



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS**

**ELECTRODEPOSICION DE OXIDOS DE MOLIBDENO OBTENIDOS CON
CORRIENTE PULSANTE BAJO ULTRASONIDO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

RODRIGO ANTONIO ALCAINO OLIVARES

**PROFESOR GUÍA:
Dr. LUIS CIFUENTES SEVES**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN
Dr. GONZALO MONTES ATENAS
Dr. JACQUES WIERTZ**

**SANTIAGO DE CHILE
2014**

RESUMEN

La minería en Chile es uno de los principales rubros exportadores de materias primas, siendo el pilar fundamental de las divisas de que el país dispone, imponiéndose como uno de los principales productores de Cobre y Molibdeno del mundo.

La importancia estratégica de productos derivados del Molibdeno con fines tecnológicos ha motivado la realización del siguiente trabajo cuyo objetivo es estudiar los efectos en la morfología de depósitos obtenidos por electrodeposición de óxidos de Molibdeno asociados a la aplicación de corriente pulsante y ultrasonido a escala de laboratorio, utilizando un electrodo de ITO (*Indium Tin Oxide*) en presencia de compuestos de Renio en solución, mediante análisis de SEM, EDS y ensayos UV/Visible.

La investigación fue dividida en tres etapas. La primera orientada a identificar la influencia de la corriente pulsante y ultrasonido en soluciones de Molibdeno y Molibdeno/Renio, desarrollando 8 pruebas experimentales. Los resultados sugieren que el ultrasonido aumenta el grado de adherencia de los óxidos sobre el sustrato e intensifican el control por transferencia de masa, reflejado en el aumento de la eficiencia de corriente. El uso de corriente pulsante aumenta sustancialmente la continuidad superficial de la muestra, disminuyendo la amplitud y frecuencia de microfisuras; además, aumenta el grado de transparencia a costa del aumento en el Consumo Específico de Energía (CEE) de hasta 4 veces en relación a corriente continua. En el caso del tipo de electrolito utilizado, los depósitos en presencia de Renio tienen menor regularidad superficial debido a orificios y protuberancias en las capas depositadas.

La segunda parte corresponde a un estudio electroquímico que permitió corroborar el efecto electrocatalítico del Renio en la evolución de Hidrógeno, discutido en la literatura. Esto se manifiesta en un aumento en la pendiente de la evolución del Hidrógeno en la región catódica cuya influencia sería responsable de los defectos superficiales de las muestras anteriores.

La tercera etapa corresponde a 2 pruebas, en las cuales se aumenta y disminuye en 50% la densidad de corriente catódica en relación a la muestra base de la primera serie, manteniendo el ultrasonido en solución con Molibdeno y Renio, bajo corriente pulsante. La disminución de la corriente aumenta el grado de continuidad de la muestra asociado a una menor diferencia absoluta en relación al pulso anódico, refinando aún más los granos depositados. Ante un aumento de la corriente catódica no es posible identificar defectos superficiales debido al mayor espesor de la capa depositada pero sí se observa desprendimientos seccionales de capas, sugiriendo oclusión de la solución o gases; como también un aumento importante del contenido de óxidos de Renio de hasta 10 veces los casos anteriores, sugiriendo un desplazamiento del potencial de electrodo hacia la curva de evolución de hidrógeno.

Finalmente, se tiene que es posible depositar óxidos de Molibdeno y Renio sobre ITO, los cuales sometidos a corriente pulsante mejoran la continuidad de la muestra, obteniéndose propiedades más cercanas al sustrato (como en el caso de la transmisividad). El ultrasonido mejora la adherencia de las muestras debido a que favorece la deposición de los óxidos lo que se refleja en aumentos de eficiencia de corriente catódica. En el caso de soluciones con presencia de Renio, el rango de corriente y potencial aplicado genera que reacciones paralelas (como la evolución de Hidrógeno) ocurran y afecten la calidad de las muestras, disminuyendo la regularidad superficial.

TABLA DE CONTENIDO

| | | |
|-------|---|-----|
| 1. | INTRODUCCION | 1 |
| 1.1 | Introducción..... | 1 |
| 1.2 | Objetivos | 6 |
| 1.3 | Alcances..... | 6 |
| 2. | ANTECEDENTES GENERALES | 7 |
| 2.1 | Óxidos de Molibdeno..... | 7 |
| 2.2 | ITO (<i>Indium Tin-doped Oxide</i>) | 9 |
| 2.3 | Electrodeposición | 11 |
| 2.4 | Estado del Arte | 23 |
| 2.4.1 | Estudios sobre mecanismo de co-deposición de óxidos de Molibdeno y Renio..... | 23 |
| 2.4.2 | Variabilidad en el tipo de corriente de deposición | 27 |
| 3. | METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 32 |
| 3.1 | Equipos y materiales..... | 32 |
| 3.2 | Plan de Trabajo Etapa I: Experiencias Iniciales..... | 37 |
| 3.3 | Plan de Trabajo Etapa II: Estudio electroquímico exploratorio..... | 39 |
| 3.4 | Plan de Trabajo Etapa III: Pruebas Experimental Final | 40 |
| 4. | RESULTADOS Y ANALISIS | 41 |
| 4.1 | RESULTADOS ETAPA I | 41 |
| 4.2. | RESULTADOS ETAPA II..... | 83 |
| 4.3. | RESULTADOS ETAPA III..... | 87 |
| 5. | CONCLUSIONES | 100 |
| 6. | BIBLIOGRAFIA | 103 |
| 7. | ANEXO 1: Preparación de electrodo de ITO. | 105 |
| | ANEXO 2: Preparación y caracterización de soluciones..... | 109 |
| | ANEXO 3: Estudio electroquímico | 111 |
| | ANEXO 4: Experiencias exploratorias realizadas..... | 113 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1: Tipos de productores de Molibdeno..... | 4 |
| Tabla 2: Características de principales óxidos de Molibdeno | 7 |
| Tabla 3: Características promedio de tamaño de grano obtenido..... | 28 |
| Tabla 4: Matriz Experimental Etapa 1..... | 38 |
| Tabla 5: Matriz Experimental pruebas finales..... | 40 |
| Tabla 6: Variable resultantes E1..... | 41 |
| Tabla 7: Porcentaje en Peso de elementos encontrados a 500X en análisis general, E1..... | 43 |
| Tabla 8: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000X, E1..... | 44 |
| Tabla 9: Variables resultantes E2..... | 45 |
| Tabla 10: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500X en análisis general, E2..... | 47 |
| Tabla 11: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000X, E2..... | 48 |
| Tabla 12: Variables resultantes E3..... | 49 |
| Tabla 13: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E3..... | 51 |
| Tabla 14: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E3..... | 52 |
| Tabla 15: Variables resultantes E4..... | 53 |
| Tabla 16: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E4..... | 55 |
| Tabla 17: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E4..... | 56 |
| Tabla 18: Variables resultantes E5..... | 57 |
| Tabla 19: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E5..... | 59 |
| Tabla 20: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E5..... | 60 |
| Tabla 21: Variables resultantes E6..... | 61 |
| Tabla 22: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E6..... | 63 |
| Tabla 23: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E6..... | 63 |
| Tabla 24: Variables resultantes E7..... | 65 |
| Tabla 25: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E7..... | 67 |
| Tabla 26: Porcentaje en peso de elementos para punto 121 a 5000x, E7..... | 67 |
| Tabla 27: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E7..... | 67 |
| Tabla 28: Variables resultantes E8..... | 69 |
| Tabla 29: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E8..... | 71 |
| Tabla 30: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E8..... | 72 |
| Tabla 31: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 2 puntos a 10000x, E8..... | 73 |
| Tabla 32: Valores de transmisividad muestras E..... | 82 |
| Tabla 33: Variables resultantes F1..... | 87 |
| Tabla 34: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, F1..... | 89 |
| Tabla 35: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 4 puntos a 5000x, F1..... | 90 |
| Tabla 36: Variables resultantes F2..... | 91 |
| Tabla 37: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, F2..... | 93 |
| Tabla 38: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 4 puntos a 5000x, F2..... | 94 |
| Tabla 39: Caracterización soluciones iniciales..... | 110 |
| Tabla 40: Caracterización soluciones residuales..... | 110 |
| Tabla 41: Matriz de experimentos a desarrollar..... | 114 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Evolución de las reservas mundiales de Molibdeno desde 2000 a 2012.. | 3 |
| Figura 2: Participación en mercado mundial de de Molibdeno. | 3 |
| Figura 3: Producción de Molibdeno por país. | 4 |
| Figura 4: Distribución del mercado nacional de Molibdeno. | 5 |
| Figura 5: Principales usos industriales del Molibdeno.. | 5 |
| Figura 6: Diagrama Eh-pH óxidos de Molibdeno. | 7 |
| Figura 7: Transmisividad del ITO. | 10 |
| Figura 8: Diagrama de Pourbaix (E_h -pH) del Molibdeno. | 12 |
| Figura 9: Esquema de controles cinéticos. | 14 |
| Figura 10: Reacción electroquímica en electrodo. | 15 |
| Figura 11: Concentración del reactante en el seno de la solución. | 16 |
| Figura 12: Efecto de la agitación en el valor de la densidad de corriente límite. | 16 |
| Figura 13: Diagrama de Evans, con los tipos de controles cinéticos. | 17 |
| Figura 14: Variación de corriente de celda para Corriente Continua Pulsante.. | 18 |
| Figura 15: Etapas involucradas en la electrodeposición de un metal sobre un sustrato. | 20 |
| Figura 16: Defectos Superficiales. | 20 |
| Figura 17: Ejemplos Morfologías de Fischer. | 21 |
| Figura 18: Diagrama de Winand. | 22 |
| Figura 19: VC de ITO sumergido en solución de (a) Mo, (b) Re y (c) Mo-Re. | 24 |
| Figura 20: VC de solución de Renio en medio alcalino. | 25 |
| Figura 21: Análisis por EQCM de deposición de óxidos de Molibdeno y Renio | 26 |
| Figura 22: Gráfica de potencial e intensidad con corriente pulsante. | 28 |
| Figura 23: Nanotopografía en planta de compuestos resultantes | 28 |
| Figura 24: %IPCE vs longitud de onda para depósito (a), (b) y (c). | 29 |
| Figura 25: Gráfica de potencial para proceso pulsante y cambio de electrolito. | 30 |
| Figura 26: Resultados SEM. | 30 |
| Figura 27: Celda doble camisa y tapa usadas en trabajo experimental. | 32 |
| Figura 28: Baño termostatzado, marca Lauda, modelo ECO Re41 | 33 |
| Figura 29: Jaula de Faraday. | 33 |
| Figura 30: Electrodo utilizados. A la derecha el electrodo e platino.. | 34 |
| Figura 31: Fotografía perfil fuente ultrasonido y vista desde arriba. | 34 |
| Figura 32: Fuente pulsante utilizada. | 35 |
| Figura 33: Fotografía de multímetro utilizado. | 35 |
| Figura 34: Esquema de ensamblaje sistema de electrodeposición. | 36 |
| Figura 35: Esquema de conexiones al interior de la celda. | 36 |
| Figura 36: Montaje para la electrodeposición con ultrasonido | 36 |
| Figura 37: Fotografía de equipo utilizado para análisis electroquímico. | 37 |
| Figura 38: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso deposición E1. | 41 |
| Figura 39: Fotografías SEM a distintas magnificaciones, E1. | 42 |
| Figura 40: Backscattering EDS, E1 | 43 |
| Figura 41: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E1 | 43 |
| Figura 42: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000X, E1. | 44 |
| Figura 43: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso deposición E2. | 45 |
| Figura 44: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E2. | 46 |
| Figura 45: Backscattering EDS, E2 | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 46: Análisis EDS de 3 puntas a magnificación de 5000X, E2. | 47 |
| Figura 47: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000X, E2. | 48 |
| Figura 48: Transmisividad UV/Vis, E2. | 48 |
| Figura 49: Variación de tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición E3. | 49 |
| Figura 50: Fotografías SEM a distintas magnificaciones, E3. | 50 |
| Figura 51: Backscattering EDS, E3. | 51 |
| Figura 52: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000x, E3. | 51 |
| Figura 53: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E3. | 52 |
| Figura 54: Transmisividad UV/Vis, E3. | 52 |
| Figura 55: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición E4. | 53 |
| Figura 56: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E4. | 54 |
| Figura 57: Backscattering EDS, E4. | 55 |
| Figura 58: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E4. | 55 |
| Figura 59: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E4. | 56 |
| Figura 60: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición E5. | 57 |
| Figura 61: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E5. | 58 |
| Figura 62: Backscattering EDS, E5. | 59 |
| Figura 63: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E5. | 60 |
| Figura 64: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E5. | 60 |
| Figura 65: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición E6. | 61 |
| Figura 66: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E6. | 62 |
| Figura 67: Backscattering EDS, E6. | 63 |
| Figura 68: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E6. | 64 |
| Figura 69: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E6. | 64 |
| Figura 70: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición E7. | 65 |
| Figura 71: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E7. | 66 |
| Figura 72: Backscattering EDS, E7. | 67 |
| Figura 73: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E7. | 68 |
| Figura 74: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E7. | 68 |
| Figura 75: Transmisividad UV/Vis, E7. | 68 |
| Figura 76: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición E8. | 69 |
| Figura 77: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E8. | 70 |
| Figura 78: Imagen SEM a 1000x, E8. | 71 |
| Figura 79: Backscattering EDS, E8. | 71 |
| Figura 80: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E8. | 72 |
| Figura 81: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E8. | 72 |
| Figura 82: Análisis EDS de 2 puntos a magnificación de 10000X, E8. | 73 |
| Figura 83: Transmisividad UV/Vis, E8. | 73 |
| Figura 84: Caracterización de adherencia muestras E. | 74 |
| Figura 85: Caracterización de transparencia muestras E. | 75 |
| Figura 86: Caracterización de transparencia muestras E. | 75 |
| Figura 87: Caracterización de separación entre láminas muestras E. | 76 |
| Figura 88: Caracterización Forma de láminas muestras E. | 76 |
| Figura 89: Caracterización por regularidad superficial muestras E. | 77 |
| Figura 90: Caracterización promedio muestras E de acuerdo a perturbación del electrolito. | 77 |
| Figura 91: Caracterización promedio muestras E de acuerdo a tipo de corriente utilizada. | 78 |
| Figura 92: Caracterización promedio muestras E tipo de solución usada como electrolito. | 79 |
| Figura 93: Caracterización promedio de muestras E. | 79 |

| | |
|--|-----|
| Figura 94: Resultados EDS obtenidos como promedio de 3 puntos a magnificación de 5000x... | 80 |
| Figura 95: Resultados EDS por elemento. A la izquierda Molibdeno y a la derecha Renio | 81 |
| Figura 96: Resultados UV/Vis para muestras E en relación al ITO. | 81 |
| Figura 97: Voltamograma Solución 1 a distintas velocidades de barrido para 3 ciclos. | 83 |
| Figura 98: Voltamograma Solución 1 a 500[mV/s], 1 ciclo. | 84 |
| Figura 99: Voltamograma Solución 2 a distintas velocidades de barrido para 3 ciclos. | 84 |
| Figura 100: Voltamograma Solución 2 a 500[mV/s], 1 ciclo. | 85 |
| Figura 101: Voltamograma Solución 1 y 2 a 500[mV/s]. | 85 |
| Figura 102: Voltamograma promedio Solución 1 y 2 a 500[mV/s], bajo 0.5[V]..... | 86 |
| Figura 103: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición F1. | 87 |
| Figura 104: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, F1. | 88 |
| Figura 105: Backscattering EDS, F1. | 89 |
| Figura 106: Análisis EDS de 4 puntos a magnificación de 5000X, F1. | 89 |
| Figura 107: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, F1. | 90 |
| Figura 108: Transmisividad UV/Vis, F1..... | 90 |
| Figura 109: Variación Tensión de celda y Temperatura para proceso de deposición F2. | 91 |
| Figura 110: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, F2. | 92 |
| Figura 111: Backscattering EDS, F2. | 93 |
| Figura 112: Análisis EDS de 4 puntos a magnificación de 5000X, F2. | 93 |
| Figura 113: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, F2. | 94 |
| Figura 114: Caracterización SEM muestras finales. | 95 |
| Figura 115: Caracterización promedio de muestras finales y eficiencia de corriente catódica. | 96 |
| Figura 116: Masa depositada y CEE de las muestras finales. | 97 |
| Figura 117: Caracterización promedio de muestras finales. | 97 |
| Figura 118: Resultados comparativos EDS..... | 98 |
| Figura 119: Resultados EDS por elemento. | 98 |
| Figura 120: Comparación de Transmisividad muestras E8 y F1..... | 99 |
| Figura 121: Cortadora utilizada. | 105 |
| Figura 122: Ensamblaje de muestra en cortadora y corte. | 106 |
| Figura 123: Limpieza con ultrasonido del ITO. | 106 |
| Figura 124: Estructura porta electrodo de ITO..... | 108 |
| Figura 125: Preparación con pintura de plata del ITO..... | 108 |
| Figura 126: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido. | 111 |
| Figura 127: Voltamogramas promedio para Solución 1 y 2 | 112 |
| Figura 128: Esquema de ensamblaje general. | 114 |
| Figura 129: Variación de depósitos tipo de corriente utilizada y Temperatura del electrolito. | 117 |
| Figura 130: Variación de depósitos modo de perturbación y tipo de corriente utilizada. | 118 |
| Figura 131: Variación de depósitos de acuerdo la temperatura del electrolito | 119 |

1. INTRODUCCION

1.1 Introducción

En Chile, la minería representa el rubro exportador de materias primas más importante, siendo un pilar fundamental en el ingreso de divisas, cercano al 60% del producto exportado anual. En este sentido, la dependencia de los recursos minerales ha sido constante en los últimos años, realizando intensivas inversiones en busca de nuevos depósitos y ampliando la producción nacional.

De esta forma la dependencia como país exportador de materias primas sin avanzar en la elaboración de productos con valor agregado o la generación de servicios es una condición criticable. De hecho las tasas de crecimiento de la economía nacional en los últimos periodos han respondido más que nada a los precios record del Cobre existentes entre 2009 y 2012, más que al desarrollo del país, siendo esta una realidad reconocida y destacada por la BBC en su artículo *“Las grietas del modelo chileno”*[1]:

“La dependencia de Chile hacia el cobre representa casi la mitad de sus exportaciones y un 25% del PIB, ha sido bautizada con un término genérico: la “enfermedad holandesa”¹; por el impacto negativo capaz de generar sobre la vida económica”

Mayo, 2013

Frente a esta situación, es indispensable contar con nuevos mercados y tecnologías que permitan diversificar las exportaciones chilenas apuntando al desarrollo de productos capaces de llegar a otros mercados, y que a su vez disminuyan la importación de productos manufacturados con estas. En base a esto, el mercado del Molibdeno se presenta como una alternativa de desarrollo debido a su abundancia en Chile y su bajo costo de extracción al ser obtenido como subproducto de la minería del Cobre, la que cuenta con capacidad de producción ya establecida. Además, esta industria ha sido marcada por un crecimiento del 4% al 8% en los últimos años, debido a las altas tasas de consumo registradas en 2010 de economías en desarrollo (China, India y Brasil) para productos de aleaciones y aceros.

En cuanto a sus ventajas y usos, el Molibdeno tiene se comercializa en estado oxidado, lo que ha permitido su uso en variadas aplicaciones a escala industrial y de investigación. En particular, son capaces de intercalar iones en su red cristalina, permitiendo crear una estructura que contenga iones de Hidrógeno, Litio, Sodio o Potasio para aplicaciones tecnológicas. Además de poseer una estructura similar con los óxidos de Tungsteno y Renio, el Molibdeno es capaz de generar uniones reversibles con iones de estos elementos. Estas propiedades han hecho que hoy el

¹ Enfermedad Holandesa: Término acuñado en economía como un aumento de divisas al interior del país por el aumento del precio de uno de sus bienes y mayor inversión en esa industria dejando de lado el mercado restante.

Molibdeno sea un elemento utilizado en la investigación y el desarrollo de baterías de Litio, dispositivos electrocrómicos, condensadores, etc.; generando un interés particular por la investigación del uso del metal en el área de la eficiencia energética.

El Molibdeno es un metal de transición de número atómico 42 que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica y tiene como símbolo Mo. Posee estados de oxidación entre 2- y 6+, lo que permite la formación de variados compuestos. Es difícil de encontrar en su forma nativa en la corteza, siendo su compuesto más común y mayormente procesado en la minería chilena el mineral de molibdenita o disulfuro de Molibdeno (MoS_2); debido a sus características cristalográficas (estructura hexagonal), hábito laminar y propiedades hidrofóbicas idóneas para la concentración por flotación.

Otro mineral de Molibdeno, la wulfenita (PbMoO_4), también es susceptible a la flotación, sin embargo las etapas posteriores de recuperación incluyen fundición, lixiviación y precipitación para su separación del plomo y otros metales, aumentando su costo de procesamiento y descartándolo como mena de Molibdeno. Se suma a esto, minerales como la powelita (CaMoO_4) y molibdita ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cuya composición de polvos amarillentos muy blandos, con asociaciones de Molibdeno, con propiedades más bien de minerales oxidados, no presentan condiciones favorables para la preparación mecánica y concentración por flotación.

La génesis de la molibdenita en grandes yacimientos asociados a sulfuros (principalmente pórfidos) permite que en algunos casos esta sea obtenida como subproducto de otro metal (generalmente cobre) mitigando los costos de extracción. En base a esto se clasifica la extracción de acuerdo a las minas que desarrollan la explotación asociada a la producción de Molibdeno como producto principal o subproducto. En el primer caso, la planificación, extracción y mercado del Molibdeno responde exclusivamente a los precios definidos para el metal en cuestión sin tener una incidencia directa el mercado de otros metales. En el segundo caso, la condición geológica de la molibdenita y su asociación a minerales sulfurados de Cobre, genera que las tasas de producción y la oferta del Molibdeno se regulen en base al comportamiento del mercado del Cobre principalmente. En este último caso, la flotación del mineral se realizará en una primera etapa colectiva separando los sulfuros de Cobre y Molibdeno, para luego sumar una flotación selectiva en las cuales se obtiene un concentrado de molibdenita y otro de sulfuros de Cobre.

Lo anterior sumado a la posición de Chile como principal productor de Cobre, ha permitido que el país se posicione en el tercer lugar de la distribución de reservas de Molibdeno a nivel mundial. En 2013, las reservas mineras² de Molibdeno ascendían a 11 millones de toneladas métricas, siendo China el mayor país en concentrar este metal (39,1%), seguido por Estados Unidos (24,5%) y en tercer lugar Chile (21,9%), cuyas variaciones desde 2000 a 2012 son presentadas en la Figura 1.

² Reserva Minera: Abarca los recursos que cuentan con suficiente información geológica y económica para ser considerados explotables en forma rentable con la tecnología y las condiciones de mercado actuales.

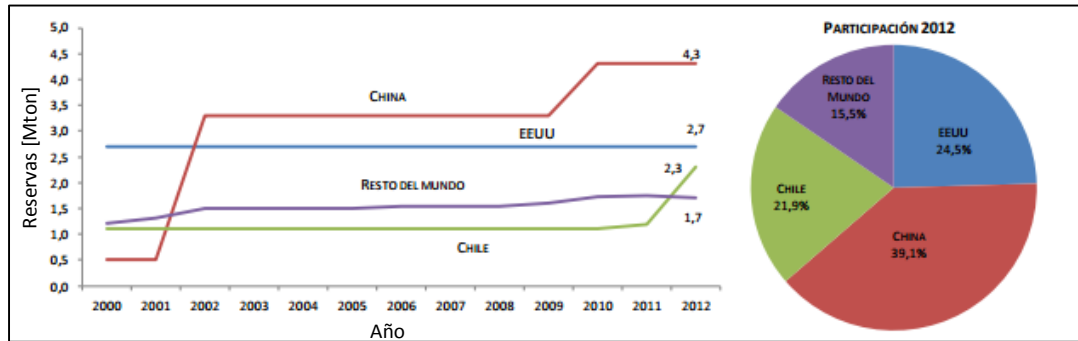


Figura 1: Evolución de las reservas mundiales de Molibdeno desde 2000 a 2012. Fuente: COCHILCO, 2013.

El aumento de las reservas extraíbles desde el año 2011 a 2012 en Chile responde a la contribución entregada por nuevos proyectos mineros de Cobre en el país (donde la molibdenita es procesada como subproducto) como Caserones, Relincho, Quebrada Blanca Fase II y Sierra Gorda, dando un salto de 1,1 a 2,3 millones de toneladas en el periodo. Por otro lado, la evolución en China en primera instancia de 2000 a 2001 responde a un proceso de planificación de largo plazo por parte del estado Chino, quien incentiva la producción mediante rebajas tributarias, otorgamiento de financiamiento, incentivos a la exportación y fijación de cuotas de producción en el periodo, pasando de 0,5 a 3,3 millones de toneladas, y con ello elevando las reservas mundiales. Luego de esto el mercado se estabiliza, no mostrando grandes variaciones en su participación hasta el 2009 dónde se produce un salto mayor en el volumen del metal debido a una percepción de un mayor precio de largo plazo. Esto eleva el inventario de recursos y reservas para operaciones primarias de Molibdeno (explotación principal de Molibdeno como producto), a lo que se suma en el periodo anterior (2007-2008) mayores incentivos a la producción como los realizados en 2000-2001. De acuerdo a las reservas declaradas, la demanda del año 2012 (265.000 toneladas) y la capacidad productiva de la industria, se estima que existe un volumen que cubre 41,5 años de producción [2]³.

La Figura 2 presenta la evolución de la producción de Molibdeno de acuerdo al tipo de industria (primaria y secundaria) y la participación en el mercado de 2003 a 2012, dónde se observa un alza en los últimos periodos hacia la producción de Molibdeno como subproducto.

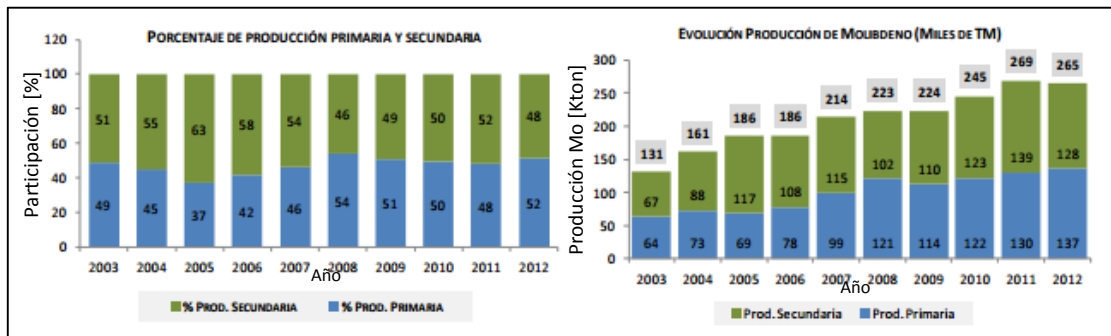


Figura 2: Participación en mercado mundial de producción primaria y subproducto de Molibdeno. Fuente: COCHILCO.

³ Información basada en *United State Geological Survey (USGS)*.

La Figura 3 muestra esta distribución por países donde se observa la indiscutible participación de Chile como principal productor de Molibdeno como subproducto en el mundo. Esto se explica a través de la naturaleza geológica de los principales yacimientos del país tipo pórfidos cupríferos. Hasta el 2004, la mayor parte de la producción chilena provenía de 16 pórfidos cupríferos (12 en el norte del país y 4 en el Centro-Sur), los cuales son depósitos de baja ley y gran tonelaje, asociados a otros minerales arrastrados y cristalizados durante la formación del cuerpo geológico. Estos pueden incluir pórfidos de tipo Cu-Mo, Cu-Au, Cu, Au y Mo; siendo los más comunes los de tipo Cu-Mo [3]⁴.

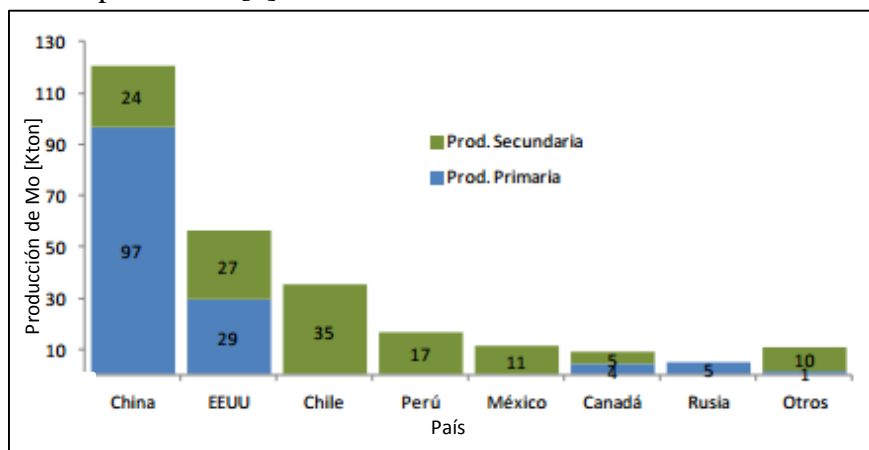


Figura 3: Producción primaria y secundaria de Molibdeno por país en miles de TM, año 2012. Fuente: COCHILCO.

Esta característica entrega ventajas comparativas al mercado chileno en relación al mercado mundial, debido principalmente al costo de producción del metal. La producción de Molibdeno como producto primario se encuentra expuesto a bajas de permanentes del precio del metal, como es el caso del año 2012, donde casi el 96% de la producción primaria se generó a un valor inferior a los 13[U\$/lb], pese a que el precio promedio del producto entre 1979 y 2012 fue de 9[U\$/lb] evidenciando una amenaza para el mercado. De acuerdo a los valores del costo de proceso del Molibdeno, COHILCO categoriza 3 tipos de productores segmentados geográficamente, como se dispone en la Tabla 1 [2].

Tabla 1: Tipos de productores de Molibdeno y *cash cost* promedio de la industria. Fuente: COCHILCO.

| Ubicación Geográfica | Tipo de Producción | Cash Cost [U\$/lb] ⁵ |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| América Central y Sudamérica | Subproducto Minería del Cobre | 2 – 5,5 |
| Norteamérica | Producción Primaria y Subproducto | 5 – 9 |
| Países de Asia | Producción Primaria | 7 – 13 |

La posición del mercado chileno por sus ventajas comparativas debido a los bajos costos de producción y altas tasas de extracción como subproducto (sumado a la escasa inversión en términos del Molibdeno), también presenta inconvenientes a la hora de desarrollar un mercado

⁴ En base a “The medium term outlook for Molybdenum”, Molybdenum Market foro 2013, organizado por Cescio.

⁵ Costo Efectivo Operativo. Corresponde a los costos de producción unitarios de un producto el cual permite comparar entre distintas empresas del mismo rubro como indicador de gestión. En general se compone de los costos de producción, gastos gerenciales, participación de trabajadores, variaciones en existencias, costos de transporte, costos de refinación, etc.

exclusivo de este tipo de metal, ya que la oferta alcanzable por el país para las exportaciones del metal estarán dominadas de acuerdo a los movimientos de la minería del Cobre (tanto en líneas productoras como en inversión para exploración de depósitos).

En cuanto al mercado nacional, la Figura 4 muestra la participación de mercado (en miles de toneladas métricas) de las distintas compañías productoras de Molibdeno en Chile (como subproducto). Se observa el alto porcentaje de participación de Codelco (55% del mercado). De acuerdo a datos de COCHILCO, en 2012 la producción total de concentrados y óxidos de Molibdeno alcanzó 35,1 miles de TM, cayendo en un -14,2% respecto al 2011, principalmente por variaciones de Codelco y Collahuasi.

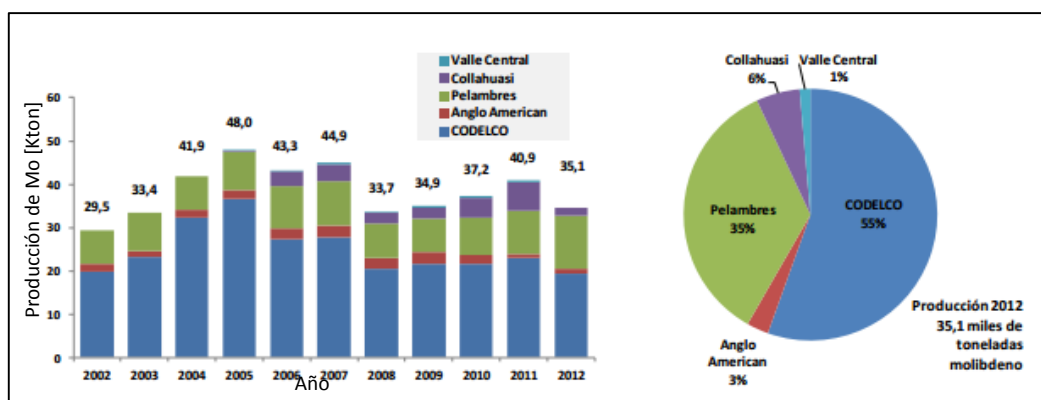


Figura 4: Distribución del mercado nacional en la producción de Molibdeno. Fuente: COCHILCO.

Si bien el consumo mundial de Molibdeno está ligado a industrias con alto potencial de crecimiento (construcción, automotriz, aeronáutica, etc.), la producción chilena está ligada principalmente a la generación de productos elementales, siendo principalmente materia prima para la manufactura. La Figura 5 presenta los usos primarios y finales de los distintos productos procesados de Molibdeno, de acuerdo a datos del 2012.

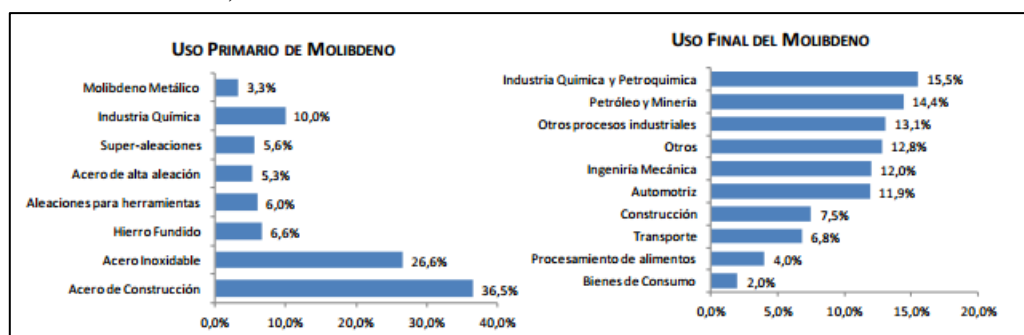


Figura 5: Principales usos industriales del Molibdeno. Fuente: COCHILCO, 2013.

Lo anterior se debe a que el Molibdeno posee el sexto punto de fusión más alto entre los elementos (2623°C), como también un bajo coeficiente de dilatación en relación de la mayoría de los materiales empleados en ingeniería ($4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 25°C) y una conductividad térmica alta ($138 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 20°C); por lo que su importancia industrial radica en aplicaciones asociadas a altas presiones y temperaturas como catalizadores y pigmentos, así como también en aleaciones mejorando las propiedades mecánicas y químicas de los compuestos resultantes (aumento de

tenacidad y resistencia a la corrosión por compuestos clorados). En términos de aplicaciones tecnológicas, los compuestos de óxido de Molibdeno (tanto masivos, como en películas delgadas) tienen interesantes propiedades físicas y químicas, y son empleados con éxitos en procesos de catálisis, electrocatalisis, electrocromismo, fotocromismo, sensores de gas, capacitores, baterías iónicas de litio, etc. Por ejemplo, la extensión de los espacios intersticiales del octaedro de MoO_6 sirven como canal para la movilidad de iones como el H^+ y Li^+ , permitiendo ser usado en materiales electrocrómicos y electrodos de baterías.

De esta forma, reconociendo la importancia estratégica del mercado mundial del Molibdeno para el país y las características intrínsecas del metal, se evidencia la necesidad del desarrollo de investigación y tecnologías asociadas a este metal que permitan ampliar el uso final y por ende el mercado. Además, la tendencia actual discutida anteriormente, sobre la dependencia a los recursos minerales como materia prima hace necesario poner foco en esta área. En este contexto el siguiente trabajo de título tiene como enfoque el generar conocimiento sobre el estudio de los óxidos de Molibdeno, en particular identificando el comportamiento de electro depósitos generados bajo condiciones de aplicación de corriente pulsante, ultrasonido y presencia de Renio, modificando los procesos convencionales y la calidad de los resultados.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

El objetivo general del trabajo es estudiar el efecto de las condiciones de proceso en la electrodeposición para la obtención de óxido de Molibdeno nano estructurado, asociado a la aplicación de corriente pulsante y ultrasonido, y utilizando un cátodo de ITO (*Indium-Tin Oxide*) en presencia de compuestos de Renio en solución.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Examinar el efecto de la corriente pulsante y ultrasonido sobre la morfología y composición química del material depositado.
2. Determinar la tensión de celda, la eficiencia de corriente catódica y el consumo específico de energía para la deposición bajo distintas condiciones.
3. Analizar mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de Espectroscopia de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS) la calidad de los depósitos obtenidos.

1.3 Alcances

El alcance del trabajo es generar conocimiento que contribuya al desarrollo de nuevas tecnologías en la producción de productos derivados del Molibdeno. En particular se trata de un estudio exploratorio a escala de laboratorio como una primera aproximación a la producción de depósitos a través de técnicas electrometalúrgicas que permitan identificar el efecto de la aplicación de corriente pulsante y ultrasonido sobre las características del material depositado en una superficie de ITO desde un electrolito alcalino de Di-Molibdato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, ADM) que contiene Perrenato de Amonio $(\text{NH}_4\text{ReO}_4)$.

2. ANTECEDENTES GENERALES

2.1 Óxidos de Molibdeno

El Molibdeno resulta ser un elemento de alto interés en la investigación de nuevos materiales y dispositivos, debido a que tiene un rango de estados de oxidación desde el 2- a 6+, con números de coordinación de 0 a 8, permitiendo la generación de diferentes especies. Pese a que la formación de estas especies depende las condiciones del medio: solución, pH, Eh, temperatura, etc. (Figura 6); la gran mayoría de los estudios realizados en soluciones acuosas con compuestos de Molibdeno sugieren que la principal especie es el MoO_2 debido al rango de aplicación de pH [6].

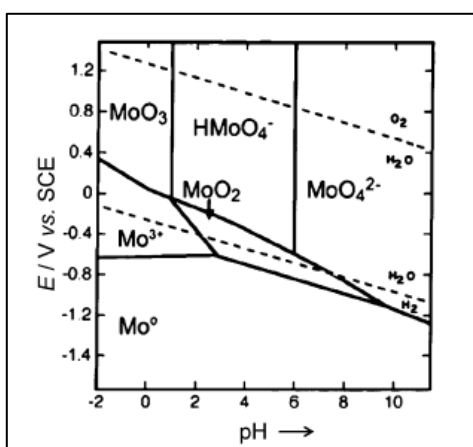


Figura 6: Diagrama E_h -pH óxidos de Molibdeno. Fuente: [6]

La Tabla 2 resume las características de los principales óxidos de Molibdeno de uso industrial.

Tabla 2: Características de principales óxidos de Molibdeno [24].

| Oxido de Molibdeno (IV) (MoO_2) | Óxidos de Valencia Mixta (MoO_x ; $2 < x < 3$) | Oxido de Molibdeno (VI) (MoO_3) |
|--|---|---|
| Es un sólido cristalino de color azul oscuro, consistente en cadenas distorsionadas de octaedros [MoO_6]. Este óxido es un conductor metálico y débilmente paramagnético. Es producido por reducción de MoO_3 con H_2 , NH_4 , y CO a 600°C . Es aplicado en catálisis. | Estos compuestos poseen un intenso brillo y color metálico. Las estructuras están compuestas por bordes y esquinas compartidas con octaedros [MoO_6] o bien octaedros [MoO_6] y tetraedros [MoO_4]. Se aplican en catálisis. | Es el último producto de la oxidación de compuestos de Molibdeno. Forma cristales ortorrómbicos blancos que son fotosensibles. El compuesto es débilmente paramagnético y un semiconductor de tipo n. Es usado en catálisis, dispositivos electrocrómicos, baterías recargables, entre otros. |

Pruebas realizadas por XPS [6,22,23] a depósitos obtenidos bajo potenciales entre 0.5[V] y 2 [V] (vs SCE) reportan que cerca del 75% de los compuestos de óxidos de Molibdeno obtenidos presentan Mo^{IV}, pero cuando el tiempo de polarización a 2[V] (vs SCE) se incrementa cerca del 80% de los óxidos correspondían a Molibdeno (V/VI), con un film mecánicamente más inestable en el largo plazo. En este sentido, estudios realizados sugieren que la generación de Molibdeno con estados de oxidación (IV), (V) y (VI) están favorecidos por reacciones a temperaturas sobre los 200°C y presiones parciales de oxígeno entre 10⁻⁴ a 10⁻¹ Pa. A presiones más bajas de oxígeno los compuestos resultan equivalentes a MoO y a mayores presiones predomina la aparición de MoO₂ y MoO₃.

En el caso particular de aplicaciones electrocromicas (campo de estudio actualmente en desarrollo), hay evidencias de que el MoO₃, al igual que WO₃, tiene una alta capacidad de controlar de forma reversible los estados de oxidación por el efecto de la luz incidente. Al agregar iones (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺), su circulación y reacción con los electrones de la red cristalina resulta más eficiente que en otros metales estudiados [21]; y en particular el coeficiente de difusión del H⁺ resulta ser mayor a través de MoO₃ que en WO₃, lo que implica una operación electrocromica más eficiente [7]. Estudios realizados [12] indican que la combinación de óxidos de Molibdeno con óxidos de Renio pueden mejorar el comportamiento electrocromico de las capas de Molibdeno al ser depositado sobre electrodos de oro, carbón vítreo e ITO.

El trabajo desarrollado se realiza en base a la producción de compuestos de Molibdeno mediante electrodeposición, proceso que resulta ser uno de los mejores y más económicos métodos de fabricación de láminas de este metal, provenientes de soluciones acuosas de molibdatos, iso-peroxo-polimolibdatos, paramolibdatos de amonio y polimolibdo fosfatos. La naturaleza de los resultados se encuentra estrechamente relacionada a la composición de la solución, pH y la aplicación de potencial en el proceso [22]. En particular la solución a utilizar corresponde a Di-Molibdato de Amonio ((NH₄)₂Mo₂O₇, ADM), producida por la empresa Molytmet S.A.

Esta solución es preparada en base al MoO₃ grado técnico que Molytmet produce de la etapa de tostación de los concentrados de Molibdenita, que viene con impurezas por lo cual es sometido a lixiviación con una solución amoniaca (NH₄OH) de un 8% a 10% de concentración a 70°C logrando una conversión entre el 80-95% según la Ecuación 1.



Posteriormente se lleva a etapas de purificación para eliminar otros metales contenidos mediante precipitación con sulfuro de amonio [(NH₄)₂S] y luego se cristaliza el Di-Molibdato de Amonio a 100°C. Finalmente se lleva a etapas de secado con aire seco a 76°C bajando la humedad del compuesto para su comercialización [10].

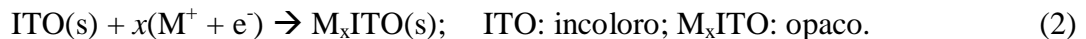
2.2 ITO (*Indium Tin-doped Oxide*)

Corresponde a una solución sólida de óxido de Indio (III) dopado con óxido de Estaño (IV), típicamente en relación en peso de 90% In_2O_3 y 10% SnO_2 . Es un sólido transparente e incoloro laminar, mientras que en forma masiva tiene un color amarillento a gris (dependiendo de la concentración de SnO_2). Presenta valores de transmisión óptica sobre el 80% y una conductividad cercana a 10^3 [S/cm] [19]

El Indio es un elemento de número atómico 49, metálico, perteneciente al grupo 13 en la tabla periódica. Puede ser deformado bajo compresión indefinidamente, debido a que su peso específico de 7,31 le permite ser dúctil y maleable, mejorando en aleaciones la resistencia, dureza y resistencia a la corrosión de materiales. Además presenta un bajo punto de fusión ($429,8^\circ\text{K}$) y alto punto de evaporación ($2353,2^\circ\text{K}$), siendo un superconductor a los $3,37^\circ\text{K}$.

Los tres principales productos finales del Indio corresponden al uso como metal, aleaciones y la producción de ITO. También es usado en la fabricación de rectificadores, foto conductores y transmisores, como puede ser evaporado y depositado sobre vidrio u otro metal, formando una lámina con propiedades similares a la Plata, pero con una mayor resistencia a la corrosión ambiental. Pese a estas aplicaciones, el mayor uso del Indio como ITO corresponde a láminas delgadas de recubrimiento de pantallas de cristales líquidos (LCD's) para computadoras, reproductores de CD's, paneles flotantes publicitarios, celdas solares y lámparas de electroluminiscencia [4].

Estas aplicaciones se deben a sus propiedades, entre las que se destaca la capacidad del ITO al sumergirse en un electrolito y bajo aplicación de un potencial de tener un comportamiento como electrodo. En caso contrario, si no hay aplicación de potencial o si la solución contiene iones inertes, se reduce su misma superficie. Una de las mayores discusiones es si es el Estaño o el Indio del ITO es la especie capaz de reducirse, siendo en general aceptado que los procesos electroquímicos ocurren de acuerdo al Estaño, bajo solución sólida. Por ejemplo, al tener incorporación de un ión denominado M^+ tendremos la relación descrita en la Ecuación 2.



Siendo el óxido M_xITO generalmente simbolizado como $\text{M}_x\text{Sn}^{\text{IV,II}}\text{O}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$, dónde el Indio es inerte. En particular, la inserción de iones en ITO es un proceso extremadamente lento, con valores de difusión en el rango 10^{-13} a 10^{-16} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], aunque la incorporación de iones de litio (Li^+) aumenta mínimamente la conductividad eléctrica del ITO. [7].

En cuanto a las propiedades ópticas, la Figura 7 presenta el comportamiento del ITO bajo exposición a distintas longitudes de onda. La línea continua corresponde a ITO puro y la segmentada a ITO parcialmente reducido (con incorporación de iones). Cómo se observa, los valores máximos en ambos casos ocurren de forma similar entre las longitudes de onda de 20 a

600 [nm], teniendo el peak en 650[nm], características que permiten ser un electrodo altamente recomendable para estudios de electrocromicos bajo deposición de metales en su superficie [7][19].

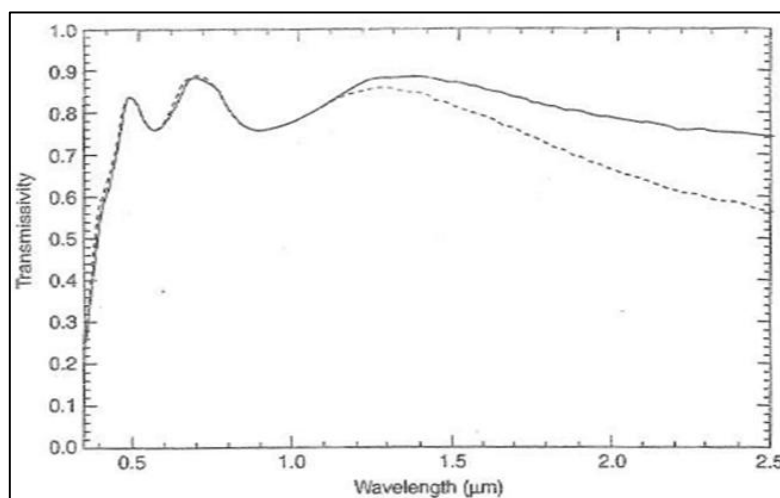


Figura 7: Transmisividad del ITO. Fuente: [7]

Como producto final, la pureza del Indio es a lo menos 99,97%, y sus precios han tenido fluctuaciones desde 1959 a 1998 entre 2,5 – 17 [U\$/oz troy], considerando los costos variables. Esta variabilidad está atribuida al crecimiento de la demanda, el reciclaje del metal y las cantidades retenidas en los últimos periodos por la *National Defense Stockpiles (NDS)*. El principal consumidor de Indio es Japón, llevándose el 50% de la producción mundial y transformando al Indio (y sus derivados) en materiales escasos y de alto valor [5]. Este efecto es resultado de la producción de ITO asociada a aplicaciones tecnológicas, debido a su capacidad de ser un conductor eléctrico transparente y de reflejar una porción del espectro infrarrojo.

