l'ús de mètodes electroquímics, que genèricament es denominen de "reducció de la capa barrera" (BLT- *barrier layer thinning*) o d'"obertura de la capa barrera" (OBL - *open barrier layer*).

Partint de la base que el gruix de la capa barrera és funció del voltatge aplicat en l'anoditzat ( $l_{cb}=K \cdot V_{AN}$ , amb  $K \approx 1.15 \text{ nm V}^{-1}$ ) [1-2], sembla evident que una reducció progressiva del voltatge aplicat a les darreres etapes de l'anoditzat

(o després) produirà una reducció del gruix d'aquesta capa (BLT), produint la desitjada disminució de la resistència elèctrica de la plantilla. En aquest treball s'ha estudiat aquesta reducció mitjançant control del potencial o corrent aplicat i el temps d'aplicació [3-8].

D'altra banda, s'ha analitzat també la viabilitat de processos addicionals d'atac químic induït electroquímicament (OBL) per dissoldre aquesta capa compacta.

### **Reducció de la capa barrera mitjançant control de corrent**

Els primers assaigs de BLT es van fer aplicant una disminució controlada de corrent, tot fent un "re"-anoditzat galvanostàtic, un cop construïda la capa d'alúmina (10-12  $\mu\text{m}$ ) amb un procés de doble anoditzat de 45V i 60min (Veure Cap2, Metodologia experimental). Degut a què existeix una correlació directa entre voltatge aplicat i geometria (diàmetre) de les cel·les hexagonals de la capa porosa d'alúmina i gruix de la capa barrera, quan es fa disminuir de forma controlada aquest voltatge es modifiquen aquests dos paràmetres: s'aconsegueix disminuir el gruix de la capa barrera present al fons dels porus en contacte amb l'alumini però, alhora, es provoca la des-estructuració de l'estructura hexagonal.

Per aquesta raó s'han dissenyat diferents funcions decreixents del corrent per a observar quins han estat els canvis provocats sobre la plantilla d'alúmina i comprovar el seu efecte sobre l'electrodeposició de nanoestructures metàl·liques. Com a paràmetres de control "directes", s'ha mesurat la "conductivitat" (mesura de la relació de densitat de corrent i voltatge) de les plantilles al final del procés, encara que s'ha demostrat que el paràmetre determinant del valor és el potencial absolut. D'altra banda, per tal d'analitzar l'efecte "real" d'aquests tractaments, s'ha estudiat la morfologia de la l'estructura al fons dels porus, mitjançant observació directa de seccions de les capes d'alúmina per FESEM i HRTEM dels nanofils de Ni generats al sinus d'aquestes estructures.

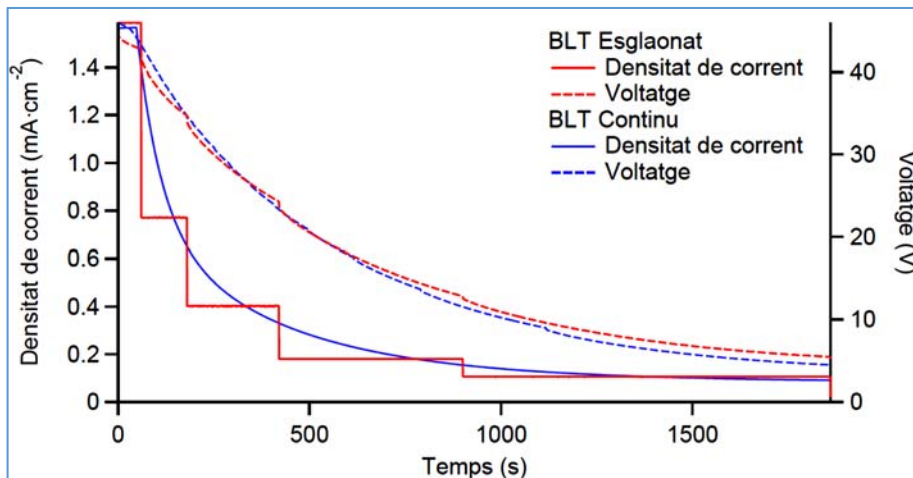


Figura 4.1. Procés de reducció de capa barrera BLT: senyal aplicat – densitat de corrent i resposta – voltatge, mesurats tot aplicant funcions decreixents contínues o discontinues

BLT	Densitat de corrent final (j)	Voltatge final (V)	j/V
<b>Esglaonat</b>	0,0939 mA·cm <sup>-2</sup>	4,54 V	0,0207 mS·cm <sup>-2</sup>
<b>Continu</b>	0,0917 mA·cm <sup>-2</sup>	4,05 V	0,0226 mS·cm <sup>-2</sup>

Taula 4.1. Dades obtingudes als experiments BLT de la Figura 4.1

## OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina

---

A la Figura 4.1 es comparen el senyal aplicat (densitat de corrent) i la resposta (voltatge) en un procés BLT, quan el senyal aplicat és una funció continua decreixent (doble exponencial amb temps de caiguda controlable) o discontinua (esglaons de corrent de caiguda i amplada controlable). Com es pot observar, si es fixa el temps d'aplicació, el voltatge final assolit als dos assajos és lleugerament inferior quan s'aplica una funció continua. En general, quan s'aplica un senyal de corrent esglaonat, en cada esglaó es redueix a la meitat la densitat de corrent aplicada i, com a mínim, es dobla el temps d'aplicació per contrarestar la pèrdua de càrrega. Aquesta geometria s'aplica per tal de provocar la modificació controlada del diàmetre de la cel·la hexagonal d'alúmina. A la Taula 4.2 es recullen les característiques dels diferents senyals aplicats inicialment (BLT1-5), basats en una disminució del corrent aplicat en 5 esglaons, tot modificant la densitat de corrent aplicada i el temps del primer esglaó i la temperatura.

Senyal discontinu ( $n_t = 5$ esglaons)	$j_0, t_0$	$j_n = \frac{j_{n-1}}{2}, \quad t_n = 2 \cdot t_{n-1}$
--	------------	--

# OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina

BLT	T/°C	$t_{\text{esglao-1/s}}$	$j_{\text{esglao-1}} / \text{mAcm}^{-2}$	$N^{\circ}_{\text{esglaons}} / t_{\text{total}} \text{ (s)}$
<b>1</b>	20	60	3.5	5 / 1800
<b>2</b>	10	60	3.5	5 / 1800
<b>3</b>	10	60	1.5	5 / 1800
<b>4</b>	5	60	1.5	5 / 1800
<b>5</b>	5	30	1.5	5 / 1800
<b>6</b>	5	30	1.5	Exp / 1860

Taula 4.2. Característiques dels senyals BLT aplicats inicialment en una solució d'àcid oxàlic

0.3M

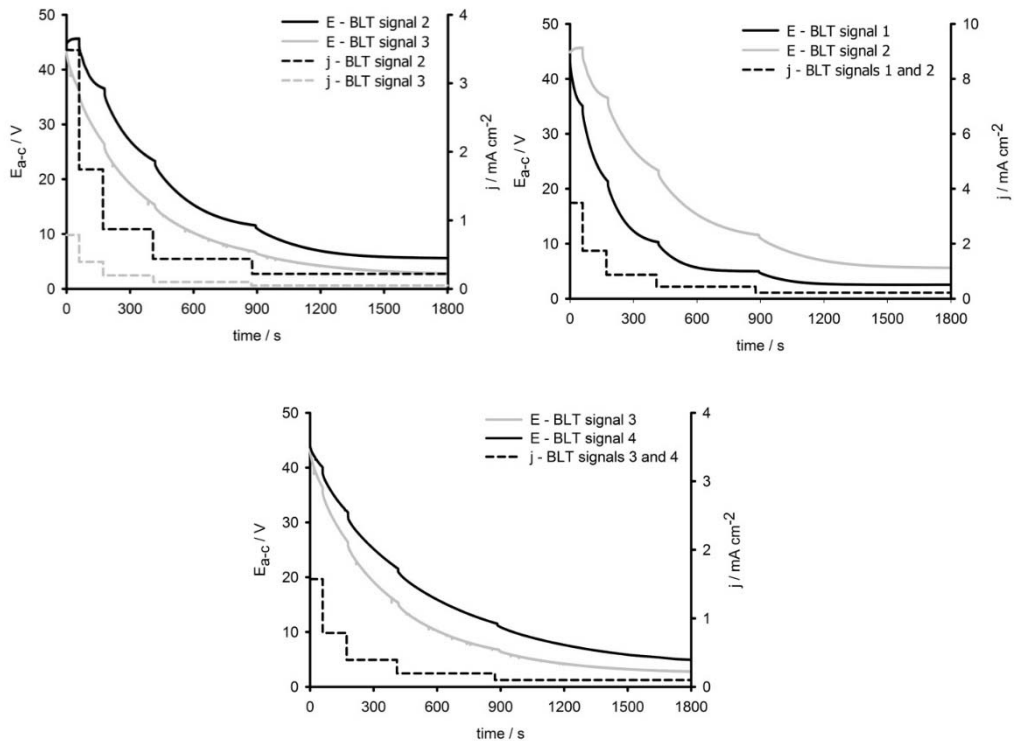
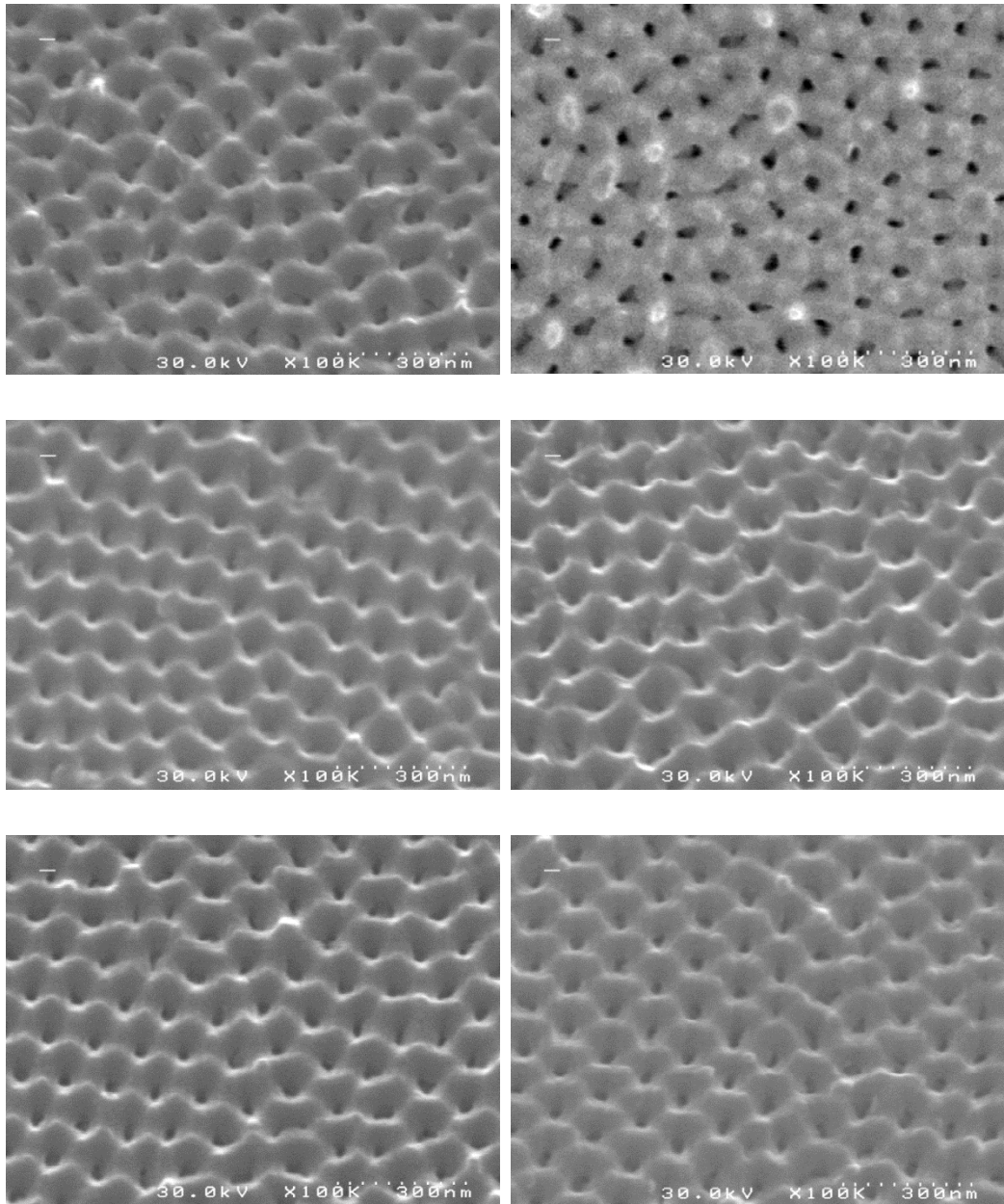


Figura 4.2. Resultats obtinguts quan s'apliquen els senyals BLT de la Taula 4.1

Els resultats electroquímics que es recullen a la Figura 4.2 posen de manifest una millor resposta (Voltatge final mes petit) quan s'aplica una densitat de corrent inicial de  $1.5 \text{ mAcm}^{-2}$  i una temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$ .

És important destacar que en les condicions aplicades, les modificacions de la geometria de la plantilla (cel·les i porus) per efecte de la pertorbació són mínimes. Les imatges FESEM fetes on-top de la capa porosa són prou aclaridores.

## OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina



*Figura 4.3 Imatges FESEM on-top de plantilles d'alúmina sense tractament (esquerra) i després d'una etapa BLT Superior) BLT1, Centre) BLT2 i Inferior) BLT3*



## OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina

Vist el comportament comparatiu presentat a la Figura 4.1, en una segona sèrie de proves, s'ha aplicat una funció continua decreixent de corrent per tal de reduir el voltatge final (Doble exponencial - BLT6, Figura 4.4 interior), modificada posteriorment tot afegint una prolongació final del senyal mantenint el darrer valor del corrent aplicat al disseny (Figura 4.4) (increment del temps d'estabilització de la nova estructura obtinguda):

Senyal continu	$j_0, t_f$	$j(t) = j_0 \cdot (A \cdot e^{-t/\alpha} + B \cdot e^{-t/\beta})$
----------------	------------	---

**BLT7:** BLT6 + 600s; **BLT8:** BLT6 + 1200s i **BLT9:** BLT6 + 1800s

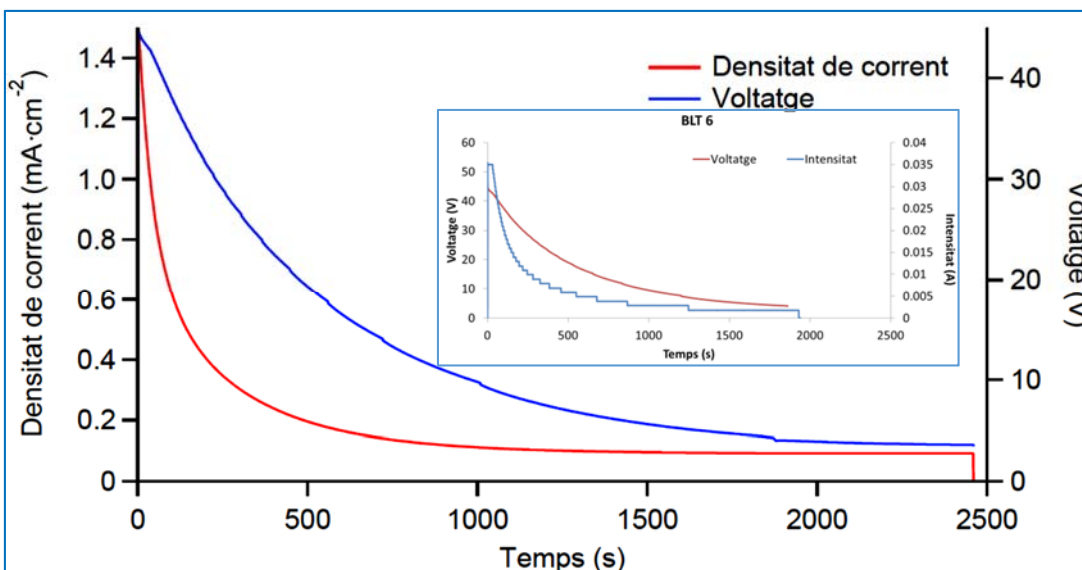


Figura 4.4. Senyal aplicada i resposta obtinguda quan s'aplica un senyal BLT7. Interior: BLT6 representant directament els valors mesurats amb la font d'alimentació

A la Figura 4.5 es presenta d'una manera esquemàtica l'efecte dels diferents tractaments sobre el valor del potencial final assolit. D'acord amb aquests resultats, la major part dels estudis s'han realitzat emprant les senyals BLT6 i BLT7.

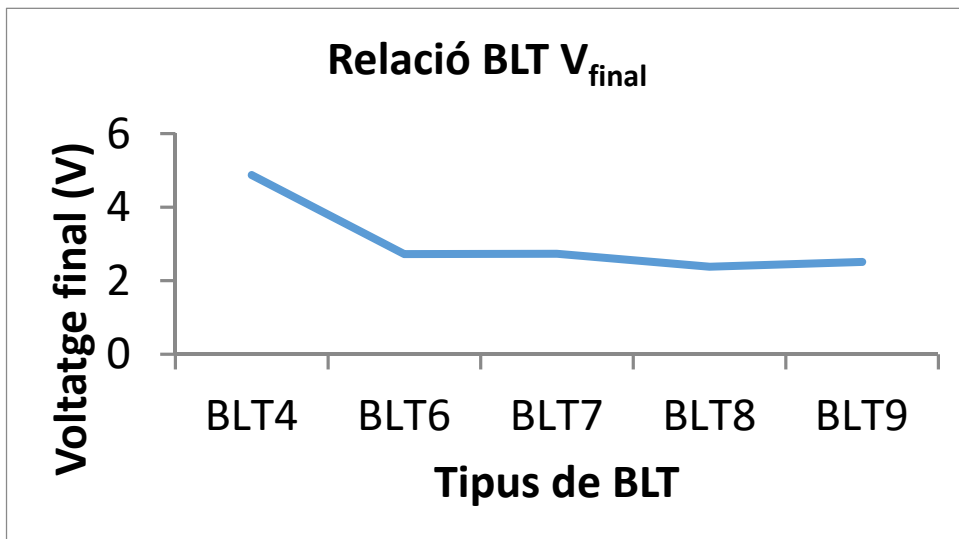
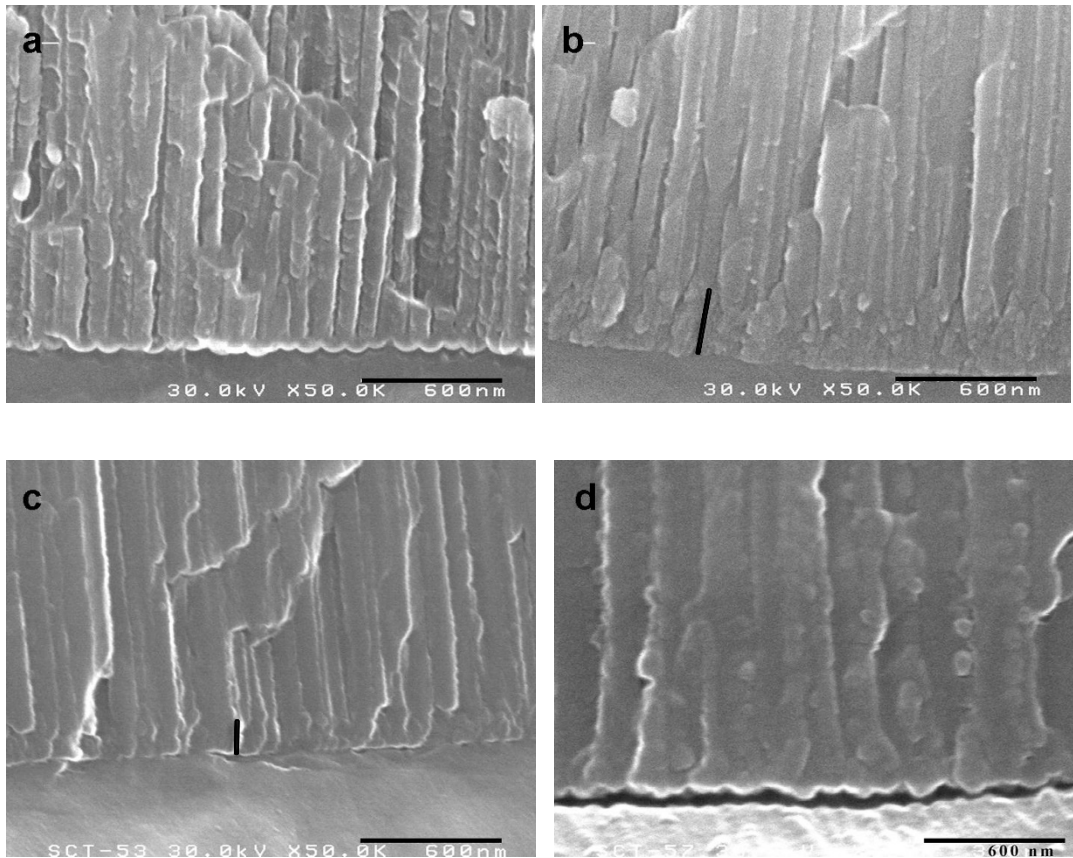


Figura 4.5. Voltatge final assolit després de l'aplicació de diferents senyals BLT

*Assaigs de control del procés de des-estructuració de la capa barrera:*

*A: Obtenció d'imatges FESEM de seccions de la capa d'alúmina*

Com ja s'ha comentat, una de les tècniques emprades per controlar l'efecte de l'aplicació de senyals BLT ha estat l'obtenció d'imatges de microscòpia electrònica. A la Figura 4.6 es presenta un conjunt d'imatges que posen de manifest la des-estructuració de la capa barrera generada per la modificació de la geometria de cel·la en disminuir el potencial al llarg de la BLT.

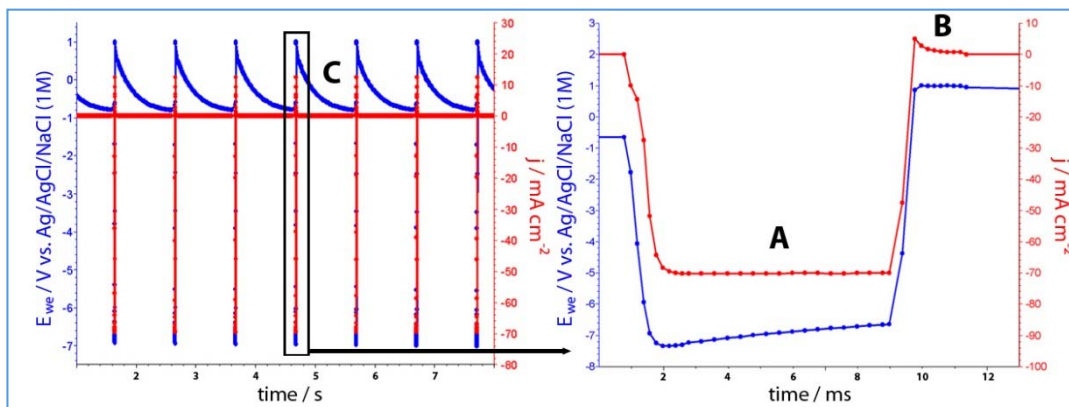


*Figura 4.6. Seccions FESEM a) Capa d'alúmina sense modificar. Capa d'alúmina modificada mitjançant un senyal de 5 esglaons: b) BLT1; c) BLT4 i d) BLT5. La línia negra mostra el gruix de la zona des-estructurada*

## *B: Obtenció i caracterització de nanofil·ls de Ni.*

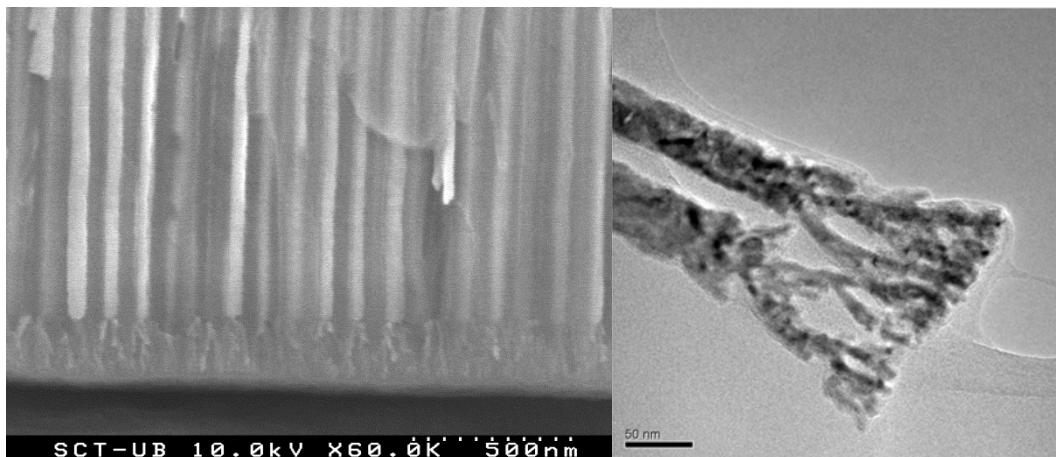
Un mètode alternatiu força eficient per analitzar l'efecte de les etapes BLT ha estat la mateixa formació de nanoestructures de Ni per electrodeposició i l'anàlisi posterior del seu extrem inferior.

