



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD MÉRIDA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

# **ELECTRODEPÓSITO DE MATERIALES CON APLICACIÓN EN ENERGÍA SOLAR**

Tesis que presenta

**M. en C. Manuel Alejandro Estrella Gutiérrez**

Para obtener el Grado de:

**Doctor en Ciencias en Físicoquímica**

Director de Tesis:

**Dr. Gerko Oskam**

Mérida, Yucatán, México.

Noviembre de 2016.

# *Agradecimientos*

*Han pasado cinco años desde que inició esta aventura de vida en el Doctorado. En cinco años muchas cosas han cambiado, empezando por mí. Hoy finalmente se cierra un ciclo, de muchas altas y bajas, de logros, de algunos tropiezos, de tristeza y diversión, pero sobre todo, de mucho aprendizaje personal y profesional.*

*Antes que nada, quisiera agradecer a Dios, por brindarme la vida y la energía para poder realizar esta aventura, por no abandonarme nunca, por permitirme llevar una vida plena, feliz y llena de experiencias y por poner en mi camino a todas las maravillosas personas que han formado parte de mi vida durante estos cinco años.*

*Muy especialmente a mi familia, mi Mamá, que siempre ha sido mi motor y mi gran apoyo, simplemente gracias por ser y existir y demostrarme tu amor día con día. A mi hermano Alan, por ser mi pequeño hijo que aún no tengo, por quererme y apoyarme siempre y a mi Papá, al menos, por estar. Y por supuesto, a toda mi Familia, los que están y los que se nos adelantaron.*

*Muchas gracias a mis amigos, los de siempre, los de ahora, a todos... Seguramente me olvidaré de alguno, Luis, Mariana, Papo, Juan Carlos, Dulce y los Chispas, Yiro y Román, mis compañeros del laboratorio, mis hermanos de la FIQ, Sergio, Vane, Ana Lau, Carlitos y toda La Pared... a todos, todo mi amor y mi cariño siempre. Gracias por ser parte de La Familia que yo decidí formar.*

*También, durante este tiempo pude conocer lo que, considero, es mi verdadera vocación, la enseñanza, y definitivamente esto no hubiera sido posible si no hubiese habido alguien que me abriera las puertas para brindarme una oportunidad. Agradezco profundamente a la Dra. Marcela Zamudio Maya, directora de la Facultad de Ingeniería Química de la UADY y a su gran equipo, la M. en C. Dalmira Rodríguez Martín, el M. en C. Francisco Herrera Rodríguez y la Sra. Susana Ceballos Vadillo, gracias por la gran oportunidad que me dieron de poder regresar a mi casa, mi amada FIQ. También, mi más profundo agradecimiento al M. en C. Juan Antonio Anaya Sandoval, director de la División de Ingeniería y Ciencias Exactas de la Universidad Anáhuac Mayab y a su*

*equipo por darme la primera gran oportunidad. A todos, muchas gracias, por haber confiado en mi capacidad y en mi conocimiento, espero no haberlos defraudado.*

*Muchas gracias al CONACYT por la beca otorgada durante estos 5 años para realizar mis estudios de Doctorado y la beca adicional durante mi estancia internacional en el Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC) en Leuven, Bélgica y al CINVESTAV por los apoyos que recibí para realizar las estancias de investigación y asistir a congresos internacionales. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), la Secretaría de Energía (SENER) y al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) por el financiamiento a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), Proyecto P-18: “Materiales selectivos y reflejantes para sistemas de conversión de energía solar en energía térmica”.*

*Quisiera agradecer enormemente al Dr. Phillippe Vereecken por haberme recibido calurosamente en un maravilloso país como lo es Bélgica. Por los inolvidables momentos en el IMEC y por todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. Y gracias a Sebastien, Xubin, Stan, Alfonso, Brecht, Marteen, por hacerme sentir como en casa durante esos maravillosos e inolvidables meses en Leuven.*

*Y por último, pero no por eso menos importante, al Dr. Gerko Oskam por ser un excelente asesor y gran consejero. Gracias por abrirme las puertas del laboratorio y del grupo, por recibirme en un momento académico difícil, por confiar en mi trabajo y experiencia, por darme la gran oportunidad de conocer otros lugares y culturas, por obligarme a ampliar mis horizontes y por siempre hacerme dar lo mejor de mí. Mi agradecimiento y gratitud siempre.*

*A todos, por todo y de corazón, Muchas Gracias.*

*Manuel Alejandro Estrella Gutiérrez.*

*Noviembre de 2016.*

# INDICE GENERAL

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>I</b>
<b>INDICE GENERAL</b>	<b>III</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo 2. ASPECTOS TEÓRICOS DEL ELECTRODEPÓSITO</b>	
2.1. Introducción.	6
2.2. Generalidades del proceso de electrodeposición.	6
2.3. Aspectos electroquímicos del proceso de electrodeposición	8
2.3.1. Mecanismo del proceso de electrodeposición.	8
2.3.2. Estructura de la interfase electrodo-solución.	9
2.3.3. Cinética y mecanismos del proceso de electrodeposición.	13
2.3.4. Mecanismos de nucleación y crecimiento.	17
2.3.5. Estructura y propiedades de los materiales depositados.	21
2.4. Voltametría cíclica.	23
2.5. Leyes de Faraday.	27
2.6. Distribución del potencial y de la corriente en el baño del electrodeposición.	28
2.7. Naturaleza del electrolito.	29
2.8. La importancia de los parámetros de crecimiento en el electrodeposición.	30
2.9. Ventajas y desventajas del electrodeposición.	31
2.10. Aplicaciones del electrodeposición de materiales.	32
Referencias	33
<b>Capítulo 3. OBJETIVOS</b>	<b>35</b>



## **Capítulo 4. ELECTRODEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS DE NÍQUEL PARA SU APLICACIÓN EN ENERGÍA SOLAR TÉRMICA**

4.1. La energía renovable.	37
4.2. Energía solar térmica.	40
4.3. Colectores solares.	45
4.4. Radiación solar.	48
4.4.1. Radiación electromagnética.	48
4.4.2. Radiación térmica.	49
4.4.3. Radiación solar.	50
4.5. Recubrimientos selectivos de absorbedores de energía solar.	51
4.5.1. Tipos de recubrimientos selectivos.	52
4.5.2. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos.	53
4.5.3. Recubrimientos selectivos basados en Níquel negro.	60
4.6. Justificación del proyecto.	62
4.7. Metodología experimental.	63
4.7.1. Preparación de los sustratos.	64
4.7.2. Curvas de Voltametría cíclica.	65
4.7.3. Preparación de los electrolitos y condiciones de electrodeposición.	65
4.7.4. Evaluación de la morfología de los recubrimientos.	68
4.7.5. Estudio de las propiedades ópticas y desempeño térmico de los recubrimientos.	69
4.8. Resultados y discusión.	71
4.8.1. Diagramas de especiación de soluciones de Níquel.	71
4.8.2. Voltametría cíclica de los recubrimientos de níquel brillante y níquel negro.	74
4.8.3. Morfología de los recubrimientos selectivos sobre sustratos de cobre y aluminio.	76
4.8.4. Caracterización mediante difracción de rayos X (XRD).	81
4.8.5. Caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	84
4.8.6. Caracterización mediante espectroscopía Raman.	91
4.8.7. Estudio de las propiedades ópticas.	92
4.8.8. Estudio del desempeño de los recubrimientos selectivos.	101
4.8.9. Influencia de la temperatura sobre las propiedades ópticas.	104
4.9. Conclusiones.	108
4.10. Referencias.	110

## **Capítulo 5. ELECTRODEPÓSITO DE ESTRUCTURAS METAL – ORGÁNICAS PARA APLICACIONES EN ELECTRÓNICA**

5.1. Estructuras metal – orgánicas (MOFs).	116
5.2. Métodos de síntesis de MOFs.	120
5.2.1. Características generales de la síntesis de MOFs.	120
5.2.2. Métodos hidrotermales y solvotermales.	123
5.2.3. Métodos asistidos por microondas.	124
5.2.4. Métodos sonoquímicos.	124
5.2.5. Métodos mecanoquímicos libres de disolvente.	125
5.3. Aplicaciones de los MOFs.	125
5.3.1. Almacenamiento y separación de gases.	125
5.3.2. Catálisis heterogénea	126
5.3.3. Magnetismo.	126
5.3.4. Sensores.	127
5.3.5. Liberación controlada de medicamentos.	127
5.4. Síntesis electroquímica de MOFs.	128
5.5. Estructuras metal – orgánicas basadas en zirconio: el MOF UiO-66. 131	131
5.5.1. El MOF UiO-66.	131
5.5.2. Métodos de síntesis del UiO-66.	133
5.5.3. Aplicaciones del MOF UiO-66.	136
5.6. Justificación del proyecto.	138
5.7. Metodología experimental.	139
5.7.1. Preparación del electrolito y condiciones del electrodepósito.	139
5.7.2. Curvas de Voltametría Cíclica.	142
5.7.3. Estudio de la morfología de los recubrimientos del UiO-66.	144
5.8. Resultados y discusión.	144
5.8.1. Electrodepósito y caracterización de los recubrimientos de UiO-66 sobre los sustratos de Si/TiN.	144
5.8.2. Curvas de voltametría cíclica del electrolito utilizado en el electrodepósito de UiO-66.	166
5.8.3. Otros experimentos.	170
5.9 Conclusiones y perspectivas.	174
5.10. Referencias.	176

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se emplea la técnica del electrodeposición para la síntesis de dos tipos de materiales con propiedades muy diferentes entre sí, los cuales son: recubrimientos selectivos a base de níquel negro para su aplicación en energía termosolar y estructuras metal – orgánicas a base de zirconio para su aplicación como sensores en electrónica.

Se electrodepositaron recubrimientos selectivos basados en níquel brillante y níquel negro a partir de soluciones de sulfatos y cloruros respectivamente, sobre sustratos de cobre y aluminio. El mecanismo de electrodeposición implica la reducción de iones de  $\text{Ni}^{2+}$  hasta Ni metálico para obtener una capa de níquel brillante, mientras que el mecanismo de electrodeposición de níquel negro es complejo e implica, entre otras reacciones, la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  el cual posteriormente es parcialmente oxidado hasta producir  $\text{NiOOH}$ . La morfología de los recubrimientos es porosa y corresponde a nanohojuelas de 200 nm de longitud y 10 nm de espesor, y es independiente del tiempo de depósito. Las propiedades ópticas de los recubrimientos fueron ligeramente superiores cuando se utiliza la capa intermedia de níquel metálico y el cobre como sustrato; esto debido a la baja emisividad del cobre en el infrarrojo. Estos resultados se traducen en un fuerte poder de calentamiento para los recubrimientos de cobre con níquel brillante y negro, lo cual fue confirmado mediante un experimento donde se iluminaron muestras con la ayuda de un simulador solar. Se encontró que los recubrimientos de níquel brillante y negro sobre sustratos de cobre son estables después de ser sometidos a tratamiento térmico por 12 horas a  $200^\circ\text{C}$ .

Como ejemplo de su versatilidad, se utilizó la técnica de electrodeposición para la síntesis de películas de MOF UiO-66 a partir de soluciones basadas en  $\text{ZrCl}_4$ . Aunque ésta técnica es novedosa para la síntesis de éstos materiales, aún no se puede contar con un diseño experimental confiable para obtener estos recubrimientos ya que hay muchos factores que afectan el proceso, como el tiempo de depósito, la densidad de corriente y la temperatura. Se encontró que se pueden obtener películas del MOF UiO-

66 sobre obleas de Si/TiN de espesor de aproximadamente 1 micra cuando las condiciones de síntesis son de 1500 s, 70°C y -5 mA/cm<sup>2</sup> o bien de 0.5 micras (500 nm) a 1800 s, 88°C y -5 mA/cm<sup>2</sup>. Se observó que es importante mejorar la estabilidad del electrolito con el objetivo de evitar la formación de precipitados, los cuales aparecen después de aumentar la temperatura del electrolito durante un tiempo largo. Aunque en este caso no se encontró un método estándar para la síntesis del MOF, si se encontraron áreas de mejora en el proceso de síntesis, como la optimización de la composición del electrolito, el tiempo de depósito y la temperatura.

## ABSTRACT

In this thesis, the electrodeposition technique was applied to synthesize two very different kind of materials, which are, selective absorber coatings for solar thermal applications and metal organic frameworks based on zirconium for sensor applications.

The first part is about the electrodeposition of selective coatings for the efficient conversion of solar energy to usable heat, and the influence of black nickel absorber film properties and the inclusion of a bright nickel interlayer on the performance of a selective coating prepared by electrodeposition onto copper and aluminum substrates. The solar absorbance was found to be essentially independent of the film thickness in the range investigated, however, the emittance increases significantly with thickness. The electrodeposition parameters strongly affect the performance of the selective coating, with much better results obtained for coatings prepared using a 2-pulse, galvanostatic method. The optical properties of a selective coating consisting of only black nickel on copper were somewhat better than those for the black nickel / nickel stack on copper, which is related to the lower emissivity in the infrared of copper compared to nickel. These results also translate into a higher heating power for the black nickel / copper system in an experiment where mineral oil was heated by illuminating the selective coating with a solar simulator. In order to investigate their thermal stability, the coatings were treated at 200°C for 12 hours in air. After the thermal treatment, coatings of only black nickel on copper showed a significant decrease in conversion efficiency, while those coatings containing black and bright nickel did not deteriorate.

Later, the electrodeposition technique was applied to the synthesis of metal-organic frameworks based in zirconium from organic solutions of  $ZrCl_4$ . Although this technique is novel for the synthesis of these materials may not yet have a reliable method to obtain these coatings, because there are many factors that affect the process, such as deposition time, current density and temperature. However, is possible to obtain MOF UiO-66 layers onto Si wafer covered with TiN with thickness of 1 micron

when the synthesis conditions are 1500 s, 70°C and -5 mA/cm<sup>2</sup> or with 0.5 micron thickness (500 nm) at 1800 s, 88°C and -5 mA/cm<sup>2</sup>. It is important to improve the stability of the electrolyte with the aim to avoid the precipitate's formation, which appears after temperature increase during a long time. Although a standard method was not found for the synthesis of this kind of MOF, some opportunities areas appeared, such as, optimization of the composition of the electrolyte and changes in deposition time or temperature.

# INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el depósito electroquímico de materiales, llamado también **electrodepósito** (**electrodeposition**, *electrochemical deposition*, en inglés), ha dejado de ser un arte para convertirse en una ciencia exacta. El recubrimiento metálico de las superficies es una práctica que se ha desarrollado a lo largo del siglo XX y que ha tenido diversas aplicaciones tecnológicas, como en el caso de recubrimientos resistentes a la corrosión o el electrodepósito de aleaciones con propiedades magnéticas, así como el mejoramiento del aspecto estético de superficies como en el electrodepósito de oro, cromo, u otros metales.

El desarrollo de esta técnica ha permitido que se incremente el número y el tipo de aplicaciones en la ciencia y la ingeniería. Las áreas tecnológicas en las cuales se aplica el electrodepósito de algún tipo de material van desde la electrónica, optoelectrónica, corrosión, celdas solares, recubrimientos selectivos, estructuras metal-orgánicas, etc., por mencionar solo algunas. Además, industrias como la automotriz y la aeroespacial han adoptado esta técnica aun cuando disponen de otras, como la evaporación, *sputtering*, depósito por vapor químico, etc., las cuales no son muy utilizadas debido a cuestiones económicas o ambientales.

El electrodepósito tiene ventajas sobre los métodos de depósito en fase de vapor, debido a que ofrece un fácil control sobre las condiciones de crecimiento por control del potencial del electrodo o la densidad de corriente. Ofrece un buen control del área a recubrir, se puede implementar con relativa facilidad al recubrimiento de áreas mayores con tiempos relativamente cortos de síntesis, además de que su implementación es relativamente barata. Estas cualidades hacen del electrodepósito un método atractivo para la modificación y acabado de superficies.

En este trabajo de tesis se emplea la técnica del electrodepósito para la síntesis de dos tipos de materiales con propiedades muy diferentes entre sí, los cuales son: recubrimientos selectivos a base de níquel negro para su aplicación en energía termosolar y estructuras metal – orgánicas a base de zirconio para su aplicación como sensores en electrónica.

## Capítulo 2

# ASPECTOS TEÓRICOS DEL ELECTRODEPÓSITO

### 2.1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, importantes progresos tecnológicos que se han concentrado en el desarrollo de nuevos materiales, han llamado la atención debido a sus prometedoras aplicaciones en la industria. La posibilidad de desarrollar nuevos materiales con propiedades fisicoquímicas modificables y novedosas estructuras, aumenta el interés para la investigación. Hoy en día existen muchas técnicas tanto físicas como químicas para depositar distintas clases de materiales sobre sustratos adecuados, entre las cuales, se pueden mencionar el *sputtering*, rocío pirolítico, depósito por baño químico, depósito por sol-gel, etc., que son algunas de las más comunes y se utilizan para depositar una gran variedad de materiales con diversas aplicaciones. Sin embargo, algunas de ellas poseen la limitante de que son técnicas costosas que difícilmente se pueden transferir a la industria o bien, los materiales obtenidos a partir de ellas son muy costosos.

El electrodepósito es una tecnología muy extendida en muchos campos y sectores industriales para la obtención de recubrimientos metálicos y se utiliza para mejorar las propiedades superficiales, ya sean estéticas, protectoras o funcionales de los materiales, obteniéndose productos de mejor calidad, durabilidad y funcionalidad requeridas por una sociedad más competitiva. Tiene ventajas sobre otros métodos de depósito, debido a que ofrece un fácil control sobre las condiciones de crecimiento del material, un buen control del área a recubrir, se puede implementar con relativa facilidad y con tiempos de síntesis relativamente cortos, además que su implementación es relativamente barata. Estas cualidades hacen al electrodepósito un método atractivo para la modificación y acabado de superficies y la obtención de nuevos materiales [1].

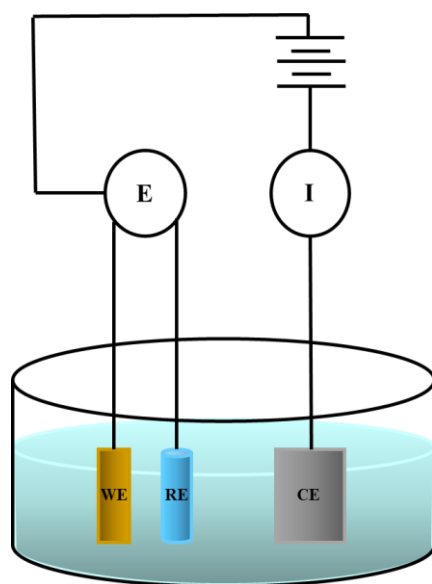
### 2.2. GENERALIDADES DEL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO.

El electrodepósito se define como el proceso de crecimiento de una película que consiste en la formación de un recubrimiento generalmente metálico sobre la superficie de un material base o



sustrato en donde se produce la reducción electroquímica de iones metálicos a partir de un electrolito. El electrolito debe ser un conductor iónico, donde las especies químicas que contienen el metal de interés se disuelvan en un disolvente adecuado o es llevado al estado líquido para formar una sal fundida. El solvente más utilizado es el agua, sin embargo, recientemente se están usando una variedad de compuestos orgánicos o líquidos iónicos para procesos de electrodeposición de materiales muy específicos [2]. El proceso de electrodeposición consiste esencialmente en la inmersión del objeto que va a ser recubierto dentro de un recipiente que contiene al electrolito y al contraelectrodo; posteriormente, los dos electrodos son conectados entre sí a una fuente de corriente externa la cual hace posible el flujo de corriente. El objeto que va a ser recubierto es conectado a la terminal negativa de la fuente de poder de tal manera que los iones metálicos son reducidos a átomos metálicos, los cuales se depositan sobre la superficie del material [2].

La forma más común de realizar investigación sobre electrodeposición de materiales es en una celda electroquímica de tres electrodos. El electrodo de trabajo (*working electrode*, WE), es el electrodo en donde ocurre la reacción de reducción que es la que origina el crecimiento del material sobre la superficie del sustrato y es el que actúa como cátodo. El contraelectrodo (*counter electrode*, CE) se utiliza para cerrar el circuito eléctrico, funciona como ánodo y suele ser de un material inerte. El electrodo de referencia (*reference electrode*, RE), posee un valor de potencial constante y conocido, por lo que se puede determinar a qué potencial se está llevando a cabo el proceso de oxidación o reducción analizado.



**Figura 2.1. Celda electroquímica de tres electrodos.**

En la Figura 2.1 se muestra una celda electroquímica de tres electrodos, la cual es la configuración más utilizada para estudios electroquímicos y se usa especialmente cuando la resistencia de la celda es relativamente alta. Para esta configuración, el potencial del electrodo de trabajo es controlado con respecto al potencial de referencia, sin embargo, la corriente solo pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Experimentalmente, la punta del electrodo de referencia debe ser colocada lo más cerca posible del electrodo de trabajo con el fin de minimizar la resistencia de la disolución y para que no se interfiera con la transferencia de masa de las especies del electrolito. En principio, el electrodo de referencia puede ser de cualquier material electroquímicamente activo que no provoque alteraciones en el electrodo de trabajo y se coloca en un compartimiento separado [3]. El proceso de electrodeposición involucra la formación de una nueva fase sobre el sustrato, lo que implica la participación de una serie de etapas relacionadas con el transporte de materia, la transferencia de carga y la formación de estructuras cristalinas.

### **2.3. ASPECTOS ELECTROQUÍMICOS DEL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO.**

#### **2.3.1. Mecanismo del proceso de electrodeposición.**

La reducción de los iones metálicos  $M^{z+}$  en solución acuosa se puede representar por:



Este proceso es posible debido a que los electrones son proporcionados por la fuente de corriente externa [4]. La reacción total indicada en (1) puede llevarse a cabo mediante un determinado número de pasos o reacciones parciales. En general, se consideran cuatro tipos diferentes de reacciones parciales: transferencia de carga, transporte de masa, reacción química y cristalización. Las reacciones de transferencia de carga involucran la transferencia de portadores de carga (iones o electrones) a través de la doble capa electroquímica. Esta es la reacción básica del electrodeposición. La reacción de transferencia de carga es la única reacción parcial que se ve directamente afectada por el potencial de electrodo.

En los procesos de transporte de masa, las sustancias consumidas o producidas durante las reacciones electrónicas son transportadas desde el seno de la disolución hasta la interfase (doble capa) y desde la interfase hasta el seno de la disolución. El proceso de transferencia de masa se realiza mediante

difusión. Las reacciones químicas involucradas en el proceso total de electrodeposición pueden ser reacciones homogéneas en la solución o bien, reacciones heterogéneas en la superficie. Las constantes de velocidad de las reacciones químicas son independientes del potencial. En las reacciones parciales de cristalización, los átomos pueden ser incorporados o removidos de la red cristalina [5].

Existen cuatro aspectos diferentes que están involucrados en el proceso electroquímico representado por la reacción (1) y que están relacionados con los cuatro pasos del mecanismo general del electrodeposición:

- (a) la estructura de la interfase electrodo – solución como el lugar del proceso de depósito;
- (b) la cinética y el mecanismo del proceso de depósito;
- (c) los procesos de nucleación y crecimiento del metal en la red cristalina;
- (d) la estructura y propiedades de los materiales depositados [4].

### 2.3.2. Estructura de la interfase electrodo-solución.

Se puede realizar un proceso químico heterogéneo cuando existe el paso de un electrón a través de la interfase desde un electrodo hasta una especie química en una disolución. En la Figura 2.2 se describe el sistema electrodo – solución dividido en cuatro zonas importantes: electrodo, doble capa, capa de difusión, seno de la disolución.

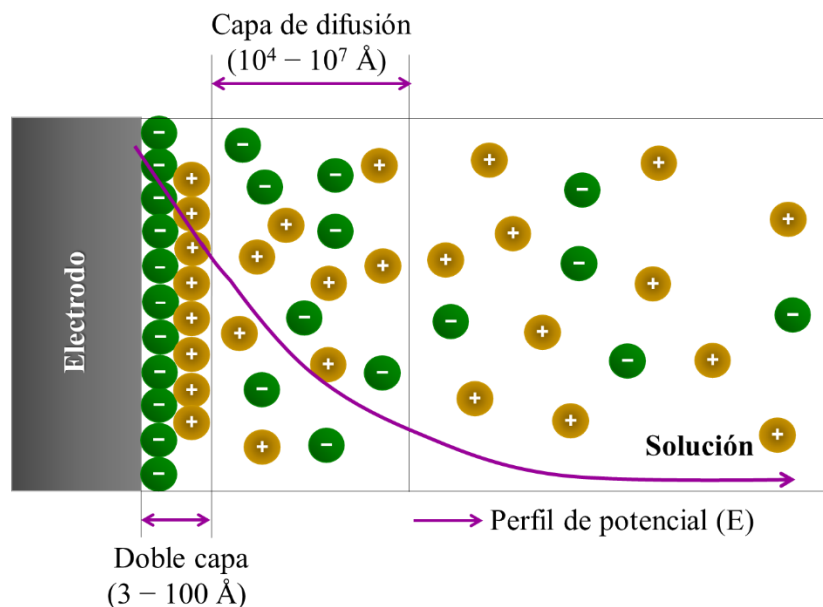


Figura 2.2. Zonas características sistema electrodo/solución para un electrodo de carga negativa.

La doble capa eléctrica describe la variación del potencial eléctrico cuando está próximo a una superficie. Cuando los iones y las moléculas de solvente en solución están aproximándose a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, se forman dos capas que tienen diferente carga y que están separadas entre ellas creando una diferencia de potencial. Por otro lado, la distribución de carga desigual generada debido a la transferencia de electrones producidos en la superficie del electrodo es llamada capa de difusión. En esta etapa el electrodo actúa como una fuente para las especies con distinta carga, produciendo un flujo de cargas desde la disolución hacia el electrodo o viceversa.

El electrodo es la región donde ocurre el proceso electroquímico, dependiendo de la dirección o naturaleza de la corriente, catódica o anódica, el electrodo puede actuar como cátodo (donde ocurre la reducción) o ánodo (donde ocurre la oxidación). Por otro lado el electrodo también puede ser definido como la combinación del electrodo sólido y la región de electrolito en contacto con el electrodo, en donde ocurre una reacción determinada. Un ejemplo de electrodo podría ser el electrodo de referencia de Ag/AgCl cuando se establece el equilibrio entre las especies Ag y AgCl. El electrodo es esquemáticamente indicado por una serie de fases Ag/AgCl/KCl que están presentes en la disolución [2,4].

El potencial del electrodo y la densidad de corriente son dos variables físicas que controlan los procesos en los electrodos. El potencial del electrodo se puede definir como la caída de potencial entre la solución y el metal. El potencial  $E$  (en V) de un electrodo  $M^+|M$  es una función de la actividad de los iones metálicos que se encuentran en solución y se puede calcular mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+}) \quad (2)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $z$  es la cantidad de electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday y  $a$  es la actividad de los iones  $M^{z+}$ . Esta cantidad no se puede medir experimentalmente debido a que el potencial de la solución no se puede definir sin la introducción de una interfase metal-electrolito adicional, por lo que es necesario introducir una interfase metal-electrolito que pueda servir como un punto de referencia. Es por esta razón, que en la

práctica se pone un electrodo adicional con un potencial constante, reproducible y estable [2,4]. En la práctica existen varios electrodos de referencia, los cuales se presentan en la Tabla 2.1, y que están medidos con respecto al electrodo estándar de hidrógeno [6].

**Tabla 2.1. Potenciales de electrodos de referencia.**

<b>Electrodo</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Potencial a 298.15 K vs ENH (mV)</b>	<b>Coefficiente de temperatura (mV/K)</b>
<b>Calomel 1 M</b>	Pt Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  1M KCl	+283	-0.24
<b>Calomel saturado</b>	Pt Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  satur. KCl	+244	-0.65
<b>Cloruro de plata</b>	Ag AgCl KCl	+222	-0.65
<b>Sulfato de mercurio</b>	Pt Hg Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  a(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )=1	+615	-0.82

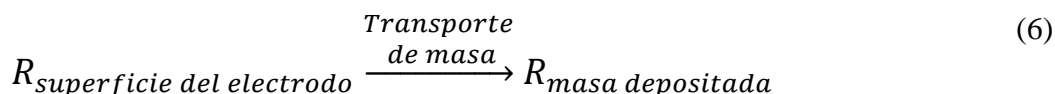
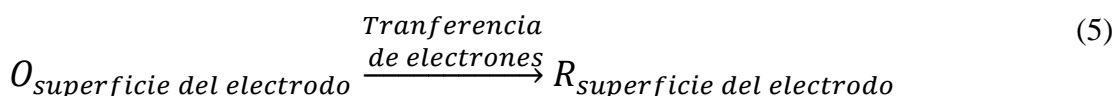
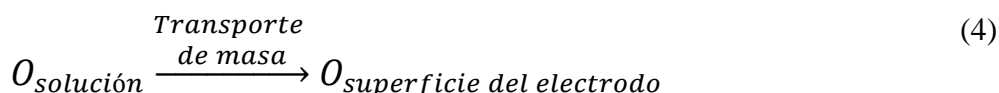
Para la caracterización de los procesos que ocurren en una interfase electrodo-solución, la corriente  $I$  que fluye a través de la interfase, generalmente se normaliza con respecto al área geométrica,  $A$ , dando como resultado la densidad de corriente  $j$  ( $A/m^2$ ). La densidad de corriente es el parámetro que rige la velocidad del proceso de electrodeposición y es la forma más práctica de medir la velocidad de cualquier proceso electroquímico.

La densidad de corriente y el potencial de electrodo para cualquier reacción electródica están íntimamente relacionados, sin embargo, las condiciones en las que ocurren los procesos de crecimiento son raramente estacionarios. Por esta razón, un proceso de electrodeposición potenciostático ( $E = cte$ ) ocurre cuando la densidad de corriente cambia con el tiempo. De manera similar, un proceso de electrodeposición galvanostático ( $I = cte$ ) resulta generalmente mediante variaciones en  $E$ . El hecho de que el proceso de electrodeposición se realice a potencial o densidad de corriente constantes, puede afectar directamente el estado superficial del electrodo, haciendo que éste cambie su morfología con el tiempo o que incremente su rugosidad, o bien, que cambie la composición de la solución adyacente al electrodo, modificando la concentración de las especies químicas o variando ligeramente el pH durante el proceso de depósito. Las variaciones en estas variables pueden ser muy significativas en las etapas iniciales del electrodeposición [2,4].

Una especie química puede poseer dos o más diferentes estados de oxidación; para fines ilustrativos se considera que un agente oxidante ( $O$ ) y agente reductor ( $R$ ) ambos solubles y estables al ser puestos en medio electrolítico pueden reaccionar de la siguiente manera.