De esta forma, los depósitos laminares de ITO han sido importantes en el desarrollo de la tecnología en los últimos años para diversas áreas de investigación, y en específico en el área electroquímica su utilidad radica en que permiten actuar como electrodos, siendo un buen medio para depositar especies (debido a sus capacidades eléctricas) y, debido a sus transmitancia, realizar análisis de estructuras y morfología mediante técnicas de microscopía (SEM, TEM, difracción de rayos X, etc.), además de ser inerte a varias especies en solución de las cuales otros electrodos se ven afectados (por ejemplo soluciones amoniacaes en el caso del Cu).

2.3 Electrodeposición [8]

El proceso de electrodeposición consiste en el proceso de deposición de una sustancia sobre un electrodo por electrólisis. Este proceso ya tiene más de 150 años en la industria y por mucho tiempo fue considerado como un proceso tecnológico empírico de bajo nivel. Durante estos años se han desarrollado muchos electrolitos, como también se han identificado diversos aditivos para mejorar las características de los depósitos obtenidos por electro deposición (siendo la mayoría de estos avances en base a pruebas experimentales generando conocimiento en el campo de investigación). Esta técnica posee ventajas comparadas con la mayoría de otras tecnologías de producción de recubrimientos, entre ellas tenemos:

- bajo costo,
- equipamiento bastante simple y asequible,
- posibilidad de cubrir superficies porosas o geoméricamente complejas, entre otras,
- asegura que el metal sea depositado sólo donde es requerido por medio de una adecuada configuración de la celda y de los electrodos,
- producción de estructuras de gran calidad con buena precisión,
- operación a temperaturas relativamente bajas, permitiendo la formación de depósitos altamente cristalinos con menor estrés residual,
- control preciso del espesor, la composición y la microestructura del depósito, y
- obtención de materiales densos de alta pureza, con baja densidad de defectos y distribución restringida en cuanto al tamaño de grano.

En cuánto a los parámetros que determinan el espesor de los recubrimientos y su uniformidad, como también la composición química local de la aleación depositada tenemos:

- mecanismo de deposición,
- densidad de corriente,
- concentración del electrolito,
- temperatura,
- agitación del electrolito, y
- presencia de un electrolito indiferente (este no reacciona en el cátodo pero disminuye el número de transferencias del catión depositado, por lo tanto se favorece la deposición de partículas finas).

Pero en particular, la mayor variable que afecta al proceso de electro deposición es la distribución de corriente en el cátodo, la cual está determinada por diversos parámetros, como por ejemplo:

- la geometría del ánodo y del cátodo,
- su posición relativa en el baño,
- la cinética del proceso de transferencia de carga, y
- las condiciones del transporte de masa.

2.3.1 Antecedentes Teóricos de la Electrodeposición

A continuación se muestra los fundamentos teóricos necesaria para el desarrollo y comprensión de este trabajo.

a. Aspectos Termodinámicos:

La siguiente ecuación corresponde a la Ecuación de Nernst, válida sólo para sistemas en equilibrio, su expresión matemática se expone en la Ecuación 3.

$$E_e = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (3)$$

dónde:

- E_e = potencial de equilibrio [V].
- E_0 = potencial de equilibrio estándar [V].
- R = constante de los gases [8,314 J/mol·K].
- T = temperatura [K].
- F = constante de Faraday [9,65·10⁷ C/kmol].
- z = número de carga.
- a_{ox} = actividad de especie oxidada.
- a_{red} = actividad de especie reducida.

Esta ecuación es de gran importancia para la construcción de diagramas de Pourbaix, estos son diagramas E_h -pH que permiten determinar zonas de estabilidad de metales, iones y compuestos sólidos en sistemas en equilibrio. En un diagrama de Pourbaix se pueden distinguir tres tipos de líneas:

- i. Horizontales: reacciones que involucran transferencia de electrones.
- ii. Verticales: reacciones que involucran H^+ u OH^- .
- iii. Oblicuas: reacciones que involucran ambos.

Para el caso de los óxidos de Molibdeno el diagrama de Pourbaix se presenta en la Figura 8.

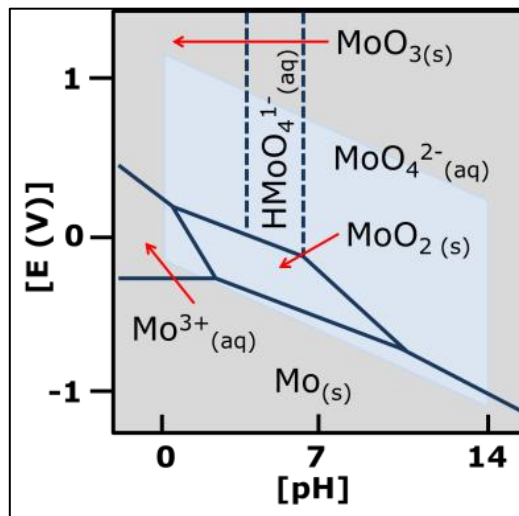


Figura 8: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) del Molibdeno.

b. Aspectos Cinéticos

La electrodeposición de metales está gobernada por los principios de la cinética electroquímica, la cual estudia la velocidad con la que ocurren este tipo de reacciones, la forma típica de esta se expone en la Expresión 4.



Según el sentido en que ocurre la reacción se definen la reacción de reducción (sentido derecho) y de oxidación (sentido izquierdo).

- Evaluación de la cinética de deposición: Ecuación de Faraday

La ecuación de Faraday permite calcular teóricamente la masa electro-depositada, considerando que toda la corriente es aplicada para ello, es decir considera una eficiencia de corriente de 100%, su expresión matemática corresponde a la Ecuación 5.

$$\frac{m}{P_e} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (5)$$

dónde:

- m = masa que reacciona electroquímicamente [kg].
- I = intensidad de corriente [A].
- t = tiempo [s].
- F = constante de Faraday [$6,65 \cdot 10^7$ C/kmol].
- P_e = peso equivalente [kg/kmol]. Característica de cada reacción, y se define como la razón entre el peso atómico o molecular y el número de electrones de la reacción.

A partir de la ecuación de Faraday se puede obtener la velocidad de la reacción, esta se obtiene multiplicando ambos lados de la ecuación por P_e/A , obteniéndose la Ecuación 6.

$$v = \frac{m}{A \cdot t} = \frac{P_e \cdot I}{F \cdot A} = cte \cdot i \quad (6)$$

La densidad de corriente se define como la razón entre la intensidad de corriente (I) y el área (A). Se debe notar que la variable i contiene las unidades de velocidad, de acuerdo a la Ecuación 7.

$$i = \frac{I}{A} = \frac{C}{s \cdot m^2} \quad (7)$$

- Controles Cinéticos de reacciones electroquímicas

Para que ocurra una reacción electroquímica deben suceder dos fenómenos:

- Transferencia de masa (t_m): el ión debe moverse hacia la superficie.
- Transferencia de carga (t_c): entre ión y electrodo.

Cada paso define una velocidad, la de i_{tm} y la de i_{tc} . La Figura 9 muestra un esquema de los controles cinéticos.

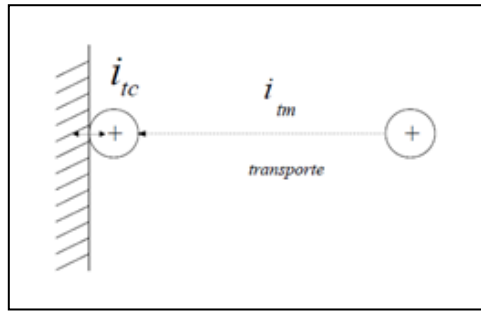


Figura 9: Esquema de controles cinéticos.

Se definen tres tipos de controles cinéticos, en función del paso más lento:

- $i_{tm} \gg i_{tc}$: reacción controlada por transferencia de carga.
- $i_{tm} \ll i_{tc}$: reacción controlada por transferencia de masa.
- $i_{tm} \sim i_{tc}$: reacción dominada por control mixto.

▪ Control de transferencia de carga (CTC)

La velocidad de una reacción electroquímica está controlada por transferencia de carga (activación) cuando el paso más lento es la transferencia de una partícula cargada a través de la doble capa de cargas opuestas que se establece sobre todo electrodo. Para cuantificar este control primero se define el sobre potencial (η) y posteriormente se expone en función de los parámetros de Tafel, en las Ecuaciones 8, 9 y 10.

$$\eta = E_{(i \neq 0)} - E_e(i=0) \quad (8)$$

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (9)$$

$$i = c_1 \cdot \exp(c_2 \cdot \eta) \quad (10)$$

dónde:

- η = sobrepotencial [V].
- E = potencial de electrodo [V].
- E_e = potencial de equilibrio [V].
- a y b = constantes de Tafel [V].
- i = densidad de corriente [A/m^2].

La Figura 10 muestra esquemáticamente cómo sucede la reacción electroquímica en el electrodo de trabajo (cátodo), además se muestra que la densidad de corriente neta es igual a la diferencia entre la densidad de corriente anódica y el módulo de la densidad de corriente catódica.

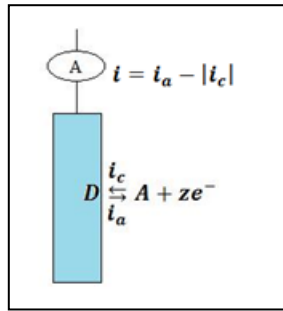


Figura 10: Reacción electroquímica en electrodo.

Se puede dar cualquiera de las tres siguientes situaciones:

- $i_a > |i_c|$; $i > 0$ electrodo actúa como ánodo.
- $i_a < |i_c|$; $i < 0$ electrodo actúa como cátodo.
- $i_a = |i_c|$; $i = 0$ reacción en equilibrio

Donde para el caso particular del equilibrio, sucede que: $i_a = |i_c| = i_0$. La densidad de corriente de intercambio se simboliza como i_0 . Para el control por transferencia de carga, la ecuación fundamental es la de Butler-Volmer, su expresión matemática se expone en la Ecuación 11.

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (11)$$

dónde:

- i = densidad de corriente [A/m^2].
- α_a y α_c = coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico.
- F = constante de Faraday [$6,65 \cdot 10^7$ C/kmol].
- η = sobrepotencial [V].
- R = constante de los gases [$8,314$ J/mol·K].
- T = temperatura [K].
- i_0 = densidad de corriente de intercambio [A/m^2].

▪ Control de transferencia de masa (CTM)

La velocidad de una reacción electroquímica está controlada por transferencia de masa (difusión) cuando el paso más lento es el acercamiento del reactante a la superficie del electrodo. Para el control por transferencia de masa, la ecuación fundamental es la de Fick descrita en la Ecuación 12.

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad (12)$$

dónde:

- z = número de carga.
- F = constante de Faraday [$9,65 \cdot 10^7$ C/kmol].
- D = coeficiente de difusión [m^2/s].
- C_b = concentración del reactante en el seno de la solución [$kmol/m^3$].

- C_s = concentración del reactante en el sitio de la reacción [kmol/m^3].
- δ = espesor de la capa de difusión [m].

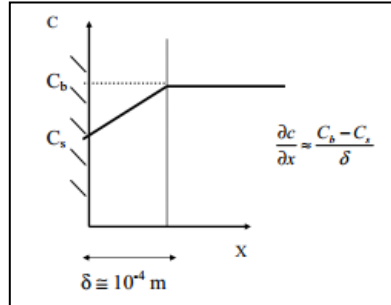


Figura 11: Concentración del reactante en el seno de la solución.

Cuando C_s se hace 0, este valor se denomina densidad de corriente límite y su expresión corresponde a la Ecuación 13.

$$i_L = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_b}{\delta} \quad (13)$$

A mayor velocidad de flujo del electrólito, menor es el espesor de la capa de difusión y mayor es la corriente límite. Por otro lado esta densidad de corriente límite, aún se puede maximizar aumentando la agitación lo que disminuiría el espesor de la capa de difusión.

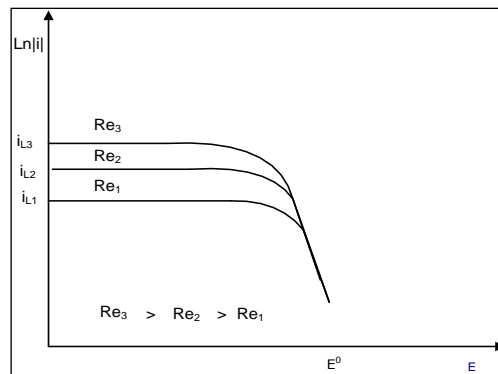


Figura 12: Efecto de la agitación en el valor de la densidad de corriente límite.

▪ Control mixto (CMIX)

Cuando la velocidad de transferencia de carga tiene un valor similar a la velocidad de transferencia de masa, se dice que la reacción está bajo control mixto. Por lo tanto se deben considerar ambas velocidades para el cálculo de la velocidad de la reacción. La expresión de este parámetro bajo control mixto se expone en la Ecuación 14.

$$\frac{1}{i_{CMIX}} = \frac{1}{i_{CTM}} + \frac{1}{i_{CTC}} \quad (14)$$

Reemplazando las leyes de Butler-Volmer (de CTC) y de Fick (de CTM) en la ecuación anterior se obtiene la expresión matemática de la Ecuación 15.

$$i = \frac{i_0^b \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right]}{1 + \frac{i_0^b}{i_{La}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{i_0^b}{i_{Lc}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right)} \quad (15)$$

dónde:

- i_0^b = densidad de corriente de intercambio [A/m²].
- i_{La} = densidad de corriente límite anódica [A/m²].
- i_{Lc} = densidad de corriente límite catódica [A/m²].

▪ Representación gráfica de los controles cinéticos

Para representar gráficamente los controles cinéticos que se pueden obtener en una reacción electro-química se utilizan diagramas de potencial versus densidad de corriente. A continuación se muestra un diagrama de Evans donde es posible diferenciar los controles cinéticos.

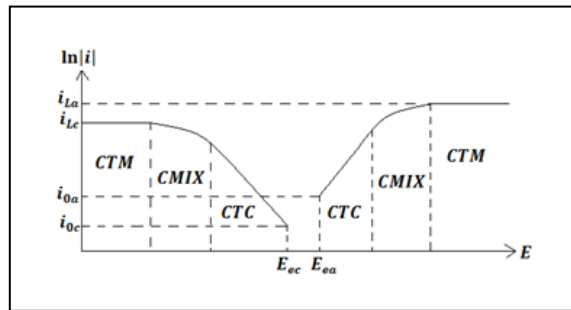


Figura 13: Diagrama de Evans, con los tipos de controles cinéticos.

c. Consumos de energía

La recuperación de metales durante el proceso de electro-obtención trae implica un costo energético, este permitirá evaluar el resultado de la electrodeposición. La Ecuación 16 corresponde a la energía consumida,

$$W = V_{cell} \cdot I_{cell} \cdot t \quad (16)$$

dónde:

- W = energía consumida [J].
- V_{cell} = tensión de trabajo de la celda [V].
- I_{cell} = intensidad de corriente de trabajo de la celda [A].
- t = tiempo de trabajo de la celda [s].

La cantidad de energía que se gasta en la deposición por unidad de masa se conoce como el consumo específico de energía (CEE) y su expresión se describe en la Ecuación 17.

$$CEE = \frac{W}{m \cdot 3,6 \cdot 10^6} \quad (17)$$

dónde:

- CEE = consumo específico de energía [kWh/kg].
- m = masa depositada [kg].

d. Eficiencia de Corriente

La eficiencia de corriente indica el porcentaje de corriente que efectivamente se utiliza en la reacción deseada. Su expresión matemática es:

$$\eta_{corr} = \frac{m_{dep}}{m_{Faraday}} \cdot 100 = \frac{i_{dep}}{i_{total}} \cdot 100 \quad (18)$$

dónde:

- η_{corr} = eficiencia de corriente [%].
- m_{dep} = masa depositada [kg].
- $m_{Faraday}$ = masa depositada según Faraday [kg].
- i_{dep} = densidad de corriente efectivamente usada en electro-depositar [A/m^2].
- i_{total} = suma de las densidades de corriente usadas en cada reacción [A/m^2].

e. Aplicación de corrientes pulsantes

Ante la aplicación de corrientes pulsantes, el sistema producirá una polarización de sus electrodos modificando temporalmente el estado de los componentes, produciendo variaciones en la circulación de corriente con el consecuente cambio de los electrodos (en un instante el electrodo de trabajo será cátodo y en otro ánodo; y el contra electrodo al revés). La Figura 14 esquematiza las variaciones de corriente en el tiempo comparando los procesos por aplicación de corriente continua y pulsante.

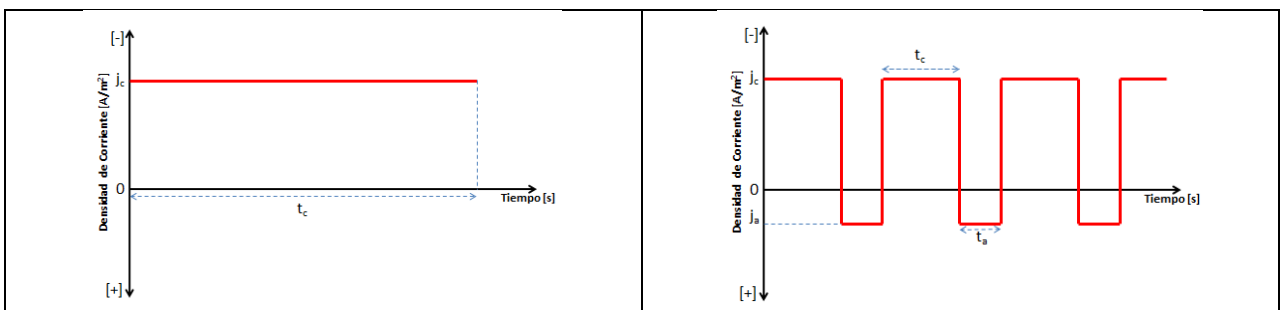


Figura 14: Variación de corriente de celda para Corriente Continua (izquierda) y Corriente Pulsante (Derecha). Fuente: Elaboración Propia.

Tenemos que:

- j_c : intensidad de corriente catódica [A/m^2]
- j_a : intensidad de corriente anódica [A/m^2].

- t_c : tiempo de aplicación corriente catódica o tiempo *forward* (directo) [s].
- t_a : tiempo de aplicación corriente anódica o tiempo *rewind* (reverso) [s].

La relación entre la densidad de corriente del proceso continuo (j_{CD}) y pulsante se describe mediante la relación de integración de las curvas en cada proceso, permitiendo obtener la intensidad de corriente del proceso y con ello calcular, por ejemplo, CEE y eficiencia de corriente catódica. La relación se en la Ecuación 19.

$$j_{CD} = j_c \frac{t_c}{(t_c+t_a)} \left[A/m^2 \right] \quad (19)$$

En particular la técnica de corriente pulsante tiene la ventaja que ante densidades de corriente y tiempos similares a los utilizados en la corriente continua, es posible obtener variaciones en la morfología del material depositado [16, 17, 18, 20, 24, 25, 26].

f. Nucleación, Crecimiento y calidad de depósitos

La nucleación y crecimiento es el comienzo de un cambio de estado en la materia que en el caso de la electrodeposición corresponde a la solidificación de un ión en solución hasta convertirse en metal depositado por efecto de aplicación de potencial. Esta se genera en 2 etapas, dónde la primera (nucleación) será una interacción de fase sólida y líquida con una cierta energía superficial y la segunda (crecimiento) corresponde al crecimiento de los núcleos a medida que desciende la temperatura por efecto de la energía de la fase [23], en función de los parámetros del proceso de deposición, quienes controlarán la morfología y estructura de los depósitos. Ambas etapas determinarán las propiedades físicas, químicas, eléctricas y magnéticas de los depósitos resultantes.

Los fenómenos fundamentales en el desplazamiento del metal como ión hasta su incorporación al seno del metal se llevan a cabo como una combinación de los fenómenos que se alistan a continuación [8]. Estos se esquematizan en la Figura 15.

- Transporte del ión hasta la capa de difusión.
- Difusión del ión a través de la capa de difusión hasta la capa externa de Helmholtz.
- Transferencia de electrones desde el metal hasta el ión.
- Desolvatación parcial y formación de un adátomo⁶.
- Difusión superficial del adátomo y aglomeración de ellos para formación de núcleo crítico sobre superficie del sustrato.
- Colisión reactiva con un defecto superficial.
- Nucleación en 1 o 2 dimensiones.
- Nucleación tridimensional y desarrollo de características cristalográficas y morfológicas del depósito cristalino.

⁶ Ad-átomo: corresponden a átomos del metal que se quiere depositar que difunden a través de la superficie del cristal antes de incorporarse a la red cristalina.

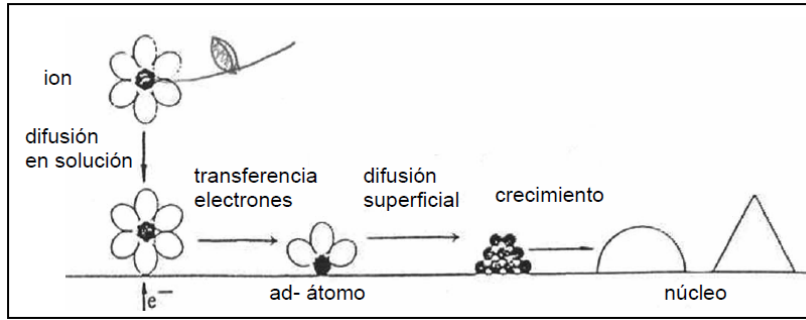


Figura 15: Etapas involucradas en la electrodeposición de un metal sobre un sustrato [9].

El control morfológico y estructural se encuentra finalmente asociado al grado de adherencia que estos tienen al sustrato, coherencia/porosidad del depósito, aspecto (brillo), resistencia mecánica, eficiencia de corriente y pureza del depósito, entre otros [9].

A nivel microscópico, los metales tienden a formar empaquetamientos esféricos-compactos, lo que refleja la isotropía de las fuerzas interatómicas involucradas. Sin embargo, estas redes cristalinas reales no tienen una ordenación perfecta, encontrándose defectos de diferente dimensionalidad, los que de acuerdo a los estudios realizados por Winand (1992) pueden conducir a la formación de inhomogeneidades como (Figura 16) [9]:

- 0-D: inhomogeneidades puntuales, vacancias, intersticios, puntos de emergencia de dislocaciones de borde y tornillo, ad-átomos, sitios *kink* (esquinas).
- 1-D: escalones monoatómicos, generados por dislocaciones de tornillo, líneas de intersección de borde de grano, defectos de apilamiento, islas epitaxiales.
- 2-D: dominios superficiales (intersección de los granos con la superficie), macroescalones, islas.

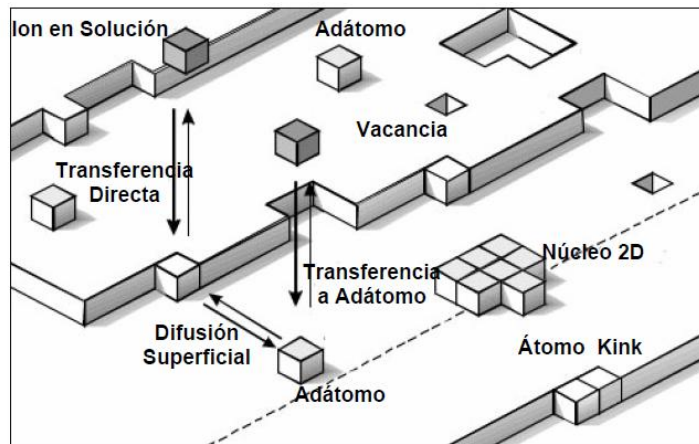


Figura 16: Defectos Superficiales. [9]

En cuanto a la clasificación morfológica de los depósitos, Fischer (1954, 1969) sugiere una clasificación de compuestos metálicos compactos de acuerdo a su microestructura y morfología. Propone que la formación está determinada por la evolución de la superficie durante

todo el proceso de deposición a través de una competencia entre la influencia del sustrato y las condiciones de operación, diversificando los granos resultantes. En base a esto, la formación de nuevas capas de crecimiento estará relacionada con la nucleación continua a través de la inducción de sobre potencial adicional, el cual debe sobrepasar un nivel crítico de nucleación para poder formar nuevas capas, de la cual Fischer plantea que la adsorción de sustancias exógenas debe controlar la tasa de crecimiento de estas nuevas capas. Fischer (1969), y posteriormente Winand (1992, 1997) [9] propone la clasificación de depósitos policristalinos diferenciando 4 tipos expuestos en la Figura 17, a través de los que define 5 categorías.

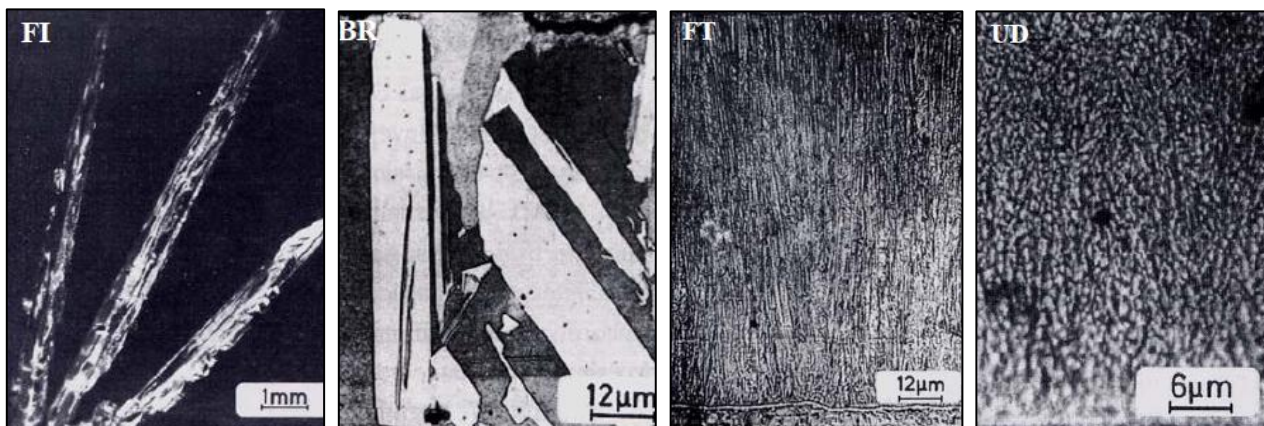


Figura 17: Ejemplos Morfologías de Fischer. [9]

- i. Cristales Aislados (FI): usualmente observados cuando existe baja inhibición⁷.
- ii. Cristales que reproducen la base (BR): es observado bajo moderada inhibición y/o densidad de corriente. En el tiempo efectúan un crecimiento lateral, aunque los cristales pueden ser lo suficientemente grandes como para atrapar electrolito en el depósito. La rugosidad en la superficie del depósito puede aumentar a medida que la electrólisis se alarga en el tiempo, incluyendo además una degradación de cristales BR a FI. En general esta morfología sucede en condiciones de alta difusión y baja densidad de corriente, tal que cada ad-átomo encuentra el sitio más cercano vacante en la superficie y de esta forma el cristal crece manteniendo la estructura capa por capa, dando lugar a cristales con caras regulares.
- iii. Cristales Zeta (Z): corresponde a un estado intermedio entre BR y FI.
- iv. Estructura Texturada (FT): se observa una fuerte inhibición y se caracteriza por un gran número de cristales alargados perpendiculares al sustrato, formando un depósito coherente.
- v. Estructura dispersa sin orientación (UD): se obtiene de valores de inhibición y densidad de corriente aún más alta que en el caso FT. Este tipo de estructuras se caracteriza por un gran

⁷ Inhibición: desde el punto de vista cinético puede definirse como la disminución de la velocidad de uno o más procesos parciales de la reacción total de un electrodo. En electrodeposición de metales se debe a la presencia de sustancias diferentes al metal o al ad-átomo correspondiente en la interface electrodo-electrolito, en la doble capa, o en la capa de difusión.

número de pequeños cristales, ya que ocurre una nucleación tridimensional, formando un depósito poco coherente. La rugosidad superficial se mantiene constante o disminuye. A pesar de esto puede quedar el electrolito atrapado en los poros.

En base a la clasificación anterior, Winand en los años 80 establece una conexión para validar los resultados obtenidos por Fischer con los problemas de la electroobtención; generando un diagrama donde relaciona las condiciones de operación (corriente, agitación) y la naturaleza del electrolito (aditivos, inhibición) en base a las estructuras descritas por Fischer [23].

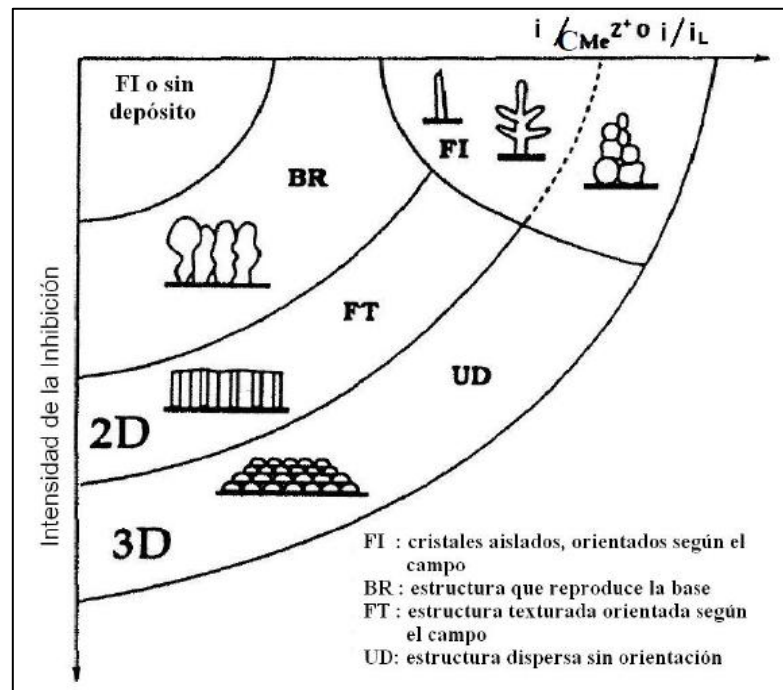


Figura 18: Diagrama de Winand. [23]

Las morfologías son clasificadas de acuerdo a la forma y tamaño relativo de los granos que la componen. Como se observa en el diagrama, cuando la inhibición y la densidad de corriente eléctrica son bajas, se formarán principalmente estructuras bidimensionales, hasta que se aplique un potencial mayor al potencial crítico descrito por Fischer, comenzando la formación de nuevas capas y estructuras tridimensionales.

2.4 Estado del Arte

Existen varios estudios publicados sobre la química y electroobtención de óxidos de Molibdeno [6, 21, 22] orientados principalmente a aplicaciones tecnológicas u optimización de procesos industriales, pero sin tomar en cuenta el desarrollo de nuevos procedimientos de obtención. En particular la revisión desarrollada es dividida en 2 partes: la primera orientada al estudio del mecanismo de deposición de óxidos de Molibdeno y Renio; y una segunda parte donde se presenten los avances desarrollados en condiciones de procesos de electrodeposición orientado al estudio de la corriente pulsante y las características de depósitos resultantes (morfológicos, composicionales y electrocrómicos, entre otros).

2.4.1 Estudios sobre mecanismo de co-deposición de óxidos de Molibdeno y Renio.

En la literatura existe amplia información sobre los mecanismos de deposición de óxidos de Molibdeno y Renio de forma independientes, sin ahondar en la codeposición de las especies en medio alcalino, por lo que la revisión desarrollada se enfoca a los trabajos más cercanos a los objetivos planteados para este trabajo.

Stevenson [12], desarrolla un estudio de la síntesis y caracterización de compuestos de óxidos de Molibdeno y Renio en un medio ácido, con un electrodo de ITO (temperatura 25°C y contra electrodo de Pt). El objetivo es detallar las etapas del proceso a fin de optimizar la incorporación de Renio en la generación de MoO_3 mejorando sus propiedades eléctricas (conductividad, etc). Sus resultados sugieren que a sobrepotencial mayores a -0.3[V] los depósitos contienen menos de 1% de Renio, pero son ricos en Mo^{IV} , Mo^{V} y Mo^{VI} , sugiriendo que el ión perrenato (ReO_4^-) actúa como mediador en la deposición de óxidos de Molibdeno e incrementa el grosor de las capas depositadas. Por otro lado, al aplicar potenciales más negativos a -0.3[V] hay una co-deposición de Mo y Re, siendo en las condiciones de estudio a -0.26[V] el potencial de deposición del Renio. Sin embargo, análisis por XPS muestran que a medida que se profundiza en las capas depositadas no hay una composición uniforme existiendo entre los 5-10[nm] sólo óxidos de Molibdeno.

A fin de observar el comportamiento redox de la solución y sustrato es que previo al proceso de deposición el autor [12] realiza voltametrías cíclicas (VC) para el ITO sumergido en solución de Mo, otra de Re; y una tercera de Re y Mo con la misma concentración. Las curvas resultantes se observan en la Figura 19.

Para el caso de la solución (a), la corriente catódica comienza a aumentar a los +0.2[V] con la formación simultánea de un depósito azul sobre el sustrato, el cual es consistente con la reducción del $\text{H}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ a $\text{Mo}_2\text{O}_5(3\text{H}_2\text{O})$. Entre 0 [V] y -0.4[V] la curva muestra la evolución de la corriente por efecto del crecimiento del depósito y debido a la actividad del agua en esa zona es que el mecanismo de deposición cambia generando aniones hidratados que terminan depositándose en las capas exteriores. A potenciales más negativos de -0.4[V] hay un aumento de corriente por efecto de la reacción de evolución de Hidrógeno y a una mayor reducción de los óxidos.

El comportamiento descrito para la solución (b) desplaza la aparición de la corriente catódica hasta los +0.2[V] cuando comienza a depositarse los óxidos de Renio, debido a que la reducción del ReO_4^- sobre el sustrato libre de Hidrógeno tiene una cinética muy lenta. En particular, se sugiere que el ión desplaza el agua y adsorbe la superficie del electrodo antes de ser reducida. A potenciales menores a -0.5[V] el proceso de deposición se complica debido al gran incremento de la corriente por efecto de la evolución de Hidrógeno, causando generalmente capas menos uniformes. A potenciales menores a -0.7[V] el $\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2$ y Re^0 continúan codepositando pero las concentraciones de Re^{IV} disminuyen al interior del depósito a medida que aumenta la generación de H_2 .

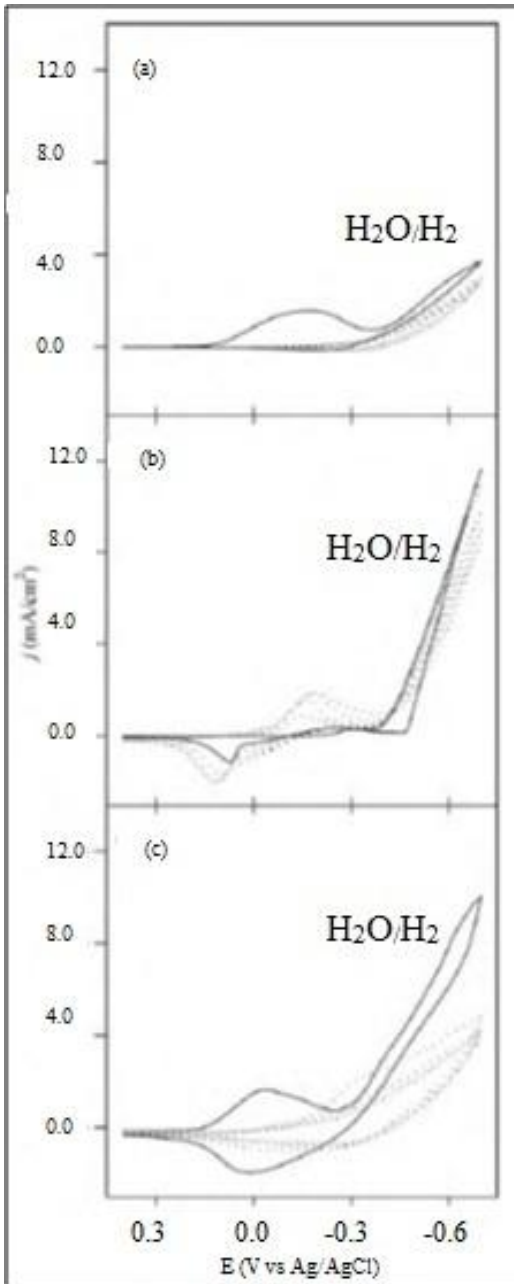


Figura 19: VC de ITO sumergido en solución de (a) Mo, (b) Re y (c) Mo-Re. [12]

Cabe destacar que estudios realizados por Vargas [14] para soluciones que contienen Renio en medio alcalino (ión perrenato) también evidencian un alza en la corriente a potenciales menores a -0.5 [V] por efecto de la evolución de Hidrógeno, como también un comportamiento más estable a medida que existe corriente catódica, lo que se observa en la Figura 20. En particular el estudio se realiza con una solución pH 13.3 a 25°C y con electrodo de trabajo de 99,9%Cu y contra electrodo de Pt (99,9%). Todos los potenciales fueron referenciados a un electrodo de Ag/AgCl/KCl.

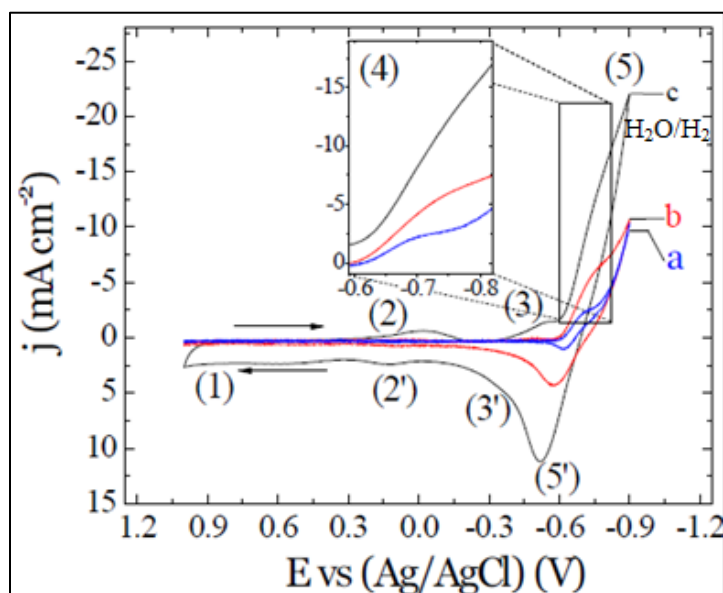


Figura 20: VC de solución de Renio en medio alcalino. [14] Diferentes velocidades de barrido: (a) $0.005[\text{Vs}^{-1}]$, (b) $0.05[\text{Vs}^{-1}]$, (c) $0.5[\text{Vs}^{-1}]$

En la Figura 20, la región (1) corresponde a la formación de una monocapa de Oxígeno antes de la reacción de evolución de Hidrógeno, la zona (2)-(2'') están relacionados con la reducción-oxidación del Pt. Las zonas (3)-(3'') son producto de la adsorción y desorción de Hidrógeno en la superficie limpia y metálica del Pt, ; y la zona (5)-(5'') corresponde al campo de reacción de evolución del Hidrógeno en la región catódica (cómo se indica en la figura), por lo que Vargas [14,20] propone que es en la zona (4)-(4'') dónde ocurre la depositación de los óxidos de Renio entre el potencial $-0.6[\text{V}]$ y $-0.8[\text{V}]$, en un rango muy pequeño y cercano a la evolución de Hidrógeno; manteniendo una relación simbiótica en la formación de especies. Vargas [20] realiza pruebas en ITO para medio ácido, mencionando dentro de sus resultados que es posible afirmar que la superficie del ITO presenta un comportamiento similar al de un electrodo idealmente polarizable en el que no hay transferencia de carga a través de la interfaz electrolito/electrodo generando así la baja cinética de la reacción de evolución de Hidrógeno, lo que a su vez está relacionado también a una baja adsorción de H^+ en la superficie del ITO, disminuyendo la tasa de depositación del ión perrenato.

El caso (c) de la Figura 19, dónde la solución se compone de Mo y Re (en la misma concentración) también en medio ácido presenta características similares al proceso de depositación del caso (a). Un aumento de la densidad de corriente ocurre a $+0.2[\text{V}]$ cercano a la

reducción del ácido molibdico ($\text{H}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2$) previo al inicio de la deposición. Posteriormente el peak de la corriente se tiene cercana a los 0 [V] para ir decreciendo hasta -0.3[V] dónde comienza aumentar nuevamente por efecto de la reducción del Mo_3O_8 a $\text{Mo}_3\text{O}_{8-x}(\text{OH})_x$ en paralelo a la REH. Este comportamiento de la curva sustenta nuevamente el hecho de que los óxidos de Renio estarían actuando como catalizadores del proceso acotando el rango de potenciales para depositar los óxidos de Molibdeno, sobretodo en la etapa dónde se reduce el ácido molibdico a Mo_3O_8 , lo cual resulta ser congruente además con la baja masa de Renio encontrada en los depósitos obtenidos.

A lo anterior, Stevenson [12] realiza estudios en microbalanza de cristales de cuarzo (EQCN) para determinar en base a 3 regiones específicas los mecanismos de codeposición de las especies de interés. Una vez que se inicia el proceso, la frecuencia de los cristales QCN decrece proporcionalmente al aumento de la carga en el electrodo de trabajo y en particular en el rango +0.18[V] a +0.07[V] la pendiente de la carga de masa es lineal, como se observa en la Figura 21 (c), lo que sugiere una deposición a una tasa uniforme en este rango, la cual se ha denominado región I, en la cual existiría una deposición de Mo_2O_5 de acuerdo a la Ecuación 20. El depósito logra menos de 1% de Re en peso del contenido total del metal.

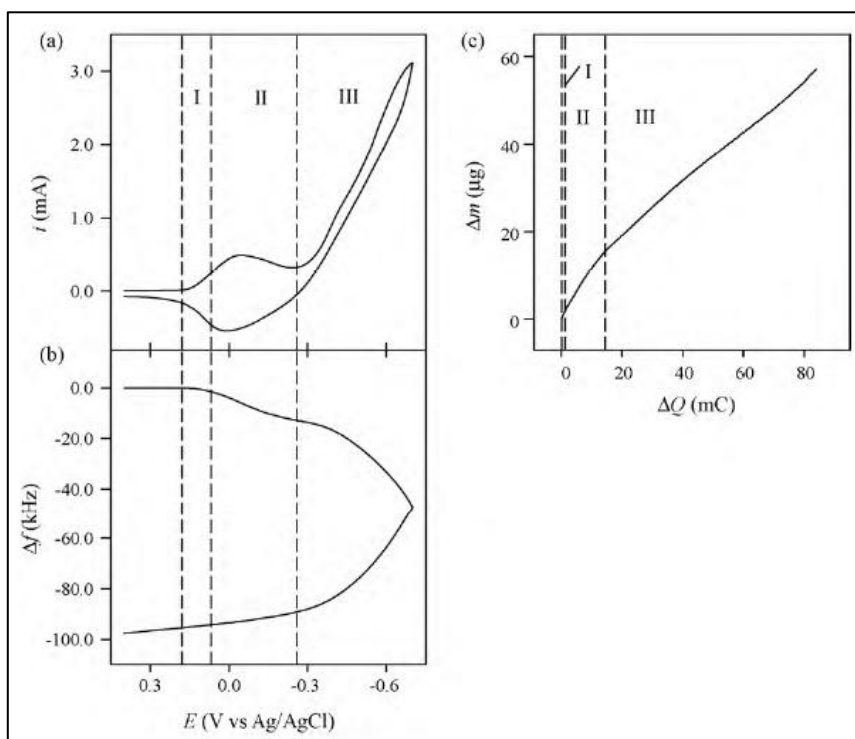
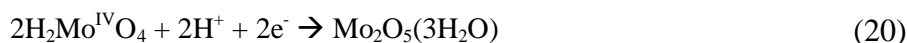
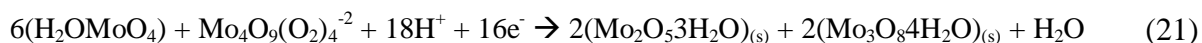


Figura 21: Análisis por EQCM de deposición de óxidos de Molibdeno y Renio desde solución (c) [12]

A potenciales menores entre los +0.07[V] a -0.26[V], se tiene tres diferentes estados de oxidación del Molibdeno (Mo^{IV} , Mo^{V} , Mo^{VI}) y los resultados de la gráfica masa vs carga indican

una segunda región de deposición, dónde se plantea que el Mo_2O_5 deposita en paralelo a Mo_3O_8 mediante la Ecuación 21.



Potenciales más bajos de -0.26[V] existe codeposición de Renio y Molibdeno, consistente con el aumento de corriente y carga generada en los electrodos y observada en la zona III; cuyo reacción de deposición se describe en la Ecuación 22.



Finalmente, Vargas [20] señala que la mayor incorporación de Re en un depósito depende del aumento de la concentración del ión perrenato en la solución por sobre el aumento de la densidad de corriente catódica en el proceso, hecho que tiene relación con evitar una reducción excesiva de la eficiencia catódica además de los problemas asociados con la adsorción y fragilización por Hidrógeno afectando la calidad del material depositado.

2.4.2 Variabilidad en el tipo de corriente de deposición

El uso de corriente pulsante (descrita en la página 18) en los procesos de electrodeposición puede evitar el uso de aditivos en la solución con el fin de mejorar el brillo, tamaño de grano, dureza, etc.; de los depósitos resultantes, por efecto de un mejoramiento de las características nano estructural del depósito. En la electrodeposición por corriente pulsante, la cantidad de corriente total no es consumida en la formación del depósito, sino que algunos casos una porción (corriente de polarización anódica) disuelve las capas superficiales de un determinado espesor mejorando la calidad de la capa siguiente a depositar. De esta forma, los tiempos de procesos y densidades de corrientes son similares en los procesos dónde aplica corriente directa, pero con la probabilidad de obtener un tamaño de grano más fino, disminuir la porosidad y generar una mayor resistencia superficial; junto al aumento en el grado de compactación del metal depositado, asociado a la disminución de las tensiones internas [25]. A pesar de las ventajas del uso de corriente pulsada esta técnica no ha sido ampliamente utilizada en la producción y estudio de óxidos de Molibdeno [24].

La técnica ha sido usada en estudios de recubrimiento de Cobre-Níquel, dónde se observó una mejora en la resistencia a la corrosión asociado a la formación de recubrimientos más homogéneos y manifestados a través de altos valores de resistencia a la polarización por un mayor espesor sin perder los aspectos macroscópicos [25].

Estudios desarrollados por Tacconi et al. [16,17,18], en base a un electrolito de WO_3 y TiO_2 , en medio ácido (pH 1.4) con un sustrato de óxido de Estaño dopado con Hierro (TCO), con el sistema a 25°C y potenciales medidos en referencia a $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (saturado). Se utilizaron varias concentraciones en la solución desde 100%W - 0%Ti hasta 0%W - 100%Ti. En el caso de

las corrientes aplicadas, se utilizaron aquellas tal que los potenciales obtenidos permitieran depositar WO_3 (-0.45[V]) y luego codepositaran WO_3 y TiO_2 (-0.95[V]), con tiempos de procesos tal que se compense la lenta deposición del TiO_2 en relación al WO_3 . La Figura 22 presenta la gráfica del potencial e intensidad de corriente aplicado en las pruebas.

