

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NIQUEL NANOESTRUCTURADO

Vannicola C.H., Crespo E.A., Basset A.M. y Ramos de Debiaggi, S.B.

Departamento de Física de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue
Buenos Aires 1400 (8300) - Neuquén - Argentina
e-mail: cvannic@uncoma.edu.ar

Los materiales nanoestructurados son de significativa importancia tecnológica pues poseen propiedades novedosas, que difieren de los sólidos cristalinos convencionales. La técnica de electrodeposición ha recibido atención en los últimos años, ya que permite producir material nanocristalino en una forma sencilla y económica, esencialmente puro y libre de porosidad. En este trabajo se sintetizaron por electrodeposición muestras (partículas y capas) de níquel nanoestructurado, sobre un sustrato de aluminio. Las mismas se caracterizaron (en tamaño de grano y pureza) por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido SEM y microscopía electrónica de transmisión TEM. Se estudió la dependencia del tamaño de grano con el pH de la solución.

Nanostructured materials are of significant technological importance due to their novel properties, which differ from the conventional crystalline materials. The electrodeposition method has received considerable interest in the last years since it is possible to produce nanocrystalline samples in a simple and economical way, essentially pure and free of porosity. In this work, powder and film nickel samples were synthesized by electrodeposition over an aluminum substrate. The samples were characterized (in grain size and purity) by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The dependence of the grain size with the pH of the solution was studied.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoestructurados han despertado gran interés en los últimos años por sus potenciales aplicaciones científicas y tecnológicas. Existen diversos métodos de síntesis conocidos: sputtering, vapor supersaturado, evaporación térmica, rutas químicas, ball milling, electrodeposición⁽¹⁾, etc.. Éste último método se eligió para la síntesis de polvos y capas nanoestructuradas de níquel, debido a su bajo costo, simplicidad, buen estándar de pureza, baja porosidad y buen ritmo de producción del nanomaterial⁽²⁾.

De los distintos metales a electrodepositar⁽³⁾, se eligió el níquel pues presenta una baja tendencia a la oxidación, la solución base de electrodeposición es flexible, presenta una baja adherencia al sustrato de aluminio lo que permite retirar el material sin dificultad. Además permitiría estudios sobre las propiedades magnéticas de las muestras y por último por ser el níquel uno de los metales más usados en depósitos superficiales⁽⁴⁾.

El objetivo de este trabajo fue fundamentalmente establecer el procedimiento experimental para la obtención de Ni nanoestructurado, tanto en forma de polvo como capa, utilizando la técnica de electrodeposición. Se analizó la dependencia del tamaño de grano del material obtenido con el pH de la solución de electrodeposición⁽⁵⁾, caracterizando el tamaño de grano de las mismas mediante difracción de rayos-X (ecuación de Scherrer). Paralelamente se investigó la topografía de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que el tamaño de los polvos se corroboró también en algunos casos por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

II. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se sintetizaron capas y polvos de níquel por electrodeposición sobre un sustrato de aluminio. Como baño electrolítico se empleó una dilución de sulfato de níquel (180 gr./litro), cloruro de amonio (25 gr./litro) y ácido bórico (30 gr./litro), en agua destilada. Esta es una de las soluciones básicas de niquelado industrial^(3,4).

Como electrodo de trabajo se usó una lámina de aluminio de 12 cm², cuya cara posterior y el borde de la cara anterior se cubrieron a efectos de uniformizar la deposición y evitar nucleaciones preferenciales en las zonas de campo eléctrico intenso (efecto punta). Por la misma razón, la cara anterior de la lámina de aluminio fue desengrasada con acetona, atacada con ácido clorhídrico y por último pulida a efectos de minimizar las irregularidades superficiales que podrían nuevamente dar lugar a microzonas preferenciales para la nucleación. Como contraelectrodos se usaron una barra de grafito o un alambre de platino.

Las electrodeposiciones se efectuaron considerando corrientes constantes entre 20 y 100 mA, con voltajes aplicados de 2 a 4 V. Los tiempos de deposición variaron entre 6 minutos y una hora.

El pH de la solución se modificó agregando diluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio a la solución de niquelado (pH 3,5). Todas las deposiciones se realizaron a temperatura ambiente.

Los polvos fueron obtenidos atacando al aluminio con una dilución de hidróxido de sodio, raspando al níquel y vertiendo el contenido en un tubo de ensayo. Se repitió el proceso varias veces hasta obtener una cantidad de muestra suficiente (entre 5 y 40 mg.). Se decantó el níquel en una centrífuga, se extrajo la dilución de hidróxido de sodio, y luego se enrasó con agua destilada, repitiendo varias veces el proceso hasta

eliminar los restos de hidróxido de sodio que pudieran recrystalizar e impurificar al níquel una vez seco.

