

CONFORMACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO UTILIZANDO UN AERÓGRAFO

Fabiola Prado^{1*}, *Jazmín Calvache*¹, *Jorge Enrique Rodríguez Páez*²

1: Estudiante de Ingeniería Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia

2: Docente-Investigador Grupo CYTEMAC/departamento de Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.

* Contacto: fabiprado@unicauca.edu.co

RESUMEN

En éste trabajo se obtuvieron tintas de óxido de cerio, CeO_2 , utilizando ceria comercial, Poliacrilato de Amonio (PAA), Acetona y agua. Con ésta tinta y empleando un aerógrafo, se conformaron películas de CeO_2 , por el método de “Screen printing”, sobre sustratos de Alúmina, películas que fueron tratadas térmicamente a una temperatura de $1400^{\circ}C/3h$ para sinterizarlas. Las películas obtenidas presentaron buena adherencia y el estudio micro-estructural de las mismas se realizó mediante microscopía óptica y de fuerza atómica (MFA); el tamaño y la morfología de las partículas de ceria, usadas para conformar la tinta, se determinó utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión – MET.

Palabras Clave: *CeO₂, Tinta, Película, Aerógrafo*

ABSTRACT

In this work were obtained inks of Cerium oxide, CeO_2 , using ceria commercial, ammonium polyacrylate (PAA), acetone and water. With this ink, and using an aerograph, were shaped CeO_2 films using screen printing method. The ink was deposited on alumina substrates and they were sintering to $1400^{\circ}C/3h$. The obtained films showed good adhesion and micro-structural study was performed by optical and atomic force microscopy (AFM). The size and morphology particles were determined by Transmission Electron Microscopy – TEM.

Keywords: *CeO₂, Ink, Pictures, Aergraph*

1 INTRODUCCIÓN

Las películas y los recubrimientos son usados en diversas aplicaciones, entre las que se destacan: como dispositivos electrónicos y ópticos [1,2], protección a la corrosión y a las altas temperaturas [3], etc. Para muchas de estas aplicaciones se requiere que el material, con el que se conforma la película, presente ciertas propiedades asociadas a los materiales inorgánicos no metálicos, como es el caso de los cerámicos [4]. La moderna tecnología de las películas cerámicas ha sido afectada fuertemente por los progresos realizados en la tecnología del vacío, conformado de películas, caracterización de los recubrimientos, conocimientos en ciencia de los materiales cerámicos y en la tecnología de los semiconductores, entre otros. Concretamente, en la conformación de las películas, las técnicas de producción son una extensión de las que normalmente se han venido utilizando durante los últimos 50 años, procesos que se pueden clasificar en cuatro categorías [4]:

(1) deposición atómica (deposición en fase vapor – CVD, ambiente electrolítico – electroplateado, plasma – “sputtering” y en vacío – implantación iónica, por ejemplo);(2)deposición de partículas (electroforesis, sol-gel, rociado térmico, etc.); (3) recubrimientos en “bulk” (rociado electrostático, “spin coating”, procesos en húmedo, etc.) y (4) modificación superficial (conversión química, oxidación, anodización electrolítica, “sputtering”, difusión térmica, etc.). El grado de extensión de estas técnicas básicas, en los recientes años, se ha centrado en el control de los procesos, el tipo y calidad de las películas y en la reducción de los costos de las mismas, entre otras acciones. En el presente trabajo se presenta una alternativa para conformar películas cerámicas, técnica que combina la conformación de suspensiones coloidales, una tinta, y el uso de un equipo que comúnmente se emplea en el estampado de textiles, un aerógrafo.