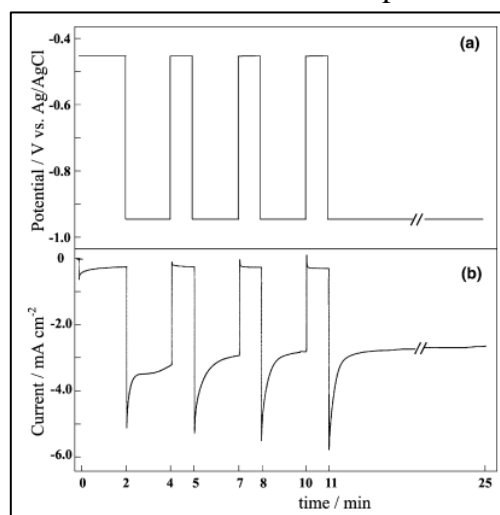


Figura 22: Gráfica de potencial (a) e intensidad de corriente (b) del proceso de deposición con corriente pulsante [16].

A través de las pruebas, se concluye en primer lugar que las variables de concentración en la solución y tiempos y pulsos de corriente determinan en gran medida las concentraciones finales de los elementos obtenidos. Posteriormente, se realiza análisis SEM y medición de densidad de foto corriente a 3 muestras: (a) 100%W, (b) 100%Ti y (c) 60%W-40%Ti. Los resultados de la nanotopografía tomada se observan en la Figura 23, respectivamente.

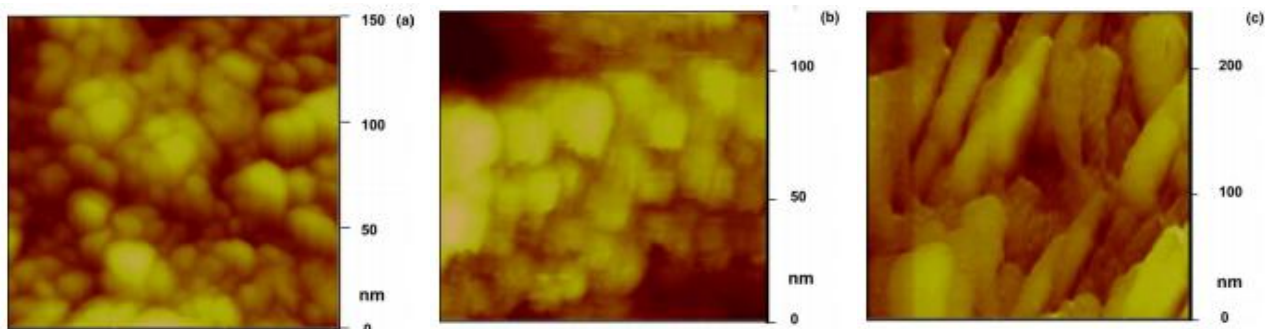


Figura 23: Nanotopografía en planta de compuestos resultantes [17]

Tabla 3: Características promedio de tamaño de grano obtenido [17].

| Características del Grano | (a) WO_3 | (b) TiO_2 | (c) $\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ |
|---------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|
| Altura [nm] | 4.6 | 3.8 | 120 |
| Diámetro [nm] | 22 | 9.6 | 25 |
| Area [nm^2] | 390 | 72 | 530 |

Existen grandes variaciones morfológicas en los compuestos que contienen Tungsteno y titanio, en particular el grano globular de empaquetamiento esférico tipo racimo de uva generado en las pruebas con sólo (a) y (b) cambia a un apilado paralelo al sustrato de mayor tamaño,

coherente con las estructuras tipo FT de Fischer, dónde bien podría existir un aumento de inhibición en el proceso, por la constante deposición de las especies (a lo menos una) apantallando el potencial o bien la concentración de la solución en términos de su carga aumentaría generando la formación de estructuras tipo FT en la clasificación de Winnand.

En cuanto a las propiedades electrocrómicas de los depósitos en el caso (c) se observa una mayor eficiencia en términos de la coloración y decoloración por efecto de la luz. La Figura 24 presenta los resultados de mediciones de %IPCE⁸, dónde se evidencia un aumento ostensible del indicador a menores longitudes de onda que en el caso (a) y (b), debido tanto a la condición del proceso, como también al dopaje que realice el TiO₂ en el compuesto, ya que se aumenta la generación de electrones incluso para el caso que sólo contiene WO₃ (conocido por su buen comportamiento electrocrómico).

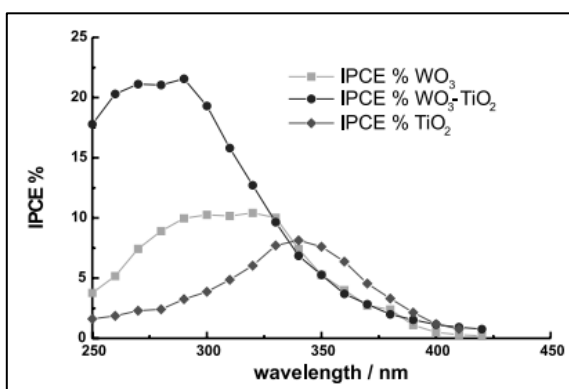


Figura 24: %IPCE vs longitud de onda para depósito (a), (b) y (c). [17]

Finalmente los autores realizan [18] una prueba idealizando el comportamiento teórico de la deposición pulsada generando bajo las mismas condiciones anteriores dos pruebas consistentes en (a) deposición pulsada en un electrolito que contiene WO₃-TiO₂ y (b) se alterna el electrodo de trabajo entre una solución con WO₃ y otra sólo con TiO₂ de tal forma de asegurar sólo la deposición de la especie de interés en el “pulso” al cual se aplica corriente continua. La Figura 25 presenta los potenciales del proceso, esquematizando la relación en el caso (b) de las soluciones.

⁸ El IPCE (*Incident photon to current efficiency*) es un índice que permite relacionar la cantidad de electrones generados por fotones incidentes a través de ciertos materiales con características electrocrómicas.

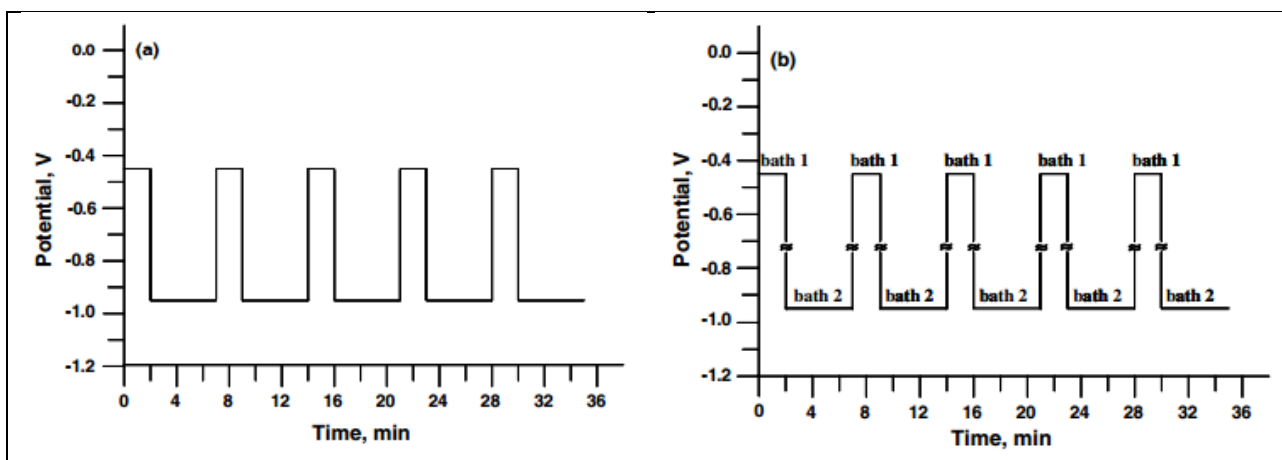


Figura 25: Gráfica de potencial para proceso pulsante (izquierda) y cambio de electrolito (derecha) [18]

Los resultados arrojados indican variaciones en los depósitos obtenidos, y en particular la morfología de los compuestos evidencia una mayor injerencia del tipo de proceso (corriente pulsante o alternancia de solución) por sobre la composición del baño para el resultado final. La Figura 26 muestra los resultados de SEM en forma paralela a la superficie y en vista isométrica presentando los bordes.

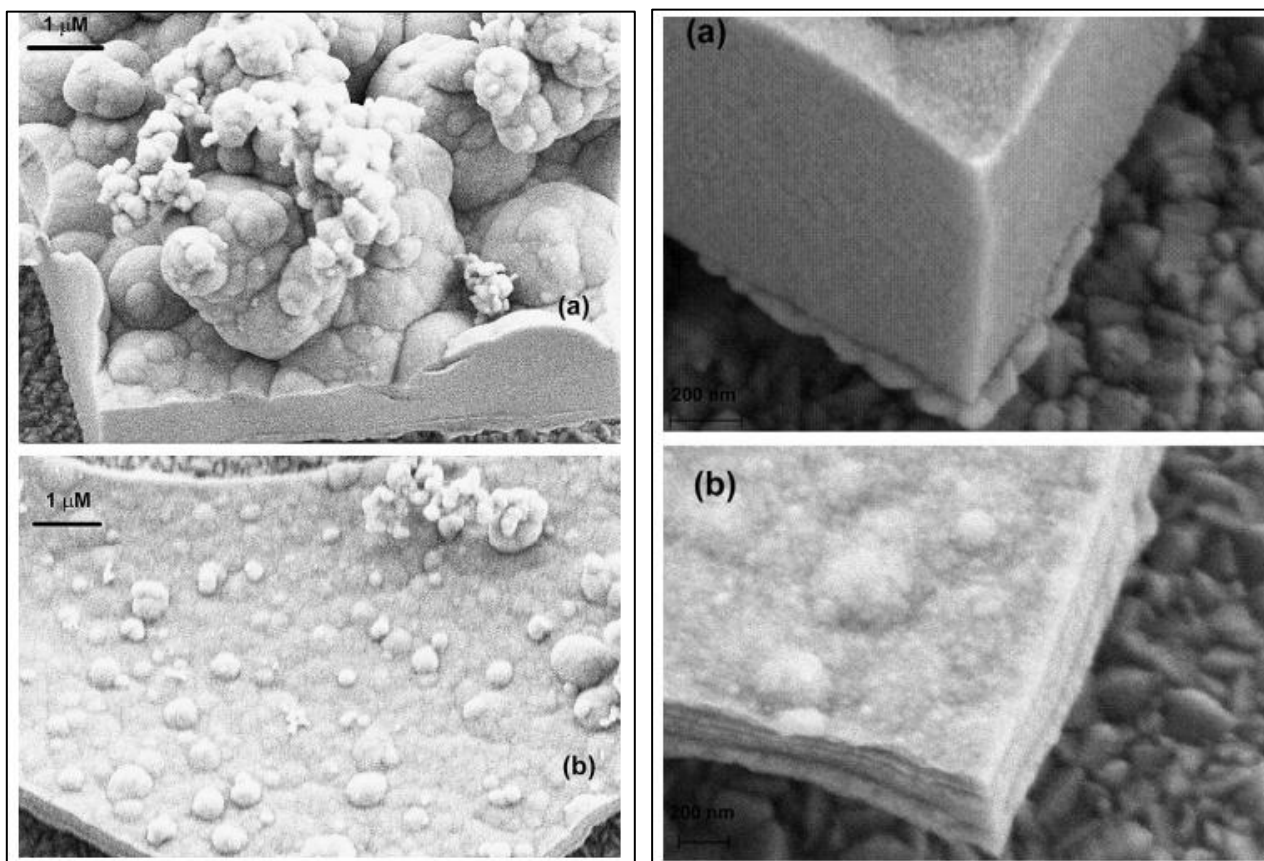


Figura 26: Resultados SEM. Parte superior obtenido por proceso (a) y parte inferior por proceso (b). A la izquierda la imagen en planta y a la derecha bordes de depósito. [18]

Se observa que en el caso de aplicar corriente pulsante, hay un mayor tamaño de grano, con formas que tienden a ser más compacta a menores magnificaciones, a diferencia del caso (b) dónde existe una formación menor con una superficie más regular. Sin embargo, en el caso del empaquetamiento total de las capas depositadas el caso de corriente pulsante resulta más liso en debido a la continuidad del proceso a diferencia de alternar la solución, dónde se observan irregularidades con una presunta menor adherencia en la estructura.

Por otro lado, los valores de %IPCE son mayores en el caso (b) teniendo un peak cercano a 35% a longitudes de onda entre 280 -300 [nm] a diferencia en el caso (a) que llega al 23%, e incluso casi dobla a los compuestos de WO_3 que llegan cercano a 17% en el mismo rango; probablemente debido, en primer caso, a una mayor regularidad en la superficie obtenida, como también a la posibilidad de localizar los óxidos de titanio de manera más regular (en relación al Tungsteno).

Estos resultados son congruentes con los trabajos realizados por Vargas [20, 24, 25, 26], dónde señala que mediante la electrodeposición pulsante inversa para deposiciones de óxidos de Renio, se obtienen tamaños de granos entre los 200-500[nm] en forma de islas cuyo crecimiento se encuentra en función del tipo de nucleación (instantánea o progresiva) y que al aumentar la densidad de corriente pulsante catódica se refina la morfología del material. Esto trae como consecuencia variaciones en las propiedades ópticas de los compuestos resultantes, en particular la transmisividad del material final formado.

De esta forma, los estudios concluyen que efectivamente existe a lo menos una variación en la condición morfológica de los depósitos obtenidos por corriente pulsante y en este caso corresponde a una mejora al medirlo en referencia al comportamiento electrocrómico de las especies resultantes.

En base a la revisión realizada, es posible concluir 3 puntos importantes para el desarrollo del estudio:

1. El tipo de corriente aplicada en el proceso condiciona la morfología de los depósitos debido a que controla la cinética del proceso en cuestión.
2. El Renio actúa como catalizador de la reacción de evolución de Hidrógeno debido a la dependencia en la generación de Renio metálico.
3. La perturbación del electrolito condiciona los procesos de control de transferencia de masa y con ello acelera la formación de ad-átomos para la deposición superficial, afectando la intensidad de la inhibición y estructuras formadas.

Lo anterior resulta de vital importancia para las condiciones de proceso a estudiar en el presente trabajo de título; en cuyo próximo capítulo se expone la metodología experimental a desarrollar y las condiciones de proceso a evaluar orientado de acuerdo a la literatura revisada.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo desarrollado se puede describir en tres etapas, siendo la primera conducentes a establecer las diferencias en la producción de óxidos de Molibdeno bajo diversas condiciones de agitación mediante ultrasonido, uso de corriente pulsante e incorporación de Renio al electrolito mediante 8 pruebas realizadas. Una segunda parte corresponde a una voltametría cíclica para la deposición de los óxidos de Molibdeno con presencia de Renio a fin de acotar la densidad de corriente catódica utilizada en la primera etapa y ver el efecto de la reacción de evolución de Hidrógeno en el proceso. Finalmente, la tercera parte es conducente a la producción y caracterización de los depósitos obtenidos bajo estas nuevas condiciones.

3.1 Equipos y materiales

El trabajo de investigación se desarrolló en el Laboratorio de Electrometalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile y la caracterización de las muestras fueron llevadas a cabo en el Departamento de Metalurgia de la Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Chile y Departamento de Física de la Universidad de Chile.

- Celda doble camisa volumen 90 [mL], con tapa de 5 orificios.



Figura 27: Celda doble camisa y tapa usadas en trabajo experimental.

La condición de doble camisa permite que a través de las mangueras circule un fluido (agua destilada) a través de ella, permitiendo que la solución alcance temperaturas fijas (o dentro de un rango variable) conectado a una fuente de baño termostatzado (Figura 28). Por otro lado, los orificios de la tapa permiten ingresar al sistema los elementos que registran las variables del proceso: inyección de N_2 , Termocupla y electrodos. El quinto orificio es utilizado en caso de necesitarse un capilar de Luggin, el cual no era necesario en esta experiencia debido a que en esta etapa no hay medición de potencial de electrodo, por lo que se dejó cerrado.

- Baño termostatzado

Equipo marca Lauda, modelo ECO RE415. Su función es mantener la temperatura dentro del sistema mediante la recirculación de agua destilado a través de la doble camisa de la celda, controlado mediante una termocupla que es introducida al interior dela solución (de la celda). El

equipo permite alcanzar temperaturas de -25°C hasta 202°C , registrando las variaciones y las curvas de estabilidad del baño.



Figura 28: Baño termostatzado, marca Lauda, modelo ECO Re41

- Jaula de Faraday.

La Jaula de Faraday, de acuerdo a los principios electro magnéticos, busca aislar el sistema de corrientes externas que puedan afectar los resultados obtenidos, por lo que todas las experiencias son ensambladas y realizadas al interior de esta (las electrodeposiciones se realizan con la jaula cerrada).

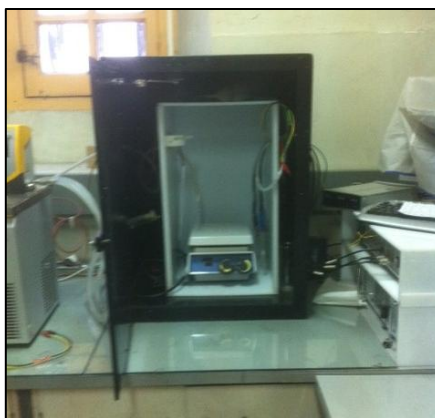


Figura 29: Jaula de Faraday.

- Electrodo:

Se utiliza para todas las experiencias un electrodo de platino (Pt) como ánodo, cuya área expuesta es de $2\text{ [cm}^2\text{]}$ y como cátodo se emplea un electrodo de ITO (ITO-coated glass 8-12 $[\Omega/\text{sq}]^9$) con un área expuesta de $1\text{ [cm}^2\text{]}$. El área del ánodo será el doble del cátodo para asegurar que sea despreciable la contribución de corriente única del circuito en serie. La separación de ellos debe ser alrededor de 2 [cm] . El ITO debe ser ensamblado en un porta

⁹ Es una medida de la resistencia de películas delgadas que son uniformes en espesor, por lo que se conoce como Resistencia Laminar. En este caso corresponde a ITO en relación a la superficie expuesta, el cual es propio del espesor de ITO existente en el material a utilizar relacionándose. El término “sq” representa en inglés *square* en el sentido de área cuadrada.

electrodo, el cual debe asegurar que la estructura conduzca la corriente y exponga el área solicitada. La Figura 30 presenta los electrodos y el ensamblaje del ITO y en el Anexo 1 se describe el procedimiento de corte y tratamiento del ITO para ser ensamblado.



Figura 30: Electrodos utilizados. A la derecha el electrodo e platino. A la izquierda las piezas para el ensamblado del porta electrodo de ITO.

- Baño de Ultrasonido.

El equipo utilizado corresponde a la marca Elma, modelo S15H, con una frecuencia de barrido de 37 [kHz]. Este permite trabajar en rangos de aplicación de 1 a 30 [min] y en opción de tiempo indefinido. Además tiene la capacidad de modificar la temperatura del fluido que genera el medio de propagación de la onda (agua destilada) desde 30°C hasta 80°C, modificando la amplitud de la propagación. En este caso se trabajó con el fluido a 25°C. También cuenta con dos formas para la propagación de la vibración: en barrido y continuo. La Figura 31 presenta una fotografía del sistema descrito. En él se introduce la celda electrolítica posicionándola en el centro.



Figura 31: Fotografía perfil fuente ultrasonido y vista desde arriba.

- Fuente Pulsante.

La fuente pulsante utilizada corresponde a un equipo de la marca Novak, modelo WSe5-10/12, cuya principal característica es que permite generar al sistema corriente pulsante y directa de acuerdo a cual sea el necesario. En este sentido, es capaz de generar un ciclo compuesto de corriente directa, corriente pulsante directa o corriente pulsante reversa, con diferentes tiempos de aplicación. El rango de corriente capaz de aplicar tiene como máximo 3 [A], moviéndose entre +1,5[A] y -1,5[A]. Además el tiempo de aplicación de una corriente puede ir desde los 0.1 hasta

100 [ms], siendo capaz de funcionar el ciclo total por 9,999.9 [min]. Para esto cuenta con una pantalla digital en la cual se ingresan los valores a considerar para la experiencia (también se pueden grabar trabajos en los casos de que se repita varias veces el experimento). El cable negro se conecta al cátodo, mientras que el rojo corresponde al ánodo.



Figura 32: Fuente pulsante utilizada. A la izquierda la ubicación al lado de la jaula de Faraday. A la derecha la pantalla menú del equipo.

- Multímetro

Se utiliza un multímetro marca GW INSTRON, modelo GDM-8245 para registrar la tensión de celda producto de las reacciones electroquímicas en el sistema. La Figura 33 presenta una imagen del equipo.

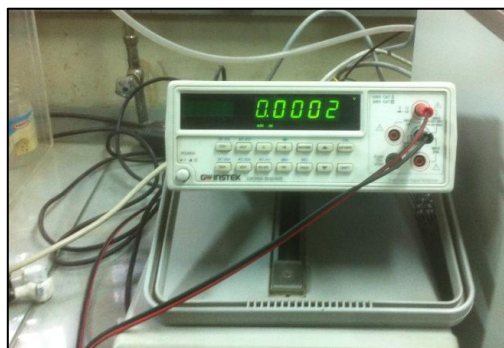


Figura 33: Fotografía de multímetro utilizado.

- Ensamblaje General

El ensamblado general considera la conexión de la fuente de poder, gas nitrógeno y baño termostático sobre la celda, la cual es sumergida en un baño de ultrasonido. La Figura 34 presenta el diseño esquemático de la conexión del circuito de acuerdo a como se agita la solución.

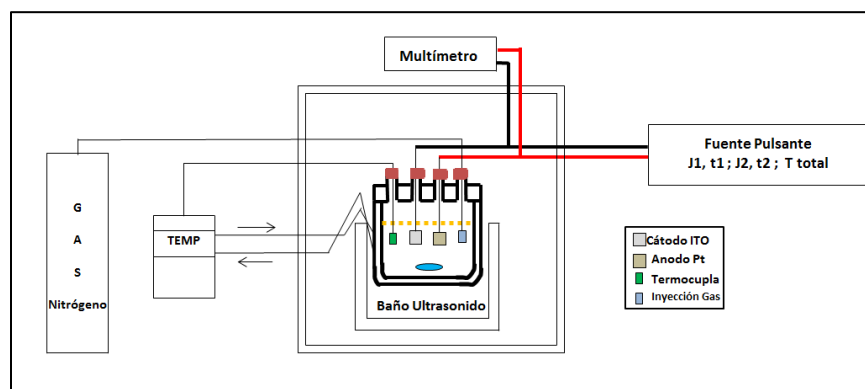


Figura 34: Esquema de ensamblaje sistema de electrodeposición.

Para las conexiones al interior de la celda, la tapa guía los distintos elementos que se incorporan en el sistema de acuerdo a los orificios que dispone. Debido a que es un sistema que tiene sólo 4 conexiones, el quinto orificio es cerrado. La Figura 35 presenta la disposición esquemática de las conexiones.

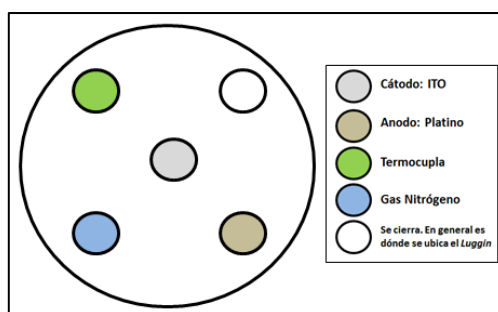


Figura 35: Esquema de conexiones al interior de la celda.

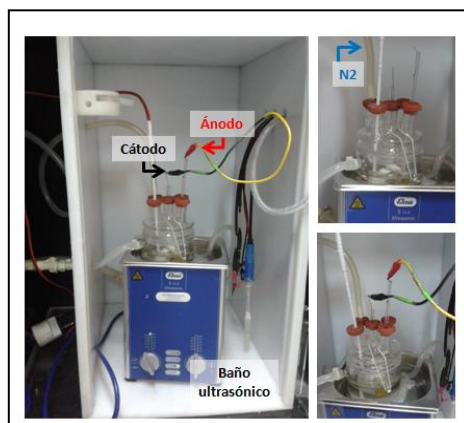


Figura 36: Montaje para la electrodeposición con ultrasonido

- Equipo de interfaz electroquímica:

Se utiliza un equipo marca VoltaLab, modelo PGZ 301 fabricado por la empresa Radiometer Analytical. Se encuentra conectado a un computador, el cual utiliza el software Voltmaster 4 para tabular y graficar los valores obtenidos del estudio. Los conectores que van hacia el sistema de trabajo buscan registrar los valores del electrodo de trabajo, contra electrodo y electrodo de referencia. La Figura 37 presenta una fotografía del equipo.

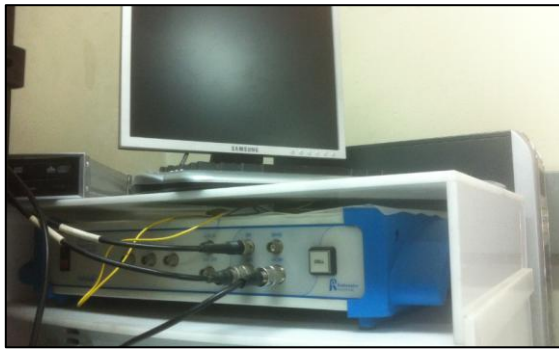


Figura 37: Fotografía de equipo utilizado para análisis electroquímico.

3.2 Plan de Trabajo Etapa I: Experiencias Iniciales

Para todas las experiencias realizadas se mantuvo constante los siguientes parámetros:

- Volumen de electrolito: 75 [cm³].
- Cátodo: ITO, con área expuesta de 1 [cm²].
- Ánodo: Platino, con área expuesta de 2 [cm²].
- Separación entre electrodos: 2 [cm].
- Tiempo de electro deposición: 5 [min].
- Burbujeo de N₂ durante 15 [min] previo a sumergir y conectar los electrodos.
- Temperatura de la solución: 25°C.

En cuanto a los factores a evaluar en una primera ronda se realizan variaciones en:

1. Tipo de Corriente: Se evalúa el uso de corriente pulsada a fin de identificar de qué manera los depósitos mejoran sus propiedades a nivel morfológico y de sus propiedades ópticas. Se realiza un set de pruebas a corriente continua y otro a corriente pulsante, para este último caso se da un valor a la corriente anódica fin de permitir interactuar al ión perrenato a la superficie del sustrato al polarizar los electrodos.
 - a. Corriente Continua (DC): $j = 50 [\text{A m}^{-2}]$
 - b. Corriente Pulsante (PDC):
$$j_1 = 50 [\text{A m}^{-2}] ; t_1 = 100 [\text{ms}]$$
$$j_2 = 10 [\text{mA cm}^{-2}] ; t_2 = 10 [\text{ms}]$$
2. Perturbación del Baño: afecta directamente la velocidad por transferencia de masa que ocurre en el proceso debido a la disminución de la capa de difusión, como también la densidad de corriente límite. Por otro lado, los métodos clásicos de agitación magnética presentaron en pruebas exploratorias (incluidas en el Anexo 4) una clara tendencia a generar depósitos más irregulares (con mayor desprendimiento) que en el caso de la aplicación de ultrasonido, independiente de las condiciones de temperatura y corriente aplicada. Esto se debe a que la turbulencia interna generada por el pescado al interior de la celda bajo los electrodos ubicados en el centro permitan que el movimiento del electrolito sea alrededor de ellos y produzca fuerzas centrífugas que arrastran capas del depósito generado. Por otro lado, las muestras obtenidas por perturbación mediante ultrasonido presentan depósitos más regulares y lisos a

nivel macroscópicos, coherente con que la agitación del medio se realice a través de una onda con igual amplitud hacia todos los sentidos sin una dirección de preferencia y generando fuerzas de arrastre mucho menores a las del caso anterior que no perturbarían considerablemente el área de deposición. De esta forma tenemos dos casos:

- a. Perturbación por Baño Ultrasónico (US) a 37 [kHz] en modo continuo (*sweep*).
 - b. Sin perturbación del baño (SUS)
3. Solución: La solución de Di-Molibdato de Amonio (ADM) se mantuvo como base para las soluciones 1y 2, siendo diluida con agua desionizada (Barnstead, Nanopure, 18 MΩ · cm) de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo 2. Su concentración es de 236[g/L Mo] y posee una densidad de 1.46 [g/cm³]¹⁰. Dentro de las impurezas que certifica Molymet se tiene que la mayor corresponde a Tungsteno (W) con 125 [ppm], seguido por Potasio (K) con 80 [ppm] como máximo (Las impurezas restantes son menores a 20 [ppm]). Las soluciones preparadas se diferencian en el contenido de Renio, debido a que se busca ver el efecto electrocatalizador de este elemento en la formación de los depósitos de óxidos de Molibdeno, al diluir en una de ellas Perrenato de Amonio (NH₄ReO₄). De esta forma se tiene:
- a. Solución 1: ADM diluida al 25% [59 gMo/L],[0 gRe/L]; pH: 8.88 a 25°C.
 - b. Solución 2: ADM diluido al 25% [59 gMo/L],[5.9 gRe/L]; pH: 8.3 a 25°C.

Finalmente se tiene la matriz experimental descrita en la Tabla 4.

Tabla 4: Matriz Experimental Etapa 1.
DC: Corriente Continua; PDC: Corriente Pulsante; CUS: Con Ultrasonido SUS: Sin Ultrasonido

| Prueba | Tipo de Corriente | Perturbación Electrolito | Electrolito |
|---------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|
| E1 | DC | SUS | Solución 1 |
| E2 | PDC | SUS | Solución 1 |
| E3 | PDC | CUS | Solución 1 |
| E4 | DC | CUS | Solución 1 |
| E5 | DC | CUS | Solución 2 |
| E6 | DC | SUS | Solución 2 |
| E7 | PDC | SUS | Solución 2 |
| E8 | PDC | CUS | Solución 2 |

Posterior a la preparación de las soluciones y al ensamblaje de los equipos se procede a desarrollar las electrodeposiciones. Para esto, se ingresa a la celda 75 [mL] de la solución de estudio y se conecta el sistema al baño termostatzado, ingresando además la termocupla a la solución. Adicionalmente se sumerge el inyector de nitrógeno y se deja que el sistema alcance su condición de equilibrio hasta los 25°C, saturando además el sistema con N₂ y dando puesta en marcha al generador de ultrasonido (en caso de que corresponda). Mientras tanto, los electrodos son lavados con agua desionizada y pesados en la balanza analítica, para posteriormente ingresar

¹⁰ Información Molymet: <http://www.molymet.cl/es/productos/23-industria-metalica-superaleaciones/39-dimolibdato-de-amonio-adm.html>. Medida por volumetro de Scott.

al sistema a los 15[*min*] de comenzar el burbujeo de nitrógeno. Luego se conecta el sistema y se da inicio al proceso. Se destaca que la tensión de celda es registrada en intervalos de 30[*s*] a fin de contar con un valor promedio de ella, como también observar su variación en el tiempo.

Terminada la electrodeposición, los electrodos son retirados rápidamente de la solución, lavados con agua desionizada, secados y pesados en la balanza semi microanalítica (precisión de 5 decimales con error de ± 0.00005 [*gr*]), para finalmente ser guardados en el secador de vidrio por 24 horas asegurando que estén completamente secos y en ausencia de una atmosfera oxidante que pueda alterar la composición química del depósito resultante, para la siguiente etapa de análisis. La solución remanente es guardada en recipiente de vidrio para la caracterización del electrolito final.

Luego del proceso de deposición, las muestras son llevadas a análisis por diferentes métodos. En cada uno de ellos se procura no manipular las muestras más de lo suficiente a fin de evitar desprendimiento o fractura de las capas depositadas. Los análisis corresponden a:

- Microscopía SEM: Se utiliza un equipo Bruker, modelo Quantax 400. Las magnificaciones del estudio corresponden a 100X, 500X, 2000X y 64300X.

- Microsonda EDS: Además de la composición química elemental del depósito, también permite hacer un análisis *backscattering* dónde se entrega una imagen en tonos, cuyos contrastes corresponden a la diferencia composicional del depósito. Esto se realiza a 20kV, en magnificación de 500x y 5000x, con una profundidad promedio de medición 1,5[μm] y un radio de 0.8[μm]. El equipo utilizado es el mismo de microscopía SEM.

- Espectroscopía ultravioleta visible (UV/VIS): Se realiza el barrido en el rango de longitud de onda de 300 – 780 [*nm*], con una velocidad de 240 [*nm/min*], con respecto al aire en el haz de referencia utilizando un espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 11, del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Chile.

3.3 Plan de Trabajo Etapa II: Estudio electroquímico exploratorio.

El estudio electroquímico se realiza para ambas soluciones a fin de encontrar la diferencia sustancial existente en ambos procesos de deposición ante las condiciones óptimas encontradas en la etapa 1 y así contar con la información del comportamiento del sistema ante la incorporación de Renio, viendo de qué forma es posible acotar el rango de aplicación de corriente mejorando la calidad de los depósitos para la tercera etapa, todo esto bajo la técnica de voltametría cíclica.

Los estudios se realizaron mediante el empleo de un sistema compuesto de forma similar al utilizado para las experiencias de la etapa 1, a temperatura de 25°C y con agitación de electrolito mediante uso de ultrasonido. Se utilizan 3 electrodos: electrodo de trabajo de ITO, contra electrodo de Pt y electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (saturado) dónde todos los potenciales fueron referidos a este electrodo. El ITO y electrodo de Pt fueron usados debido a que el proceso de deposición llevado a cabo utiliza estos elementos para el proceso, lo que permitirá

representar la deposición. Se realizan dos estudios siendo el primero con la solución de ADM diluido al 25% [59 gMo/L] y la solución 2 de ADM diluido al 25% con Renio [59gMo/L][5.9gRe/L].

Las pruebas se realizaron posteriores al burbujeo de nitrógeno por 15[min]. Los voltamogramas se registraron en un equipo de interfaz electroquímica marca Voltalab (descrito en la sección anterior). La región de análisis durante las pruebas cubrió el rango -1.0[V] a +3.0[V] vs Ag/AgCl/KCl (ligeramente fuera del rango de estabilidad termodinámica del agua) y la tasa de barrido para cada experiencia fue de 0.1 [Vs⁻¹], 0.3 [Vs⁻¹] y 0.5[Vs⁻¹], siendo realizados desde la región de potencial anódico hacia la catódica, con 3 ciclos para cada velocidad de barrido. El sistema se mantuvo dentro de una jaula de Faraday para prevenir interferencia electromagnética externa.

3.4 Plan de Trabajo Etapa III: Pruebas Experimental Final

Se realizan dos pruebas experimentales finales a fin de utilizar los resultados obtenidos en la etapa de la voltametría cíclica exploratoria, en particular el efecto de la variación de intensidad de corriente aplicada sobre la morfología de las muestras por efecto del Renio. De esta forma, en el proceso se mantendrá constante las siguientes variables y con ello se generará la matriz experimental de la Tabla 5, donde se detallan los parámetros de proceso para las pruebas con corriente pulsante.

- Volumen de electrolito: 75 [cm³].
- Cátodo: ITO, con área expuesta de 1 [cm²].
- Ánodo: Platino, con área expuesta de 2 [cm²].
- Separación entre electrodos: 2 [cm].
- Tiempo de electro deposición: 5 [min].
- Burbujeo de N₂ durante 15 [min] previo a sumergir y conectar los electrodos.
- Temperatura de la solución: 25°C.
- Perturbación del electrolito: con ultrasonido, modo continuo, frecuencia de 37[kHz].
- Solución: ADM diluido al 25% [59 gMo/L],[5.9 gRe/L].

Tabla 5: Matriz Experimental pruebas finales.

| Prueba | Parámetros Catódicos | | Parámetros Anódicos | |
|-----------|------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
| | j _C [A/m ²] | t _C [ms] | j _A [A/m ²] | t _A [ms] |
| F1 | 25 | 100 | 10 | 10 |
| F2 | 75 | 100 | 10 | 10 |

Los depósitos resultantes son caracterizados de la misma forma que en la etapa I a fin de poder realizar un contraste respecto a las condiciones estudiadas en la etapa II y III.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 RESULTADOS ETAPA I:

A continuación se presenta la caracterización de las muestras son obtenidas de acuerdo al plan de trabajo establecido de la sección anterior.

4.1.1 Caracterización Muestra E1

A los 30[s] la superficie del sustrato se torna oscura aumentando la intensidad hasta los 120[s] cuando ya se oscurece de forma pareja sin evidenciar diferencias. La tensión de celda y la temperatura fueron registradas y son presentadas en la Figura 38.

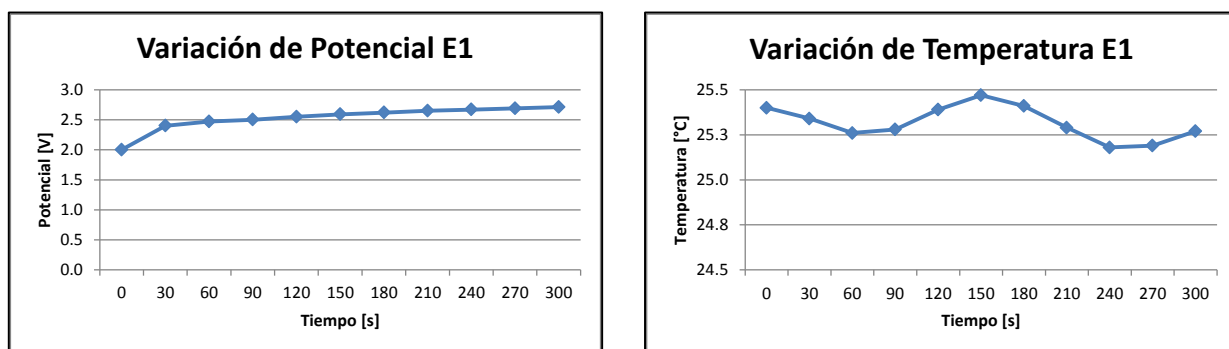


Figura 38: Variación Tensión de celda (a la izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso deposición E1.

Los valores de tensión de celda obtenidos resultan ser congruentes con la observación del proceso, debido a que la capa formada en el sustrato resulta ser muy gruesa (en relación a otras pruebas), lo que aumentaría la resistencia del sistema y por ende llevaría a un aumento de la tensión de celda, (efecto del proceso a esa densidad de corriente). De esta forma, las variables promedio resultantes de la electrodeposición se presentan en la Tabla 6. Esto da como resultado para el proceso una eficiencia de corriente de 86% y un consumo específico de energía (CEE) de 13.1 [kWh/kg]¹¹.

Tabla 6: Variable resultantes E1

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 2.57 [V] |
| Temperatura Promedio | 25.30 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.41917 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.42023 [gr] |
| Masa depositada | 0.00106 [gr] |

El análisis vía SEM de la muestra indica en general una baja adherencia al sustrato (lo que también es evidente a nivel macroscópico) con estructuras poco regulares de gran tamaño. La baja adherencia se ve reflejada en el brillo emitido por el depósito en ciertas zonas dónde setiende

¹¹ Cálculo de valores de acuerdo a ecuación 11, 12, 13.

a “cargar” de electrones emitiendo esa señal. A magnificaciones por sobre 2000X se comienza a observar estructuras orientadas paralelas a las paredes de cada lámina, agrupándose diferentes estructuras en su interior. A 64,300X existen indicios de estructuras coloidales esféricas sobre las estructuras paralelas, denotando alguna formación de granos en superficie. Esto es posible observar en la Figura 39.

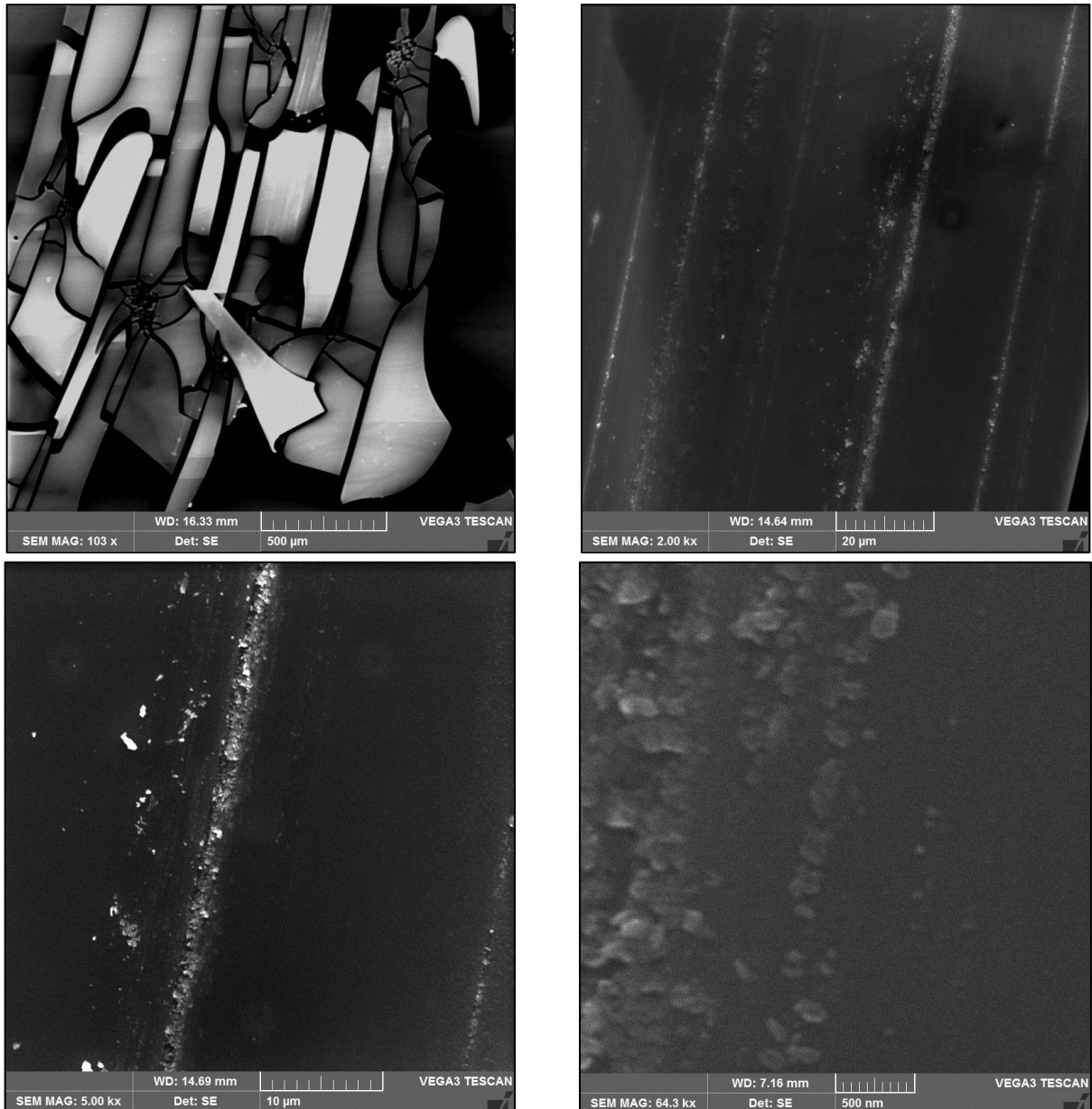


Figura 39: Fotografías SEM a distintas magnificaciones, E1.

En cuanto al análisis por EDS, la muestra presenta una composición química regular analizada a una magnificación de 500X vía *backscattering*, como se observa en la Figura 40 debido a la uniformidad del contraste en la superficie. Los bordes más oscuros corresponden al sustrato.

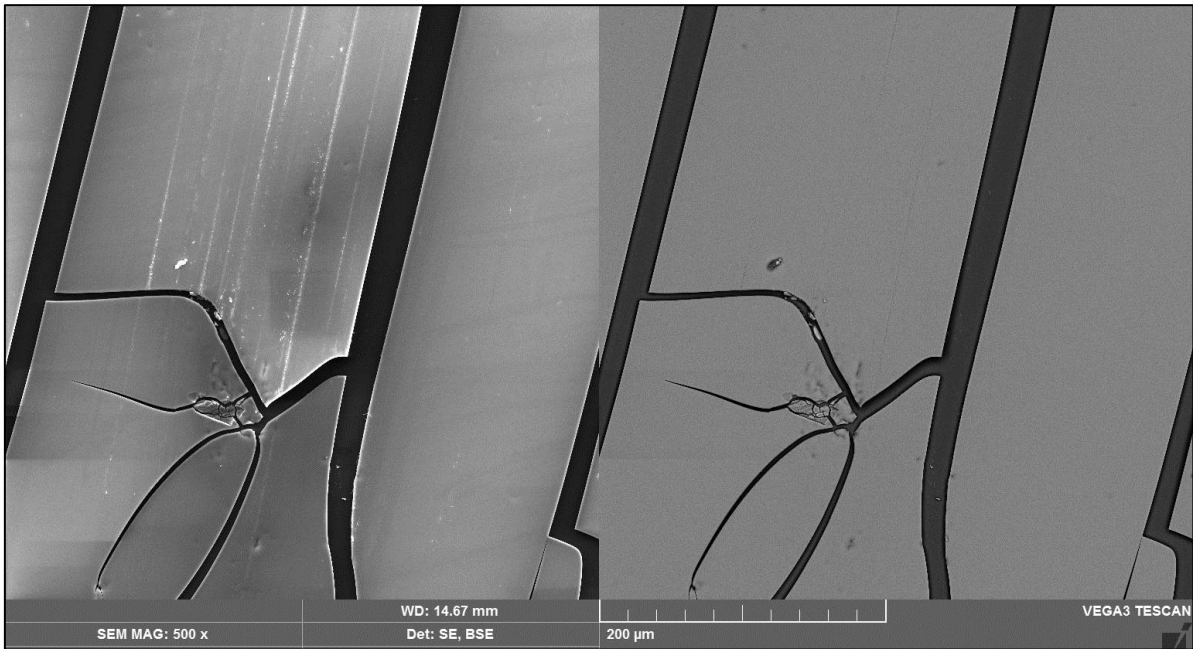


Figura 40: Backscattering EDS, E1

El análisis de elemento general a la magnificación anterior se presenta en la Tabla 7. Se observa una alta predominancia del Molibdeno en relación a los elementos restantes, lo que es congruente con la cantidad de masa depositada.

Tabla 7: Porcentaje en Peso de elementos encontrados a 500X en análisis general, E1.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|----|------|------|----|
| 56.07 | 34.51 | 0 | 2.77 | 2.04 | 0 |

Adicional a lo anterior, se realiza un análisis vía 3 puntos a una magnificación de 5000X a fin de observar variaciones en la composición de elementos de forma local. La Figura 41 presenta el sector dónde se realizan las mediciones.

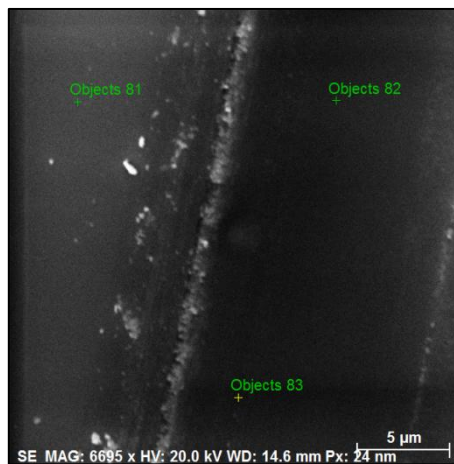


Figura 41: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E1

La gráfica de la Figura 42 presenta los valores obtenidos en el análisis, cuyos resultados globales son resumidos en la Tabla 8. Existe una concordancia con los datos globales obtenidos (a magnificación de 500X) anulando los valores de Indio y Silicio, debido a que en esta nueva medición se realiza la toma de datos sobre el depósito, sin considerar el sustrato como en el caso anterior.