A la Figura 4.7 es presenta el senyal tipus de corrent polsant aplicat per a l'obtenció d'aquestes nanoestructures – al capítol següent es farà una anàlisi pormenoritzada d'aquest senyal i de la resposta obtinguda. D'altra banda, a la Figura 4.8 es presenta una imatge FESEM d'una secció de la capa d'alúmina des-estructurada després de l'aplicació d'un senyal BLT de 5 esglaons de densitat de corrent (Figura 4.1) i una imatge HRTEM de l'extrem d'un dels nanofil·ls de Ni obtingut després de dissoldre l'alúmina. En aquest extrem es poden observar les diferents "ramificacions" provocades pels canvis en les dimensions de la cel·la de la plantilla que acompanyen a la reducció de voltatge provocada pel procés BLT [3, 5, 8-12].



*Figura 4.7. Senyal polsant aplicat en l'electrodeposició de níquel en un bany Watts. A: Pols catòdic galvanostàtic de -70 mA / 8s; B: Pols anòdic potencioestàtic 1 V/2ms i C: Circuit obert.*

1s



*Figura 4.8. Imatge FESEM d'una secció de la capa d'alúmina des-estructurada i HRTEM de l'extrem d'un dels nanofils formats al sí dels porus*

Un estudi pormenoritzat d'aquests nanofils ens ha permès determinar una correlació entre el nombre de ramificacions que es formen durant el procés de des-estructuració i el nombre i geometria dels esglaons del senyal BLT aplicat. Així, a la Figura 4.9 es presenta un gràfic de la resposta electroquímica d'una BLT on s'indiquen els valors de potencial en el que, d'acord amb les relacions potencial/geometria de la cel·la d'alúmina, el diàmetre de la cel·la hauria de disminuir a la meitat.

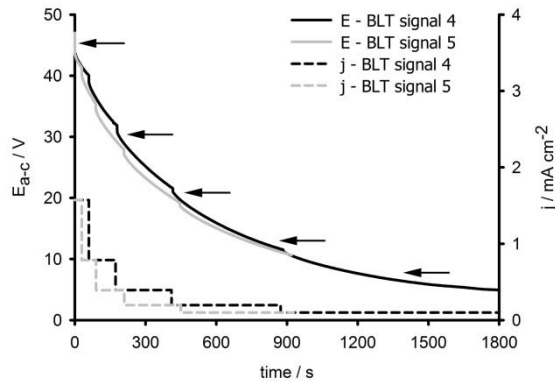


Figura 4.9. Efecte del temps de l'esgraó (BLT 4 i 5). De esquerra a dreta, les fletxes indiquen els valors del voltatge en els que la densitat de porus es va doblant

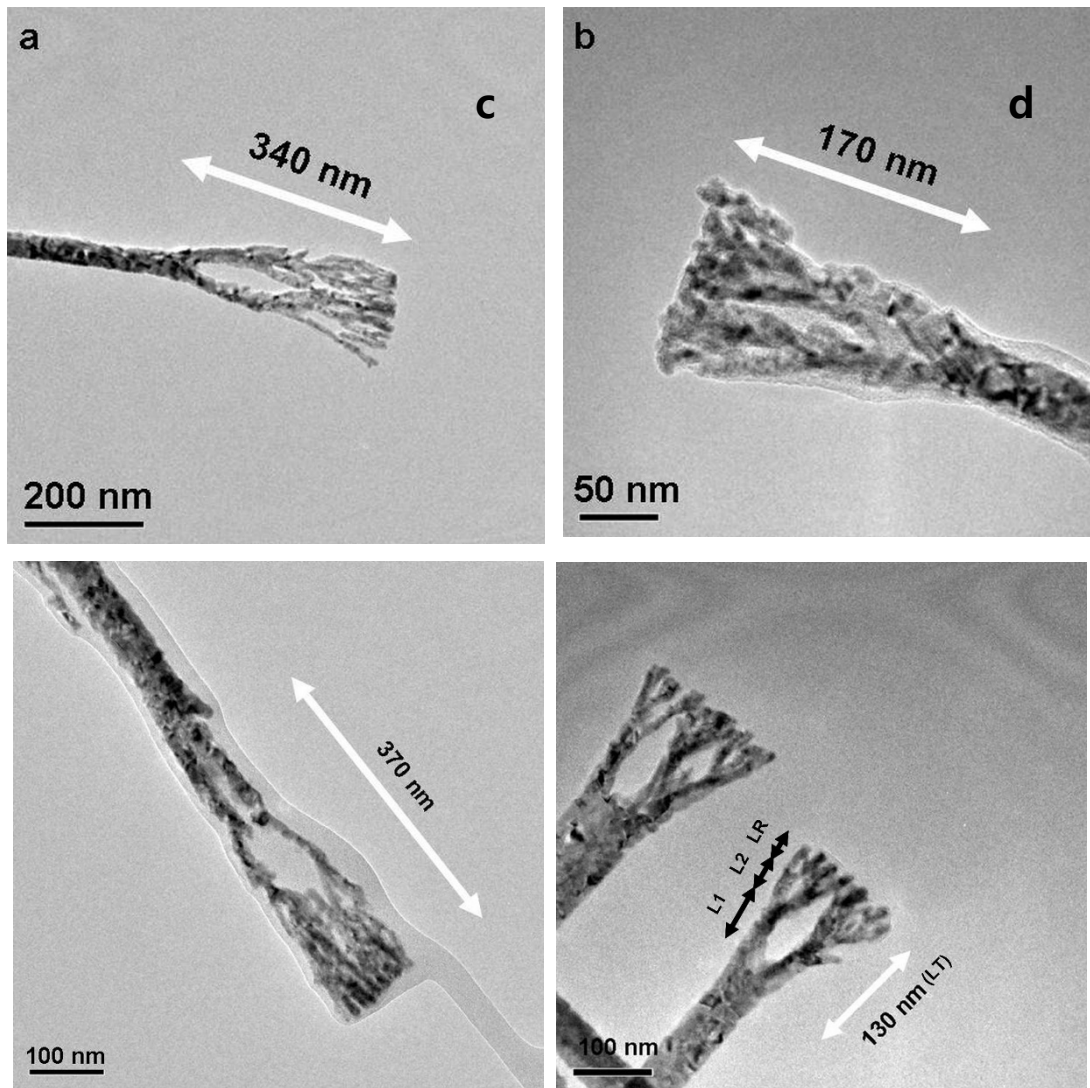
BLT	T / °C	$j_{\text{esglaó-1}}$ / mA cm <sup>-2</sup>	$t_{\text{esglaó}}$ /s	L1 /nm	L2 /nm	LR /nm	LT /nm
1	20	3.5	60	63 (12)	60 (9)	141 (7)	365 (13)
2	10	3.5	60	135 (15)	70 (12)	134 (17)	335 (6)
3	10	1.5	60	73 (15)	39 (6)	42 (11)	150 (15)
4	5	1.5	60	60 (11)	46 (9)	33 (6)	132 (3)

Taula 4.3. Paràmetres aplicats i longitud de les branques obtingudes després de diferents processos BLT. Entre parèntesi es dona la desviació estàndard de la mesura

A la Taula 4.3 i a la Figura 4.10 es presenta la informació recollida analitzant els nanofil·ls obtinguts als diferents assajos, on es poden veure perfectament les successives ramificacions. La longitud total depèn clarament de la càrrega transferida als diferents esglaons (360 front 150nm), i és interessant observar que la primera ramificació coincideix, com indica el gràfic de la Figura 4.9,

## OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina

amb la caiguda del segon esglaó, moment on el diàmetre teòric de la cel·la hauria de ser la meitat de l'inicial.



*Figura 4.10. Imatges HRTEM de l'extrem de diferents nanofils obtinguts aplicant 1800 polsos (Figura 4.6) en capes d'alúmina sotmeses a a) BLT2, b) BLT3, c) BLT1 i d) BLT4*

Les imatges obtingudes amb els nanofilms dipositats a plantilles sotmeses a assajos BLT 6-9 amb funció continua decreixent de corrent presenten ramificacions similars – a la corba del potencial resposta es poden observar petites discontinuïtats a valors similars als observats en aplicar el senyal esglaonat.

Igual que s'havia obtingut amb els senyals esglaonats (Figura 4.3), cap dels senyals continus aplicats (BLT6-BLT9) sembla modificar l'estructura de la superfície de la plantilla d'alúmina.

### **Efecte de la puresa del substrat**

Tot i que l'estudi es centra més en l'obtenció de plantilles d'alúmina a partir de l'aliatge d'alumini AA1050, es va estudiar quina era la resposta als assajos BLT de plantilles d'alúmina obtingudes en substrats d'alumini més pur, en concret de l'aliatge AA1080.



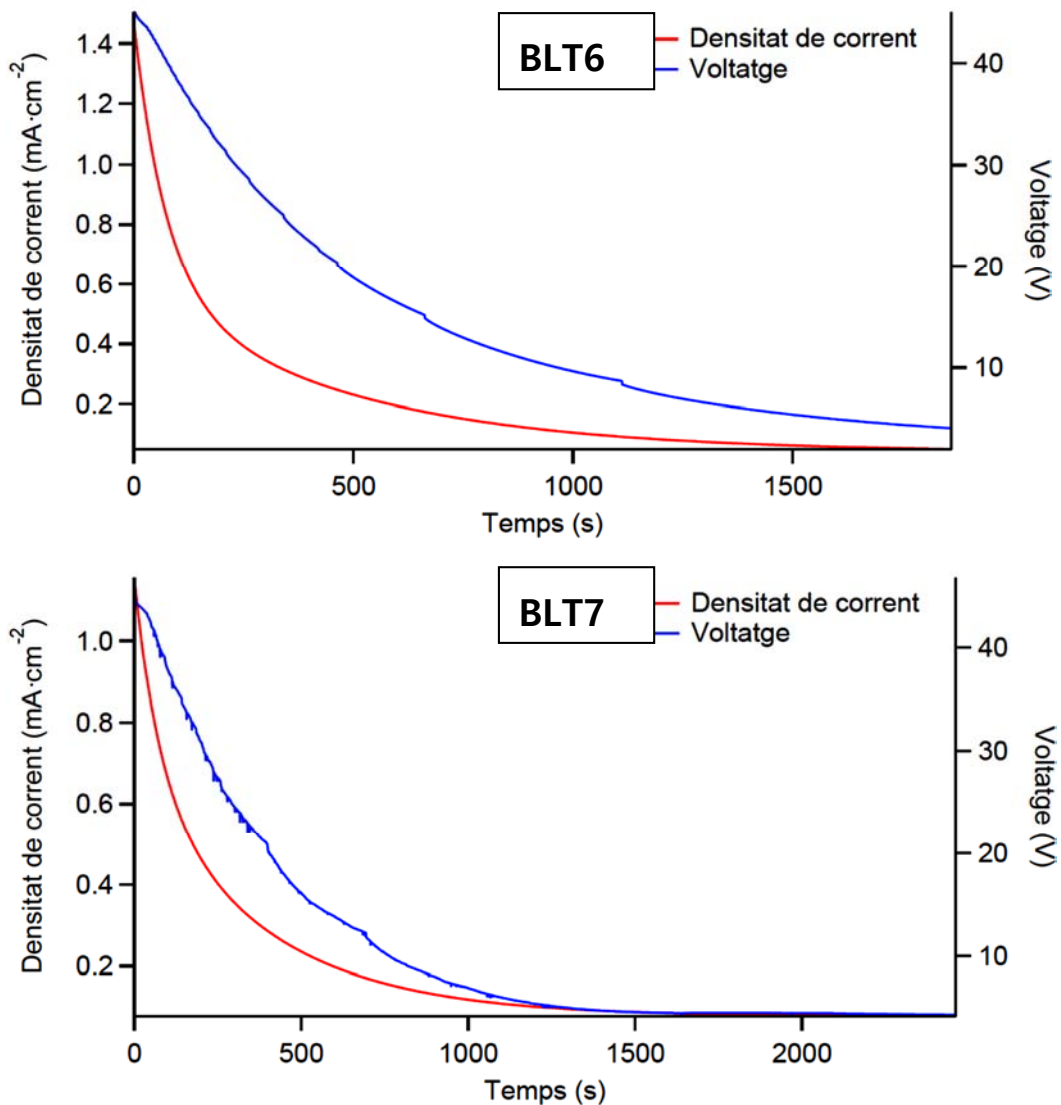


Figura 4.11. Assaig de reducció de la capa barrera de una plantilla de AA1080 emprant el senyal BLT6 i BLT7

En tots dos processos s'observa una lleugera caiguda del voltatge final, probablement deguda a la pròpia naturalesa del material, més conductor per la menor presència de partícules intermetàl·liques [10-12]. Aquesta mateixa facilitat queda present en observar els valors de circuit obert en el moment

de electrodepositar níquel en la plantilla sent de  $-0,73$  V en el cas de la plantilla tractada amb BLT continu i  $-0,70$  V la plantilla tractada amb BLT continu + 10 minuts.

### Reducció de la capa barrera mitjançant control de voltatge

Una alternativa en el procés de reducció de la capa barrera és modificar el voltatge aplicat en comptes de la densitat de corrent per obtenir la desestructuració de la capa barrera. Com es pot observar a les Figures 4.11 i 4.12, l'aplicació d'un senyal exponencial decreixent de potencial provoca una ràpida caiguda del corrent, fent inviable el seu ús – es produeix una mínima modificació de la estructura i gruix de la capa barrera.

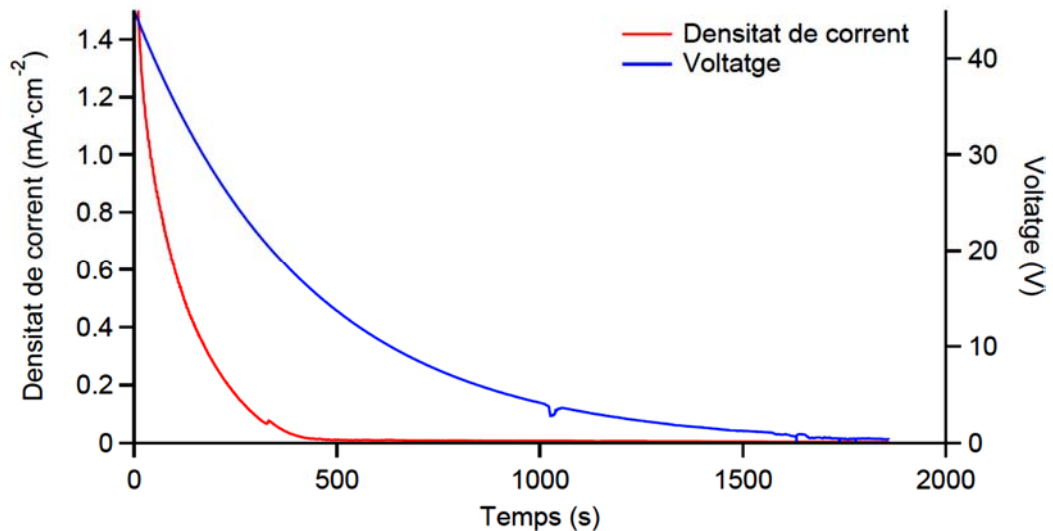


Figura 4.12. Gràfic de la reducció de capa barrera doble exponencial (BLT6V) amb senyal aplicada (Voltatge) i resposta (Densitat de corrent)

El resultat de la resposta de densitat de corrent del gràfic (Figura 4.12) mostra que al poc temps d'iniciar l'experiment la densitat de corrent cau en picat indicant el bloqueig de la plantilla en rebre aquest tipus de tractament. Tot i així es va voler provar amb més temps en la última etapa per veure si responia millor, però el resultat, tal i com mostra el gràfic següent (Figura 4.13), no presenta cap millora respecte el tractament anterior.

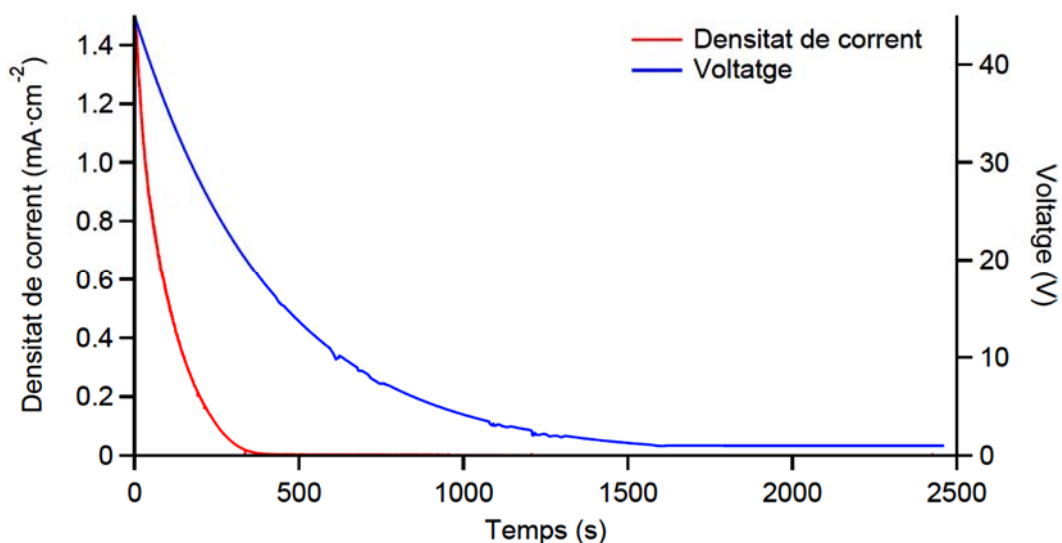


Figura 4.13. Gràfic de la reducció de capa barrera doble exponencial (BLT7V) amb senyal aplicat (Voltatge) i resposta (Densitat de corrent) amb potencial final fix de llarga durada

L'ús d'un senyal esglaonat empitjora la resposta ja que, després de cada disminució brusca de potencial, el corrent cau a zero i triga un temps en tornar a recuperar el valor que l'hi pertocaria al nou potencial aplicat. A la vista d'aquests resultats, es va descartar utilitzar aquest mètode per millorar la conductivitat de la plantilla.

### **Obertura de la capa barrera**

L'etapa addicional d'obertura de la capa barrera, és una etapa que es dissenya amb la intenció de minimitzar els problemes de des-estructuració generats per l'etapa BLT anteriorment descrita. En aquest nou procés, la plantilla es sotmet a un voltatge catòdic en un medi KCl per tal de provocar la reducció dels protons al fons dels porus, tot provocant l'alcalinització de l'electròlit a l'interior. Aquestes condicions més agressives han d'accelerar l'atac de la zona des-estructurada dels porus.

En aquest estudi s'ha variat el potencial aplicat, el temps d'aplicació i el gruix de la capa d'alúmina, per analitzar el possible efecte de la longitud dels nanoporus sobre la resposta. Per comprovar l'efecte del tractament, s'han obtingut imatges de microscòpia electrònica de seccions i nanofils de Ni dipositats i s'ha controlat també els possibles efectes sobre la pròpia estructura de la capa porosa – imatges de la superfície i mesura del gruix després de l'atac (Figures 4.14-23).

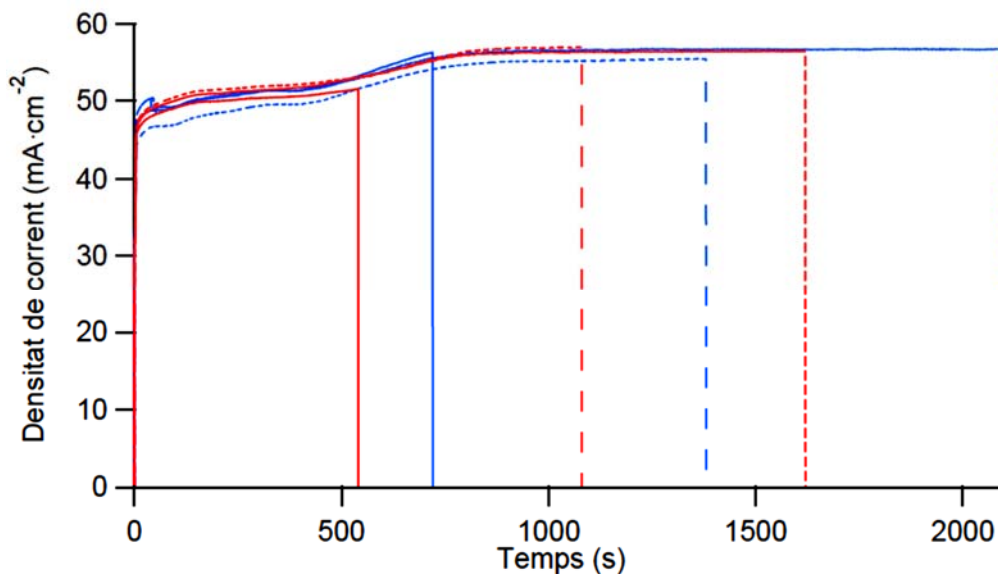


Figura 4.14. Resposta  $j - t$  del tractament d'apertura de la capa barrera de diferents plantilles d'AA1050 sotmeses a un tractament BLT6 i tractades a  $-5 V$  en  $KCl 0.5M$ .

Gruix alúmina: Vermell:  $6 \mu m$ ; Blau:  $12 \mu m$

La mesura del gruix després de l'assaig OBL (Taula 4.4) permet observar que només als experiments a temps curts (12 min per als experiments de plantilles de capa de  $12 \mu m$  i 9 min en el cas de les plantilles de  $6 \mu m$ ) l'atac de la superfície era mínim. Les imatges FESEM de la superfície després de l'atac corroboren aquestes mesures (Figura 4.15).

Temps atac	Gruix Previ atac / $\cdot m$	Gruix Post atac / $\cdot m$
<b>9 min</b>	$6,7 + 0,2$	$6,2 + 0,2$
	$7,0 + 0,15$	$6,6 + 0,2$
<b>18 min</b>	$5,7 + 0,14$	-
	$7,4 + 0,2$	-
<b>27 min</b>	$7,4 + 0,2$	-
	$6,45 + 0,15$	-

## OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina

<b>12 min</b>	10,7 + 0,2	9,8 + 0,15
	11,7 + 0,15	10,1 + 0,15
<b>23 min</b>	12,6 + 0,2	-
	12,3 + 0,2	-
<b>35 min</b>	13,0 + 0,15	-
	12,2 + 0,1	-

Taula 4.4. Gruixos de la capa d'alúmina abans i després del tractament a -5 V en KCl 0.5M.

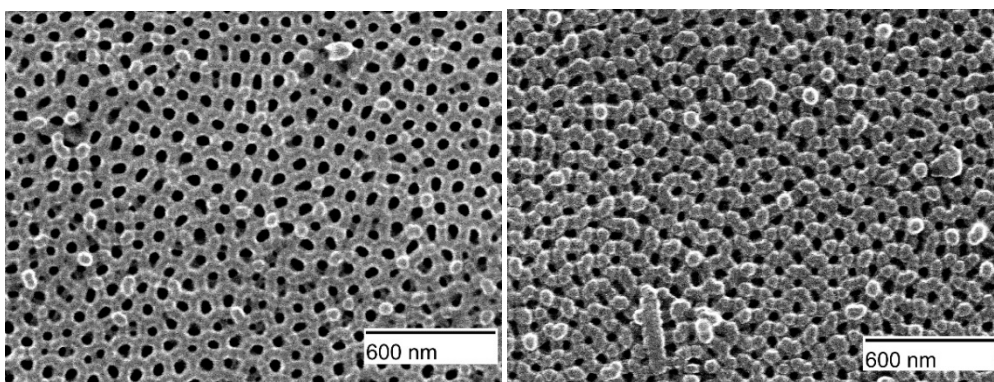


Figura 4.15. Imatges FESEM on-top de plantilles tractades amb una etapa de reducció de capa barrera. Esquerra 6  $\mu\text{m}$  OBL 9 minuts. Dreta 12  $\mu\text{m}$  OBL 12 minuts

Vist que l'atac a -5 V és massa enèrgic, es va provar de reduir el voltatge aplicat fixant el temps a 900s, temps suficient per assolir un valor quasi estacionari del voltatge (Figura 4.16).