La superficie del electrodo debe ser continuamente alimentada con el agente oxidante ( $O$ ), así el proceso de transferencia de electrones tiene lugar desde el electrodo sólido hasta las especies ( $O$ ). Posteriormente, el producto de la reacción ( $R$ ) debe ser extraído desde la superficie del electrodo, permitiendo el acceso a una acumulación de agentes ( $O$ ) en la superficie del sustrato y continuar el proceso. Existen tres pasos elementales que representan la ecuación 3, y son los siguientes:



El resultado global del proceso de reducción está condicionado por el paso elemental más lento, asociado tanto con el transporte de masa (desde el seno de la disolución de la superficie del electrodo y viceversa), o por transferencia de electrones (desde el electrodo a las especies negativas o viceversa), así como por reacciones químicas adicionales u otras reacciones superficiales [7]. Cuando se trata de secuencias de reacciones más complejas, éstas pueden involucrar reacciones adicionales de transferencia de electrones, protonaciones, reacciones paralelas, etc. En el proceso de electrodeposición se pueden observar algunas de las reacciones adicionales.

(a) *Reacciones químicas combinadas.* Las especies ( $R$ ) generadas sobre la superficie del electrodo pueden ser inestables y tienden a descomponerse. Así mismo, estas especies pueden reaccionar con otras especies presentes en la disolución cuando se mueven hacia el seno de la disolución (reacción química homogénea) o cuando son adsorbidas sobre la superficie del electrodo (reacción química heterogénea). Las nuevas especies formadas son electroquímicamente activas y al proceso se conoce como reacción química de continuación a la transferencia de electrones. Cuando existe una reacción

química previa a la transferencia de electrones, el reactivo ( $O$ ) es el producto de una reacción química preliminar de especies que no son electroquímicamente activas por ellas mismas.

(b) *Adsorción.* Teniendo en cuenta las ecuaciones 4, 5 y 6, el intercambio de electrones tiene lugar sin la interacción de las especies ( $O$ ) y ( $R$ ) con la superficie del electrodo. Sin embargo, el intercambio de electrones no se produce si el reactivo ( $O$ ) y el producto ( $R$ ) son débil o fuertemente adsorbido en la superficie del electrodo. Así mismo, es posible que las especies ( $O$ ) y ( $R$ ) provoquen la contaminación de la superficie del electrodo, impidiendo cualquier proceso de transferencia de electrones.

(c) *Formación de fases.* La formación de una nueva fase es un proceso que se realiza en múltiples etapas, teniendo en cuenta que es necesario un primer paso de nucleación seguido del crecimiento del cristal en el cual los átomos deben expandirse a través de la fase sólida en formación para situarse en el punto apropiado de la red cristalina [7].

### 2.3.3. Cinética y mecanismos del proceso de electrodeposición.

Cuando un electrodo forma parte de una celda electroquímica a través de la cual fluye una corriente, su potencial difiere del potencial de equilibrio. Si el potencial de equilibrio del electrodo (potencial en ausencia de corriente) es  $E$  y el potencial del mismo electrodo cuando se tiene un flujo de corriente es  $E(I)$ , entonces, la diferencia entre esos dos potenciales se conoce como sobrepotencial ( $\eta$ ).

$$\eta = E(I) - E \quad (7)$$

Cuando la interfase no se encuentra en equilibrio, una corriente neta  $j$  fluye a través del electrodo (la doble capa). Esto ocurre por la diferencia entre la densidad de corriente anódica parcial (una cantidad positiva) y la densidad de corriente catódica parcial (una cantidad negativa). El valor de la corriente neta se obtiene mediante la ecuación:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\eta)\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\eta)\right) \right] \quad (8)$$

La ecuación (8) es conocida como la ecuación de Butler – Volmer y refleja la variación en la corriente a medida que se modifica el potencial del electrodo desde una posición de equilibrio. Entre las

variables que intervienen en esta ecuación se encuentran:  $j_0$  que se conoce como densidad de corriente de intercambio la cual representa el valor común de las densidades de corriente parciales catódica y anódica cuando la reacción está en equilibrio y  $\alpha$  el cuál es el coeficiente de transferencia. La ecuación de Butler – Volmer constituye una de las relaciones más importantes de la electroquímica ya que permite reproducir de manera teórica, y por lo tanto explicar mejor, muchas relaciones corriente-potencial que son observadas en la práctica con distintos sistemas electroquímicos. Cuando se está en una situación de equilibrio la corriente neta es cero. En este caso las concentraciones de las especies son idénticas en la superficie del electrodo a las del seno de la solución.

Cuando se realiza un proceso catódico, el valor del sobrepotencial es grande y negativo ( $\eta \geq 100 \text{ mV}$ ) haciendo que la densidad de corriente se incremente exponencialmente con el sobrepotencial de acuerdo con la relación:

$$j = -j_0 e^{-\alpha z f \eta} \quad (9)$$

Cuando se realiza un proceso anódico, los valores del sobrepotencial son grandes y positivos de acuerdo con la ecuación:

$$j = -j_0 e^{(1-\alpha) z f \eta} \quad (10)$$

Estas ecuaciones muestran que, incluso cambios muy pequeños en el sobrepotencial producen grandes cambios en la densidad de corriente, y con esto, en la velocidad de la reacción electroquímica.

La transferencia de masa, es decir, el movimiento de una especie desde una ubicación a otra, se origina debido a las variaciones en los potenciales químico y/o eléctrico en las dos ubicaciones o a partir del movimiento de un elemento de volumen. Existen tres tipos diferentes de transporte de masa que se pueden presentar durante el electrodeposición de un material, ya sea en forma individual o una combinación de estas:

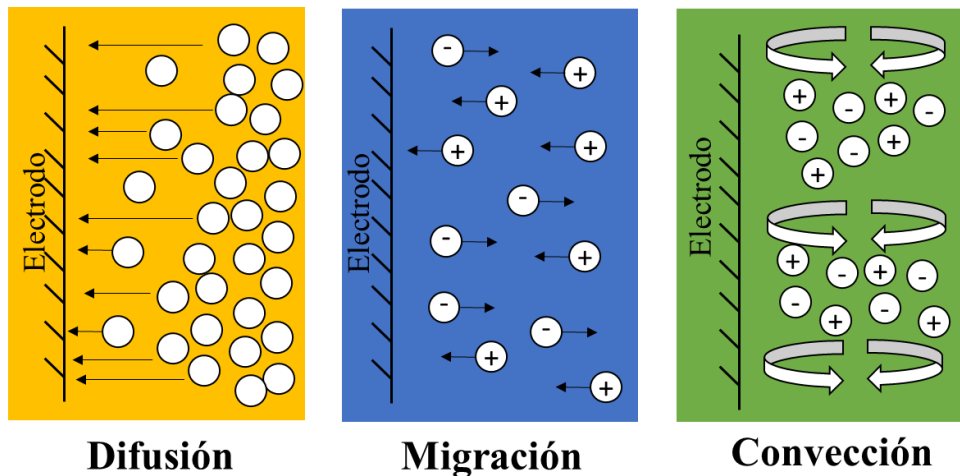
- a) migración, movimiento de partículas cargadas bajo un campo eléctrico,
- b) difusión, de especies en movimiento contra un gradiente de concentración y
- c) convección, el movimiento de especies, inducida por los gradientes de agitación o densidad.



La ecuación de Nernst – Planck relaciona el flujo unidireccional ( $x$ ) para una especie  $j$  con la difusión, migración y convección:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad (11)$$

Donde  $J_j(x)$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) es el flujo dimensional para la especie  $j$  en la distancia  $x$  ( $\text{cm}$ ) desde el electrodo.  $D_j$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión;  $z_j$  es la carga de la especie  $j$ ;  $C_j$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) es la concentración de la especie  $j$ ;  $v(x)$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ) es la velocidad con la que se mueve un elemento de volumen en la solución;  $\frac{\partial C_j(x)}{\partial x}$  es el gradiente de concentración y  $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$  es el gradiente de potencial a lo largo del eje  $x$ . En la ecuación (10) cada uno de los términos representa un proceso distinto de transporte de masa. Así, el primer término se refiere a la difusión, el segundo término a la migración de las especies en la disolución y por último, el tercer término se refiere a la convección en la solución. A continuación, se describe cada uno de estos procesos.



**Figura 2.3. Tipos de transporte de masa presentes en los procesos electroquímicos.**

**Difusión.** Este proceso sucede en diferentes áreas definidas que se producen por las diferencias en las concentraciones de los reactivos. La principal fuerza conductora del proceso son las fuerzas entrópicas que reaccionan para disminuir las distribuciones de concentración.

**Migración.** Este proceso es un efecto electrostático que sucede debido a la aplicación de potencial de los electrodos, creando una superficie efectivamente cargada (los electrodos), de esta manera cualquier carga cercana a esta superficie se ve atraída o repelida por las fuerzas electrostáticas. Aun así, en una disolución real, debido a los efectos de la disolución de iones y las interacciones de las capas difusas en la disolución, es difícil de calcular exactamente la migración.

**Convección.** Este es el resultado de una fuerza existente en la disolución. Esta fuerza es producida por el bombeo de un gas o por agitación mecánica del electrolito. Hay dos formas de convección: convección natural, que es generada por pequeñas diferencias térmicas o de densidad e interviene en la mezcla de la disolución y la convección forzada, que se encarga de eliminar los aspectos impredecibles de las medidas experimentales [7].

Las relaciones entre corriente y potencial definidas por las ecuaciones (8) y (9) son válidas para el caso en donde la transferencia de carga, indicado con la ecuación (1), es el proceso más lento (etapa determinante de la velocidad). Esta relación tiene un límite donde la velocidad de la reacción de depósito es limitada por el transporte de los iones  $M^{z+}$ . Entonces, la densidad de corriente límite (densidad de corriente máxima) se calcula mediante la ecuación:

$$j_L = \frac{nFD}{\delta} C_b \quad (12)$$

En esta ecuación,  $D$  es el coeficiente de difusión de las especies  $M^{z+}$  que se depositan en el electrodo,  $C_b$  es la concentración de los iones  $M^{z+}$  en el seno de la disolución y  $\delta$  es el espesor de la capa de difusión.

En el valor de la densidad de corriente límite, las especies  $M^{z+}$  son reducidas tan pronto se acercan al electrodo. En estas condiciones, la concentración de las especies  $M^{z+}$  es nula y la velocidad de la reacción de electrodeposición está controlada (limitada) por la velocidad de transporte de la especie  $M^{z+}$  hasta el electrodo. Si una corriente externa más grande que la densidad de corriente límite pasa a través del electrodo, la doble capa se carga adicionalmente y el potencial del electrodo va a cambiar hasta que algún otro proceso, además de la reducción de  $M^{z+}$ , pueda ocurrir. La densidad de corriente

límite es de gran importancia práctica en el electrodepósito ya que el tipo y la calidad de los depósitos dependerán de los valores relativos de la corriente aplicada y de la densidad de corriente límite [8].

#### 2.3.4. Mecanismos de nucleación y crecimiento.

La aparición de estructuras estables conocidas como núcleos, es una característica en los procesos que involucran transformaciones de fase. Estas estructuras son conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación, y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia, así como también, frecuentemente transformaciones químicas en la interfase entre el núcleo en crecimiento y la fase madre. La secuencia de eventos que conducen a la formación y crecimiento de los núcleos de la fase en formación reduce la sobresaturación (o energía libre de Gibbs en exceso) del sistema y ocurre en todas las transformaciones de fase. La nucleación de una fase nueva puede producirse entonces, como consecuencia de variaciones de temperatura, presión o composición y en forma particular, en sistemas electroquímicos, por cambios de potencial eléctrico [9].

La Figura 2.4 muestra el proceso de formación de una nueva fase metálica electrodepositada sobre la superficie de un sustrato.

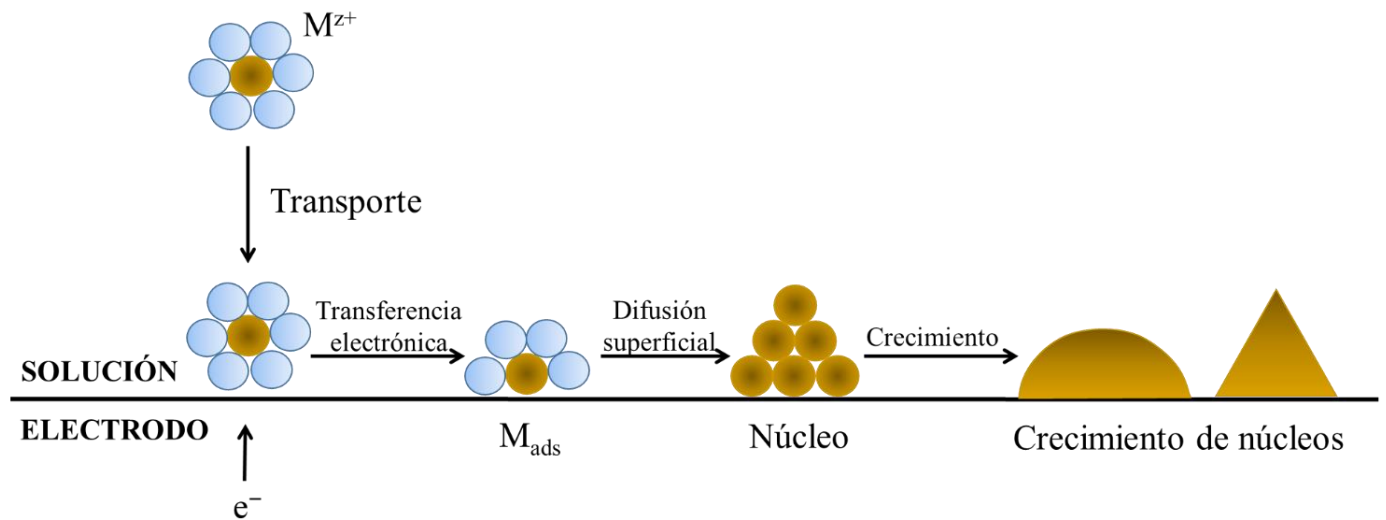
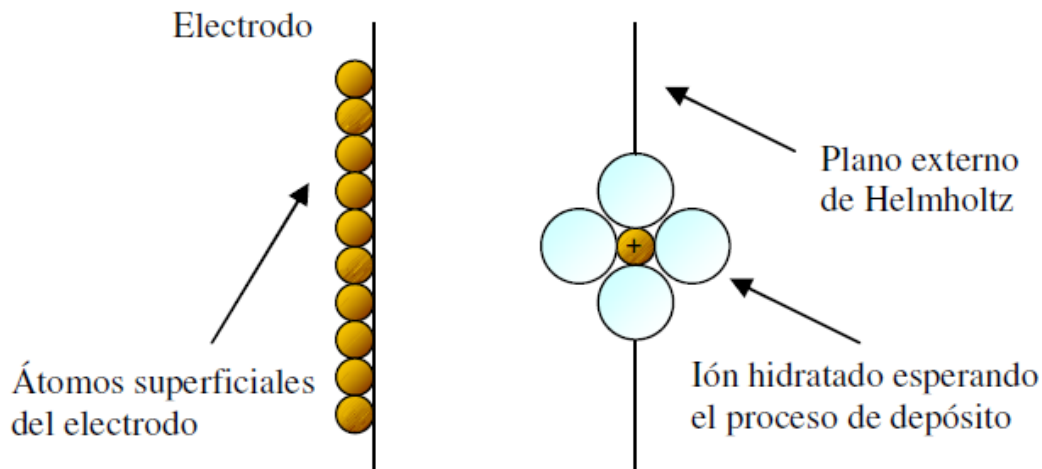


Figura 2.4. Etapas de la formación de una nueva fase metálica sobre un sustrato.

El mecanismo de nucleación y crecimiento consiste en que en el electrolito los iones metálicos que se encuentran solvatados o formando complejos con otros iones presentes en la disolución, tienden a viajar hacia el cátodo cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos. Se forma así la llamada capa de difusión, que tiene un ancho típico del orden de  $1\ \mu\text{m}$  y que corresponde a la zona de la disolución donde se producen los fenómenos de transporte que abastecen de iones al electrodo. Algunos de los iones que viajan al llegar al electrodo se desolvatan totalmente, por lo cual sobre la superficie del cátodo básicamente se encuentran moléculas de agua orientadas, iones desolvatados y iones solvatados que forman la llamada capa de Helmholtz, con un plano interno definido por los iones desolvatados y un plano externo delimitado por los iones solvatados, tal como se observa en la Figura 2.5. Esta doble capa presenta un ancho típico de  $1\ \text{nm}$  [10,11].

Luego de esto, los iones desolvatados que están adsorbidos en la superficie del sustrato experimentan la transferencia de carga, reduciéndose hasta átomos neutros, los cuales posteriormente difunden sobre la superficie del sustrato hasta encontrar una posición estable en la zona de crecimiento del depósito. Así, el proceso de nucleación y crecimiento tiene una velocidad determinada por el paso más lento [11].



**Figura 2.5. Representación de un ión hidratado en el plano externo de Helmholtz esperando su depósito e incorporación a la red cristalina.**

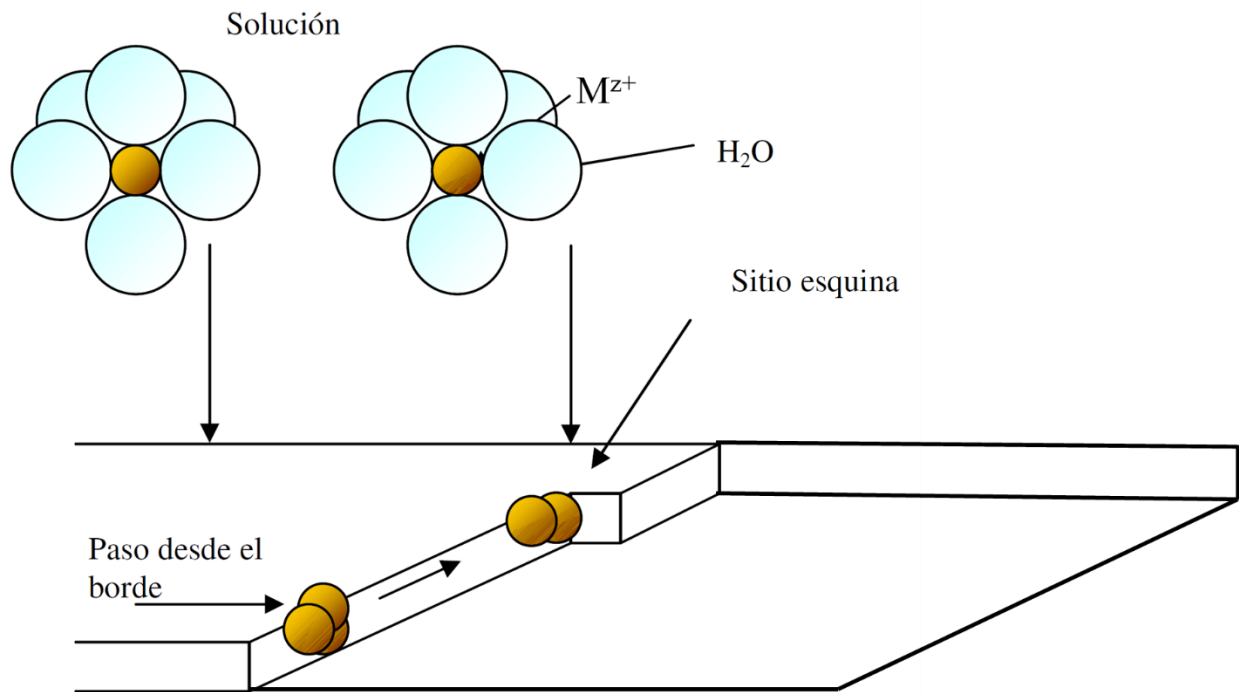
En la formación y crecimiento de un grupo de adiones, existen dos procesos que son fundamentales, el primero corresponde a la llegada y adsorción de los iones (átomos) a la superficie, y el segundo al movimiento de estos iones adsorbidos (adiones, adátomos) en la superficie. Un adión que es

depositado en la superficie de un cristal perfecto permanece en ésta, tal como un adión, sólo temporalmente ya que su energía de enlace al cristal es pequeña por lo cual no es una entidad estable en la superficie del cristal, pero puede incrementar su estabilidad por la formación de grupos de adiones. De este modo, la energía libre de formación de un grupo de  $N$  iones  $\Delta G(N)$  está compuesta por dos términos, tal como se presenta en la ecuación (13):

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \phi(N) \quad (13)$$

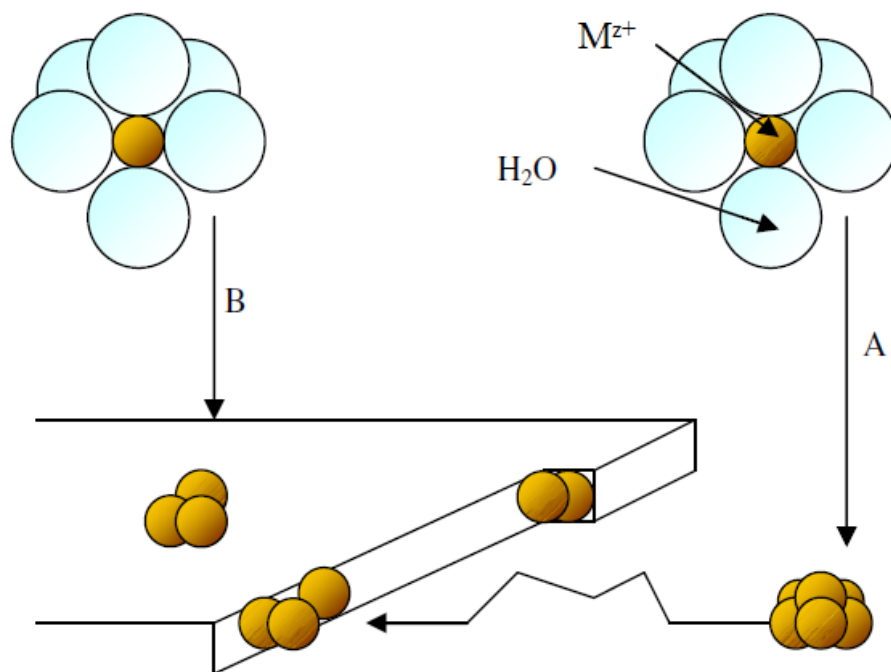
En esta ecuación, el primer término se relaciona con los  $N$  iones transferidos desde la solución a la fase cristalina y el segundo término se relaciona con el incremento en la energía superficial debido a la creación de un cluster de adiones en la superficie. Este incremento en la energía superficial o este exceso de energía, es igual a la diferencia entre las energías de enlace de  $N$  iones en el seno de la solución y  $N$  iones posicionados en la superficie del cristal. Así también, ambos términos en la ecuación (12) son función del tamaño de  $N$ , mientras el primer término incrementa linealmente con  $N$ , el segundo término incrementa en función de  $N^{2/3}$ . Cuando se alcanza el máximo valor en  $\Delta G$ , el tamaño del cluster se conoce como núcleo crítico, siendo éste dependiente del potencial. Así, el crecimiento espontáneo del grupo de átomos es posible después de que se alcanza el máximo en  $\Delta G$ . El núcleo crítico es el núcleo de la nueva fase y se caracteriza por presentar la misma probabilidad de crecer o disolverse. Debido a que las superficies no son homogéneas, un ión metálico proveniente de la solución, dependiendo del sitio en el que se incorpore, tendrá asociadas distintas cantidades de energía, por lo que la probabilidad de incorporación de un átomo a la superficie de un cristal será mayor en los sitios de mayor energía de enlace.

El proceso atómico que conforma el proceso de electrodeposición puede ser representado por un ión cuyo estado inicial (presente en solución) es  $[M(H_2O)_x]^{z+}$  y su estado final es  $M^{z+}$  dentro de la red cristalina, siendo el estado final de la estructura un adátomo  $M$  localizado en un sitio “esquina”. El paso final de la reacción, es la incorporación del adión  $M^{z+}$  dentro del sitio “esquina”; sin embargo, debido a la heterogeneidad de la superficie del sustrato, la transición desde el estado inicial (solución) al estado final (sitio esquina) puede suceder por dos mecanismos. De este modo, si bien el ión puede encontrar inmediatamente un sitio esquina y ser incorporado dentro de la red, también puede alcanzar el borde del sustrato y de acuerdo al proceso de difusión superficial ser transferido a una esquina, tal como se presenta en la Figura 2.6 [4,12].



**Figura 2.6. Mecanismo de transferencia de iones desde el borde del sustrato.**

Sin embargo, si se termina una fila es necesario que ocurra nucleación unidimensional en una terraza del sustrato, generando más esquinas y permitiendo que el cristal mantenga su estructura (Figura 2.7-A). La formación de escalones repetibles no es la única vía de crecimiento de un cristal, también es posible que los adátomos que se difunden por las terrazas colisionen y formen núcleos en 2D (Figura 2.7-B), los cuales crecerán mediante la incorporación de más adátomos desde la terraza. La característica de la nucleación en 2D es que los núcleos mantienen la orientación cristalina del depósito, pudiendo formar dislocaciones (defectos en la red cristalina) al coalescer. Ahora bien, al existir una mayor interacción entre los adátomos entre sí que con el sustrato, se produce nucleación en 3D. De este modo, la competencia entre los fenómenos antes descritos, el tipo de depósito y las condiciones de electrodeposición (síntesis) determinarán la morfología del depósito.



**Figura 2.7. Mecanismo de transferencia de iones desde una terraza e incorporación a un sitio esquina.**

### **2.3.5. Estructura y propiedades de los materiales depositados.**

El proceso de depósito de materiales ocurre al mismo tiempo que el proceso de incorporación de impurezas en el depósito. En el caso del electrodeposición de metales, cuando la adición de un metal adicional ocurre en forma intencionada el depósito se llama aleación. El proceso de crecimiento puede involucrar también, la incorporación de cualquier componente que se encuentre presente en alguna región cercana al electrodo. Estos procesos pueden ser benéficos o perjudiciales para las propiedades de los depósitos, por lo que deberían ser monitoreados. Los métodos físicos que existen hoy en día permiten, por ejemplo, la determinación de la mayoría de los elementos químicos en el depósito sin tener que recurrir a sofisticadas técnicas de análisis químico. Si algún componente es codepositado electroquímicamente, su concentración en el depósito se puede determinar mediante las leyes de Faraday y es proporcional a su densidad de corriente parcial. Por otro lado, la velocidad de incorporación de especies adsorbidas en el electrodo es proporcional al área superficial cubierta y depende del tiempo de residencia de dichas especies sobre la superficie. Este mecanismo de incorporación es característico para las moléculas de la mayoría de los aditivos y compuestos auxiliares presentes en el electrolito.

Primero que nada, la estructura de los depósitos se caracteriza por la forma y tamaño de los granos. El tamaño de los granos cristalográficos se determina mediante estudios de difracción de rayos X, mientras que los granos observados mediante microscopía óptica pueden estar compuestos por conjuntos de granos que solo pueden observarse por microscopía electrónica. Además de dichas características, los estudios metalográficos se utilizan para revelar características morfológicas de los depósitos metálicos, tales como el crecimiento del cristal, ya sea en forma columnar o en capas o bien, tipos distintivos de depósitos que consisten en granos pequeños no orientados y empaquetados al azar.

Desde el punto de vista cristalográfico, las estructuras de los depósitos metálicos se pueden clasificar en: columnar, fibrosa, de granos finos (generalmente equiaxiales) y laminares. Las estructuras columnares son características de los depósitos que provienen de soluciones (especialmente soluciones ácidas) que no contiene aditivos, donde la concentración de iones metálicos es alta y en donde la velocidad de depósito es baja. Por lo general, presentan valores bajos de resistencia a la tensión, porcentaje de elongación y dureza en comparación con otras estructuras y son generalmente más dúctiles. Estos depósitos suelen ser de alta pureza (alto densidad) y baja resistividad eléctrica. Las estructuras fibrosas representan un refinamiento en grano de estructura columnar. Los aditivos utilizados para reducir el estrés (como la sacarina o cumarina) promueven dicho refinamiento al igual que las altas velocidades de depósito. Se puede considerar que estos depósitos tienen propiedades intermedias entre las estructuras columnares y de granos finos. Los depósitos de granos finos se obtienen generalmente a partir de soluciones iónicas complejas (como los cianuros) o con ciertos aditivos. Estos depósitos son menos puros, menos densos y presentan resistividades eléctricas altas debido a la presencia de materiales extraños. Las estructuras laminares son características de depósitos brillantes (como resultado de la adición de agentes abrillantadores, los cuales son compuestos orgánicos que contienen S y que permiten la incorporación de pequeñas cantidades de C y S en el depósito) y de algunas aleaciones. Estos depósitos poseen altos valores de resistencia a la tensión, dureza y estrés interno y una menor ductilidad que otras estructuras.

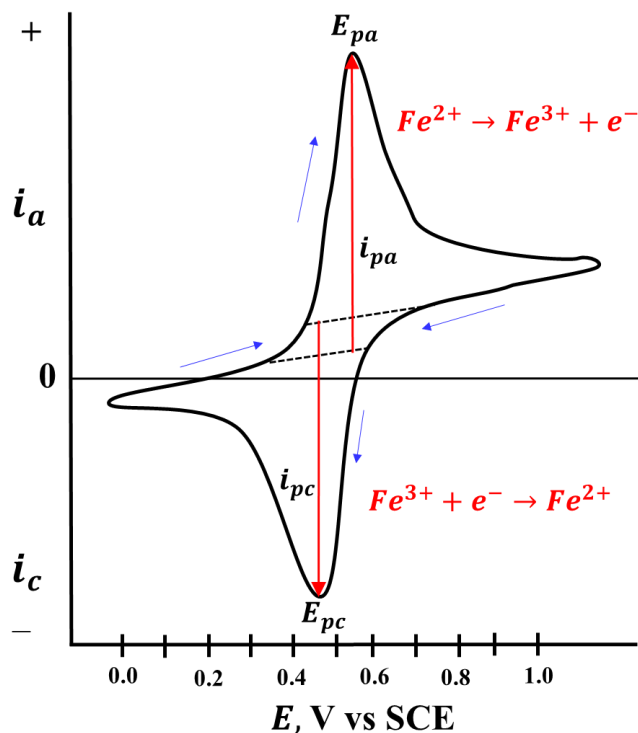
Cuando se estudia la influencia del sustrato sobre la estructura del depósito es común especificar si se presenta crecimiento epitaxial y el espesor máximo de depósito para el cual la estructura pueda propagarse. Por encima de este espesor, la estructura del depósito se determina completamente por



las condiciones de depósito y no por la influencia del sustrato. Otro punto de interés especial es la estructura de los depósitos que poseen una superficie brillante. En la mayoría de los casos, los depósitos brillantes se observan cuando el tamaño de grano es mucho menor que la longitud de onda de la luz visible, pero existen algunas excepciones a la regla. De nueva cuenta, los análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónica con alta magnificación son muy utilizados para relacionar la morfología superficial, el tamaño de grano y su orientación, con el grado de brillo [2,13].