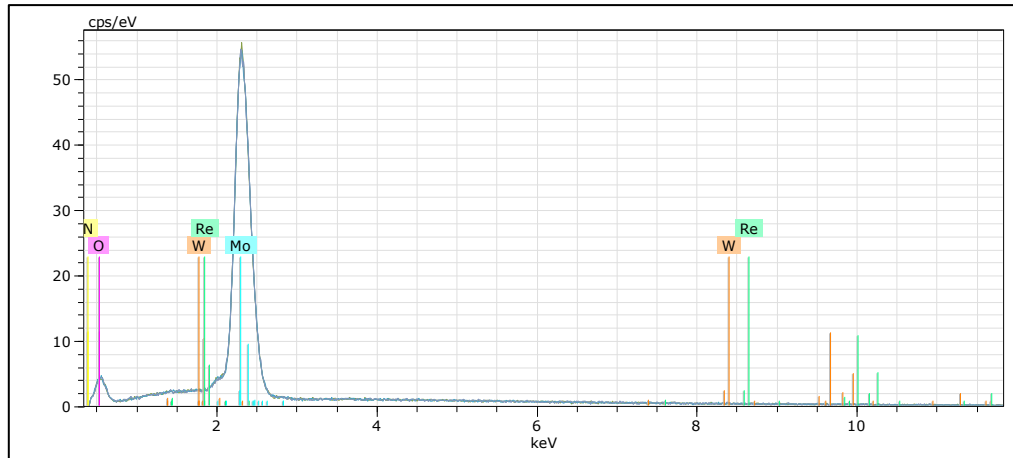


Figura 42: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000X, E1.

Tabla 8: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000X, E1.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|----|------|----|----|
| 81 | 64.56 | 34.66 | 0 | 0.49 | 0 | 0 |
| 82 | 65.61 | 33.03 | 0 | 1.07 | 0 | 0 |
| 83 | 65.29 | 33.53 | 0 | 0.92 | 0 | 0 |
| Promedio | 65.15 | 33.74 | 0 | 0.83 | 0 | 0 |

Debido a la baja adherencia de la muestra, no es posible someterla a ensayos posteriores, por lo que no se registran valores de transmisividad.

4.1.2 Caracterización Muestra E2

A los 90[s] ocurre la primera coloración del sustrato y a los 150 [s] se torna oscuro con avance en la tonalidad hasta el final del proceso. No se observan burbujas en la superficie del electrodo de trabajo. El registro de la tensión de celda y temperatura se encuentra en la Figura 43.

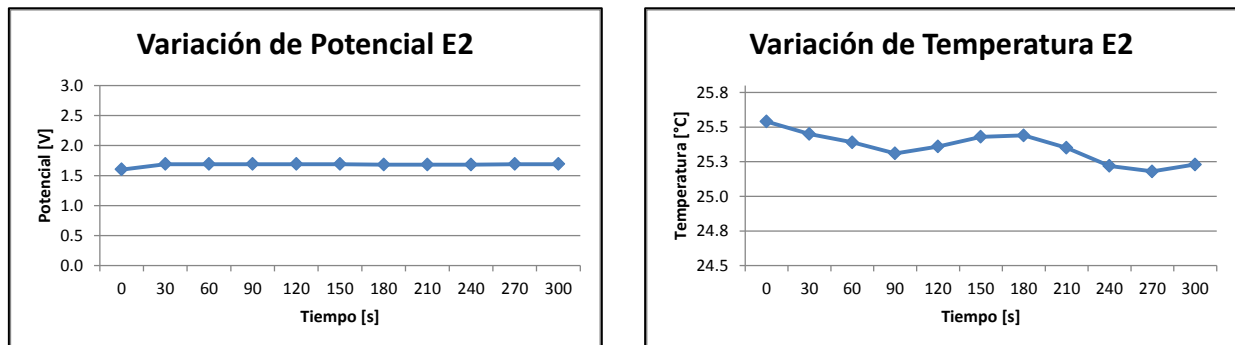


Figura 43: Variación Tensión de celda (a la izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso deposición E2.

Los valores de tensión de celda son menores al caso anterior y alternan en el tiempo, teniendo bajas en fracciones de segundo imposibles registrar de manera manual, lo que resulta concordante con la aplicación de corriente pulsante y la polarización de los electrodos. Por otro lado, no se observa un aumento del potencial del sistema lo que condice con las características finales del depósito, como también con la observación realizada durante el proceso. La Tabla 9 resume las principales variables del proceso.

Tabla 9: Variables resultantes E2.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 1.69 [V] |
| Temperatura Promedio | 25.35 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.36315 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.36333 [gr] |
| Masa depositada | 0.00018 [gr] |

En base a lo anterior, se tiene para el proceso una eficiencia de corriente catódica de 16% y un consumo específico de energía (CEE) igual a 46 [kWh/kg].

El análisis por microscopía SEM indica una mejor adherencia en el depósito, con una formación más regular y macroscópicamente más transparente que en el caso E1. En general se compone de estructuras poco regulares en el tamaño y orientación de estas, pero a su vez más densas y pequeñas que en el caso de E1. A magnificaciones de 2000X se observan bordes con brillo metálico aludiendo a la poca adherencia del depósito en esos sectores. La Figura 44 presenta las fotografías tomadas a la muestra vía SEM. En este caso ocurre el mismo efecto de E1 asociado a los óxidos de Molibdeno depositados y la toma de imagen de las superficies generadas, pero se difiere a 64,300X un indicio de “despegue” de la capa al sustrato observándose un grosor de depósito.

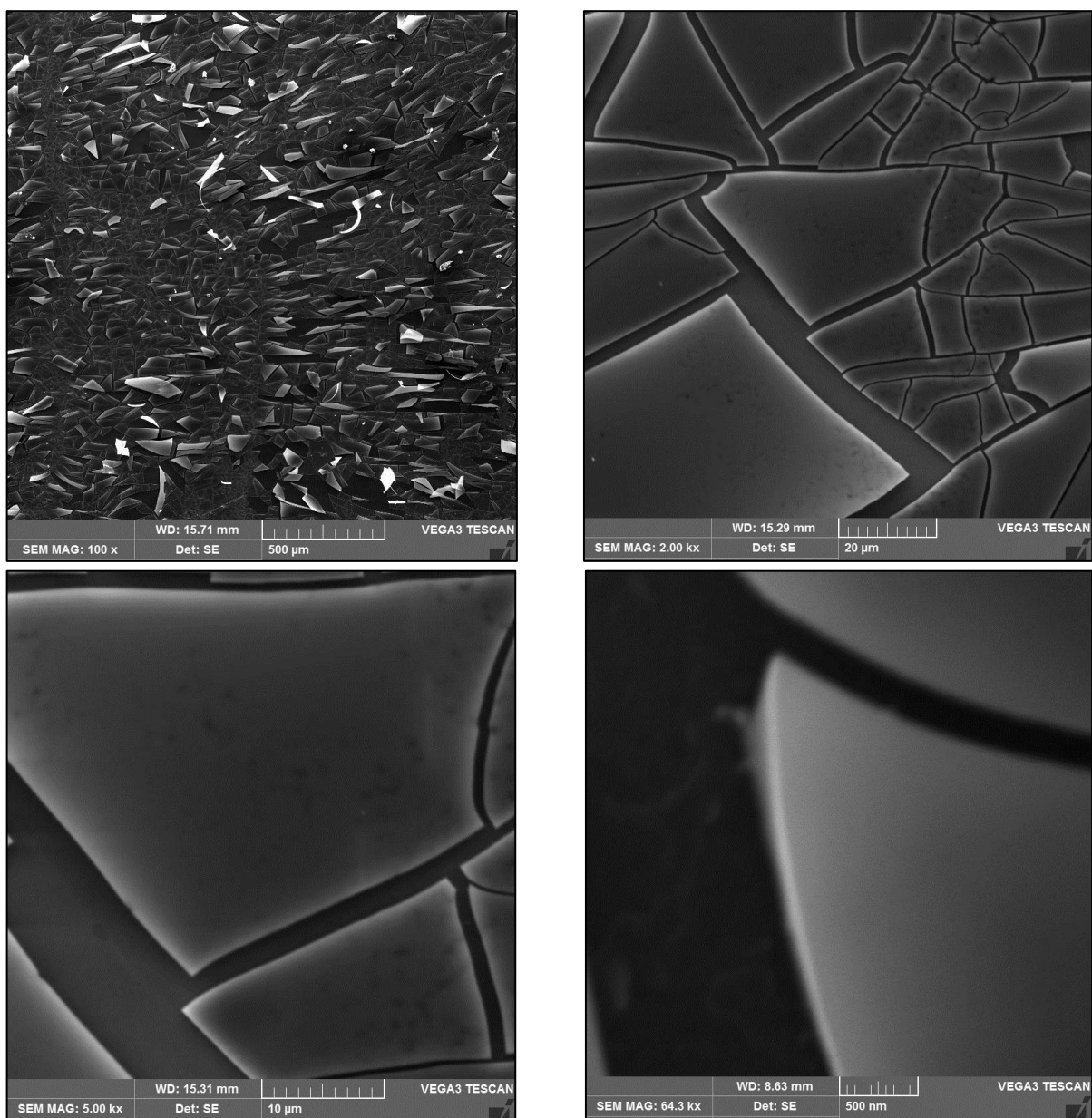


Figura 44: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E2

En cuanto al análisis por EDS, en la Figura 45 se observa que la composición química del depósito resulta ser regular para una magnificación de 500X. Ciertas zonas más oscuras representan el sustrato que queda al descubierto por levante de partes del depósito que se alojan sobre el depósito inicial, pero que están representando la tonalidad del ITO en la escala utilizada.

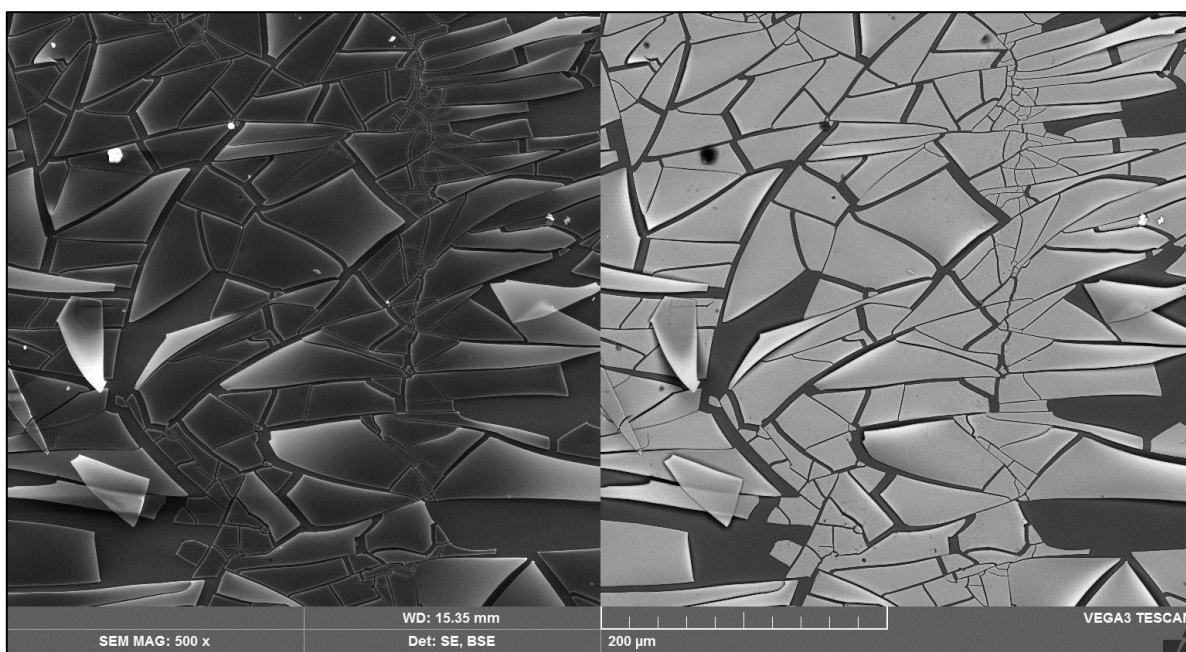


Figura 45: Backscattering EDS, E2

El análisis de composición química general a 500X es presentado en la Tabla 10, donde se observa una disminución en la cantidad de Molibdeno en relación a los valores obtenidos en la Tabla 7, pasando de una relación Mo/O cercana 2:1 a 1:1. Los valores de Indio y Silicio aumentan, asociado al espesor del depósito y la profundidad de la medición en comparación a la muestra E1.

Tabla 10: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500X en análisis general, E2.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|----|---|------|-------|
| 37.73 | 34.72 | 0 | 0 | 8.74 | 15.43 |

El análisis de 3 puntos es realizado en las posiciones indicadas en la Figura 46 y graficadas en la Figura 47. La Tabla 11 resume los valores obtenidos en la medición.

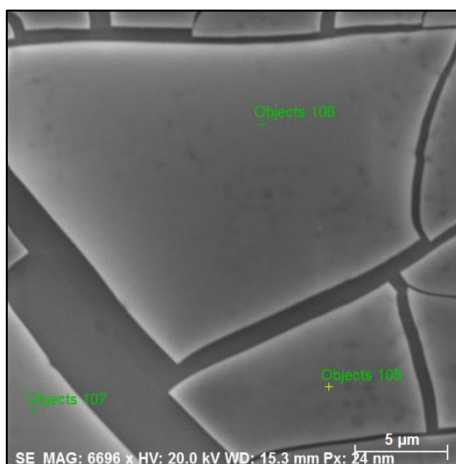


Figura 46: Análisis EDS de 3 puntas a magnificación de 5000X, E2.

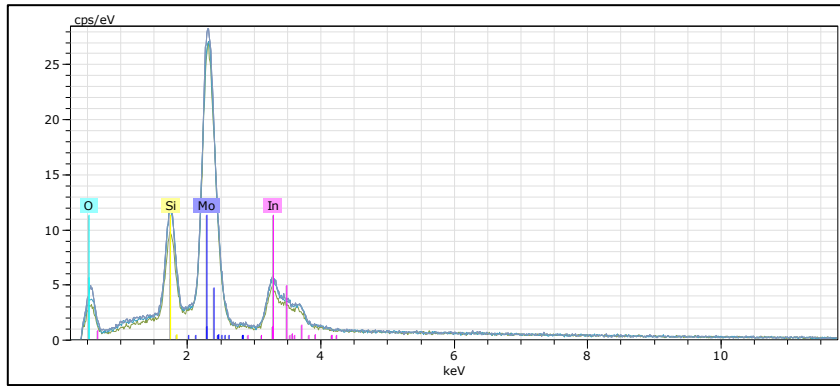


Figura 47: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000X, E2.

Tabla 11: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000X, E2.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|----|---|------|-------|
| 106 | 45.56 | 31.47 | 0 | 0 | 7.12 | 15.85 |
| 107 | 49.21 | 29.71 | 0 | 0 | 6.18 | 14.90 |
| 108 | 43.29 | 35.42 | 0 | 0 | 6.56 | 14.73 |
| Promedio | 46.02 | 33.20 | 0 | 0 | 6.62 | 15.16 |

Se observa en los valores un aumento en el porcentaje de Molibdeno en el depósito en relación a los valores obtenidos en general a 500X, lo que se podría asociar a una leve variación en el porcentaje de oxígeno por efecto de no considerar en esta nueva medición el sustrato descubierto (el cual contiene oxígeno). Sin embargo se observa que los porcentajes de Silicio e Indio mantienen porcentajes altos asociado al espesor de la capa depositada y la profundidad de medición.

Por otro lado, las curvas obtenidas en el análisis UV/Vis se presentan en la Figura 48 donde se incluyen los valores de transmisividad del ITO (como muestra blanco) y de la muestra. Al integrar las curvas y compararlas en relación al aire seco, tenemos que el ITO tiene un 75.75% de transmisividad promedio en el rango de onda aplicado, coherente con la literatura revisada; y la muestra E2 un 37.71%. En el caso de comparar la muestra con el sustrato puro, se logra sólo un 49.78% de la transmisividad del ITO. Cabe destacar que el valor del ITO es ocupado para comparar todas las mediciones restantes.

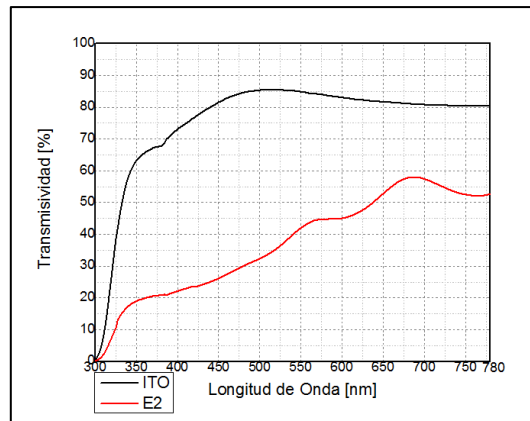


Figura 48: Transmisividad UV/Vis, E2.

4.1.3 Caracterización Muestra E3

En el proceso de deposición se observa que a los 90 [s] se comienza a oscurecer levemente la superficie del ITO, manteniendo esta tendencia de igual forma que ocurre en E2. No se observa formación de burbujas o aparición de componentes exógenos en la superficie del sustrato durante todo el proceso. La muestra resultante a nivel macroscópico presenta apariencia similar a E2, teniendo un tono tal que permite ver al ojo desnudo a través del depósito y sustrato. La Figura 49 presenta las variaciones de potencial y temperatura del sistema.

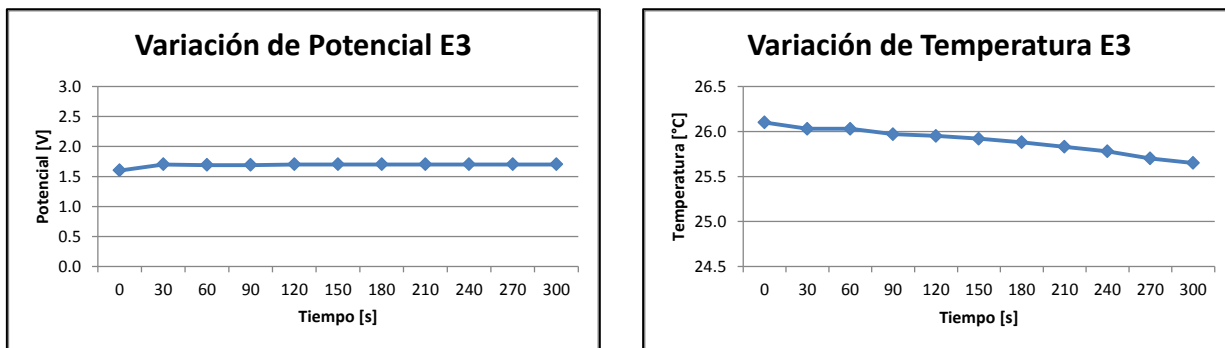


Figura 49: Variación de tensión de celda (a la izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición E3.

Al igual que en E2, la tensión de celda varía en el tiempo producto de la oscilación de la intensidad de corriente propia del proceso. La variación de temperatura se considera despreciable a lo largo del tiempo de deposición. Los valores promedio se registran en la Tabla 12.

Tabla 12: Variables resultantes E3

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 1.70 [V] |
| Temperatura Promedio | 25.89 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.41130 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.41156 [gr] |
| Masa depositada | 0.00026 [gr] |

En base a los valores anteriores, la eficiencia de corriente catódica es de 23% y se estima un consumo específico de energía de 32.1 [kWh/kg].

Las imágenes obtenidas por microscopía SEM se presentan en la Figura 50, dónde se observa la formación de estructuras más regulares que en el caso anterior con una dirección preferencial de formación y fractura, a diferencia de la muestra E2. La separación entre las láminas depositadas se reduce con un menor alzamiento en los bordes, lo que evidencia una mayor adherencia a 64,300x, coherente con la observación macroscópica la cual mostró una capa más regular en el depósito y formación transparente más lisa que en E2. Estos resultados resultan coherentes con el aumento de eficiencia de corriente entre las muestras E2 y E3 de proceso comparable, salvo por el uso de ultrasonido que en este caso estaría aportando un aumento en la agitación del sistema.

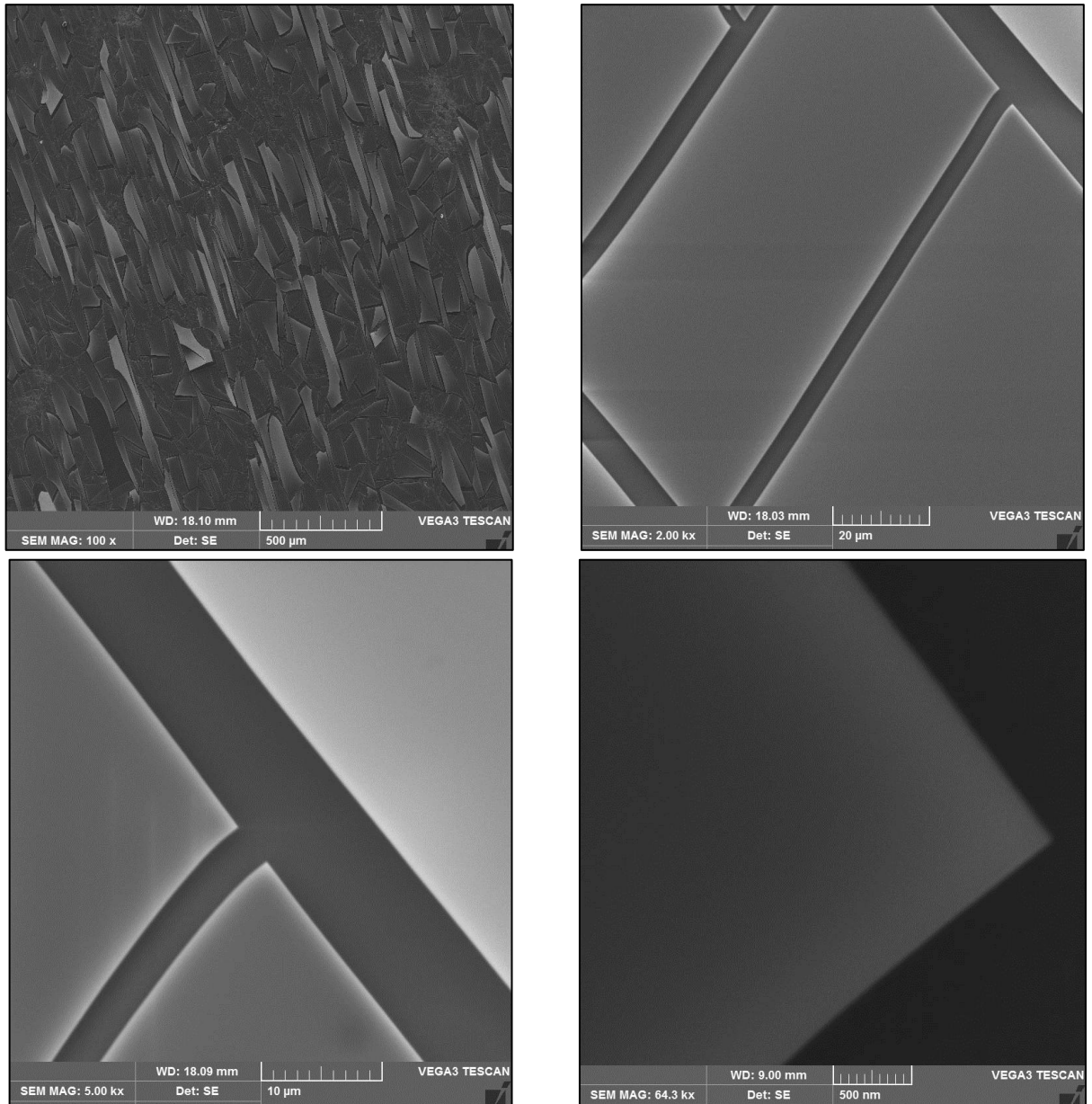


Figura 50: Fotografías SEM a distintas magnificaciones, E3.

El análisis por EDS a 500x, utilizando *backscattering* se presenta en la Figura 51 evidenciando una composición química regular en la muestra. El análisis de elementos general de la Tabla 13 muestra valores similares a E2, con una relación entre Mo/O cercana a 1:1 en porcentaje en peso.

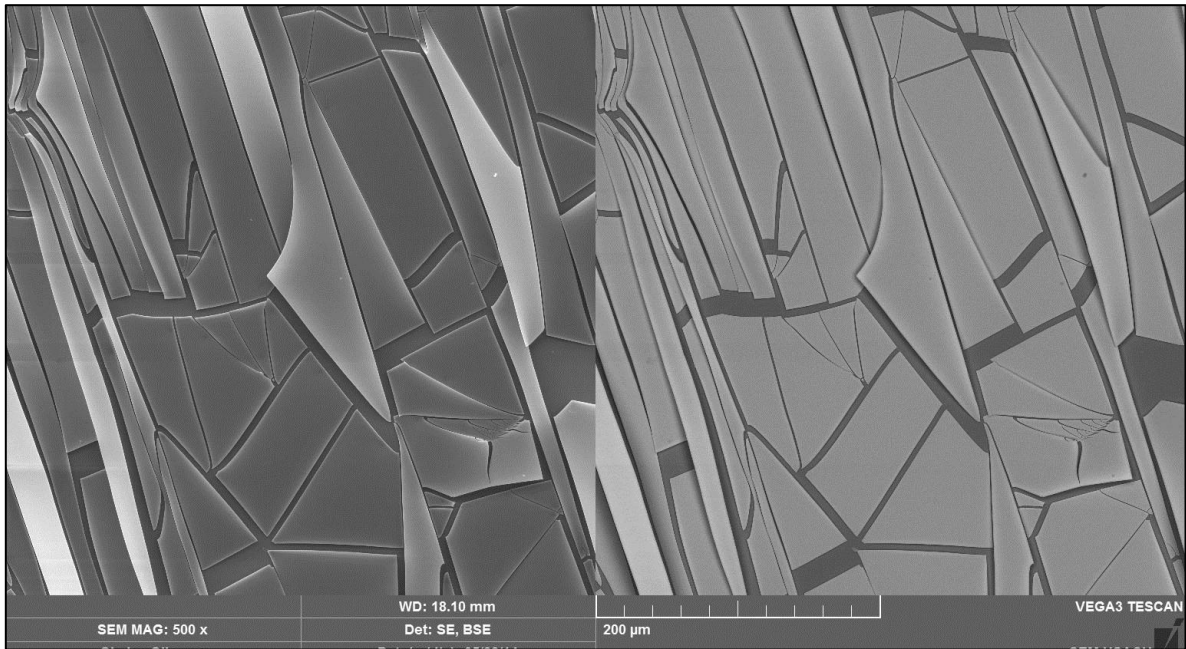


Figura 51: Backscattering EDS, E3.

Tabla 13: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E3.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|----|------|------|----|
| 39.62 | 39.72 | 0 | 5.30 | 6.43 | 0 |

El análisis EDS a 5000x se realiza vía 3 puntos de muestreo, los cuales son mostrados en la Figura 52. La Figura 53 presenta los valores obtenidos para cada toma de datos, los cuales son resumidos en la Tabla 14.

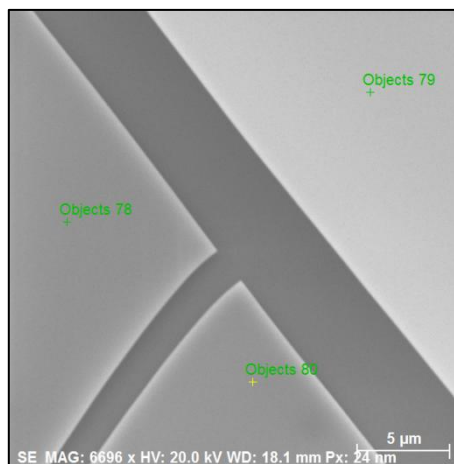


Figura 52: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000x, E3.

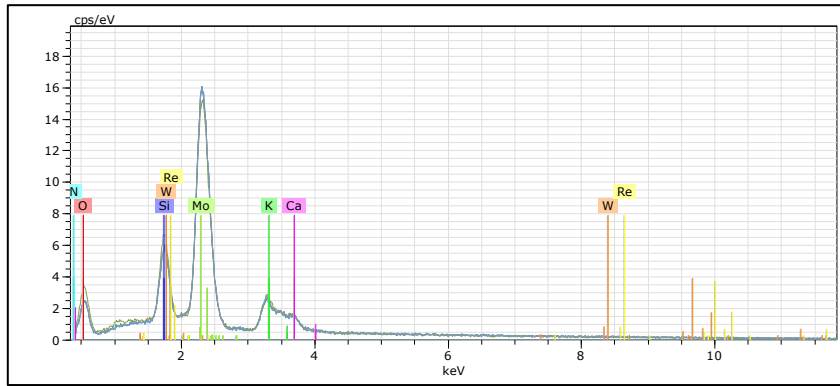


Figura 53: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E3.

Tabla 14: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E3.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|----|------|------|----|
| 79 | 38.01 | 43.38 | 0 | 6.04 | 4.89 | 0 |
| 80 | 44.30 | 38.42 | 0 | 3.92 | 4.77 | 0 |
| 78 | 44.62 | 38.41 | 0 | 3.90 | 4.76 | 0 |
| Promedio | 42.31 | 40.07 | 0 | 4.62 | 4.81 | 0 |

La Figura 54 presenta la curva del barrido realizado por UV/Vis de la muestra. El depósito alcanza un valor de transmisividad de 37.64% en relación al aire seco, logrando una transmisividad muy cercana a la muestra E2. En relación al ITO sólo se alcanza un 49.70% del valor del sustrato puro.

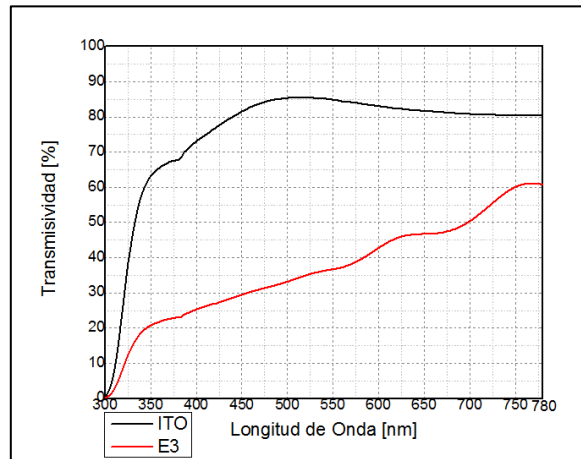


Figura 54: Transmisividad UV/Vis, E3.

4.1.4 Caracterización Muestra E4

En la obtención de la muestra E4 a los 30[s] del proceso ya se observa un oscurecimiento de la superficie del sustrato, el cual se incrementa a medida que transcurre el tiempo, sin evidenciar al ojo desnudo la generación de burbujas en el ITO. En la Figura 55 se registra la gráfica de variación de tensión de celda y temperatura, dónde la variación de esta última se considera despreciable para el proceso total.

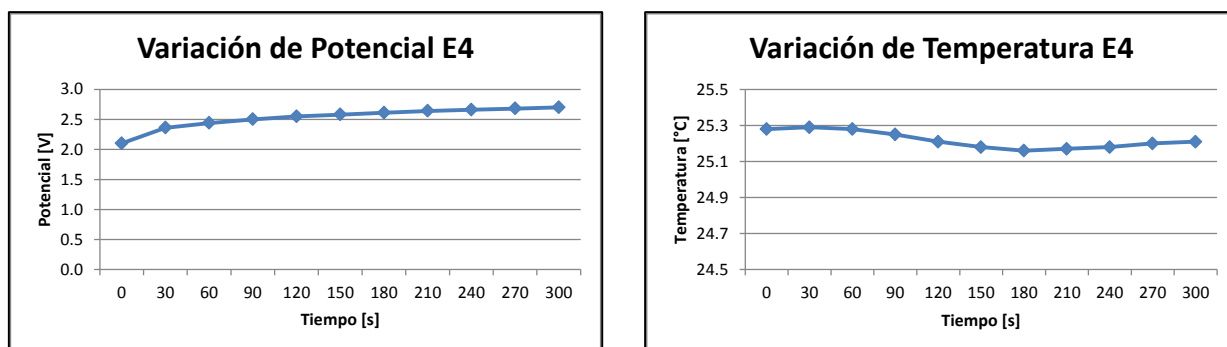


Figura 55: Variación Tensión de celda (izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición E4.

La gráfica de la variación de potencial, al igual que en E1, revela un aumento en el potencial de la celda debido a un incremento en las capas del depósito que actúan como resistencia en el circuito generado. La Tabla 15 resume las variables promedio del proceso, del cual se obtiene una eficiencia de corriente catódica de 33% y un consumo de energía específica para el proceso de 33.7 [kWh/kg].

Tabla 15: Variables resultantes E4.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 2.56[V] |
| Temperatura Promedio | 25.22 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.40111 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.40152 [gr] |
| Masa depositada | 0.00041 [gr] |

La Figura 56 muestra las imágenes obtenidas a través de SEM, dónde se aprecia una mejor adherencia en relación a E1, con capas más regulares, manteniendo el grosor (a nivel macroscópico) y con un tamaño de láminas similar a E1. La diferencia se encuentra en que el efecto de ultrasonido aumenta la regularidad en la superficie observado a 2000x, 5000x, y 64,300x tanto en el perfil alcanzado (liso) como también en la adherencia en los bordes del depósito pese a que 64,300x se continúa observando. En el caso del brillo metálico asociado a láminas mayores en la imagen a 500x se debe a capas desprendidas del sustrato que son volcadas sobre superficie adherida.

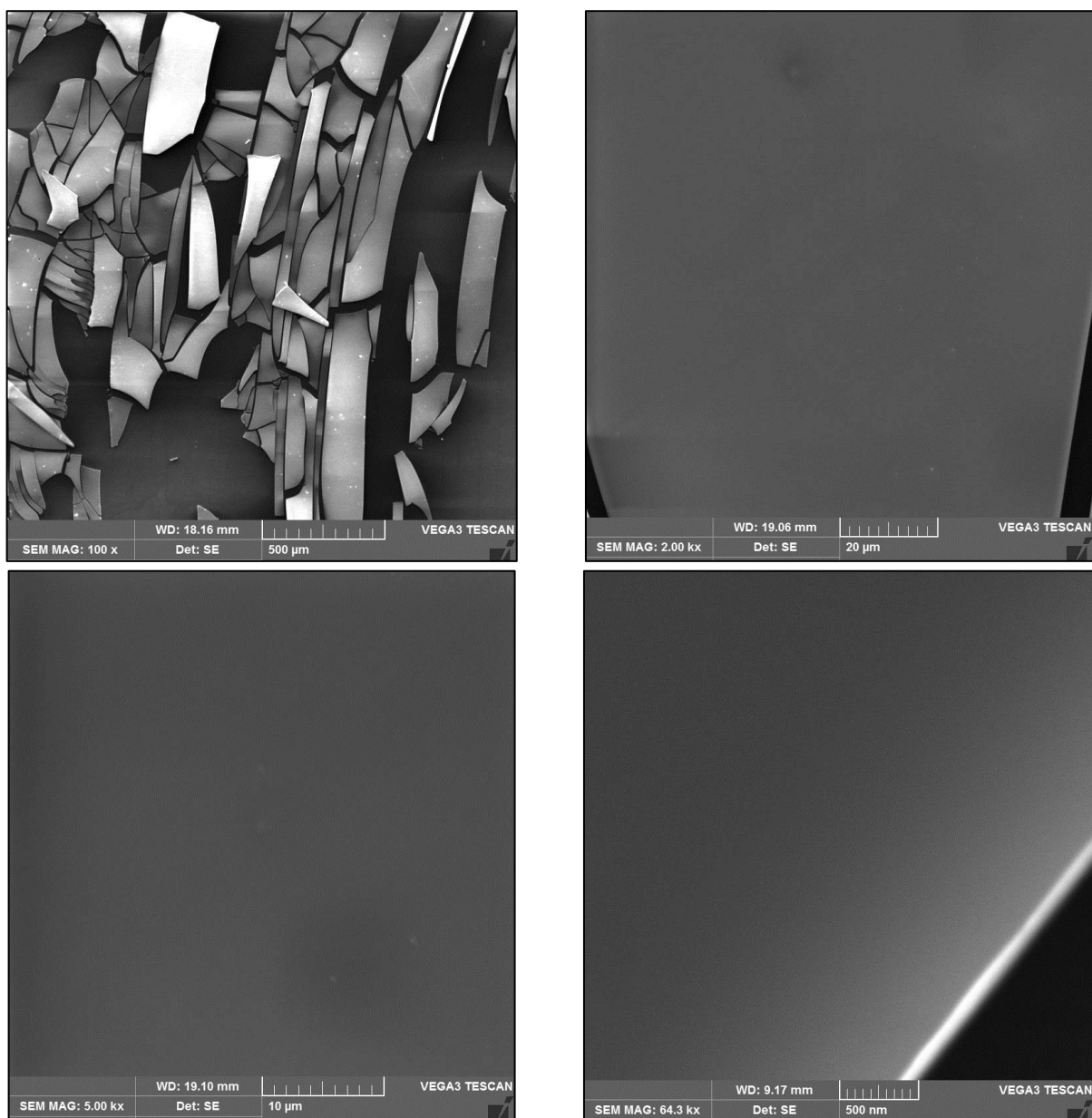


Figura 56: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E4.

El análisis por EDS en medición general a 500x cuyos resultados están contenidos en la Tabla 16 indica una composición similar a E1 en cuanto a la relación Mo/O cercana a 2:1; y los resultados del *backscattering* de la Figura 57 muestran una composición química regular en la superficie de la muestra. Cabe destacar las irregularidades de la superficie del depósito a 500x (derecha en Figura 57), cuyos sectores más oscuros se interpretan como diferencias de nivel en las láminas.

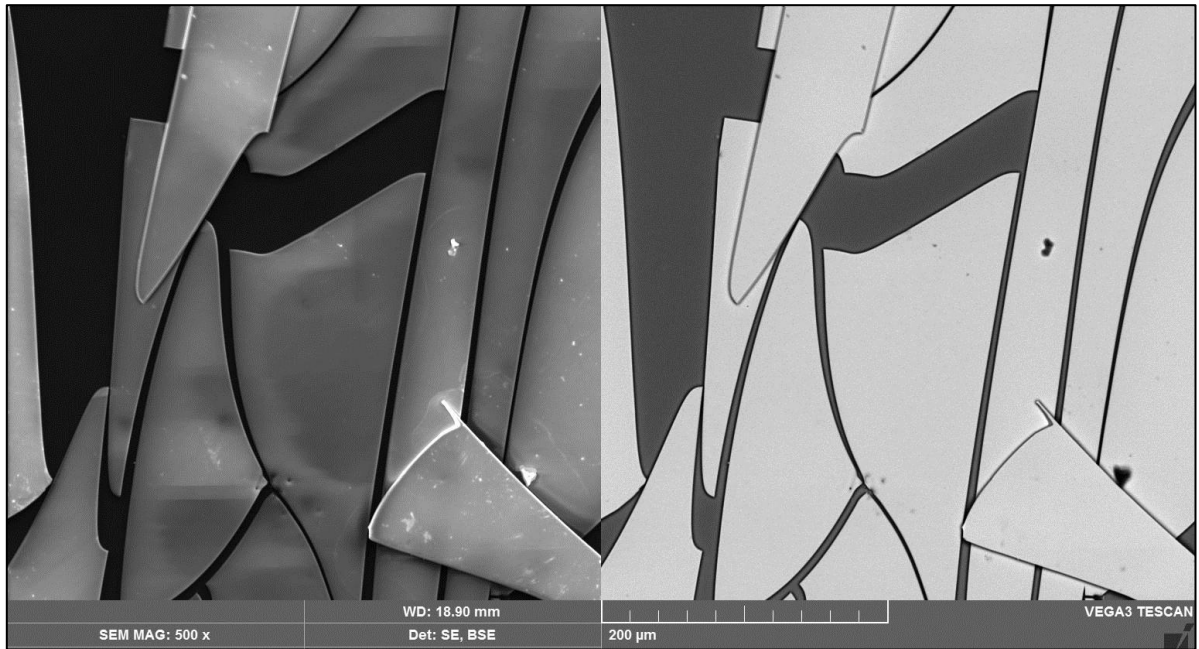


Figura 57: Backscattering EDS, E4.

Tabla 16: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E4.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|----|---|------|------|
| 54.34 | 35.45 | 0 | 0 | 3.99 | 4.04 |

El análisis de tres puntos a 5000x es presentado en la Tabla 17 de acuerdo a datos tomados en los sectores indicados en la Figura 58. Se observa la tendencia de la relación Mo/O lograda en el depósito (coherente con E1) y valores nulos de Silicio e Indio indicando un mayor grosor de la capa en relación a la profundidad de medición. La Figura 59 presenta los *peaks* promedio de los elementos encontrados en el análisis.

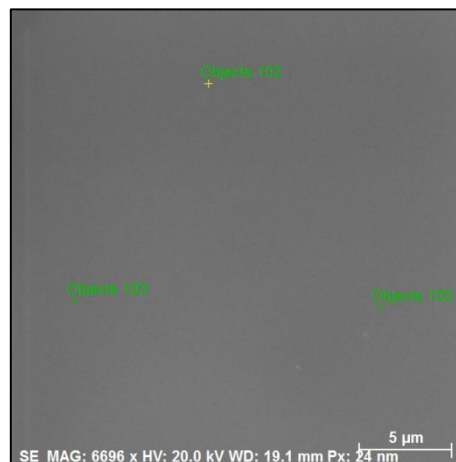


Figura 58: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E4.

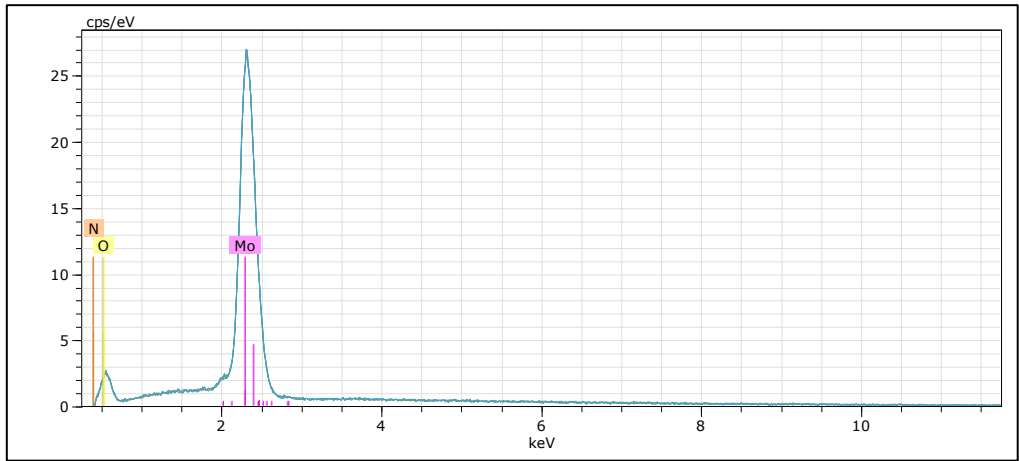


Figura 59: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E4.

Tabla 17: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E4.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|----|---|----|----|
| 102 | 62.06 | 37.12 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 103 | 61.73 | 36.55 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 105 | 60.69 | 37.46 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Promedio | 61.49 | 37.04 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Al igual que en E1 la baja adherencia al sustrato debido a la cantidad de masa depositada no permite realizar análisis posteriores a la muestra.

4.1.5 Caracterización Muestra E5

En la obtención de la muestra 5 a los 30 [s] se observa un oscurecimiento de la superficie del sustrato, lo que se va intensificando en el tiempo. La Figura 60 presenta los valores de la variación de tensión de celda y temperatura a lo largo del proceso, que en el caso del potencial resulta tener un comportamiento similar a los procesos de E1 y E4 debido a la naturaleza de la corriente; y en el caso de la temperatura esta no representa una variación importante durante la experiencia.

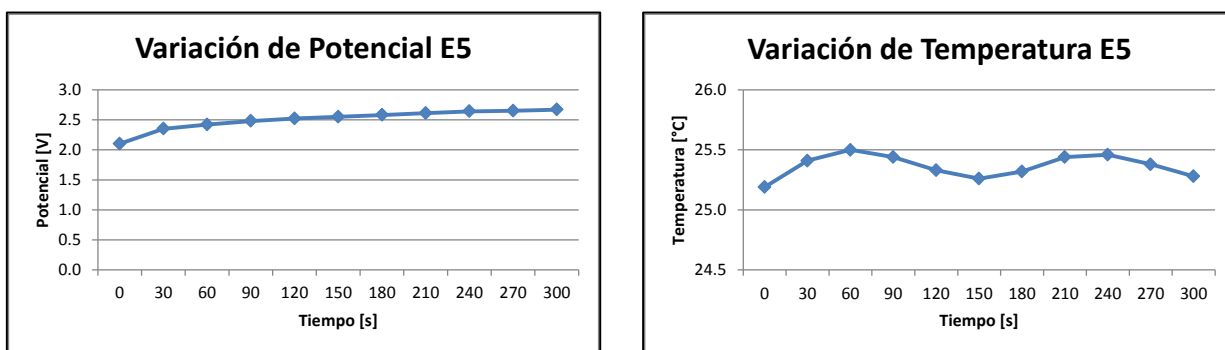


Figura 60: Variación Tensión de celda (izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición E5.

Los valores promedio resultantes del proceso se exponen en la Tabla 18, obteniéndose una eficiencia de corriente de 26% y un consumo específico de energía (CEE) de 25.81 [kWh/kg].

Tabla 18: Variables resultantes E5.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 2.53[V] |
| Temperatura Promedio | 25.36 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.39695 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.39748 [gr] |
| Masa depositada | 0.00053 [gr] |

El análisis vía SEM se expone a distintas magnificaciones en la Figura 61. Se observa, de las soluciones con Renio, una baja adherencia en las capas depositadas a través del brillo emitido, como también desprendimiento del depósito producto del secado y manipulación asociado a orificios visibles a 100x; con un tamaño semejante a los depósitos realizados por corriente continua. En particular las imágenes muestran irregularidades en la superficie expresado como orificios y protuberancias (100x y 2000x) las que difieren al caso de las soluciones sin Renio permitiendo inferir un efecto mayor del elemento asociado a la evolución de Hidrógeno coherente con la información aportada por la revisión bibliográfica. El espesor de la muestra es alto, observado a 5000x y 64,300x, siendo imposible medir el espesor debido a la forma de medición, cuyo valor se vería afectado al no tener información sobre el ángulo de incidencia.

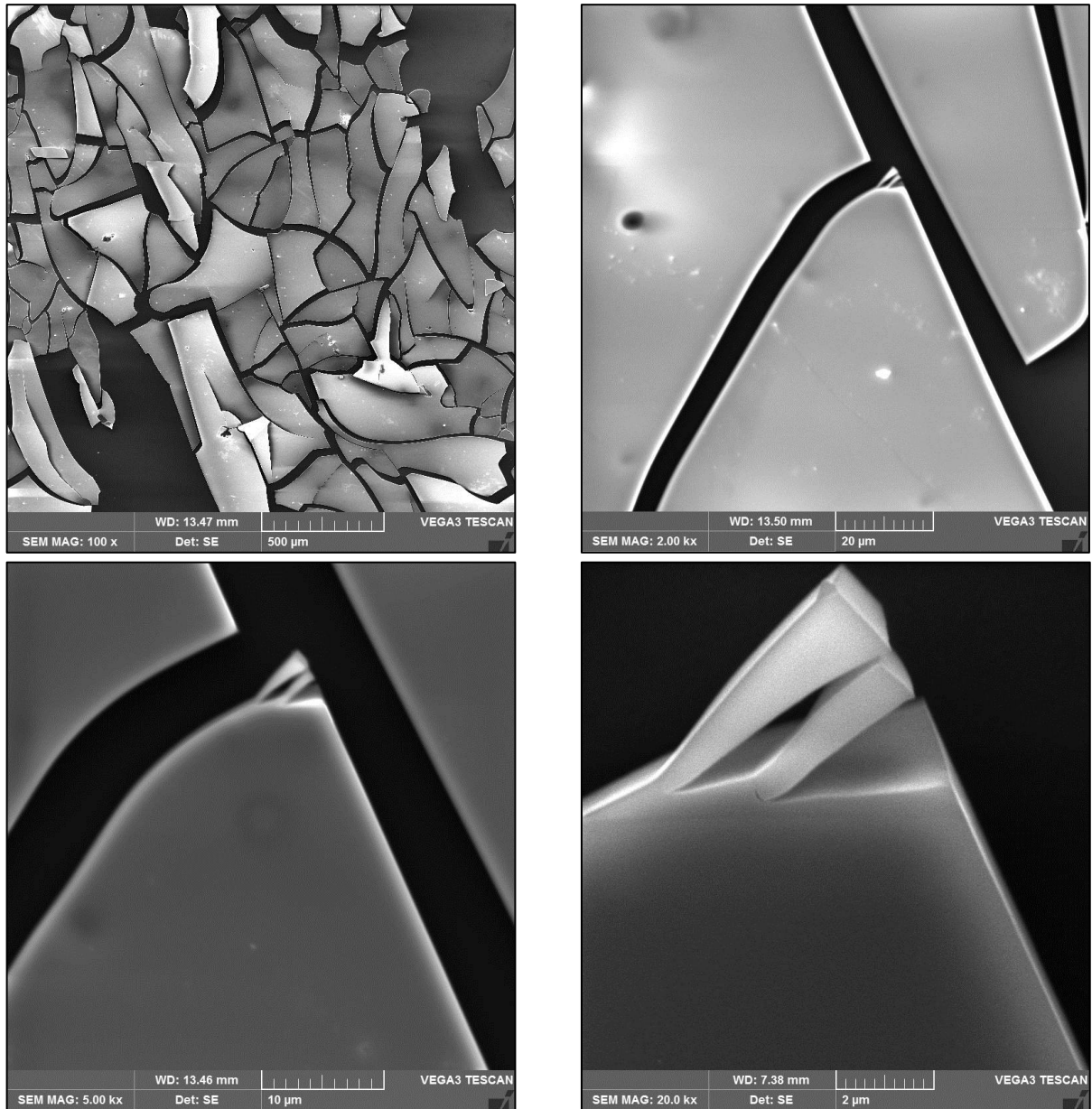


Figura 61: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E5.