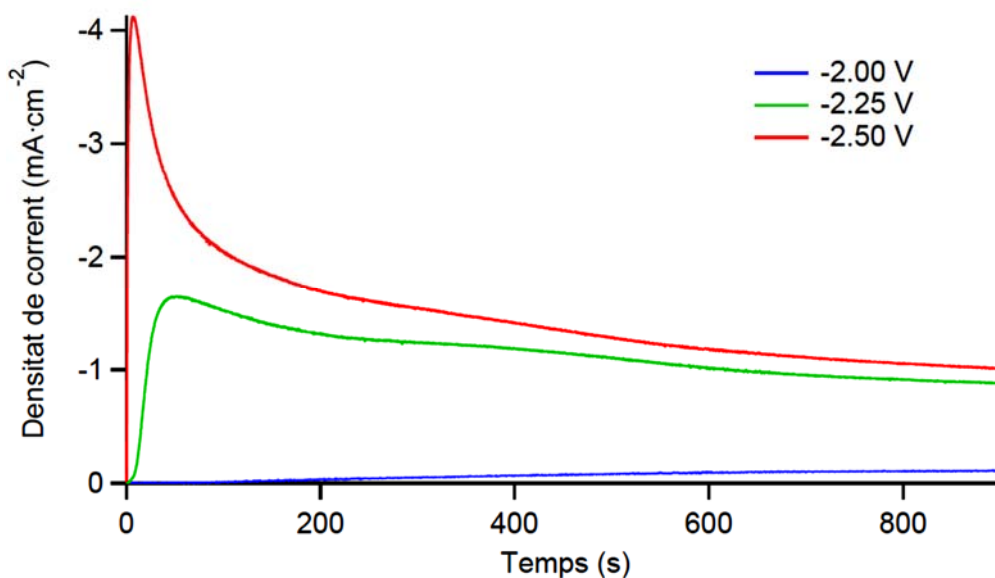
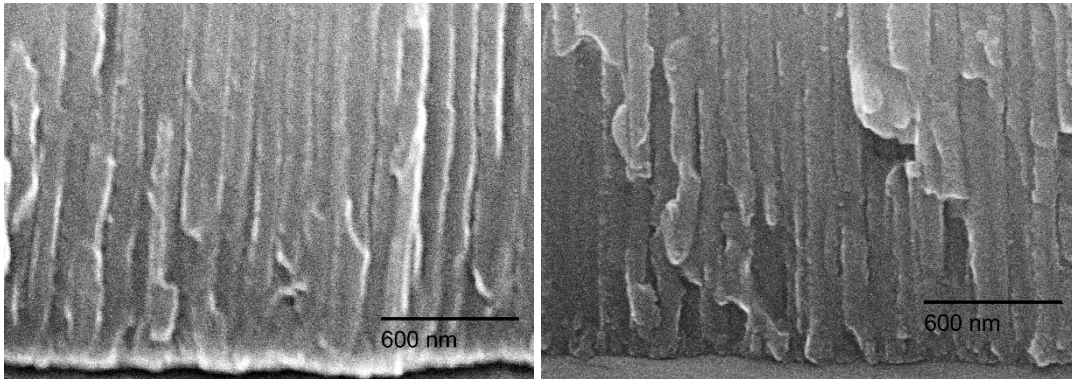
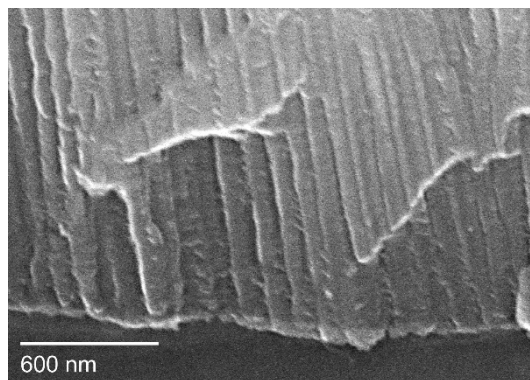


Figura 4.16. Resposta  $j - t$  del tractament d'apertura de la capa barrera de diferents plantilles d'AA1050 sotmeses a un tractament BLT6 i tractades a diferents voltatges mantenint un temps fix. Solució KCl 0.5M

A la Figura 4.16 es pot veure clarament que el tractament efectuat a -2,5 V segueix sent un atac comparativament molt intens, mentre que a -2,00 V l'atac és comparativament molt més lleu: densitat de corrent molt baixa sense màxim inicial.

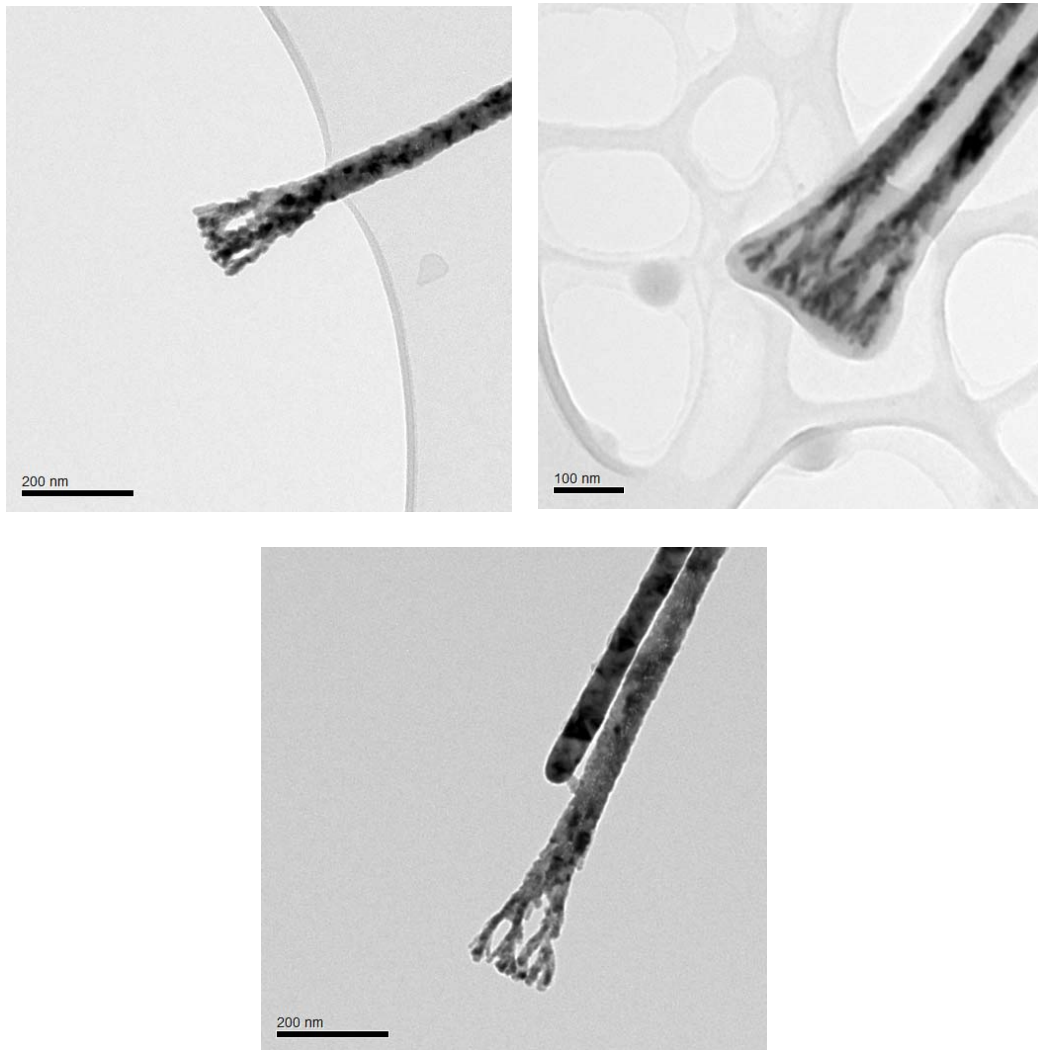


*Figura 4.17. Imatges FESEM de secció transversal de plantilles tractades amb una etapa OBL:  
Esquerra OBL -2,00 V. Dreta OBL -2,25 V*



*Figura 4.18. Imatge FESEM de secció transversal d'una plantilla tractada amb una  
etapa OBL a -2,50 V*





*Figura 4.19. Imatge HRTEM de nanofils de níquel obtinguts de les plantilles tractades amb una etapa OBL: -2,50 V figura superior esquerra, -2,00 V figura superior dreta i -2,25 V figura inferior central*

Encara que les imatges FESEM de les seccions de les plantilles tractades amb etapes OBL en les condicions de la Figura 4.16 no permeten veure grans

diferències, les imatges HRTEM dels nanofil·ls de Ni dipositats a aquestes plantilles (Figura 4.19) sí que permeten una certa distinció: el primer fet destacable és que cap dels tractaments ha aconseguit destruir per complet la capa des-estructurada generada a l'etapa BLT prèvia. No obstant, sembla prou evident que la longitud de la zona ramificada disminueix en incrementar el potencial aplicat – més curts amb l'OBL amb -2.5V aplicats

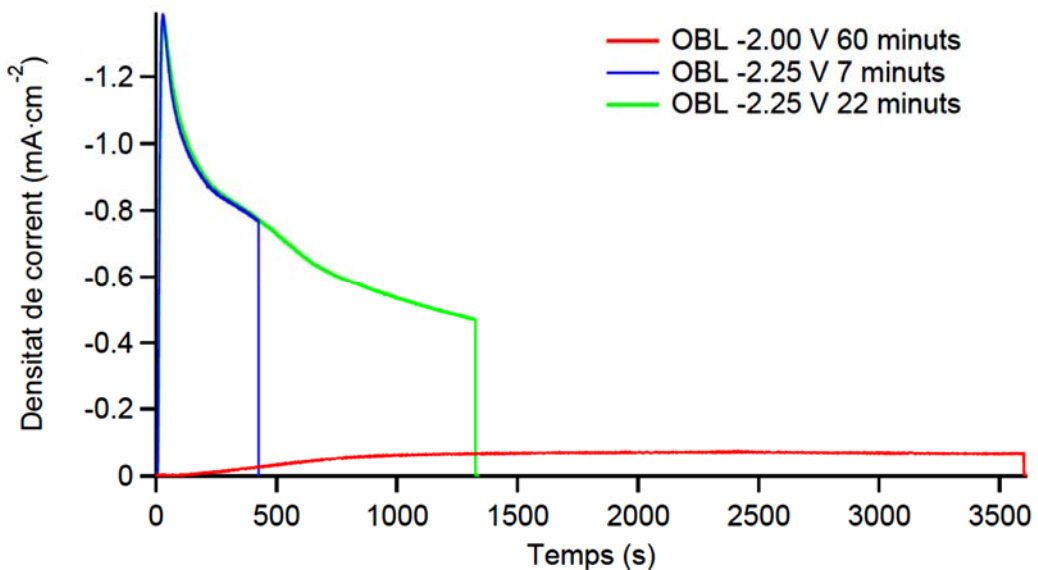


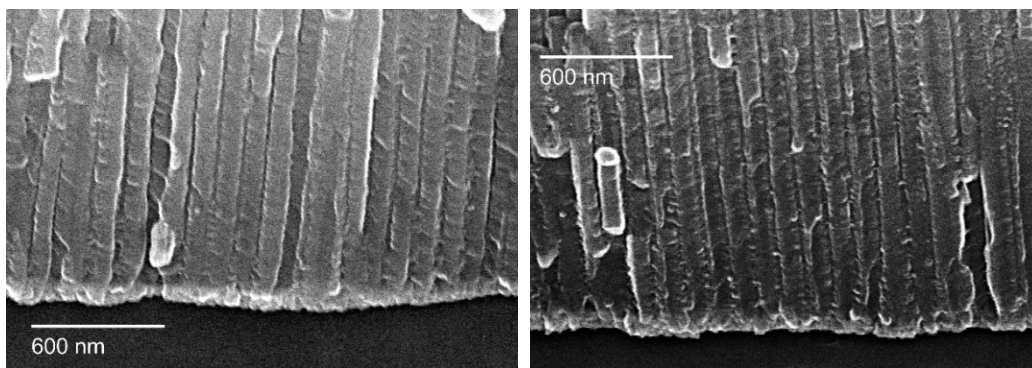
Figura 4.20. Resposta  $j - t$  del tractament d'apertura de la capa barrera de diferents plantilles d'AA1050 sotmeses a un tractament BLT6 i tractades a diferents condicions de voltatge i temps. Solució KCl 0.5M

Per tal de comprovar si es podia actuar sobre els efectes del tractament treballant a voltatges baixos i temps llargs, es va fer una nova sèrie de proves (Figura 4.20). Com ja evidencia la forma i magnitud de la resposta  $j-t$  a -2.0

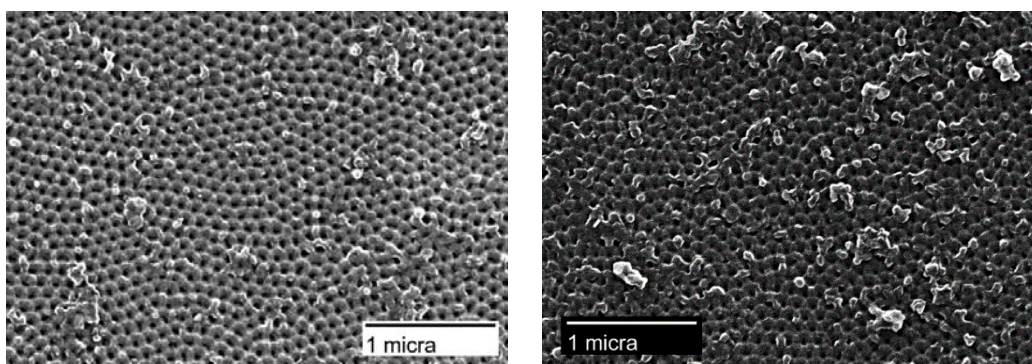
## OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina

---

V, la durada mínima que seria necessària per produir qualsevol canvi fa inviable la seva aplicació. Les imatges FESEM (Figures 4.21 i 4.22) obtingudes amb plantilles sotmeses a una OBL a  $-2.25\text{V}$  posen de manifest un increment de l'atac amb el temps sense modificar substancialment l'estructura porosa de la superfície.

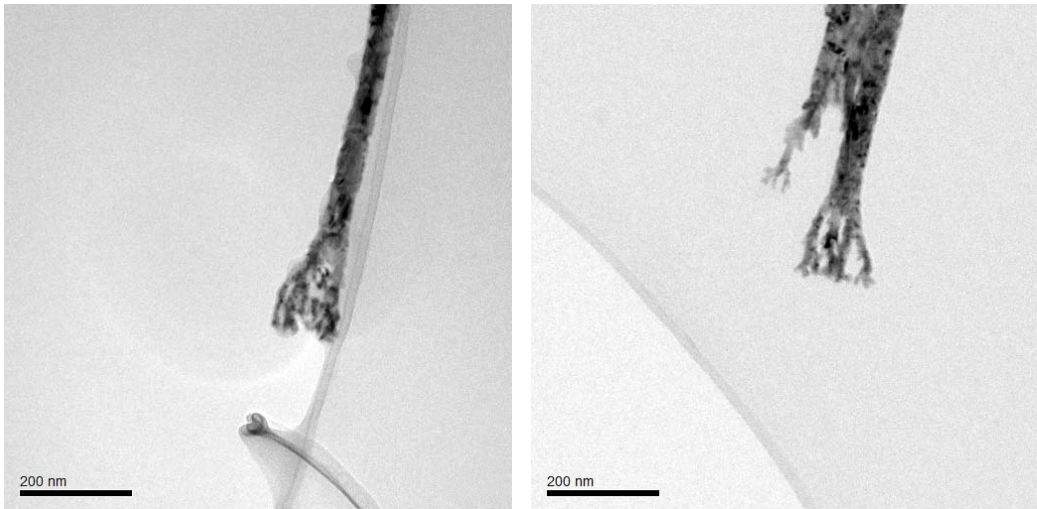


*Figura 4.21. Imatges FESEM de secció transversal de plantilles tractades amb una etapa OBL.: Esquerra OBL  $-2,25\text{ V}$  7 minuts. Dreta OBL  $-2,25\text{ V}$  22 minuts*



*Figura 4.22. Imatges FESEM on-top de plantilles tractades amb una etapa de reducció de capa barrera. Esquerra OBL  $-2,25\text{ V}$  7 minuts. Dreta OBL  $-2,25\text{ V}$  22 minuts*

No obstant, les imatges HRTEM dels nanofils dipositats a l'interior d'aquestes plantilles (Figura 4.23) presenten encara l'estructura ramificada a l'extrem, encara que amb una longitud inferior a l'observada amb nanoestructures obtingudes en plantilles no tractades amb una etapa OBL. Es pot observar també que aquesta reducció és més evident amb 22 minuts que amb 7 minuts.



*Figura 4.23. Imatge de microscòpia electrònica de nanofils de níquel obtinguts de les plantilles tractades amb -2,25 V: 7 minuts figura esquerra i 22 minuts figura dreta*

Finalment, es va intentar un nou enfoc per actuar simultàniament sobre el voltatge i el temps. Es varen dissenyar diferents senyals esglaonades de voltatge, partint de valors propers a -5V aplicats un temps molt curt, passant successivament a esglaons de voltatge inferior però amb un temps d'aplicació superior – senyals semblants a les aplicades a les BLT inicials. Disortadament, els resultats obtinguts no van millorar prou clarament els resultats com a prendre en consideració aquest increment de complexitat experimental

## OPTIMITZACIÓ DE LES PLANTILLES Al/Alúmina

---

La conclusió final evident, és que la millora relativa obtinguda amb els diferents tractament d'obertura de la capa OBL assajats no justifica la seva aplicació. És per aquesta raó que en tot l'estudi posterior de formació de les nanoestructures metàl·liques sobre les plantilles de Al/alúmina, el tractament s'ha limitat a una etapa BLT.

## Bibliografia

- [1] A. Jagminas, A. Jagminiene , E. Matulionis, *Chemija* **14** (2003)
- [2] P.G. Sheasby , R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*, 2001
- [3] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li , U. Gösele, *Adv. Mater.* **12** (2000) 582
- [4] W. Lee, R. Ji, U. Gösele , K. Nielsch, *Nat. Mater.* **5** (2006) 741
- [5] A. Saedi , M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.* **91** (2005) 417
- [6] N.J. Gerein , J.A. Haber, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17372
- [7] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister , U. Gosele, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 3243
- [8] J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn , U. Gösele, *Chem. Mater.* **15** (2003) 776
- [9] A.Y.Y. Ho, H. Gao, Y.C. Lam , I. Rodriguez, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 2057
- [10] N. Birbilis , R.G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) B140
- [11] S.M. Moon, M. Sakairi , H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) B399
- [12] R.G. Buchheit, L.M. Maestas , N.R. Sorensen, *Proc. Electrochem. Soc.* **28** (1993) 187







**CAPÍTOL 5. SÍNTESIS DE NANOFILS  
METÀL·LICS**

---



Un cop analitzada la preparació de les plantilles, aquest capítol es centra en l'obtenció de nanoestructures metàl·liques, més concretament, en l'obtenció electroquímica de nanofils de diferents metalls. Atesa la diferencia de comportament observada entre els diferents metalls estudiats (Ni, Au, Co i aliatges), els tractaments i senyals emprats en cada cas per a l'obtenció d'aquests nanofils són diferents i, per aquest motiu, es presenten per separat.

Els estudis desenvolupats en aquest treball van dirigits, fonamentalment, a l'obtenció d'un creixement homogeni dels nanofils metàl·lics al si dels porus que permeti fabricar estructures conductores Al/nanofils Me en alumina. Si no s'indica el contrari, s'ha treballat amb provetes d'aliatge AA1050 sotmeses a un doble anoditzat d'1 hora a 45V en una solució d'àcid oxàlic 0.3M a 20°C.

### **Nanofils de níquel**

L'obtenció de nanofils de níquel ha generat un interès creixent degut a la seva possible aplicació en la fabricació de sensors de gasos, així com per les característiques magnètiques que presenten. Com s'ha descrit al capítol anterior, aprofitant la facilitat i bons resultats del procés de creixement dels nanofils de níquel en les plantilles d'alumina, en aquest treball s'ha emprat aquest procés per fer una caracterització indirecta de la capa porosa.

En la cerca de les millors condicions de treball, el primer paràmetre a considerar és el tipus de senyal elèctric que cal aplicar per assegurar el correcte creixement dels nanofils, atès que la geometria del sistema no afavoreix la imprescindible difusió dels ions fins a la superfície metàl·lica - fons del porus [1-5].

## SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

A. En una primera etapa s'ha analitzat l'aplicabilitat de tècniques electroquímiques *dc*, tant potenciostàtiques com galvanostàtiques.

La Figura 5.1 mostra el senyal aplicat i la resposta obtinguda controlant potencial o corrent, amb una plantilla sotmesa a un tractament tipus BLT7. Els resultats indiquen que en ambdós casos, la resposta cau ràpidament, tot indicant una pèrdua d'eficiència del procés. L'evolució d'hidrogen observada (s'incrementa amb el temps) sembla indicar que la polarització i la dificultat del transport dels ions al si dels porus són paràmetres a millorar per mantenir una bona eficiència del procés.

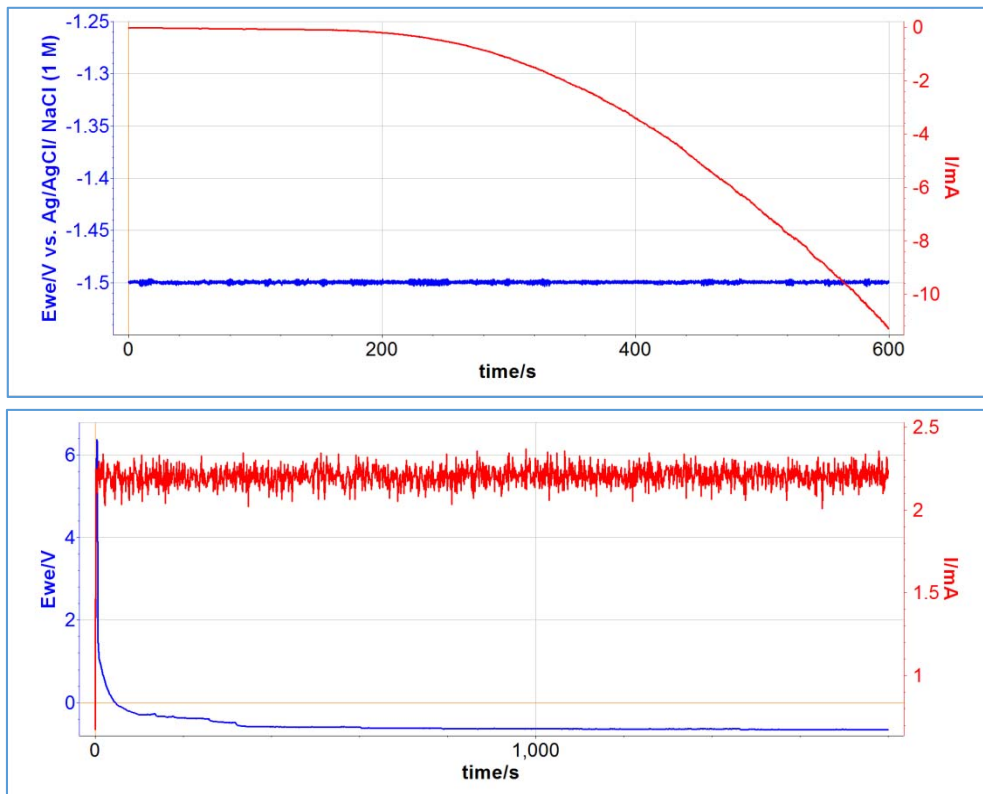


Figura 5.1. Corbes potenciostàtica,  $j$  vs.  $t$ , ( $V=-1.5V$  - superior) i galvanostàtica,  $V$  vs.  $t$ , ( $-1.3 mAc_m^{-2}$  - inferior) obtingudes en assajos *dc* d'electrodeposició de níquel (pretractament BLT 7).