#### **2.4. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.**

La voltametría (voltamperometría) cíclica es la técnica electroquímica más eficiente y versátil para el estudio del mecanismo de las reacciones de electrodo y suele ser el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroquímico. En este caso se aplica a un electrodo estacionario una señal de excitación triangular, como se muestra en la Figura 2.8, en la que el potencial se barre linealmente desde un valor inicial  $E_i$  hasta alcanzar un valor de potencial  $E_\lambda$ , conocido como potencial de inversión, al cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final  $E_f$ . Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al final del primer ciclo, puede continuarse realizando ciclos sucesivos, lo que justifica que se le llame voltametría cíclica [14]. La dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva, lo cual depende de la composición del electrolito. De acuerdo a la convención de la IUPAC, donde la corriente negativa se asocia los procesos de reducción y la corriente positiva a procesos de oxidación, un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina barrido directo y uno en la dirección opuesta se llama barrido inverso. A modo de ejemplo, en la Figura 2.8 se muestra un voltamperograma para una disolución de  $Fe^{2+}$ . Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.



**Figura 2.8. Voltametría cíclica de iones de  $Fe^{2+}$  en medio ácido, solución de  $H_2SO_4$  1 M, electrodo de referencia de calomel saturado (Adaptado de la referencia [14]).**

Cuando se inicia con un barrido de potencial positivo, generalmente el valor del potencial de inicio es tal que, en esas condiciones no ocurre ninguna reacción. A medida que el potencial alcanza un potencial suficientemente positivo, se puede provocar la oxidación del  $Fe^{2+}$ . Esta oxidación da lugar a una corriente anódica que aumenta rápidamente hasta que la concentración de  $Fe^{2+}$  en la superficie del electrodo se aproxima a cero. La corriente decae a medida que se produce el agotamiento de  $Fe^{2+}$  en las cercanías de electrodo debido a su conversión en  $Fe^{3+}$ . Al pasar el punto de máxima corriente anódica, se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión, donde la corriente disminuye debido a que no hay más compuesto que pueda llegar a la superficie del electrodo. Después de invertir la dirección del barrido de potencial, hacia potenciales negativos, la oxidación prosigue, hasta que el potencial aplicado se hace suficientemente negativo como para causar la reducción del  $Fe^{3+}$  acumulado. Dicha reducción viene señalada por la aparición de una corriente catódica. De nuevo, dicha corriente aumenta a medida que el potencial se hace menos positivo, hasta que la reducción del  $Fe^{3+}$  provoca el agotamiento de esta especie en la región cercana al electrodo, produciéndose por tanto la aparición de un pico de corriente y su posterior disminución.

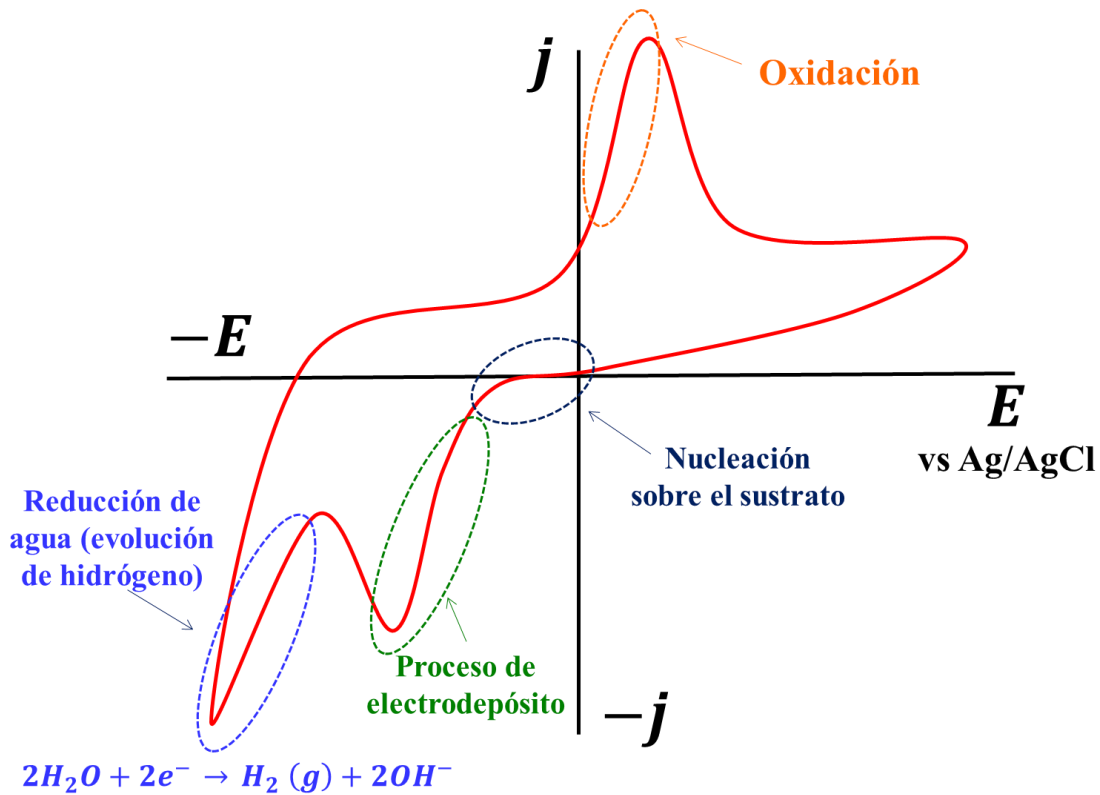
Como la reducción se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es el paso determinante, por lo tanto la concentración de  $Fe^{3+}$  se agota y es cuando la corriente catódica alcanza su valor máximo. Así, el fenómeno físico causante del pico durante el proceso de oxidación también da lugar a un pico de corriente durante la etapa de reducción [10,14,15].

Un parámetro importante desde el punto de vista electroquímico es la llamada densidad de corriente de pico, anódico o catódico,  $j_p$ . Para un sistema reversible, la corriente de pico se define mediante la ecuación de Randles-Sevcik:

$$j_p = 0.4463 nFC^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (14)$$

En esta ecuación,  $j_p$  está en  $A/cm^2$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie que se oxida o se reduce en  $cm^2/s$ ,  $C^*$  es la concentración de dicha especie en el seno de la disolución en  $mol/cm^3$  y  $\nu$  es la velocidad de barrido de potencial en  $V/s$  [10,14].

En relación con el proceso de electrodeposición, la voltametría cíclica permite analizar los procesos electroquímicos que ocurren en el electrodo de trabajo, además de ser útil para determinar la corriente o el potencial en que se puede depositar un metal sobre un sustrato y elucidar el mecanismo de electrodeposición. En la Figura 2.9, se representa a manera de ejemplo, la voltametría cíclica de una especie iónica  $M^+$  en solución acuosa, la cual se electrodeposita sobre un sustrato metálico.



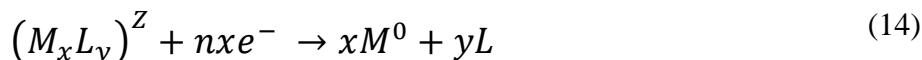
**Figura 2.9.** Curva de voltametría cíclica empleada para el estudio del proceso de electrodeposición de metales.

En un sistema acuoso, los límites de potencial entre los cuales se puede realizar el barrido de potencial vienen acotados por el potencial de electrólisis del agua. Si el barrido de potencial se realiza hacia valores negativos, se observa la reducción de los iones cercanos a la superficie del electrodo de trabajo formando los primeros núcleos de la capa metálica, lo que ocasiona la disminución en la concentración de  $M^+$ . Después de la formación de los primeros núcleos, conforme el potencial se sigue barriendo hacia valores más negativos, el crecimiento de los núcleos es afectado por la difusión de los iones hacia el electrodo de trabajo debido al incremento en la velocidad de reducción; esto se refleja en la curva en un incremento en la corriente negativa medida, hasta un valor máximo. En este punto se obtiene el sobrepotencial de nucleación, el cual se expresa como el potencial adicional que se tiene que suministrar al electrodo de trabajo más allá del potencial de equilibrio para comenzar un proceso electroquímico de nucleación. Cuando los iones activos están formando complejos o el sustrato tiene una capa pasiva, se requieren varios cientos de mV negativos del potencial de equilibrio para poder formar los primeros núcleos.

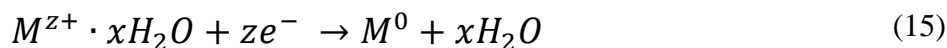
Conforme el potencial se dirige hacia valores más negativos, se llega a una zona donde se tiene una caída brusca en la curva de corriente-potencial. En este punto, ocurre la reducción electroquímica del agua generando  $H_2$  gaseoso (reacción de evolución de hidrógeno). Este proceso involucra la transferencia de 2 electrones y depende del pH de la solución, del material del que esté hecho el electrodo de trabajo y del potencial aplicado. Cuando el potencial es muy negativo el burbujeo intenso sobre el electrodo de trabajo puede llegar a desprender la capa previamente depositada en la zona de electrodeposición. Por otra parte, cuando se realiza el barrido inverso, se logra disolver u oxidar la capa de  $M$  previamente formada. Cuando se alcanzan valores positivos de potencial, se pueden llevar a cabo procesos anódicos [16].

## 2.5. LEYES DE FARADAY.

La reacción general del proceso de electrodeposición de metales se describe en la ecuación (13):



en donde L se atribuye a una molécula, un ion o un radical que está unido al ion metálico  $M$  formando un complejo  $(M_xL_y)^Z$  que es parte del proceso de transferencia de carga y se conoce con el nombre de especie electroactiva. Así,  $n$  es la cantidad de electrones transferidos en el proceso generado por el depósito de átomos de metal, siendo siempre positivo.  $Z$  es la carga eléctrica de las especies electroactivas en unidades de electrones, puede ser cero, negativa o positiva. El caso más sencillo de la descarga de iones metálicos, es el caso de un ion metálico hidratado simple, donde  $n \neq z$ . La reacción en este caso se puede escribir como:



donde el punto indica una interacción electrostática.

La ecuación (13) muestra que una carga de  $ne^-$  es necesaria para ser transferida por el electrodeposición de un átomo del metal. Además, la formación de un mol del metal requiere  $N_A ne^-$  C de electricidad, donde  $N_A$  se refiere al número de Avogadro,  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $F = N_A ne^-$  y es la constante de Faraday,  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ . Esta relación se conoce como la ley de Faraday. Por lo tanto, la masa en gramos del material depositado puede calcularse mediante la ecuación:

$$m = \frac{QW}{nF} \quad (16)$$

Donde  $m$ , es la masa del metal depositado (gramos),  $Q$  la carga neta que pasa a través del circuito (C) y  $W$  es el peso atómico de metal.

La importancia de esta ecuación radica en que se puede determinar la cantidad de metal depositado y por lo tanto se puede conocer la duración del proceso de electrodeposición necesario para alcanzar un espesor deseado del recubrimiento metálico. El proceso de la ecuación (13) sucede en la interfase entre la solución y el metal interfiriendo en la morfología de la película. Sin embargo, la ecuación (13) no tiene la misma dependencia debido a que solo se refiere a  $Q \cdot m$  [2]. El espesor del depósito puede ser evaluado considerando el volumen del depósito. Como el volumen del depósito ( $V$ ) es el producto del área superficial recubierta ( $a$ ) y el espesor (altura) ( $h$ ), se tiene que:  $h = V/a$ . El volumen del depósito está relacionado con la masa del depósito ( $m$ ) y con la densidad del depósito ( $\rho$ ) por la relación que define la densidad,  $\rho = m/V$ . Entonces:

$$h = \frac{V}{a} = \frac{m}{a\rho} \quad (17)$$

En el caso donde es necesario calcular el tiempo,  $t$ , en segundos, requerido para obtener un depósito de un espesor deseado,  $h$ , a una determinada densidad de corriente, y recordando que la carga,  $Q = It$ , se introduce la ley de Faraday para obtener:

$$t = \frac{hap}{ZI} \quad (18)$$

## **2.6. DISTRIBUCIÓN DEL POTENCIAL Y DE LA CORRIENTE EN EL BAÑO DE ELECTRODEPÓSITO.**

La cantidad de material que puede ser depositado depende directamente de la corriente existente o aplicada en el electrodo de trabajo. Para la obtención de recubrimientos uniformes es importante tener una distribución de corriente uniforme sobre toda la superficie del sustrato. Una no uniformidad en el electrodeposición es mayor cuando la conductividad en el electrolito es baja. Por otro lado, cuando existe una alta conductividad en el electrolito se puede compensar el efecto de borde debido a que los iones presentes cruzan la superficie más rápidamente.

Durante el electrodeposición, la masa del material depositado no corresponde a la corriente de la electrólisis, debido a que esta corriente se divide en dos partes, una parte es consumida por cambios químicos que ocurren en paralelo, como la reacción de evolución de hidrógeno, y la otra en el crecimiento de la película. Por lo tanto, el término, eficiencia de corriente se puede definir como la relación del cambio químico deseado para el cambio químico total. Para calcular la eficiencia de corriente se puede utilizar la relación:

$$EC = \frac{\text{Masa real depositada}}{\text{Masa teórica}} \times 100 \quad (19)$$

La masa real depositada se puede calcular pesando el sustrato antes y después del depósito. La masa teórica es la calculada mediante la ecuación de Faraday.

## 2.7. NATURALEZA DEL ELECTROLITO.

El electrolito es el medio que permite el movimiento de los iones sobre un campo eléctrico aplicado. En general se puede facilitar un transporte eléctrico en soluciones acuosas, soluciones no acuosas y soluciones de sales fundidas. El cambio del solvente en una disolución depende de dos factores importantes: el primero es la solubilidad de las sales y el segundo la no reactividad. El disolvente acuoso es adecuado para muchas sales, agentes complejantes y otros compuestos. Debido a su no reactividad, el agua es ideal para el depósito de muchos compuestos. Sin embargo, una solución acuosa contiene necesariamente  $H^+$  ó  $H_3O^+$  y iones  $OH^-$ , que intervienen en el proceso de electrodeposición para la producción de  $H_2$  u  $O_2$  en el electrodo.

Los disolventes no acuosos han llamado la atención recientemente para el electrodeposición de algunos materiales muy específicos, como semiconductores o estructuras metal-orgánicas, debido a la flexibilidad en la elección de los solutos, dopantes, complejantes, rango de temperatura y potenciales para el electrodo de trabajo. Los disolventes no acuosos se pueden clasificar como disolventes próticos y no próticos. Los disolventes próticos son generalmente fuertes donadores de hidrógenos y pueden intercambiar protones rápidamente. Entre ellos se encuentran los alcoholes, formamida entre otros. Los disolventes no próticos contienen hidrógenos, que no son cedidos como protones, entre los que se encuentran el dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetonitrilo, entre otros.

## **2.8. LA IMPORTANCIA DE LOS PARÁMETROS DE CRECIMIENTO EN EL ELECTRODEPÓSITO.**

Existen otros factores importantes para depositar materiales, los cuales son factores de crecimiento que afectan y determinan la morfología y el espesor de los recubrimientos; estos factores son los siguientes:

*Temperatura.* La temperatura en solución acuosa está en el rango de 25-90 °C. Utilizar altas temperaturas suele generar ventajas como la mejora en la solubilidad y la conductividad eléctrica. Sin embargo, el uso de altas temperaturas tiende a acelerar la evaporación de la solución. La influencia de utilizar una alta temperatura es la obtención de recubrimientos con granos grandes, comparada con los recubrimientos obtenidos a bajas temperaturas. Se considera que en el electrodeposición a bajas temperaturas existe una densidad de corriente baja así como también una tasa lenta de crecimiento. La principal influencia de la temperatura en la mayoría de los procesos es que al incrementar la temperatura en 1 °C la tasa de crecimiento de los recubrimientos aumenta un 10 % y se incrementa en un 2 % la transferencia de masa.

*Concentración de las sales.* La concentración de las sales del electrolito determina el tamaño y la distribución de los granos en la superficie del sustrato. También, la velocidad de depósito se puede asociar a este factor. Los cationes y aniones que están presentes en la disolución que no participan en las reacciones del electrodo pueden determinar la adsorción de las sales sobre el sustrato, el cambio de la fuerza iónica y un aumento en la conductividad de la solución.

*Agitación.* En algunos casos agitar la disolución tiene efectos positivos como el incremento de la movilidad en el electrolito, facilitando el transporte de iones al sustrato y disminuye el espesor de la capa de difusión.

*pH.* El pH en una disolución influye en la reacción de evolución de hidrógeno y la precipitación de hidróxidos. Por medio del pH se puede determinar la concentración relativa de los compuestos formados por las especies electroactivas.



## 2.9. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS TÉCNICAS DE ELECTRODEPÓSITO.

La técnica de electrodeposición permite trabajar a bajas temperaturas; teniendo en cuenta el punto de ebullición del electrolito es posible utilizar temperaturas inferiores de 100 °C. Esto elimina problemas de tensiones mecánicas inducidas al enfriarse los sustratos tras el crecimiento, otras ventajas importantes son:

- Es un proceso de bajo costo, la adquisición de los equipos de depósito son accesibles y requieren un mantenimiento mínimo.
- La velocidad de crecimiento de materiales es superior a la que se consigue con las técnicas de vacío, lo que permite producir películas de mayor espesor.
- Una de las ventajas más importantes es el recubrimiento que se logra, ya que sólo se deposita en la parte conductora del sustrato adaptándose a su área.
- Permite ajustar el potencial de la celda.
- La composición de la película puede ser variada ya que esta depende de la concentración del baño electroquímico.
- Se puede utilizar el mismo baño electrolítico para la reacción de más de una muestra, en algunos casos.
- Se puede variar la composición de la película al variar el electrolito de la celda.
- Permite crecer películas debido a que se pueden conseguir productos de alta calidad a un bajo costo.

Son pocas las desventajas de este método, que hasta el momento no han afectado el trabajo de investigación, sin embargo, como todos los métodos también se presentan y algunas se indican a continuación:

- Solo se puede depositar una película a la vez.
- Tanto la uniformidad de las películas, en el caso del espesor de una aleación como la composición depende de la geometría de la celda electroquímica.
- La composición del electrolito varía con el tiempo de depósito y con la cantidad de muestras depositadas al utilizar el mismo electrolito, debido a que los iones se van consumiendo.
- Solo se puede depositar sobre sustratos conductores, es decir, no es posible electrodepositar sobre materiales poliméricos o cerámicos.

## **2.10. APLICACIONES DEL ELECTRODEPÓSITO DE MATERIALES.**

El electrodepósito ha sido, desde hace muchos años, una técnica muy utilizada para la síntesis de materiales, principalmente de recubrimientos de metales (cromado, zincado, etc.) y aleaciones. La mayoría de las aplicaciones del electrodepósito, al menos en la segunda mitad del siglo XX se enfocó a recubrimientos resistentes a la corrosión, recubrimientos con fines decorativos, etc. Más recientemente, las aleaciones metálicas obtenidas mediante electrodepósito han encontrado un área de crecimiento muy importante en la industria de la electrónica por las propiedades magnéticas de algunas de éstas. Sin embargo, en la actualidad, el electrodepósito tiene una amplia gama de aplicaciones en diversos campos de las tecnologías emergentes, con las que se puede obtener una interesante variedad de materiales. Por nombrar solo algunas, se puede mencionar la fabricación de metamateriales con propiedades magnéticas y eléctricas interesantes [17], síntesis de metales dentro de alúmina porosa para aplicaciones en nanobaterías [18], obtención de capas mesoporosas y nanoestructuradas de óxidos semiconductores para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas por colorantes [19,20], electrodepósito de metales sobre materiales semiconductores [21], síntesis de óxidos semiconductores para descomposición fotoelectroquímica del agua [22], síntesis de biomateriales para implantes [23], obtención de recubrimientos de óxidos metálicos para aplicaciones como absorbedores solares y síntesis de estructuras metal orgánicas (metal organic frameworks, MOFs), entre muchas más.

Estas últimas dos aplicaciones serán el objeto de éste trabajo de Tesis, la síntesis de recubrimientos de óxidos de níquel para su aplicación en energía solar térmica y la síntesis de estructuras metal orgánicas para su aplicación como sensores en la industria electrónica.

## REFERENCIAS

- [1] F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macías, M.A. Estrella-Gutiérrez, A.C. Cahue-López, O. Arés, R. de Coss, J.J. Alvarado-Gil, G. Oskam, Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5553–5561. doi:10.1007/s10854-014-2195-5.
- [2] Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*, 1st. Ed., Springer, Nueva York, 2011. doi:10.1007/978-1-4419-9669-5.
- [3] C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, 1st. Ed., Elsevier, Oxford, 2007. doi:10.1073/pnas.0703993104.
- [4] M. Paunovic, M.; Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, 2nd. Ed., Wiley-Interscience, New Jersey, 2006.
- [5] M. Paunovic, *Electrochemical deposition*, 2nd. Ed., John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 2007. doi:10.1002/9783527610426.bard050001.
- [6] A. J. Bard; G. Inzelt; F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, 1st. Ed., Springer, Berlin, 2008.
- [7] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, 2nd. Ed., John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 2001. doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- [8] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 5a. Ed., John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 2010. doi:10.1002/9780470602638.ch1.
- [9] N. Alonso Vante, *Electroquímica y electrocatálisis*, 1st. Ed., e-libro.net, Buenos Aires, 2003.
- [10] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1st. Ed., Southampton Electrochemistry Group. Woodhead publishing., Reino Unido, 1993.
- [11] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, 2nd. Ed., Kluwer Academic Publishers, Nueva York, 2011. doi:10.1111/j.1749-6632.2011.06077.x.
- [12] R. Winand, Electrocrystallization - theory and applications, *Hydrometallurgy.* 29 (1992) 567–598. doi:10.1016/0304-386X(92)90033-V.
- [13] M. Schwartz, *Deposition from aqueous solutions: an overview*, 3rd. Ed., Elsevier Ltd, Oxford, 1994.
- [14] J.M. Pingarrón, P. Sánchez, *Química electroanalítica*, 1a. Ed., Editorial Síntesis, España, 1999.

- [15] D. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6a. Ed., Learning, Cengage, México, D.F., 2008.
- [16] L. Guo, P.C. Searson, On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4086–4091. doi:10.1016/j.electacta.2010.02.038.
- [17] H. Liu, X. Zhao, Y. Yang, Q. Li, J. Lv, Fabrication of infrared left-handed metamaterials via double template-assisted electrochemical deposition, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2050–2054. doi:10.1002/adma.200702624.
- [18] F. Vullum, D. Teeters, Investigation of lithium battery nanoelectrode arrays and their component nanobatteries, *J. Power Sources.* 146 (2005) 804–808. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.086.
- [19] H.J. An, S.R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.J. Kim, Cationic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> for application to dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2713–2718. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.017.
- [20] E. Guillén, E. Azaceta, L.M. Peter, A. Zukal, R. Tena-Zaera, J. a Anta, ZnO solar cells with an indoline sensitizer: a comparison between nanoparticulate films and electrodeposited nanowire arrays, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 0–9. doi:10.1039/c0ee00500b.
- [21] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, Electrochemical deposition of metals onto silicon, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 31 (1998) 1927–1949.
- [22] P. Kumar, P. Sharma, R. Shrivastav, S. Dass, V.R. Satsangi, Electrodeposited zirconium-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 2777–2784. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.11.107.
- [23] Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3276–3279. doi:10.1016/j.matlet.2008.02.048.

## Capítulo 3

# OBJETIVOS

### 3.1. OBJETIVOS GENERALES

Con el desarrollo de este trabajo de tesis, se abordan dos aplicaciones modernas de la técnica de electrodeposición. El principal objetivo sobre el tema **“Electrodeposición de recubrimientos selectivos de níquel para su aplicación en energía termosolar”**, consiste en electrodepositar recubrimientos selectivos de alta absorción y de baja emisivida térmica sobre sustratos de cobre y aluminio y evaluar sus propiedades ópticas. El principal objetivo sobre el tema **“Electrodeposición de estructuras metal – orgánicas para aplicaciones en electrónica”**, es encontrar las condiciones electroquímicas adecuadas para la síntesis de estructuras metal-orgánicas sobre obleas de silicio recubiertas con TiN y su relación con el espesor y la morfología del material.

### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos sobre el electrodeposición de recubrimientos selectivos de níquel para su aplicación en energía termosolar son:

- ✓ Electrodepositar recubrimientos de níquel brillante y de níquel negro sobre sustratos de cobre y aluminio en condiciones galvanostáticas modificando las condiciones de depósito.
- ✓ Caracterizar la morfología de los recubrimientos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- ✓ Estudiar la composición superficial de los recubrimientos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- ✓ Medir la reflectancia de los recubrimientos de níquel brillante y níquel negro sobre ambos sustratos en la región UV-Visible y en el infrarrojo.
- ✓ Calcular la absorción solar y la emisivida térmica de los recubrimientos de níquel brillante y negro sobre ambos sustratos.
- ✓ Estudiar la influencia de la temperatura sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos de níquel brillante y níquel negro sobre ambos sustratos.

- ✓ Medir el desempeño energético de los recubrimientos depositados sobre diferentes sustratos en un sistema piloto a nivel laboratorio, para el calentamiento de aceite mineral.

Los objetivos específicos sobre el electrodeposición de estructuras metal – orgánicas para aplicaciones en electrónica son:

- ✓ Realizar un estudio preliminar sobre el electrodeposición de estructuras metal-orgánicas (MOFs) sobre obleas de silicio recubiertas con TiN de 1  $\mu\text{m}$  de espesor modificando la química del electrolito: influencia del solvente, concentración de las especies presentes en el electrolito, tiempo de depósito, corriente de depósito.
- ✓ Realizar experimentos de voltametría cíclica para conocer, de manera preliminar, la corriente y el potencial de depósito de los recubrimientos de MOFs así como analizar los transientes de potencial para investigar sobre la posible influencia del envejecimiento de la solución sobre el potencial de estado estacionario y la morfología de los recubrimientos.
- ✓ Caracterizar la morfología de los recubrimientos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM), medir el espesor de los recubrimientos y analizar la posible influencia de la temperatura sobre el espesor de los depósitos de los MOFs.

## Capítulo 4

# ELECTRODEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS DE NÍQUEL PARA SU APLICACIÓN EN ENERGÍA SOLAR TÉRMICA

### 4.1. LA ENERGÍA RENOVABLE.

La energía en cualquiera de sus formas no puede crearse ni destruirse; sólo se puede cambiar de una forma a otra (primera ley de la Termodinámica). Aunque la energía no se pierde, sí se degrada en un proceso irreversible (segunda ley de la Termodinámica). Por ello, en rigor la energía no puede considerarse renovable. Lo que puede renovarse es su fuente, por ejemplo el viento, o una caída de agua. Sin embargo, el uso del lenguaje ha llevado a las fuentes renovables de energía a denominarse simplemente energías renovables [1].

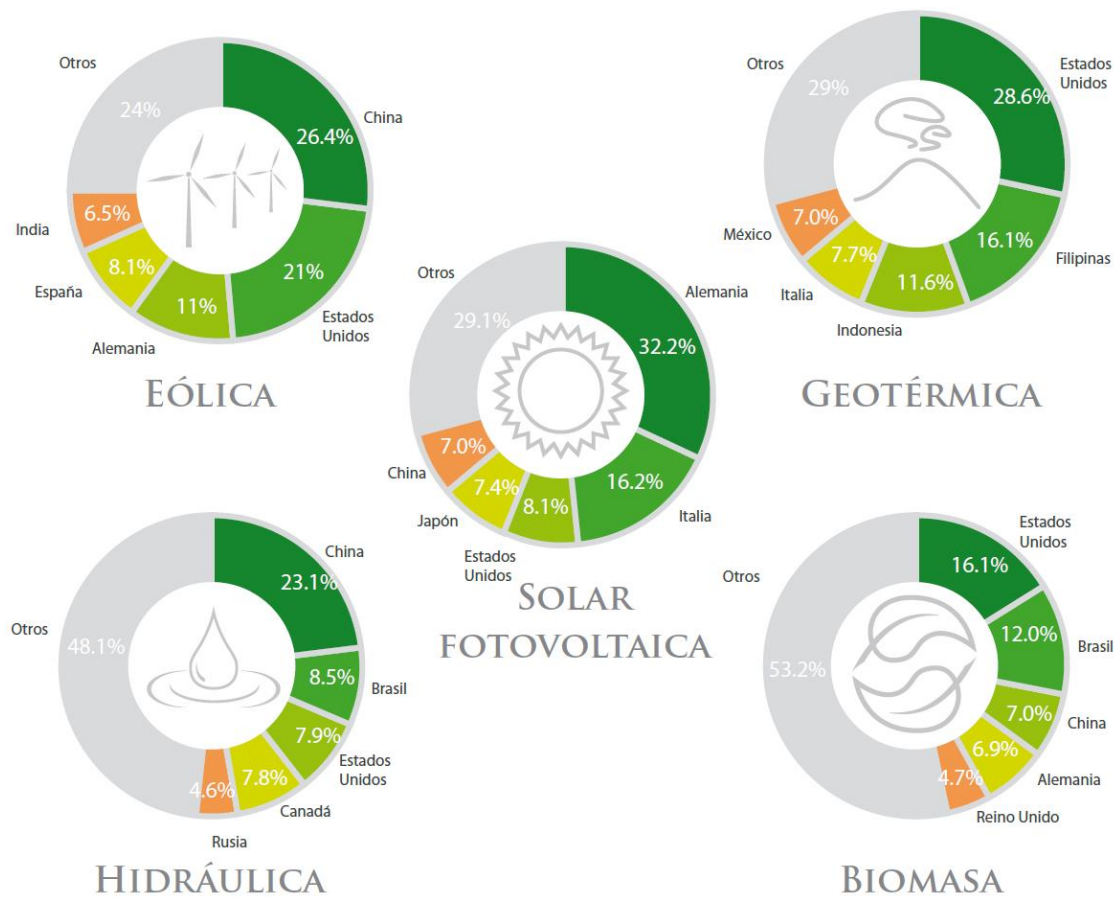
Las **energías renovables** son aquellas cuyo potencial es inagotable, ya que provienen de la energía que llega a nuestro planeta de forma continua, como consecuencia de la radiación solar o de la atracción gravitatoria de la Luna. Las energías no renovables son aquellas que existen en la naturaleza en una cantidad limitada. No se renuevan a corto plazo y por eso se agotan cuando se utilizan [2]. Aunque las energías fósiles seguirán siendo la base del desarrollo económico mundial durante las siguientes décadas, las fuentes renovables adquirirán mayor relevancia, convirtiéndose en un elemento esencial para el desarrollo y bienestar futuros de la humanidad. Además de ser un recurso inagotable, las energías renovables generan beneficios adicionales al reducir los costos sustanciales asociados con la contaminación y el impacto a la salud del uso del petróleo, el carbón y el gas natural. También son un componente esencial para enfrentar el cambio climático, fenómeno cuyos efectos son cada vez más severos y están obligando a una transformación fundamental en el desarrollo económico como lo conocemos desde la Revolución Industrial [3].

En general, las energías renovables se identifican de acuerdo a la fuente de donde se obtienen [4] y se pueden clasificar en:

- ✓ **Geotermia.** Es la energía proveniente del núcleo de la Tierra en forma de calor; ésta fluye a través de fisuras en rocas y se acerca a la superficie, donde su acumulación depende de las condiciones geológicas del lugar.
- ✓ **Mareomotriz.** Es la energía proveniente de las mareas y que se utiliza para la producción de energía eléctrica.
- ✓ **Eólica.** La energía del viento transformada en energía mecánica o eléctrica.
- ✓ **Hidráulica.** Es la generación de electricidad a partir de la energía producida por el agua que corre al salvar el desnivel natural o artificial existente entre dos puntos.
- ✓ **Biomasa.** La energía que se obtiene de residuos animales y vegetales. Como energético, la biomasa se puede aprovechar de dos maneras: quemándola para producir calor o transformándola en combustible (sólido, líquido o gaseoso).
- ✓ **Solar.** La energía proveniente de la radiación del sol.