El análisis de *backscattering* realizado mediante EDS a 500x (Figura 62) muestra que el depósito tiene una composición química regular aún en los sectores de imperfecciones antes mencionado. Los valores de composición química elemental realizada en general para esta magnificación se tabulan en la Tabla 19, siendo el valor de Renio consistente con la incorporación de este elemento en la solución (a diferencia de las muestras anteriores). Los valores reportados de Silicio e Indio representan los sectores dónde el depósito se desprendió o bien ocurrió fractura de las capas, permitiendo visibilidad del sustrato.

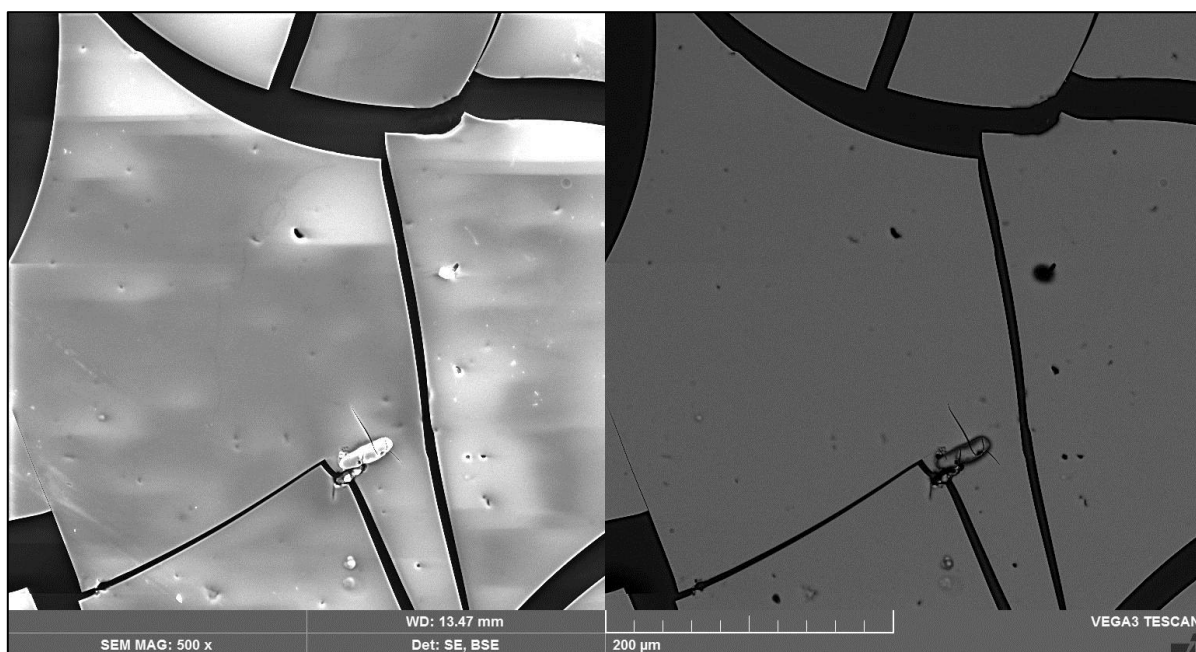


Figura 62: Backscattering EDS, E5.

Tabla 19: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E5.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|------|---|------|------|
| 60.42 | 33.84 | 0.22 | 0 | 2.73 | 2.79 |

El análisis EDS vía 3 puntos a 5000x se presenta en la Tabla 20 en base a la disposición del muestreo de la Figura 63 y los peaks de elementos de la Figura 64. Se observa que la muestra sigue la tendencia de las obtenidas por la solución sin Renio manteniendo una relación Mo/O de 2:1. Por otro lado, se aprecian valores de Renio en el depósito lo que resulta promisorio para los resultados de codeposición de las especies. A esto se suma que los valores de Silicio e Indio se anulan en relación al caso de la muestra general tomada a 500x y que tal como en E1 y E4 reflejan un espesor de depósito mayor a la profundidad de medición realizada. El porcentaje de nitrógeno en la muestra se puede asociar al atrape de solución en poros entre capas permitiendo registrar el valor, y reflejando la formación de estructuras con alta inhibición o densidad de corriente de acuerdo a la clasificación propuesta por Fischer.

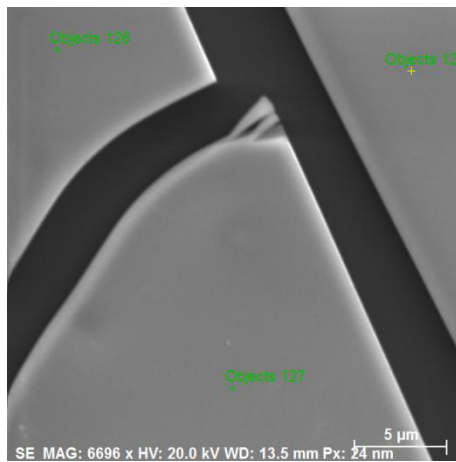


Figura 63: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E5.

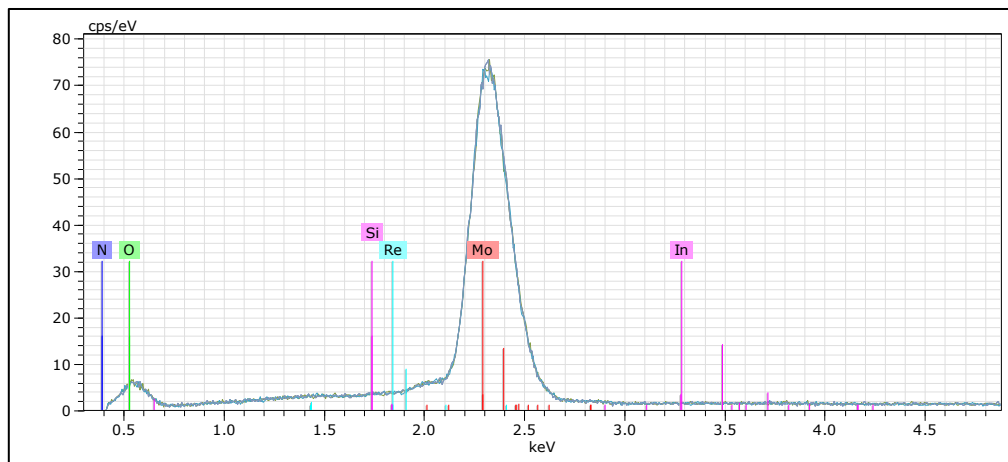


Figura 64: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E5.

Tabla 20: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E5.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|------|------|----|----|
| 126 | 65.58 | 33.28 | 0.32 | 0.79 | 0 | 0 |
| 127 | 64.58 | 34.52 | 0.16 | 0.74 | 0 | 0 |
| 128 | 65.27 | 34.20 | 0.05 | 0.48 | 0 | 0 |
| Promedio | 65.14 | 34.00 | 0.18 | 0.67 | 0 | 0 |

Al igual que en las otras muestras realizadas por corriente continua, la baja adherencia no permite realizar otros ensayos conducentes a la caracterización por la cantidad de muestra remanente.

4.1.6 Caracterización Muestra E6

Se observó un oscurecimiento del sustrato a los 30[s], el cual fue en aumento hasta los 150[s] dónde se tornó de un color parejo hasta el final de la deposición. Al igual que en los casos realizados con corriente continua, el potencial fue incrementando constantemente en el tiempo llegando a un valor promedio de 2.56 [V] y con escasa variación de la temperatura, considerada despreciable. La Figura 65 presenta la gráfica de variación de tensión de celda y temperatura del electrolito para el proceso; y en la Tabla 21 los valores resultantes.

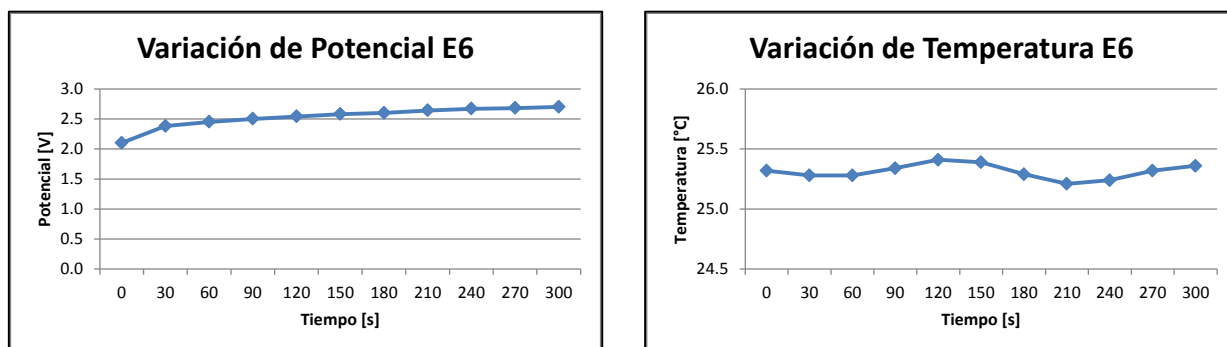


Figura 65: Variación Tensión de celda (izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición E6.

Tabla 21: Variables resultantes E6.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 2.56[V] |
| Temperatura Promedio | 25.31 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.44143 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.44274 [gr] |
| Masa depositada | 0.00131 [gr] |

Esto da como resultado una eficiencia de corriente de 65% y un consumo específico de energía (CEE) de 10.6[kWh/kg].

En cuanto a la caracterización vía SEM, la muestra presenta una menor adherencia en relación a la E5. Las láminas depositadas resultan ser de gran tamaño con formas irregulares y presentando una orientación particular a través del sustrato que en el caso de la Figura 66 a magnificación 100x se observan verticales. Por otro lado, a diferencia de E5 la baja adherencia también es reflejada en los bordes de la muestra dónde ya a 2000x se observa un brillo entre el sustrato y el depósito, reflejando bordes levantados o mal adheridos. A 5000x y 64,300x hay una clara disminución de los orificios y protuberancias que se generaron en E5, aunque al volver a 2000x se observan de forma difusa algunas agrupaciones nodulares en la superficie. En el caso de 500x (Figura 68) se identifican variaciones superficiales de la muestra y continuidad de las láminas, pero con menor frecuencia que en E5.

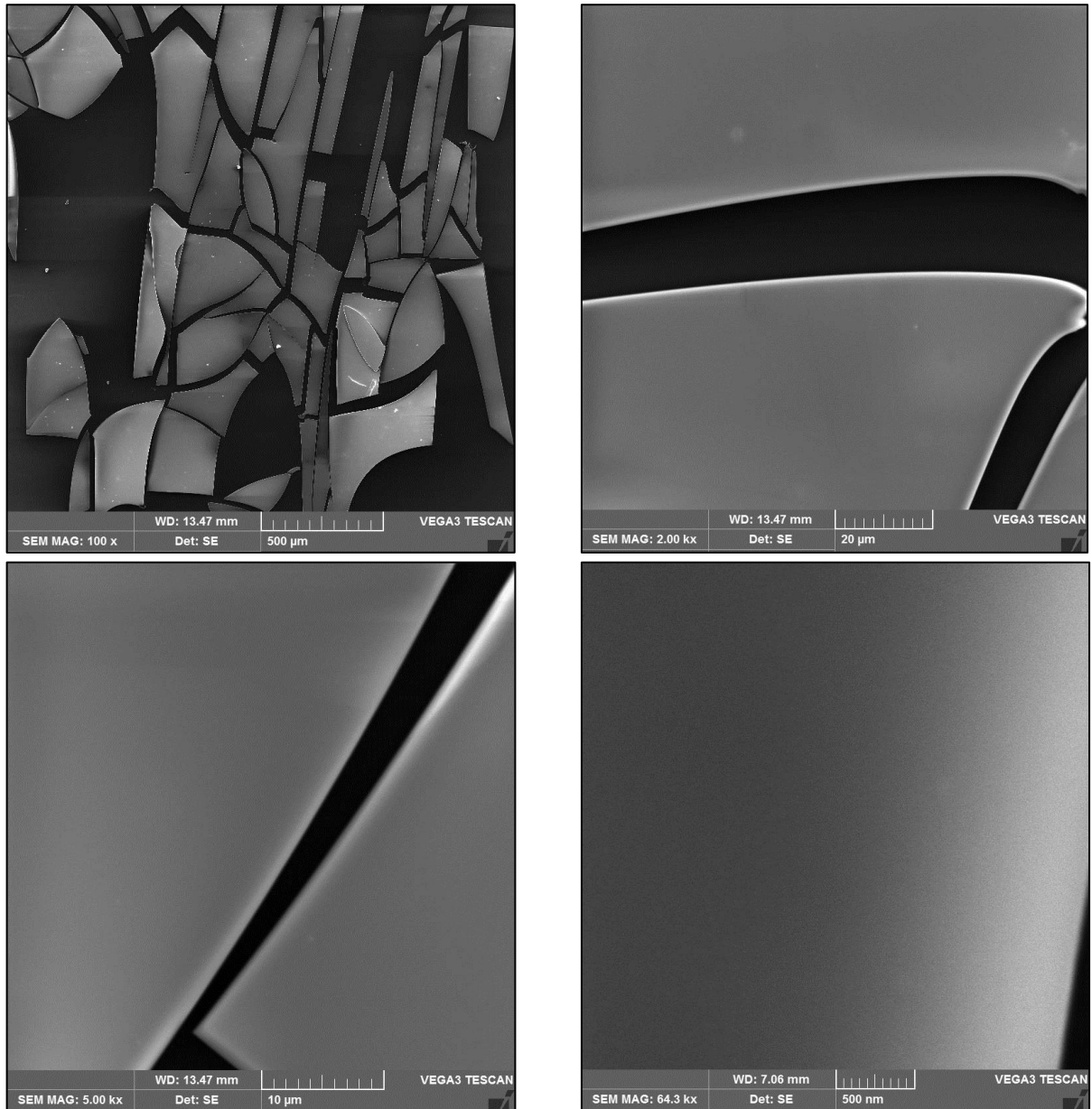


Figura 66: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E6.

Por otro lado, el análisis mediante EDS indica que la muestra tiene una composición química regular en todo el sustrato, no evidenciándose mediante el *backscattering* un cambio en los elementos presentes a través del depósito lo que se observa en la Figura 67, pese a las irregularidades en la superficie de las capas logradas.

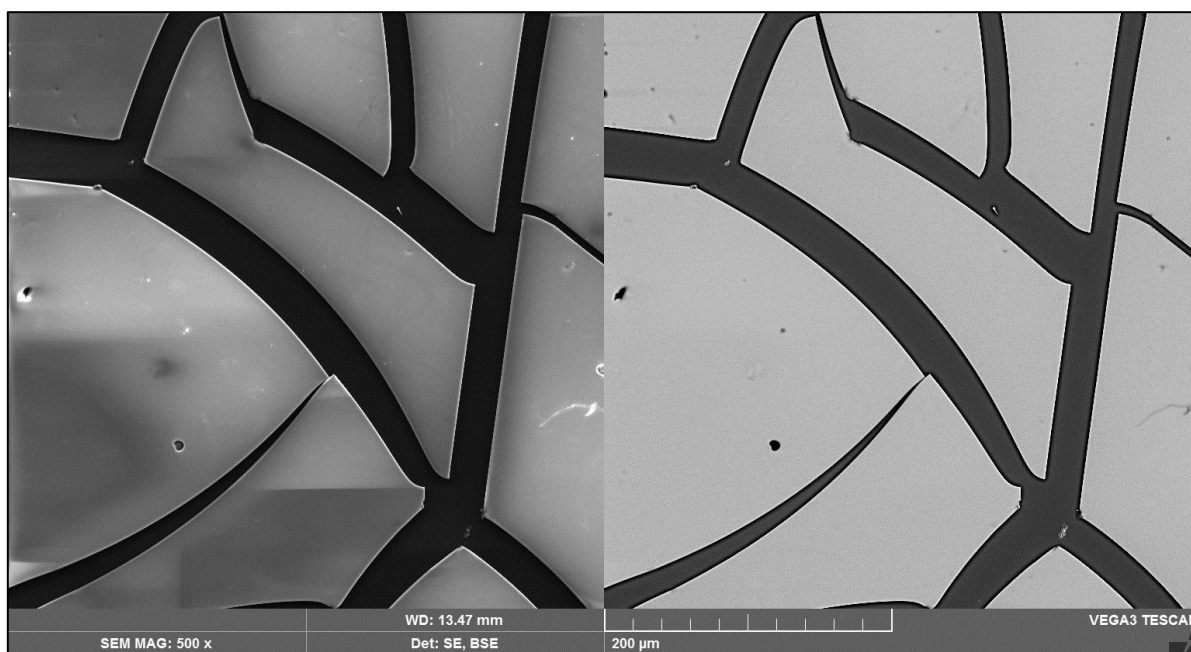


Figura 67: Backscattering EDS, E6.

El análisis de composición química general a 500x se indica en la Tabla 22, destacándose la tendencia de la relación en porcentaje en peso Mo/O de 1:1 sostenida para todas las muestras realizadas con corriente continua; cómo también los altos porcentajes de Silicio e Indio en relación a E5, debido a la mayor superficie de sustrato expuesta por el nivel de adherencia de la muestra.

Tabla 22: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E6.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|------|---|------|------|
| 59.63 | 32.94 | 0.23 | 0 | 3.23 | 3.93 |

Finalmente la caracterización vía 3 puntos por EDS a 5000x se realiza conforme a la disposición presentada del muestreo en la Figura 68, obtenidos de los peaks promedio mostrados en la Figura 69. La Tabla 23 resume los valores obtenidos y valores promedio, dónde se indica la presencia de nitrógeno en la muestra no registrado en el análisis general, probablemente por un mayor porcentaje de Silicio e Indio debido al apantallamiento, cuyos valores tomados de forma local no son reflejados. En general los contenidos de Mo, Oxígeno y Renio tienden a permanecer constante en el sector estudiado, como en el muestro puntual.

Tabla 23: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E6.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|------|------|----|----|
| 123 | 65.53 | 33.44 | 0.44 | 0.59 | 0 | 0 |
| 124 | 65.87 | 33.03 | 0.20 | 0.69 | 0 | 0 |
| 125 | 65.23 | 33.68 | 0.18 | 0.86 | 0 | 0 |
| Promedio | 65.54 | 33.38 | 0.27 | 0.72 | 0 | 0 |

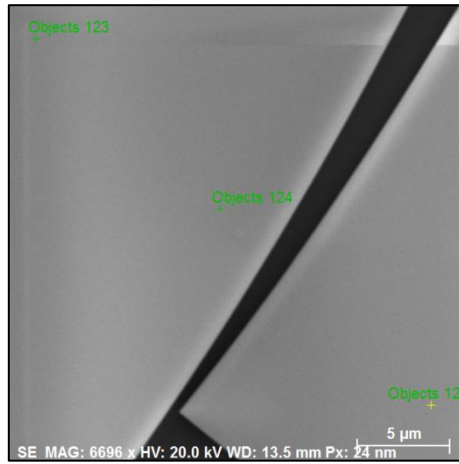


Figura 68: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E6.

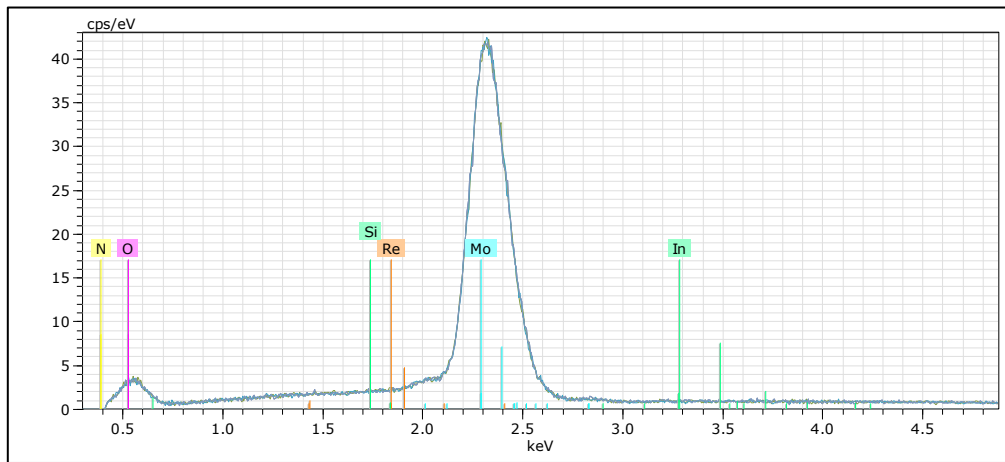


Figura 69: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E6.

Finalmente, y al igual que en todas las muestras realizadas por corriente continua, el material remanente en la muestra no permite realizar ensayos posteriores, debiendo ser caracterizada sólo por SEM y EDS.

4.1.7 Caracterización Muestra E7

El oscurecimiento del sustrato ocurre a los 60[s] el cual se incrementa levemente a través del tiempo. La tensión de celda sigue la misma curva que en el caso de las muestras E2 y E3, es decir sin un crecimiento constante y alternando la tensión a medida que pasa el tiempo. En el caso de la temperatura tampoco se tiene una variación considerable lo que queda plasmado en la Figura 70.

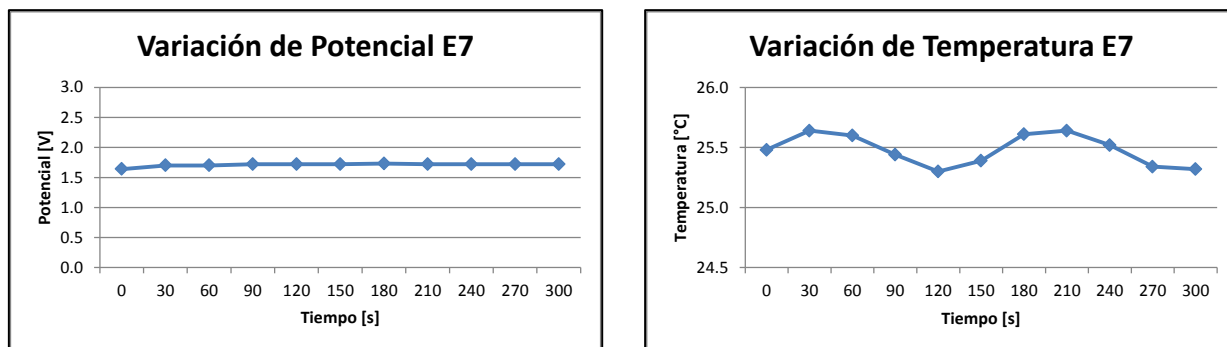


Figura 70: Variación Tensión de celda (izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición E7.

La Tabla 24 indica las variables resultantes del proceso, las que permiten determinar para el proceso un valor de eficiencia de corriente de 11% y el consumo específico de energía (CEE) de 40.1 [kWh/kg].

Tabla 24: Variables resultantes E7.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 1.72[V] |
| Temperatura Promedio | 25.48 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.42481 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.42502 [gr] |
| Masa depositada | 0.00021 [gr] |

La Figura 71 presenta las imágenes de microscopía SEM a distintas magnificaciones. Al ojo desnudo la muestra presenta características similares a los casos análogos de la solución 1 (E2 y E3) manteniendo el nivel de adherencia y alisamiento, como también la regularidad del tamaño de las distintas láminas que componen el depósito. A 100x se observa una diferencia notable en el tamaño de las láminas generadas que en ciertos sectores de la imagen parecieran formar un continuo, a diferencia de las pruebas en corriente continua (E5-E6); pero es a 2000x dónde se observa erupciones similares a las de casos anteriores pero con menor tamaño y frecuencia. De hecho a 5000x estas no parecieran afectar la continuidad de la superficie, sino más bien diferencias de relieve en cada lámina, lo que queda de manifiesto al analizar el borde de las juntas en la imagen de 64,300x con las diferencias de relieve y posibles erupciones.

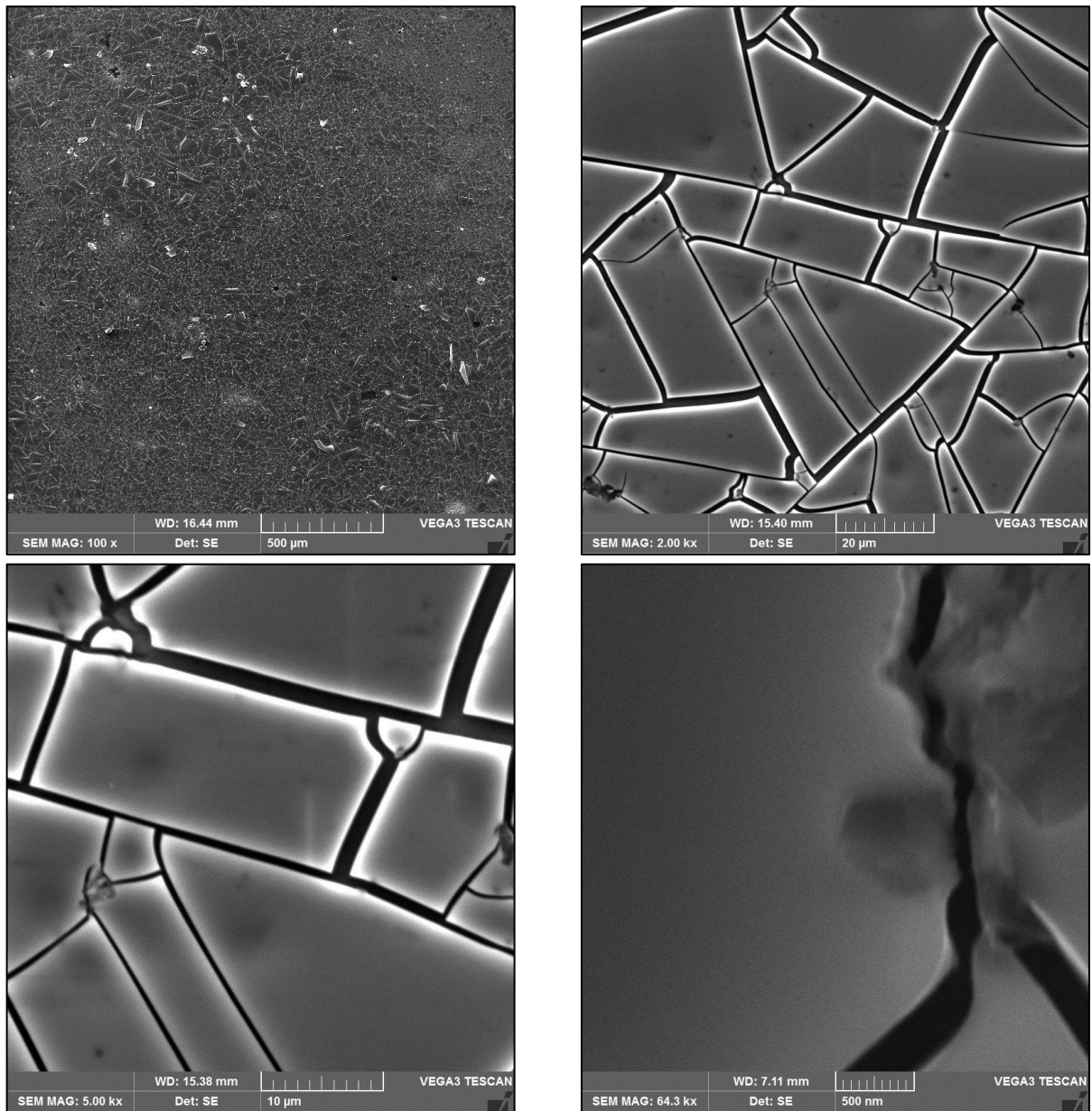


Figura 71: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E7.

El resultado del *Backscattering* realizado a 500x indica que el depósito tiene una composición química regular, como también la existencia de sectores con exposición del sustrato de forma circular indicando probables erupciones ocurridas en el material depositado. La Figura 72 presenta la regularidad química y la Tabla 25 los valores promedio obtenidos para el análisis de composición química general a 500x.

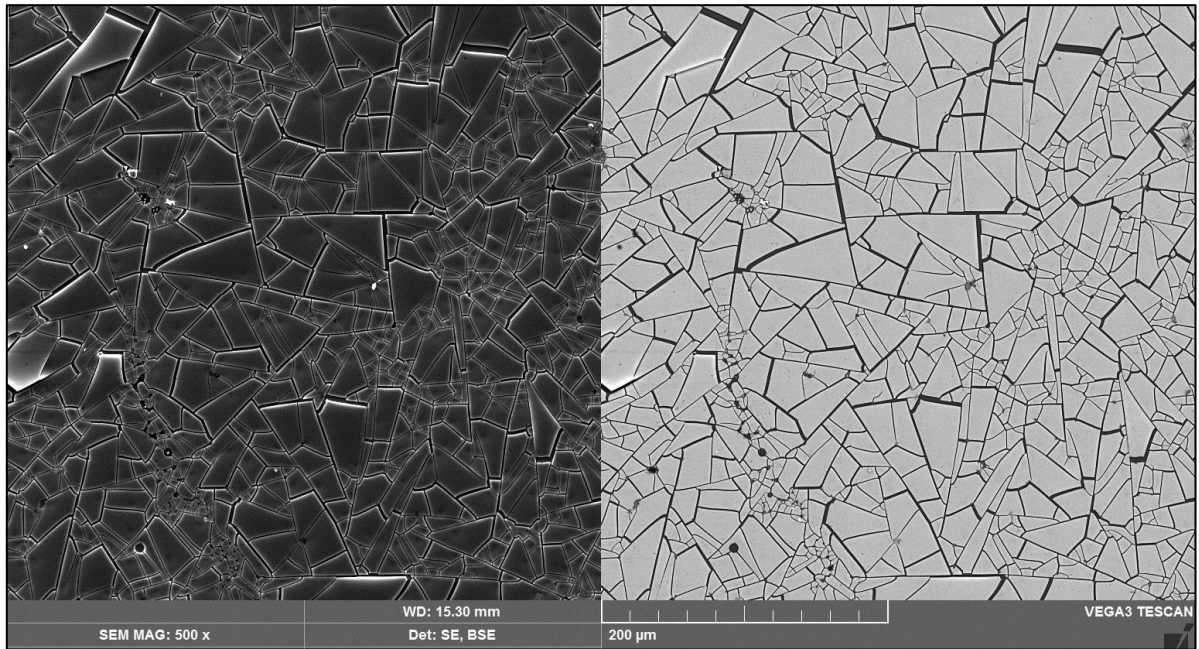


Figura 72: Backscattering EDS, E7.

Tabla 25: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E7.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|------|---|------|-------|
| 41.52 | 34.05 | 0.45 | 0 | 7.51 | 13.61 |

El análisis EDS a 5000x vía 3 puntos se presenta en la Tabla 27 en base a la disposición de muestreo que se indica en la Figura 73. Se destaca un cuarto punto muestreado el cual no se incluye dentro del promedio de los valores observados para la muestra, sino que busca ver la diferencia en los elementos depositados en el sector de protuberancias indicados en la imagen a 64,300x, los que fueron tabulados en la Tabla 26.

Tabla 26: Porcentaje en peso de elementos para punto 121 a 5000x, E7.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|----|---|-------|-------|
| 121 | 11.90 | 47.02 | 0 | 0 | 19.00 | 14.90 |

Los valores promedio de 3 puntos para la superficie mantienen la tendencia en la relación Mo/O de 1:1 obtenido en otras muestras realizadas con corriente pulsante. En el caso del sector analizado de forma independiente (Punto 121) hay una considerable disminución en el contenido de Molibdeno y un aumento en el porcentaje de oxígeno, Silicio e Indio indicando una disminución en el espesor de la capa depositada en la zona.

Tabla 27: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E7.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|------|---|------|-------|
| 118 | 44.57 | 35.08 | 0.42 | 0 | 5.74 | 12.30 |
| 119 | 45.86 | 35.21 | 0.09 | 0 | 5.84 | 13.01 |
| 120 | 44.91 | 34.80 | 0.39 | 0 | 5.90 | 12.14 |
| Promedio | 45.11 | 35.03 | 0.30 | 0 | 5.83 | 12.48 |

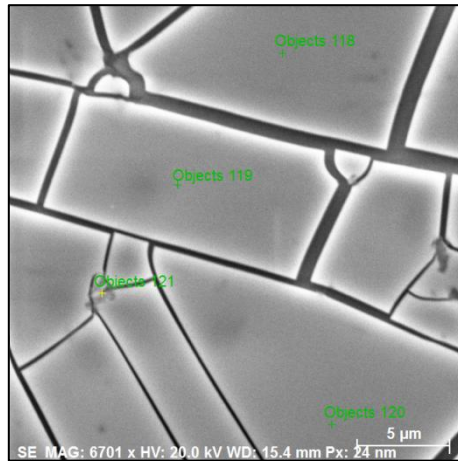


Figura 73: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E7.

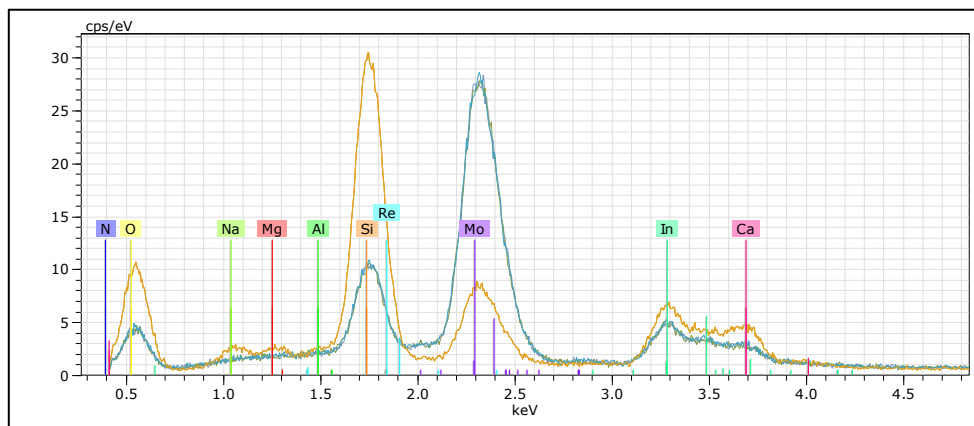


Figura 74: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E7.

El estudio de transmisividad de la muestra para el espectro UV/Vis se muestra en la Figura 75 cuyo valor en relación al aire alcanza el 26.4%, menor al valor alcanzado por las muestras generadas de la solución 1, con valores muy inferiores a longitudes de ondas bajo los 600[nm]. En relación al sustrato puro se alcanza un 34.66% del valor de ITO.

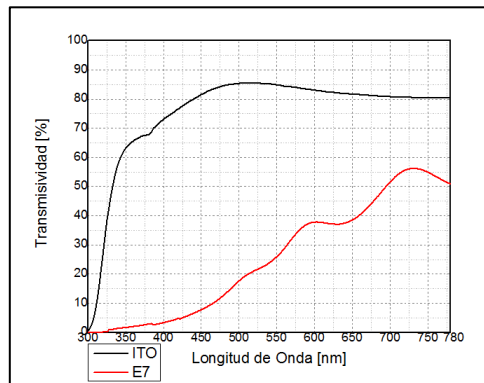


Figura 75: Transmisividad UV/Vis, E7.

Es posible enmarcar los resultados en dos regiones de acuerdo al comportamiento de la curva. Una primera región entre 7800 a 500[nm] con una baja variación en relación al segundo sector de 500 a 300[nm] dónde hay un descenso mayor.

4.1.8 Caracterización Muestra E8

A los 60[s] ocurre el oscurecimiento de la superficie, acrecentándose a medida que transcurre el proceso. La tensión de celda varía en pequeños intervalos sin capacidad de registrar estos movimientos, asociados a la característica de la corriente aplicada (como en los casos anteriores) pero que en rangos de décimas de segundos no representan una movilidad mayor de los valores, siendo su promedio 1.74[V]. En el caso de la temperatura, la variación registrada no es considerable para el proceso global por lo que se considera fija. La Figura 76 presenta estas variaciones y las variables medias del proceso se encuentran en la Tabla 28.

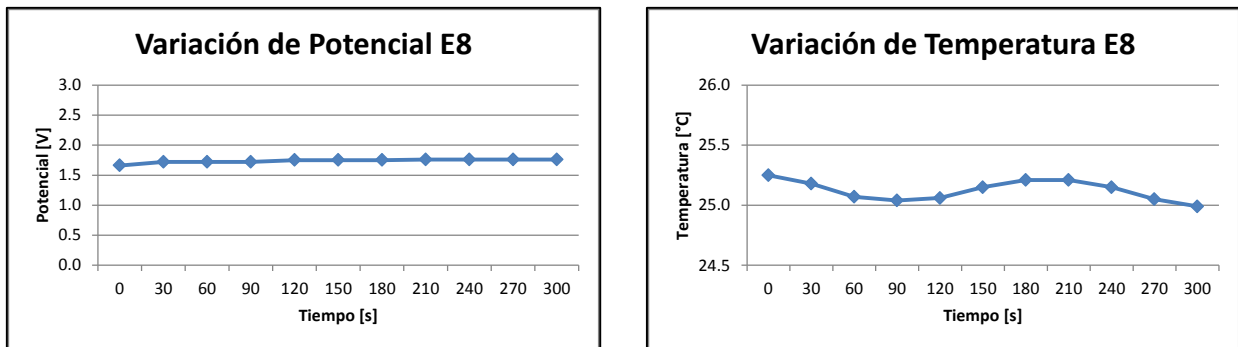


Figura 76: Variación Tensión de celda (izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición E8.

Tabla 28: Variables resultantes E8.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 1.74[V] |
| Temperatura Promedio | 25.12 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.45193 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.45235 [gr] |
| Masa depositada | 0.00042 [gr] |

De lo anterior, los resultados arrojan una eficiencia de corriente catódica de 23% y un consumo específico de energía de 20.4 [kWh/kg] para el proceso.

Las imágenes obtenidas por SEM se encuentran en la Figura 77. Se observa a 100x un mayor tamaño láminas a diferencia del caso E7 siendo posible identificar direcciones de fractura preferenciales del depósito, la cual a 2000x se hace evidente con distancias de separación entre láminas menor a la alcanzada en E7 así como también una mayor adherencia visualizado en el brillo obtenido en los bordes de las láminas.

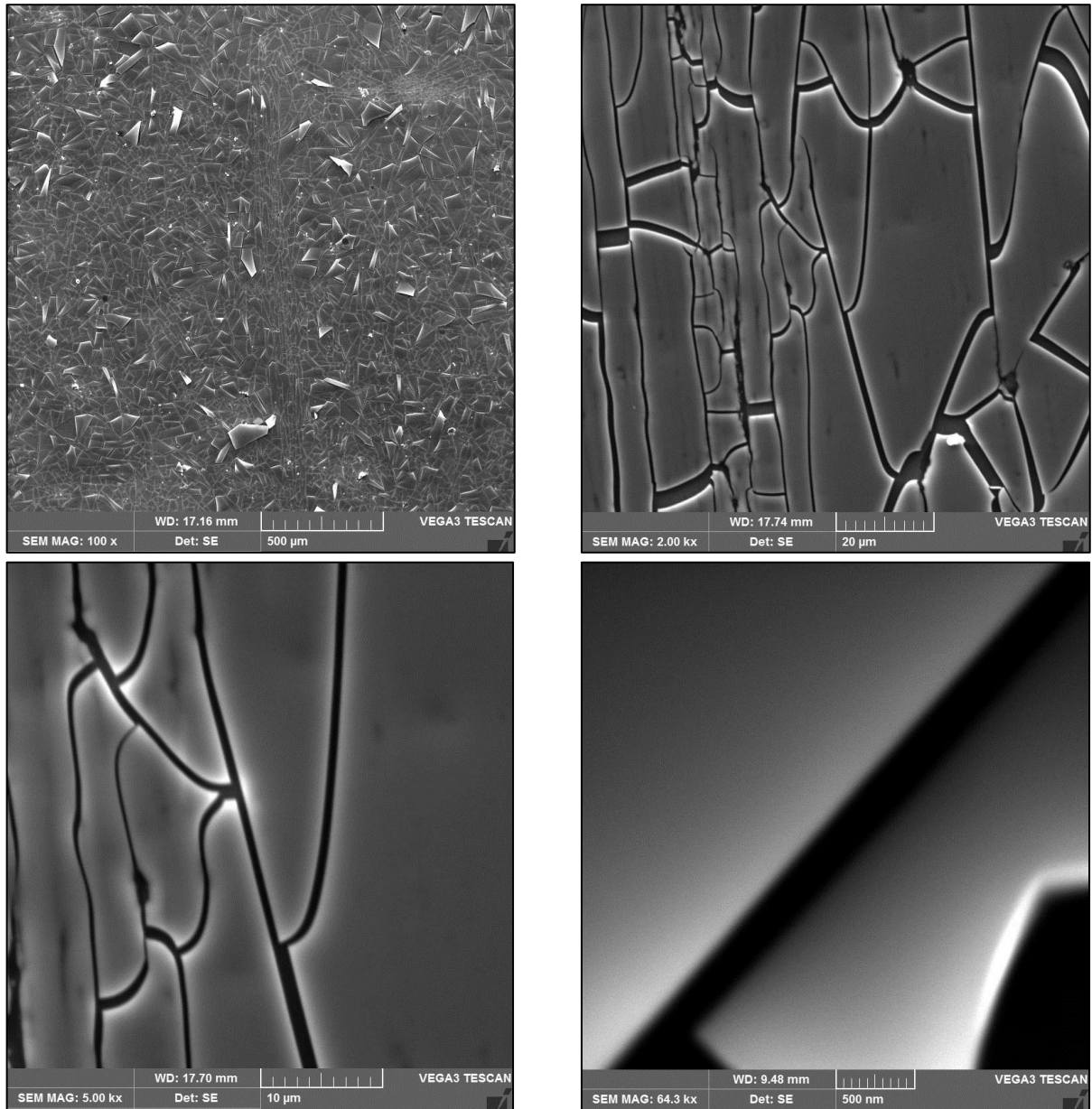


Figura 77: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, E8.

Si bien la superficie es mayoritariamente lisa, cambios de contrastes indicarían relieves locales surgidos en la deposición los que se observan con mayor alcance a 5000x y que a 64,300 no presentaban una magnitud cuantificable, no así a los 10,000x representado en la Figura 78 dónde es posible apreciar erupciones del depósito en sus bordes, al igual que en la muestra E7 pero con un tamaño menor (en el caso de E7 era visible a los 5,000x).

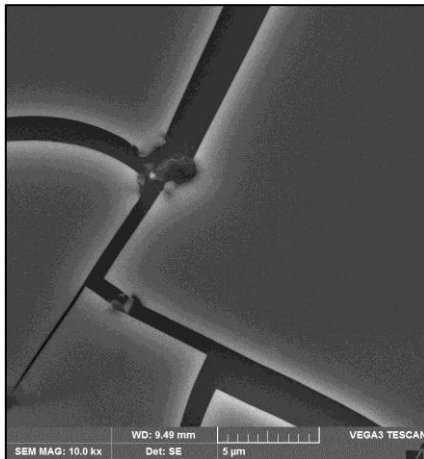


Figura 78: Imagen SEM a 1000x, E8.

El análisis vía EDS para la regularidad en la composición química se realiza también a 500x, presentado en la Figura 79 indicando regularidad en la muestra pero reflejando ciertas regiones nodulares existentes en la superficie distribuidos por sobre toda la muestra.

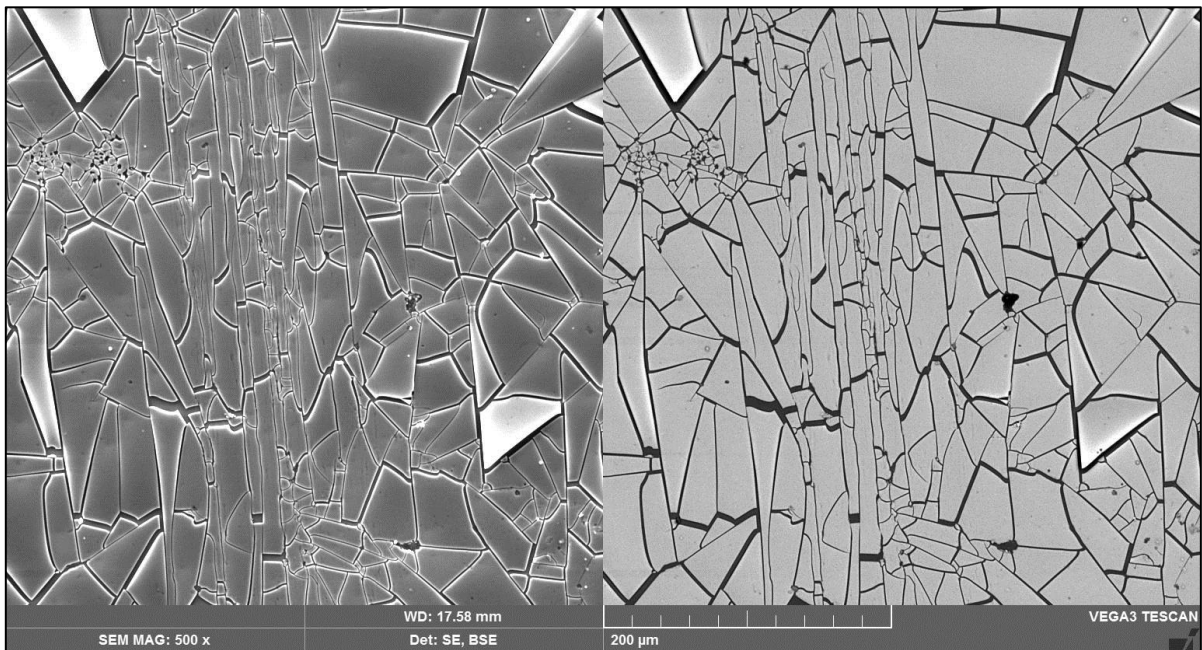


Figura 79: Backscattering EDS, E8.

Tabla 29: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, E8.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|------|---|------|-------|
| 46.95 | 36.12 | 0.36 | 0 | 4.53 | 11.09 |

La Tabla 29 presenta los valores de la composición química general dónde se destaca el aumento del Molibdeno en relación al Oxígeno comparado con las muestras anteriores obtenidas bajo corriente pulsante, lo que podría estar asociado en particular a un aumento en el espesor de la capa depositada (sugere con el aumento de eficiencia de corriente) y con ello menores valores medidos al sustrato (que también contiene Oxígeno) aumentando su porcentaje de

participación. El muestreo a 3 puntos de la superficie a 5000x, se indica en relación a la posición de toma de datos de la Figura 80 da como resultado los valores de la Tabla 30 (en base a los peaks registrados en la Figura 81).