**B.** Per tal de minimitzar aquests problemes, es va decidir aplicar tècniques de polsos emprant senyals dissenyats per millorar la recuperació de la solució al si dels porus durant el procés. Tot seguint experiències prèvies [1,5], el senyal polsant aplicat consta de tres segments (Taula 5.1, Figura 5.2): un primer pols galvanostàtic catòdic ( $t_{ON}$ ), seguit d'un petit pols anòdic (1, 2 ms) a potencial controlat per tal de descarregar la capa barrera i, finalment, un pols a circuit obert comparativament llarg ( $t_{OFF}$ ) – aquests darrers dos trams aplicats per afavorir la recuperació de la solució al sí dels porus.

A la Figura 5.2 B i C es presenta la resposta experimental (ampliada). En les condicions recollides a la taula 4.1 s'observa que el potencial de deposició assolix un valor estacionari al pols galvanostàtic de -70 mA i que el pols anòdic es fixa a 1V (potencial límit definit tot aplicant un pols galvanostàtic de 30mA).

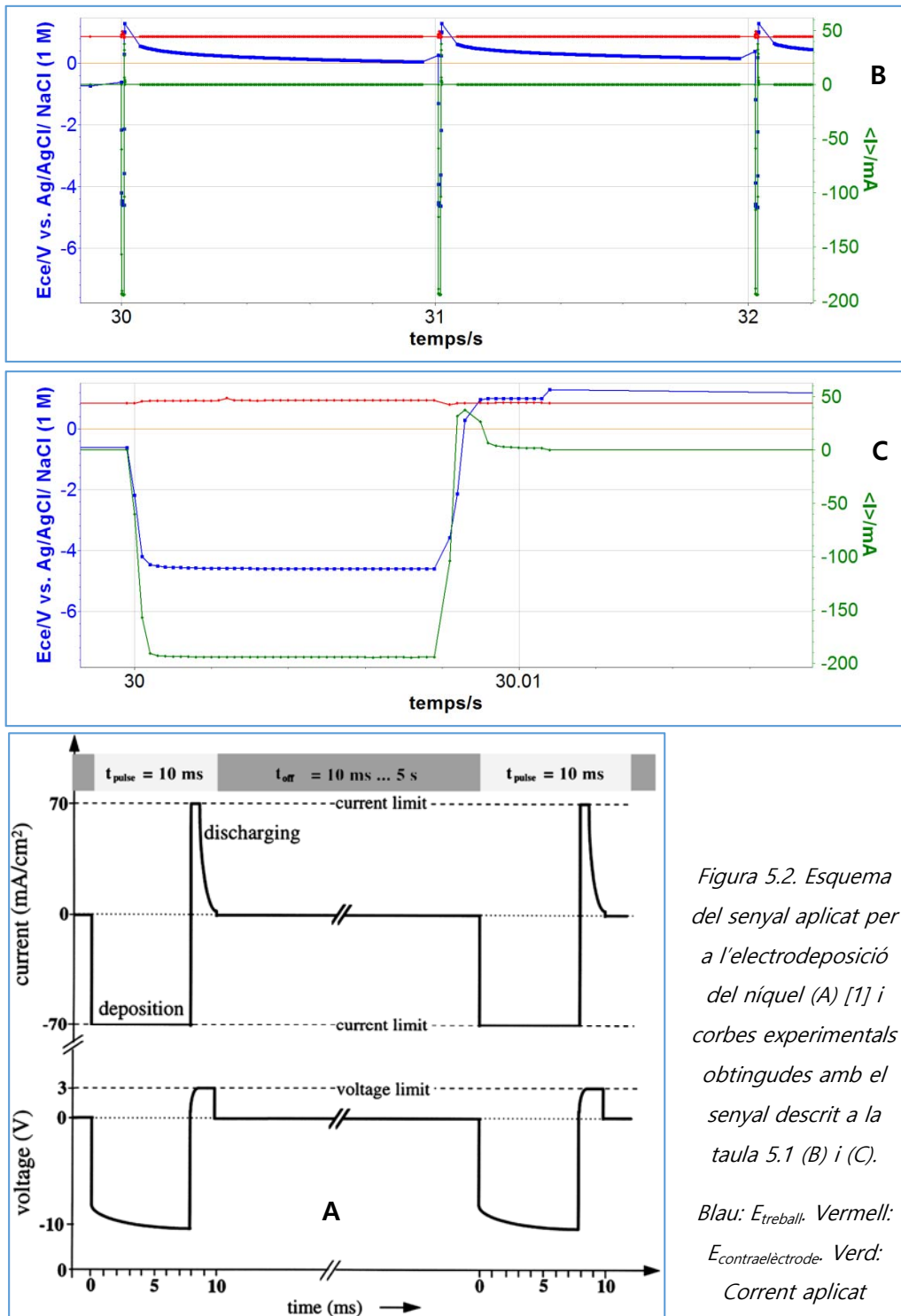


Figura 5.2. Esquema del senyal aplicat per a l'electrodeposició del níquel (A) [1] i corbes experimentals obtingudes amb el senyal descrit a la taula 5.1 (B) i (C).

Blau:  $E_{treball}$  Vermell:  $E_{contraelectrode}$  Verd: Corrent aplicat

Pols catòdic		Pols anòdic			OCP / s	Nº polsos
j/ mAcm <sup>-2</sup>	t/ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	V / V		
-70	8	30	2	1	1	1500

Taula 5.1. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils de níquel - Figura 5.2 B  
i C

Aquest senyal "base" ha estat emprat per l'estudi de l'estructura i morfologia dels porus analitzades al capítol anterior. En un intent de millorar la resposta i estudiar el creixement d'aquestes nanoestructures s'ha fet una anàlisi més acurada de l'efecte de la magnitud i tipus del pols anòdic i de la etapa final de recuperació a circuit obert, així com d'un tractament per "l'obertura" dels porus amb àcid fosfòric. En aquests estudis, s'ha emprat la FRX per a obtenir informació sobre la quantitat de Ni incorporada als porus (en forma de nanofils) i microscòpia òptica de talls metal·logràfics i FESEM de la superfície i seccions per comprovar la morfologia de la plantilla i dels nanofils i la seva distribució.

## B1. Anàlisi del pols anòdic

Fixat el pols catòdic inicial (-70 mAcm<sup>-2</sup>, 8 ms) s'ha estudiat l'efecte de la magnitud del pols anòdic (densitat de corrent "inicial aplicada") i el voltatge aplicat emprant plantilles sotmeses a diferents tractaments BLT d'aprimament de la capa barrera.

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

Pols catòdic		Pols anòdic			OCP / s	Peça	Polsos	%Ni FRX
j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	V / V				
-70	8	70	2	0	1	174A	1500	5±1
-70	8	-	-	-	1	173A	1500	3±1
-70	8	30	2	0	1	174C	3000	4.5±1

Taula 5.2. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils de níquel.  
Pretractament BLT4

En una primera sèrie es va analitzar el comportament de plantilles obtingudes amb una BLT4 – 5 esgraons de corrent. En les diferents condicions estudiades (Taula 5.2), es detecta un baix contingut en Ni (proper al 5%-FRX), però distribuït de forma homogènia – nanofils curts (L inferior a 1 μm) però de longitud similar – amb independència del pols anòdic aplicat (Figures 5.3-5.5). A destacar, l'evolució amb el temps del potencial del pols catòdic – que es pot considerar que reflecteix l'evolució de la resistència de l'estructura: en tots els casos s'observa un increment del potencial amb el temps, encara que si s'aplica un pols anòdic l'increment és major.

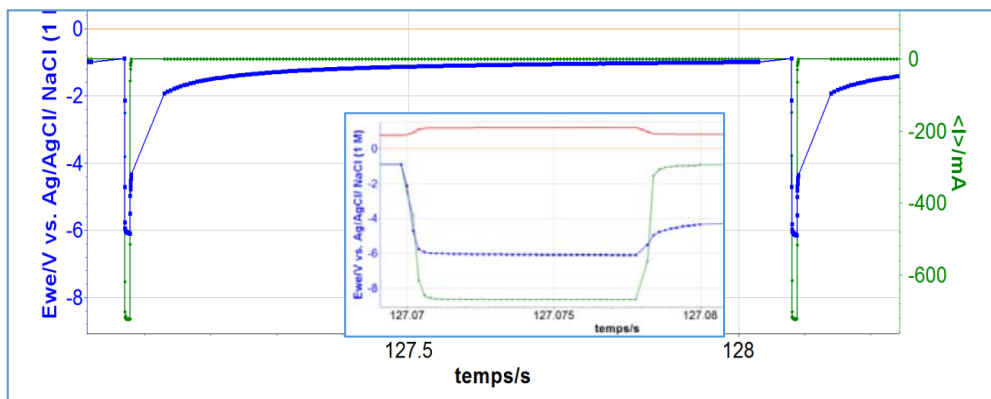


Figura 5.3. Registre de dos pols obtinguts amb els paràmetres de la Taula 5.3. Peça 173A sense pols anòdic. Blau:  $E_{treball}$ . Vermell:  $E_{contraelectrode}$ . Verd: Corrent aplicat. (BLT4)



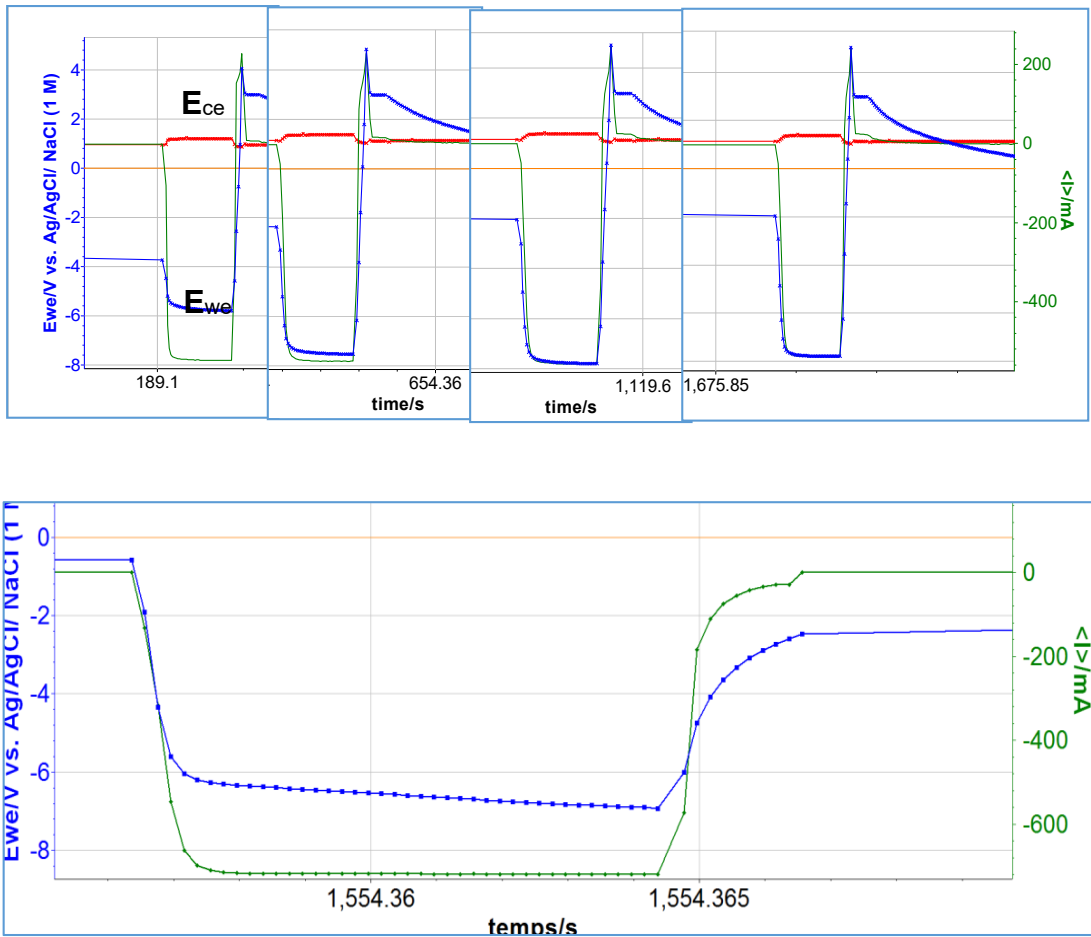


Figura 5.4. Registre de quatre polsos a diferents temps. Peça 174A amb pols anòfic. Blau:  $E_{treball}$ . Vermell:  $E_{contraelectrode}$ . Verd: Corrent aplicat. (BLT4)

## SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

---

Les imatges obtingudes per microscòpia (Figura 5.5) mostren l'homogeneïtat del creixement – nanofils de Ni a tots els porus i d'una longitud similar.

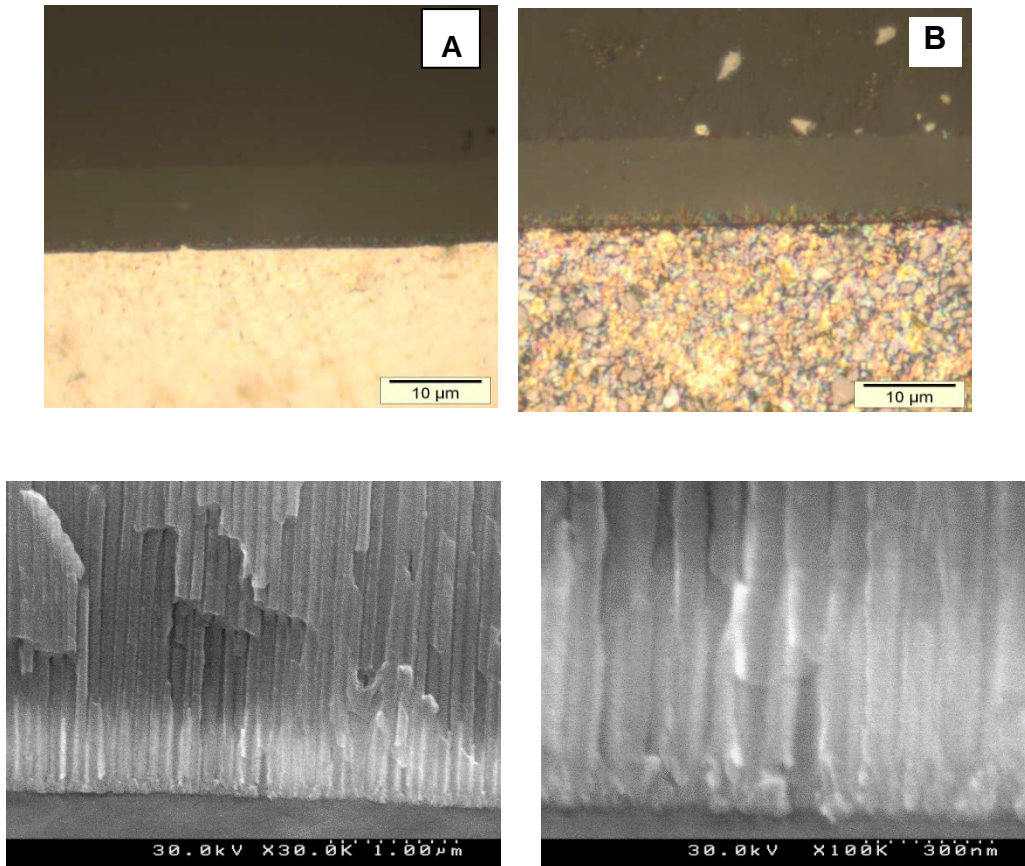


Figura 5.5. Imatges OM {(A) Peça 173A senyal sense pols anòdic i (B) Peça 174A senyal amb pols anòdic} i FESEM (Peça 174C senyal amb pols anòdic) (BLT4)

Per tal d'intentar millorar la velocitat de creixement de les nanoestructures, en noves sèries de mesures s'ha treballat amb plantilles amb doble anoditzat sotmeses a tractaments BLT amb funció de corrent decreixent contínua (BLT6 i BLT7).

A la Taula 4.3 i les figures 5.5-5.8 es recullen els resultats obtinguts emprant plantilles sotmeses a BLT6 – tractament curt on, a banda d'un increment en

la quantitat de Ni dipositada (Figures 4.7 i 4.8), es pot observar un comportament anòmal quan s'aplica un senyal sense pols anòdic (Peça 179C). En aquest cas, el potencial catòdic cau ràpidament i pràcticament no es diposita Ni al si dels porus (Figura 5.9).

Pols catòdic		Pols anòdic			OCP / s	Peça	Polsos	%Ni FRX
j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	V / V				
-70	8	30	2	1	1	179A	1500	7±1
-70	8	70	2	1	1	179B	1500	4.5±1
-70	8	-	-	-	1	179C	1500	1±0.5

*Taula 5.3. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils de níquel.*

*Pretractament BLT6*

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

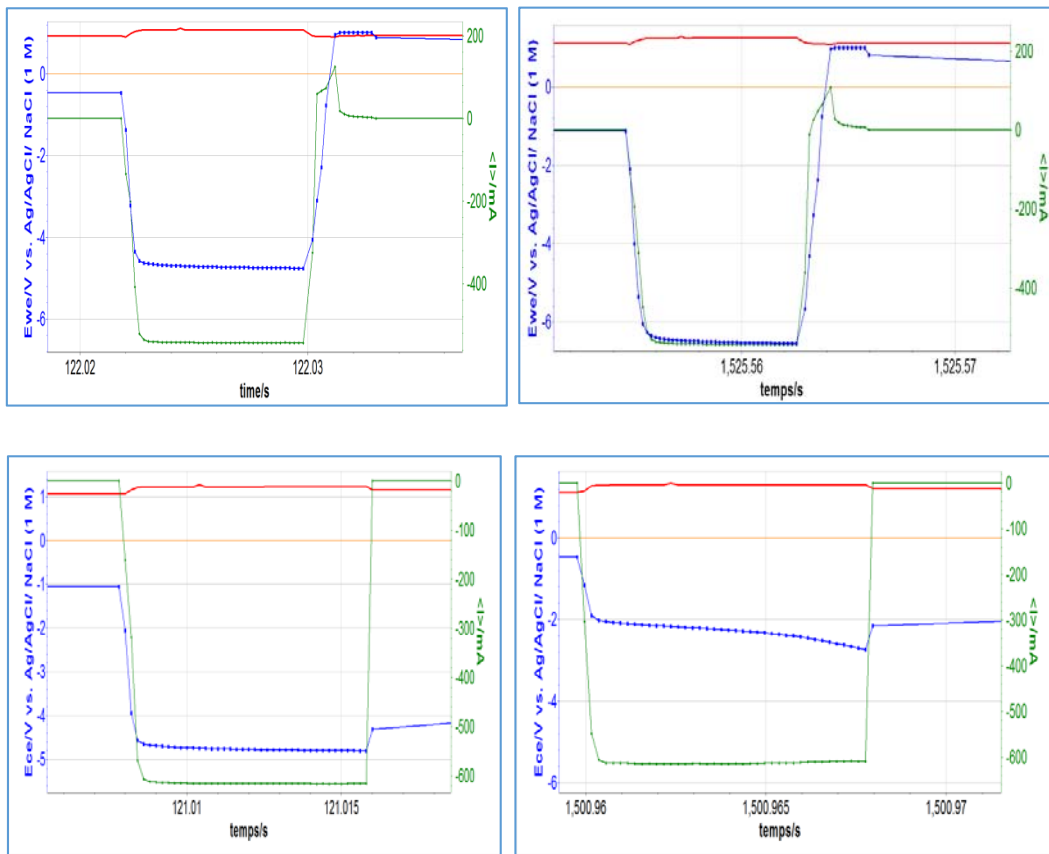


Figura 5. 6. Registre de polsos a diferents temps. Superior: Peça 179A amb pols anòdic. Inferior: Peça 179C sense pols anòdic. Blau:  $E_{treball}$ ; Vermell:  $E_{contraelèctrode}$ ; Verd: Corrent aplicat. (BLT6)

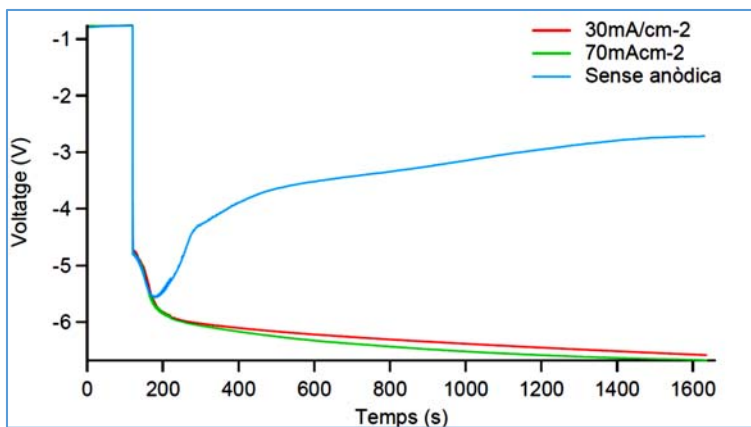


Figura 5.7. Variació del potencial final del pols catòdic variant la densitat de corrent del pols anòdic (BLT 6)

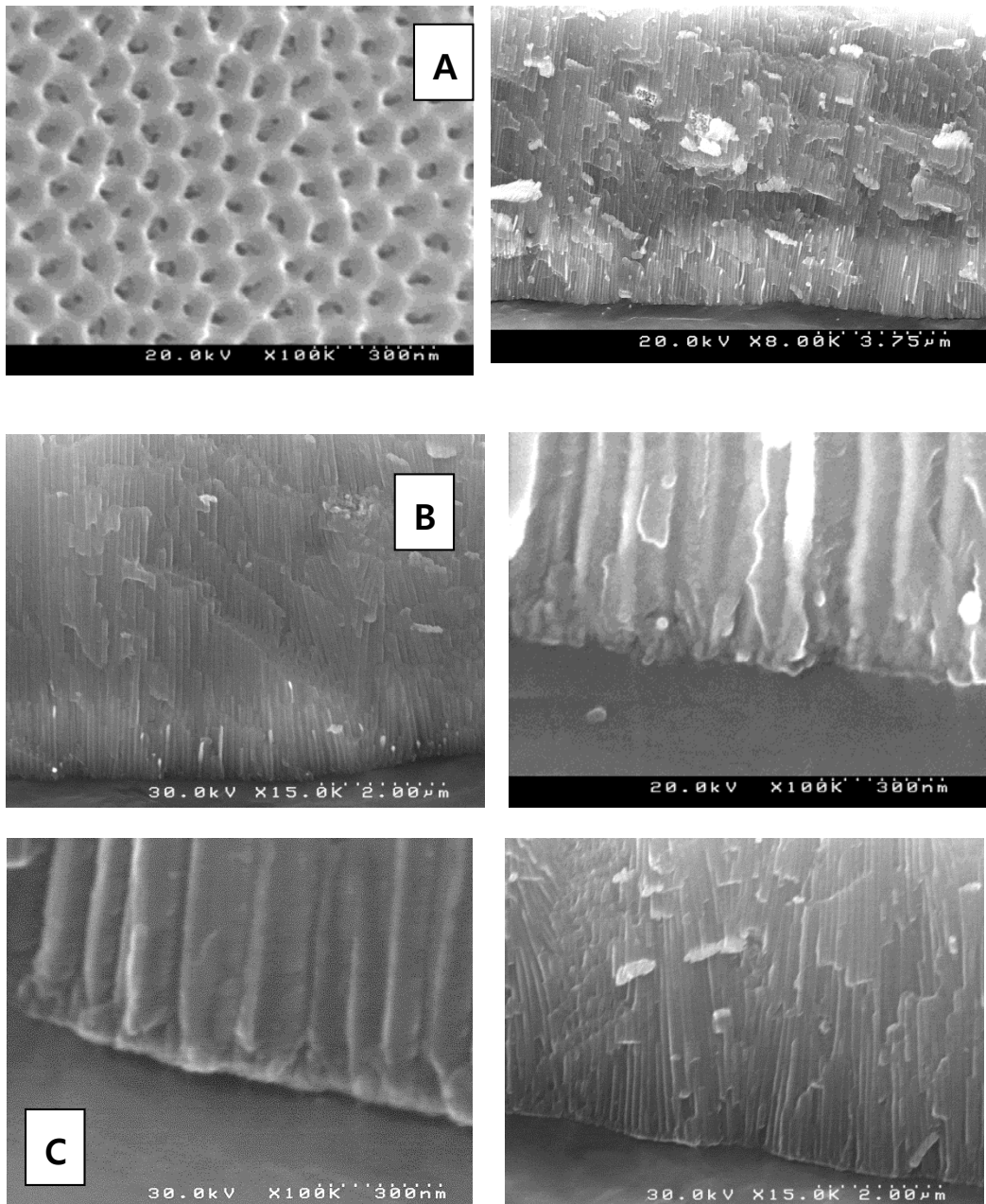


Figura 5.8. Imatges FESEM "on top" i de seccions. A: Peça 179A; (B) Peça 179B - senyals amb pols anòdic. (C) Peça 179C – senyal sense pols anòdic (BLT6)

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

A la taula 5.4 i les Figures 5.9-5.12) es recull la informació obtinguda a la sèrie feta amb plantilles tractades amb BLT7 – tractament llarg.