Por otro lado, el material cerámico que se depositó fue el Óxido de Cerio (IV), CeO_2 , ya que debido a sus particulares características físicas y su comportamiento químico, es ampliamente utilizado en diferentes ramas de la industria. El CeO_2 en polvo, ya que es ligeramente higroscópico, se emplea para sensibilizar cristales fotosensibles y pulirlos, y ya que es transparente a la luz visible, aunque absorbe fuertemente la radiación de la luz ultravioleta, es usado como protector solar. Un gran mercado para las nano-partículas de CeO_2 es la limpieza y pulido de las obleas de silicio, requeridas por la industria electrónica para conformar los sistemas ultra modernos de chips y celdas solares [5], así como un aditivo en el combustible tipo “diesel” dada su capacidad de óxido-reductor[6]. El estudio del CeO_2 es de gran interés por su potencial uso en la fabricación de electrolitos para celdas de combustible tipo SOFC (acrónimo en inglés de Solid Oxide Fuel Combustible), debido a su relativamente alta conductividad iónica de oxígeno. En este óxido, los iones de oxígeno difunden relativamente fácil a través de la estructura y para activar este proceso se requieren temperaturas intermedias entre 500°C y 800°C ; la Ceria, sin y con dopaje, presenta, además, conductividad electrónica a alta y baja presión parcial de oxígeno debido a la formación de pequeños polarones, por lo que se considera un adecuado conductor mixto, iónico y electrónico, en ciertas condiciones [7].

En este trabajo se describe el proceso de obtención de una suspensión coloidal estable, tinta, la cual se utilizó para conformar películas de CeO_2 por el método de “ScreenPrinting”, depositando la tinta sobre un sustrato de alúmina empleando para ello un aerógrafo. Para tener una primera información sobre la microestructura de las películas, la superficie de las mismas se analizó haciendo uso de Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Conformación de la tinta y obtención de las películas

Para la conformación de las películas de CeO_2 , por el método de ‘Screen printing’, inicialmente se obtuvo una suspensión coloidal, tinta, estable utilizando Óxido de Cerio (IV) (SIGMA 99.9%), Acetona (ChemAlert 99.7%) y Poliacrilato de Amonio (PAA). Para ello se mezcló 6 g de Óxido de Cerio con 17.84 ml de Acetona, conservando una relación de un 70% en sólidos. Manteniendo la solución en agitación constante, a 200 RPM y a una temperatura de 40°C , se adicionó el PAA a una velocidad de 2 gotas/min, durante 3h. Una vez evaporada la acetona se obtuvo una masa de consistencia gomosa, y como ésta es soluble en agua, se le agregó 8 ml de agua para obtener la tinta con una viscosidad apropiada. Con el fin de depositar la película sobre un sustrato, se

consideró el uso de un equipo sencillo comúnmente empleado para la aplicación de pintura por pulverización. En el presente caso se utilizó un método convencional donde la pintura es atomizada con aire, alimentado por medio de mangueras a presiones relativamente bajas, para dirigir el fluido hacia la boquilla para atomizarlo. Por lo tanto, la tinta se depositó sobre un sustrato de alúmina-cerámica de 10 x 10 x 0.5mm de espesor usando un aerógrafo Paasche. Previamente el sustrato fue limpiado cuidadosamente, utilizando etanol y acetona, para luego depositar la tinta sobre él, aprovechando su superficie rugosa para obtener una mejor adherencia de la película. Posteriormente el sistema se sometió a un tratamiento térmico a 300°C, por 3 horas, en un horno, después de la aplicación de 10 capas. Las películas, finalmente, se sinterizaron en un horno (Carbolite) a 1400°C durante 3 horas.

Los polvos utilizados para la fabricación de las tintas se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), y la microestructura de la superficie de las películas sinterizadas se observó utilizando, inicialmente, microscopía óptica y luego microscopía de fuerza atómica (MFA) MFP- 3D AFM (asylumresearch), en escalas de 500nm y 50µ; las puntas de silicona de los cantilevers utilizados tienen una frecuencia de resonancia en la gama de 242 a 396 KHz, y una fuerza constante en el rango de 1,673 N / m.

3 RESULTADOS Y DISCUSION

Como se puede apreciar a simple vista, después de conformar las películas, la superficie de las muestras tiene una apariencia homogénea, con buena adherencia al sustrato y presenta un color crema característico (Figura 1b). La morfología de las partículas en polvo utilizadas para la conformación de las películas no presentan formas regulares bien definidas, además de tamaños muy diversos, oscilando entre 10 y más de 50 nm (Figura 1a).