En la mayoría de los casos, la energía que se obtiene a partir de fuentes de energía renovable se utiliza para la producción de electricidad. Durante el 2012, la capacidad total instalada para la generación de energía eléctrica con energías renovables a nivel mundial alcanzó un total de 1471 GW, de los cuales el 67% fue aportado por centrales de energía hidráulica y el 19% por parques eólicos. La electricidad generada por energías renovables representó aproximadamente un 26% de la generación total de energía eléctrica global (5640 GW). Algunos de los factores que han impulsado la industria de las energías renovables, en especial en las áreas de energía eólica y solar, han sido: el avance tecnológico, la disminución de costos en tecnologías, la promoción de los gobiernos para el desarrollo sustentable, entre otros factores. Para 2035, se pronostica que la capacidad instalada para la generación de electricidad con fuentes renovables será de 3437 GW, lo que representará el 40% del total del sistema eléctrico mundial. La energía hidráulica y la eólica serán las principales fuentes de generación de electricidad [4,5].





**Figura 4.1. Principales países con capacidad instalada por tipo de energía en 2012 (Tomado de la referencia [4]).**

México cuenta con distintos recursos renovables para la generación de energía, en algunos casos considerablemente abundantes en comparación con otros países. Sin embargo, éstos no están distribuidos uniformemente sobre el territorio nacional; por ejemplo, la región del Istmo de Tehuantepec en Oaxaca cuenta con un importante recurso eólico, Sonora y Chihuahua con solar, Chiapas con hidráulica y Baja California con geotermia [6]. De acuerdo a cifras de la Secretaría de Economía, durante el 2012, la capacidad instalada para la generación de energía eléctrica con fuentes renovables fue de 14,501 MW, de los cuales, el 86% son para servicio público y el 14% para permisionarios. Se estima que para 2026, se alcanzará una capacidad total instalada superior a 30,000 MW para la generación de electricidad a partir de energías renovables. Se estima un incremento de 20,544 MW (2012-2026) en la capacidad instalada existente, liderado por las energías eólica e hidráulica con una participación de 59 y 28% respectivamente [4,5]. Esto coloca a México como uno

de los países de mayor empuje hacia la utilización de energías renovables y por supuesto lo coloca a la cabeza con la utilización de este tipo de energías [4,7–9].



**Figura 4.2. Proyectos en operación y en construcción para la generación electricidad con energías renovables en México en 2012 (Tomado de la referencia [4]).**

#### **4.2. ENERGÍA SOLAR TÉRMICA.**

El Sol es una estrella que está localizada a una distancia media de 150 millones de kilómetros, tiene un radio de 109 veces el de la Tierra y está formado por gases a muy alta temperatura. En su núcleo se producen continuamente reacciones atómicas de fusión nuclear que convierten el hidrógeno en helio. Este proceso libera gran cantidad de energía que sale hasta la superficie visible del Sol y escapa en forma de rayos solares al espacio exterior. El sol es la fuente de energía más grande que existe en el mundo. Hasta la Tierra llega una cantidad de energía solar equivalente a  $1.7 \times 10^{14}$  kW, lo que representa una cantidad de energía equivalente a 10,000 veces el consumo energético mundial y que

proviene de los combustibles y otras formas de energía como petróleo, gas, carbón, etc. Teniendo en cuenta que el Sol consumirá el 10% del hidrógeno que contiene su interior en los próximos 6 millones de años, se puede asumir que se dispone de una fuente de energía gratuita, accesible y respetuosa con el medio ambiente, por un periodo de tiempo prácticamente ilimitado [10,11].

La radiación solar [2] llega a nuestro planeta de tres formas distintas:

- ✓ **Radiación directa.** Radiación que nos llega directamente del Sol; sin haber incidido con nada por el camino y, por tanto, sin haberse desviado ni cambiado de dirección. Esta radiación es la que produce las sombras. Es el tipo de radiación predominante en un día soleado.
- ✓ **Radiación difusa.** Es la radiación que nos llega después de haber incidido con cualquier elemento de la atmósfera (polvo, nubes, contaminantes, etc.), por lo que ha cambiado de dirección. Es el tipo de radiación predominante en un día nublado.
- ✓ **Radiación reflejada o albedo.** Radiación reflejada por la superficie terrestre; cobra importancia en las zonas con nieve, con agua (como cerca del mar o de una presa) o cualquier otra zona donde la reflexión sea importante.
- ✓ **Radiación global.** Es la suma de la radiación directa y la radiación difusa.

Como se mencionó anteriormente, la energía solar es la energía contenida en la radiación solar que es transformada, mediante los dispositivos adecuados, en electricidad o calor, para su consumo posterior. De acuerdo al tipo de tecnología utilizada [4,12], la energía solar se puede clasificar en:

- ✓ **Energía solar fotovoltaica.** Es la transformación de la radiación solar en electricidad a través de paneles fotovoltaicos. Esta transformación se puede llevar a cabo en celdas solares que están fabricadas con materiales semiconductores (Si, CdTe, CdS, TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc.) que generan electricidad cuando incide sobre ellos la radiación solar.
- ✓ **Energía solar de alta concentración.** Consiste en espejos de canales parabólicos que concentran la radiación solar para transformarla en energía eléctrica.
- ✓ **Energía solar térmica.** Es el aprovechamiento de la radiación solar para la captación y almacenamiento de calor a través de colectores termosolares y se utiliza para calentar un fluido que, en función de su temperatura, se emplea para producir agua caliente o incluso vapor.

En este trabajo se hará énfasis en las aplicaciones de la energía solar térmica debido a que el objetivo de ésta tesis está relacionado con el desarrollo de recubrimientos selectivos a base de níquel brillante y negro para su posterior aplicación en colectores termosolares,

Con respecto a la tecnología solar térmica, la cual convierte la energía de la radiación solar en calor, su principal componente es el captador, por el cual circula un fluido que absorbe la energía irradiada por el Sol. De acuerdo a la temperatura de operación, los sistemas solares térmicos se pueden clasificar [13,14] en aprovechamiento de alta, media y baja, siendo sus límites:

- ✓ Hasta 100° C: de baja temperatura.
- ✓ Desde 100° C y hasta 300° C: de media temperatura.
- ✓ Mayores a 300° C: de alta temperatura.

Las aplicaciones a **baja temperatura** se emplean principalmente para la obtención de agua caliente para uso sanitario o para calefacción de edificios. Estas aplicaciones se pueden clasificar en función del fluido que calientan los captadores (agua o aire), o bien en función del tipo de captador empleado. Para lograr temperaturas elevadas (entre 40 y 70°C), se requiere el empleo de colectores planos que cuenten con una tapa (normalmente de vidrio) que provoque un efecto invernadero dentro de ellos. El colector plano tiene cuatro componentes principales. Dentro de un marco de aluminio aislado se encuentra el absorbedor (arreglo de tubos de cobre, soldados a una lámina delgada de cobre pintado de negro, donde circula el agua), así como un vidrio especial de alta transmisión sellado a su marco. Para aumentar la eficiencia del absorbedor, se utilizan placas con recubrimientos selectivos (metales o aleaciones metálicas con tratamientos especiales de la superficie). El funcionamiento simplificado de este sistema es muy sencillo; el colector capta los rayos solares y transmite el calor al agua circulando hacia un tanque de almacenamiento. Ahí, ésta se queda dentro de un recipiente bien aislado hasta su consumo [13–15].

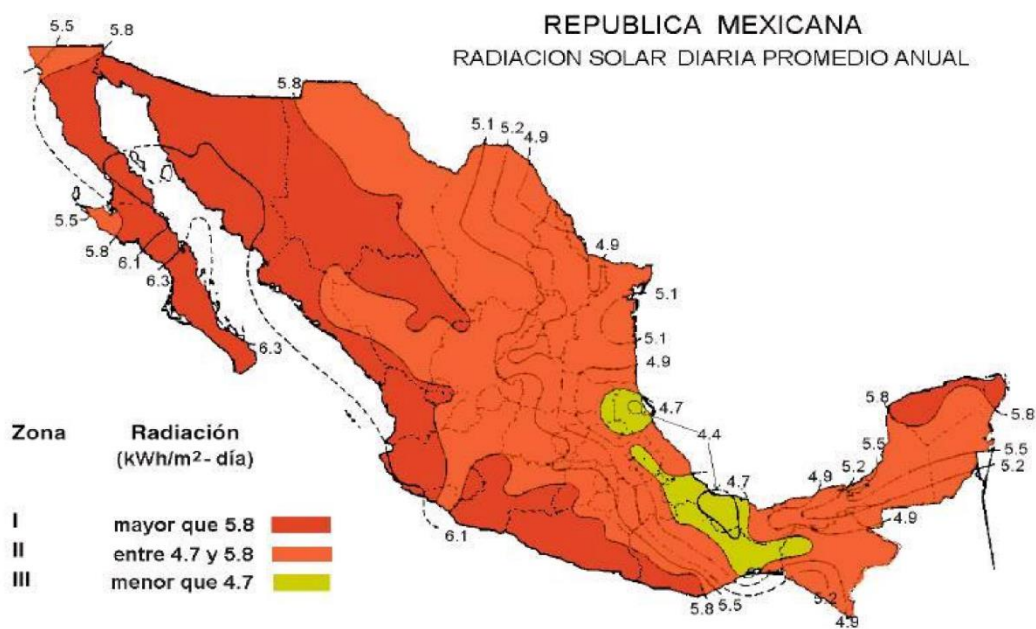
La tecnología solar térmica de **media temperatura** puede tener dos aplicaciones diferentes: la producción de calor en procesos industriales y la generación de electricidad mediante la conexión del fluido caliente, utilizado por los colectores, a un sistema convencional de producción de electricidad a partir de un ciclo térmico. Estos sistemas normalmente utilizan espejos parabólicos, los cuales

concentran la radiación solar en un tubo colector encargado de recibir y transmitir el calor, alcanzando valores de temperatura de hasta 400°C [13,14].

Los sistemas solares térmicos de **alta temperatura** hacen referencia a grandes instalaciones donde el principal elemento es una torre paraboloide, o un campo de helióstatos que concentran la radiación solar en una torre central, que puede alcanzar temperaturas superiores a los 4000° C; normalmente se tratan de sistemas con una caldera central de la que se obtiene vapor a alta temperatura para usos térmicos o producción de electricidad [13,14].

A nivel mundial, se calcula que, en 2006, la potencia de las instalaciones de energía solar térmica de baja temperatura alcanzó unos 127.8 GW los cuales correspondían a 128.5 millones m<sup>2</sup> de superficie de captadores. Los captadores planos y los tubos de vacío son las tecnologías más extendidas, con 102.1 GW de la potencia total instalada. Tan sólo 24.5 GW corresponden a colectores de plástico y 1.2 GW son colectores de aire. Las principales aplicaciones de los captadores planos y los tubos de vacío son para agua caliente sanitaria y calefacción. Esta tecnología se utiliza fundamentalmente en China, Europa, Australia y Nueva Zelanda. Los colectores de plástico, cuyo uso más extensivo se da en Estados Unidos y Canadá, sirven para el calentamiento de piscinas. En 2008 el mercado total europeo alcanzó una potencia instalada de 19 GW, los cuales corresponden a 27 millones de m<sup>2</sup>. Alemania, con 2.1 millones de m<sup>2</sup>, es el país que más colectores ha instalado durante el 2008, seguido de España, Italia y Francia. A finales de 2010, la capacidad mundial de los sistemas instalados de energía solar térmica era de aproximadamente 195 GW. Hoy en día la mayoría de las instalaciones de energía solar térmica proporcionan energía a los hogares para calentar el agua. Sin embargo, la capacidad actual de los sistemas instalados representa sólo el 0.4 % de la demanda global de agua caliente en el sector residencial. En cuanto al sector industrial, el uso de la energía solar térmica representa menos de 100 MW de la capacidad mundial, lo que significa que el potencial de crecimiento para la energía solar térmica es importante en los dos sectores [16,17]. México está ubicado geográficamente en una de las áreas de mayor radiación solar en el mundo, factor que juega a favor de México a la hora de emplear el gran potencial de aprovechamiento de la energía solar térmica. Sin embargo, debido a la abundancia de hidrocarburos de origen propio y el bajo precio del gas, durante las últimas décadas han situado a los calentadores a gas prácticamente como la única tecnología para la producción de agua caliente. Consecuencia de esta trayectoria de consumo

energético, hacen a México el mayor consumidor de gases licuados del petróleo del mundo [16]. México se encuentra entre los cinco países más atractivos del mundo para invertir en proyectos de energía solar fotovoltaica, tan sólo detrás de China y Singapur. Lo anterior debido a que nuestro país forma parte del “cinturón solar” con una radiación mayor a 5 kWh por m<sup>2</sup> al día. Asimismo, México cuenta con la base manufacturera de módulos fotovoltaicos más grande de América Latina y con una capacidad instalada de 36.8 MW en proyectos solares fotovoltaicos, principalmente en aplicaciones de electrificación rural e industrial. Actualmente se encuentran en construcción diferentes proyectos, que tendrán una capacidad instalada total de 141.66 MW [4].



**Figura 4.3. Mapa de radiación solar difusa en México.**

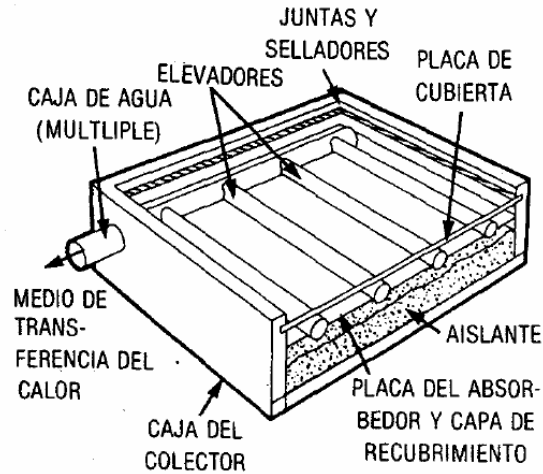
El panorama actual de rápido incremento del precio de los hidrocarburos, incluyendo el gas natural, hacen que México se vea abocado a una búsqueda urgente de otras fuentes de energías para cubrir esta demanda energética. Actualmente, México no cuenta con tecnología termosolar de alta concentración instalada por lo que es importante aumentar la investigación y desarrollo en este campo. No obstante, el proyecto “171 CC Agua Prieta II” en Sonora se encuentra en fase de desarrollo y contará con dos centrales: una de ciclo combinado de 463 MW y una termosolar de canales parabólicos, con una capacidad de 14 MW [4,5,16].

### 4.3. COLECTORES SOLARES.

Los **colectores solares** son una especie de intercambiadores de calor cuya finalidad es la de aprovechar la energía solar convirtiéndola en energía térmica (calor) generalmente asociada al aumento de temperatura de un fluido (aire, agua, aceite, etc.), el cual circula a través del colector. La energía solar, puede ser utilizada para calentar agua, para sistemas de calefacción o para climatización de piscinas. Un colector solar se debe seleccionar cuidadosamente y de acuerdo a la máxima temperatura que el fluido puede alcanzar para la aplicación prevista y de acuerdo al clima del lugar en el cual va a estar instalado [18–20]. Los colectores solares son clasificados principalmente en función de la tecnología usada para la transformación de la energía solar en térmica. De esta forma se pueden distinguir tres tipos principales de colectores solares usados comúnmente.

- ✓ Colectores solares de placa plana.
- ✓ Colectores solares de concentración parabólicos.
- ✓ Colectores solares de tubos al vacío.

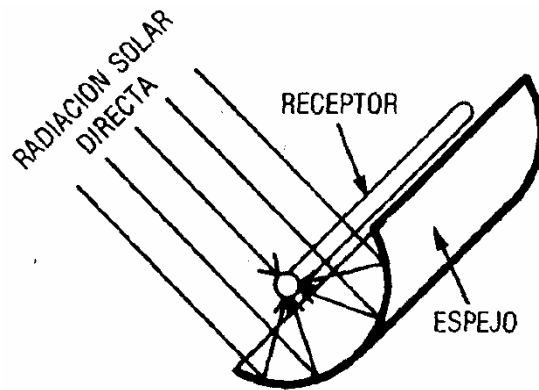
**Colector solar de placa plana (flat plate collector, FPC).** Los colectores solares de placa plana son los sistemas de captación solar más sencillos construidos en la actualidad, estos sistemas constan de una superficie absorbedora y una cubierta transparente entre los cuales se produce un efecto invernadero, lo cual consiste en que gran parte de la radiación que atraviesa la cubierta y llega a la placa captadora es reflejada hacia la cubierta transparente, con una longitud de onda para la cual es opaca, reteniendo la radiación en su interior. Sobre la superficie absorbente se encuentran unidos o soldados una serie de conductos por los cuales fluye algún fluido, encargado de retener el calor captado. El funcionamiento del colector depende en gran medida de la forma en que los tubos se fijan a la placa absorbente. Pueden ser soldados o ser parte integral de la placa.



**Figura 4.4. Colector solar típico de placa plana.**

**Espejos de concentración parabólicos.** Este tipo de colector solar concentra la energía en un área reducida aumentando la intensidad energética. Similar a una lupa enfocando su luz en un punto, los concentradores reflejan la luz solar por medio de un arreglo de espejos alineados hacia un objetivo capaz de captar dicha energía para su aprovechamiento. Este tipo de colectores solares no logran un aprovechamiento extenso de la radiación difusa, por lo cual su funcionamiento se basa en los rayos del Sol (radiación directa). El mantenimiento de estos sistemas se basa principalmente en garantizar la reflexión de los sistemas de concentración, los cuales son afectados por las condiciones ambientales en las cuales se desarrolla su instalación. Este tipo de colectores solares pueden constituirse en configuraciones fijas, denominados colectores solares parabólicos compuestos (CPC). Por otro lado, los colectores de concentración móviles (PTC), siguen la posición del Sol con el objetivo de aprovechar al máximo la radiación directa y operar en su estado óptimo a lo largo del día. Este tipo de colectores permiten temperaturas por encima de los 400°C, siendo óptimos para la operación en plantas de generación eléctricas.





**Figura 4.5. Colector solar concentrador lineal.**

**Colector solar de tubos evacuados al vacío (ETC).** La idea de evacuar el espacio entre la superficie transparente y la placa absorbidora es muy atractiva ya que logra reducir las pérdidas de calor por convección y conducción. Además, con la implementación de una superficie selectiva, la pérdida por radiación emitida podría también ser reducida, produciendo el colector solar ideal. Algunas de las ventajas ofrecidas por estos sistemas de captación solar son:

- ✓ Mínimas pérdidas por transmisión de calor por convección y conducción.
- ✓ Su forma cilíndrica aprovecha mejor la radiación a lo largo del día, a primera y última hora.
- ✓ Absorbe más cantidad de radiación difusa.
- ✓ Ofrece una línea mucho más estética.

La aplicación final de los recubrimientos selectivos de níquel brillante y negro desarrollados en esta tesis se realizará en un colector de tubo al vacío de contacto directo. En este tipo de colector, el fluido de trabajo entra en contacto directo con la superficie captadora, presentando una mayor eficiencia en la transferencia de calor. El fluido se mueve a través de los tubos debido al cambio de densidad que presenta a medida que se calienta.

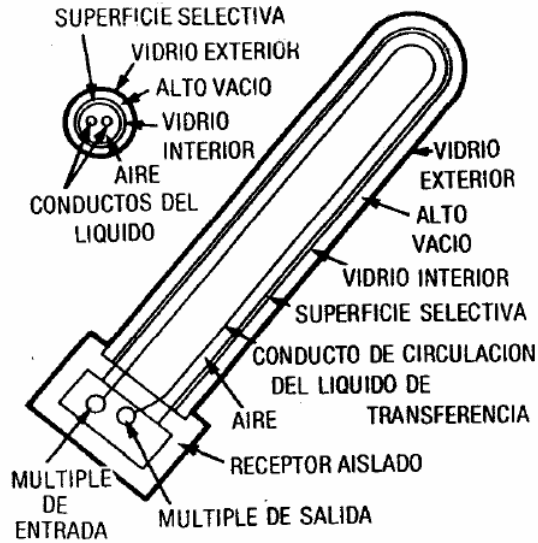


Figura 4.6. Colector solar de tubo evacuado al vacío.

En la Tabla 4.1 se enumeran algunas de las principales características que presentan los colectores de tubos evacuados al vacío [19].

Tabla 4.1. Características de un colector solar de tubo evacuado al vacío.

Parámetro	Valor
Diámetro del tubo de vidrio	65 mm
Espesor del vidrio	1.6 mm
Longitud del colector	1965 mm
Placa absorbadora	Cobre
Recubrimiento	Selectivo
Área absorbadora por cada colector	0.1 m <sup>2</sup>

#### 4.4. RADIACIÓN SOLAR.

##### 4.4.1. Radiación electromagnética.

El conocimiento del proceso de captación térmica de la energía solar, así como la interacción de la radiación electromagnética con la materia son de gran importancia, ya que de estos procesos dependerá en buena parte el rendimiento energético de los colectores solares.

La **radiación electromagnética** es una combinación de campos eléctricos y magnéticos que se propagan a través del espacio transportando energía de un lugar a otro. Desde el punto de vista clásico, la radiación electromagnética consiste de ondas electromagnéticas que se clasifican de acuerdo a su frecuencia, que se producen por diversas fuentes y que se propagan a la velocidad de la luz. La generación y la propagación de estas ondas se ajustan a los modelos matemáticos definidos en las ecuaciones de Maxwell. A diferencia de otros tipos de onda, como el sonido, que necesitan un medio material para propagarse, la radiación electromagnética se puede propagar en el vacío. Las ondas electromagnéticas cubren un espectro extremadamente amplio de longitudes de onda y frecuencia. Este espectro electromagnético incluye las ondas de radio y televisión, la luz visible, la radiación infrarroja y ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma. Las longitudes de onda de interés para aplicaciones en energía solar térmica se encuentran en el rango comprendido entre el ultravioleta y el infrarrojo ( $10^{-8} - 10^{-4} m$ ) por lo tanto, se incluye el rango del espectro solar de 0.3 a 3  $\mu m$  y el rango espectral de radiación térmica, aproximadamente de 2 a 50  $\mu m$ , el cual es el que se emite desde una superficie [20,21].

#### 4.4.2. Radiación térmica.

La **radiación térmica** electromagnética es emitida por cualquier objeto con una temperatura por encima del cero absoluto. La longitud de onda y la intensidad de la radiación están determinadas por la temperatura del cuerpo y sus propiedades ópticas. Un cuerpo negro es un cuerpo físico ideal que absorbe toda la radiación incidente y emite la cantidad máxima de energía para una temperatura dada y por lo general, se utiliza como una referencia para comparar con las propiedades de las superficies reales. La ley de Planck define la radiación de cuerpo negro como:

$$B(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} \left( e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1} \quad (1)$$

Donde las constantes  $C_1 = 3.7405 \times 10^8 W \mu m^4 m^{-2}$  y  $C_2 = 1.43879 \times 10^4 \mu m^4 K$  son el primero y el segundo coeficientes de la ley de la radiación de Planck. La longitud de onda  $\lambda$  está dada en  $\mu m$  y la radiación espectral del cuerpo negro  $B(\lambda, T)$  está dada en  $W/m^2 \mu m$  a cierta temperatura  $T$ . La

ley de Stephan – Boltzmann define cuantitativamente la relación entre la radiación del cuerpo negro y la temperatura como:

$$e_{total}(T) = \sigma T^4 \quad (2)$$

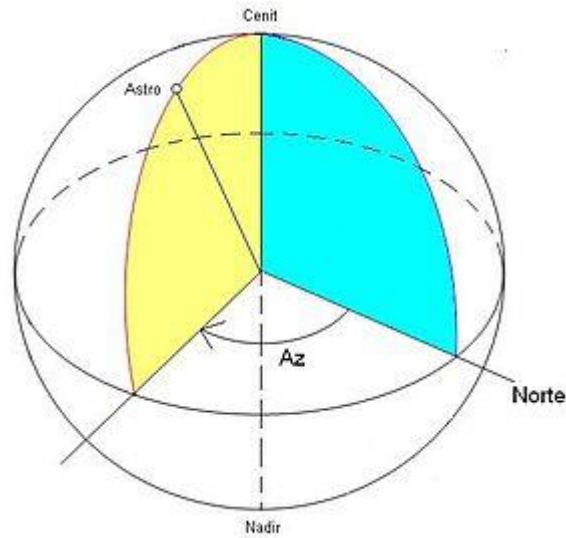
Donde  $\sigma = 5.6696 \times 10^{-8} W (m^{-2}K^{-4})$  es la constante teórica de la ley de Stephan – Boltzmann, la cual es muy similar a la constante experimental  $\sigma_{exp} = 5.729 \times 10^{-8} W(m^{-2}K^{-4})$ . Esta ley muestra que la radiación del cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta. En otras palabras, si se incrementa la temperatura en un factor de 2, la radiación puede aumentar hasta en un factor de 16.

#### 4.4.3. Radiación solar.

El Sol está aproximadamente a  $1.496 \times 10^{11} m$  de distancia de la Tierra y emite más de  $3.8 \times 10^{23} kW$  de radiación solar generada por la fusión nuclear. Como se mencionó anteriormente, el espectro de la radiación solar se distribuye desde longitudes de onda muy largas como el infrarrojo hasta longitudes de onda muy pequeñas del orden de la radiación gamma. Sin embargo, la mayoría de la radiación solar es absorbida o dispersada por componentes atmosféricos tales como oxígeno, nitrógeno, ozono, dióxido de carbono, vapor de agua. En la actualidad, la irradiancia solar incidente (potencia sobre unidad de superficie) sobre la Tierra a lo largo del año tiende a un valor constante de  $G = 1367 \pm 1\% W m^{-2}$ , el cual es conocido como la **constante solar**. Cerca del 8.03% de la radiación solar que llega a la Tierra se encuentra en la región del ultravioleta (UV), 46.41% en la región visible y el 46.40% restante se encuentra en la región del infrarrojo cercano (NIR, near infrared). La temperatura de cuerpo negro efectiva del sol puede calcularse a partir de la constante solar a través de esta ecuación:

$$T = \left[ \frac{G}{\sigma} \left( \frac{r_0}{r_s} \right)^2 \right]^{1/4} \quad (3)$$

Donde  $G, r_0, r_s$  son la constante solar, la distancia de la Tierra al Sol y el radio promedio del Sol. A partir de esta ecuación, la temperatura de cuerpo negro efectiva del Sol es de 5777 K. Los diferentes valores de irradiancia encontrados en la superficie de la Tierra son debidos a la variación del azimut solar encontrado en diferentes latitudes. El azimut solar es el ángulo formado por el Sol y el eje norte.



**Figura 4.7. Azimut solar.**

Mediante la medición de la posición solar, también es posible calcular la masa de aire. La masa de aire se define como la relación de masa óptica en la trayectoria óptica directa a la de la trayectoria vertical. La variación de la masa de aire afecta principalmente la densidad de la radiación solar en longitudes de onda cortas. Mientras más grande sea el número de masa de aire, más radiación es absorbida o dispersada mucho más fuerte en longitudes de onda corta, lo que altera la densidad total de la radiación solar. En general, en ausencia de absorción y dispersión, la radiación solar fuera de la atmósfera se denomina AM 0. La masa de aire de 1.5 (AM 1.5) se emplea con el fin de caracterizar las propiedades ópticas de las superficies selectivas solares. La masa de aire AM 1.5 se usa especialmente en latitudes más altas [22].

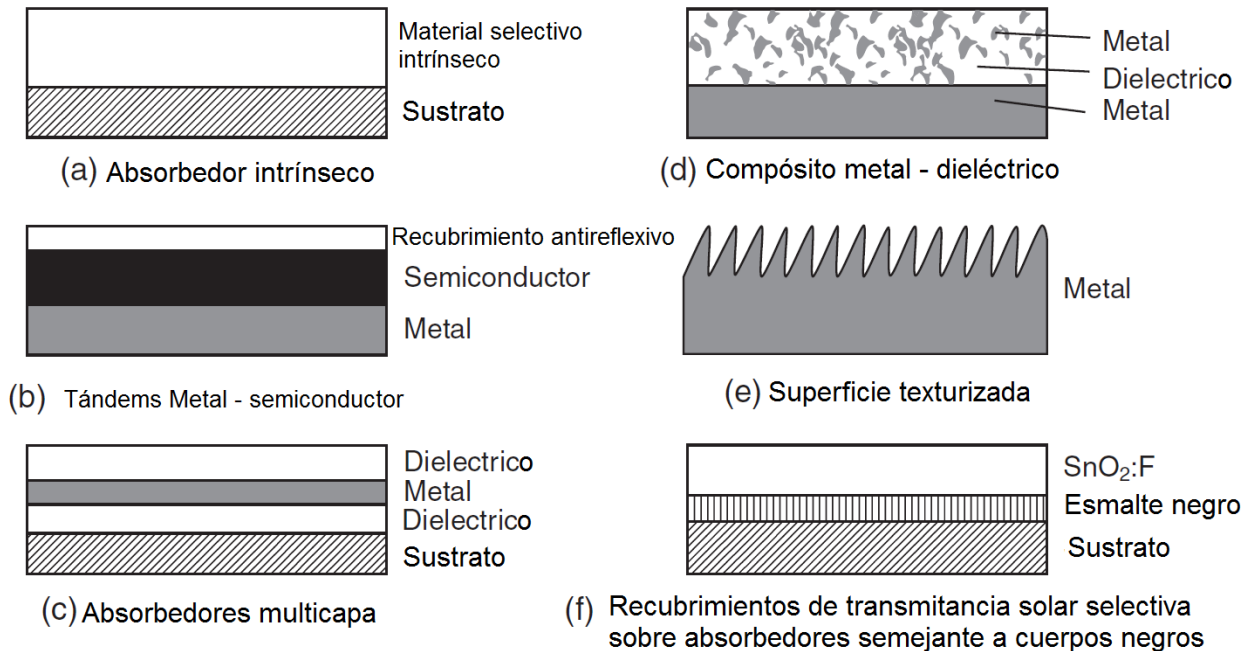
#### **4.5. RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS ABSORBEDORES DE ENERGÍA SOLAR.**

Desde la década de 1950, las superficies selectivas solares se han convertido en un tema popular relacionado con las aplicaciones de la energía solar y han atraído mucha investigación. Esto ha dado lugar a muchos trabajos relacionados con la búsqueda de los materiales más adecuados, estructuras y métodos de síntesis. Un **recubrimiento selectivo** es un material que se aplica a la superficie de un elemento que forma parte de un colector solar para reducir las pérdidas de radiación térmica. El buen funcionamiento de un recubrimiento selectivo depende en gran medida de las propiedades ópticas del material [22,23].