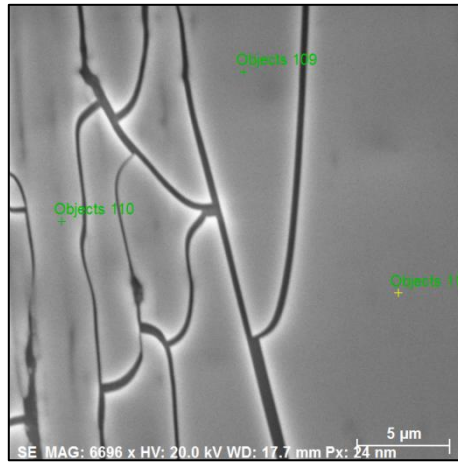


Figura 80: Análisis EDS de 3 puntos a magnificación de 5000X, E8.

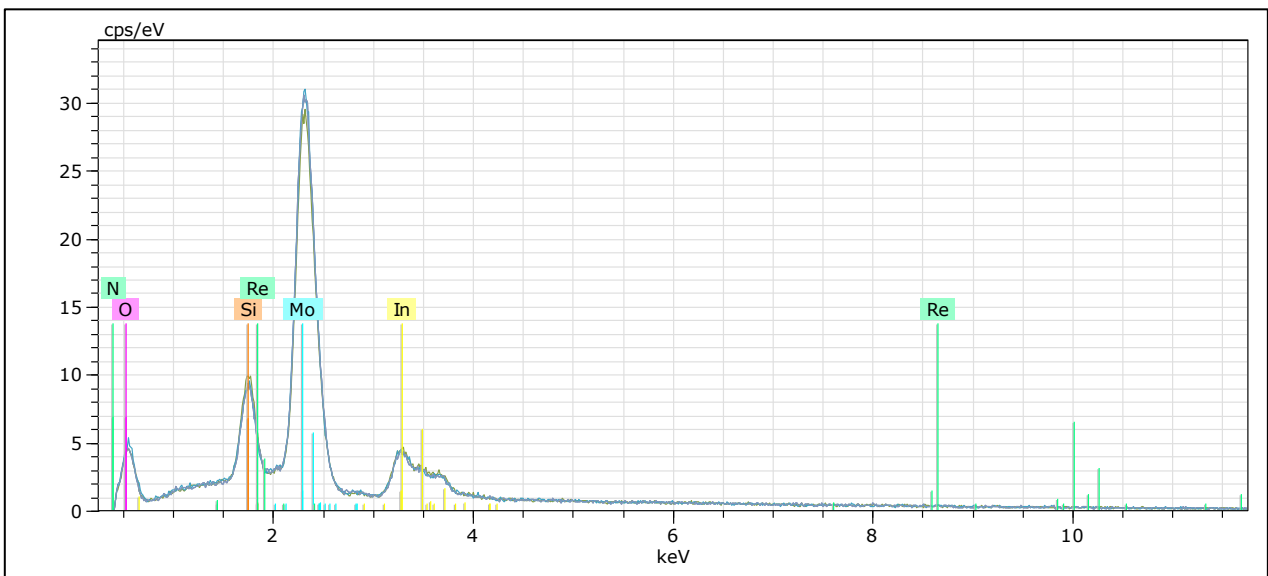


Figura 81: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, E8.

Tabla 30: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 3 puntos a 5000x, E8.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|------|---|------|-------|
| 109 | 46.99 | 37.19 | 0.24 | 0 | 4.73 | 10.84 |
| 110 | 46.16 | 36.02 | 0.22 | 0 | 5.46 | 12.14 |
| 111 | 47.98 | 35.56 | 0.63 | 0 | 4.73 | 11.09 |
| Promedio | 47.04 | 36.26 | 0.36 | 0 | 4.97 | 11.36 |

A fin de establecer una diferencia de elementos en la muestra entre los sectores con orificios encontrados es que se realiza un análisis composicional a 10000x en 2 puntos del depósito para ver su variación. La Figura 82 y la Tabla 31 muestran los puntos de muestreo y valores obtenidos, los que no permiten e un inicio obtener conclusiones respecto a la naturaleza

de estos sectores. Al igual que el análisis realizado para la muestra E7, debido al bajo espesor logrado en este tipo de procesos el sustrato juega un papel importante en la participación porcentual de los elementos por lo que la baja en el Molibdeno no es posible atribuirlo a un patrón químico particular, sino más bien a la característica del sector analizado.

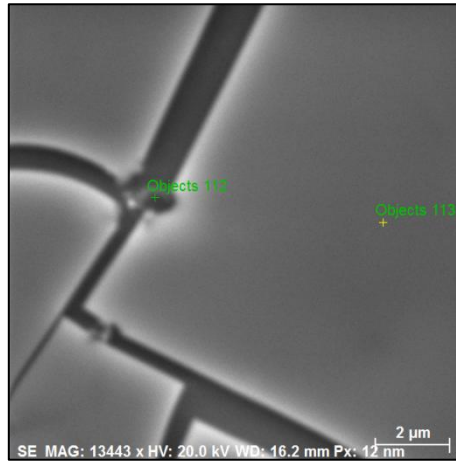


Figura 82: Análisis EDS de 2 puntos a magnificación de 10000X, E8.

Tabla 31: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 2 puntos a 10000x, E8.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|------|---|-------|-------|
| 112 | 10.54 | 23.68 | 0.18 | 0 | 25.81 | 37.78 |
| 113 | 48.15 | 35.61 | 0.27 | 0 | 4.54 | 10.98 |

Los resultados del análisis de transmitancia para el espectro UV y visible se presentan en la Figura 83, cuyo valor global para todo el espectro en relación al aire seco es de 23.98% y de 31.66% en relación a la transmisividad del sustrato puro (ITO).

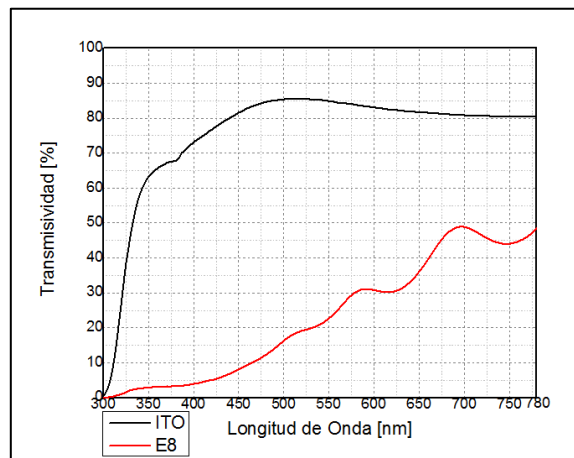


Figura 83: Transmisividad UV/Vis, E8.

4.1.9 Análisis de resultados totales etapa I.

Los resultados comentados en las secciones anteriores permitieron describir las características de las muestras de acuerdo a los ensayos realizados. A fin de poder integrar estos resultados y establecer comparaciones entre los distintos depósitos, es que para el caso de la microscopía SEM se realiza una categorización de las muestras de acuerdo cinco a criterios: grado de adherencia, transparencia, tamaño láminas, distancia separación de láminas, forma de láminas y regularidad superficial. Se escaló en 4 puntos cada ítem, de acuerdo a criterios arbitrarios definidos sobre las principales características observadas.

a. Grado de Adherencia: de acuerdo a la forma en que el depósito esté unido al sustrato es que se establecen 4 categorías para todas las muestras. Los resultados se exponen en la Figura 84 en base a los criterios que se alistan a continuación.

- 0: Nula.

- 1: Muy baja. Se observa un alto porcentaje de sustrato post secado con láminas débilmente adheridas.

- 2: Media. Post secado, el sustrato mantiene adherido los óxidos depositados, siendo muy susceptibles al desprendimiento por manipulación.

- 3: Alta. Las características de la superficie depositada son sustentables en el tiempo, permitiendo realizar la batería de ensayos completa sin quebrantar o variar visiblemente la superficie.

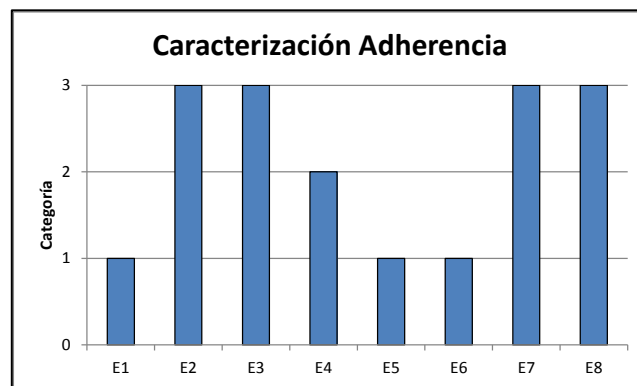


Figura 84: Caracterización de adherencia muestras E.

b. Transparencia: corresponde a la capacidad de la muestra de permitir ver a través de ella con el material depositado, definido en el sentido cualitativo de acuerdo a la siguiente clasificación cuyos resultados se exponen en la Figura 85.

- 0: Totalmente opaco con capas de grosor tal que no permiten ver a través de la muestra.

- 1: Translucido con tonalidad oscura, siendo posible ver objetos sólo en un campo cercano.

- 2: Translucido con tonalidad oscura, siendo posible ver objetos tanto en campo cercano como lejano.

- 3: Muestra muy translúcida con baja opacidad, siendo una polarización del vidrio sin pérdida visible de propiedades ópticas.

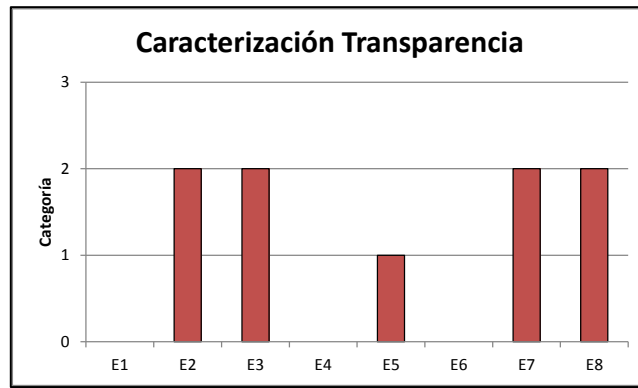


Figura 85: Caracterización de transparencia muestras E.

c. Tamaño de lámina: Las “láminas” corresponden a las porciones de depósito que permanecen unidas entre fracturas y que son los componentes esenciales para medir la continuidad del depósito.

- 0: No es posible encontrar un tamaño promedio.
- 1: Láminas con tamaños mayores a 500 [μm].
- 2: Láminas con tamaños entre 500 [μm] y 100[μm]
- 3: Láminas con tamaños bajo 100[μm]

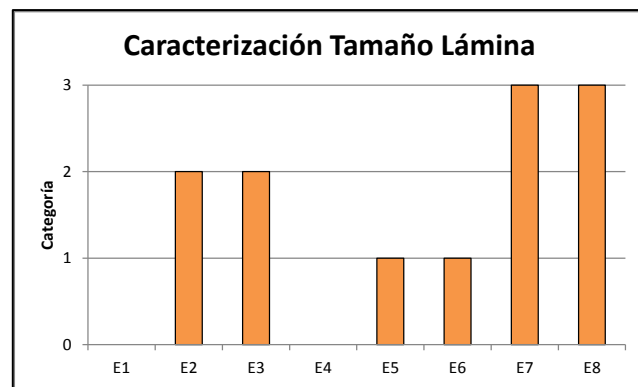


Figura 86: Caracterización de tamaño lámina muestras E.

d. Distancia entre láminas: Corresponde a la distancia lineal entre las distintas láminas de una muestra reflejando la separación producto de las fracturas; sin considerar aquellos sectores que fueron desprendidos de forma evidente por manipulación o secado.

- 0: Alta separación visible al ojo desnudo, sin poder indicar una distancia promedio.
- 1: Es posible identificar una medida de la distancia de separación vía SEM, sin determinar si se establece una regularidad.
- 2: Separación baja observándose una regularidad en la distribución. Las distancias son medibles con SEM a escala de [μm].
- 3: Muy bajo. Separación a escala de [nm], medible con SEM con distribución regular en la muestra.

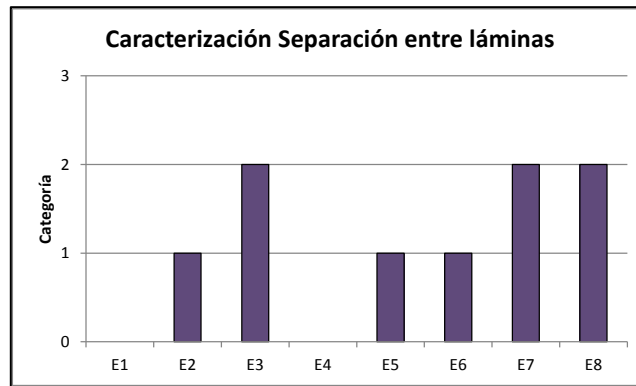


Figura 87: Caracterización de separación entre láminas muestras E.

e. Forma láminas: corresponde a la forma de las láminas que componen la muestra asociando la calidad de los bordes y existencia de direcciones preferenciales de fractura.

- 0: Formas poco regulares con nula homogeneidad en la muestra.
- 1: Regularidad baja con ubicaciones espacialmente preferenciales.
- 2: Láminas con bordes regulares y homogéneas.
- 3: Es posible identificar un patrón en la dirección de fractura, con láminas homogéneas.

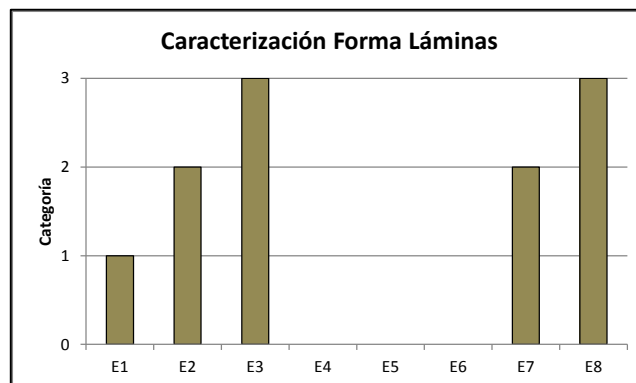


Figura 88: Caracterización Forma de láminas muestras E.

f. Regularidad Superficial: Corresponde a la calidad superficial de las láminas que componen la muestra de acuerdo a la regularidad en la morfología.

- 0: Nula regularidad superficial. Depósitos con exceso de imperfecciones sin presentar gran área lisa expuesta.
- 1: Baja regularidad. Existencia de orificios y protuberancias en la superficie.
- 2: Regularidad media. Ocurrencia de orificios y protuberancias de forma local.
- 3: Alta. Al interior de las láminas la superficie es homogénea y lisa.

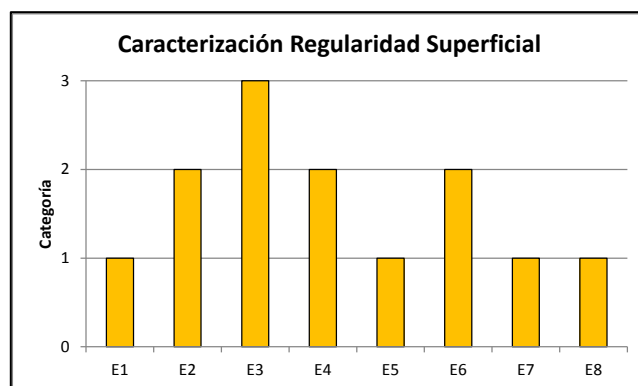


Figura 89: Caracterización por regularidad superficial muestras E.

El análisis del efecto en la morfología de las variables estudiadas se realiza con los resultados promedio de acuerdo al puntaje asignado en cada una de las categorías. Debido a que la clasificación fue generada en sentido ascendente para cada una de las características evaluadas, se entenderá el puntaje promedio en el sentido ascendente de menor a mejor condición de la muestra. De esta forma, se agrupan los resultados de acuerdo a las variables estudiadas observando el efecto de ellas en la morfología final de la muestra. La Figura 90 presenta los resultados promedios identificando el tipo de solución utilizado como electrolito.

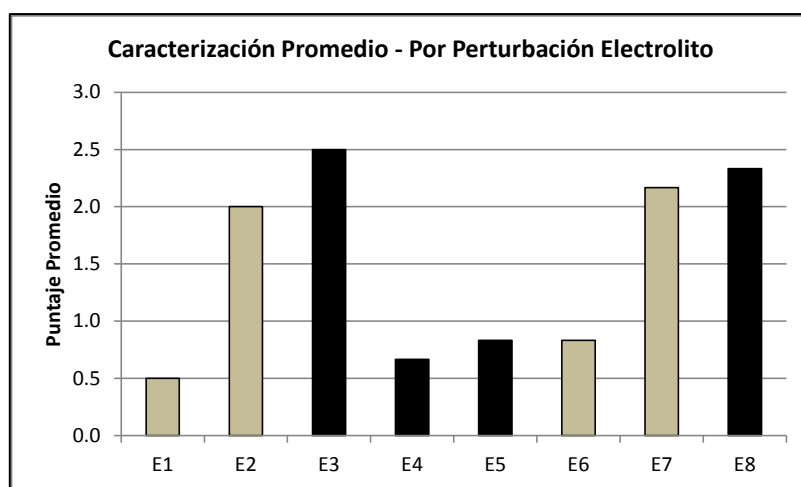


Figura 90: Caracterización promedio muestras E de acuerdo a perturbación del electrolito. En gris sin perturbación de la solución y en negro para perturbación por ultrasonido.

De acuerdo a los resultados generales no existe claridad sobre la superioridad en las características por efecto del ultrasonido. En particular, al analizar por categoría se observa que las muestras con ultrasonido tienen una adherencia mayor, reflejado en los resultados de E4 comparables con E1 (sólo difiere la perturbación del electrolito) para la Figura 84, asociado un mayor rendimiento en el control por transferencia masa que permitiría a los iones acercarse a la zona de deposición y con esto posibilitando que el control por transferencia de carga realice la deposición sin utilizar demasiada energía en el transporte, como sucedería en el caso dónde no existe perturbación de la solución. Además la frecuencia constante y la forma del barrido que realiza generan turbulencias menores en el fluido y con ello un proceso de deposición más eficiente.

Por otro lado, para el caso del tipo de corriente aplicada hay una clara tendencia a obtener mejores resultados al aplicar corriente pulsante, lo que se refleja en la Figura 91, dónde todas las muestras realizadas con corriente pulsante llegan a un puntaje promedio sobre 2.0, casi el doble alcanzado por las muestras con corriente continua. Sólo la regularidad de la superficie disminuiría el valor alcanzado para las muestras E7 y E8, pero en los otros casos se observa de forma clara la superioridad de estos depósitos, lo que permite posicionar esta variable como una de las más influyentes sobre las características finales. De hecho, las condiciones de adherencia logradas permiten realizar los análisis posteriores de estas muestras, no siendo posible en el caso de las realizadas por corriente continua.

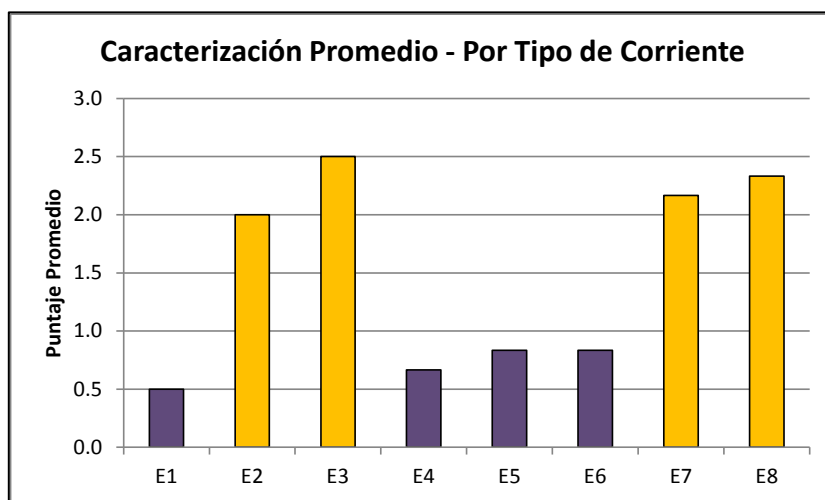


Figura 91: Caracterización promedio muestras E de acuerdo a tipo de corriente utilizada. En morado para el caso de corriente continua y en amarillo para el caso de corriente pulsante.

La Figura 92 presenta los resultados discriminando por tipo de solución usada como electrolito. A diferencia de la variable tipo de corriente, el tipo de solución no indica de forma tajante una variación entre las muestras obtenidas, pese a que se evidencia una mejor condición en las muestras para el caso de la solución que contiene Molibdeno y Renio (solución 2) en corriente continua. En el análisis particular de las características, la solución 2 presenta tamaños de láminas y distancias de separación menores al caso de la solución 1, pero es en la adherencia al sustrato dónde se observan valores mayores para el caso de la solución con sólo Molibdeno (solución 1). Sin embargo, la mayor variación ocurre al caracterizar la regularidad superficial de las láminas que componen el depósito siendo en el caso de la Solución 2 muy inferior a la Solución 1. Esta marcada diferencia tendría su explicación en el efecto del Renio sobre la electro catálisis de la reacción de evolución de Hidrógeno, aumentando la interferencia en el proceso y por consecuente generando burbujas sobre la superficie depositada las cuales al comenzar a destruirse generarían los orificios observados principalmente en las muestras E5 y E6 (Figura 62 y Figura 67). Para el caso de las muestras E7 y E8 la baja regularidad es observable a magnificaciones mayores indicando una mayor cantidad de sectores irregulares entre los bordes de láminas que en la superficie debido al menor tamaño de las láminas (mayor probabilidad de ocurrencia en estos tramos), afectando la continuidad de las láminas generadas.

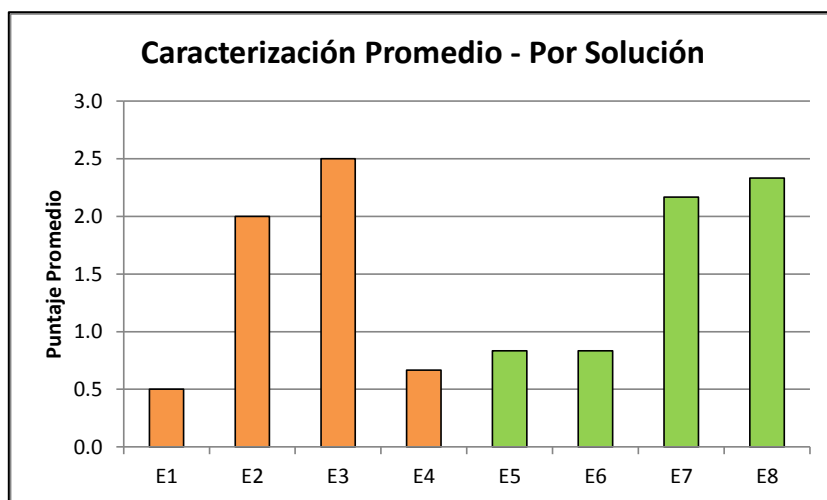


Figura 92: Caracterización promedio muestras E de acuerdo a tipo de solución usada como electrolito. En naranja (izquierda) para el caso de la Solución 1 y en verde (derecha) para el caso de la Solución 2.

Relacionando los resultados morfológicos de las muestras (SEM) con las variables del proceso presentados en la Figura 93, se tiene que en los casos dónde se utiliza corriente continua hay una mayor eficiencia de corriente catódica y un menor consumo específico de energía, obteniéndose muestras de menor calidad en base a la categorización antes señalada. En particular, la mayor masa depositada y valores crecientes de tensión de celda reflejarían esta condición. Por otro lado, las muestras obtenidas con corriente pulsante presentan una menor eficiencia de corriente y un mayor consumo de energía específico, logrando valores hasta 4 veces a las obtenidas por corriente continua, lo que al igual que en el caso anterior corresponde a un reflejo de la masa y tensión de celda menores.

Se suma a lo anterior que la principal diferencia global corresponde a la eficiencia de corriente que alcanzan las muestras al diferir sólo en el electrolito utilizado ya que se tiene una eficiencia menor al incorporar el Renio. Por ejemplo, la muestra E2 es comparable con E7, alcanzando valores de eficiencia de 16% y 11% respectivamente. También se observa esto en la muestra E1 versus E6 dónde se logra un 86% y 65%. Estos resultados sustentarían el efecto del Renio sobre el proceso total, que disminuiría la eficiencia a favor de la evolución de Hidrógeno.

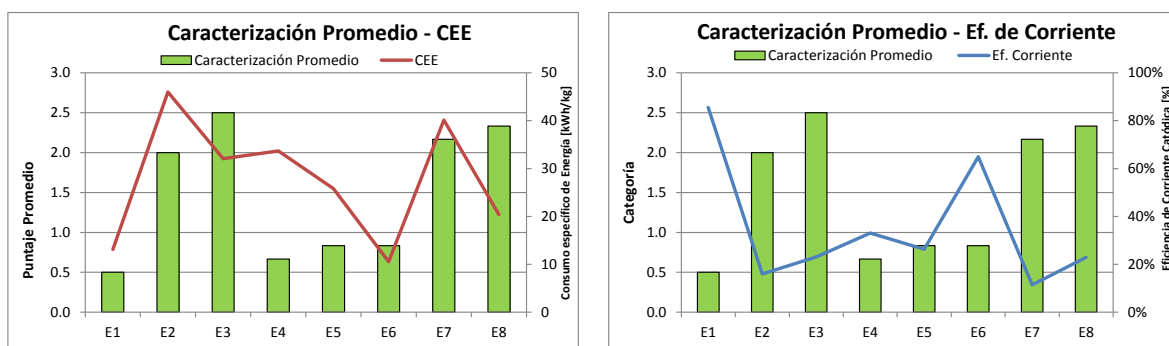


Figura 93: Caracterización promedio de muestras E y relación con consumo específico de energía (izquierda) y eficiencia de corriente (derecha).

Al analizar el efecto de la aplicación de ultrasonido en conjunto a la aplicación de las muestras con corriente continua, existe una menor eficiencia de corriente y mayor consumo específico de energía debido a que en el proceso la densidad y constancia de la corriente aplicada obligan a que el control por transferencia de carga domine la difusión de iones en la región posterior a la capa de difusión siendo perturbados por el barrido ultrasónico. En el caso de la corriente pulsante ocurre lo contrario debido a que la polarización de los electrodos condiciona que el control por transferencia de masa tenga una mayor influencia permitiendo que la perturbación de la solución aumente la eficiencia del sistema incrementando su rendimiento y disminuyendo el consumo específico de energía.

Para el caso de la integración de los resultados obtenidos por análisis vía EDS, la Figura 94 presenta los valores porcentuales en peso de los elementos encontrados. En particular se observa una gran diferencia entre los valores de Molibdeno de las muestras realizadas con corriente directa (E1, E4, E5 y E6) en relación a las obtenidas con corriente pulsante, donde en el último caso se alcanzan valores cercanos al 45% versus un 65%. Esto se explicaría por el efecto pantalla que produce el sustrato, ya que debido al espesor de la capa depositada la medición alcanza a registrar valores de Silicio e Indio (sustrato) y los incorpora en la composición elemental, que al ser porcentual disminuye la participación del Molibdeno.

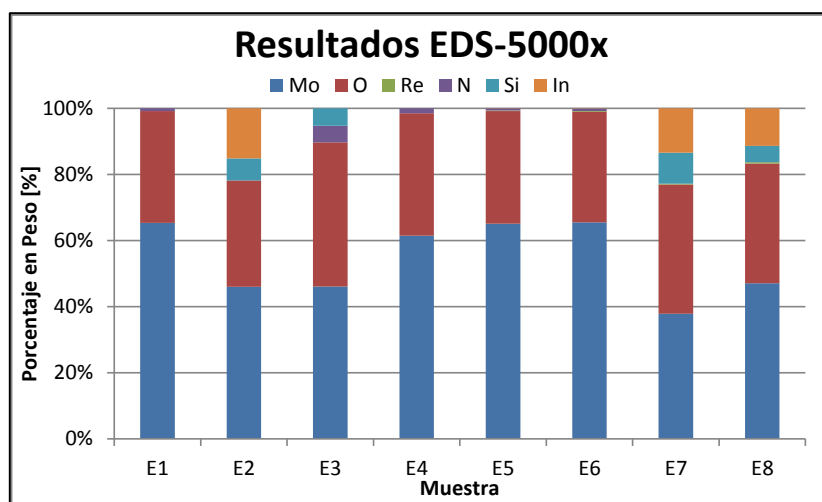


Figura 94: Resultados EDS obtenidos como promedio de 3 puntos a magnificación de 5000x.

Al realizar análisis por elemento, principalmente Molibdeno y Renio (especies de interés a depositar) se tiene que los bajos porcentajes de Renio estarían en relación a la concentración bajo la cual se preparó la solución 2. La Figura 95 presenta los datos recogidos, indicando que en el caso de las soluciones con Molibdeno y Renio, al aplicar corriente pulsante hay una tendencia del Renio de seguir los porcentajes depositados del Molibdeno. Esto reflejaría el efecto de la polarización de los electrodos, ya que la aplicación de corriente anódica además de buscar un desprendimiento de las capas superficiales del electrodo de trabajo (últimas capas depositadas) y con ello refinar la superficie, busca además acercar hacia el sustrato el ión perrenato, cuya electronegatividad lo repele al funcionar como cátodo.

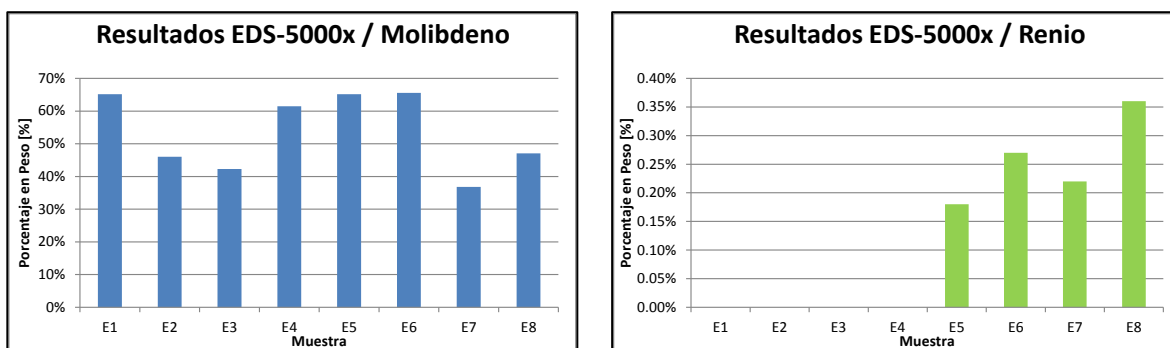


Figura 95: Resultados EDS por elemento. A la izquierda Molibdeno y a la derecha Renio

Finalmente, los resultados conjuntos de las muestras analizadas mediante ensayo UV/Vis se presentan en la Figura 96, donde se observa diferencias en el comportamiento de los depósitos a longitudes de onda menores a 700[nm]. Sobre este valor resulta difuso indicar la predominancia de una muestra en particular existiendo variaciones sinusoidales debidas eventualmente a las estructuras que componen la muestra; pero bajo los 700[nm] se observan dos grupos compuestas por las muestras E2-E3 y otra por E7-E8, indicando distintas transmitancias de acuerdo al efecto Renio.

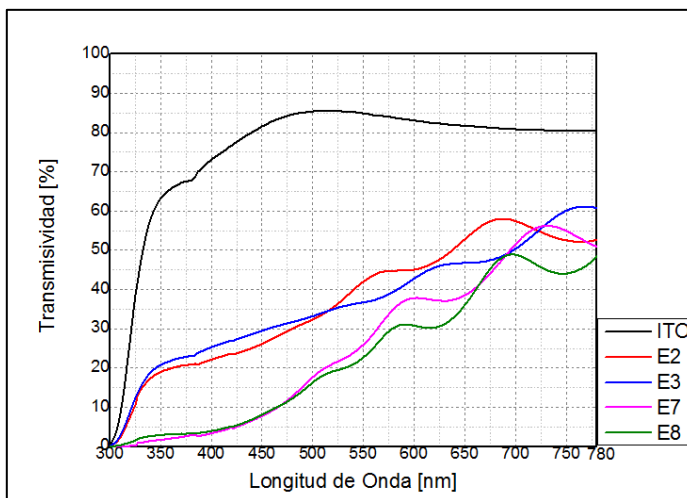


Figura 96: Resultados UV/Vis para muestras E en relación al ITO.

Los resultados son cuantificados en la Tabla 32, donde se indica una clara disminución del 60% de la transmisividad de las muestras que contienen Renio probablemente por la baja regularidad de la superficie obtenida, discutido anteriormente. En el caso de las muestras obtenidas sin ultrasonido hay mayores valores de transmisividad entre los 700 y 500 [nm] posteriormente invirtiendo los resultados en cada grupo de muestras. Bajo los 500[nm] la mayor variación se da para aquellas muestras obtenidas por la solución 1 (sólo Molibdeno) ya que en el caso de la solución 2 (Molibdeno y Renio) las curvas se presentan un comportamiento común para E7 y E8.

Tabla 32: Valores de transmisividad muestras E.

| Muestra | Transmitancia [%] | |
|---------|-----------------------|-----------------|
| | Relación al Aire Seco | Relación al ITO |
| ITO | 75.75 | - |
| E2 | 37.71 | 49.78 |
| E3 | 37.64 | 49.70 |
| E7 | 26.40 | 34.86 |
| E8 | 23.98 | 31.66 |

En relación a los resultados obtenidos es que las siguientes etapas se encuentran orientadas a validar el efecto del Renio (y la evolución de Hidrógeno) en la morfología de los depósitos. En particular, al tener superficie más lisa las muestras con Renio serían superiores al caso donde sólo se deposita Molibdeno, de acuerdo a la caracterización realizada en esta sección ya que presentan un menor consumo específico de energía favoreciendo su potencial obtención a escala industrial.

4.2. RESULTADOS ETAPA II.

El estudio electroquímico exploratorio se realizó en base al procedimiento descrito en la sección 3.3, a través de un barrido de potencial a diferentes velocidades y conducente a la obtención de las curvas del proceso de obtención de muestras para la solución 1 y 2, a fin de confirmar el efecto del Renio en la calidad morfológica de los depósitos. En este sentido el objetivo de este análisis no es obtener las distintas reacciones que ocurren a medida que se aplica el potencial, sino más bien identificar de qué forma la reacción de evolución de Hidrógeno interfiere en la deposición de las especies por el efecto electrocatalítico del Renio descrito en la sección 2.4.1. La Figura 97 presenta las curvas obtenidas para la solución 1 y las curvas obtenidas se encuentran en el Anexo 3.

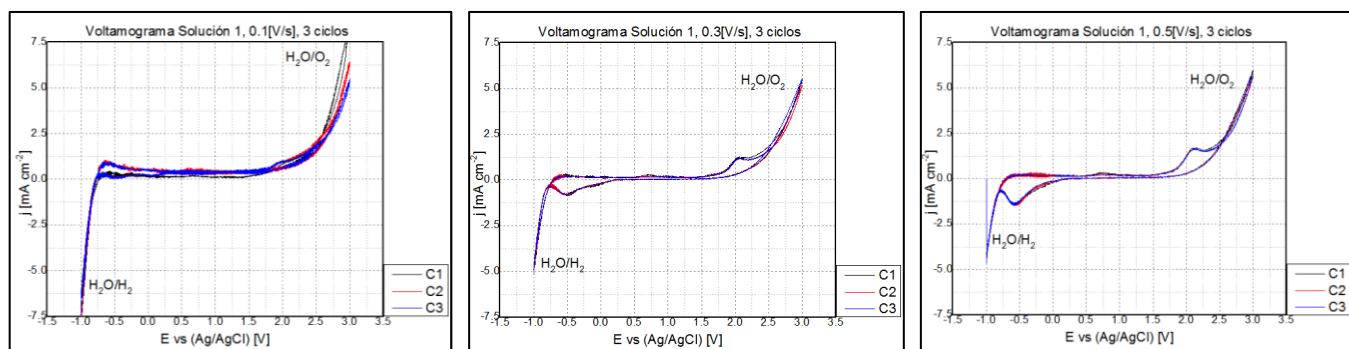


Figura 97: Voltamograma Solución 1 a distintas velocidades de barrido para 3 ciclos.

En general se observa un oscurecimiento del sustrato y posterior burbujeo de la superficie, indicando que la deposición de los óxidos de Molibdeno es anterior a la reacción de evolución de Hidrógeno, lo que justificaría la baja irregularidad de los depósitos.

En particular, los resultados obtenidos a velocidades de $100 \text{ [mV s}^{-1}]$ no permiten identificar las reacciones que ocurren en el electrodo debido al traslape entre los datos indicados. A $300 \text{ [mV s}^{-1}]$ ya es posible identificar la formación de especies a los -0.5 [V] no visible en el caso anterior, como también el comportamiento regular de la curva posterior a la reacción de oxígeno (-1.75 [V] aproximadamente), indicando que la deposición se realiza a potenciales catódicos. Finalmente, a un barrido de $500 \text{ [mV s}^{-1}]$ existe un menor sesgo en los resultados, indicando a -0.5 [V] la formación de especies reflejado en un leve oscurecimiento del sustrato y una baja densidad de corriente obtenida. A potenciales más bajos comienza el burbujeo del electrodo de trabajo indicando la evolución de Hidrógeno. En la región anódica se observa a 0.5 [V] una pequeña reacción probablemente de disolución de especies en las capas superficiales, acrecentándose entre los 1.5 [V] y 2.5 [V] con un fuerte burbujeo producto de la reacción de oxígeno, con la consecuente eliminación de material depositado en el sustrato. La Figura 98 presenta el comportamiento para un ciclo a $500 \text{ [mV s}^{-1}]$, siendo esta curva considerada representable para el proceso.

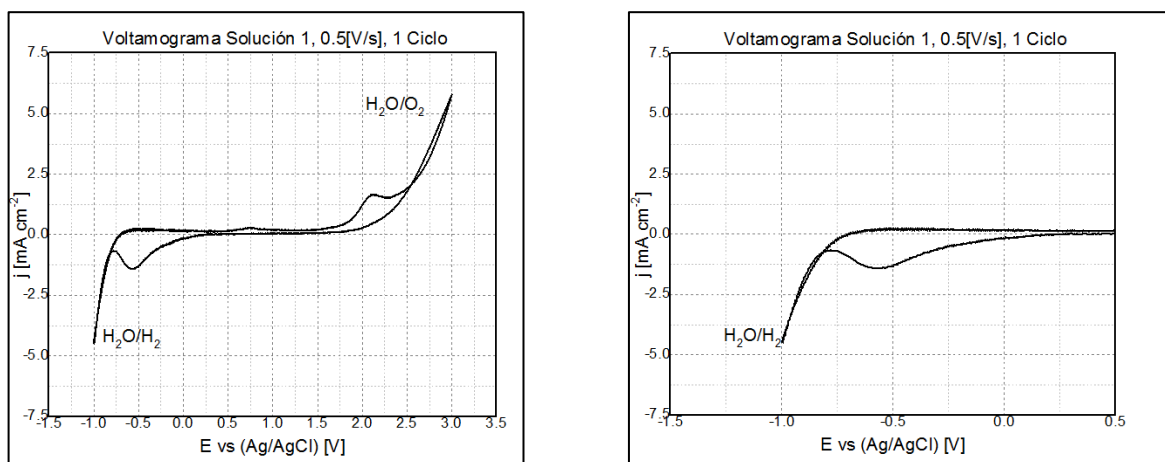


Figura 98: Voltamograma Solución 1 a 500[mV/s], 1 ciclo.
A la izquierda en el rango total de estudio y a la derecha en el rango bajo 0.5[V].

Los resultados del estudio para la solución 2 son presentados en la Figura 99. El barrido de los distintos ciclos a $100[\text{mV s}^{-1}]$ revela un comportamiento similar al caso de la solución 1, sin permitir evidenciar claramente un comportamiento específico de las reacciones involucradas. A $300[\text{mV s}^{-1}]$ comienza a ser posible identificar la zona de reacción en la región catódica cercana a los $-0.5[\text{V}]$, con una intensidad de corriente mayor al obtenido en la solución 1 observándose en el sustrato el oscurecimiento y en lapsus menor de tiempo al caso anterior, el burbujeo del Hidrógeno.

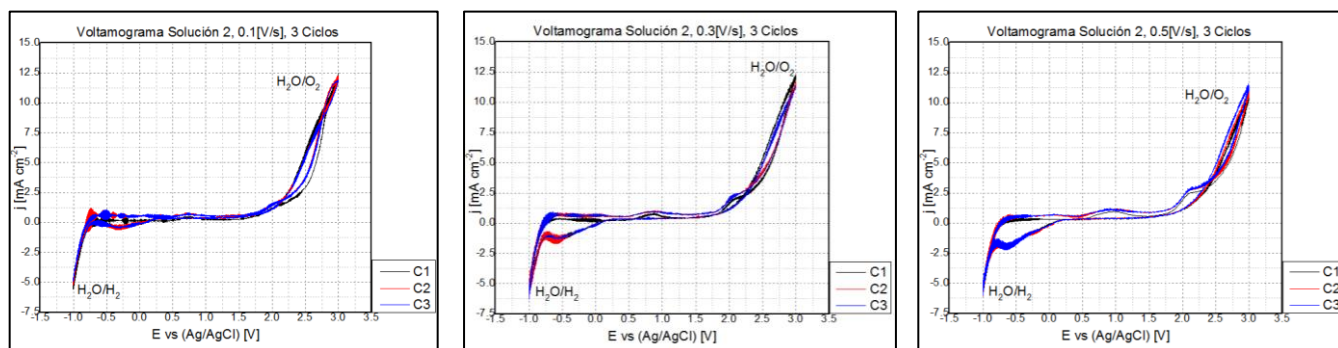


Figura 99: Voltamograma Solución 2 a distintas velocidades de barrido para 3 ciclos.

A $500[\text{mV s}^{-1}]$ ya existe una menor dispersión en las etapas existentes en el proceso. Se tiene una mayor densidad de corriente catódica en todo el rango de potencial aplicado, como también una densidad de corriente en las zonas de deposición mucho mayor al caso de la solución 1, lo que se presenta en las curvas de la Figura 100.

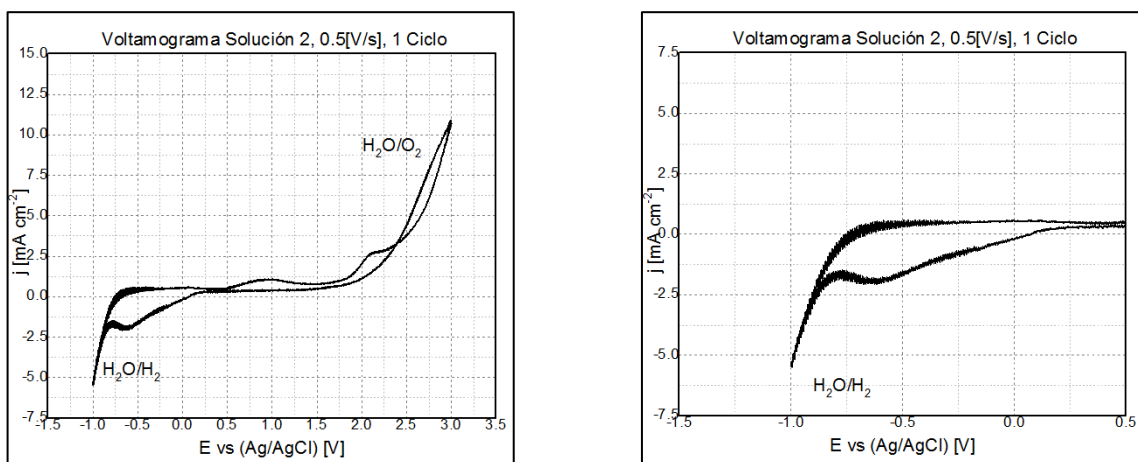


Figura 100: Voltamograma Solución 2 a 500[mV/s], 1 ciclo.
A la izquierda en el rango total de estudio y a la derecha en el rango bajo 0.5[V].

De esta forma, la solución 2 contribuye a la formación de las especies aumentando la densidad de corriente y contribuyendo a acelerar la reacción de Hidrógeno en un rango mínimo pro esperable para la concentración de Renio presente. En particular, para el caso de la reacción a $-0.5[V]$, la corriente obtenida es mayor que en el caso de la solución 1, sostenida hasta la reacción de evolución de Hidrógeno permitiendo inferir que existe deposición paralelo al burbujeo, congruente con la observación al ojo desnudo del proceso en relación a la coloración del sustrato. La Figura 101 establece la comparación entre ambas soluciones, graficando lo discutido anteriormente.

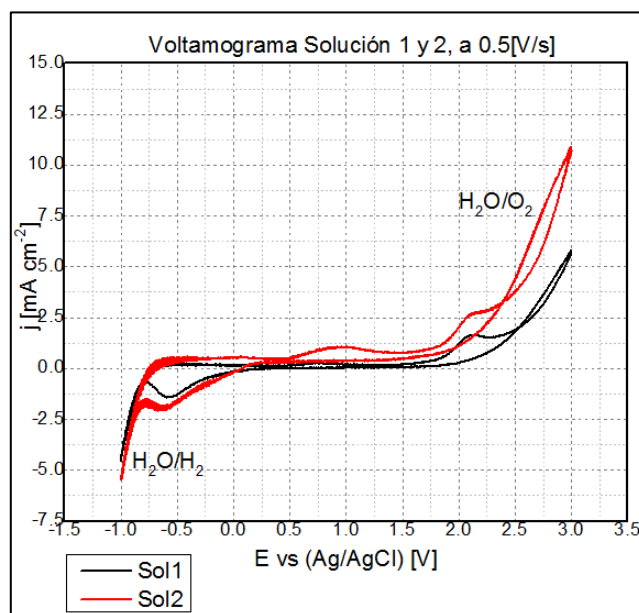


Figura 101: Voltamograma Solución 1 y 2 a 500[mV/s].

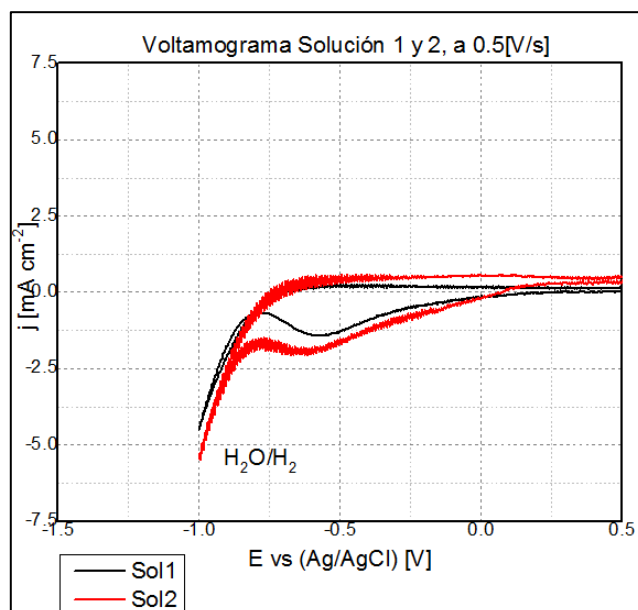


Figura 102: Voltamograma promedio Solución 1 y 2 a 500[mV/s], bajo 0.5[V].

De los resultados se concluye que efectivamente existe una diferencia en el proceso al incluir el Renio, en particular en las reacciones de deposición de la región catódica al aumentar la densidad de corriente, como también el rango de potenciales sobre los cuales se generan las reacciones en esta región. La reacción de evolución de Hidrógeno se genera a potenciales relativamente más bajos y con una intensidad (reflejado en su pendiente) mayor al caso de la solución sólo con Molibdeno, lo que resulta coherente con los estudios realizado sobre el comportamiento electroquímico para soluciones de Molibdeno y Renio presentados en los antecedentes (página 23).