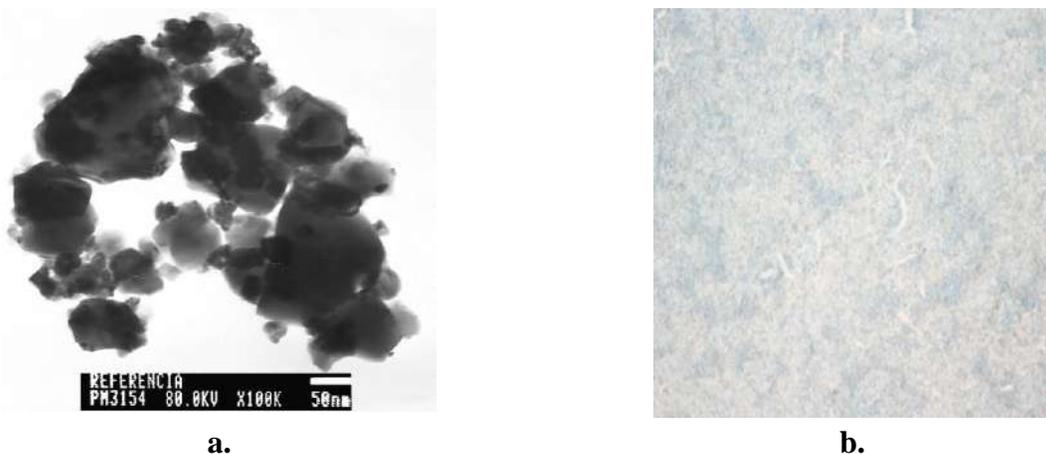


Figura 1. a) Micrografía obtenida por MET de los polvos de CeO₂ comercial utilizados para la fabricación de las películas. b) Imagen obtenida con el microscopio óptico de una película de CeO₂ comercial sinterizada a 1400°C por 3 horas.

La uniformidad, porosidad y rugosidad de las películas de CeO₂ sinterizadas se analizaron utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica, tal que los datos originales fueron procesados y

presentados usando el software WSxM 4.0 Beta 6.4. La Figura 2 muestra un barrido de no contacto (NC-AFM), a una resolución de 50 μm , en una región seleccionada al azar en la película de CeO_2 conformada. A la derecha de la imagen se puede ver un zoom de una pequeña región, en él se observa la formación de pequeños gránulos que indican que la película no es completamente uniforme. Los gránulos presentaron un espesor entre 2 y 4 μm , aproximadamente, y se pudieron generar en el momento de la deposición de la película, con el aerógrafo, y/o durante la sinterización de la misma por una brusca eliminación de los solventes (agua y acetona) y del compuesto orgánico residual (PAA), por lo que hay que trabajar para mejorar estas etapas del proceso.

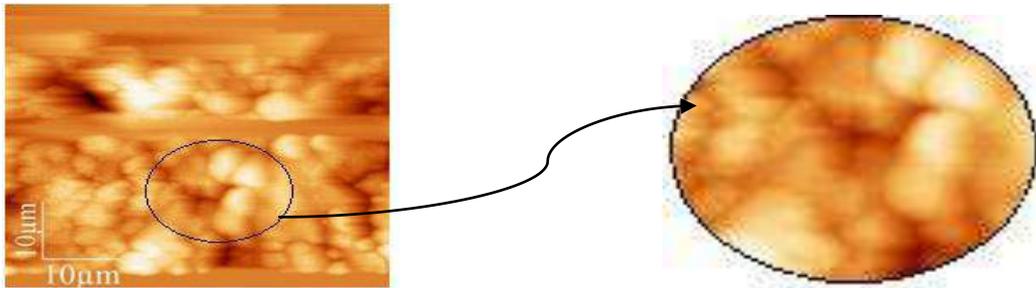


Figura 2. Imagen obtenida con MFA de una película de CeO_2 comercial sinterizada a 1400°C por 3 horas. El área de barrido fue de $50 \times 50 \mu\text{m}$, a la derecha un zoom de una región.