#### 4.5.1. Tipos de recubrimientos selectivos.

Los recubrimientos selectivos, por lo regular, se pueden clasificar en seis tipos distintos:

- a) **Intrínsecos (intrinsic)**. Los recubrimientos intrínsecos utilizan un material que tiene propiedades intrínsecas que resultan en la selectividad espectral deseada.
- b) **Tándems metal – semiconductor (semiconductor-metal tandems)**. Absorben la radiación de longitudes de onda cortas debido a la banda prohibida del semiconductor y tiene una baja emitancia térmica debido a la capa metálica.
- c) **Recubrimientos multicapas (multilayer absorbers)**. Utilizan reflexiones múltiples entre las capas para absorber la luz y se pueden adaptar para ser absorbentes selectivos eficientes.
- d) **Recubrimientos compuestos multi-dieléctricos (multi-dielectric composite coatings o Cermets)**. Consisten en partículas metálicas finas en un material dieléctrico base o material cerámico.
- e) **Superficies texturizadas (textured surfaces)**. Pueden producir alta absorción solar debido a las múltiples reflexiones que se producen debido a la microestructura del material, la cual puede ser dendrítica, en forma de agujas o porosa).
- f) **Recubrimientos de transmitancia solar selectiva sobre absorbedores semejantes a cuerpos negros (selectively solar-transmitting coating on a blackbody-like absorber)**. Aquí la superficie de baja emisión es la capa superior, que transmite la radiación de ciertas longitudes de onda de una manera selectiva. Puede ser un semiconductor altamente dopado sobre un absorbedor con una durabilidad probada a largo plazo.



**Figura 4.8. Diseños esquemáticos de los seis tipos diferentes de recubrimientos y tratamientos superficiales para absorción selectiva de energía.**

#### 4.5.2. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos.

El desempeño de un recubrimiento selectivo solar se puede ser caracterizar mediante la medición de la absorptancia solar  $\alpha$  y la emitancia térmica. Los cuerpos, al incidir sobre ellos una radiación y dependiendo de sus características superficiales, absorben parte de la radiación y reflejan el resto. La **absortancia solar** ( $\alpha$ ) se define como la relación de la radiación absorbida de la radiación total incidente. Si se considera un material opaco, mediante la ley de Kirchhoff, la absorptancia solar total se puede expresar en términos de la reflectancia total  $R(\lambda, \theta)$  como:

$$\alpha(\lambda, \theta) = 1 - R(\lambda, \theta) \quad (4)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de la luz incidente y  $R(\lambda, \theta)$  incluye la reflectancia difusa y colimada, las cuales también dependen de la temperatura  $T$ . La **reflectancia** se refiere a la relación entre la potencia electromagnética incidente con respecto a la potencia que es reflejada en una superficie.

La absorptancia solar se puede obtener mediante la combinación de esta reflectancia con la longitud de onda dependiente del espectro solar  $G(\lambda)$  siendo:

$$\alpha_{solar}(\theta) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda, \theta)] G(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda) d\lambda} \quad (5)$$

Donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las longitudes de onda mínima y máxima respectivamente. Mediante el uso de un espectrofotómetro estándar, se puede medir la reflectancia solar habitualmente en el intervalo de longitud de onda  $0.3 - 2.5\mu\text{m}$  en un ángulo de incidencia ( $\theta = 0$ ) casi perpendicular.

Un cuerpo con una absorptancia solar  $\alpha = 0$  es un espejo perfecto, no absorbe nada de radiación. Un cuerpo con  $\alpha = 1$  es un cuerpo negro perfecto, ya que absorbe toda la radiación en la región visible y, en consecuencia, al no emitir ninguna, es de color negro. Este tipo de cuerpos, al ser calentados, se comportan emitiendo radiación exactamente de acuerdo con la ley de Planck. Los cuerpos reales son, desde este punto de vista, “grises”, es decir, de propiedades intermedias. Los valores más bajos de absorptancia solar están alrededor de 0.03 (un 3%) para superficies especulares, y los más elevados del 0.97 (97%) para superficies de color negro mate. En el caso particular de que el cuerpo sea una superficie plana, o pueda asimilarse a una superficie más o menos plana, al incidir la radiación solar, parte de la radiación se absorbe y la superficie se calienta. La experiencia demuestra que si se dispone de varias superficies idénticas pero pintadas de diferentes colores, éstas al exponerlas a la radiación solar alcanzan temperaturas diferentes. La temperatura más alta es alcanzada por aquella superficie que posee una absorptancia solar mayor, que suele corresponder a un color oscuro. En efecto, el color negro es el que posee una absorptancia solar mayor (en especial el negro mate) y una superficie o un objeto pintados de este color se calentarán intensamente al ser expuestos a la radiación solar. Por el contrario, un cuerpo brillante, un metal pulido, reflejará intensamente casi la totalidad de la radiación solar, y por tanto, se calentará poco. En consecuencia, los elementos destinados a captar la energía solar serán de color negro mate, puesto que una superficie de este color es la más eficiente para su captación.

La emitancia térmica es otro parámetro importante que caracteriza el rendimiento de una superficie selectiva solar en el rango de longitud de onda infrarroja. La **emitancia térmica** se puede definir



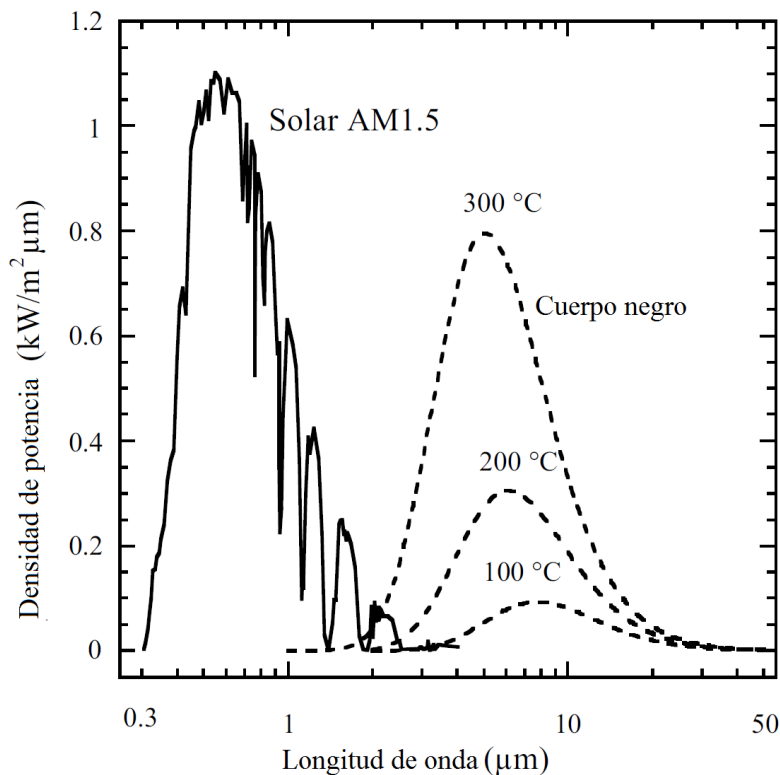
como la fracción de radiación emitida desde el cuerpo que se calienta en comparación con la radiación de cuerpo negro a la misma temperatura. Debido a que la radiación térmica se emite en todas las direcciones, se asume que la emitancia térmica es hemisférica. Usando la ley de Kirchhoff, para un cuerpo opaco, la emitancia térmica se relaciona con la absorptancia solar como sigue:

$$\varepsilon(\lambda, T) = 1 - R(\lambda, T) \quad (6)$$

Y la emitancia total hemisférica a una temperatura  $T$  dada se puede calcular con:

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda, T)] B(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B(\lambda, T) d\lambda} \quad (7)$$

Donde  $B(\lambda, T)$  es el espectro de la radiación del cuerpo negro medido a la temperatura  $T$  mostrada en la ecuación (1). La radiación emitida por un cuerpo a bajas temperaturas se encuentra principalmente en el rango del infrarrojo y por lo tanto, se utilizan  $2.5 \mu\text{m}$  y  $50 \mu\text{m}$  para  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  respectivamente.

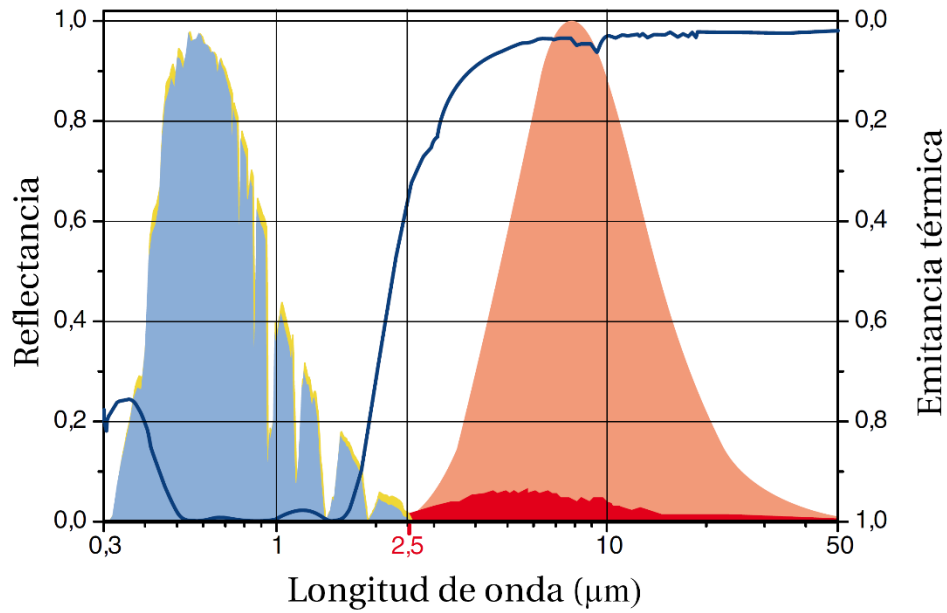


**Figura 4.9. Irradiancia espectral hemisférica solar para AM 1.5 y espectros de radiación del cuerpo negro calculados mediante la ley de Planck para tres temperaturas diferentes (100°C, 200°C y 300°C).**

El espectro solar y los espectros de radiación de cuerpo negro a tres temperaturas diferentes se muestran en la Figura 4.9. A partir de la Figura 4.9 se puede observar que el espectro solar se encuentra distribuido principalmente entre 0.3 y 2.5  $\mu\text{m}$  y que no se traslapa con el espectro del cuerpo negro. También se observan los espectros de cuerpo negro a tres temperaturas diferentes calculados con la ley de Planck. Con el incremento de la temperatura, la intensidad de radiación de cuerpo negro aumenta y el pico máximo del espectro abarca muchas menos longitudes de onda. Usando este conocimiento, es posible diseñar una superficie selectiva solar (recubrimiento selectivo) que absorba la mayor cantidad de radiación solar como sea posible y que emita la menor radiación térmica posible.

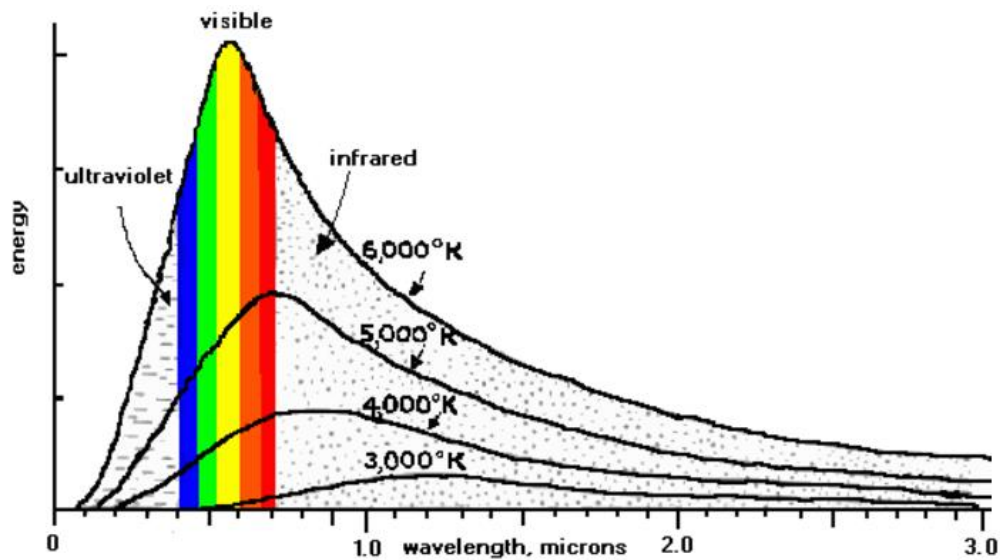
La emitancia térmica varía, al igual que la absorptancia solar, entre 0 y 1 y es una magnitud que está relacionada con la capacidad de enfriamiento por radiación de un cuerpo. Así, si se calientan dos cuerpos iguales de la misma masa y el mismo calor específico a una misma temperatura y se deja que se enfríen por radiación, se enfriará antes el que tenga mayor emitancia. Las superficies brillantes y pulidas tienen coeficientes de emitancia reducidos, mientras que las sustancias rugosas los tienen elevados. Si se dispone de una sustancia de una elevada absorptancia solar destinada a captar la energía solar, al incidir la radiación, esta superficie se calentará y, como consecuencia de este calentamiento, emitirá radiación proporcional a su emitancia. Es evidente que si se desean obtener temperaturas elevadas, se necesitará que esta superficie tenga una absorptancia solar elevada y una emitancia reducida. La absorptancia solar y la emitancia dependen de la longitud de onda. Una superficie puede tener propiedades muy diferentes, por ejemplo, para el visible y el para el infrarrojo [3,23,24].

La superficie selectiva solar fue propuesta por primera vez por Tabor [25], y consiste en un material que tiene alta absorptancia solar (baja reflectancia) en el espectro solar y baja emitancia (alta reflectancia) en la región infrarroja. Para una superficie selectiva solar ideal, la reflectancia es cercana a cero en el espectro solar (región visible) y adquiere el valor de la unidad en el espectro de radiación de cuerpo negro a una temperatura dada, como se muestra en la Figura 4.10.



**Figura 4.10. Desempeño de una superficie selectiva solar ideal (línea sólida azul).**

La propiedad de que los coeficientes de absorción y emisión dependan de la longitud de onda es el fundamento de las superficies selectivas. En efecto, la superficie absorbe energía solar que procede de un cuerpo (el Sol) a  $5500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La superficie, en cambio, emite energía que corresponde a la temperatura de ella misma que puede estar a unos  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo. Como se observa, la diferencia de temperatura es enorme.



**Figura 4.11. Curvas de Planck para las energías absorbidas y emitidas.**

Las curvas de Planck de ambas energías radiantes (la del Sol y la de la superficie) se encuentran notablemente alejadas. De la curva del Sol le llega a la superficie la radiación visible e infrarroja cercana. Se llama infrarrojo cercano (Near infrared, NIR) a la radiación infrarroja de longitud de onda inferior a 3  $\mu\text{m}$  por el hecho de estar próxima al rojo. De la curva de radiación emitida por la superficie, ésta solo contiene radiación infrarroja lejana (es decir, de una longitud de onda mayor a 3  $\mu\text{m}$ ) ya que está muy alejada del color rojo, como se puede observar en la Figura 4.11.

Una superficie captadora (absorbedora) de energía solar ideal sería aquella que presente una elevada absorptancia solar para el visible y para el infrarrojo cercano y una reducida emitancia para el infrarrojo lejano. Esta superficie se calentaría intensamente bajo el efecto de la radiación solar, pero no podría perder mucho calor debido al reducido valor de su emitancia. Este tipo de superficies son las que se conocen como **superficies selectivas**. Se le llama **selectividad** de la superficie al cociente entre la absorptancia solar y emitancia y se representa como:

$$\textit{Selectividad} = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad (8)$$

Si una superficie tiene una absorptancia solar de 0.9 y una emitancia del 0.1, su selectividad será de 9. Por el contrario, las superficies normales presentan valores parecidos de absorptancia solar y emitancia por lo que su selectividad es igual a la unidad (superficie no selectiva).

El fundamento teórico de las superficies selectivas requiere de la mecánica cuántica, ya que están relacionadas las longitudes de onda incidentes y emitidas con el tamaño de las partículas del recubrimiento. Las superficies selectivas consisten, en su mayoría, en una placa de metal muy pulido (aluminio, cobre, acero inoxidable, hierro) lo que garantiza una reducida emitancia. Sobre esta placa se depositan por diversos métodos (pinturas, métodos químicos, electrodeposición, etc.) partículas cuyo tamaño medio es del orden de la longitud de onda incidente (hasta unos 3  $\mu\text{m}$ ). Estas partículas no pueden emitir radiación en longitudes de onda significativamente mayores que su propio tamaño y lo mismo le pasa a la superficie del metal que, al ser pulida, está exenta de irregularidades superficiales que actuarían como antenas emisoras de radiación infrarroja lejana. Las superficies selectivas tienden a degradarse con el paso del tiempo, las altas temperaturas, la oxidación del metal base, la exposición a la radiación solar, etc. La degradación de una superficie selectiva hace que el valor de la selectividad

baje conforme transcurre el tiempo, lo cual se origina por una disminución en el valor de la absorptancia solar o un aumento en el valor de la emitancia. Lo normal es que ambos fenómenos ocurran a la vez, con lo que el fenómeno de degradación se ve todavía más acentuado. Las causas que pueden disminuir el valor de la absorptancia solar son, por ejemplo, decoloración del recubrimiento, alteraciones físicas del recubrimiento, agrietamiento y/o desprendimiento (en el caso de pinturas), etc. Las causas que pueden aumentar el valor de la emitancia pueden ser, por ejemplo, la aglomeración de partículas en el recubrimiento (éstas se unen entre sí formando partículas mayores), reacción química entre el recubrimiento y el metal base, lo que origina que el metal deje de ser pulido, etc. Por esta razón, si se tiene una superficie selectiva con una selectividad elevada (más de 5 unidades), es probable que no conserve sus características físicas a lo largo del tiempo. Así, un panel solar con una superficie muy selectiva puede funcionar de forma diferente cuando está nueva que al cabo de cierto tiempo de funcionamiento (por ejemplo, algunos años después). En la Tabla 4.2. se presentan las absorptancias solares, emitancias térmicas y selectividades de distintos materiales utilizados como recubrimientos selectivos [3,23,24].

**Tabla 4.2. Propiedades ópticas de distintos materiales utilizados como recubrimientos selectivos.**

<b>Material</b>	<b>Absortancia solar (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Emitancia térmica (<math>\epsilon</math>)</b>	<b>Selectividad</b>
<b>Aluminio pulido</b>	0.1	0.1	1
<b>Aluminio anodizado</b>	0.14	0.77	0.18
<b>Hierro</b>	0.44	0.1	4.4
<b>Níquel negro (electrodepósito de Ni, Zn, y otros materiales)</b>	0.91	0.12	7.58
<b>Óxido de cobre sobre aluminio (tratamiento químico)</b>	0.93	0.11	8.45
<b>Óxido de cobre sobre cobre (tratamiento químico)</b>	0.89	0.17	5.23
<b>Sulfuro de plomo sobre aluminio</b>	0.88	0.20	4.4

Nota: Los valores de absorptancia solar corresponden a mediciones entre 0.3 y 3  $\mu\text{m}$ . Las emitancias térmicas corresponden a temperaturas de 100°C.

### 4.5.3. Recubrimientos selectivos basados en Níquel negro.

Actualmente, existen diversas técnicas de bajo costo para obtener los recubrimientos selectivos para aplicaciones de baja, media y alta temperatura como son el método sol-gel, depósito por baño químico, rocío pirolítico, depósito en fase de vapor, electrodeposición, entre otras. Como se mencionó en el capítulo 2, el electrodeposición es un método compatible para la preparación de estos materiales además que es reproducible y permite obtener un buen control en la morfología y en el espesor de los recubrimientos. De entre la amplia variedad de técnicas para sintetizar recubrimientos selectivos negros y de la variedad de materiales utilizados como recubrimientos selectivos, los recubrimientos de **níquel negro**, **cromo negro**, **cobalto negro** y **molibdeno negro** son los recubrimientos más conocidos y estudiados y son utilizados ampliamente en la industria debido a que presentan una conversión eficiente de la radiación solar en energía térmica.

Los recubrimientos selectivos de níquel negro se pueden preparar mediante depósito químico en ausencia de electricidad (*electroless deposition*) o mediante electrodeposición sobre diferentes sustratos metálicos. Otra manera de obtener recubrimientos de níquel negro es mediante la conversión química de un sustrato metálico recubierto de zinc [26]. En la literatura se ha reportado la preparación de recubrimientos de níquel negro mediante la conversión química de aluminio recubierto de zinc utilizando una solución que presenta la formulación mostrada en la Tabla 4.3. [27]. En este trabajo, los autores han estudiado la influencia de la morfología superficial del metal base sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos. Además, se reporta que los recubrimientos de níquel negro preparados sobre sustratos de aluminio electropulido y recubierto con zinc mostraron valores de absorción solar del orden de 0.90 y 0.94 y una emisivida térmica de entre 0.08 y 0.15.

**Tabla 4.3. Composición del baño para la obtención de recubrimientos de níquel negro sobre sustratos de aluminio recubiertos con Zn mediante conversión química [27].**

Compuesto	Concentración (g/L)
NiSO <sub>4</sub>	75
Ni(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45
ZnSO <sub>4</sub>	37.5
NaSCN	15

Los recubrimientos selectivos de níquel negro mediante la técnica de electrodeposición se pueden obtener a partir de electrolitos que contienen iones de sulfato, cloruro o incluso ambos en el mismo electrolito [28,29]. Las formulaciones más comunes y algunos parámetros de electrodeposición para éstos electrolitos se muestran en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4. Composición y parámetros experimentales de electrolitos para electrodeposición de níquel negro.**

Compuesto	Concentración (g/L)				Concentración
					(M)
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100				0.63
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		75	75	75	0.09
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>					0.3
KNO <sub>3</sub>					0.2
NaCl			30	30	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15				
NH <sub>4</sub> Cl		30			
ZnSO <sub>4</sub>	22				
ZnCl <sub>2</sub>		30			
NaSCN	15	15			
pH	5.5 – 6	3.5 – 5.5			4.6
Temperatura (°C)	26 – 32	Ambiente	25 – 27	19 – 25	25
Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	0.2	0.15	0.14 (90 s) + 0.26 (60 s)	0.07 (3 – 6 min) + 0.13 (1 – 2 min) ó bien 0.11(3 min) + 0.22 (1 min)	0.5
Referencia	29	29	31	32	30

Según lo reportado por Monteiro [30], el color negro se debe a la formación de partículas de ZnS y NiS incorporadas en los recubrimientos. Desafortunadamente, los recubrimientos obtenidos no

presentan suficiente resistencia a la alta humedad y a temperaturas elevadas. Para superar este inconveniente, los recubrimientos de níquel negro más estables han sido electrodepositados a partir de soluciones de cloruros de níquel y sodio [31]. Los valores de absorptancia solar y emitancia térmica reportada en estos trabajos son de 0.96 y 0.10 respectivamente y se han confirmado en otros estudios [32]. En el trabajo publicado por Wackelgard [32], se utiliza el electrolito mencionado en la Tabla 4.4 para electrodepositar recubrimientos de níquel negro sobre sustratos de cobre y aluminio. Si se utilizan condiciones experimentales similares a las reportadas por Wackelgard [32] se puede electrodepositar níquel negro sobre sustratos de acero inoxidable [33]. Según lo reportado por Lira – Cantú [33] los valores de absorptancia solar y emitancia obtenidos fueron de 0.91 y 0.10 respectivamente.

Por otro lado, en algunos estudios se ha reportado la influencia de la naturaleza y rugosidad del sustrato sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos de níquel negro. En la referencia [34], los autores reportaron el uso de un electrolito compuesto de sulfato de níquel, sulfato de amonio y níquel, sulfato de zinc y tiocianato de sodio para electrodepositar recubrimientos de níquel negro sobre sustratos no lijados, lijados y pulidos de aluminio, cobre y acero inoxidable. Los resultados mostraron que la máxima absorptancia solar depende del acabado de la superficie, principalmente del metal base. Para los sustratos que no fueron lijados, los valores de absorptancia solar encontrados fueron de 0.93, los cuales son ligeramente menores que los que se encontraron en las superficies lijadas y pulidas. También, se ha estudiado la relación entre el tiempo de depósito y las propiedades ópticas de los recubrimientos de níquel negro. Se ha encontrado que, a medida que el espesor del recubrimiento aumenta desde 1 a 10  $\mu\text{m}$ , los valores de absorptancia solar disminuyen de 0.96 a 0.90, mientras que la emitancia térmica de los recubrimientos se incrementa con el espesor, de 0.11 a 0.87. Por lo tanto, es importante controlar el grosor del recubrimiento con precisión y luego optimizar.

#### **4.6. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO**

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo de tesis es obtener recubrimientos selectivos basados en níquel negro sobre sustratos de cobre y aluminio. En el mercado internacional existen diversas empresas que comercializan recubrimientos selectivos de los cuales destaca el grupo alemán **Almeco**, el cual comercializa el recubrimiento conocido como **TiNOX**. Este material reporta

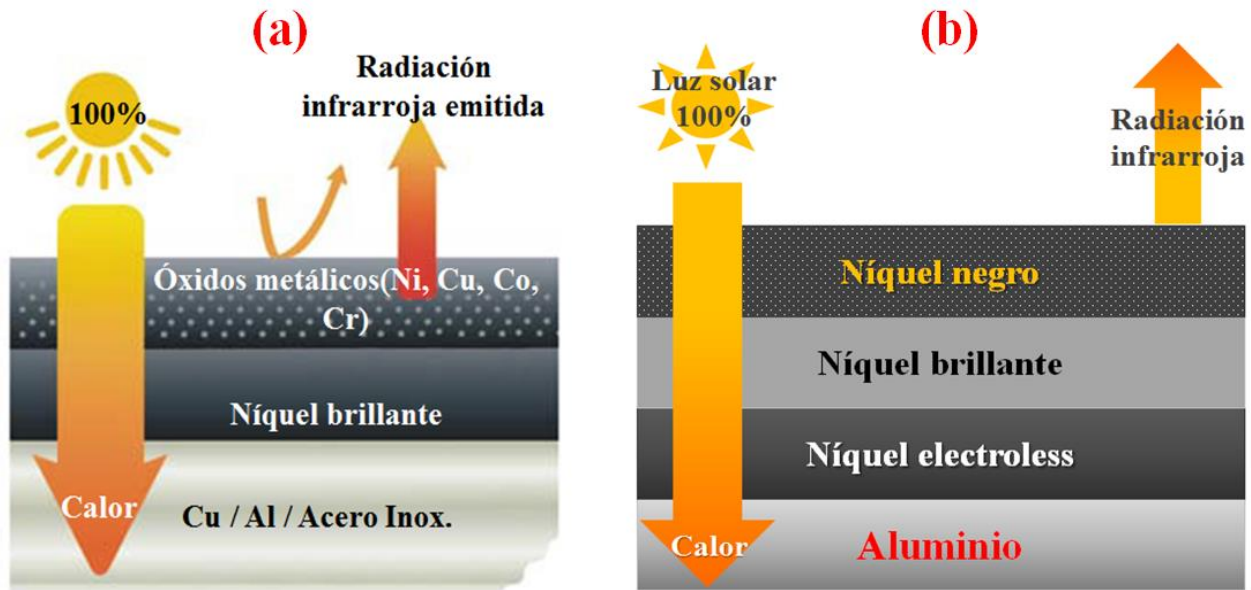


una alta absorción solar en la región visible del espectro solar y una baja emisivida en el infrarrojo. Sin embargo este material se tiene que importar y se obtiene por métodos de alto costo, como el *sputtering*. En México existen diversas empresas que fabrican colectores solares planos y que utilizan este tipo de recubrimiento selectivo como colector. No obstante, solamente se dedican a la construcción de los tanques de almacenamiento y estructuras de los calentadores solares importando los recubrimientos selectivos principalmente desde China. Según la Secretaría de Energía, si en México se instalaran cinco millones de metros cuadrados de calentadores solares, en menos de 10 años, el gas LP equivalente dejado de consumir en los siguientes 20 años sería de 15 millones de toneladas, lo que además evitaría lanzar a la atmósfera casi 30 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), principal gas de efecto invernadero causante del cambio climático. Así la tendencia en México hacia el incremento de la demanda de energía libre y limpia proveniente del Sol nos motiva a investigar y obtener de recubrimientos selectivos mediante una técnica de bajo costo. Por otro lado, a pesar de que en trabajos previos se ha experimentado con recubrimientos selectivos de níquel negro sobre diversos sustratos, las formulaciones existentes para el depósito electroquímico de éste material son basadas en reactivos de alto costo, es por eso que en este trabajo se deposita níquel negro pero con una variación a estas formulaciones. Finalmente, a pesar de que en la literatura hay reportes que mencionan que los recubrimientos selectivos basados en otros materiales, como por ejemplo cromo negro, pueden presentar los máximos valores de absorción solar y los mínimos valores de emisivida, los métodos de síntesis son bastante elevados y, específicamente con cromo, los electrolitos no son amigables con el medio ambiente ya que las formulaciones contienen materiales que pueden ser altamente tóxicos para el ser humano y los residuos que se generan de la síntesis difícilmente pueden ser tratados y desechados.

#### 4.7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los recubrimientos selectivos basados en níquel negro generalmente están compuestos de dos capas: la primera es una capa denominada **níquel brillante** la cual es electrodepositada sobre la superficie del sustrato (Cu o Al) y la segunda es una capa de **níquel negro** que es electrodepositada en la parte superior de la capa de níquel brillante. La capa de níquel brillante debe presentar un bajo valor de emisivida en el infrarrojo cercano y en el infrarrojo medio. El electrodepósito de la capa de níquel negro se puede lograr mediante la formación de una capa incolora de hidróxido de níquel en la

superficie del níquel brillante, la cual se transforma en color negro cuando es oxidada para formar un oxo – hidróxido de níquel, el cual se conoce como óxido de níquel hidratado [35,36].



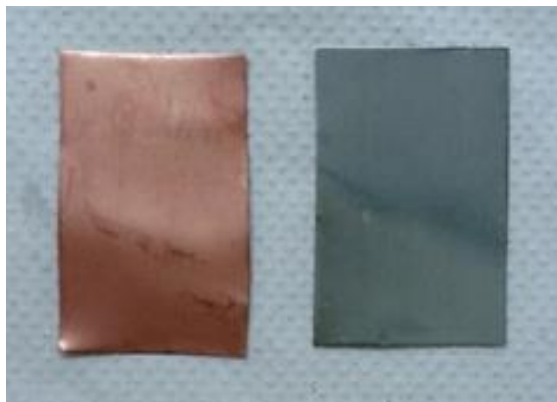
**Figura 4.12. Representación esquemática del funcionamiento de los recubrimientos selectivos de níquel negro sobre: (a) sustrato de cobre; (b) sustrato de aluminio con níquel electroless.**

#### 4.7.1. Preparación de los sustratos.

Para realizar el electrodeposición de los recubrimientos de níquel negro, se eligieron como sustratos láminas de cobre y aluminio. Las láminas se cortaron hasta dejarlas con unas dimensiones de  $4 \times 6 \text{ cm}^2$  y 1 mm de espesor, se lavaron con detergente y se lijaron con tres tipos de lija (1200, 1500, 2000). Posteriormente, las láminas de cobre fueron pulidas con alúmina de tres diferentes tamaños de partícula (1, 0.5 y  $0.05 \mu\text{m}$ ) hasta alcanzar el acabado espejo. Las láminas de aluminio se pulieron una vez con una pasta de diamante pero sin alcanzar el acabado espejo. Posteriormente, los sustratos de Cu y Al fueron lavados con agua destilada en un baño ultrasónico por 10 min para retirar las impurezas y finalmente se lavaron en baño ultrasónico por 10 min en una solución acuosa de isopropanol al 50%. El área para electrodepositar los recubrimientos fue de  $16 \text{ cm}^2$  y fue delimitada con cinta de Teflón. Para este trabajo se electrodepositaron tres tipos de muestras:

- ✓ níquel negro sobre una capa de níquel brillante sobre cobre metálico (Cu-Ni-NiO),

- ✓ níquel negro sobre cobre metálico (**Cu-NiO**),
- ✓ níquel negro y níquel brillante sobre níquel *electroless* sobre sustrato de aluminio (**Al-NiE-Ni-NiO**).