Al terminar la última centrifugación se elimina la mayor cantidad posible de agua del tubo de ensayo y se deja secar el níquel a una temperatura de aproximadamente 50°C.

Los polvos se analizaron mediante espectroscopía de rayos-X (Rigaku Dmax-2D, Cu K α), microscopías SEM (Phillips 550) y TEM. Las capas se caracterizaron directamente sobre el sustrato (tanto en rayos-X como en SEM). El tamaño de grano se determinó a través del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos-X, por la ecuación de Scherrer⁽⁶⁾.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La variación del tamaño de grano de las capas, con el pH de la solución se muestra en la Fig. 1. Se consideró un tiempo de deposición de 30 minutos, que corresponde a un espesor de capa de 3 μm aproximadamente.

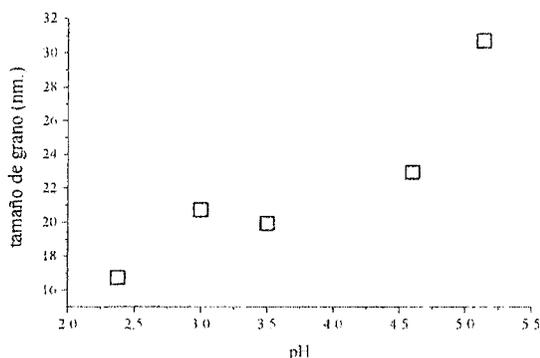


Fig. 1. Evolución del tamaño de grano con el pH de la solución para capas de Ni nanoestructuradas.

Se observa que el tamaño de grano tiende a crecer con el pH de la solución electroquímica. La desviación a esta tendencia en torno al punto de pH=3, puede estar motivada en las dificultades encontradas para mantener un valor de pH constante a lo largo de la deposición (en ciertos casos éstos valores presentan un error del orden del 10%). El crecimiento del tamaño de grano con el pH podría deberse a efectos competitivos en la nucleación del níquel con las burbujas del hidrógeno producido por descarga catódica. La presencia de dichas burbujas adheridas al sustrato disminuyen la superficie efectiva de nucleación, dando por efecto una disminución del tamaño de grano.

En las siguientes micrografías (Figs 2 a 6) se puede observar el crecimiento global característico tanto en los nanopolvos como en las nanocapas. Se observa también la tendencia a formar aglomerados del orden del micrón (Figs. 2, 4, 5 y 6) formados a su vez por nanopartículas monocristalinas (Fig. 3). Esta

tendencia se ve acentuada en el níquel por su naturaleza ferromagnética.

En síntesis, en este trabajo se ha utilizado la electrodeposición como método de síntesis de Ni nanoestructurado, tanto en forma de polvos como de capas nanoestructuradas. Los resultados preliminares aquí obtenidos indican que es posible controlar el tamaño de grano promedio de las muestras variando el pH de la solución electrolítica: a mayor pH mayor tamaño de grano. Este comportamiento es opuesto al reportado en la Ref. (5) para capas nanoestructuradas de níquel.

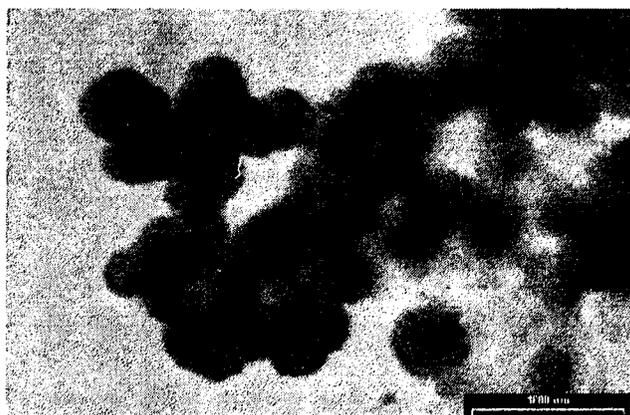


Fig. 2: micrografía TEM de un aglomerado de nanopartículas de níquel, cada esfera está compuesta de nanopartículas ver Fig. 3. La escala corresponde a 1000 nm.