Pols catòdic		Pols anòdic			OCP / s	Peça	Polsos	%Ni FRX
j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	V / V				
-70	8	30	2	1	1	154Ba	1500	8.5±1
-70	8	30	2	1	1	157Aa	1500	8±1
-70	8	30	2	1	1	171Aa	1500	13±1
-70	8	-	-	-	2	171Ca	1500	3±1

Taula 5.4. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils de níquel.

Pretractament BLT7

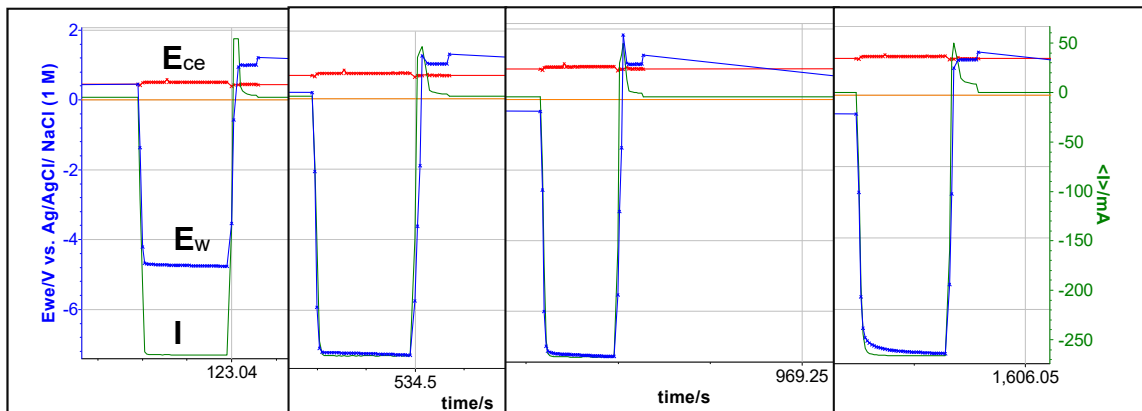


Figura 5.9. Registre de quatre polsos a diferents temps. Peça 154Ba. Blau:  $E_{treball}$ . Vermell:

$E_{contraelèctrode}$ . Verd: Corrent aplicat. (BLT7)

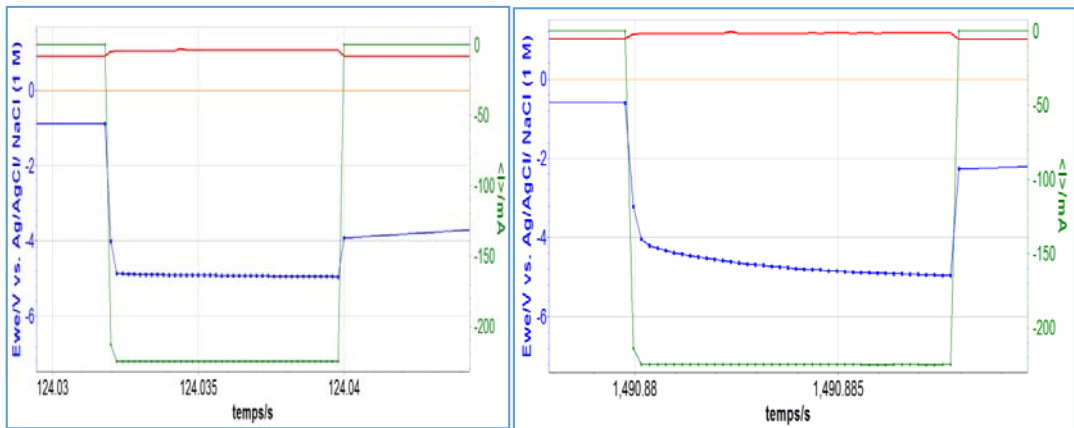


Figura 5.10. Registre de polsos a diferents temps. Peça 171Ca sense pols anòdic. Blau:  $E_{treball}$ . Vermell:  $E_{contraelectrode}$ . Verd: Corrent aplicat. (BLT7)

Les anàlisis fetes amb l'equip de FRX posen de manifest una major incorporació de Ni a l'interior de les plantilles, dada que corroboren les imatges obtingudes per microscòpia (Figures 5.11 i 5.12).

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

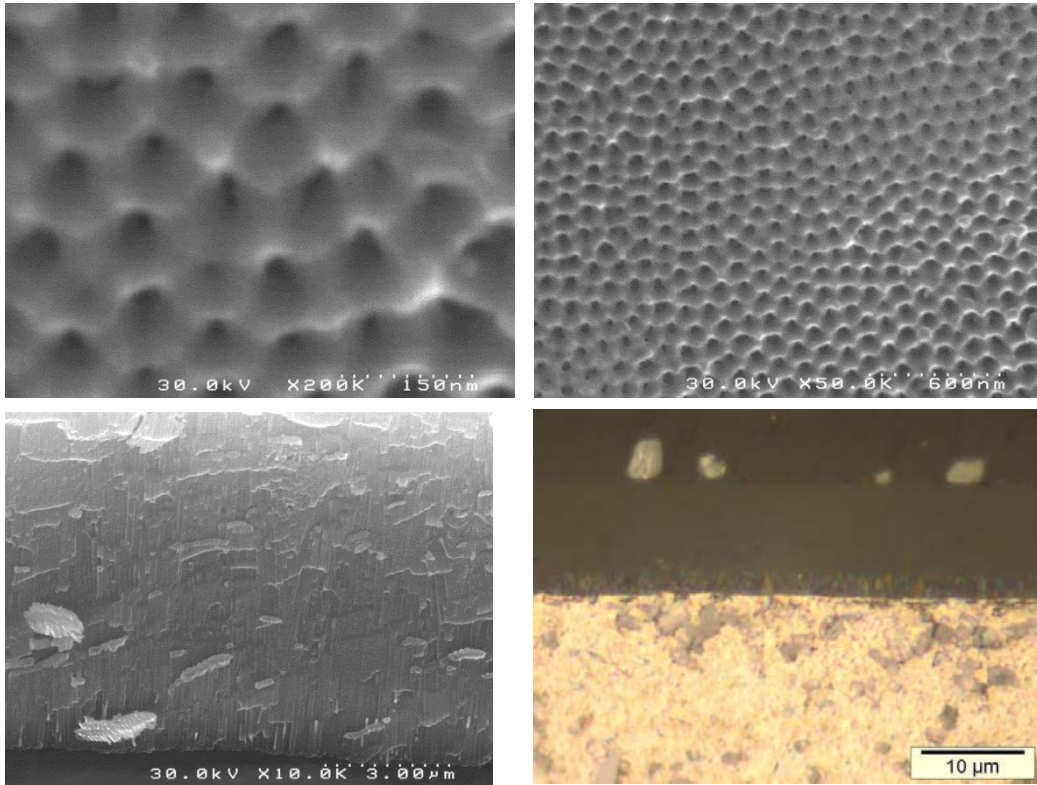


Figura 5.11 Imatges OM i FESEM. Peça 154Aa senyal amb pols anòdic (BLT7)

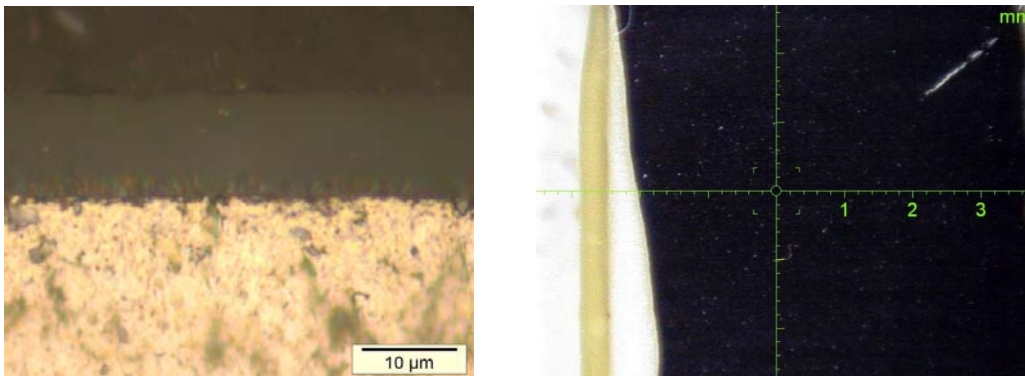
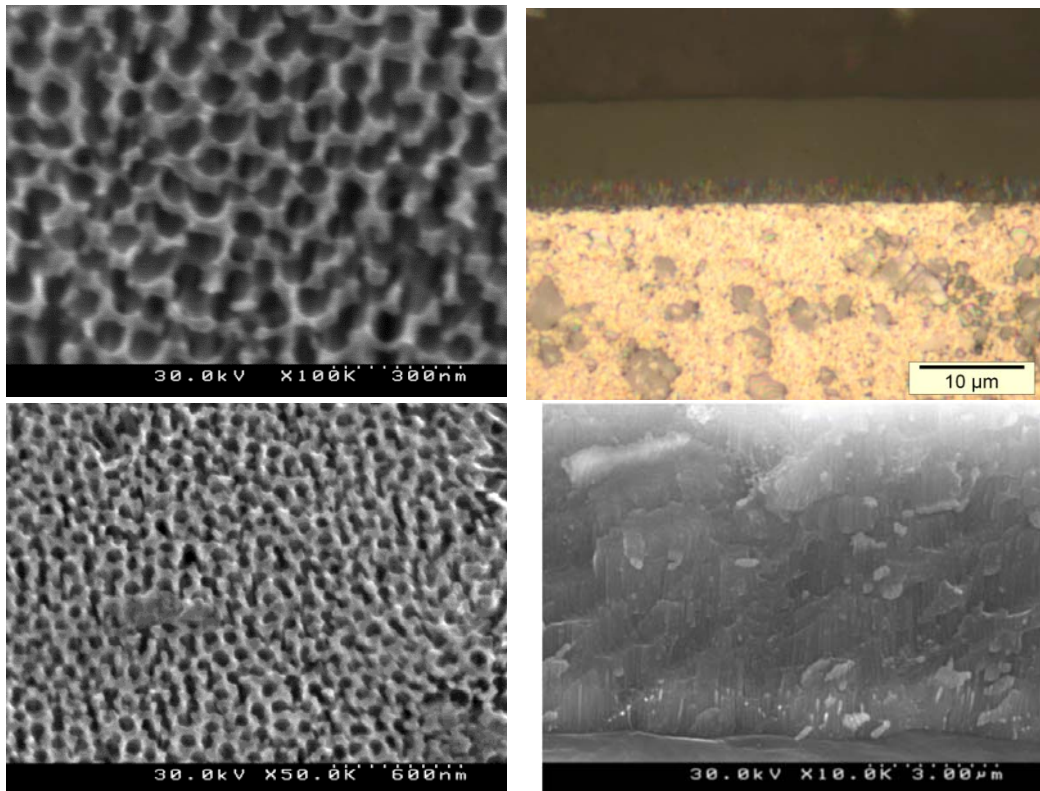


Figura 5.12. Imatges OM (dreta FRX) Peça 157Aa senyal amb pols anòdic (BLT7)





*Figura 5.13 Imatges OM i FESEM. Línia superior. Peça 171Aa senyal amb pols anòdic. Línia inferior, Peça 171Ca senyal sense pols anòdic (BLT7)*

Com indiquen totes les dades recollides, amb el tractament BL7 s'incorpora una quantitat més gran de metall durant el procés, sempre que s'apliqui un pols anòdic. Com es podia preveure, la magnitud del corrent anòdic aplicat es irrellevant, atès que és el potencial de descàrrega que es fixa qui controla el procés. Interessant destacar que, com es pot observar a la Figura 5.13, la major incorporació de Ni s'ha obtingut amb una plantilla amb una estructura superficial que sembla indicar un atac químic amb el resultat d'un increment del diàmetre dels porus – dissolució de l'alúmina hidratada interna.

## SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

---

Per tal de comprovar de manera sistemàtica l'efecte d'aquesta obertura dels porus, a l'etapa següent del treball es va s'ha analitzat l'efecte d'un tractament previ de la plantilla amb solució d'àcid fosfòric abans d'electrodepositar les nanoestructures.

**B2.** Anàlisi de l'efecte d'un pretractament químic per l'obertura dels porus.

Aquest estudi s'ha fet amb plantilles amb tractament BLT6 i BLT7 aplicant sempre un senyal amb pols catòdic de  $-70 \text{ mAcm}^{-2} / 8 \text{ ms}$ , pols anòdic de  $30 \text{ mAcm}^{-2} / 2 \text{ ms} - 1\text{V}$  i un temps de recuperació OCP d'1 s.

Plantilla		Tractament $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.5M			
Peça	BLT	t / min	Polsos	%Ni FRX	T / °C
154Ba	7	0	1500	$8.5 \pm 1$	ambient
164Aa	7	5:30	1500	$17 \pm 2$	ambient
164Ba	7	5:30	1500	$12 \pm 1$	ambient
172Ba	7	5:30	2500	$13 \pm 1$	ambient
172Ca	7	5:30	1500	$10 \pm 1$	60
156Ba	7	15	1500	Heterogènia	ambient
158Ba	6	5:30	1500	$12 \pm 1$	ambient
160Ba	6	7	1500	$12 \pm 1$	ambient
160Aa	6	7	1500	$13 \pm 1$	ambient
159Ba	6	5:30	1500	$11 \pm 1$	ambient
159Ca	6	5:30	3000	$14 \pm 2$	ambient
158Ca	6	5:30	4500	$14 \pm 2$	ambient
190A	6	5:30	1500	$9 \pm 1$	ambient

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

190B	6	5:30	3000	10±1	ambient
190C	6	5:30	4500	12±1	ambient
191A	6	7	1500	7±1	ambient
191B	6	7	3000	8±2	ambient
191C	6	7	4500	9±2	ambient
196A	6	7	6000	11±1	ambient

Taula 5.4. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils de níquel modificant l'etapa d'obertura de porus amb  $H_3PO_4$

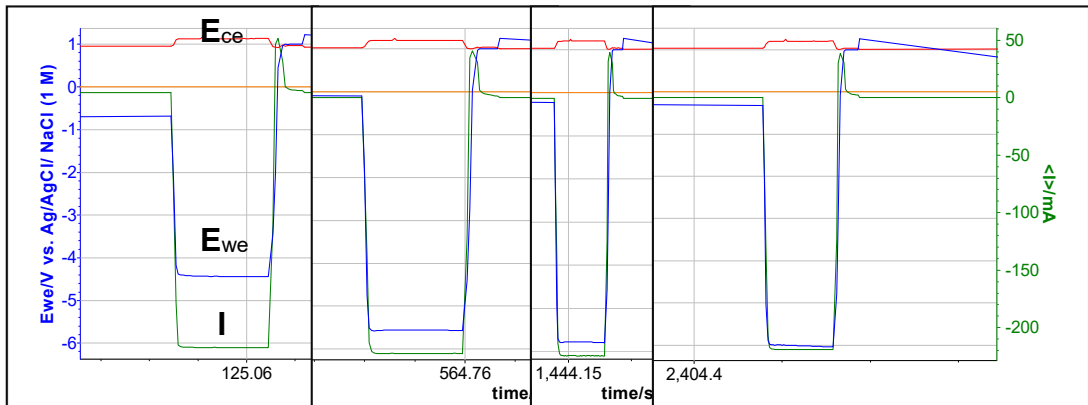


Figura 5.14. Registre de quatre polsos a diferents temps. Peça 172Ba. 5:30 min d'atac amb fosfòric. 2500 polsos. Blau:  $E_{treball}$ . Vermell:  $E_{contraelectrode}$ . Verd: Corrent aplicat. (BLT7)

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

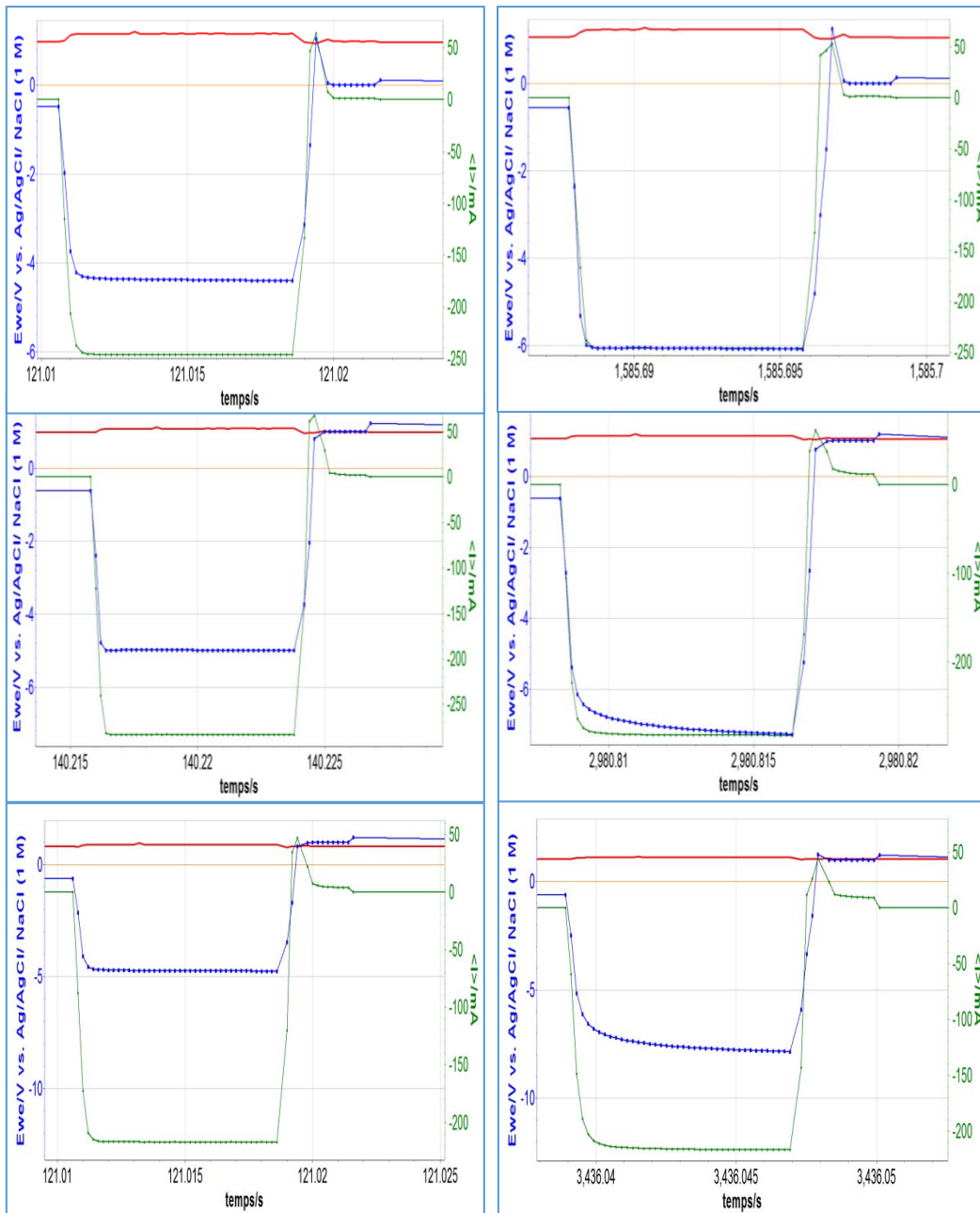
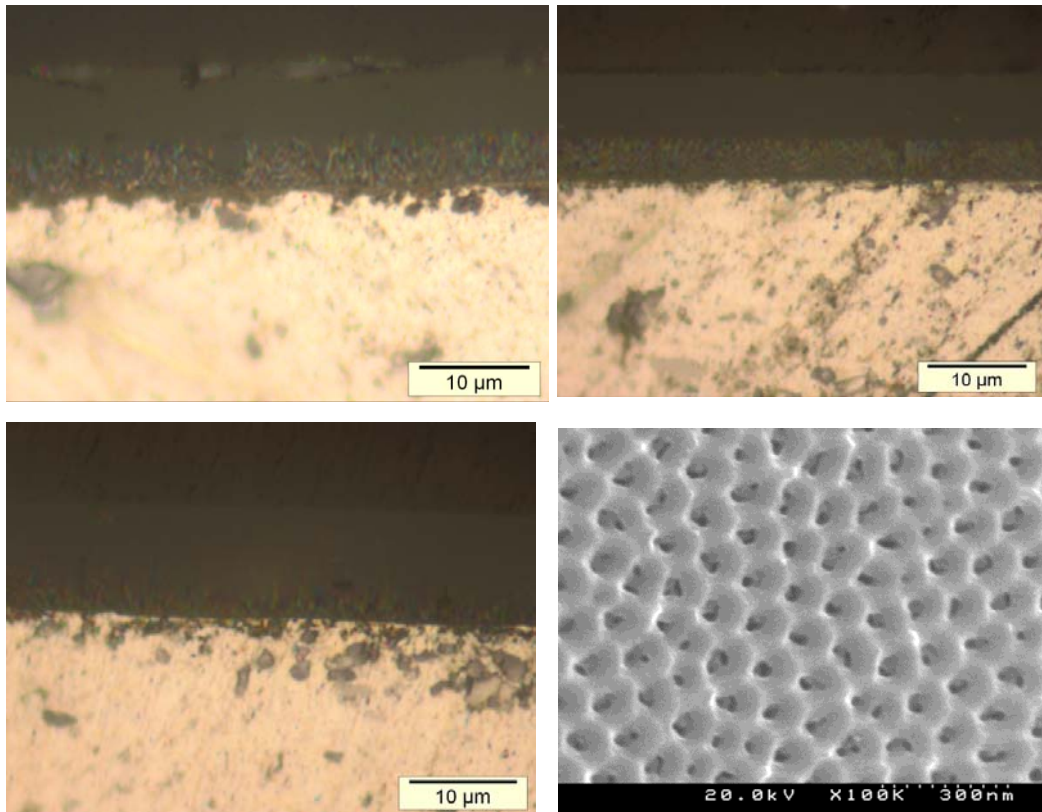


Figura 5.15. Registre de polsos a diferents temps. Superior: Peça 160Ba-BLT6. 1500 polsos 7min d'atac amb fosfòric. Centre: Peça 159Ca- BLT6, 3000 polsos. 5:30 min d'atac amb fosfòric. Inferior: Peça 158Ca-BLT6. 4500 polsos 5:30min d'atac amb fosfòric Blau:  $E_{treball}$ . Vermell:  $E_{contraelectrode}$ . Verd: Corrent aplicat



*Figura 5.16 Imatges OM. 5:30 min d'atac amb fosfòric. Superior. Dipòsit a T ambient. Esquerra. Peça 164Aa 1500 polsos. Dreta: Peça 172Ba. 2500 polsos Inferior. Peça 172Ca Dipòsit a 60°C. 1500 polsos. . Imatge superfície FESEM. Peça 158Ba*

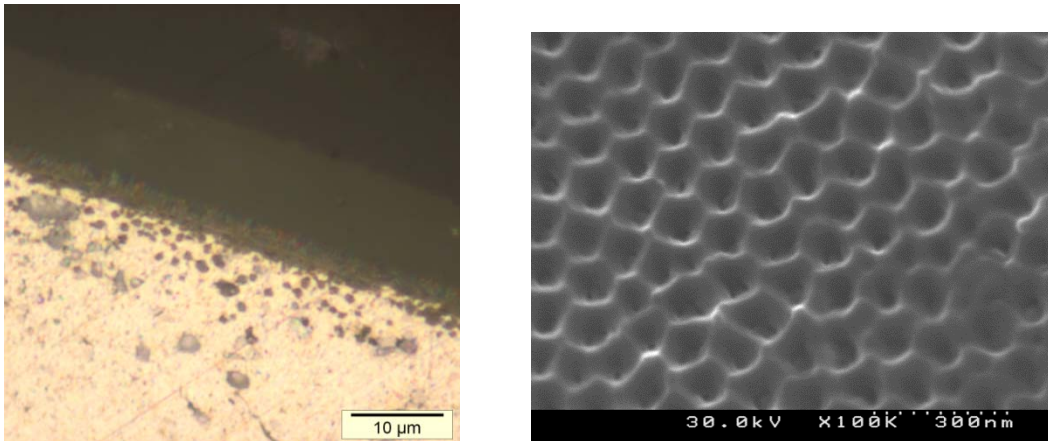


Figura 5.17 Imatges OM i FESEM. 7 min d'atac amb fosfòric. Peça 160Aa

Si es representa el potencial final del pols en funció del temps s'obtenen representacions que reflecteixen l'efecte de l'àcid sobre l'estructura d'alúmina (Figures 5.18 i 5.19) – disminució de la "resistència" amb el temps d'atac, però que no es tradueix en un clar augment d'eficiència del procés, això és, un increment de la incorporació de Ni (Taulas 5.4 i 5.5).