**Figura 4.13. Placas de Cu y Al antes del proceso de limpieza y desengrasado.**

#### **4.7.2. Curvas de Voltametría cíclica.**

Para el estudio del mecanismo de electrodeposición de los recubrimientos de níquel negro se realizaron experimentos de voltametría cíclica (reducción – oxidación) utilizando un potenciostato/galvanostato marca GAMRY 3000, equipado con el software PHE 200 en un intervalo de potenciales entre  $-1.2$  V y  $+0.1$  V en una celda electroquímica de tres electrodos a temperatura ambiente y con una velocidad de barrido de  $5$  mV/s. Para el estudio de la electroquímica del electrolito de níquel brillante ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se utilizó una placa de Cu puro como electrodo de trabajo y para el estudio del electrolito de níquel negro ( $\text{NiCl}_2$ ) el electrodo de trabajo utilizado fue una lámina de Ni puro. En ambos casos, el contraelectrodo fue una malla de Pt puro y el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl ( $3$  M NaCl).

#### **4.7.3. Preparación de los electrolitos y condiciones de electrodeposición.**

Para realizar el electrodeposición de los recubrimientos de níquel negro, se partió de tres electrolitos diferentes, los cuales se eligieron dependiendo del tipo de sustrato a recubrir. El electrodeposición de las capas de níquel brillante sobre sustratos de Cu y Al se realizó a partir de un electrolito que contiene  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura ambiente y a un pH de  $4.5$ . La composición del electrolito de níquel

brillante se presenta en la Tabla 4.5. El electrodepósito de níquel brillante se realizó durante 585 s utilizando una densidad de corriente de  $-5 \text{ mA/cm}^2$ . Una vez depositada, la capa de níquel brillante se secó a temperatura ambiente con nitrógeno.

**Tabla 4.5. Composición del electrolito para el electrodepósito de níquel brillante.**

Compuesto	Concentración (g/L)
<b>NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	131
<b>KCl</b>	29
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	20

El electrodepósito de las capas de níquel negro sobre sustratos de Cu y Al se realizó a partir de un electrolito que contiene NiCl<sub>2</sub>, a temperatura ambiente y a un pH de 6.5. La composición del electrolito de níquel negro se presenta en la Tabla 4.6.

Para conocer el desempeño de los recubrimientos de níquel negro, se aplicaron tres condiciones diferentes para la densidad de corriente y el tiempo de depósito: (a)  $-2.6 \text{ mA/cm}^2$  por 3 min; (b)  $-2.6 \text{ mA/cm}^2$  por 6 min; (c) dos pulsos: el primero de  $-2.6 \text{ mA/cm}^2$  por 60 s y el segundo de  $-1.4 \text{ mA/cm}^2$  por 90 s, manteniendo, en los tres casos, la temperatura constante (temperatura ambiente). De igual manera, una vez depositado el níquel negro, las muestras se secaron a temperatura ambiente con nitrógeno.

**Tabla 4.6. Composición del electrolito para el electrodepósito de níquel negro.**

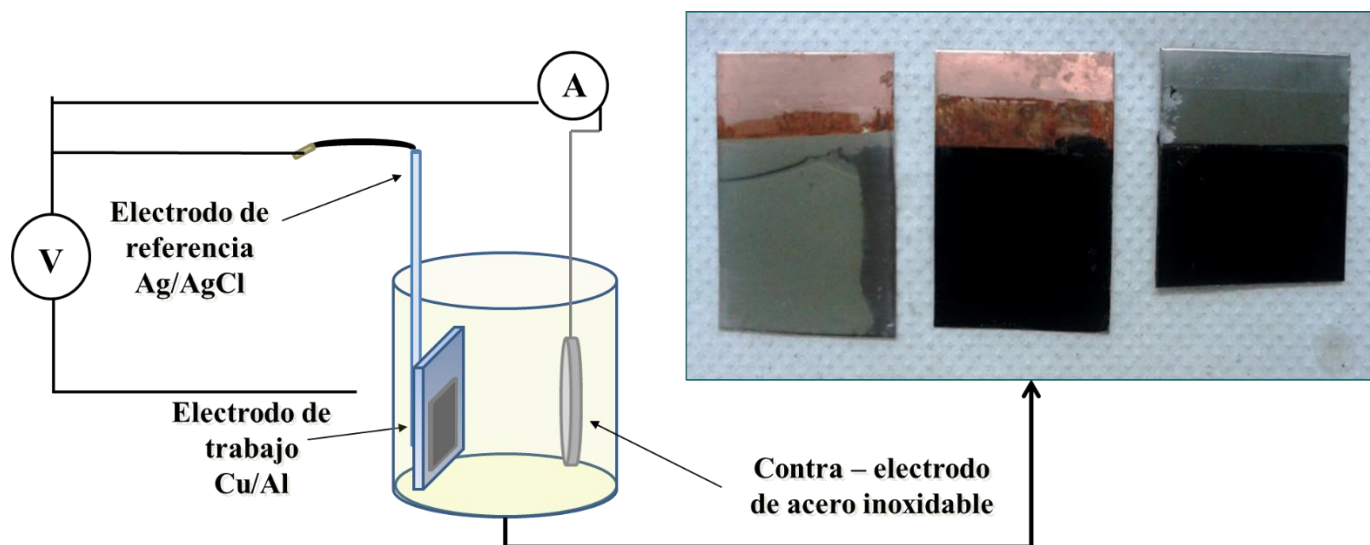
Compuesto	Concentración (g/L)
<b>NiCl<sub>2</sub></b>	75
<b>NaCl</b>	30

El depósito de materiales en ausencia de electricidad o depósito vía **electroless** (*electroless deposition*) es un proceso que se ha usado en la práctica desde hace varios años para depositar metales nobles, como oro y plata. En términos generales, el depósito vía *electroless* no requiere de una fuente

de corriente externa, contrario a lo que sucede en el electrodeposición. El depósito vía *electroless* se puede definir como el depósito de una fase sólida de un recubrimiento que puede ser de metales, aleaciones o compuestos a partir de soluciones acuosas y no acuosas o sales fundidas en ausencia de alguna fuente de corriente externa [37]. De acuerdo con esta definición, el depósito vía *electroless* es un proceso puramente químico el cual involucra reacciones de óxido reducción. El aluminio y las aleaciones de aluminio constituyen el mayor grupo de sustratos para el depósito de níquel vía *electroless*. El Ni *electroless* imparte dureza, resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión a los sustratos de Al metálico. La preparación de la superficie de los sustratos de Al es bastante específica para este metal ya que el aluminio, cuando está expuesto al aire, siempre está cubierto por una capa densa de óxido que debe ser removido antes de que la superficie se pueda recubrir de níquel metálico. Además, las regiones del sustrato en donde se destruye la capa de óxido durante la reacción química se deben proteger durante la transferencia de electrones para evitar la re-oxidación de las partes del sustrato de Al que son altamente activas [38]. Para realizar el depósito de níquel vía *electroless* se siguió la metodología descrita por Saxena [26] y que se describe a continuación:

1. El sustrato de Al fue desengrasado utilizando una solución de isopropanol – agua (1:1 v/v) en un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 5 minutos.
2. Limpieza con una solución alcalina de NaOH al 50% a una temperatura de 50°C durante 1 minuto. Posteriormente se enjuagó con abundante agua destilada.
3. Limpieza con una solución ácida de HNO<sub>3</sub> al 50% a temperatura ambiente durante 1 minuto. Posteriormente se enjuagó con abundante agua destilada.
4. Zincado (formación de una aleación de Zn). La placa de Al se sumergió durante 30 segundos a una solución que contiene 6 g/L de ZnO y 75 g/L de NaOH a temperatura ambiente y utilizando una velocidad de agitación de 1200 rpm. Posteriormente se enjuagó con abundante agua destilada.
5. Limpieza con la solución de HNO<sub>3</sub> al 50% a temperatura ambiente durante 30 segundos. Enjuague con agua destilada.
6. Zincado (paso 4) durante 30 segundos.
7. Limpieza con la solución de HNO<sub>3</sub> durante 30 segundos.
8. Zincado (paso 4) durante 50 segundos. Posteriormente, el Al recubierto con Zn fue secado con nitrógeno.

9. Depósito de níquel vía electroless a partir de una solución que contiene 33 g/L de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 84 g/L de citrato de sodio tribásico  $[\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ; 50 g/L de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y 17 g/L de hipofosfito de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ). El pH se ajustó a 9.5 y se calentó la solución a una temperatura constante de  $85^\circ\text{C}$ . El tiempo de depósito fue de 3 minutos y posteriormente la muestra fue secada con nitrógeno.



**Figura 4.14. Representación de la celda electroquímica de tres electrodos utilizada para el electrodeposición de los recubrimientos de níquel negro y apariencia de los recubrimientos recién depositados.**

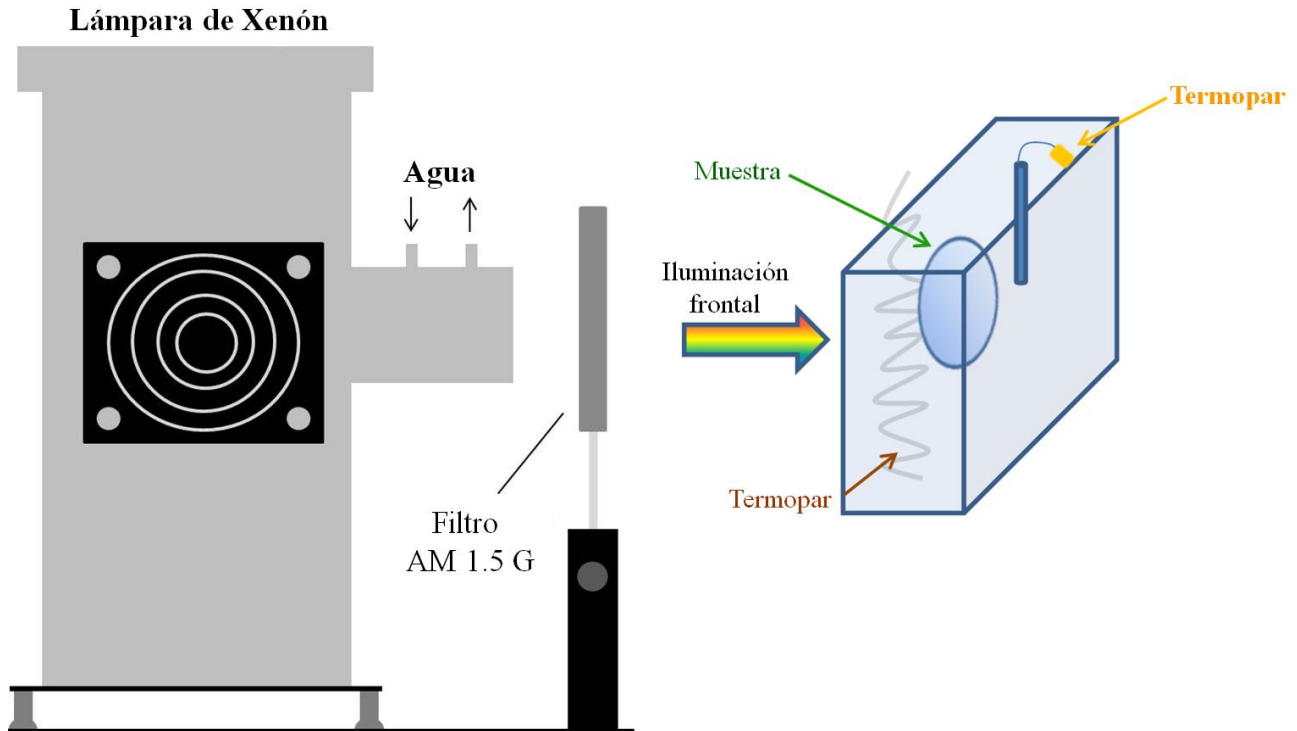
#### 4.7.4. Evaluación de la morfología de los recubrimientos.

La evaluación de la morfología de los recubrimientos de níquel negro sobre los sustratos de Cu y Al se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo marca JEOL JSM-7600F operado con un voltaje de aceleración de 5 kV. El espesor de los recubrimientos fue determinada utilizando un perfilómetro KLA-Tencor D-120. La composición elemental fue confirmada mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), usando un equipo K-Alpha Surface Analysis, Thermo Scientific, equipado con una fuente de rayos X de Al  $K\alpha$ . Todas las muestras fueron erosionadas durante 30 segundos previos a la medición de XPS. El análisis de las fases y la estructura cristalina presentes en los recubrimientos de níquel negro se estudiaron mediante difracción de rayos X, utilizando un equipo D5000 Siemens con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda =$

1.5405 Å desde un ángulo  $2\theta$  desde  $20^\circ$  a  $100^\circ$ . Las mediciones de espectroscopía Raman fueron realizadas a temperatura ambiente empleando luz láser de 1 mW de potencia con una longitud de onda de 487 nm en un espectrofotómetro confocal Raman (Alpha 300 WiTec) por excitación en geometría retrodispersada utilizando el microscopio confocal con un objetivo de 50X que funciona en modo substractivo y equipado con un detector de carga acoplada-dispositivo de Si con iluminación posterior. La señal Raman fue calibrada con una referencia de Si. Las mediciones se realizaron en tres puntos en cada muestra. En general las características observadas en cada espectro fueron los mismos para todos los lugares. Los datos fueron suavizados para su presentación con un filtro de 25%.

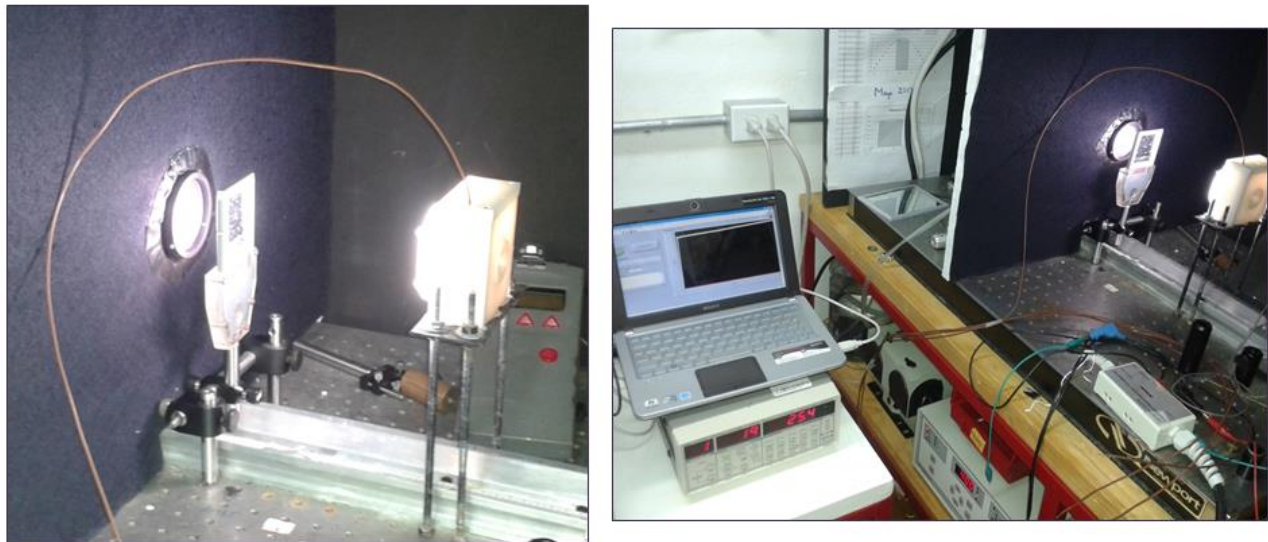
#### **4.7.5. Estudio de las propiedades ópticas y desempeño térmico de los recubrimientos.**

Las propiedades ópticas de los recubrimientos de níquel negro en la región del ultravioleta y el visible fueron medidas mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia, utilizando un espectrofotómetro Avantes Ocean Optics ISP-50-8-R-GT equipado con dos esferas de integración de 200 a 1000 nm y de 900 a 2700 nm, respectivamente. Los espectros finales se integraron a partir de tres subconjuntos de datos, y la ligera discrepancia en los valores de reflectancia en las regiones de solapamiento en las curvas se dejaron en blanco para evitar confusiones. La reflectancia total en el infrarrojo se midió con un espectrómetro FTIR Perkin Elmer Frontier MIR/NIR con una esfera de integración de 2 a 15  $\mu\text{m}$ . Para evaluar el desempeño de los recubrimientos, se realizaron curvas de calentamiento, las cuales miden la temperatura alcanzada por el recubrimiento como función del tiempo de calentamiento de 30 mL de aceite mineral que se encontraba en contacto con la parte de atrás del sustrato de cobre.



**Figura 4.15. Esquema de la configuración utilizada para realizar las curvas de calentamiento.**

Para el experimento se utilizó una lámpara que simula el espectro solar a 400 W, libre de ozono y arco de Xe (Newport 66921) equipada con un filtro AM 1.5G. La intensidad de la luz en la posición de la muestra se ajustó a  $100 \text{ mW/cm}^2$ .



**Figura 4.16. Configuración utilizada en el experimento de las curvas de calentamiento.**

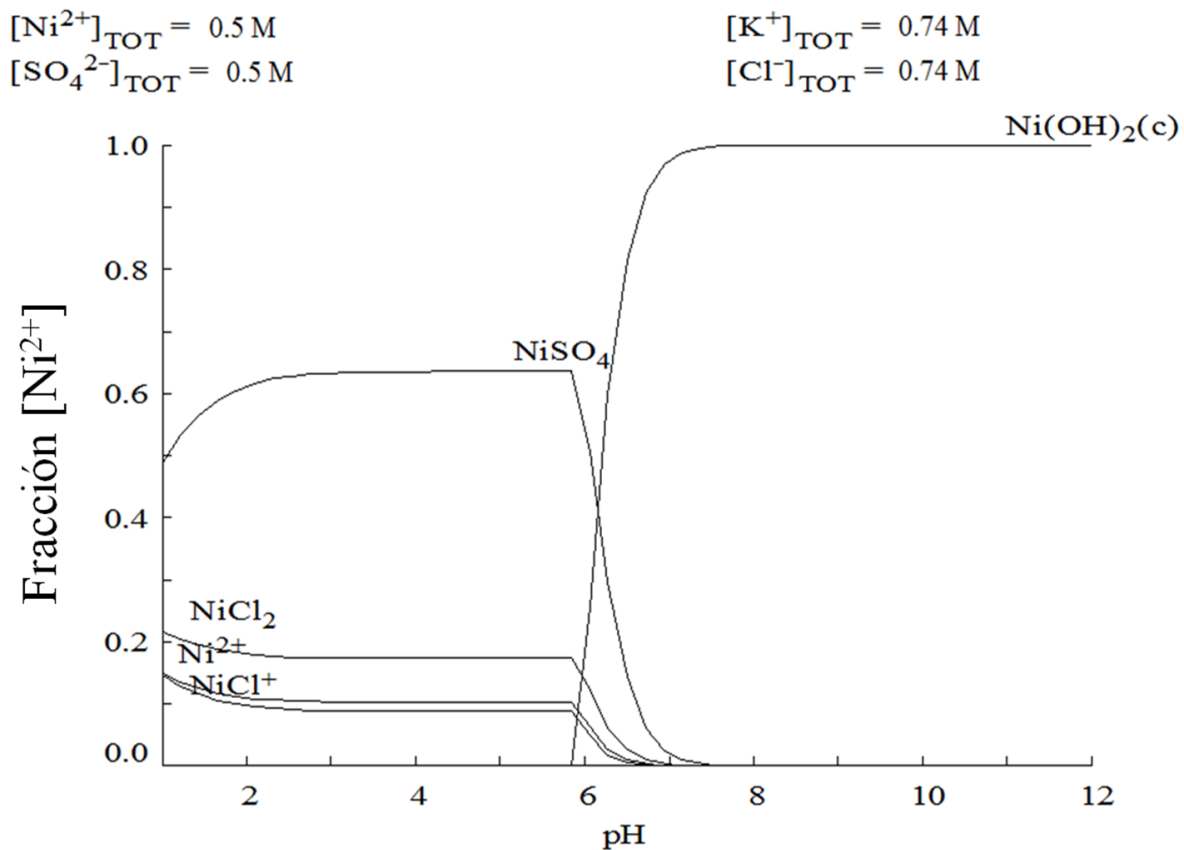


## 4.8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.8.1. Diagramas de especiación de soluciones de Níquel.

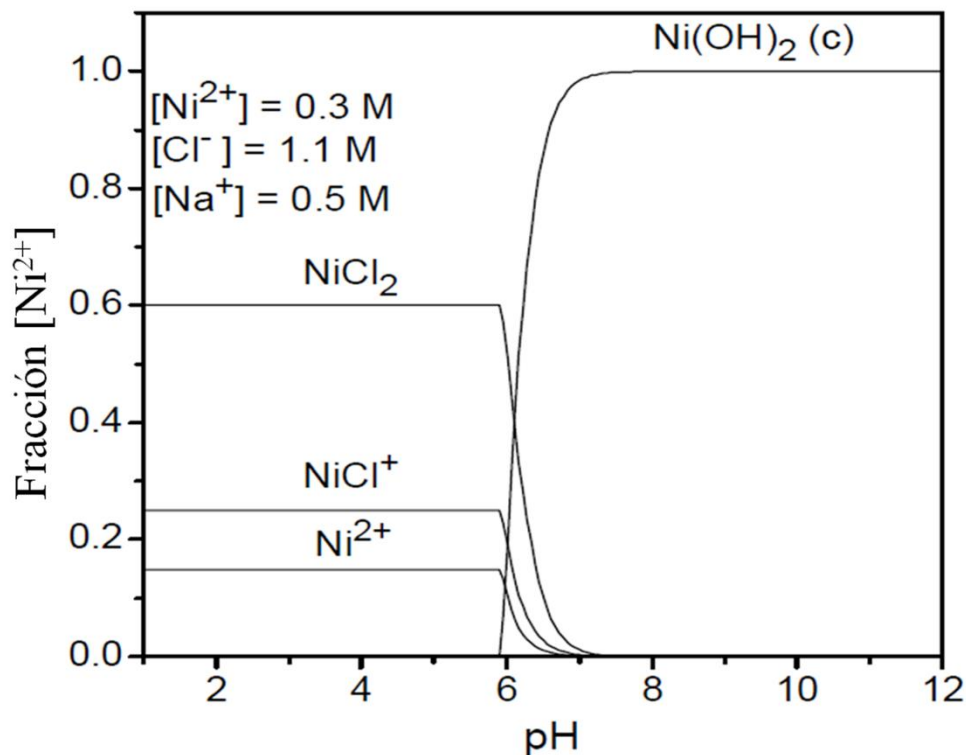
Los diagramas de zonas de predominio de pH, llamados también **diagramas de especiación**, son una representación de las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal – electrolito acuoso en función del pH para cada uno de los estados de oxidación de las especies. Para realizar un diagrama de especiación y para poder calcular las concentraciones de equilibrio de los posibles complejos formados entre el níquel y los demás compuestos presentes en los electrolitos del níquel brillante y del níquel negro se empleó el programa Hydra – Medusa. Para hacer los cálculos, se introducen a la base de datos del programa las concentraciones de los iones metálicos y ligandos, junto con las constantes de estabilidad de los complejos que puedan ser formados. El programa resuelve el sistema de ecuaciones de balance de masa para cada ion metálico – ligando y usa su propia base de datos de constantes de estabilidad, pero, permite la incorporación de nuevas constantes.

La Figura 4.17 muestra el diagrama de especiación del electrolito utilizado para el electrodeposición de níquel brillante, el cual consiste en una solución de sulfato de níquel hexahidratado. Para la elaboración de este diagrama se utilizaron las concentraciones expresadas como moles por litro de cada uno de los iones presentes en el electrolito. En este caso, el diagrama ilustra que a valores bajos de pH, y específicamente al  $\text{pH} = 4.5$ , la especie que es predominante es el  $\text{NiSO}_4$ . Sin embargo, cuando el pH aumenta, la formación de  $\text{Ni(OH)}_2$  se vuelve importante. Así mismo, se observa la formación de complejos de níquel y cloro, los cuales funcionan como portadores de carga en el electrolito [35].



**Figura 4.17. Diagrama de especiación para el electrolito de níquel brillante en función del pH.**

La Figura 4.18 muestra el diagrama de especiación del electrolito utilizado para el electrodeposito de níquel negro. Al igual que en el diagrama presentado en la Figura 4.17, el diagrama de especiación de Ni en soluciones de cloruros (Figura 4.18) ilustra la presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  iones y la formación de complejos de níquel con iones de cloruro de hasta un valor de pH de alrededor de 5.8, donde se vuelve importante la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . El diagrama de especiación también muestra la existencia de especies iónicas de  $\text{NiCl}^+$ , las cuales son portadoras de carga en el electrolito [35].



**Figura 4.18.** Diagrama de especiación para el electrolito de níquel negro en función del pH.

En general, el mecanismo aceptado para el electrodeposición de níquel metálico a partir de un electrolito de NiSO<sub>4</sub> a un valor de pH = 4.5 involucra dos transferencias de carga consecutivas de un electrón cada una y la participación de un anión con la respectiva formación de un complejo adsorbido en la superficie del electrodo. El mecanismo se puede representar como sigue:



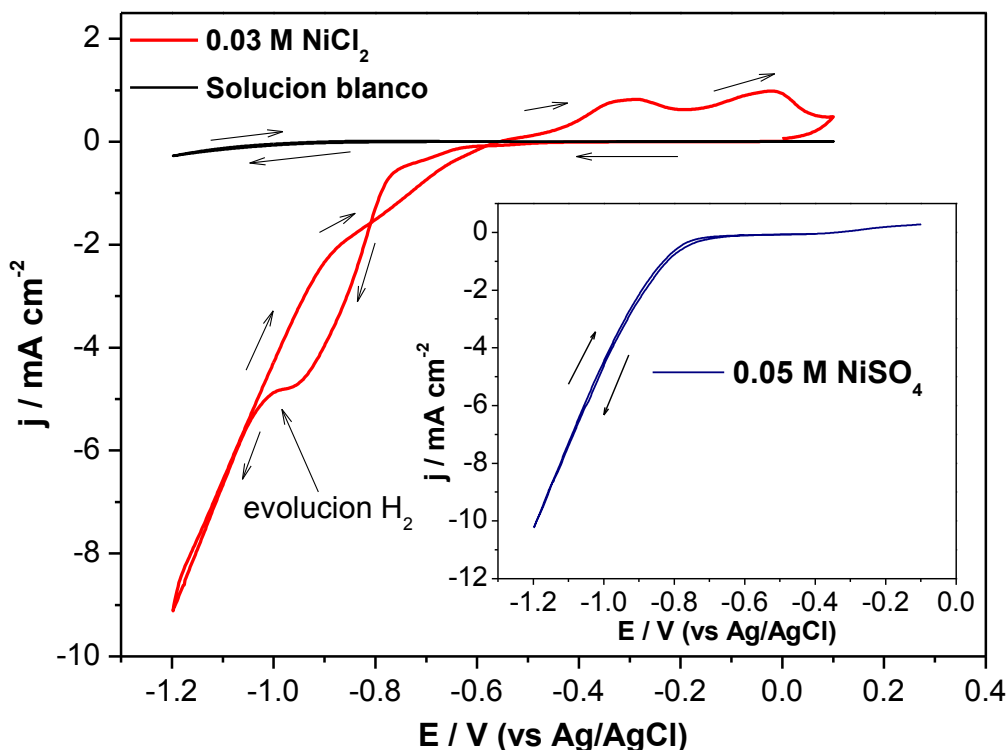
Para este mecanismo se puede asumir que el anión X<sup>-</sup> podría ser OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o Cl<sup>-</sup>. El propósito del uso del ácido bórico en el electrolito de sulfato de níquel mejora la calidad del depósito y estabiliza el pH en las zonas cercanas a la superficie del electrodo [39,40].

El electrodeposición de níquel negro se relaciona con la formación de Ni(OH)<sub>2</sub> y su posterior oxidación hasta formar la especie NiOOH. El mecanismo para la oxidación y reducción del Ni(OH)<sub>2</sub> ha sido reportado previamente por Bode [41] y la formación del compuesto óxido de níquel (NiO) en soluciones alcalinas ha sido reportada por Wu [42]. De acuerdo con estos mecanismos, la presencia

de iones de cloruro en una concentración elevada promueve la formación de especies de níquel que se pueden adsorber en la superficie de los electrodos (reacción 3) y la formación de  $\text{Ni(OH)}_2$ ; ambas especies ayudan a mejorar la apariencia (coloración) negra de los recubrimientos selectivos. Sin embargo, el mecanismo exacto de la formación de los recubrimientos de níquel negro es bastante complejo y depende de muchos factores, como lo son el pH del electrolito, la concentración de los reactivos, la temperatura, etc. En la literatura se han reportado diversos diagramas de especiación para el electrolito de níquel negro a diferentes concentraciones y en un intervalo de valores de pH de entre 6 y 6.5. Estos trabajos reportan que las principales especies presentes en este electrolito son iones de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiCl}^+$  y el compuesto  $\text{Ni(OH)}_2$  [39,43].

#### **4.8.2. Voltametría cíclica de los recubrimientos de níquel brillante y níquel negro.**

Los estudios mediante la técnica de voltametría cíclica se utilizan para tratar de elucidar el mecanismo de formación de los recubrimientos selectivos de níquel brillante y níquel negro y para la identificación de las especies que aparecen durante el proceso de electrodeposición. La Figura 4.19 muestra la curva de voltametría cíclica realizada al electrolito que contiene NaCl a un pH de 6.5 y que fue utilizado para el electrodeposición de níquel negro en presencia y en ausencia de cloruro de níquel a una velocidad de barrido 5 mV/s. En la solución blanco, la cual no contiene cloruro de níquel, se observa que la reducción de agua ocurre a potenciales negativos de aproximadamente  $-0.9$  V. Así mismo, la gráfica en el recuadro de la Figura 4.19 muestra la curva de voltametría cíclica para la solución  $\text{NiSO}_4$  + ácido bórico a un valor de pH de 4.5 y que se utiliza para el electrodeposición de níquel brillante.