La rugosidad de las películas se calculó mediante la fórmula 1 [8], considerando la superficie de la figura 2, y su perfil se obtuvo haciendo uso del software WSxM 4.0 Beta 64:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (1)$$

Donde L representa la longitud de recorrido de la superficie y la integral considera el área bajo la curva de la gráfica del perfil de la muestra (Figura 3):

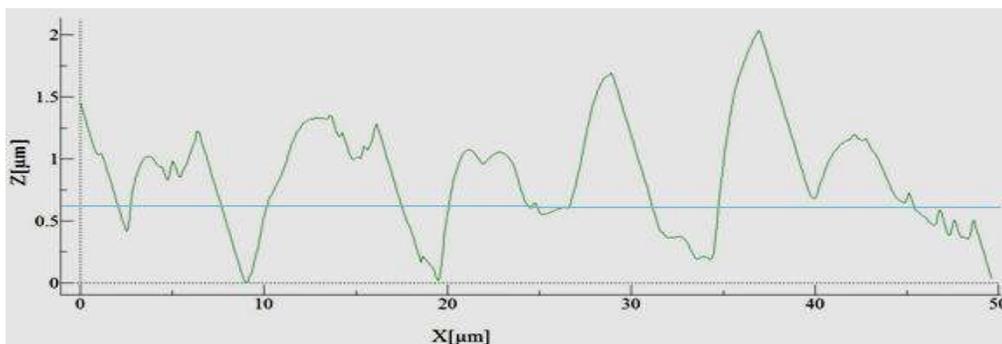


Figura 3. Perfil de la superficie de la película tomada con el MFA con un ancho de barrido de $50 \mu\text{m}$.

Con los datos obtenidos fue posible encontrar la rugosidad media de la película, la cual fue de $1.1736 \mu\text{m}$, valor que es relativamente alto si se compara con los valores que comúnmente se obtienen para películas conformadas por “sputtering”, por ejemplo.

Con la MFA se examinó una región más amplia de la película, barriendo diferentes zonas de la muestra utilizando distancias del orden de los nanómetros, acción que permitió tener más información sobre la forma y tamaño de los granos (figura 4).

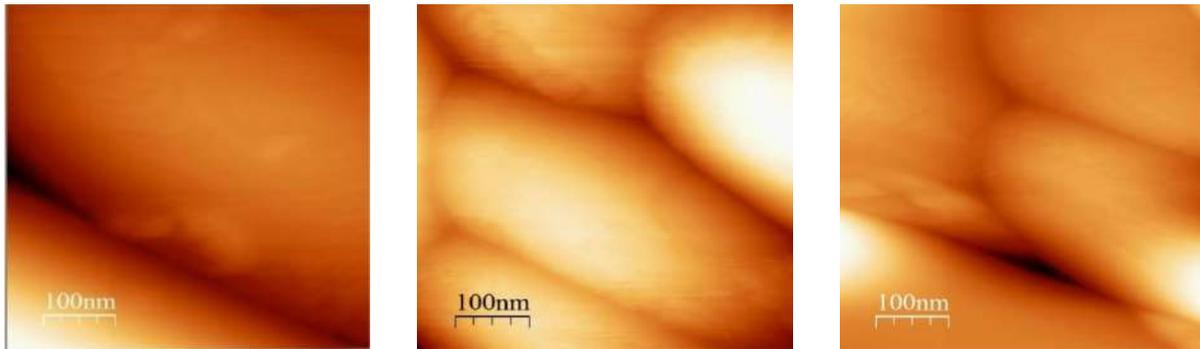


Figura 4. Imágenes obtenidas con MFA de diferentes regiones de una película de CeO₂ comercial. El área de barrido fue de 500 x 500 nm.

La Figura 4 muestra imágenes tomadas en tres zonas diferentes de la película de CeO₂ conformada en este trabajo, encontrándose alturas de grano que oscilaron entre 137.12 nm y 238 nm. Aunque las imágenes de los extremos no muestran granos enteros, estas permitieron obtener información sobre su distribución y forma, indicando que los granos presentaban una forma ovalada regular, superficie con reducida o nula porosidad y con un tamaño de grano que osciló entre 500 nm y $3.5 \mu\text{m}$. Para analizar con más cuidado la superficie de los granos y verificar la presencia de poros se realizó un acercamiento de 100 nm (figura 5), obteniéndose imágenes tridimensionales que indicaron una rugosidad del orden de los Ångström y ausencia de poros.

