

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