**Figura 4.19.** Curvas de voltametría cíclica para la solución de  $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl}$  a  $\text{pH} = 6.5$  utilizada para el electrodeposición de níquel negro. En el recuadro, voltametría cíclica para la solución  $\text{NiSO}_4 + \text{ácido bórico}$ ,  $\text{pH} = 4.5$  para el electrodeposición de níquel brillante. Velocidad de barrido,  $5 \text{ mV/s}$  a temperatura ambiente.

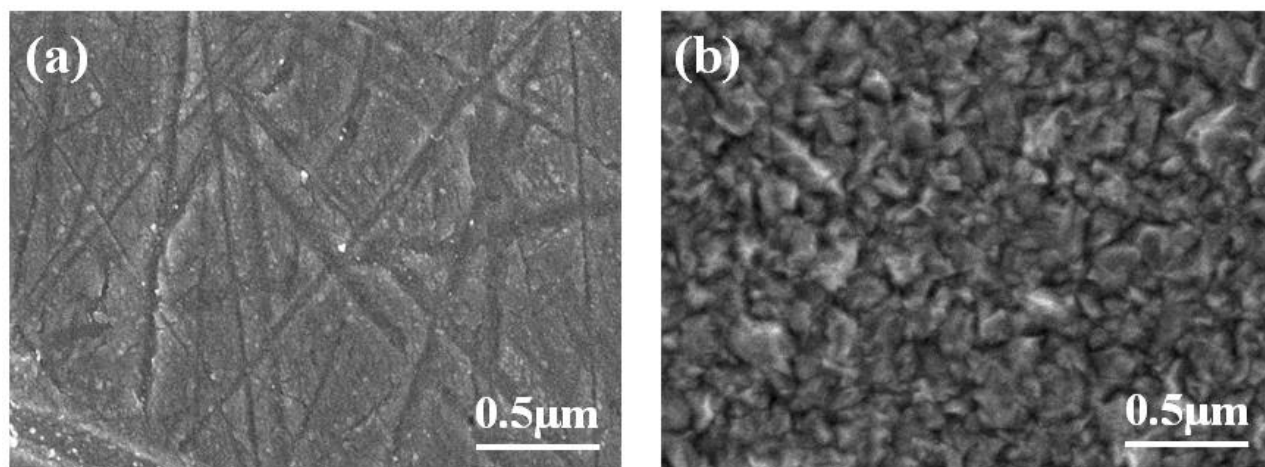
De acuerdo con la Figura 4.19, la curva de voltametría cíclica en la solución de  $\text{NiCl}_2 + \text{NaCl}$  a  $\text{pH}$  de 6.5 muestra un comportamiento electroquímico mucho más complejo. En la solución blanco (en ausencia de  $\text{NiCl}_2$ ) la reducción de agua se observa a potenciales más negativos de aproximadamente  $-0.9 \text{ V}$ . En la solución que incluye  $\text{NiCl}_2$ , se puede observar que el inicio de la reducción de las especies que contienen iones de níquel inicia en un potencial de  $-0.6 \text{ V}$  y, a potenciales más negativos, es posible observar la reacción de reducción de agua. El mecanismo de electrodeposición de níquel negro es complejo e implica la interacción de especies de níquel adsorbidas, ya sea parcial o totalmente reducidas y con grupos  $\text{OH}^-$  superficiales, las cuales son un producto del proceso de reducción de agua. En general, se asume la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  incoloro seguido de una condensación parcial para formar  $\text{NiOOH}$  y de la formación de especies oxidadas de níquel [44]. En

valores de potenciales más negativos que  $-0.9$  V, la reacción de electrodeposición de níquel negro es casi indistinguible de la reacción de evolución de hidrógeno, esto significa que las dos reacciones están ocurriendo prácticamente al mismo tiempo; sin embargo, tomando en cuenta el potencial que tiene la evolución de hidrógeno en la solución blanco, se puede asumir que el depósito (o la reducción) de níquel inicia primero [45]. Durante el escaneo anódico (en la zona de oxidación) se observaron dos picos en los potenciales de  $-0.3$  V y  $0$  V, los cuales están relacionados con la oxidación de las diversas especies de níquel. El pico a  $-0.3$  V se debe probablemente a la oxidación del níquel metálico. El pico que se observa a  $0$  V está relacionada con la oxidación posterior de numerosas especies superficiales intermedias de níquel y no se puede asignar con precisión que un determinado pico corresponde a un determinado proceso basado en estos experimentos. Cabe señalar, como se verá posteriormente, que las mediciones de XPS realizadas a los recubrimientos electrodepositados en condiciones galvanostáticas revelan la presencia de níquel con estados de oxidación de  $0$ ,  $+2$  y  $+3$ , los cuales podrían corresponder a  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  y  $\text{NiOOH}$  [40].

La gráfica que se encuentra en el recuadro de la Figura 4.19 muestra la curva de voltametría cíclica de la solución que contiene  $\text{NiSO}_4$  y ácido bórico y que se utiliza para el electrodeposición de níquel brillante a un valor de pH de  $4.5$ . Este electrolito es el que se utiliza para recubrir, primeramente, el sustrato de cobre o de aluminio. Esta gráfica se caracteriza por tener una onda en la región catódica en valores de potenciales negativos y mayores de  $-0.7$  V, los cuales corresponden a la reducción de los iones de níquel y a la reducción de agua. El pico que corresponde a la re-oxidación de níquel es pequeño y se encuentra en valores de potencial que son significativamente más positivos. Este comportamiento es característico de las soluciones que contienen iones de sulfato. Por otro lado, se calculó la eficiencia de la corriente para la reducción de los iones de níquel a tres diferentes valores de pH utilizando el método gravimétrico y se encontró que es del  $95\%$ .

#### **4.8.3. Morfología de los recubrimientos selectivos sobre sustratos de cobre y aluminio.**

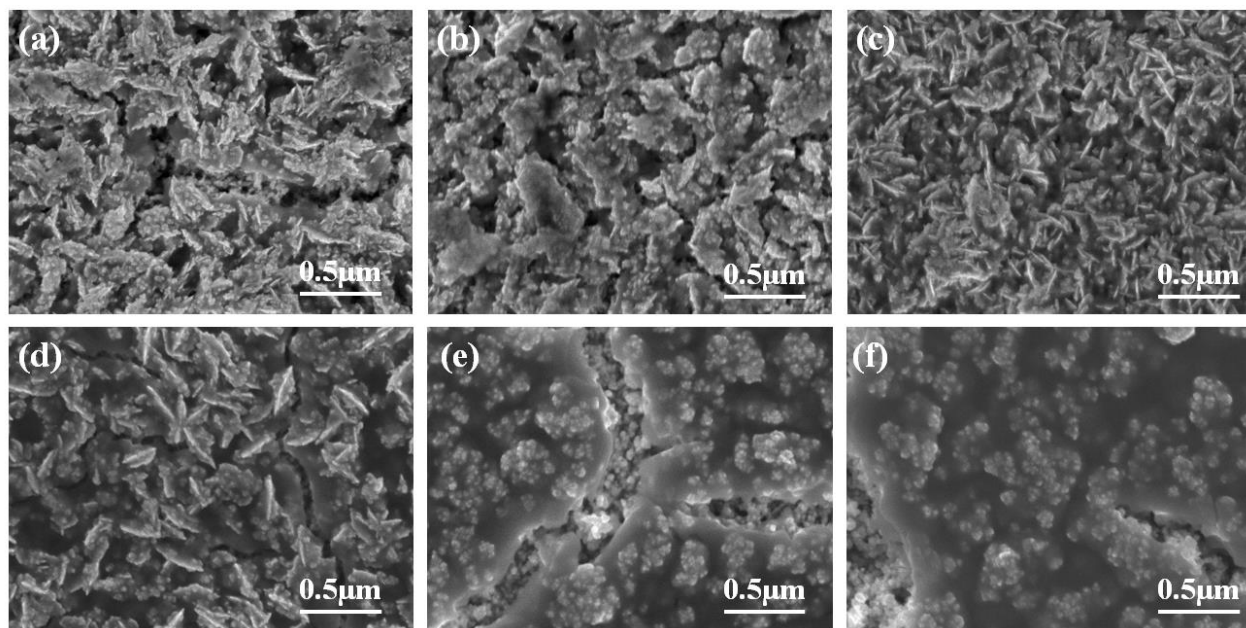
La Figura 4.20 muestra las imágenes de SEM de la superficie del sustrato de cobre lijada y pulida y posteriormente, de la superficie ya recubierta con la capa de níquel brillante.



**Figura 4.20. Imágenes de SEM de: (a) sustrato de cobre lijado y pulido; (b) níquel brillante sobre el sustrato de cobre.**

Como se observa en la Figura 4.20 (a), el sustrato de cobre muestra una superficie limpia en donde, además, es posible observar las líneas de lijado. De la Figura 4.20 (b) se observa que el recubrimiento de níquel brillante consiste de una capa muy compacta de pequeños cristalitas de níquel aglomerados y que tienen dimensiones menores a los 100 nm.

La Figura 4.21 (a, b, c) muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la morfología de la superficie de los recubrimientos después de depositar la capa de níquel brillante y posteriormente la capa de níquel negro, ambas sobre el sustrato de cobre. En las tres imágenes, la capa de níquel brillante se depositó mediante la aplicación de un pulso de corriente  $-5 \text{ mA/cm}^2$  durante tiempo de 585 s. En las imágenes (a) y (b) la capa de níquel negro se depositó mediante un pulso de corriente de  $-2.6 \text{ mA/cm}^2$  durante un tiempo de 180 s ( $Q = 0.468 \text{ C/cm}^2$ ) y 360 segundos ( $Q = 0.936 \text{ C/cm}^2$ ) (3 y 6 min) respectivamente. En la imagen (c) la capa de níquel negro se depositó utilizando dos pulsos de corriente, el primer pulso fue de  $-2.6 \text{ mA/cm}^2$  por un tiempo de 60 s y el segundo pulso fue de  $-1.4 \text{ mA/cm}^2$  por 90 s ( $Q = 0.278 \text{ C/cm}^2$ ).



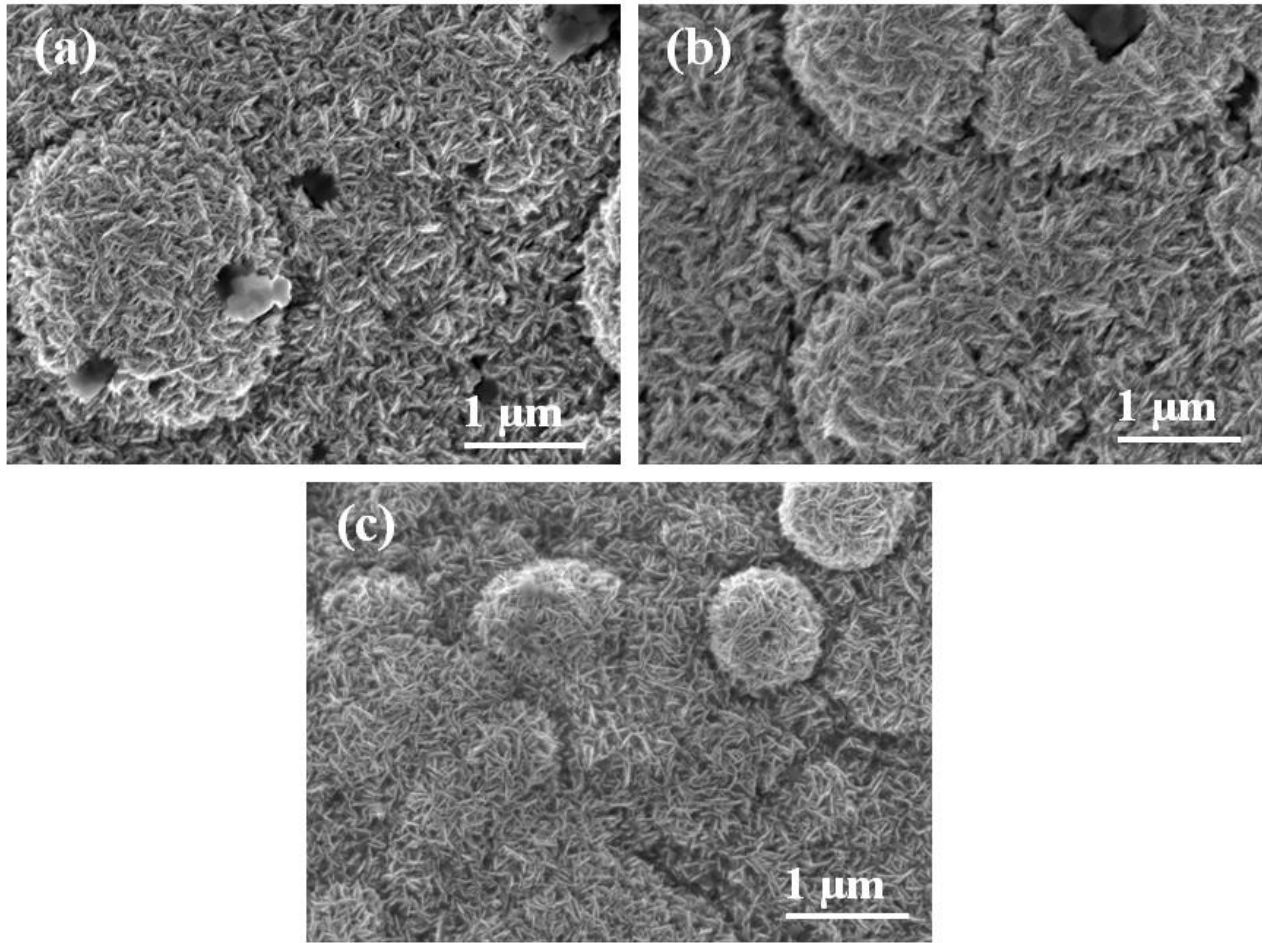
**Figura 4.21. Imágenes de microscopía electrónica de recubrimientos que contienen: (a, b, c) níquel brillante y níquel negro; (d, e, f) solo níquel negro sobre sustratos de Cu.**

Las imágenes (d), (e) y (f) de la Figura 4.21 corresponden a los recubrimientos de níquel negro depositados directamente sobre el sustrato de cobre, es decir, sin la capa intermedia de níquel brillante. Las condiciones para el depósito de níquel negro son las mismas que las descritas para las figuras (a), (b) y (c). Los espesores de los recubrimientos sobre el sustrato de cobre se determinaron mediante perfilometría y se encontró que el espesor es proporcional a la carga aplicada durante el proceso de depósito. De manera general se puede observar que la capa de níquel negro electrodepositado sobre la capa de níquel brillante mediante dos pulsos de corriente se caracteriza por tener una morfología porosa conformada por hojuelas de tamaño nanométrico con dimensiones de 200 nm de longitud y con un espesor de aproximadamente 10 nm. Se observa también que la forma de estas hojuelas está muy bien definida y que se alinean en forma regular formando un recubrimiento homogéneo sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, la capa de níquel negro electrodepositada directamente sobre el sustrato de cobre (sin níquel brillante) y mediante los dos pulsos de corriente presenta una morfología notablemente diferente, la cual consiste en una capa en granos bastante aglomerados formando una capa compacta pero también algo agrietada y que forman como islas. Los recubrimientos de níquel negro depositados mediante un pulso de corriente sobre el níquel brillante o directamente sobre el sustrato de cobre tienen prácticamente la misma morfología, lo que indica que la morfología es independiente del tiempo de electrodeposito. Por otro lado mediante inspección



visual se encontraron algunas diferencias en cuanto al color de los recubrimientos. Las capas de níquel negro depositadas mediante dos pulsos presentaron una ligera coloración café mientras que las capas depositadas mediante un pulso tienen un color negro intenso.

La Figura 4.22 (a, b, c) muestra las imágenes de SEM de la superficie de los recubrimientos después de depositar la capa de níquel brillante y posteriormente la capa de níquel negro, ambas sobre la capa de níquel *electroless* y todas sobre el sustrato de aluminio. De igual manera, la capa de níquel brillante se depositó mediante la aplicación de un pulso de corriente  $-5 \text{ mA/cm}^2$  durante tiempo de 585 s. En las imágenes (a) y (b) la capa de níquel negro se depositó mediante un pulso de corriente de  $-2.6 \text{ mA/cm}^2$  durante un tiempo de 180 y 360 s respectivamente. En la imagen (c) la capa de níquel negro se depositó utilizando dos pulsos de corriente, el primer pulso fue de  $-2.6 \text{ mA/cm}^2$  por un tiempo de 60 s y el segundo pulso fue de  $-1.4 \text{ mA/cm}^2$  por 90 s.



**Figura 4.22. Imágenes de microscopía electrónica de recubrimientos que contienen: (a, b, c) níquel brillante y níquel negro sobre sustrato de Al.**

Como se puede apreciar en las imágenes, los recubrimientos de níquel negro depositados sobre el sustrato de aluminio tienen una morfología diferente a los recubrimientos sobre cobre. En este caso, se obtienen agujas de una longitud cercana a los 100 nm, las cuales se encuentran muy aglomeradas y formando un recubrimiento regular y homogéneo. Al igual que en el sustrato de cobre, la morfología es similar en los tres casos, lo que indica que es independiente del tiempo de electrodeposición. Por otro lado, la forma de los recubrimientos se puede ver influenciada por las características superficiales propias de cada sustrato. Hay que recordar que los recubrimientos de níquel negro depositados sobre el sustrato de aluminio tienen una capa de níquel *electroless* antes de la capa de níquel brillante y que la capa *electroless* crece sobre una capa de zinc. En las capas de níquel negro sobre aluminio se observó, que después de un tiempo de alrededor de 1 mes o más, empieza a aparecer un polvo de

color blanco que cubre una buena parte de la superficie. La presencia de este polvo blanco se puede atribuir a que la capa de zinc está interactuando con el oxígeno ambiental lo que origina la oxidación formando ZnO.

#### 4.8.4. Caracterización mediante difracción de rayos X (XRD).

La técnica de difracción de rayos X (XRD, X-ray diffraction) es una técnica muy útil para conocer la estructura cristalina de los recubrimientos de níquel negro. La Figura 4.23 muestra los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de níquel negro con la capa intermedia de níquel brillante y sobre el sustrato de cobre.

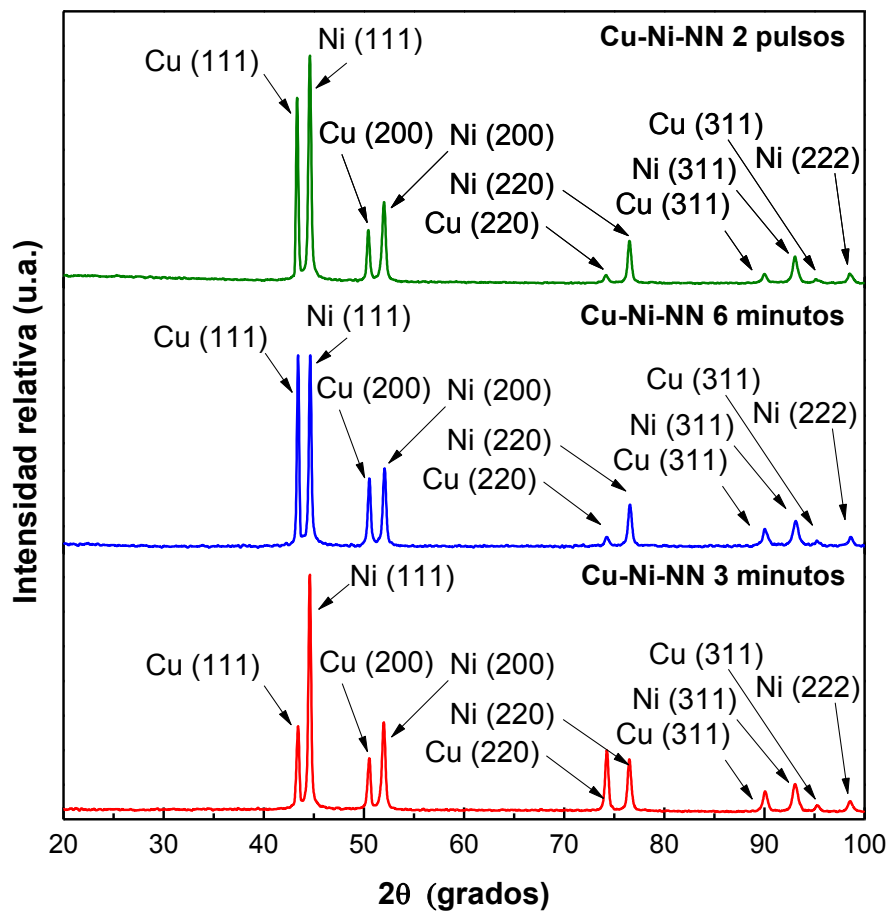
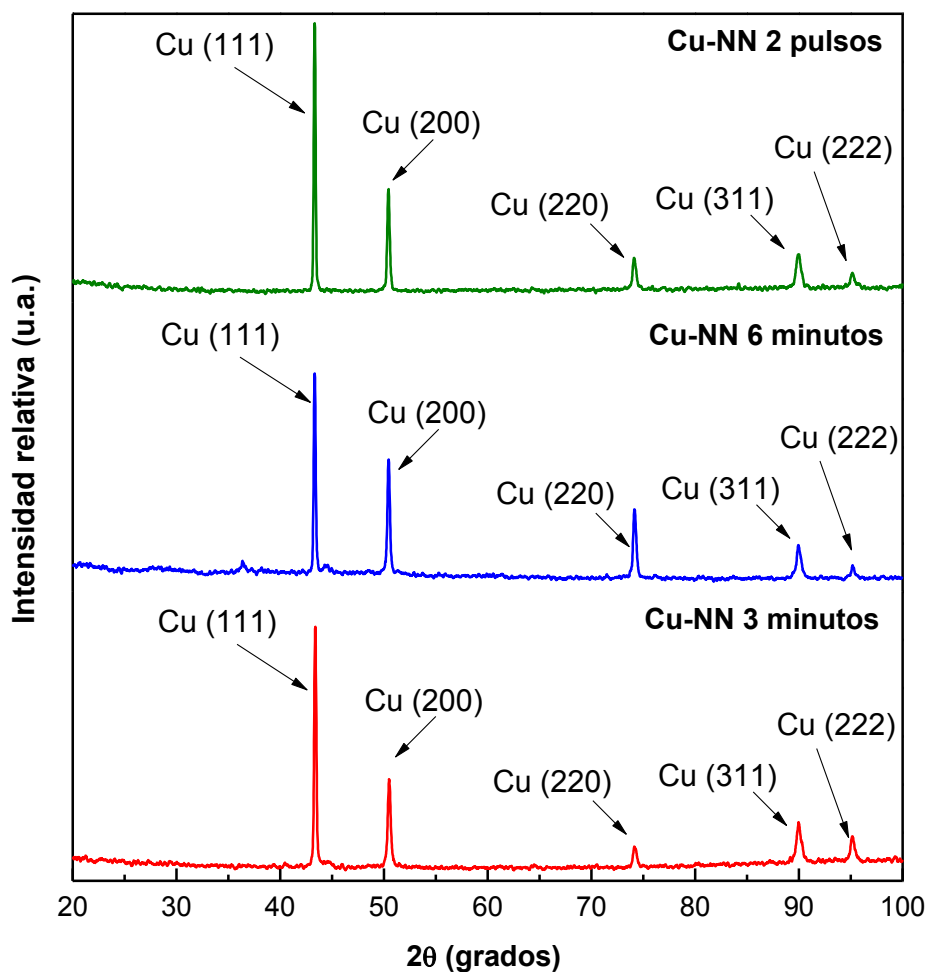


Figura 4.23. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de níquel negro (NN) con níquel brillante (Ni) sobre sustrato de Cu.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras que contienen las capas de níquel brillante y níquel negro sobre sustratos de Cu presentan picos en  $2\theta = 45^\circ$ , el cual es característico para el Ni metálico orientado en la dirección del plano cristalográfico (111) [46] y para el Cu metálico en las direcciones de los planos cristalográficos (111), (200) y (220) [47]. Es interesante observar que, para los tres tipos de muestras, en ninguna de ellas se encontraron picos de  $\text{Ni(OH)}_2$ , NiO o de  $\text{NiOOH}$ , lo que indica que el recubrimiento de níquel negro consiste, principalmente de materiales en fase amorfa. Para verificar esta afirmación, se midieron patrones de difracción para los recubrimientos de níquel negro depositados directamente sobre el sustrato de cobre. El resultado se muestra en la Figura 4.24.



**Figura 4.24.** Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de níquel negro (NN) sobre sustrato de Cu.

Ciertamente, las muestras de níquel negro depositadas directamente sobre Cu presentan un patrón de difracción que únicamente tiene picos de Cu metálico, con lo que se puede concluir que el recubrimiento de níquel negro se encuentra conformado por materiales en fase amorfa y que los picos de Ni que se encontraron en los depósitos con la capa intermedia de níquel brillante, se deben principalmente al Ni metálico que se encuentra en esta capa.

La Figura 4.25 muestra los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de níquel negro con las capas intermedias de níquel brillante y níquel *electroless* sobre el sustrato de aluminio.

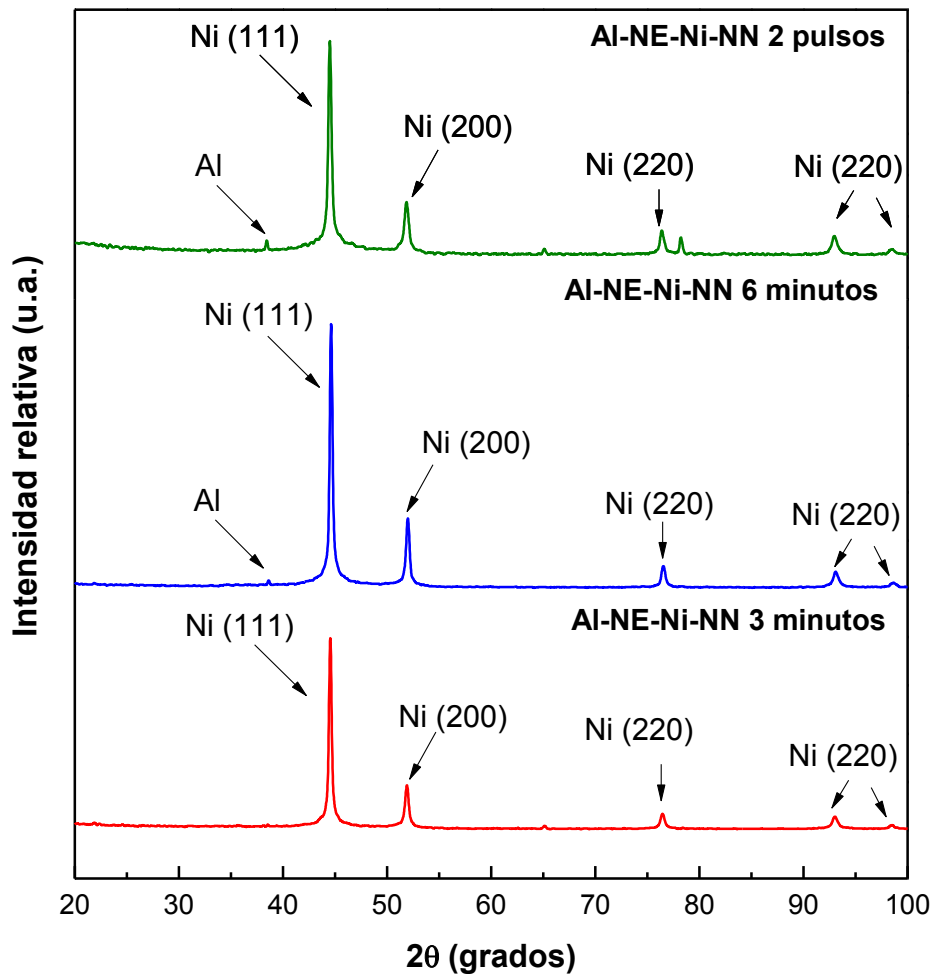


Figura 4.25. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de níquel negro (NN) con las capas intermedias de níquel *electroless* (NE) y níquel brillante (Ni) sobre sustrato de Al.

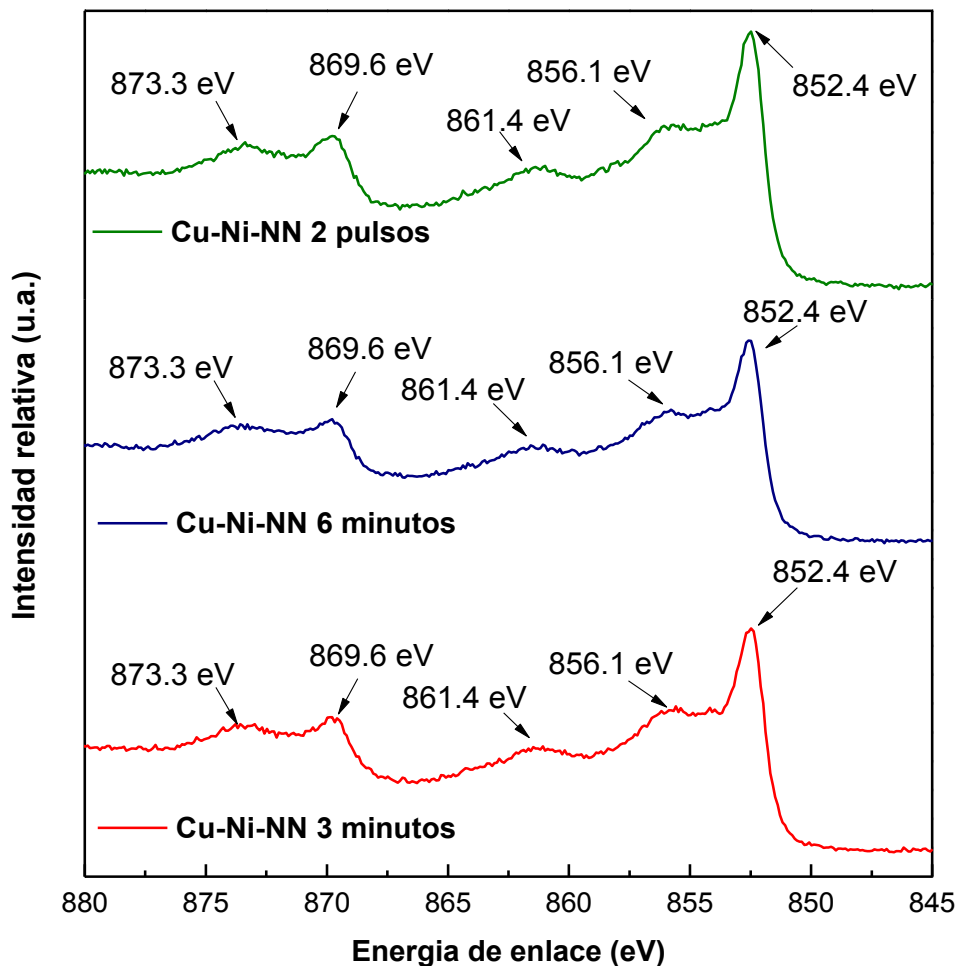
De igual manera, cuando se sustituye el sustrato de cobre por el de aluminio y se colocan las capas intermedias de níquel brillante y de níquel *electroless*, se pueden observar los picos de difracción correspondientes al Ni metálico orientado en las direcciones de los mismos planos cristalográficos. En este caso no es posible observar picos de Al metálico provenientes del sustrato debido a que, en este caso, el recubrimiento total es significativamente más grueso que cuando el sustrato es de Cu, esto debido a la presencia de las capas intermedias de níquel brillante y *electroless*. Por otro lado, diversos autores han reportado en la literatura que, los recubrimientos de níquel negro sobre sustratos de aluminio pueden formar, ya sea NiO o bien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al estar en contacto con el aire, sin embargo, estas fases suelen ser amorfas [48,49].