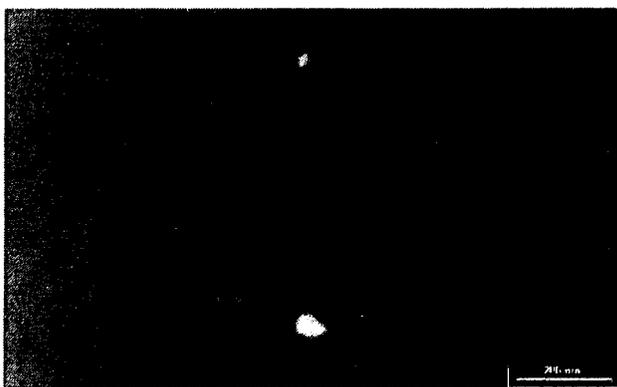


Fig. 3: Micrografía TEM de un aglomerado de la Fig. 2. Cada punto brillante corresponde a una nanopartícula monocristalina. La escala corresponde a 200 nm.

Se cree que la diferencia con la Ref. 5 proviene esencialmente por la reducción, que dichos autores logran, en el burbujeo de hidrógeno.

Cabe destacar que a través del uso de esta técnica ha sido posible implementar un método que permite obtener polvos nanocristalinos, cuando generalmente la electrodeposición ha sido usada para

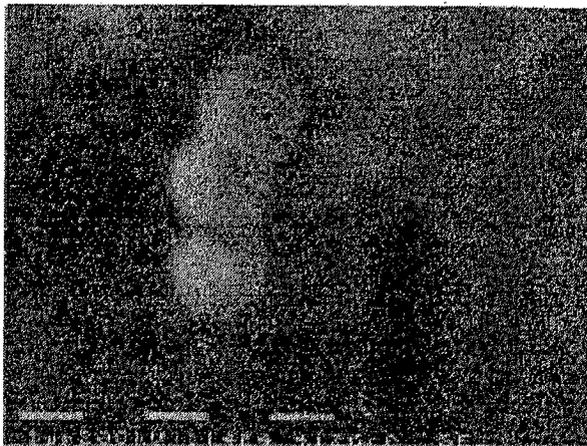


Fig. 4: Micrografía SEM de un aglomerado de nanopartículas de níquel con un tamaño aproximado de 20 nm. La escala corresponde a 1 μ m.

generar capas nanoestructuradas o directamente recubrimientos volumétricos.



Fig. 5: Micrografía SEM de un aglomerado de nanopartículas de níquel tamaño aproximado 20 nm. La escala corresponde a 10 μ m.

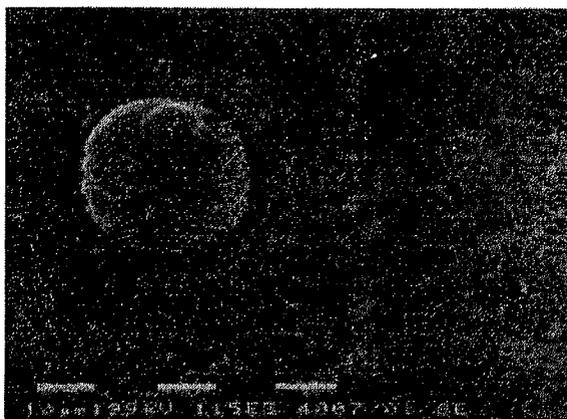


Fig. 6: Micrografía SEM de una capa de níquel donde se observa la misma topografía globular presente en el polvo. La escala corresponde a 10 μ m.

AGRADECIMIENTOS

Dr. Collet Lacoste J.R. Unidad Actividad Materiales CAC-CNEA.

Dr. Tolley A. Microscopía TEM. CAB-CNEA

Dr. Caneiro A. Caracterización de Materiales CAB-CNEA.

Dra. Pettinari G. C.I.M.A.R. Facultad de Ingeniería UNCo.

Ing. Toth J. Dpto. de Mecánica, Facultad de Ingeniería UNCo.

Lic. Rosenbaum E. Dpto. Química, Facultad de Ingeniería UNCo.

REFERENCIAS

- 1 - A. S. Edelstein and R. C. Cammaratta (Editors), *Nanomaterials Synthesis Properties and Applications*, IoP (1998).
- 2 - U. Erb, G. Palumbo, B. Szpunar and K.T. Aust. *NanoStructured Materials*, 9, 261 (1997).
- 3 - F. A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, John Wiley and Sons (1963).
- 4 - G. Mallory and J. Hajdu (Editors), *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*.
- 5 - F. Ebrahimi, G.R. Borne, M.S. Kelly and T.E. Matthews, *NanoStructured Materials* 11, 343 (1999)
- 6 - J.B. Polonio, *Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones*.