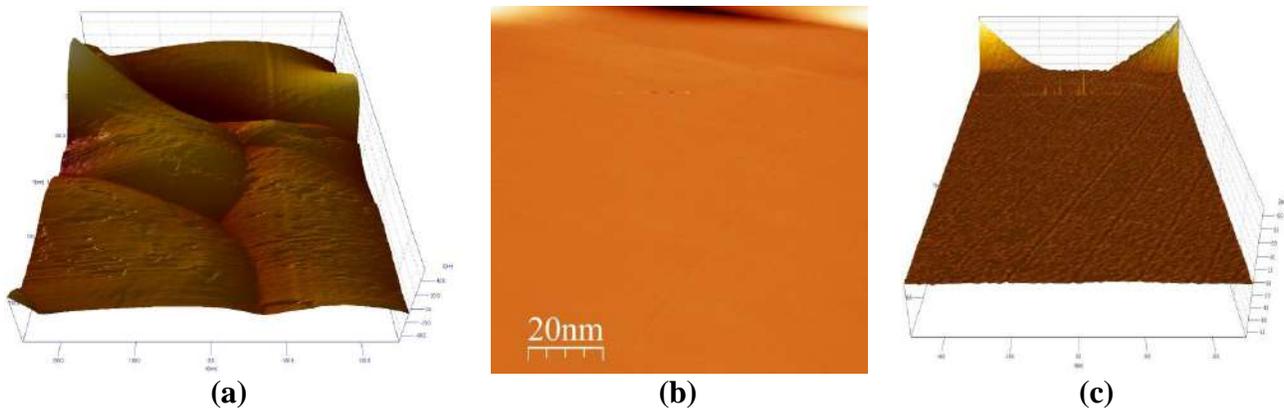


Figura 5. Imágenes tridimensionales obtenidas con MFA de diferentes regiones de una película de CeO₂ comercial, conformada en este trabajo, utilizando diferentes resoluciones: (a) 500 nm (tridimensional), (b) 100 nm (bidimensional) y (c) de 10 nm para otra región de la película.

4 CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo indican que se pueden obtener adecuados recubrimientos de CeO_2 haciendo uso de suspensiones coloidales, tintas, estables y empleando un aerógrafo para depositarlas sobre sustratos de alúmina, proceso muy económico y práctico si se compara con otras técnicas de conformado, por ejemplo “sputtering”. La adherencia de las películas de CeO_2 , al sustrato, fue buena. Ellas presentaron en su superficie gránulos con un espesor entre 2 y 4 μm , una rugosidad de 1.1736 μm y unos granos de forma ovalada, con un tamaño que oscilo entre 500nm y 3.5 μm . Para obtener una mayor uniformidad en las películas sería necesario controlar mejor la cantidad de tinta que se proyecta sobre el sustrato, así como su velocidad de deposición, y el programa de sinterización a que se deben someter las películas en “verde”, esto con el fin de eliminar de manera controlada los solventes y compuestos orgánicos (PAA) utilizados en la conformación de la tinta.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Krutenat. X. Z, “Metallurgical coatings”, Londren, Elsevier Applied Science, 1987.
2. Chopra. D. L, Kaur. I, “Thin film device applications”, Plenum Press New York and London, 1983.
3. Lang. E, “Coatings for high temperature applications”, Applied Science Publishers New York, 1983.
4. Wachtman. J. B, Haber. R.A, “Ceramic films and coatings”, Noyes Publications New Jersey, U.S.A, 1993.
5. Yasuro. I, Okamura. N, Kanagawa. S.E, “Lattice Parameter and Defect Structure of Cerium Oxide Doped with Neodymium”, Japon, Instituto de Kanagawa, 2002.
6. Sajith. V, Sobhan. C. B, Peterson. G. P, “Experimental Investigations on the Effects of Cerium Oxide Nanoparticle Fuel Additives on Biodiesel” Advances in Mechanical Engineering, Vol. 2010, No. 581407, páginas. 6, 2010.
7. Morales. W, “Óxidos mixtos de metales de transición como catalizadores para la transesterificación” II Jornada de Investigación en Ingeniería del NEA, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina, páginas. 7, 2012.
8. Hinojosa. M, Reyes. M, “La rugosidad de las superficies: Topometría”, Ingenierías, Vol. IV, No. 11, pp. 27-33, 2001.