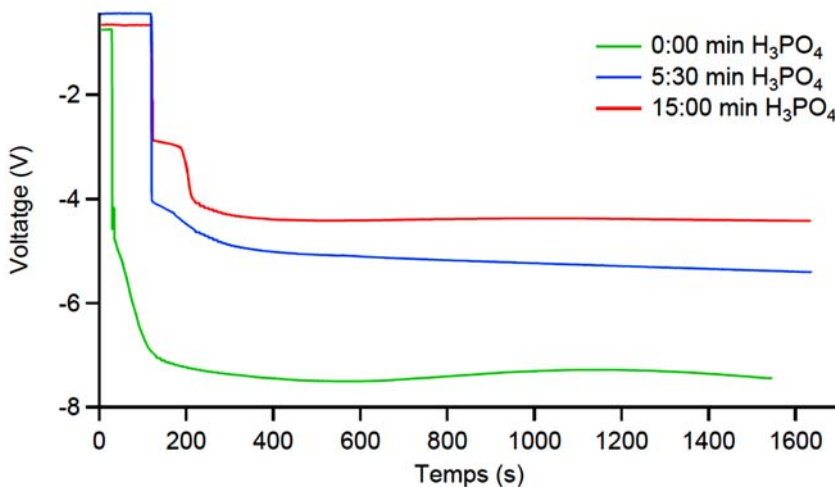


Figura 5.18. Efecte del temps d'atac amb àcid fosfòric sobre el potencial final del pols catòdic

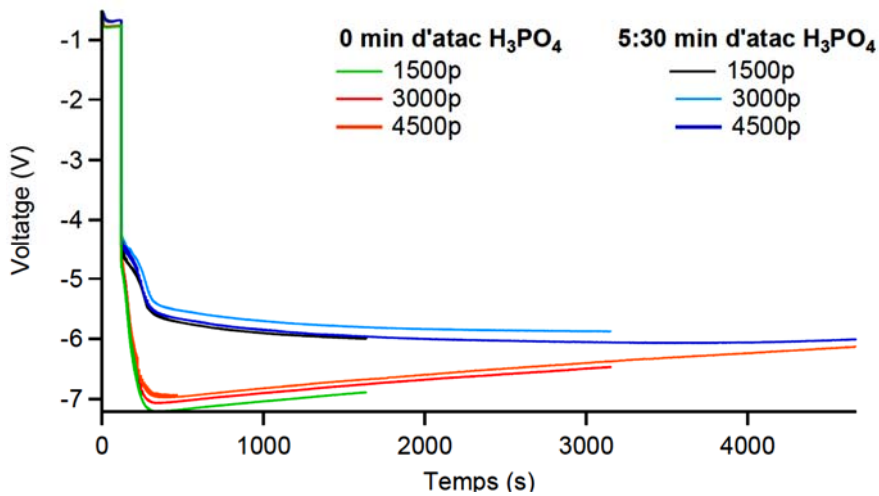


Figura 5.19. Efecte del temps d'atac amb àcid fosfòric sobre el potencial final del pols catòdic de les mostres de la Taula 5.5

Tractament:	0 min H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			5:30 min H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
Polsos:	1500	3000	4500	1500	3000	4500
Ni	6±1 %	8±2 %	9±2 %	6±1 %	7±1 %	8±2 %

Taula 5.5. Resultats dels anàlisis amb XRF de les mostres obtingudes en les condicions de la Figura 5.19

Els resultats obtinguts permeten extreure un seguit de conclusions útils

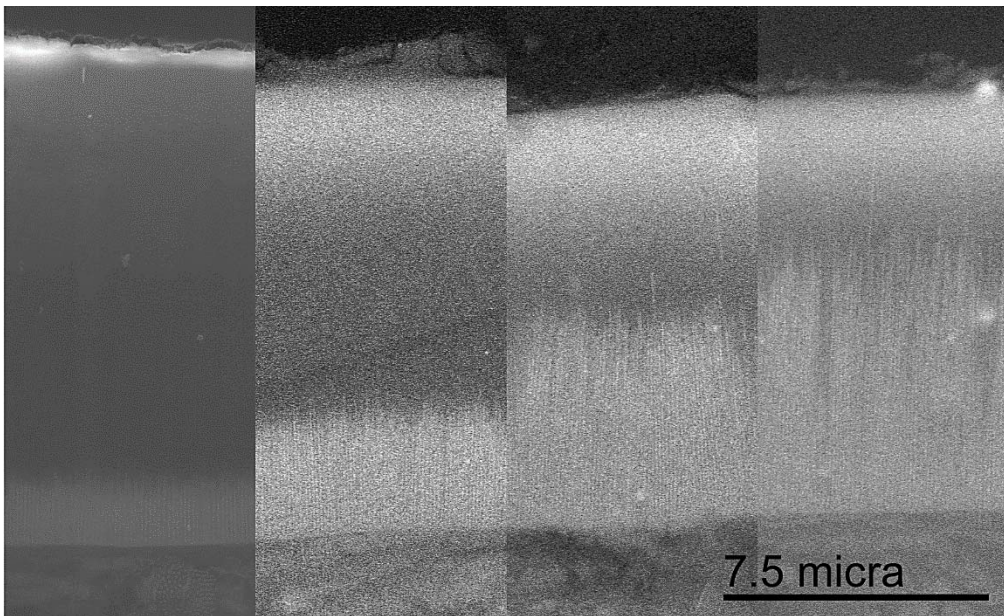
- La preparació de la plantilla que dona millors resultats (incorporació de Ni) és la que fa servir un senyal continu "llarga" (BLT7)
- L'atac amb àcid fosfòric per obrir els porus afavoreix la incorporació de metall sense modificar substancialment l'estat de la superfície de la plantilla.
- El temps òptim d'atac es situa al voltant dels 5 min. Temps superiors a 10 min provoquen modificacions a la plantilla.
- Els diferents tractaments aplicats a la plantilla no modifiquen substancialment la resposta electroquímica – la forma dels polsos de potencial i la seva evolució amb el temps són força reproduïbles. Sí

que s'observa, com calia esperar, una modificació del valor absolut del potencial assolit, amb tendència a disminuir en funció de la disminució del gruix de la capa barrera. No obstant, no s'ha trobat una correlació clara entre aquesta evolució i la incorporació de metall al si dels porus.



### Caracterització dels nanofils

Un cop fet un escombrat de condicions de preparació de les plantilles d'alúmina, la Figura 5.20 mostra una composició d'imatges obtingudes amb FESEM corresponents a dipòsits obtinguts amb un nombre variable de polsos. La imatge mostra clarament que el dipòsit obtingut va perdent lentament homogeneïtat (longitud dels nanofils) a mesura que la càrrega transferida / nombre de polsos va creixent.



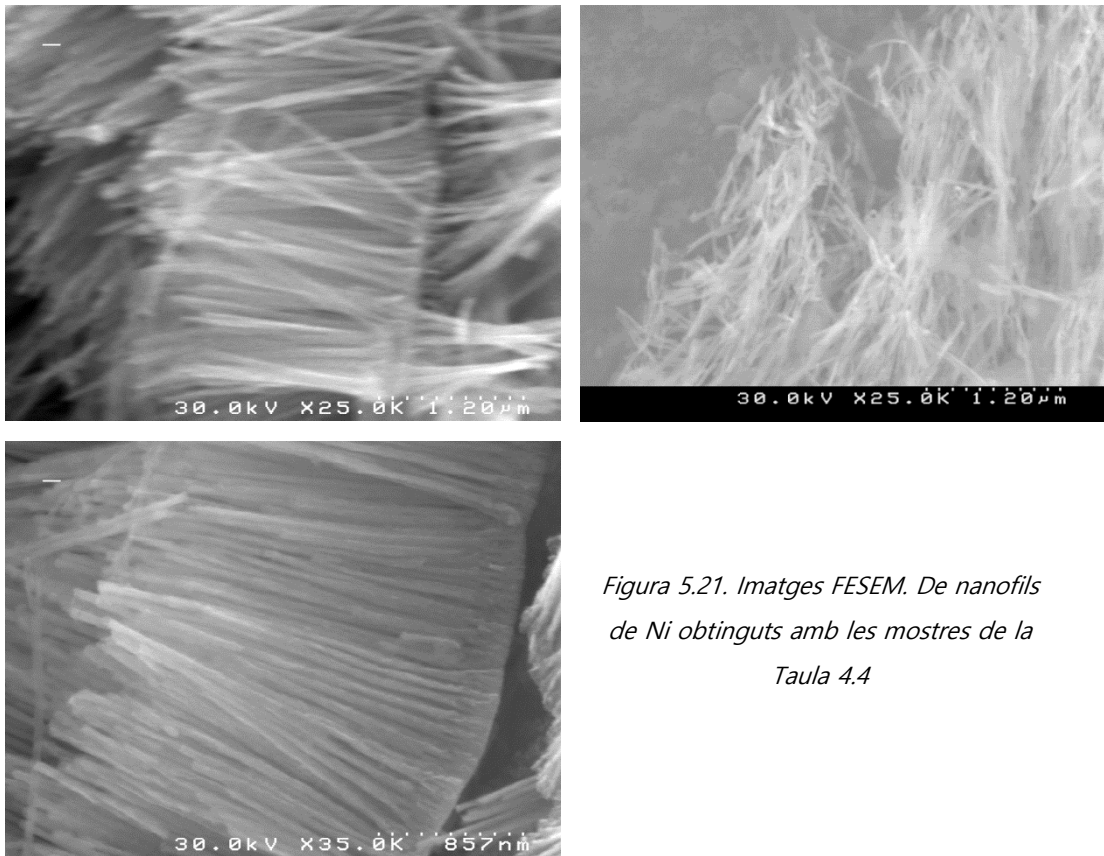
*Figura 5.20. Imatge composta de FESEM de mostres obtingudes amb un pols catòdic de  $-70\text{mAcm}^{-2}/8\text{ms}$ , un pols anòdic de  $30\text{mAcm}^{-2}/1\text{V}/2\text{ms}$ , un OCP de  $1\text{s}$  i diferent nombre de polsos. D'esquerra a dreta: 1500, 3000, 4500 i 6000 polsos*

La Figura 5.21 mostra la imatge FESEM d'aquests nanofils de níquel, un cop s'ha dissolt la membrana d'alúmina. La imatge mostra una dispersió de

## SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

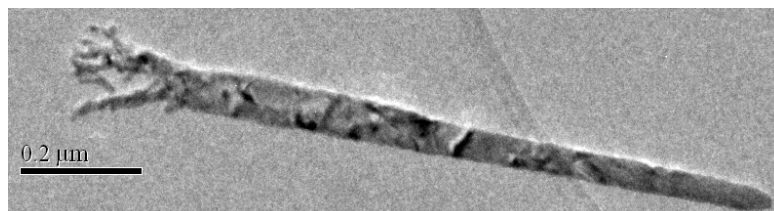
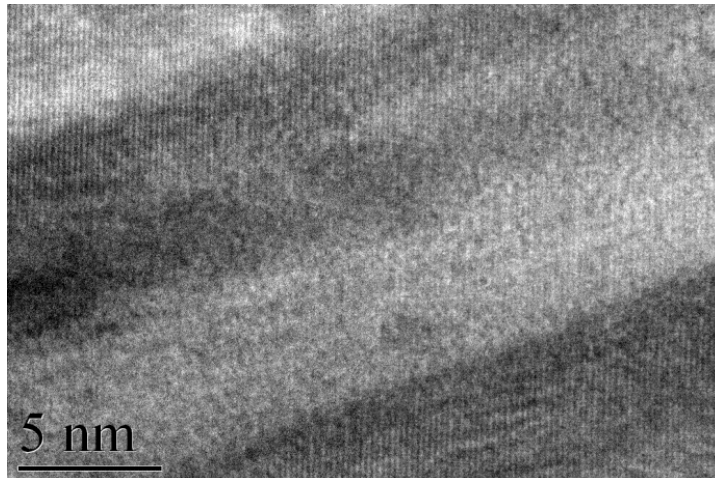
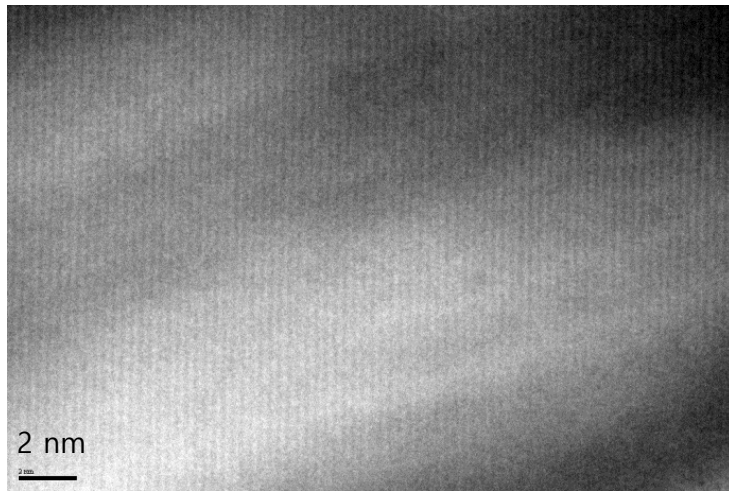
---

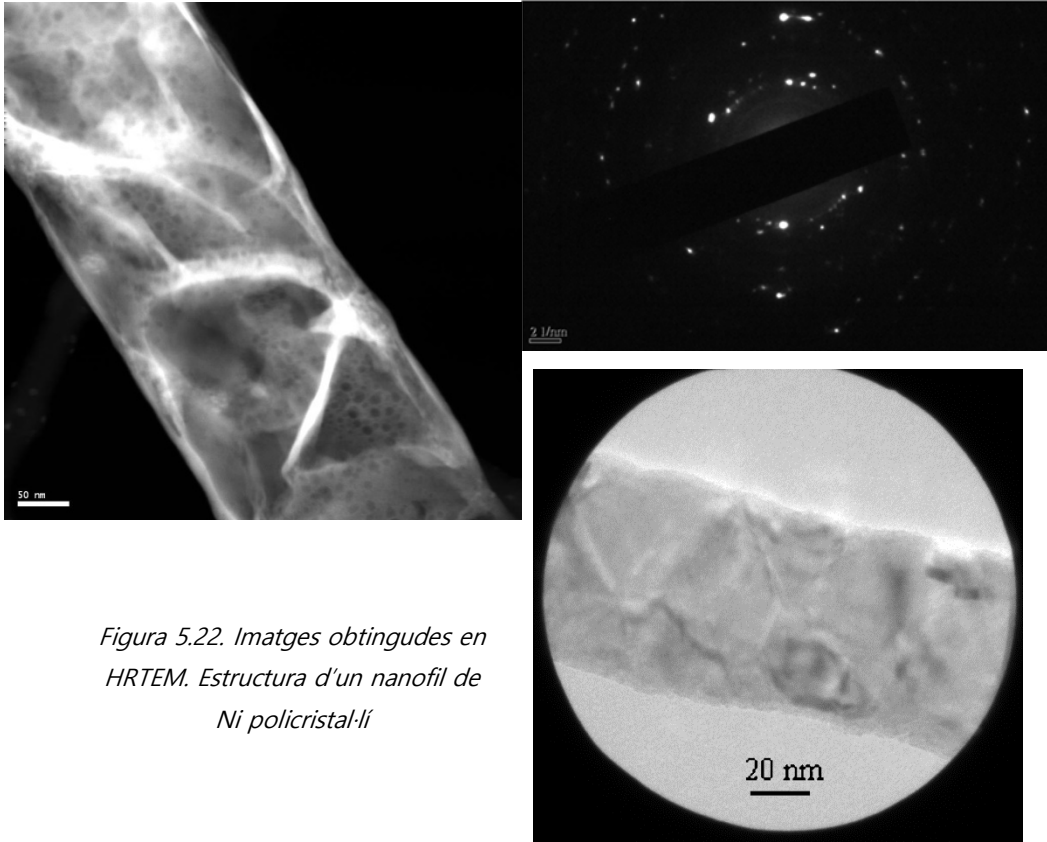
nanofils força uniformes en gruix i longitud, com es podia esperar d'acord amb les seccions analitzades.



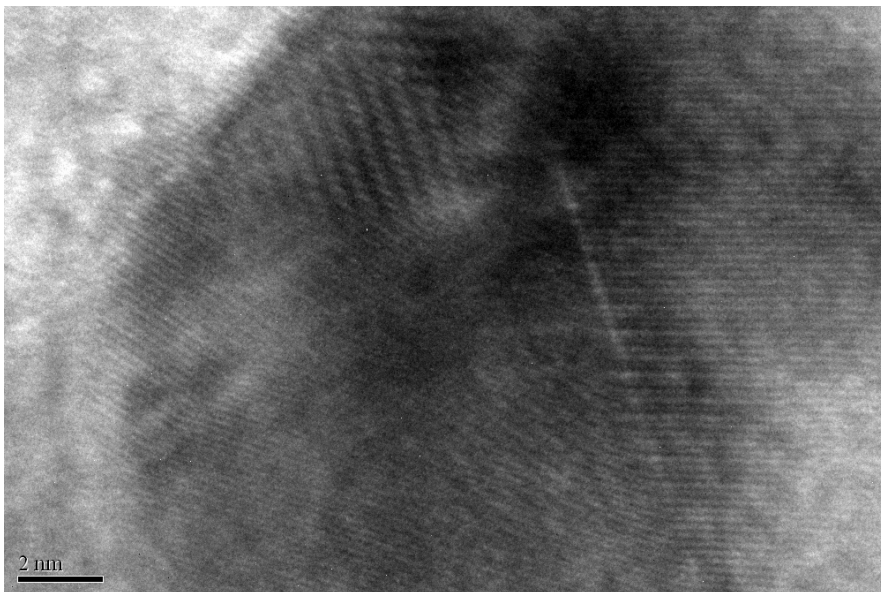
*Figura 5.21. Imatges FESEM. De nanofils de Ni obtinguts amb les mostres de la Taula 4.4*

L'estudi per HRTEM i difracció d'electrons dels nanofils permet posar de manifest l'existència d'una estructura bàsicament policristal·lina de Ni independentment de la longitud (Figura 5.22)





*Figura 5.22. Imatges obtingudes en HRTEM. Estructura d'un nanofil de Ni policristal·lí*



Aquestes darreres anàlisis posen de manifest el creixement d'estructures policristal·lines al si dels porus i que aquest creixement es produeix a tots els porus de forma homogènia. Fins a una longitud de 2-3  $\mu\text{m}$ , les imatges de les seccions permeten observar una "banda" de Ni d'una alçada constant al llarg de tota l'amplada de la mostra (Figura 5.20). A temps d'electrodeposició / longituds més grans, aquesta homogeneïtat es va perdent paulatinament. Caldria esbrinar si aquest comportament és un problema intrínsec del creixement de les nanoestructures 1D al si dels porus d'alúmina i quin és l'efecte de les partícules intermetàl·liques.

Un cop demostrada la capacitat del sistema Al/alúmina com a plantilla pel creixement de nanoestructures 1D de Ni, s'ha ampliat l'estudi a altres materials amb més interès "tecnològic" en el camp dels sensors i de l'emmagatzematge d'informació: nanoestructures 1D d'or, cobalt i aliatges de Co.

## Nanofils d'or

Encara que no ha estat tan estudiada com la del níquel, darrerament la síntesis de nanofils d'or ha estat objecte d'un bon nombre d'estudis centrats essencialment en la seva utilització en el camp de la electrònica o de la medicina, com a part integrant dels sensors moleculars [1].

Com a primer pas de l'estudi s'ha fet un voltamograma cíclic d'una plantilla d'alumini/alúmina, adequadament tractada, en el bany d'or (veure apartat experimental) (Figura 5.23). El resultat indica que la formació d'un dipòsit d'or en aquest bany es factible i dona informació sobre el rang de potencials (cal parlar compte amb la influencia de la velocitat d'escombrat sobre el potencial dels pics obtinguts)

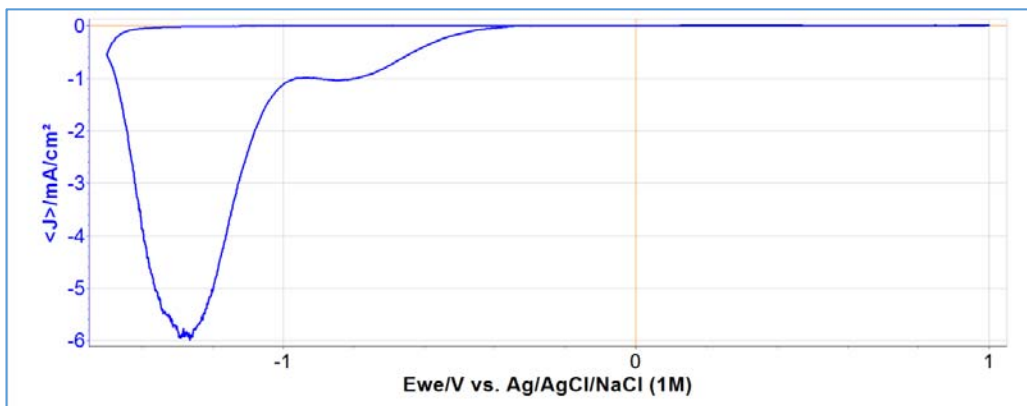


Figura 5.23. Voltamograma cíclic de l'electrodeposició d'Au en una plantilla d'alúmina amb tractament BLT7.  $v=10 \text{ mV/s}$

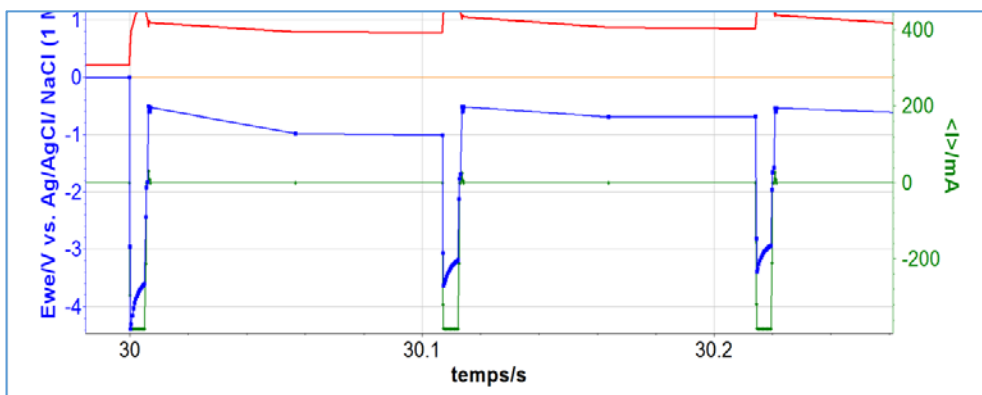
Atès que el procés es factible, recollint la informació obtinguda a l'estudi de la formació de nanofils de Ni, l'estudi de l'or s'ha plantejat amb un esquema

paral·lel a l'utilitzat anteriorment: treballar amb un corrent polsant catòdic/anòdic (amb límit de potencial) + OCP (temps de recuperació) (Taula 5.6)

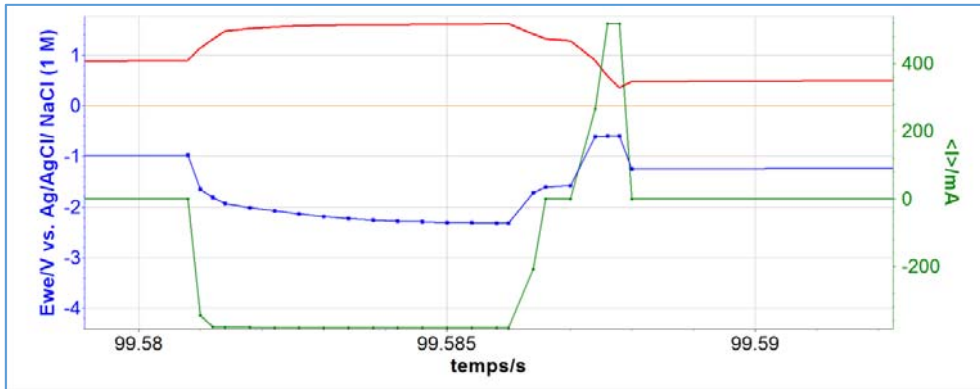
Fase Catòdica	Fase Anòdica	OCP	Polos
-50 mAcm <sup>-2</sup> , 5 ms	0.1 mA, 1 ms; -0.6 V, 1ms	100 ms	550-1000