De esta forma, a fin de discernir de forma práctica el efecto en la morfología de los depósitos, es que en la etapa final se buscará analizar el efecto en la corriente aplicada sobre la superficie del depósito de forma cualitativa la frecuencia de irregularidades (orificios y protuberancias) discutidos en la sección anterior.

4.3. RESULTADOS ETAPA III.

Cómo se expuso en el plan de trabajo, los resultados de esta etapa se encuentran orientados a discernir sobre el efecto del aumento de corriente en la morfología de la superficie del depósito debido al efecto electrocatalítico del Renio expuesto en la etapa anterior, por lo que se estudian dos muestras adicionales (F1 y F2) aumentando y disminuyendo la corriente catódica en 50%, bajo condiciones similares a la muestra E8.

4.3.1 Caracterización Muestra F1

En el proceso de obtención se evidencia un leve oscurecimiento del sustrato a los 90[s] el cual comienza a incrementar en el transcurso del tiempo, pero con menor intensidad que en el caso de E8. La Figura 103 presenta la variación de tensión de celda y temperatura en el transcurso del proceso. En el caso de la temperatura no varía ostensiblemente por lo que es posible considerarla constante durante todo el tiempo de deposición. El resultado final es un depósito transparente de color amarillo con una intensidad mucho menor al caso E8. Para el registro de la tensión, hay un aumento muy leve del potencial pero que sigue la tendencia oscilante de los procesos realizados con corriente pulsante. La Tabla 33 resume las variables promedio del proceso.

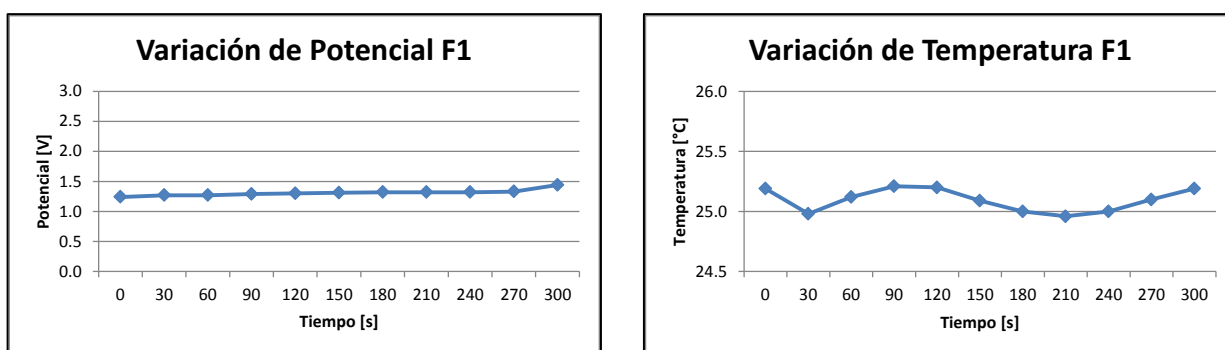


Figura 103: Variación Tensión de celda (izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición F1.

Tabla 33: Variables resultantes F1.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 1.30[V] |
| Temperatura Promedio | 25.09 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.40836 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.40845 [gr] |
| Masa depositada | 0.0001 [gr] |

En base a lo anterior se tiene que la eficiencia de corriente catódica del proceso es de 12%, con un consumo específico de energía de 35.5[kWh/kg].

Las imágenes obtenidas por SEM de la Figura 104 presentan a 100x un depósito con láminas de pequeño tamaño logrando casi un continuo en la superficie del sustrato, sumado a imperfecciones locales de gran tamaño asociada a desprendimiento del metal depositado producto del secado de la muestra. A 2000x se aprecia la continuidad de las láminas depositadas con una baja distancia de separación entre ellas, difícil de medir a esta magnificación; y con restos de

desprendimiento de depósito sobre superficie adherida al sustrato, los cuales son más notorios a 10000x con mínimos desprendimientos de los bordes de las láminas, que sumado al bajo brillo de los bordes indicaría una gran adherencia al sustrato, reafirmando que el desprendimiento ocurriría por efecto de secado de las muestras, como también afectaría a la nula dirección de fractura existente. Esto último se reafirma a los 64300x con láminas definidas regularmente, bordes bien adheridos, superficie muy continua y una distancia de separación no mayor a los 100[nm] muy homogénea.

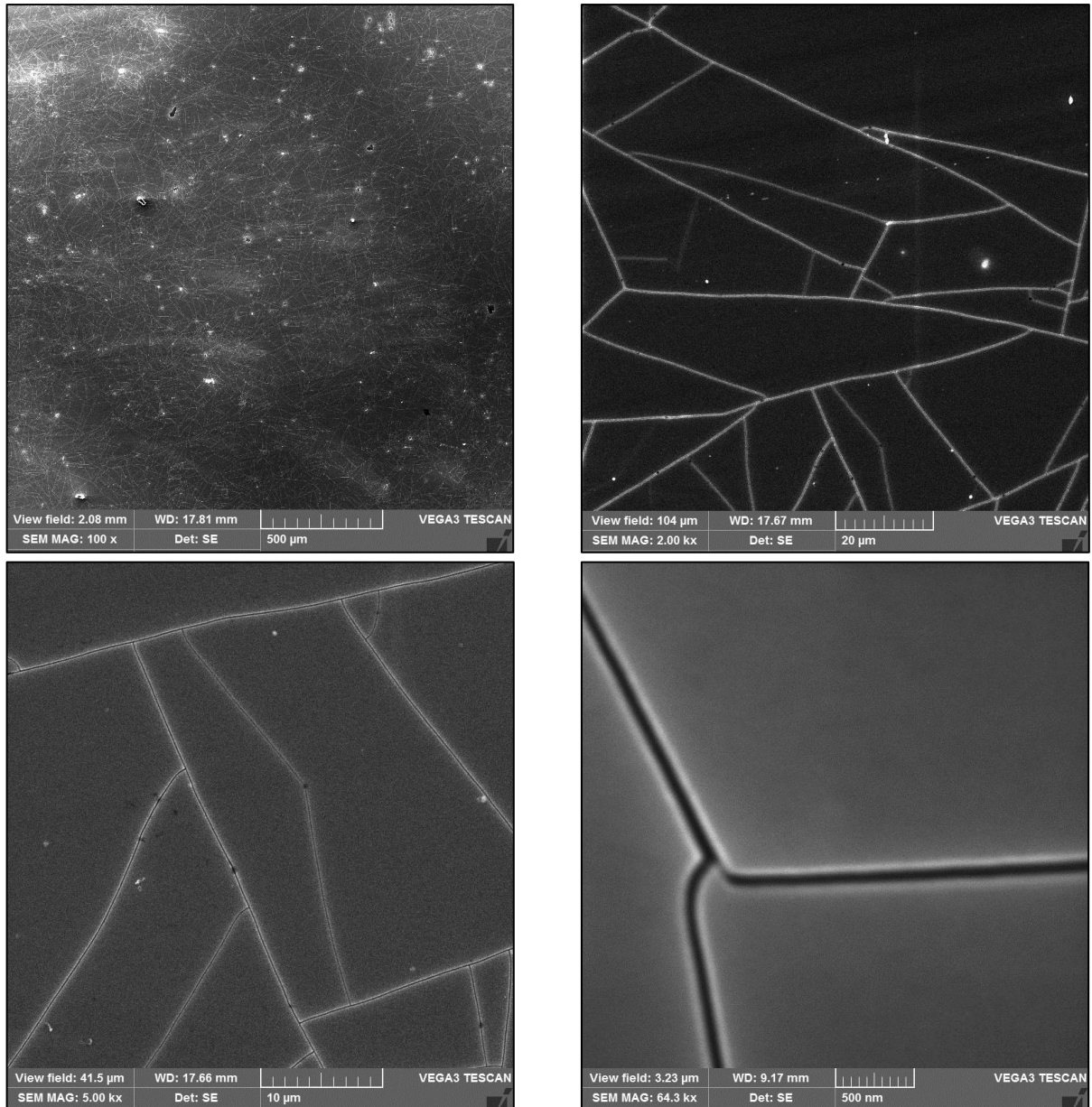


Figura 104: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, F1.

Al realizar análisis por EDS, se observa vía *backscattering* que la muestra es químicamente continua, salvo en los sectores en que ocurre desprendimiento de metal depositado. La tonalidad del resultado responde al bajo espesor del depósito lo que es reflejado en la incorporación de sustrato en el análisis químico, evidenciado en la Tabla 34 con un alto porcentaje de Indio y Silicio.

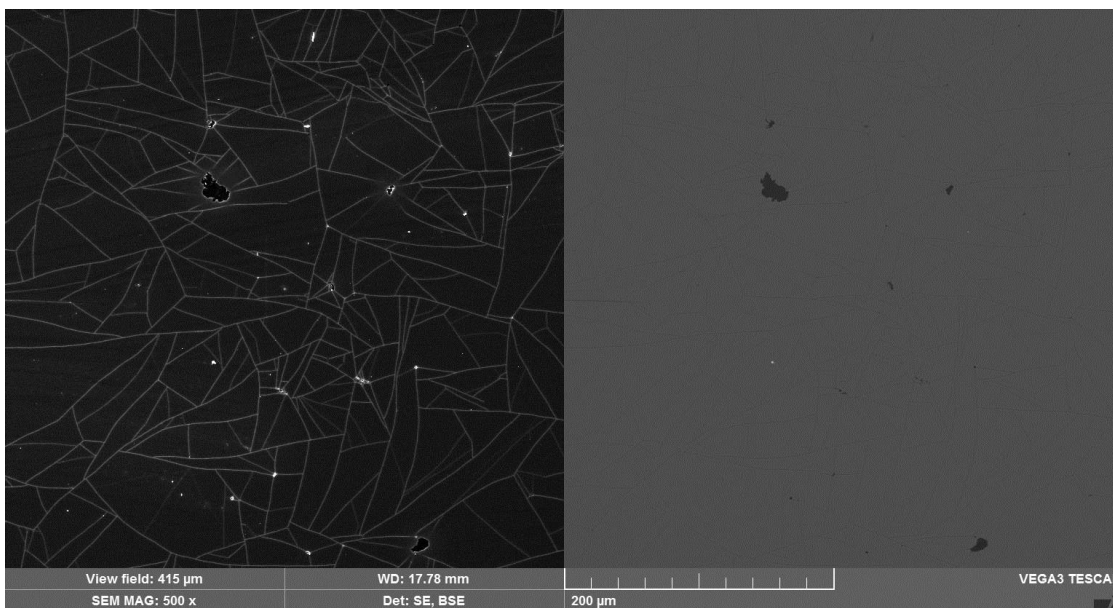


Figura 105: Backscattering EDS, F1.

Tabla 34: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, F1.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|----|------|-------|-------|
| 18.53 | 31.90 | 0 | 2.44 | 21.49 | 25.65 |

Se destaca el bajo porcentaje de participación del Renio, pese a que el electrolito contiene una concentración no menor de este elemento, el cual estaría disminuido por el efecto proporcional que incorpora el sustrato, lo que se atenúa al realizar análisis vía 4 puntos sobre la muestra y a una magnificación de 5000x, en los puntos de muestreo que indica la Figura 106 y de acuerdo a los *peaks* promedio presentados en la Figura 107.

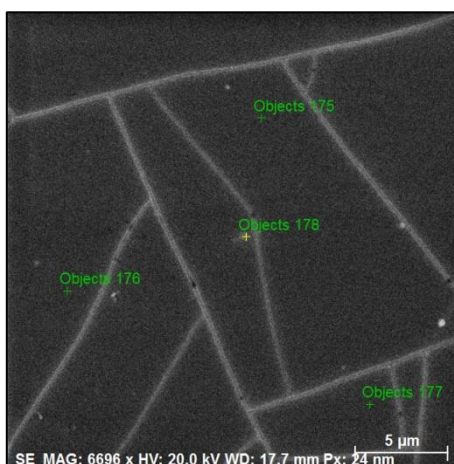


Figura 106: Análisis EDS de 4 puntos a magnificación de 5000X, F1.

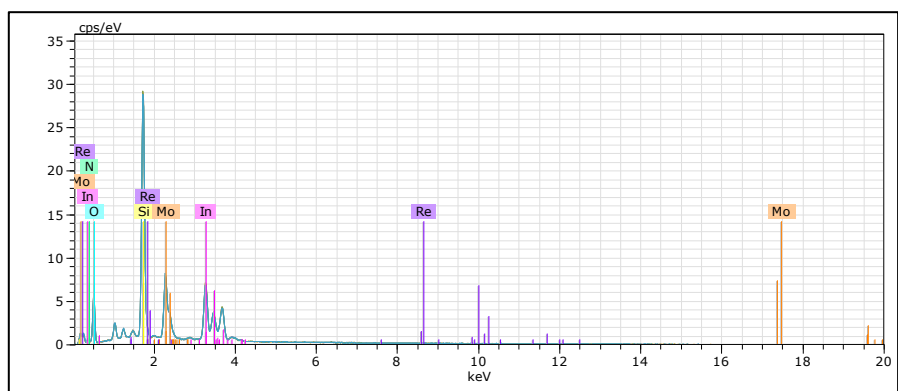


Figura 107: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, F1.

Los resultados se exponen en la Tabla 35, con valores de Renio más consistentes con el electrolito usado. Es importante destacar el bajo porcentaje de Molibdeno y oxígeno obtenido en la muestra en relación a las experiencias iniciales. Los valores de Indio y Silicio, como se comentó anteriormente reflejan el efecto del sustrato debido al espesor de la capa depositada

Tabla 35: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 4 puntos a 5000x, F1.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|------|---|-------|-------|
| 175 | 18.78 | 31.40 | 0.01 | 0 | 22.08 | 26.31 |
| 176 | 18.30 | 30.56 | 0.43 | 0 | 22.22 | 26.85 |
| 177 | 18.27 | 30.43 | 0.42 | 0 | 22.43 | 26.70 |
| 178 | 18.20 | 30.92 | 0.00 | 0 | 22.32 | 27.04 |
| Promedio | 18.39 | 30.83 | 0.22 | 0 | 22.26 | 26.73 |

Los resultados del ensayo UV/Vis se presentan en la Figura 108 alcanzando un valor de 46.17% de transmitancia en relación al aire seco; y un 60.95% de la transmisividad relativa al ITO puro.

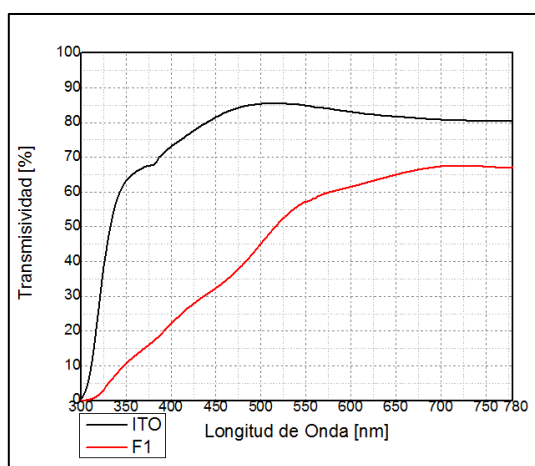


Figura 108: Transmisividad UV/Vis, F1.

4.3.2 Caracterización Muestra F2

El sustrato se tornó oscuro cerca de los 30[s] de iniciada la experiencia, muy similar al caso de las muestras obtenidas con corriente continua. Posteriormente ocurrió la deposición sumado al oscurecimiento prolongado de la superficie evidenciando una mayor masa depositada al caso de la muestra F1. El registro de la temperatura se considera constante durante toda la experiencia debido a su baja variación entorno al rango de los 25°C. Para el caso del potencial se observa un crecimiento constante de la tensión de celda con oscilaciones muy bajas, cuyo registro entrega una curva creciente con comportamiento similar al caso de las muestras con corriente continua, coherente con la coloración del sustrato descrita anteriormente. La Figura 109 presenta las variaciones descritas.

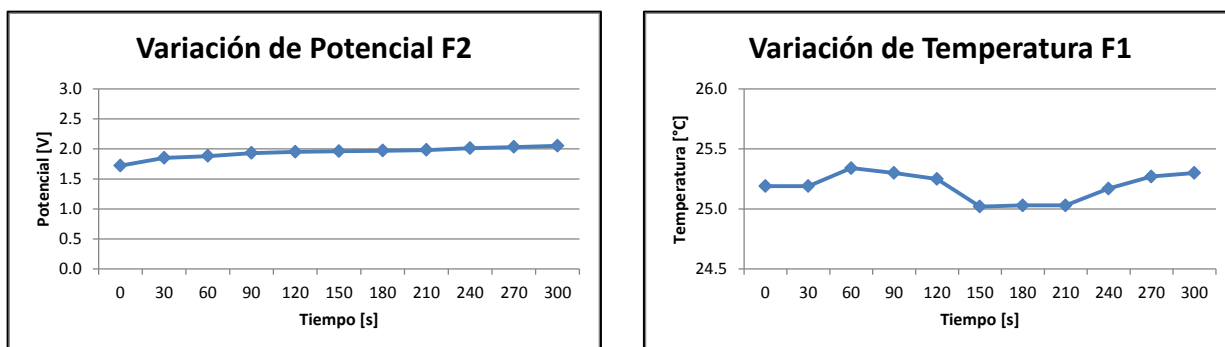


Figura 109: Variación Tensión de celda (izquierda) y Temperatura (derecha) para proceso de deposición F2.

La Tabla 36 presenta los valores promedio del proceso, el cual presenta una eficiencia de corriente catódica de 33% y un consumo específico de energía de 19.7[kWh/kg].

Tabla 36: Variables resultantes F2.

| | |
|--|--------------|
| Tensión de Celda promedio | 1.95[V] |
| Temperatura Promedio | 25.19 [°C] |
| Peso inicial electrodo de trabajo | 0.43820 [gr] |
| Peso final electrodo de trabajo | 0.43893 [gr] |
| Masa depositada | 0.00073 [gr] |

Al ojo desnudo se observa una muestra con gran espesor compuestas de secciones transversales sobre la superficie del depósito sin fracturas visibles a lo largo de ellas pero dejando secciones del área expuesta del sustrato sin material depositado producto de la baja adherencia. La Figura 110 presenta las imágenes obtenidas vía SEM a distintas magnificaciones.

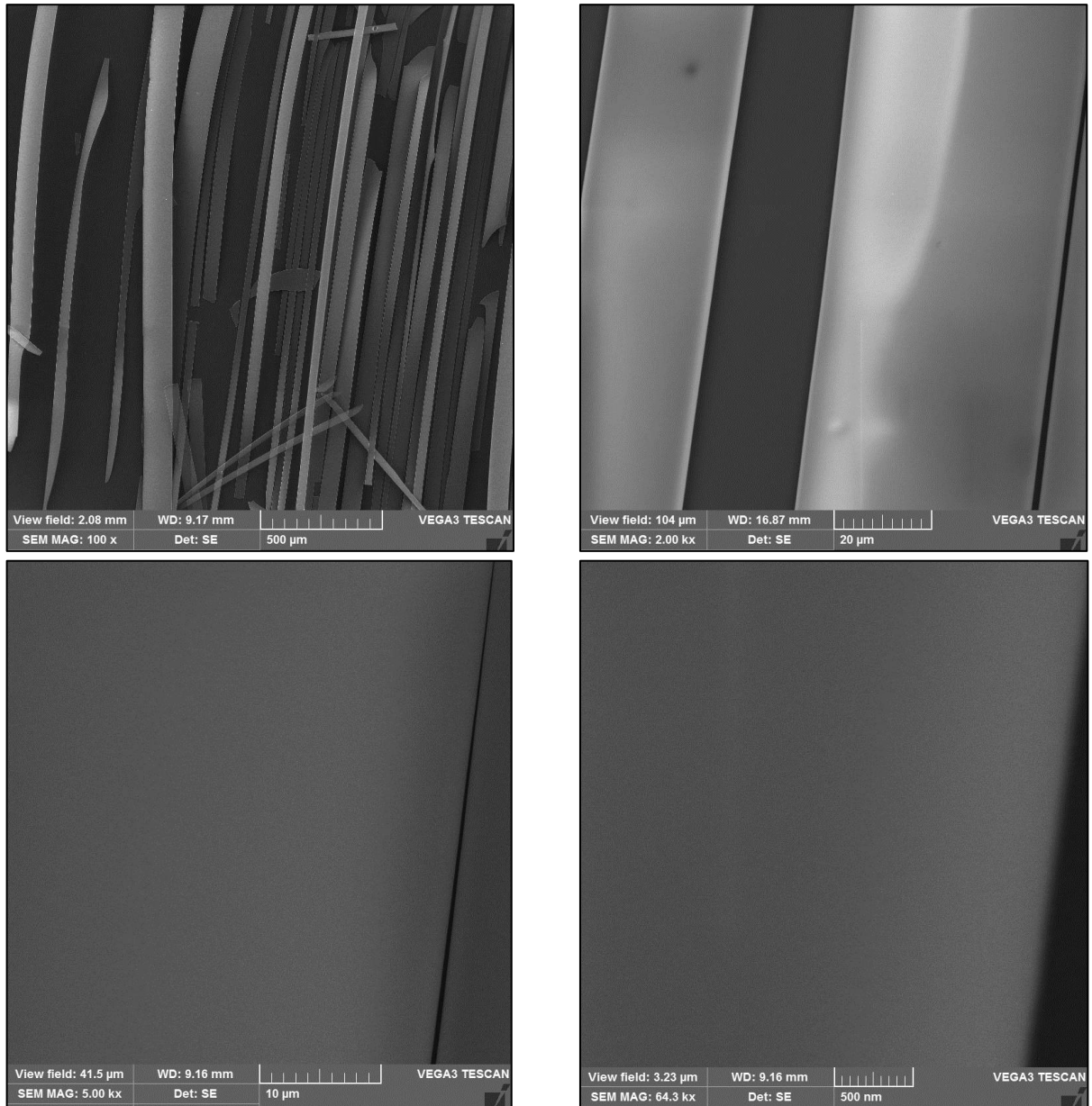


Figura 110: Fotografía SEM a distintas magnificaciones, F2.

Se observa que a 100x hay un gran desprendimiento del depósito debido al área expuesta del sustrato, como también a la superposición y entrecruzamiento de capas. Además, la tonalidad de estas (en particular el brillo) no es uniforme a lo largo de ciertas láminas por lo que podría existir un desprendimiento de una lámina por secciones distintas sin fracturarla, lo que refleja una alta tenacidad y elasticidad, sobre superficies muy regulares. En el caso de 2000x hay pequeños indicadores de desperfectos sobre el metal debido a leves orificios y protuberancias encontrados como eventos aislados y no representando una condición total para la muestra. Se observa además la regularidad en los bordes de la muestra manteniendo la dirección de fractura. En particular a 5000x y 64300x no es posible identificar desperfectos superficiales, manteniendo la regularidad del depósito.

El análisis vía EDS para composición química general a 500x, se presenta en la Tabla 37 indicando un aumento considerable en la cantidad de Molibdeno depositado en relación al área expuesta del sustrato apantallando el efecto proporcional de Silicio e Indio. La Figura 111 corresponde al análisis *backscattering* realizado a la muestra reflejando una alta regularidad en la composición química sin una dirección preferencial para ciertos elementos.

Tabla 37: Porcentaje en peso de elementos encontrados a 500x en análisis general, F2.

| Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------|-------|------|------|------|------|
| 49.78 | 31.65 | 0.15 | 3.23 | 7.59 | 7.60 |

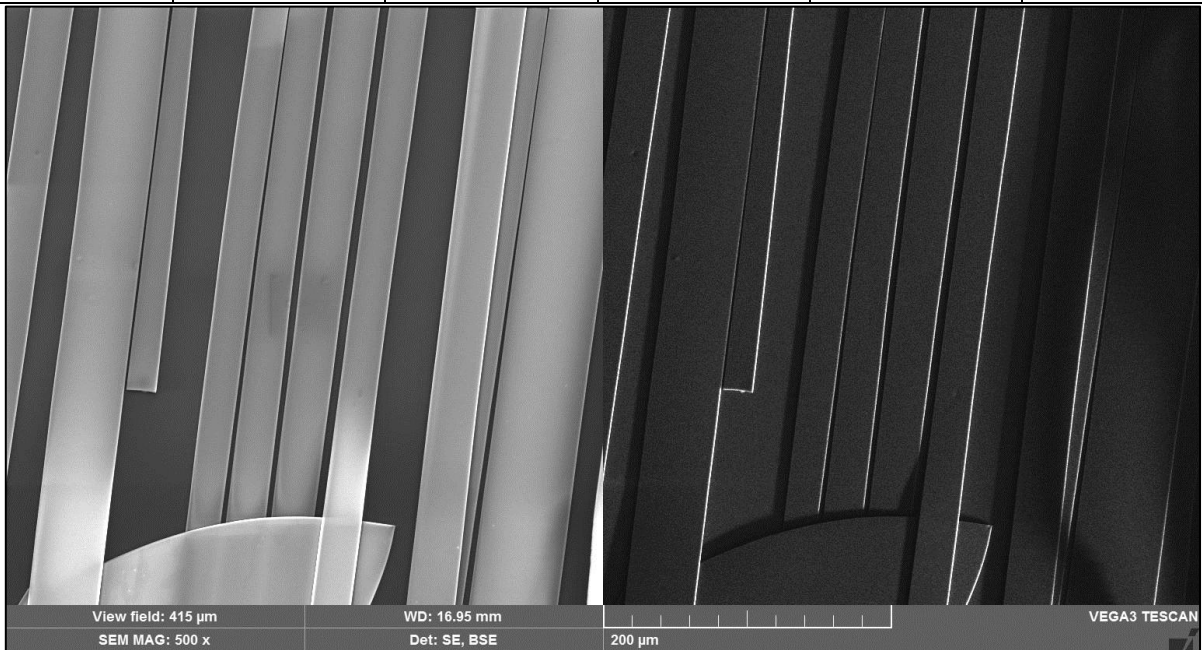


Figura 111: Backscattering EDS, F2.

Se realiza finalmente el análisis químico a 5000x vía cuatro puntos para identificar la composición química de la muestra depositada. La Figura 112 refleja los puntos de muestreo en la superficie depositada los cuales cubren dos secciones adyacentes.

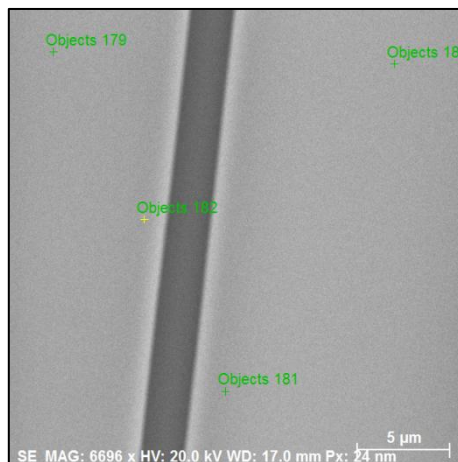


Figura 112: Análisis EDS de 4 puntos a magnificación de 5000X, F2.

Los resultados expuestos en la Tabla 38 muestran un alto contenido de Molibdeno y Renio, con ciertas trazas de Silicio e Indio corroborando el espesor de la muestra lograda, como también un alto contenido de nitrógeno probablemente producto de la oclusión del gas o solución entre las capas en el mismo proceso de deposición. La Figura 113 muestra los *peaks* de cada elemento como respuesta al análisis.

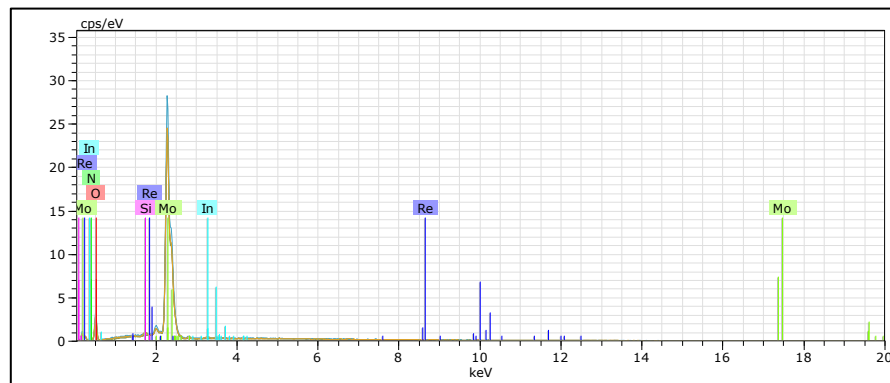


Figura 113: Gráfica de resultados análisis EDS a 5000x, F2.

Tabla 38: Porcentaje en peso de elementos vía análisis 4 puntos a 5000x, F2.

| Punto de Medición | Mo | O | Re | N | Si | In |
|-------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| 179 | 65.73 | 29.32 | 2.06 | 2.49 | 0.03 | 0.37 |
| 180 | 69.87 | 24.76 | 3.22 | 1.90 | 0.00 | 0.26 |
| 181 | 68.65 | 25.49 | 3.27 | 2.33 | 0.00 | 0.25 |
| 182 | 65.56 | 28.72 | 2.44 | 2.80 | 0.18 | 0.29 |
| Promedio | 67.45 | 27.07 | 2.75 | 2.38 | 0.05 | 0.29 |

Cabe destacar las diferencias composicionales entre ambos sectores analizados, teniendo aquellos sectores muestreados a la izquierda de la Figura 112 un menor porcentaje de Renio y Molibdeno, con un aumento importante en la concentración de oxígeno; versus el sector derecho dónde aumenta la concentración de Molibdeno y Renio, disminuyendo la proporción de oxígeno. Esto respondería a la adherencia de las capas medidas, ya que en las zonas con menor proporción de oxígeno no se registran valores de Silicio (y viceversa) lo que respondería al efecto proporcional del oxígeno incluido en el vidrio. En particular, los bajos valores indicados de Silicio en relación a los de Indio responden a que el espesor de la capa permite la medición de la superficie cercana del sustrato, es decir la capa de ITO depositada sobre el vidrio.

Finalmente, debido a la condición general del sustrato post análisis vía SEM y EDS no es posible realizar ensayo de transmitancia ni DRX. Al obtenerse una capa depositada poco adherente y muy gruesa la muestra va perdiendo material a medida que es manipulada para la caracterización, al igual que en los casos de los depósitos obtenidos con corriente continua.

4.3.3 Análisis de resultados etapa III.

Los resultados obtenidos por SEM fueron caracterizados mediante los mismos criterios aplicados en la etapa 1, y se presentan en la Figura 114. La descripción busca identificar un patrón en el comportamiento de la muestra de acuerdo al aumento de la corriente catódica del proceso.

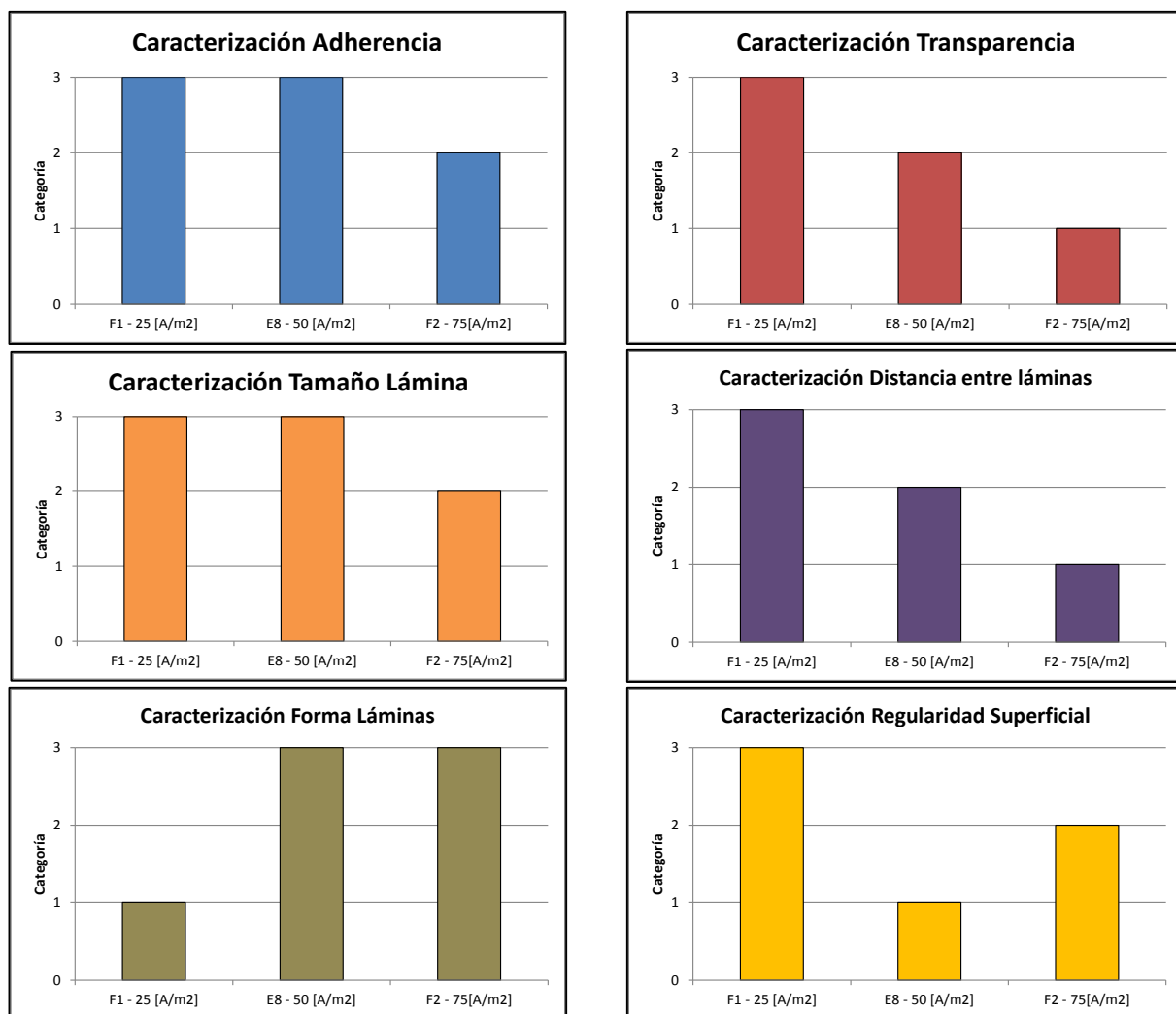


Figura 114: Caracterización SEM muestras finales.

Se observa que la muestra disminuye su adherencia al sustrato a una corriente mayor, debido a la cantidad de masa que deposita en el proceso, lo que es congruente con la tendencia a la disminución de la transparencia. Pese a esto, se destaca nuevamente que en el caso de aplicar 75 [A/m²] las láminas formadas de sección transversal al sustrato con un largo considerable son adheridas a este por tramos (entre la misma lámina) asociándose a una alta tenacidad y elasticidad del material, no observable en las otras muestras. En particular los desprendimientos podrían provocarse entre capas de una misma lámina producto de la oclusión de gases o solución y posterior salida de estas durante la etapa de secado, como también a irregularidades no

observables en las capas superficiales sino que probablemente a través de cortes a la muestra, análogas a la discutida en la revisión bibliográfica presentada en la Figura 26.

El tamaño de lámina obtenido se encuentra muy ligado al análisis anterior, debido a que en el caso de las muestras F1 y E8, se obtienen láminas muy pequeñas de tamaños regular pero con un espesor aparentemente menor al caso de la muestra F2, dónde existen láminas de gran tamaño de forma regular, lo que a su vez (sumado a la baja adherencia) genera distancias de separación mayores que las otras muestras para el caso F2. En este sentido, a mayor aumento de la corriente se observa una mayor distancia de separación entre las láminas depositadas generando una menor continuidad en la muestra lograda. El efecto contrario es que al ser fracturas con una amplitud tan baja la forma de las láminas se vuelve irregular a medida que se disminuye la corriente, logrando a $25[A/m^2]$ asociaciones locales de ciertos grupos de estructuras. Finalmente, en cuanto a la regularidad superficial no se refleja una mayor cantidad de orificios y protuberancias al aumento de corriente debido a que el espesor de la capa formada es mayor y sesga el comportamiento de la superficie visible pudiendo existir irregularidades entre las capas depositadas (comentado anteriormente), pero si es observable que al disminuir la corriente catódica se genera una superficie más regular que en el caso de los $50[A/m^2]$.

La caracterización promedio de las variables se relaciona con las condiciones del proceso en la Figura 115. La tendencia descrita refleja que el aumento de corriente produce una mayor eficiencia pero a un costo de menor calidad de la muestra (de acuerdo a la categorización realizada).

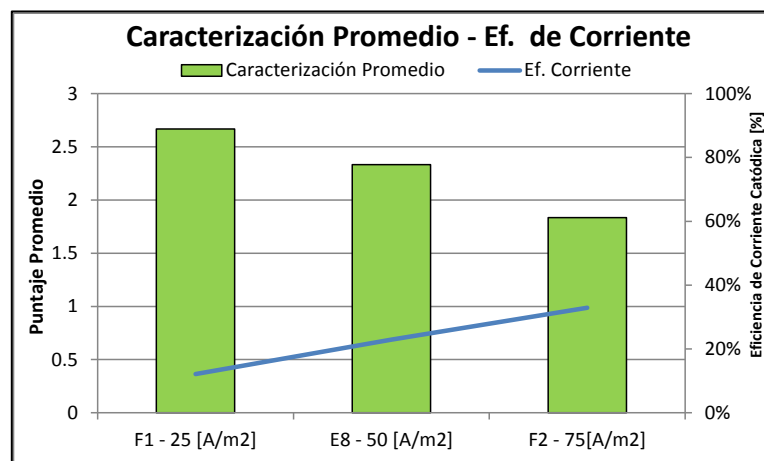


Figura 115: Caracterización promedio de muestras finales y eficiencia de corriente catódica.

Para el caso del consumo específico de energía, la Figura 117 presenta los resultados obtenidos en relación a las características de las muestras. El principal punto a destacar es la baja variación de consumo de energía que se obtiene a $75[A/m^2]$ en relación a la muestra E8, lo que es producto de la mínima variación de la tensión de celda reflejada a la derecha de la figura. Por otro lado, mejores características de la muestra se logran a casi el doble del CEE, traduciéndose en un mayor costo energético para la obtención de las propiedades descritas para la muestra F1. La

proporcionalidad de la masa depositada se observa en la Figura 116 la que a su vez justificaría los valores de eficiencia de corriente presentados en la Figura 115.

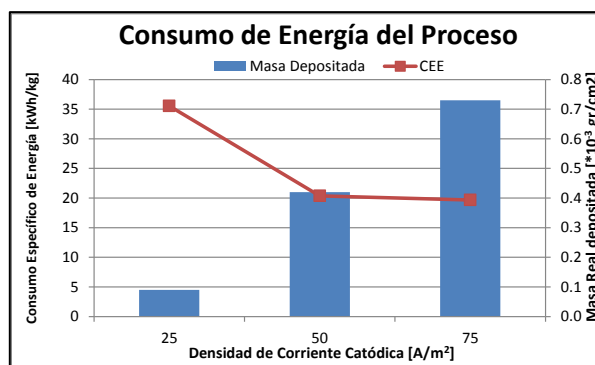


Figura 116: Masa depositada y CEE de las muestras finales.

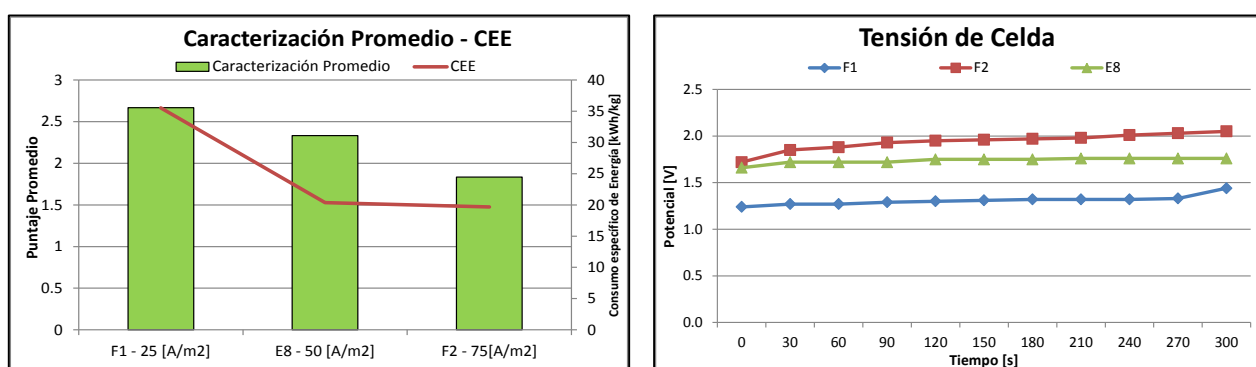


Figura 117: Caracterización promedio de muestras finales y consumo específico de energía (izquierda). A la derecha la variación de tensión de celda.

Los resultados de EDS de las muestras conjuntas se exponen en la Figura 118. Se observa que hay un aumento proporcional del contenido de Molibdeno a medida que se incrementa la corriente catódica, lo que respondería al efecto de apantallamiento que sufre el análisis al tener mayor masa depositada cubriendo el sustrato. En el caso de los 25[A/m²] el menor espesor de la capa produce que la medición incluya valores de Silicio e Indio (asociados al sustrato) y por lo tanto el efecto proporcional de la medición (en porcentaje) arroje una menor cantidad de Molibdeno, lo que disminuye a medida que se tiene un mayor espesor de la capa. En el caso del oxígeno se observa que es invariante a la densidad de corriente, asociándose al sustrato en la menor medición del caso de la muestra F2. Es importante destacar el aumento en el porcentaje de Renio y Nitrógeno logrados a 75 [A/m²] el cual para el caso del nitrógeno podría asociarse a la oclusión del gas entre las capas depositadas probablemente arrastrado por reacciones de adsorción y desorción de Hidrógeno producto de la evolución de este gas como también por el atrape de solución en los poros de las capas depositadas.

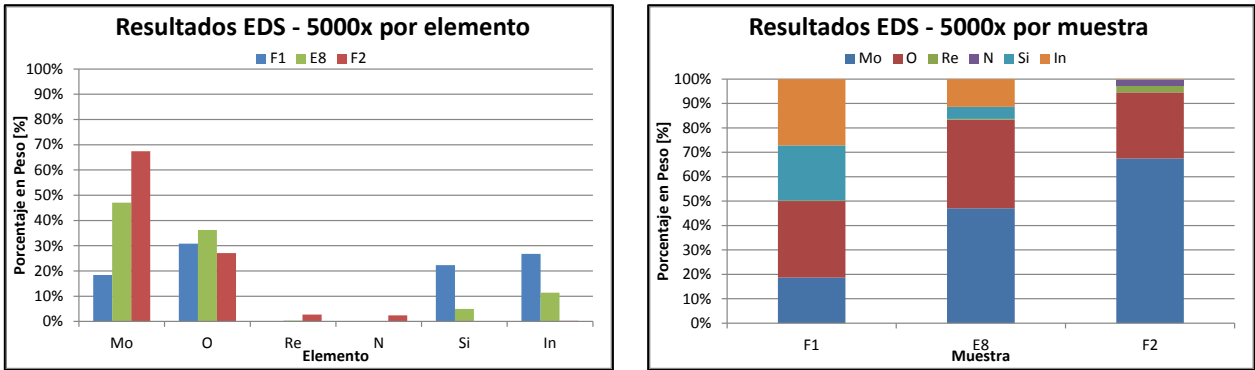


Figura 118: Resultados comparativos EDS. A la izquierda por elemento y a la derecha por muestra.

Para el caso del Renio, la Figura 119 muestra los contenidos de este elemento mediante el muestreo puntual promedio realizado. Se observa un aumento de casi 6 veces la cantidad de Renio que a las muestras anteriores, reflejando que las densidades de corriente llevarían el sistema a potenciales que favorecen la codeposición los óxidos de Renio y Molibdeno. Esto es de vital importancia dentro de la morfología de la muestra, ya que se sabe por literatura que la deposición del Renio ocurre en paralelo a la reacción de evolución de Hidrógeno gaseoso y que si bien esta última es fundamental en el proceso de formación de Renio metálico, es la principal variable en el proceso que disminuye la eficiencia de corriente y que afectaría la calidad de las muestras obtenidas.

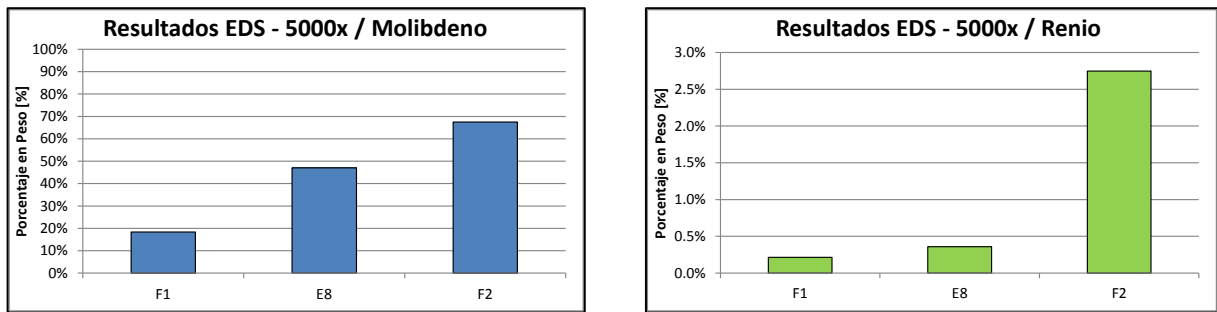


Figura 119: Resultados EDS por elemento. A la izquierda Molibdeno y a la derecha Renio para las muestras finales.

Finalmente, los resultados del barrido UV/Vis presentan valores mayores de transmitancia para la muestra obtenida a corrientes menores. La masa depositada, el espesor de la capa y la translucidez lograda permiten que la muestra con depósito tienda a un comportamiento cercano al sustrato puro, las que podrían ser superadas por la generación de ellas vía solución con sólo Molibdeno de acuerdo a la tendencia observada en los resultados de la etapa 1 (Figura 97). La Figura 120 presenta la curva con los valores obtenidos, dónde en ambas muestras se tiene un comportamiento sinusoidal hasta los 550[nm] en el caso de la muestra a 50 [A/m²] y decreciente con una baja pendiente en el caso de la muestra a 25[A/m²], para posteriormente disminuir hacia longitudes de onda menores con mayor velocidad en el caso de la muestra E8, reflejando para F1 un comportamiento promedio entre el sustrato y E8.

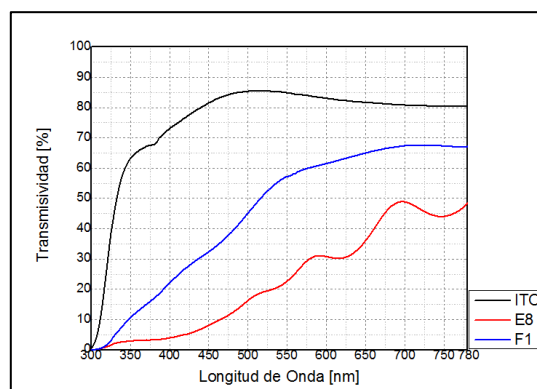


Figura 120: Comparación de Transmisividad muestras E8 y F1.

Debido a los resultados de la última etapa, trabajos posteriores deben enfocarse en mejorar la adherencia al sustrato bajo las condiciones descritas. En particular el uso de ultrasonido favorece la adherencia del material, pero debe ser corregido por aditivos tal que el efecto se observe desde el punto morfológico a grandes magnificaciones, ya que su real aporte debe ser en esta línea. En este sentido, un estudio en cambios de frecuencia y tipos de barrido permitiría identificar de qué forma la perturbación del electrolito condiciona las propiedades finales.

En base a los resultados anteriores se observan diferencias en el aumento de corriente en relación a las muestras, pero no es posible identificar vía ensayos realizados si existe un mayor efecto del Renio en la calidad y pureza de las superficies logradas. Sin embargo acuerdo a las variables discutidas (variaciones en contenidos de Renio, espesor de capas y adherencias) es posible inferir que a $75[A/m^2]$ las regiones de deposición se acercarían a potenciales de codeposición de Molibdeno y Renio, debido al porcentaje logrado lo que a su vez aumentaría la incidencia de la reacción de evolución de Hidrógeno no observable con la muestra F2.