Taula 5.6. Característiques d'un senyal tipus emprat en l'obtenció de nanofils d'or

Tot seguint el mateix criteri emprat en l'obtenció de recobriments industrials d'or (en contraposició a un senyal de corrent continu de baixa intensitat), en una primera sèrie de mesures s'ha aplicat un senyal de polsos de densitat de corrent catòdica elevada (-100 / -50 mAcm<sup>-2</sup>) amb un temps d'aplicació curt (5 ms). L'amplitud i la durada del pols catòdic s'ha escollit més curt que en el cas del Ni atenent al inferior equivalent electroquímic – l'estat d'oxidació dels cations d'or es +1 i els del Ni es +2



# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS



Mostra 89Aa / -100 mAcm<sup>2</sup>

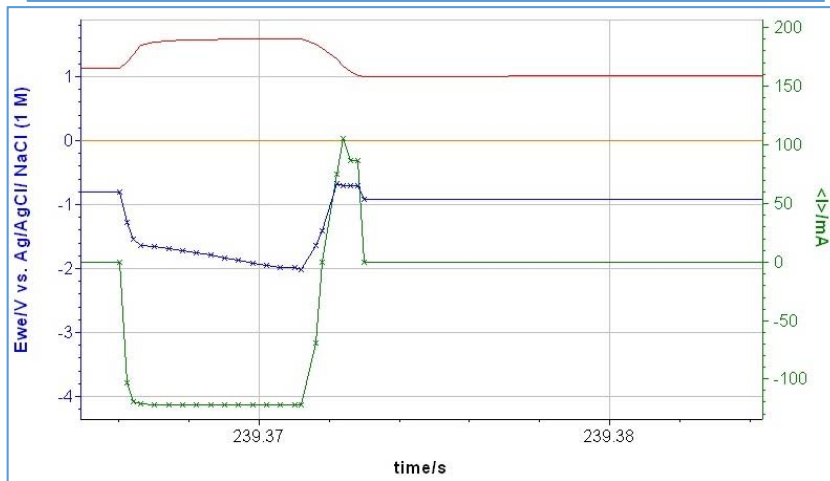
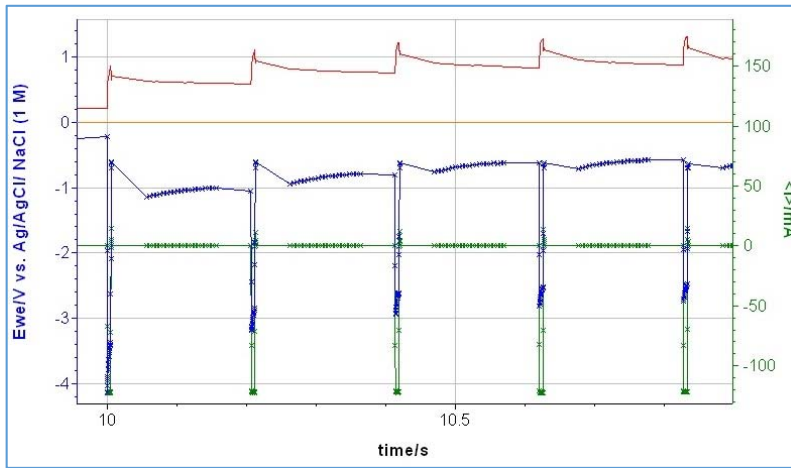


Figura 5.24. Resposta obtinguda en la formació de dipòsits d'or amb -100 i -50 mAcm<sup>2</sup>



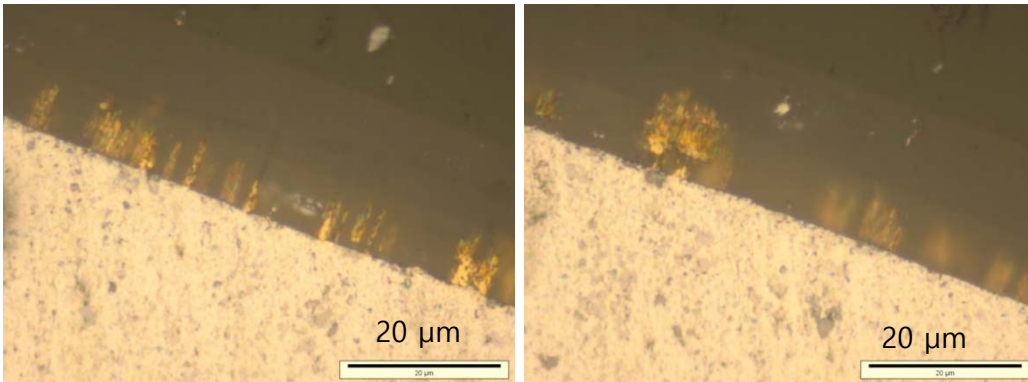
## SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

Pols catòdic		Pols anòdic							
j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	V / V	t / ms	OCP /ms	Peça	BLT	Polsos	%Au FRX
-100	5	0.1	-0.6	2	100	89Aa	6	550	5
-100	5	0.1	-0.6	2	100	92Ba	8	550	4
-100	5	0.1	-0.7	2	200	91Ca	7	550	5
-100	5	0.1	-0.6	2	75	89Ba	6	550	4
-100	5	0.1	-0.6	2	---	70Aa	9	550	Boles
-100	5	0.1	-0.6	2	100	88Aa	6V	550	3
-50	5	0.1	-0.7	2	200	87Aa	7	1100	6
-50	5	0.1	-0.7	2	200	91Cb	7	1100	5
-50	5	0.1	-0.7	2	100	91Ba	7	1100	5
-50	5	0.1	-0.6	2	100	95Aa	6	1100	2

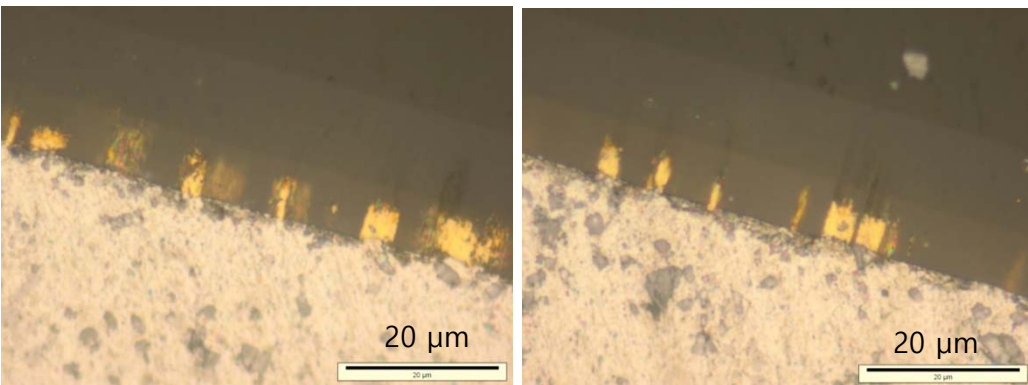
*Taula 5.7. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils d'or. Primera sèrie amb polsos catòdics de -100 i -50 mAcm<sup>-2</sup>*

# SÍNTESES DE NANOFILS METÀL·LICS

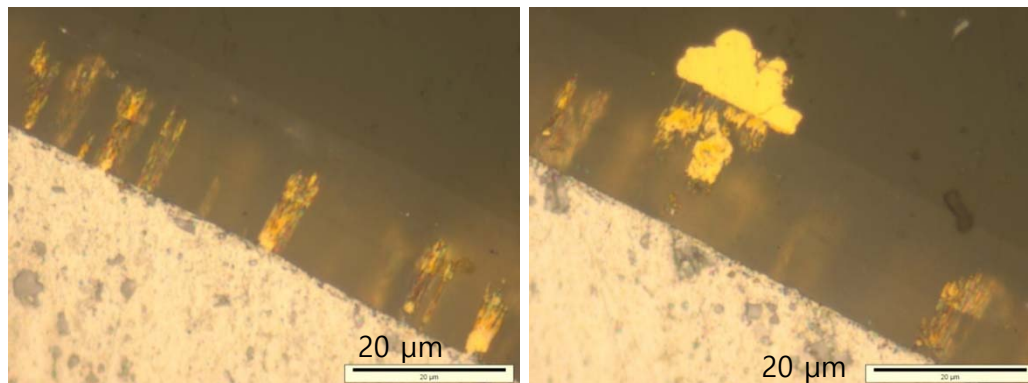
---



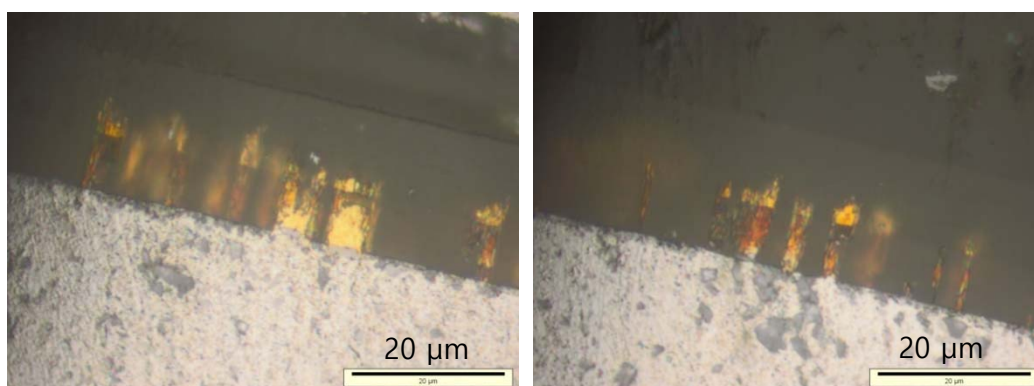
*Peça 89Aa - -100 mAcm<sup>-2</sup>*



*Peça 91Ca - -100 mAcm<sup>-2</sup>*



*Peça 91Cb - -50 mAcm<sup>-2</sup>*



*Peça 91Ba -  $-50 \text{ mAcm}^{-2}$*

*Figura 5.25 Imatges OM de talls metal·logràfics dels dipòsits d'or obtinguts en les condicions de la taula 5.7*

Els resultats obtinguts en aquesta primera sèrie posen de manifest un seguit de diferències en relació a la resposta obtinguda treballant amb Ni. D'una banda, la forma dels polsos de potencial obtinguts a temps baixos es completament diferent: el potencial cau quasi 1 V al primer pols, i el potencial inicial del pols i la caiguda disminueixen ràpidament en polsos successius. Per contra, a temps elevat el potencial del pols assoleix un valor estacionari (Figura 5.24). Aquest comportament sembla ser independent del pretractament de la plantilla d'alúmina, de la densitat de corrent aplicada, del límit del pols anòdic aplicat i de la durada del  $t_{\text{OFF}}$ . D'altra banda, les imatges obtingudes dels talls metal·logràfics de les provetes permeten observar amb claredat l'evolució dels dipòsits d'or (color dins alúmina transparent) i mostren un creixement heterogeni de les nanoestructures: creixen feixos de nanofils d'or en una distribució que, a priori, sembla aleatòria. Com es pot observar a les imatges,

alguns d'aquests feixos arriben a la superfície, tot formant dipòsits massius (Figura 5.25).

Aquestes dades ens indiquen que les imatges OM són un bon sistema de control del creixement dels nanofils i que la mesura que es feia de la incorporació del metall per FRX no te sentit, atesa la distribució heterogènia dels feixos i la formació d'estructures superficials

Sembla, doncs, que l'objectiu d'aquest estudi s'ha de centrar en millorar l'homogeneïtat de la incorporació de l'or als porus de la plantilla d'alúmina. Per tal de disminuir un possible excés de velocitat de creixement, s'han fet noves proves modificant el temps OFF i la densitat de corrent del pols catòdic.

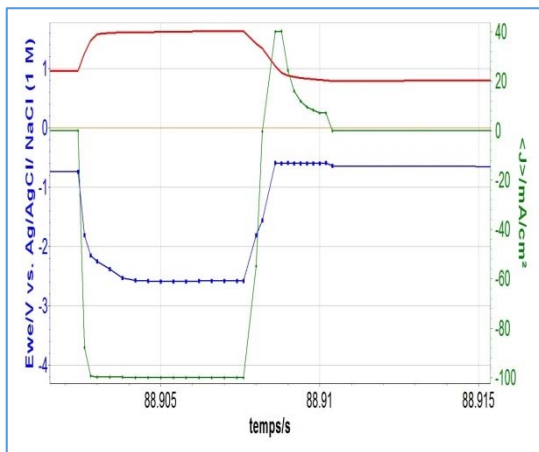
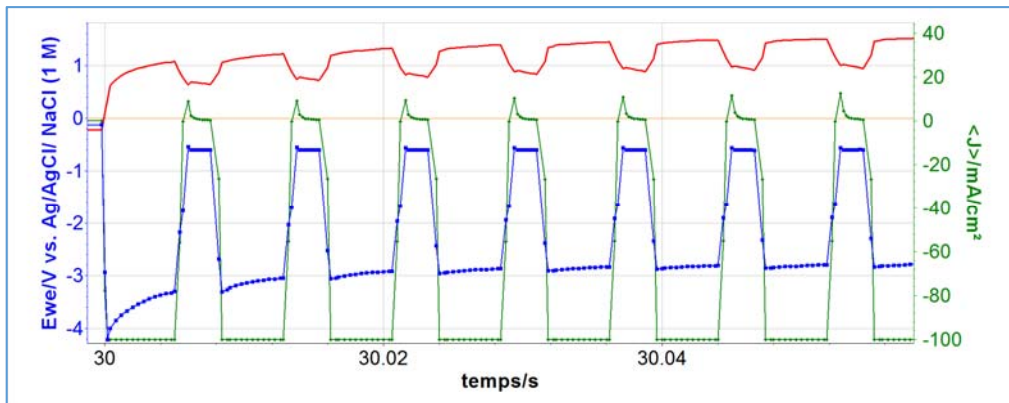


Figura 5.26. Resposta obtinguda en la formació de dipòsits d'or a  $-100 \text{ mAcm}^{-2}$  sense temps OFF de recuperació. Peça 70Aa

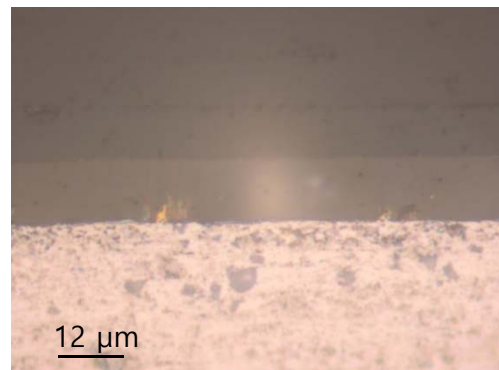
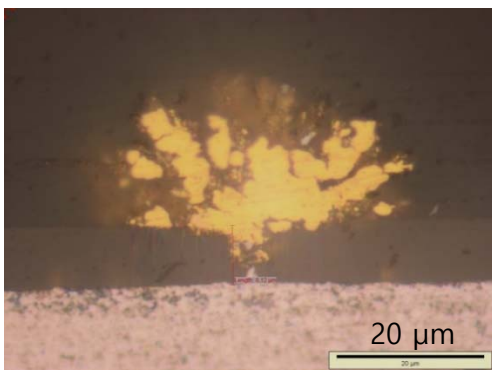


Figura 5.27 Imatges OM de talls metal·logràfics dels dipòsits d'or obtinguts en la peça 70Aa sense  $t_{OFF}$

## SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

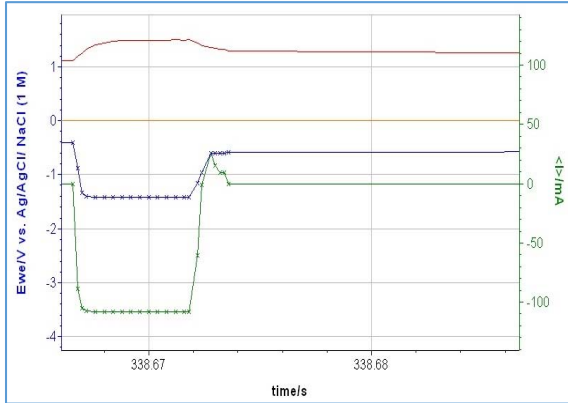
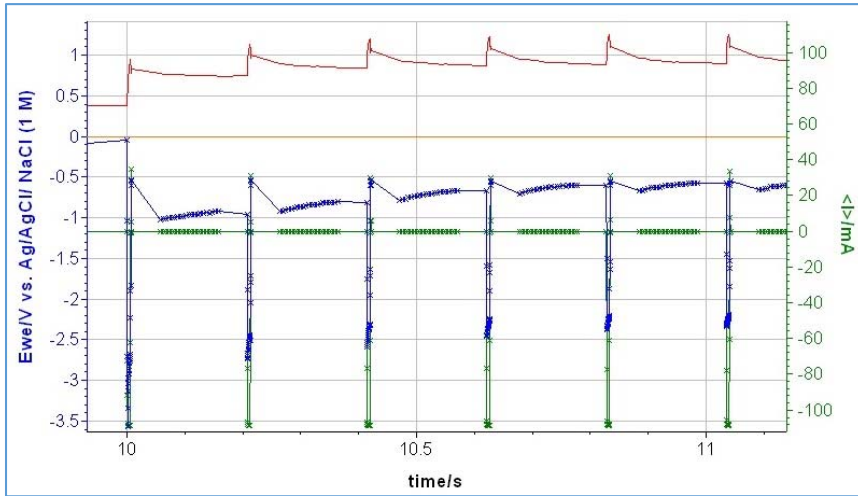
Com mostren les figures 5.26 i 5.27, la supressió del temps de recuperació no modifica la resposta electroquímica i incrementa la heterogeneïtat del creixement. A més, la reducció de la densitat de corrent del pols catòdic mantenint l'estructura del senyal aplicat dona un resultat semblant (Taula 5.8) (Figures 5.28, 5.29).

Pols catòdic		Pols anòdic						
j / mAcm <sup>-2</sup>	t /ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	V / V	t / ms	OCP /ms	Peça	BLT	Polsos
-25	5	0.1	-0.7	2	200	89Ab	6	1100
-25	5	0.1	-0.7	2	200	90Ca	6	1300
-25	5	0.1	-0.7	2	200	90Bb	6	2600
-25	5	0.1	-0.7	2	200	90Ab	6	1300
-25	5	0.1	-0.6	2	200	95Ca	6	1600
-25	5	0.1	-0.6	2	200	105Aa	6V	1100
-10 (H)	5	10	-0.5	1/2	120	120Ca	6	5000
-10 (H)	5	0.1	-0.7	1/2	120	121Ca	7	5000
-10	5	10	-0.5	2/2	120	109Aa	7	5000
-10 (H)	5	5	-0.5	4/2	120	123Aa	6	2000
-5	5	2	-0.5	4/2	120	123Ba	6	4000
-2.5	5	1	-0.5	4/2	120	124Aa	7	8000
-2.5	5	1	-0.5	4/2	120	124Ca	7	3000
<b>dc</b>								
0.011	9000					82Cb	9	
0.05	5000					85Ba	6	
0.1	2500					85Aa	6	
0.1	900					82Bb	9	

Taula 5.8. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils d'or. Sèrie amb polsos catòdics de -25, -10, -5 i -2.5 mAcm<sup>-2</sup>. (H) Dipòsit per una cara. Assaigs galvanostàtics dc

Proves fetes amb la proveta horitzontal (per facilitar l'evolució de l'hidrogen) amb polsos catòdics de feble densitat de corrent o assaigs galvanostàtics amb baixes  $j$ , tampoc milloren la resposta (Taula 5.8, Figures 5.29 i 5.30).

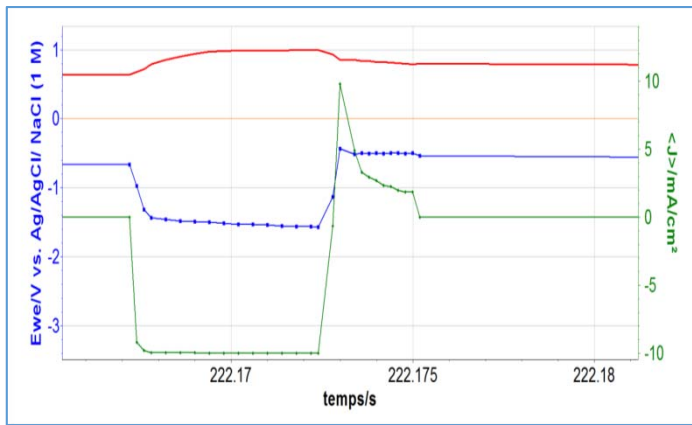
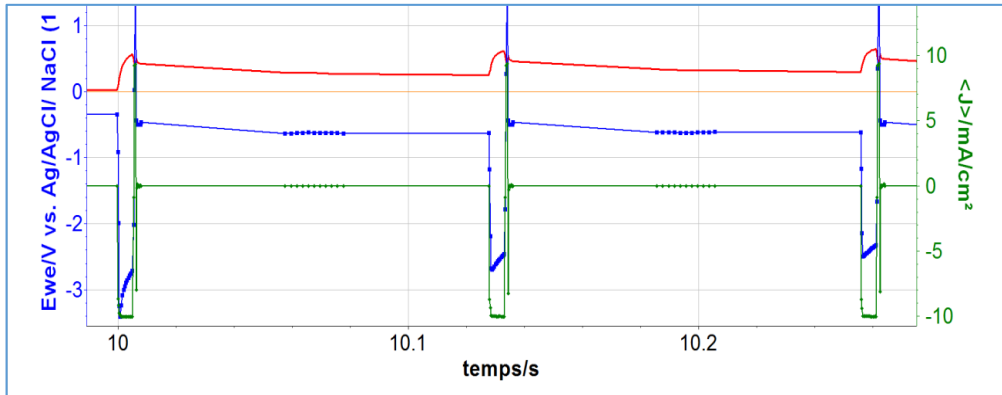
# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS



*Peça 95Ca -  $-25 \text{ mAcm}^{-2}$*



# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

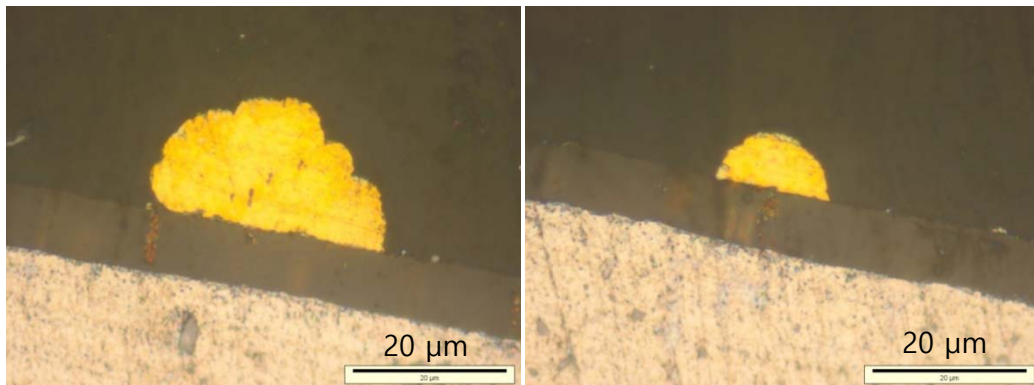


Peça 120Ca -  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$

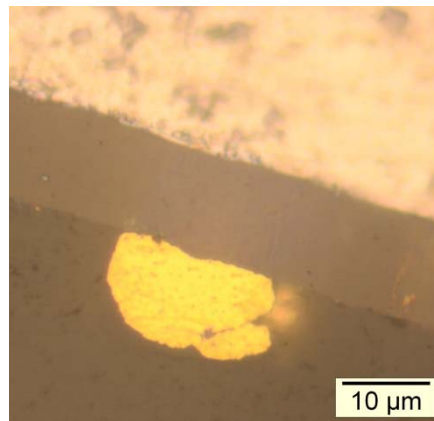
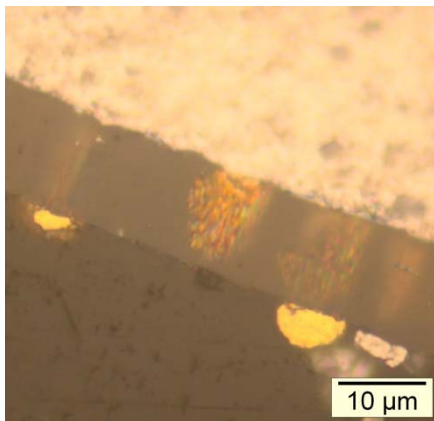
Figura 5.28. Resposta obtinguda en la formació de dipòsits d'or a  $-25$  i  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$