En cuanto a la aplicación de corriente, en general la diferencia absoluta entre la corriente catódica y anódica debe ser estudiada debido a la capacidad de esta última por remover las capas superficiales y de esta forma refinar de manera más eficiente el tamaño y tipo de grano formado. En particular en este estudio sólo se realizó variaciones en la corriente catódica con el fin de observar la participación de la evolución de Hidrógeno y su relación el Renio, pero los resultados obtenidos guardan relación con la cantidad de energía necesaria para polarizar los electrodos y, los cambios de tensión de celda, por lo que el registro de los valores de los potenciales del sistema en intervalos menores a 30 [s] (usados en este estudio), analizados en términos de los valores absolutos de la polarización permitirá afinar los resultados de consumos específicos de energía. En cuanto al uso de Renio como elemento dopante, es recomendable realizar un estudio electroquímico a fin de definir los rangos de potenciales (y corrientes a aplicar) que permitan asegurar que la codeposición ocurra lo más lejano posible de la evolución de Hidrógeno mitigando cualquier efecto de desperfecto en la morfología, lo que no existe actualmente en la literatura para soluciones alcalinas de Molibdeno y Renio.

5. CONCLUSIONES

Los análisis y resultados discutidos en la sección anterior han sido conducentes a identificar las variaciones producto del uso de corriente pulsante y ultrasonido en la morfología final de los depósitos realizados. En general se tiene que el uso de corriente pulsante y ultrasonido mejoran la calidad de las muestras resultantes en los procesos de deposición logrando una mayor inhibición (de acuerdo a la definición de la página 19) en el sistema y permitiendo la formación de estructuras más regulares.

Es posible depositar óxidos de Molibdeno y Renio en ITO pero debido a la regularidad superficial del sustrato (mayor a otros electrodos) con baja porosidad es que las capas depositadas resultan poco adherentes en particular para el caso de aplicar corriente continua debido a la cantidad de masa depositada. En este caso se logran capas de espesor mucho mayor con una variación de tensión de celda creciente en el tiempo debido a la resistencia que va generando en el sistema el mismo depósito, lo que va disminuyendo la continuidad de las especies depositadas.

En el caso de la corriente pulsante, se observa que esta variable es la que mayor modifica los resultados obtenidos mejorando sustancialmente la continuidad y adherencia de las muestras, disminuyendo la amplitud de las fracturas generadas en el depósito producto de secado y manipulación, evidenciando mayor resistencia a esfuerzos del material depositado como reflejo del proceso de nucleación y refinación de granos. Por otro lado, su grado de transparencia permite que el depósito y sustrato alcancen una transmitancia tal que al ojo desnudo es posible identificar objetos en campo cercano y lejano, entregando valores de transmisividad alrededor del 30% en relación al aire seco. En particular, se observa que al disminuir la intensidad de corriente catódica en el pulso se obtiene una muestra con comportamiento óptico cercano al sustrato a longitudes de onda mayores a 500[nm] con decaimiento lineal hacia los 300[nm]. En cuanto a las variables del proceso existe un consumo específico de energía de a lo menos 3 veces mayor en el caso de usar corriente pulsante en relación a la continua, debido a la cantidad de masa depositada y a la tensión de celda registrada. En el caso de la eficiencia de corriente esta también disminuye para el caso dónde se aplica corriente pulsante, llegando a la mitad de los valores alcanzados al aplicar corriente continua.

Por otro lado, el uso de ultrasonido no evidencia ostensiblemente cambios en la morfología del depósito, pero se mejora la adherencia al sustrato debido a la perturbación del electrolito que apoya el desprendimiento de capas mal adheridas aumentando el grado de refinación superficial. En este sentido, los valores de eficiencia de corriente son mayores al caso de no existir perturbación debido a que la difusión en el control por transferencia de masa aumenta acercando los iones a la capa límite y ofertando una mayor cantidad de estos; y probablemente disminuyendo reacciones paralelas ajenas a la deposición en el cátodo.

El efecto de la existencia de iones perrenato en solución resulta ser uno de los principales focos de discusión en el trabajo realizado. En general las muestras realizadas con electrolito compuesto de Molibdeno y Renio presentan una menor regularidad superficial que en el caso dónde no se incluye el Renio, reflejadas a través de orificios, protuberancias y zonas de irregularidad topográfica, además de presentar menor eficiencia de corriente en relación a las muestras realizadas bajo las mismas condiciones sólo con Molibdeno.

Lo anterior ocurre como respuesta a un efecto electrocatalítico del Renio en la reacción de evolución de Hidrógeno paralelo a la formación de las especies, la cual fue concluyente en la revisión bibliográfica y que se corroboró al realizar voltametrías cíclicas a ambas soluciones. Los resultados permiten identificar un desplazamiento de la curva hacia las zonas de deposición aumentando la intensidad de corriente a un mismo potencial para las soluciones de Molibdeno y Renio, efecto bajo el cual el proceso de deposición se ve afectado debido a reacciones paralelas asociadas a la evolución de Hidrógeno, ocurridas en el cátodo, las que además de consumir energía restan área del sustrato para la reducción de los óxidos en solución (principalmente molibdatos y perrenatos).

La disminución de la densidad de corriente catódica $25[A/m^2]$ en la corriente pulsante permite mejorar la calidad de la muestra en términos morfológicos aumentando su continuidad, como también obtener valores de transmitancia más cercanos al sustrato lo cual puede ser utilizado para generar propiedades cercanas al ITO conjugadas con las de los óxidos depositados. En particular la menor diferencia con la corriente anódica en cada pulso permite que el proceso de deposición mejore la calidad de las muestras debido a la capacidad de remover material última capa depositada en el sustrato casi a la misma tasa de la deposición, refinando los granos depositados. Para el caso utilizar $75[A/m^2]$ el espesor de capa depositada no permite identificar grandes desperfectos superficiales, pero es posible inferir de acuerdo a la distancia y forma de las láminas generadas dos efectos generales: el primero guarda relación con la diferencia en valor absoluto de las densidades de corriente aplicadas las cuales al ser mayores que en los otros casos requieren de un esfuerzo mayor para mantener la formación de cristales y condiciona que la tensión genere fracturas regulares en la muestra. Por otro lado, una mayor evolución de Hidrógeno podría no estar afectando directamente la superficie sino que afectando a nivel macroscópico la continuidad de la muestra. Esto se reflejaría a través de la cantidad de Renio depositada (3% en peso promedio) en relación a menores corrientes (>1% en peso promedio), localizando el punto del proceso más cercano aún a la evolución de Hidrógeno (Figura 118).

En relación a los análisis por EDS, las muestras en general no presentan sectores preferenciales para la deposición de elementos articulares, sino que se presentan de forma continua a las magnificaciones estudiadas. En particular el efecto sustrato apantalla los porcentajes de elementos variando los porcentajes de Molibdeno de acuerdo al tipo de medición (general o local), y reflejando la distancia máxima de espesor de capa de acuerdo a la profundidad de la medición.

Finalmente el trabajo presentado es coherente con estudios revisados en los antecedentes y los resultados se encuentran avalados por los principios de la electroquímica, lo cual está enmarcado en la generación de conocimiento en el área de nuevas tecnologías, mediante las pruebas experimentales realizadas a escala de laboratorio.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Consulta Online: 26 de Marzo, 2014.
www.bbc.co.uk/mundo/noticias/2013/05/130522_grietas_modelo_chileno_mj.shtml.
- [2] COCHILCO, 2013; “Mercado Internacional de Molibdeno y la producción en Chile”.
- [3] V. Maksaev; “Pórfidos Curpríferos”, 2004. Apuntes de Clases.
- [4] K. Narasimba Rao, “Optical and electrical properties of indium-tin oxide films”, Indian Journal of Pure & Applied Physics, March 2004, pp 201-204.
- [5] A.M. Alfantazi, R.R. Moskalyk, “Processing of indium: a review”, Minerals Engineering 16 (2003) pp 687 – 694.
- [6] V.S. Saji, C.-W. Lee, “Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry”, ChemSusChem 5 (2012) 1146.
- [7] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, “Electrochromism and Electrochromic Devices”, 1st. Ed. New York, NY: Cambridge University Press; (2008). pp 125 – 200.
- [8] L. Cifuentes. “MI77A: Electrometalurgia Avanzada”, Apuntes de Clases.
- [9] M. Grágeda. Tesis: “Diseño, Desarrollo experimental y Modelación matemática de una celda de electroobtención de Cobre, basada en EDR y Caracterización Físico-química del electrodepósito”, 2007. Profesor Guía: Dr. L. Cifuentes, Universidad de Chile.
- [10] A. Cofré. “Declaración de impacto ambiental: Reducción de emisiones de SO₂ y reutilización de los riles mediante aumento de la capacidad productiva en planta Nos Molymet”. Molymet, Diciembre 2008.
- [11] B. Morchio. Tesis: “Estudio de Mercado y Producción de compuestos finos de Molibdeno”, 2007. Profesor Guía: Jesús Casas de Prada, Universidad de Chile.
- [12] B.P. Hahn, K.J. Stevenson, “Electrochemical synthesis and characterization of mixed molybdenum–rhenium oxides”, Electrochimica Acta 55 (2010) 6917.
- [13] B.P. Hahn, R.A. May, K.J. Stevenson, “Electrochemical deposition and characterization of mixed-valent rhenium oxide films prepared from a perrhenate solution”, Langmuir 23 (2007) 10837.
- [14] L. Cifuentes, A. Vargas, E. Mosquera, “Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte”. Electrochimica Acta 109 (2013), pp 283-290.
- [15] L. Cifuentes, A. Vargas, E. Mosquera, “Transmission electron microscopy study of electrodeposited rhenium and rhenium oxides”, Material Letters 94 (2013), pp 44-46.

- [16] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, T. Pauporte, D. Lincot, “Pulsed electrodeposition of WO₃-TiO₂ composite films”, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 220.
- [17] N.R. de Tacconi, C. Chenthamarakshan, K.L. Wouters, F.M. MacDonnell, K. Rajeshwar, “Composite WO₃-TiO₂ films prepared by pulsed electrodeposition: morphological aspects and electrochromic behaviour”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 566 (2004) 249.
- [18] S. Somasundaram, C.R. Chenthamarakshan, N.R. de Tacconi, N. a. Basit, K. Rajeshwar, “Composite WO₃-TiO₂ films: Pulsed electrodeposition from a mixed bath versus sequential deposition from twin baths”, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 539.
- [19] G. Guillén, J. Herrero, C. Pozo-Gonzalo, M. Salsamendi, A. Viñuales, “Aplicación de láminas delgadas de ITO como electrodos transparentes en dispositivos electropticos”, X Congreso de Materiales, Madrid (2008).
- [20] A. Vargas. Tesis: “Producción electrometalurgica de óxidos de Renio”, 2013. Profesor Guía: Dr. L. Cifuentes, Universidad de Chile.
- [21] N.A. Chernova, M. Roppola, A.C. Dillon, M. Stanley, “Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics”, *Journal of Materials Chem* 19 (2009), pp 2526-2552.
- [22] M. Nakayama, H. Komatsu, S. Ozuka, K. Ogura “Cathodics deposition of molybdenum and vanadium mixed oxyhydroxide films from V-substituted polymolybdophosphate”. *Electrochimica Acta* 2005.
- [23] C. Vergara. Tesis: “Electrodeposición de Renio a partir de soluciones acuosas”, 2010. Profesor Guía: Dr. L. Cifuentes, Universidad de Chile.
- [24] L. Cifuentes. Avance Proyecto FONDECYT: “Producción y caracterización de óxidos de Molibdeno nanoestructurado, dopados con Re y W, obtenidos bajo corriente pulsante y ultrasonido para el desarrollo de dispositivos electrocrómicos”, 2013.
- [25] W. Aperador, E. Vera, A. Vargas, “Electrochemical corrosion resistance study of electroplated nickel/copper coatings obtained by pulsed current”, *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo* (2010).
- [26] A. Vargas, “Pulsed Electrodeposition of Rhenium – Rhenium Oxide on Tin-doped Indium Oxide”, 223rd ECS Meeting (2013), p30.

7. ANEXO 1: Preparación de electrodo de ITO.

El ITO que se dispone viene ya depositado sobre vidrio por el fabricante, pero en tamaños de 2,5 x 2,5 [cm], el cual es mayor al necesario para la experiencia, por lo que se procede a cortar el material, posteriormente realizar una etapa de tratamiento de lavado y finalmente ensamblar en el porta electrodo. En todo el proceso se procura que la superficie sobre el cual está depositado sufra el mínimo efecto de rayaduras y fracturas del material. Para esto se comprueba constantemente con un multímetro (para ver la conductividad) que superficie conductora es la manipulada, debido a que el vidrio sobre el cual está depositado tiene una transmitancia similar al ITO lo que hace difícil discriminarlo al ojo desnudo. Cabe destacar que en todo el proceso la muestra se manipula con pinzas de teflón.

Para el corte de ITO, se marca una línea dividiendo en 4 cuadrados cada uno de 1,25x1,25[cm]. Estas marcas se realizan con extremo cuidado por el lado del ITO (procurando no cargar el marcador) ya al momento de montarlo en la cortadora la cara expuesta al disco debe ser la que tiene ITO debido a que de esta forma se asegura que el corte no lo desprenda. Posterior a la marcación se envuelve en parafilm.

Luego, la muestra es llevada la cortadora ubicada en el Laboratorio de Preparación mecánica en el Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile. Se utiliza una cortadora metalográfica marca Mecatome, modelo T201A, con un disco abrasivo de Al_2O_3 , usado para materiales que contienen revestimientos frágiles, con una dureza mayor a 500[HV]. La Figura 121 muestra los componentes de la máquina, la cual consta de una tapa de seguridad, un comando de variables a configurar, el sector de ubicación del disco y de la muestra a cortar. Cabe destacar que el corte se realiza en ambiente húmedo, lo que permite enfriar el disco y disminuir el desgaste asegurando un corte parejo. Además, la tapa de seguridad tiene como objetivo controlar la salida de agua desde la máquina, como también no permitir su funcionamiento mientras esta se encuentre abierta.



Figura 121: Cortadora utilizada.

La configuración del equipo responde a controlar la velocidad de rotación del disco y la velocidad de avance del porta muestras (hacia el disco). Para el caso de la velocidad de rotación, el equipo puede alcanzar valores de hasta 1000 [rpm], y para el avance de la muestra puede ser hasta 100 [mm/min]. Se utilizó 600[rpm] para el disco y 30 [mm/min] para la velocidad de la prensa, lo que aseguraba un corte menos irregular. En la Figura 122 se presentan las imágenes de ensamblaje de la muestra en la prensa y el corte ejecutado. Cabe destacar que este procedimiento se realizó 3 veces por cada muestra de ITO, ya que se realizaba el corte longitudinal a la muestra completa y luego los cortes transversales a cada submuestra generada. Además, para asegurar que los bordes que interactuaban con la prensa no sufrieran daño se cubrió la muestra con goma eva, como lo muestra la figura.

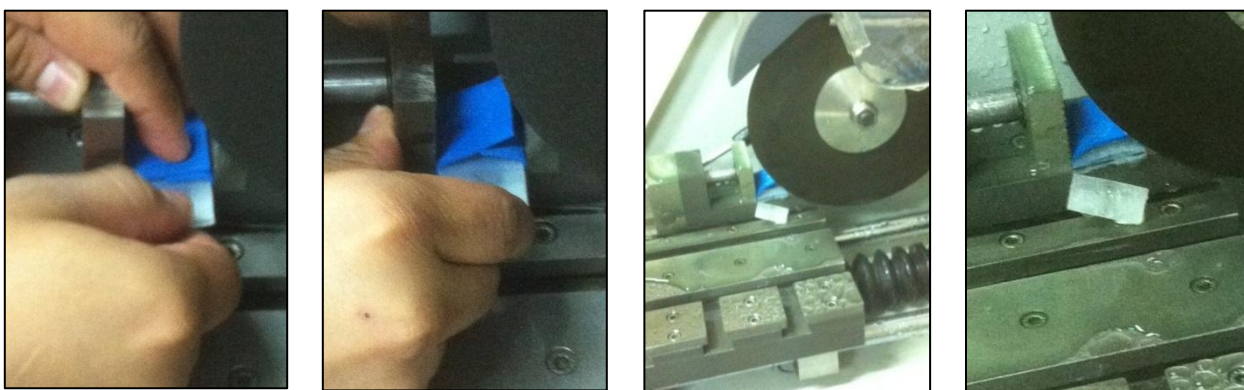


Figura 122: Ensamblaje de muestra en cortadora y corte.

Una vez cortada la muestra es llevada a un proceso de lavado con el fin de sacar todo el material invasivo de la superficie. Para esto, se realiza una serie de etapas en las cuales se ubica el material cortado al interior de un vidrio reloj, sobre papel (para evitar que se queden pegados y para identificarlos del vidrio del recipiente) y con la superficie que contiene ITO hacia arriba. Esto se observa en la Figura 123.



Figura 123: Limpieza con ultrasonido del ITO.

El procedimiento de lavado se detalla a continuación:

1. Se ubica el vidrio reloj al interior del baño de ultrasonido asegurando que el líquido (agua destilada) dejando a lo más la cuarta parte del vidrio reloj sin sumergir. Se posicionan las muestras de ITO cortado al interior del vidrio reloj y se agrega Acetona para disolver los compuestos orgánicos que haya adquirido la muestra (grasa de los dedos, lubricantes de la cortadora, etc). Se pone en funcionamiento el equipo de ultrasonido durante 120 segundos. Posterior a eso, se lavan todas las muestras con agua desionizada para evitar algún proceso de oxidación en la superficie del ITO.
2. Una vez lavadas con agua desionizada, se posicionan en un nuevo vidrio reloj y se agrega Etanol o Alcohol Isopropílico, programando el baño durante 300 segundos. Esto permitirá la limpieza del material de otros compuestos, debido a que no deja marcas y es de rápida evaporación, dejando las partículas a eliminar en el medio líquido. Realizado esto, se vuelve a lavar las muestras con agua desionizada.
3. El tercer paso, consiste en repetir los anteriores pero esta vez con Peróxido de Hidrógeno durante 300 segundos. La capacidad del H_2O_2 de producir OH y radicales libres ayuda a atacar restos orgánicos que aún se mantengan en la superficie del ITO eliminando impurezas y limpiando aún más el material vidrioso.
4. El último paso, similar a los anteriores, se realiza con Agua Desionizada durante 300 segundos. Esto evita que ocurran procesos de oxidación en la superficie del ITO.

Al finalizar el proceso de lavado, la muestra es secada con nitrógeno a presión para evitar que queden manchas en la superficie de interés por evaporación del agua. Son guardadas al interior de un recipiente de secado por 24 horas.

Debido a la estructura del porta electrodo de ITO (Figura 124), es necesario que el área que la lámina de Cu que está en contacto con el vidrio pueda conducir la electricidad hacia la superficie de ITO, asegurando que el proceso electroquímico ocurra. Para esto, se marcan todos los vértices del electrodo con pintura de plata asegurando el paso de corriente de forma homogénea y que al momento de ensamblar el electrodo, la goma que se ubica entre la pared del ITO y la del porta electrodo, cubra la pintura de plata sin que esta interactúe en el proceso de electrodeposición (sólo como conductor y no como electrodo). Pintado los vértices, las muestras se vuelven a poner en el recipiente secador durante 24 horas. La Figura 125 esquematiza la preparación con pintura de plata del ITO.

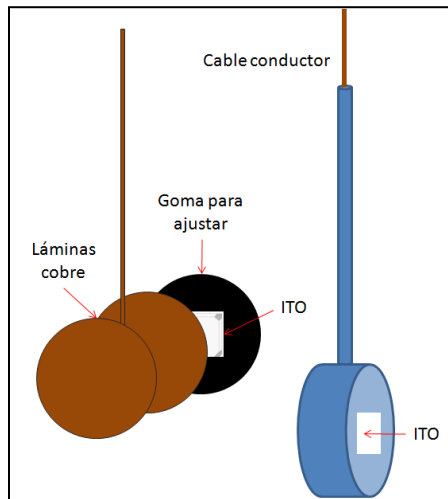


Figura 124: Estructura porta electrodo de ITO.

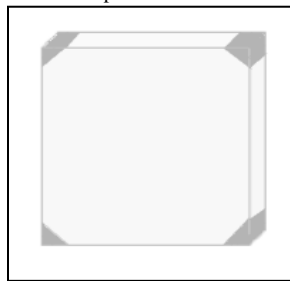


Figura 125: Preparación con pintura de plata del ITO. Los bordes sombreados corresponden a los extremos a pintar.

Finalmente, las muestras lavadas y marcadas con pintura de plata ya seca son guardadas de forma individual en recipientes que permitan asegurar la calidad del electrodo. De esta forma, el contenedor se compone de una primera capa externa de papel aluminio evitando que sea afectado por alguna corriente eléctrica, goma eva para el caso de impactos, papel normal sobre el cual se ubica la superficie que tiene vidrio, el ITO lavado, secado y marcado, papel para lentes sobre la superficie del ITO evitando que este se contamine por partículas en suspensión y finalmente algodón que evita el contacto entre el papel lente y la capa envolvente de aluminio, además de evitar movimientos de la muestra al dar firmeza entre el ITO y la tapa del contenedor.

ANEXO 2: Preparación y caracterización de soluciones

Las soluciones utilizadas se prepararon en un matraz de 500[mL], por lo que los cálculos están referidos a este volumen. Ambas tienen como base el Dimolibdato de Amonio (ADM) producido por Molymet, cuya concentración es de 236[gMo/L].

Solución 1:

Se agregan 125[mL] de solución cuidando que no haya gran evaporación de solución amoniacal. Posteriormente se agregan 325[mL] de agua desionizada para generar la dilución y con esto llegar a un volumen de 500[mL] de solución diluida al 25%. Así la concentración teórica final es de 59[gMo/L]. Previo al aforo se realiza agitación (vía agitador magnético) por 4 horas, posteriormente se retira el pescado (procurando lavarlo en el cuello del matraz para que no arrastre solución) y se afora.

Solución 2:

Se agregan 125[mL] de solución cuidando que no haya gran evaporación de solución amoniacal. Posteriormente se agregan 325[mL] de agua desionizada para generar la dilución y con esto llegar a un volumen de 500[mL] de solución diluida al 25%, alcanzando una concentración teórica final es de 59[gMo/L], de la cual se busca que el Renio en la solución alcance un valor de 5.9[gRe/L] (10% en relación al Molibdeno). Se utiliza el compuesto de Perrenato de Amonio (NH_4ReO_4) para lograr la concentración de Renio.

- Peso Molecular $\text{NH}_4\text{ReO}_4 = 268.2$ [g/mol]
- Peso atómico Re = 186.2 [g/mol]

$$\frac{268.2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{186.2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = \frac{x}{5.9 \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]} \Rightarrow x = 8.498 \left[\frac{\text{gr de NH}_4\text{ReO}_4}{\text{L}} \right]$$
$$\Rightarrow x = 4.249 \left[\frac{\text{gr de NH}_4\text{ReO}_4}{500 \text{ mL}} \right]$$

Esta cantidad es pesada en una balanza analítica con la mayor precaución posible para ajustarse al valor requerido. Se agrega al matraz y previo al aforo se realiza agitación (vía agitador magnético) por 4 horas, posteriormente se retira el pescado (procurando lavarlo en el cuello del matraz para que no arrastre solución) y se afora.

Preparadas las soluciones se realiza su caracterización por diferentes métodos en los cuales se procuró evitar la excesiva evaporación de amoníaco para disminuir variaciones de la solución. :

1. Medición pH: se realiza con un electrodo, tomando la lectura a los 60[s] de sumergirse, a una cierta temperatura. Entre mediciones el electrodo fue lavado y secado para no realizar contaminación cruzada.

2. Medición Eh: se registra durante 300[s] en intervalos de 30[s] considerando representativo el valor promedio entre los 90[s] y 300[s]. Entre mediciones el electrodo fue lavado y secado para no contaminar las muestras.
3. Densidad: se utilizó un picnómetro de 10,46[mL], el cual fue pesado en seco anterior a las mediciones. Entre mediciones el picnómetro fue lavado y secado para no afectar los resultados.
4. Conductividad: se realiza sumergiendo un electrodo en un recipiente con solución el cual se encuentra ubicado en un baño termostático a fin de mantener la temperatura a 25°C y reflejar los patrones de los experimentos. Los valores se registraron en lapsus de 60 [s] durante 300[s] una vez se lograra la temperatura. El promedio se obtuvo de la medición desde los 120[s] a 300[s].

La siguiente tabla presenta los valores obtenidos para ambas soluciones.

Tabla 39: Caracterización soluciones iniciales.

| Medición | Unidad | Solución 1 | Solución 2 |
|----------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| pH | | 8.88 | 8.83 |
| Eh | [mV] | 97.0 | 116.7 |
| Densidad | [gr/cc] | 1.09 | 1.08 |
| Conductividad | [S] | 90.8 | 92.1 |

Las soluciones residuales posteriores a las deposiciones fueron caracterizadas por los mismos métodos descritos

Tabla 40: Caracterización soluciones residuales.

| Medición | Unidad | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 | F1 | F2 |
|----------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| pH | | 8.79 | 8.83 | 8.82 | 8.74 | 8.77 | 8.73 | 8.82 | 8.64 | 8.73 | 8.72 |
| Eh | [mV] | 114.7 | 112.5 | 112.7 | 112.2 | 108.2 | 108.0 | 111.7 | 110.3 | 107.0 | 100.7 |
| Densidad | [gr/cc] | 1.09 | 1.09 | 1.07 | 1.08 | 1.10 | 1.07 | 1.09 | 1.06 | 1.10 | 1.07 |
| Conductividad | [S] | 91.1 | 91.3 | 92.2 | 91.5 | 96.8 | 97.0 | 92.4 | 92.1 | 93.1 | 94.0 |

ANEXO 3: Estudio electroquímico

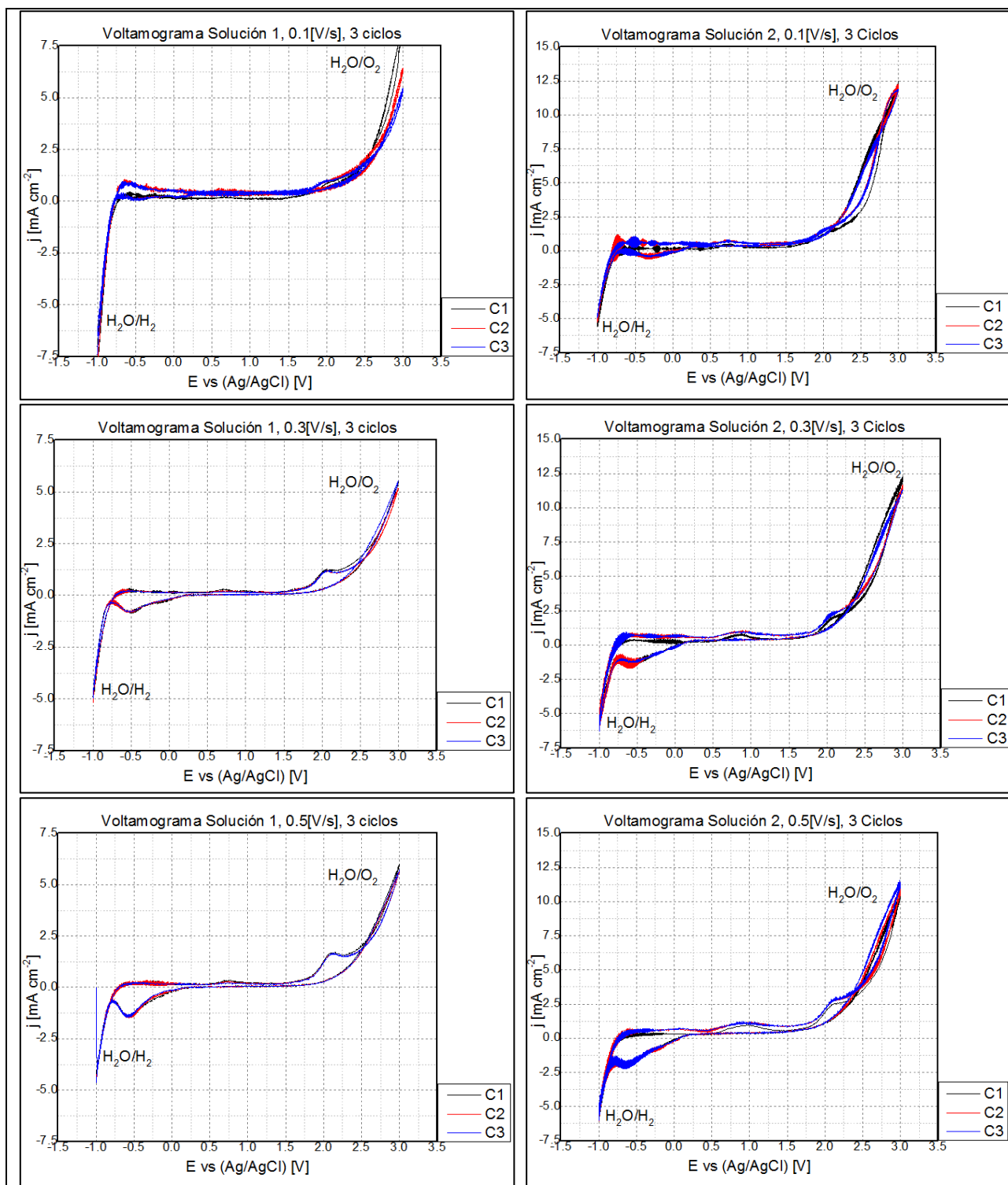


Figura 126: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido. A la izquierda Solución 1 y a la derecha Solución 2.

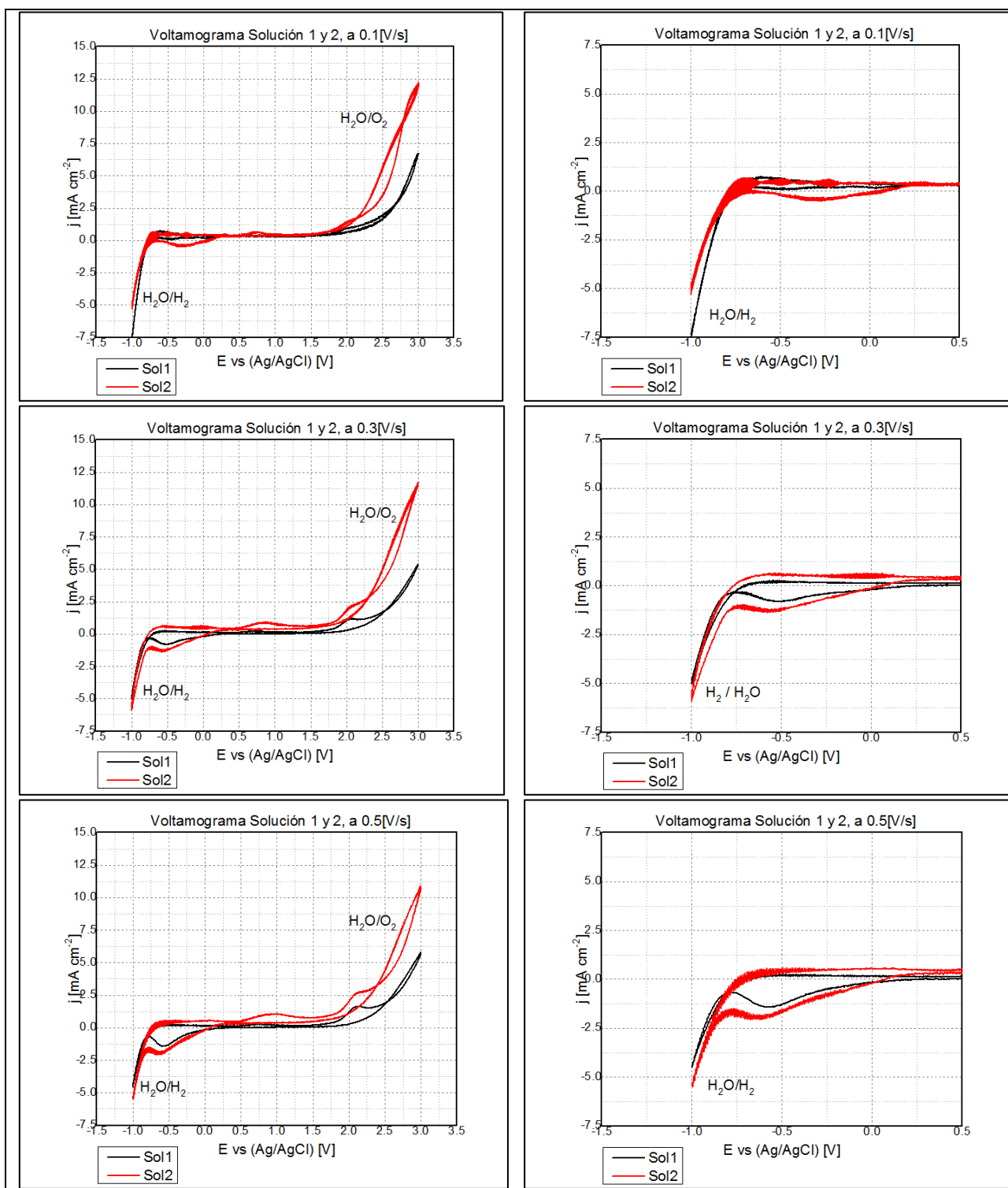


Figura 127: Voltamogramas promedio para Solución 1 y 2 a distintas velocidades de barrido. A la izquierda en todo el rango de potencial y a la derecha en región catódica.

ANEXO 4: Experiencias exploratorias realizadas en uso de Corriente Pulsante y Ultrasonido.

Previo a la realización de las experiencias detalladas para el caso de estudio, se realiza una primera aproximación exploratoria asociada al estudio. El objetivo es ver al ojo desnudo los resultados marco de las muestras bajo variaciones de tipo de corriente, agitación de electrolito y variación de temperatura. De esta forma, para todas las experiencias realizadas se mantuvo constante los siguientes parámetros:

- Composición del electrolito: Solución de Di-Molibdato de Amonio (ADM) en concentración 236[g/l Mo). Esta solución es producida por Molymet como proceso de purificación química del Trióxido de Molibdeno grado técnico. Posee una densidad de 1.46 [g/cm³min]¹². Dentro de las impurezas que certifica Molymet se tiene que la mayor corresponde a Tungsteno (W) con 125 [ppm], seguido por Potasio (K) con 80 [ppm] como máximo. Las restantes impurezas principales son menores a 20 [ppm].
- Volumen de electrolito: 65 [cm³].
- Cátodo: ITO, con área expuesta de 1 [cm²].
- Ánodo: Platino, con área expuesta de 2 [cm²].
- Separación entre electrodos: 2 [cm].
- Tiempo de electro deposición: 5 [min].

En cuanto a los factores a evaluar, se tiene:

1. Tipo de Corriente:

a. Corriente Directa (DC): $j = 50 [\text{A m}^{-2}]$

b. Corriente Pulsante Directa (PDC):

$$j_1 = 50 [\text{A m}^{-2}] ; t_1 = 100 [\text{ms}]$$

$$j_2 = 0 [\text{mA cm}^{-2}] ; t_2 = 10 [\text{ms}]$$

1. Perturbación del Baño: resulta una variable importante a estudiar ya que afecta directamente la velocidad por transferencia de masa que ocurre en el proceso debido a la disminución de la capa de difusión.
 - a. Agitador Magnético (AM) a 600 rpm con pescado de 2[cm] de longitud. Esta velocidad asegura que las vibraciones del movimiento del pescado no perturben la ubicación de los electrodos, sino que solo haya agitación del electrolito.
 - b. Baño Ultrasónico (US) operando a 37 [kHz] en modo continuo (*sweep*).
2. Temperatura: Influye en la cinética de deposición, siendo importante conocer su comportamiento a temperatura ambiente y a un valor arbitrario coherente con el tipo de proceso. Debido a las características del electrolito (solución amoniacal) el trabajo a altas temperaturas podría sesgar los resultados por la evaporación del amonio y por

¹² Información Molymet: <http://www.molymet.cl/es/productos/23-industria-metalica-superaleaciones/39-dimolibdato-de-amonio-adm.html>. Medida por volumetro de Scott.

otro lado, el trabajo a bajas temperaturas aumenta considerablemente los tiempos de estabilización de la temperatura de la solución debido a que se trabaja en condiciones ambientales por sobre los 30°C.¹³

- a. Temperatura 1 (T_1): 25°C (298°K).
- b. Temperatura 2 (T_2): 20°C (293°K).

De esta forma la matriz de experimentos a desarrollar se presenta en la Tabla 41.

Tabla 41: Matriz de experimentos a desarrollar

| Experimento | Tipo de Corriente | Agitación Electrolito | Temperatura |
|-------------|-------------------|-----------------------|-------------|
| 1 | DC | AM | T_1 |
| 2 | DC | US | T_1 |
| 3 | DC | AM | T_2 |
| 4 | DC | US | T_2 |
| 5 | PDC | AM | T_1 |
| 6 | PDC | US | T_1 |
| 7 | PDC | AM | T_2 |
| 8 | PDC | US | T_2 |

El ensamblado general considera la conexión de la fuente de poder, gas nitrógeno y baño termostatzado sobre la celda, la cual es posicionada sobre un agitador magnético o sumergida en un baño de ultrasonido según sea el caso. La Figura 128 presenta el diseño esquemático de la conexión del circuito de acuerdo a como se agita la solución (agitador magnético o baño ultrasonido). Los equipos y materiales utilizados corresponden a los descritos en la sección 3.1.

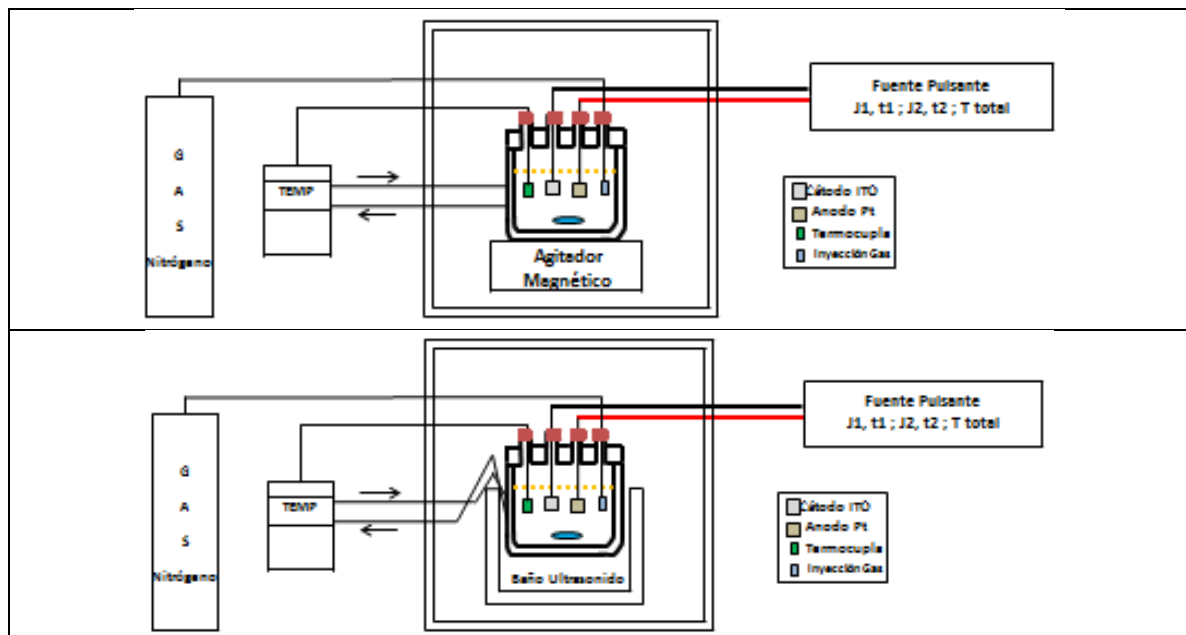


Figura 128: Esquema de ensamblaje general. Arriba el caso de utilizar agitador magnético. Abajo para el caso de utilizar baño ultrasónico.

¹³ Los trabajos experimentales son desarrollados en diciembre de 2013 y enero de 2014 dónde las temperaturas ambientales sobrepasan los 30°C.

Una vez ensamblado el sistema y agregado la solución a la celda, se enciende el baño térmico y se ambienta a la temperatura deseada (primero se realizan todos los experimentos con T_1 y luego con T_2) manteniendo la termocupla sumergida en la solución. Posteriormente, se burbujea Nitrógeno (N_2) a la solución por 15 [min] y se inicia la agitación magnética o el baño de ultrasonido, según corresponda. En este lapsus de tiempo se ensambla el electrodo de ITO, cuidando de no contaminar la superficie, y se lava con agua desionizada el electrodo de Platino. Transcurrido los 15[min] se procede a sumergir los electrodos y a conectar la fuente pulsante a través del cable negro con el cátodo y el cable rojo con el ánodo. La fuente debe estar previamente programada con las condiciones de corriente, tiempo de cada una y tiempo de deposición total (5 minutos). Se cierra la Jaula de Faraday y se da inicio al proceso.

Pasado los 5 minutos de depositación, se debe apagar la fuente pulsante y desconectar los electrodos. El porta electrodo de ITO debe ser desarmado para obtener el depósito resultante. Luego se debe lavar con agua destilada, teniendo el cuidado de no apuntar directamente al depósito y de no arrastrar material depositado. Finalmente, debe ubicarse el depósito en el recipiente secador por 24 horas y luego debe ser guardada (registrando a que experimento corresponde) al interior del mismo contenedor dónde fue extraído a la espera de posteriores análisis para la caracterización.

La matriz de resultados se presentan en la Figura 129, Figura 130 y Figura 131, los cuales fueron analizados solamente por inspección visual de acuerdo a las 3 variables utilizadas.

Al comparar los resultados de la electrodeposición utilizando corriente continua y corriente pulsante presentan notables diferencias entre ellos. En el primer caso (DC), los depósitos son más oscuros y en varios de ellos hay desprendimiento al realizar el lavado de la muestra. Esto responde a que el proceso eléctrico bajo el cual se someten los experimentos es constante, y por lo tanto la nucleación y crecimiento de las especies (óxidos de Molibdeno) sobre la superficie del ITO es mayor al caso en corriente pulsante (PDC), pero perdiendo la capacidad de generar estructuras más parejas. En el caso de las muestras obtenidas por PDC, se observa una mayor transparencia probablemente ligada a una menor masa depositada. Además, estas se presentan más regulares que en el caso de la corriente directa.

Para el caso de la perturbación del electrolito, aquellas muestras obtenidas por agitación magnética tienen una clara tendencia a generar depósito más irregulares (con mayor desprendimiento) que en el caso de la aplicación de ultrasonido, independiente de las condiciones de temperatura y corriente aplicada. Esto se podría debe a que la turbulencia interna generada por el pescado al interior de la celda, pese a que se haya monitoreada que fuera pareja, fue montada en el centro de la solución y lógicamente bajo los electrodos (que también se posicionaron en el centro), permitiendo que el movimiento del electrolito fuera alrededor de ellos y produciendo fuerzas centrífugas que arrastraran capas del depósito. De hecho, las muestras con mayor desprendimiento son las generadas por corriente continua (DC) las que, como se comentó en el párrafo anterior, tendrían un mecanismo más deficiente de adherencia, favoreciendo el

desprendimiento producto del movimiento del fluido. Por otro lado, las muestras obtenidas por perturbación mediante ultrasonido se observa que presentan depósitos más parejos y lisos, lo que responde a que la agitación del medio se realiza a través la una onda con igual amplitud hacia todos los sentidos sin una dirección de preferencia y generando fuerzas de arrastre mucho menores a las del caso anterior que no perturbarían considerablemente el área de deposición. Cabe destacar que en el caso de la agitación magnética, la velocidad de rotación del pescado es directa en la solución, en cambio para el ultrasonido la onda generada en la fuente debe a travesar primero las paredes de la celda (doble camisa con fluido de circulación al interior) y posteriormente perturbar el electrolito lo que podría generar que parte de la energía entregada por diseño sea disipada antes de llegar al seno de la solución.

Finalmente, para el caso de la variación de temperatura si bien esta favorece la cinética de las reacciones ocurridas se observa que no hay un mayor cambio entre las muestras obtenidas. Al comparar los depósitos a 25°C se observa que son más opacos que en el caso de 20°C, asociándolos a una mayor deposición de los óxidos. Esto salvo en el caso del experimento 4 (realizado con PDC y ultrasonido) el depósito es más oscuro que las muestras restantes obtenidas a 20°C, lo que permitiría afirmar que la variación de la temperatura para este electrolito tiene una influencia menor que el tipo de corriente y el modo de perturbación del baño utilizado.


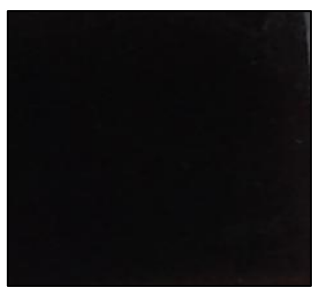

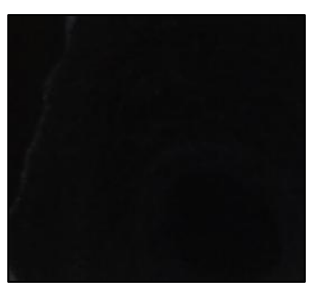



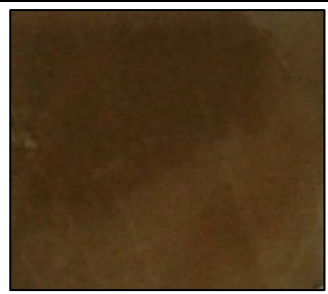
| | $T_1 = 25^\circ\text{C}$ | | $T_2 = 20^\circ\text{C}$ | |
|------------|--|---|--|--|
| DC | Experimento 1 | Experimento 2 | Experimento 3 | Experimento 4 |
| |  |  |  |  |
| PDC | Experimento 5 | Experimento 6 | Experimento 7 | Experimento 8 |
| |  |  |  |  |

Figura 129: Variación de depósitos de acuerdo a tipo de corriente utilizada y Temperatura del electrolito.






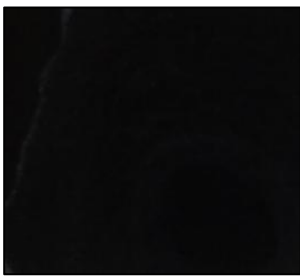


| | DC | | PDC | |
|----------------|--|---|--|--|
| AG. | Experimento 1 | Experimento 3 | Experimento 5 | Experimento 7 |
| |  |  |  |  |
| ULTRASO | Experimento 2 | Experimento 4 | Experimento 6 | Experimento 8 |
| |  |  |  |  |

Figura 130: Variación de depósitos de acuerdo al modo de perturbación del electrolito y tipo de corriente utilizada.


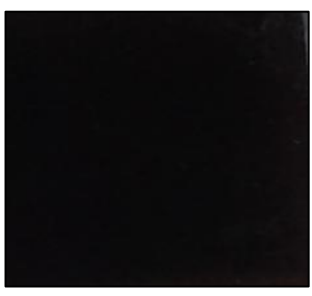



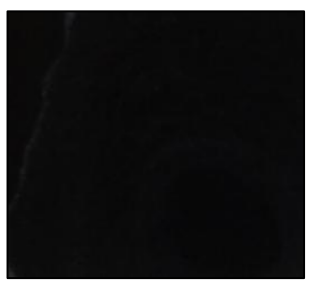


| | | | | |
|--------------------------|--|---|--|--|
| $T_1 = 25^\circ\text{C}$ | EXP 1 | EXP 2 | EXP 5 | EXP 6 |
| |  |  |  |  |
| $T_2 = 20^\circ\text{C}$ | EXP 3 | EXP 4 | EXP 7 | EXP 8 |
| |  |  |  |  |

Figura 131: Variación de depósitos de acuerdo la temperatura del electrolito.