# SÍNTESES DE NANOFILS METÀL·LICS

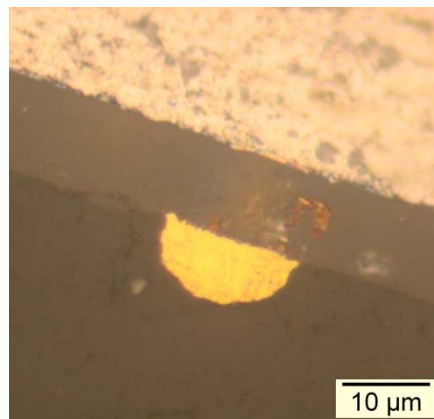
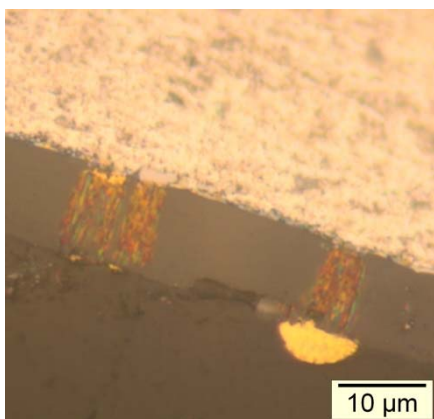
---



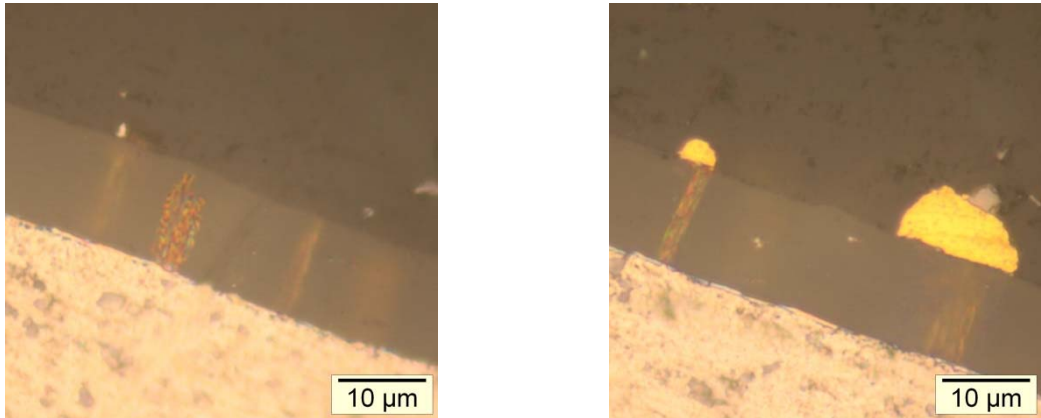
*Peça 95Ca -  $-25 \text{ mAc}m^{-2}$ .*



*Peça 120Ca -  $-10 \text{ mAc}m^{-2}$*

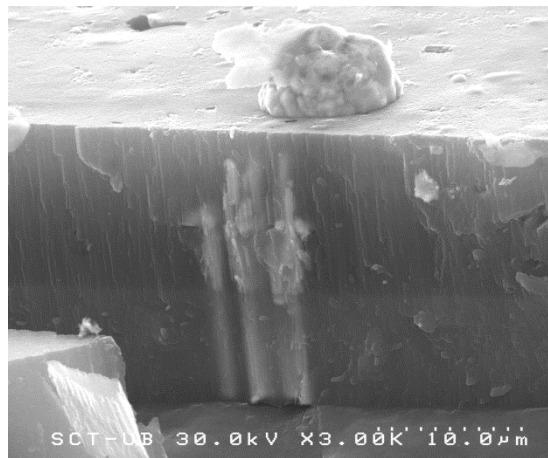


*Peça 123Ba -  $-5 \text{ mAc}m^{-2}$*



*Peça 124Aa –  $-2.5 \text{ mAcm}^{-2}$*

*Figura 5.29 Imatges OM de talls metal·logràfics dels dipòsits d'or obtinguts en les condicions de la taula 5.8*



*Figura 5.30 Imatge FESEM d'una secció de la peça 95Ca.  $j=-25 \text{ mAcm}^{-2}$*

## SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

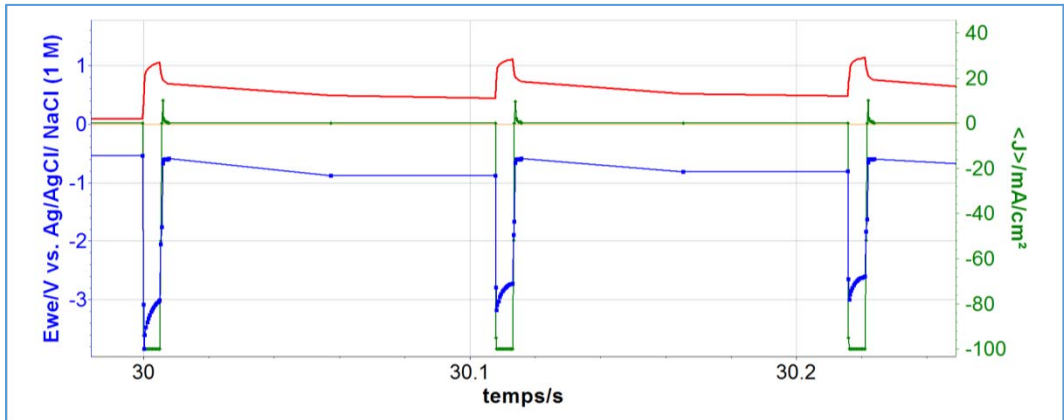
### Sèrie tractament amb àcid cítric

En un intent de millorar la incorporació de l'or al si dels porus, s'ha fet un seguit de proves activant prèviament la plantilla d'alúmina en una solució d'àcid cítric (Taula 5.9)

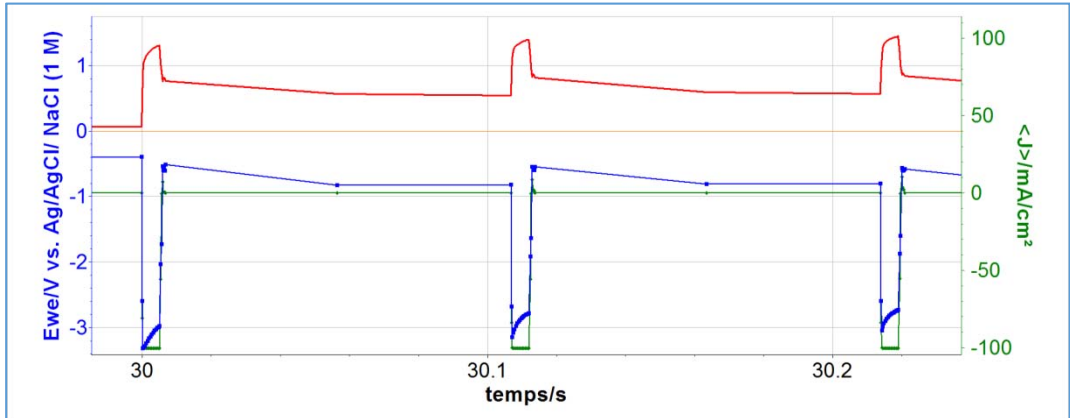
Pols catòdic		Pols anòdic			OCP /ms	Peça	BLT	t <sub>cítric</sub> / min	Polsos
j / mAcm <sup>-2</sup>	t/ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	V / V	t / ms					
-100	5	0.1	-0.6	1/2	100	70Bb	9	5	550
						70Cb	9	10	
						75Ba	9	20	
						76Aa	9	40	
						76Ca	9	60	
-100	5	0.1	-0.6	2	100	80Ca	9	60	550
						79Aa	6	105	
						79Ca	6	120	
						79Ba	6	135	
						79Ab	6	210	

*Taula 5.9. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils d'or. Sèrie amb tractament de la plantilla amb àcid cítric*

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS



*Peça 70Bb – 5min àcid cítric*

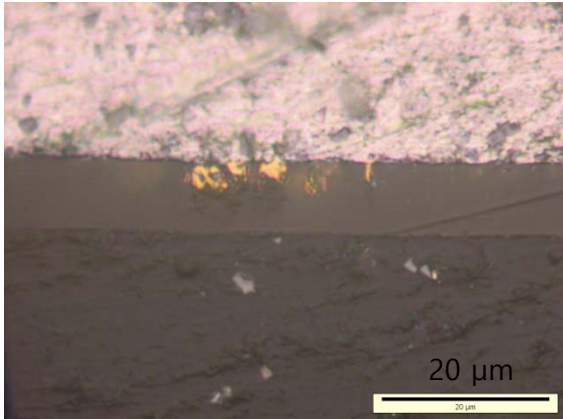
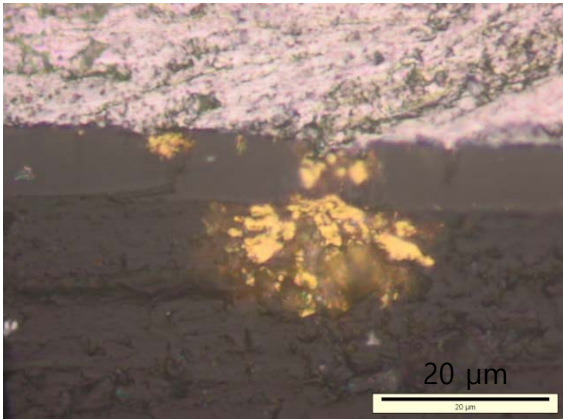


*Peça 79Ab – 200min àcid cítric*

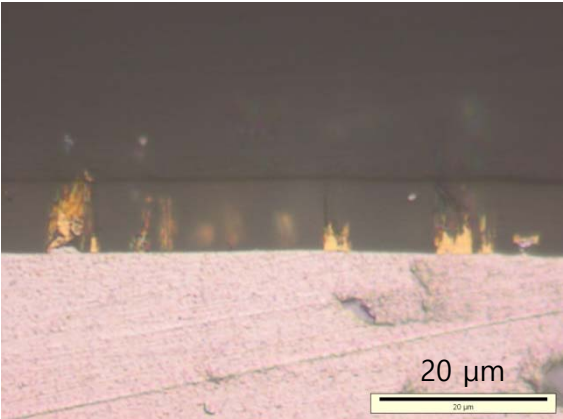
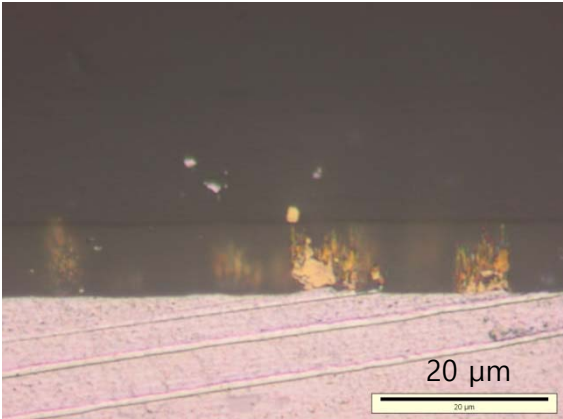
*Figura 5.31. Resposta obtinguda en la formació de dipòsits d'or amb una plantilla submergida a una solució d'àcid cítric*

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

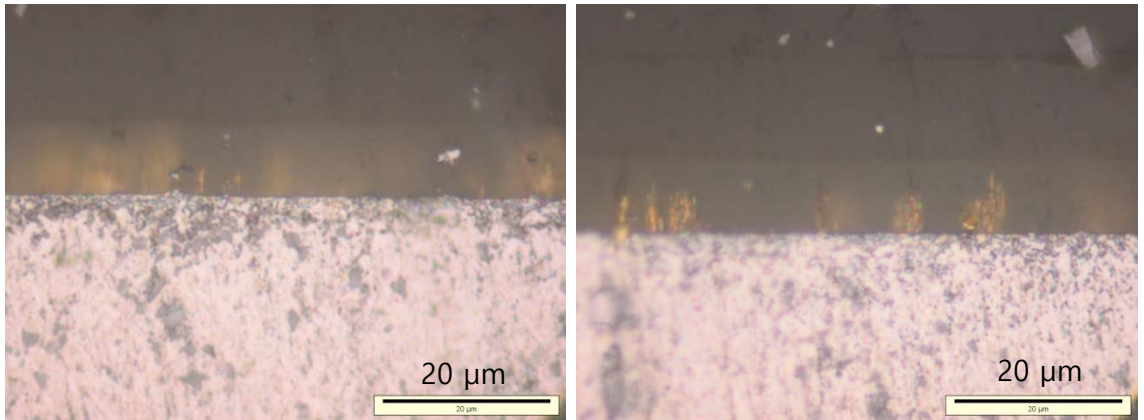
---



*Peça 70Bb – 5min àcid cítric*



*Peça 79Ab – 200min àcid cítric*



*Peça 79Ba – 135min àcid cítric*

*Figura 5.32. Imatges OM de talls metal·logràfics dels dipòsits d'or obtinguts en plantilles tractades amb àcid cítric*

La resposta recollida a les figures 5.31 i 5.32 no presenta cap novetat remarcable. Únicament s'observa una incorporació de l'or més homogènia (encara que mantenint el creixement en feixos) quan la plantilla ha estat submergida un temps prou llarg en la solució d'àcid.

# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

## Sèrie en alumini AA1080

Finalment, per tal d'esbrinar l'efecte dels intermetàl·lics, s'ha fet un seguit de proves emprant com a substrat làmina d'aliatge d'alumini AA1080 del 99.8% d'Al (Veure capítol 2). El procés d'anoditzat previ ha estat igual a l'aplicat a les provetes de AA1050 (2 x àcid oxàlic 0.3M – 60m, 45V a 20°C) i s'ha analitzat l'efecte de la variació de diferents paràmetres del procés (Taula 5.10)

Pols catòdic		Pols anòdic			OCP /ms	Peça	BLT	Polsos	t <sub>cític</sub> / min
j / mAcm <sup>-2</sup>	t/ms	j / mAcm <sup>-2</sup>	V / V	t / ms					
-100	5	0.1	-0.6	2	100	All1Bb	6	550	
-100	5	0.1	-0.6	1/2	----	All1Cb	7	550	
-100	5	0.1	-0.6	2	100	All6a	7	550	
-100	5	0.1	-0.6	2	100	All7a	8	550	
-100	5	0.1	-0.6	2	100	All1Aa	6	550	60
-100	5	0.2		1	75	All9Ab	6	550	
-100	5	0.1		2	100	All9Ca	6	550	
-25	5	0.1	-0.6	2	100	All12Ca	6	550	
-25	5	0.1	-0.5	2	200	All13Aa	6	550	
-2	5		-1	2	120	All19Aa	7	700	
-3	2		1.0	2	120	All18Ab	7	25	
-2	3		-1.0	2				675	

Taula 5.10. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils d'or. Sèrie amb substrat d'AA1080



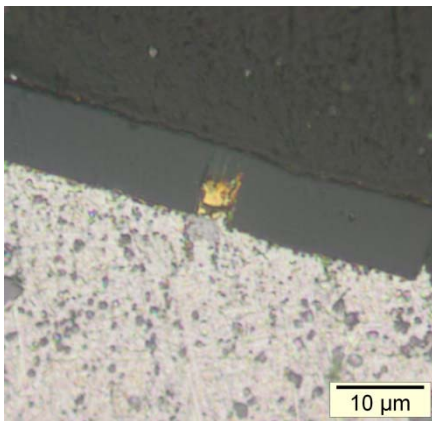
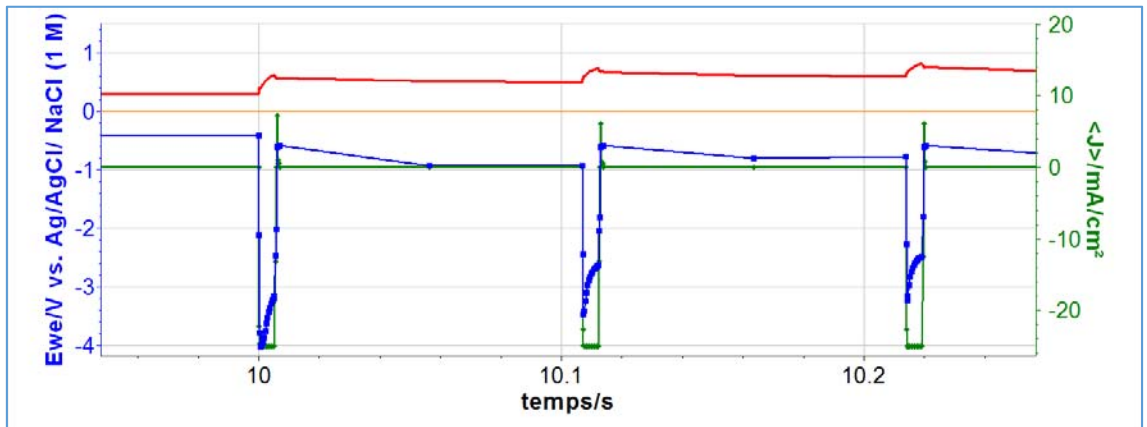
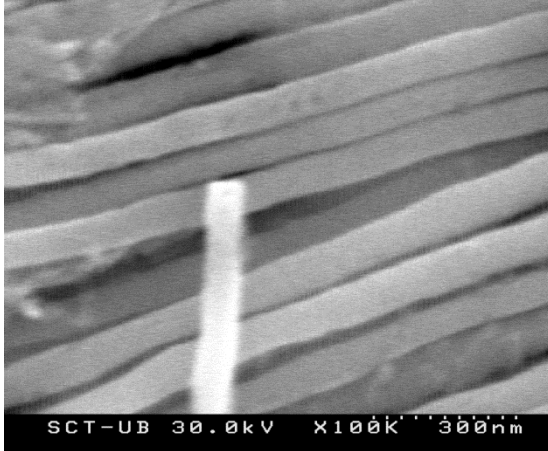


Figura 5.33. Resposta obtinguda i imatge OM de la formació d'un dipòsit d'or amb una proveta de AA1080: Peça A1112Ca aula 5.10)

A la figura 5.33 es presenta la resposta obtinguda a un dels assaigs, on es pot observar clarament que el canvi de substrat no ha modificat la resposta: els nanofils d'or creixen en feixos distribuïts aleatòriament a la plantilla d'alúmina.

La conclusió que es pot extreure d'aquest estudi amb or és ambivalent: s'ha demostrat que es poden obtenir nanofils d'or de llargada i diàmetre controlat al si de plantilles d'alúmina però, d'altra banda, aquest creixement no és

homogeni a tots els porus de la plantilla: s'obtenen feixos de nanofils d'or aleatòriament distribuïts.



*Figura 5.34. Imatge FESEM de nanofils d'or obtinguts a una plantilla de Al/alúmina*

Sembla evident que l'anàlisi del diferent comportament de l'or i el níquel hauria ser objecte d'un acurat estudi posterior.

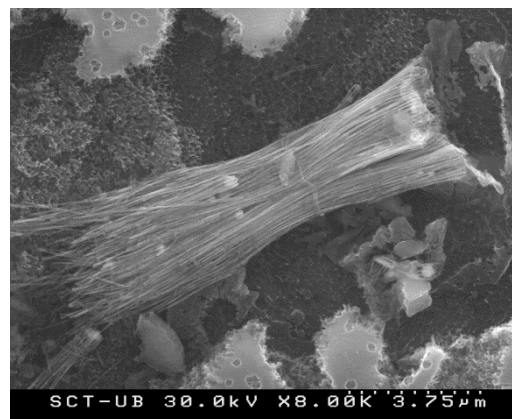
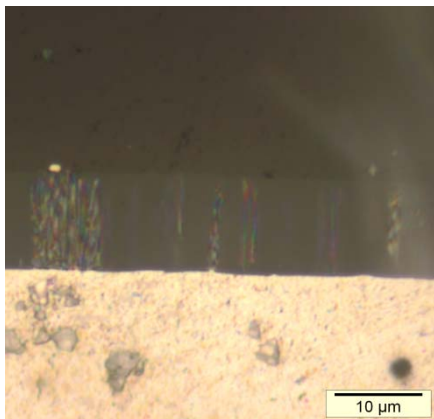
## Nanofils de cobalt

Finalment, atenent a seu possible l'interès tecnològic, s'ha fet una sèrie de curta de mesures emprant plantilles d'aliatge AA1050 sotmeses a doble anoditzat en àcid oxàlic i tractament BLT (veure capítol 2) (Taula 5.11).

Fase Catòdica	Fase Anòdica	OCP	Polsos
-50 mAcm <sup>-2</sup> , 5 ms	10 mAcm <sup>-2</sup> ; 1 ms	500 ms real	1100

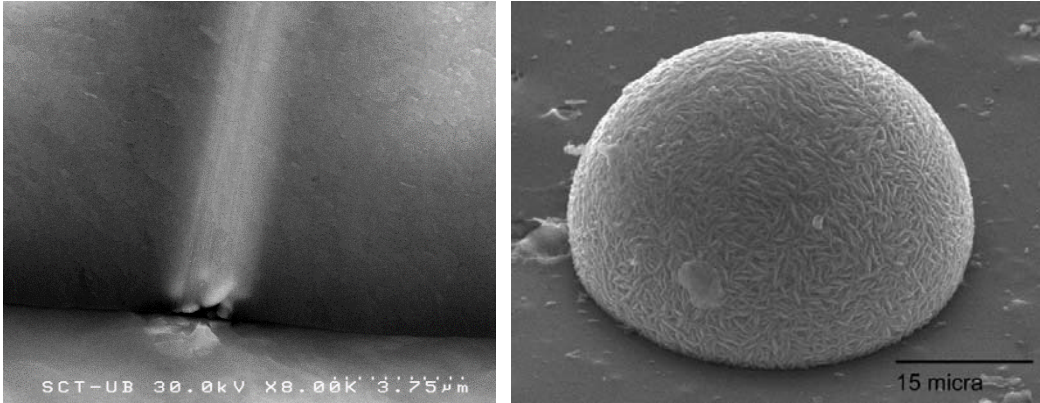
Taula 5.10. Característiques del senyal emprat en l'obtenció de nanofils de Co.

Com es pot veure a la Figura 5.35, es possible obtenir con certa facilitat nanofils de Co a l'interior dels porus de la capa d'alúmina però, com ja hem observat amb l'or, el creixement es fa de forma localitzada en feixos.



# SÍNTESIS DE NANOFILS METÀL·LICS

---



*Figura 5.35. Imatge OM i FESEM de nanofils de Co obtinguts a una plantilla de Al/alúmina*

## Bibliografia

- [1] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li , U. Gösele, *Adv. Mater.* **12** (2000) 582.
- [2] N. Birbilis , R.G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) B140
- [3] S.M. Moon, M. Sakairi , H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) B399
- [4] R.G. Buchheit, L.M. Maestas , N.R. Sorensen, *Proc. Electrochem. Soc.* **187** (1993) 23
- [5] Josep M<sup>a</sup> Montero. "L'anoditzat d'alumini com a eina per a la fabricació de nanomaterilas 1D". Tesi Doctoral. Universitat de Barcelona (2009)





## **CAPÍTOL 6. CONCLUSIONS**

---





Dels resultats obtinguts a aquest treball es poden extreure les conclusions següents:

- Tot seguint una metodologia de treball ja contrastada, s'han obtingut plantilles de Al/alúmina d'aliatges d'alumini AA1050 i AA1080 emprant un procés de doble anoditzat en solucions d'àcid oxàlic i sulfúric. S'ha comprovat que l'estructura i geometria d'aquestes plantilles es pot optimitzar mitjançant tractaments d'aprimament de la capa barrera (procés BLT) i d'obertura dels porus (procés OBL i atac químic amb àcid sulfúric).
- Amb aquestes plantilles s'han obtingut electroquímicament nanoestructures 1D metàl·liques de Ni, Au i Co.
- S'ha demostrat que la tècnica emprada és adient per obtenir nanofils d'aquests materials, però s'ha comprovat que el creixement és uniforme per tota la plantilla en el cas del Ni mentre que, quan es treballa amb Au o Co, es produeix en feixos distribuïts aleatòriament per tota la superfície.
- Analitzant les primeres etapes del procés d'anoditzat s'ha identificat el procés de "cremat" (burning) de la superfície d'alumini, s'ha caracteritzat l'estructura i composició de les protuberàncies que es formen, s'ha identificat un possible precursor i s'ha plantejat una tècnica per a minimitzar la seva formació.