#### **4.8.5. Caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (**XPS**; *X-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica de análisis fisicoquímico que consiste en excitar una superficie con fotones de rayos X, con lo cual se arrancan electrones de los átomos de la muestra a estudiar. La medida de la energía de enlace de los electrones de los niveles internos de los átomos (localizados en una región superficial de unas pocas capas atómicas) así como las intensidades de los picos de fotoemisión son los que permiten determinar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales. Además el uso de la técnica con resolución angular y el análisis de profundidad mediante el decapado progresivo de la muestra por bombardeo iónico, resultan de enorme utilidad en diversas áreas.

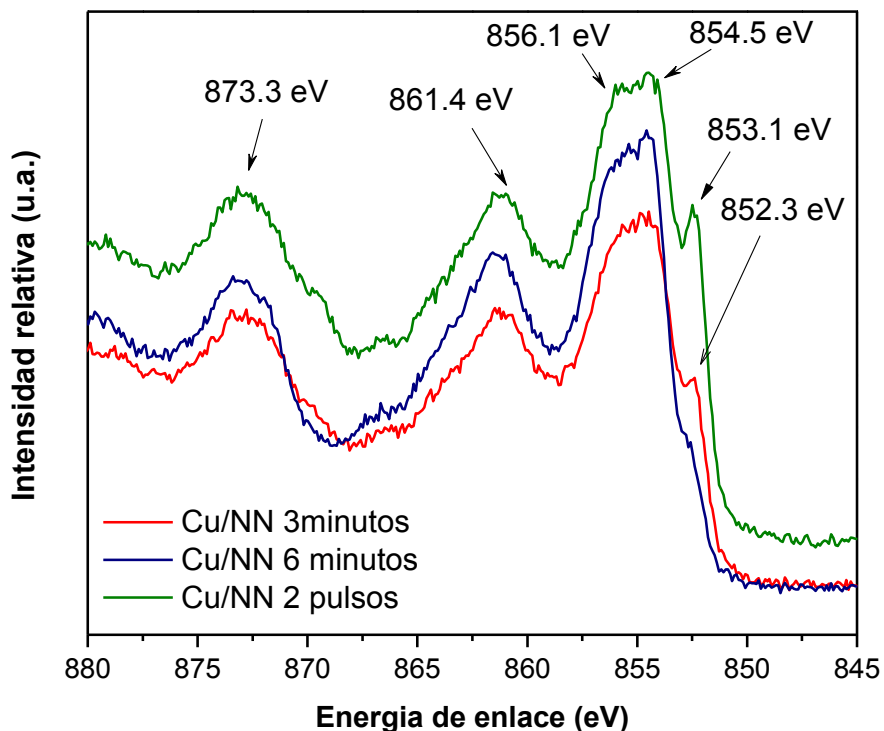
La técnica XPS se ha utilizado para determinar los estados de oxidación de níquel y el ambiente químico del oxígeno sobre la superficie de los sustratos de cobre y aluminio. Se ha encontrado en la literatura que los espectros de XPS para el Ni metálico, óxido e hidróxido de níquel presentan una gran variedad de picos y por lo tanto una asignación clara de cada uno de estos picos para cada estado de oxidación no siempre es posible debido al traslape de los picos de Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup> [50]. El análisis general de las muestras de los recubrimientos selectivos muestra que, los dos tipos de recubrimientos de níquel negro (con y sin capa intermedia de níquel brillante), contienen una pequeña cantidad de cloro superficial, el cual proviene del proceso de electrodeposición de níquel negro. Además, se observa que para el níquel negro depositado directamente sobre Cu aparecen pequeños picos relacionados con el cobre, el cual proviene del sustrato y que, sin embargo, no aparecen en los recubrimientos que

cuentan con la capa de níquel brillante. Estos resultados sugieren que el espesor de éste recubrimiento (con níquel brillante) es mayor que el espesor del recubrimiento que contiene solo níquel negro y/o que la capa de níquel brillante actúa como una especie de barrera evitando la difusión del cobre dentro de la capa de níquel negro. La Figura 4.26 muestra el espectro de XPS para el Ni en los recubrimientos de níquel negro que contienen la capa intermedia de níquel brillante sobre el sustrato de cobre.



**Figura 4.26. Espectro de XPS de Ni en los recubrimientos de níquel negro (NN) con níquel brillante (NB) sobre sustrato de Cu.**

La Figura 4.27 muestra el espectro de XPS para el Ni de los recubrimientos de níquel negro depositados directamente sobre el sustrato de cobre.



**Figura 4.27. Espectro de XPS de Ni en los recubrimientos de níquel negro depositados directamente sobre sustrato de Cu.**

Los espectros que se muestran en las Figuras 4.26 y 4.27 corresponden a las muestras de níquel negro preparadas en tres condiciones diferentes de síntesis, es decir, el pulso simple por 3 ó 6 minutos o bien, los 2 pulsos de 60 y 90 segundos respectivamente. En ambos tipos de muestras, la capa más superficial (externa) es níquel negro, la cual contiene estados de oxidación relacionados con Ni metálico,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{NiOOH}$  y  $\text{NiO}$ . En el caso del  $\text{NiO}$ , es muy probable que se encuentre hidratado y esté localizado en la superficie del recubrimiento [32,51,52]. Los espectros de ambos tipos de recubrimientos (con y sin la capa de níquel brillante) presentan picos en 852.3 eV y en 853.1 eV, los cuales están relacionados con Ni en estado de oxidación 0, es decir, Ni metálico; la posición de este pico puede variar hasta 0.4 eV [50,53]. Los picos que tienen energías de enlace de 856.1 y 861.4 están relacionados con el estado de oxidación  $\text{Ni}^{3+}$ , el cual se le asigna al  $\text{NiOOH}$  [32,50,53,54]. Cuando la energía de enlace se encuentra en valores de 854.5 eV  $\pm$  0.4 eV y de 873.3 eV se pueden encontrar picos que corresponden al  $\text{Ni}^{2+}$  [32,51,53,54]. La principal diferencia entre los dos tipos de



recubrimientos se encuentra en la intensidad de los picos correspondientes al NiO. Es interesante observar que, incluso para los recubrimientos que tienen solamente níquel negro, algo de níquel metálico está presente en el depósito, demostrando así que la química de este material es compleja. De igual manera, los picos relacionados con el NiO están algo más pronunciados en los recubrimientos de níquel negro directamente sobre el sustrato de Cu, indicando que el sustrato utilizado para el electrodeósito de éste material puede afectar la composición del recubrimiento.

La Figura 4.28 muestra los espectros de XPS correspondientes al Ni en los recubrimientos de níquel negro depositados sobre el sustrato de aluminio.

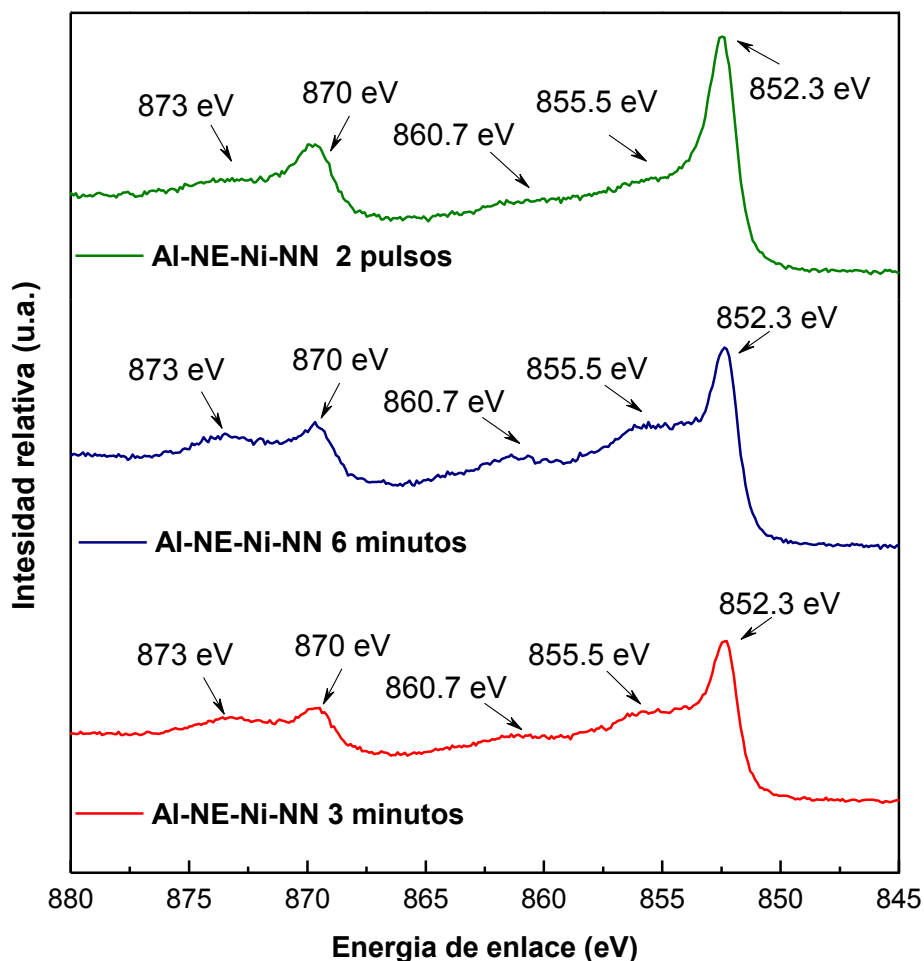
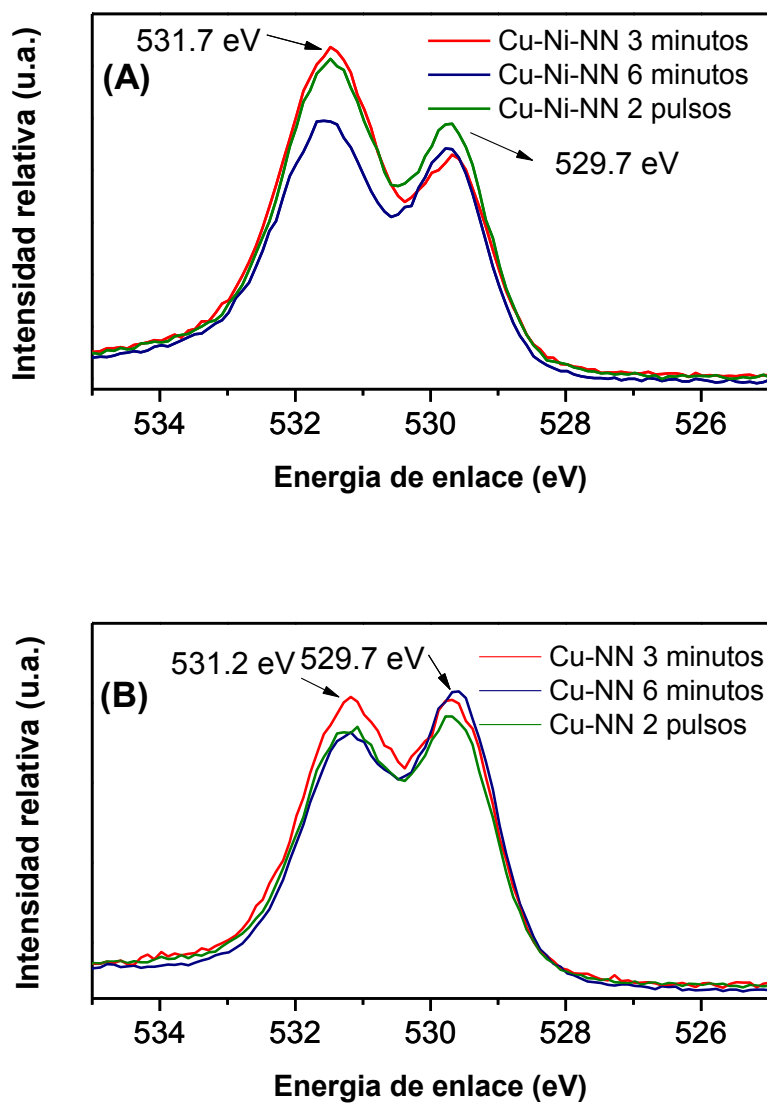


Figura 4.28. Espectro de XPS de Ni en los recubrimientos de níquel negro con níquel brillante sobre sustrato de Al.

Si se comparan los espectros de XPS del Ni en los recubrimientos de níquel negro sobre sustratos de aluminio, se puede observar que aparecen los mismos picos, principalmente a 852.3 eV relacionado con el Ni metálico y los de 870 y 873 eV los cuales están relacionados con el NiO. Con este resultado se puede afirmar que la capa superficial de níquel negro tiene aproximadamente la misma composición elemental. Sin embargo, no se observa ningún pico para el Al metálico o con algún estado de oxidación. Esto sugiere que la suma de los espesores de las capas de níquel negro, níquel brillante, níquel *electroless* y zinc es lo suficientemente grande (hasta 100 Å), siendo esta longitud la profundidad típica que se puede determinar mediante la prueba de XPS y por lo tanto, la composición del Al no se puede determinar.

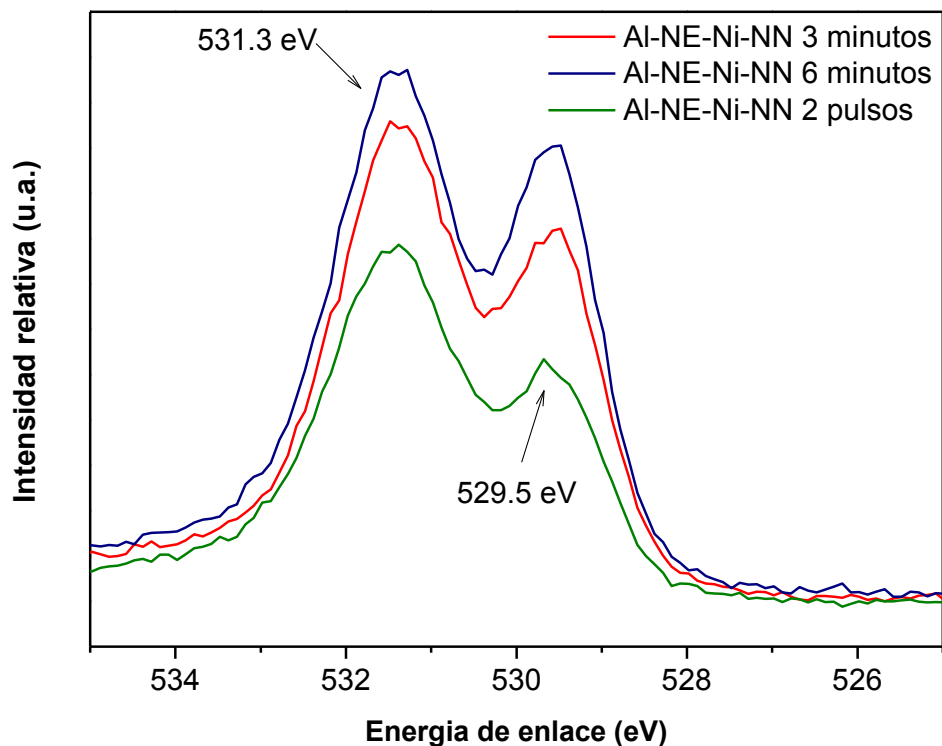
La Figura 4.29 muestra el espectro de XPS para el O 1s para los recubrimientos de níquel negro que contienen la capa de níquel brillante y níquel negro depositado directamente sobre Cu.



**Figura 4.29.** Espectro de XPS de O en los recubrimientos de níquel negro (A) con níquel brillante; (B) sin níquel brillante; ambos sobre sustrato de Cu.

En ambos casos, los dos picos de O 1s se encuentran en 529.7 y 531.2 eV y se atribuyen al NiO y al Ni(OH)<sub>2</sub> respectivamente. Además, hay un pico que se encuentra en 531.4 eV que se atribuye al Ni<sup>3+</sup>, [54,55]. Como se puede observar, el pico correspondiente al NiO es un poco más intenso en el recubrimiento de níquel negro depositado directamente sobre Cu, lo cual concuerda con los resultados del espectro de XPS para Ni.

La Figura 4.30 muestra el espectro de XPS para el oxígeno en los recubrimientos de níquel negro con las capas intermedias de níquel brillante y níquel *electroless* sobre sustrato de aluminio.



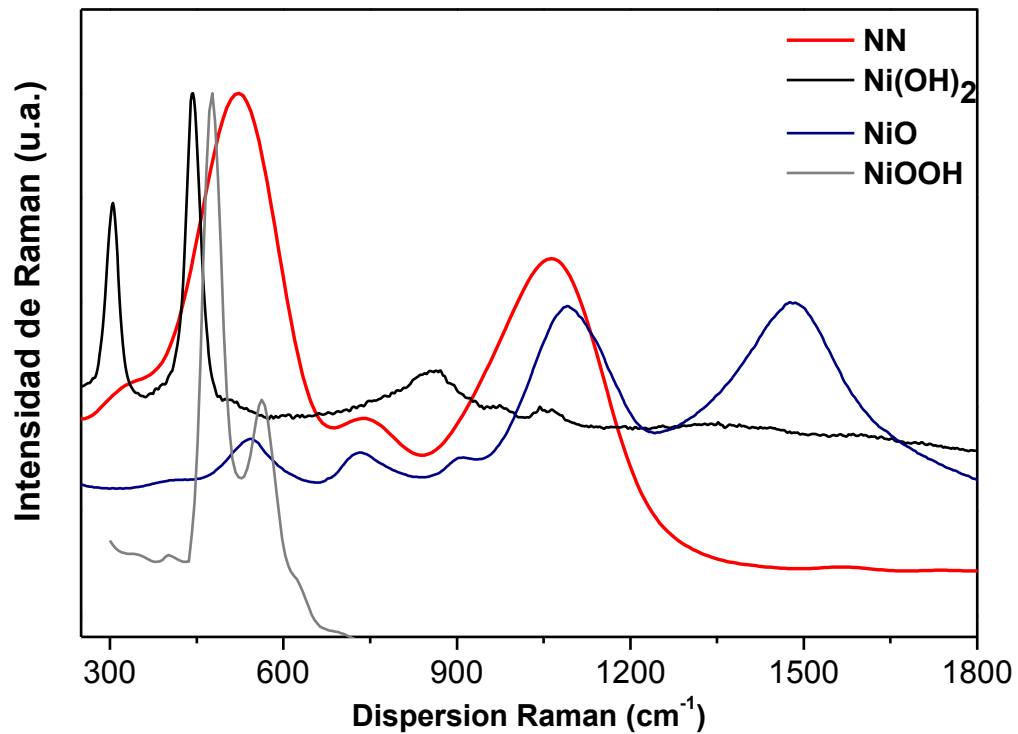
**Figura 4.30. Espectro de XPS de O en los recubrimientos de níquel negro (NN) con níquel brillante (NB) y níquel *electroless* (NE) sobre sustrato de Al.**

De la Figura 4.30 se puede observar que, al igual que en el sustrato de Cu, los dos picos de O 1s se encuentran en 529.5 y 531.3 eV y se atribuyen al NiO y al Ni(OH)<sub>2</sub> respectivamente. Sin embargo, es posible encontrar un pico alrededor de 531.5 eV que se atribuye al oxígeno presente en el Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, no se puede hacer una asignación clara de los picos de oxígeno ya que en la literatura se ha reportado que los picos que se encuentran en el intervalo de 528.1 eV hasta 531 eV se pueden atribuir a oxígeno que forma parte de óxidos metálicos y los picos que se encuentran entre 530 eV y 531.8 eV se atribuyen específicamente a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54–58].

#### 4.8.6. Caracterización mediante espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva [59].

La Figura 4.31 muestra el espectro Raman de las muestras de los recubrimientos selectivos sobre sustrato de Cu y los espectros de referencia en polvo del NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> y NiOOH. De la figura se puede observar que el espectro presenta ciertas bandas desde 200 a 1800 cm<sup>-1</sup>, las cuales están relacionadas con NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> y NiOOH. En estas muestras, se pueden observar desviaciones Raman de primer y segundo orden relacionadas con fonones y magnones que pertenecen al NiO. La banda que se encuentra aproximadamente a 570 cm<sup>-1</sup> fue asignada al modo de vibración de primer orden de un fonón (1P) en el NiO. Las bandas en 730 cm<sup>-1</sup> y 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo de vibración de segundo orden de dos fonones (2P). La banda a 1490 cm<sup>-1</sup> corresponde a la dispersión de dos magnones (2M). Esta última banda no se observa en las muestras electrodepositadas, lo cual podría atribuirse a la morfología nanoestructurada de las muestras o al crecimiento preferencial del níquel negro [60–62]. En contraste con las mediciones de DRX, los resultados de las espectroscopías XPS y Raman confirman la presencia de NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> y NiOOH de acuerdo con reportes previos en la literatura [63].



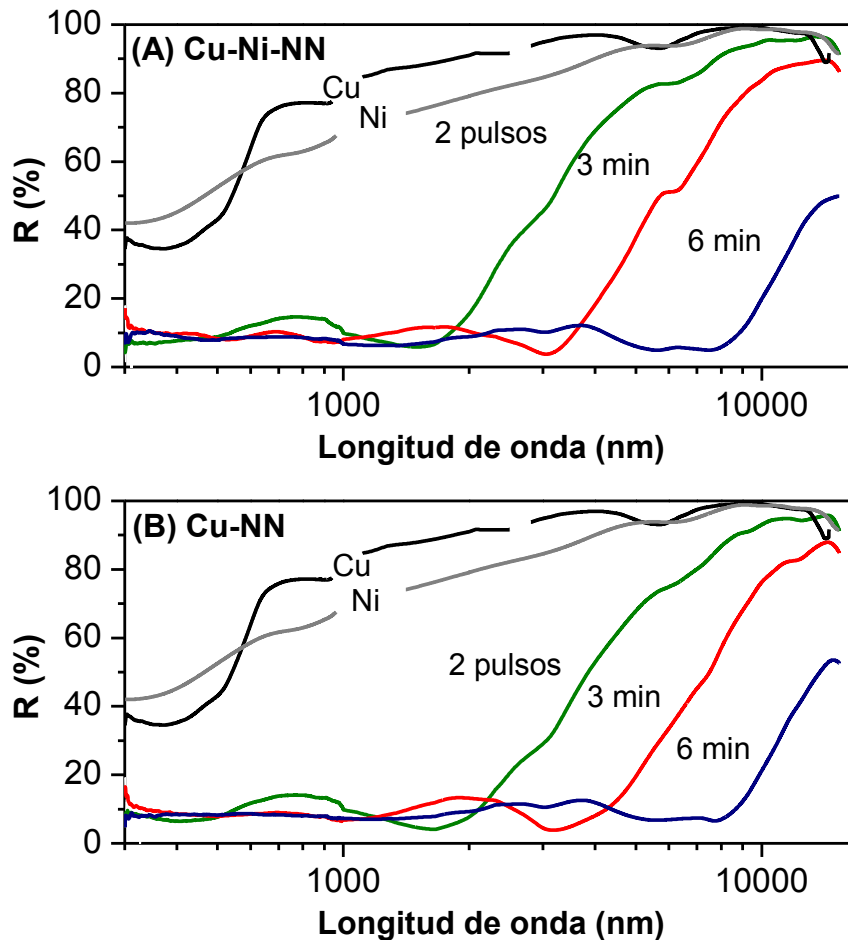
**Figura 4.31.** Espectros de Raman para el recubrimiento de níquel negro electrodepositado sobre Cu (Cu-NN). Los patrones de referencia Raman de NiO y Ni(OH)<sub>2</sub> se tomaron de la base de datos RRUFF y el patrón de NiOOH se tomó de la referencia [64].

#### 4.8.7. Estudio de las propiedades ópticas.

La apariencia negra de una gran variedad de materiales puede estar relacionada con muchos factores [65–67]. En algunos materiales, la coloración negra puede estar relacionada con el espesor y con el tipo de recubrimiento. Por ejemplo, se ha reportado en la literatura que los recubrimientos de materiales dieléctricos que contienen partículas metálicas dispersas de tamaño un poco menor que el de la longitud de onda de la luz que reciben, pueden parecer negros siempre y cuando el contenido del metal no sea muy alto [68]. En el caso de los recubrimientos de níquel negro, una presencia muy pronunciada de NiO, el cual es un dieléctrico (aislante) [69], puede incrementar el color negro de los recubrimientos. Las muestras que contienen solo níquel negro depositado, ya sea por uno o dos pulsos de corriente, poseen las mismas características. Por otro lado, la capa de níquel brillante es una parte

muy importante de los recubrimientos selectivos debido a su muy baja emitancia en las regiones del infrarrojo medio y cercano [35]. La presencia de la capa de níquel brillante en los recubrimientos selectivos afecta directamente a las propiedades ópticas del material. Como se mencionó anteriormente, la espectroscopía de reflectancia es una técnica que permite la evaluación del desempeño de los recubrimientos selectivos. Mediante esta técnica se realizó el estudio de las propiedades ópticas (absortancia solar y emitancia) de los tres tipos de recubrimientos selectivos: níquel negro con níquel brillante sobre cobre, níquel negro directamente sobre cobre y níquel negro con capas intermedias de níquel brillante y *electroless* sobre aluminio.

La Figura 4.32 muestra el espectro de reflectancia total para los recubrimientos de níquel negro con capa intermedia de níquel brillante sobre sustrato de cobre y para los recubrimientos de níquel negro directamente sobre cobre; ambos se presentan en la región visible e infrarroja y en función del tiempo de electrodeposición. Además, a manera de comparación, se presenta la reflectancia total para el cobre metálico y para el níquel metálico.



**Figura 4.32. Espectro de reflectancia total en la región visible para: (A) níquel negro (NN) con capa de níquel brillante (Ni) sobre Cu; (B) níquel negro (NN) directamente sobre Cu.**

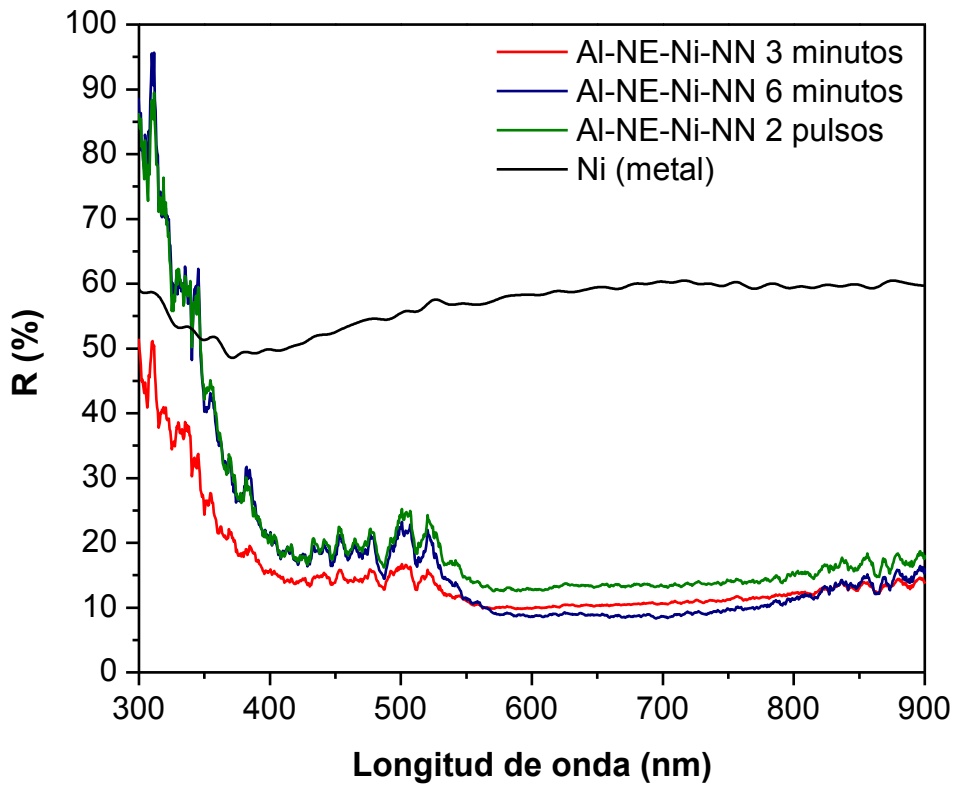
Los valores de reflectancia para los metales puros son altos en la región visible, lo que corresponde a un valor bajo de absorptancia solar. De la Figura 4.32 se puede observar que, en comparación con los metales puros, los valores de reflectancia disminuyen dramáticamente para los recubrimientos que contienen níquel brillante y níquel negro [Figura 4.32 (A)] y solo níquel negro directo sobre cobre [Figura 4.32 (B)], demostrando así un incremento en la absorción de luz del espectro solar. Los valores de reflectancia para las muestras de níquel brillante y negro se encuentran alrededor del 10% en la región visible. En este caso, no es posible observar una tendencia clara en el valor de la reflectancia en función del espesor del recubrimiento en el intervalo de 300 y 800 nm, aunque las muestras depositadas mediante dos pulsos de corriente presentan un valor de reflectancia ligeramente menor. Así mismo, se puede observar el mismo comportamiento para las muestras que contienen



únicamente níquel negro depositado directamente sobre cobre [Figura 4.32 (B)] encontrándose que los valores de reflectancia se encuentran, también, alrededor del 10%.

De la Figura 4.32 es posible observar que, en ambos tipos de recubrimientos, la reflectancia en la región del infrarrojo presenta una fuerte dependencia con los parámetros de electrodepósito. Se puede observar que los valores de reflectancia disminuyen con el tiempo de electrodepósito y esto se refleja en el espesor de los recubrimientos, es decir, las muestras depositadas mediante un solo pulso de corriente (3 y 6 min), presentan espesores mayores que las depositadas mediante los dos pulsos de corriente (60 y 90 s), por lo que la muestra obtenida mediante dos pulsos presenta valores menores de reflectancia. Los recubrimientos de níquel negro depositados mediante dos pulsos de corriente fueron obtenidos en menor tiempo, lo que se refleja en que el recubrimiento tiene poco espesor y en el alto valor de reflectancia y baja emitancia. Como se mencionó anteriormente, un buen recubrimiento selectivo debe poseer una alta absorción solar en la longitud de onda del espectro solar, lo que corresponde a una reflectancia menor del 10% en la región visible y un valor de reflectancia alto en la región del infrarrojo, lo que corresponde a una reflectancia mayor del 90% que se traduce en un valor bajo para la emitancia térmica en la región del infrarrojo.

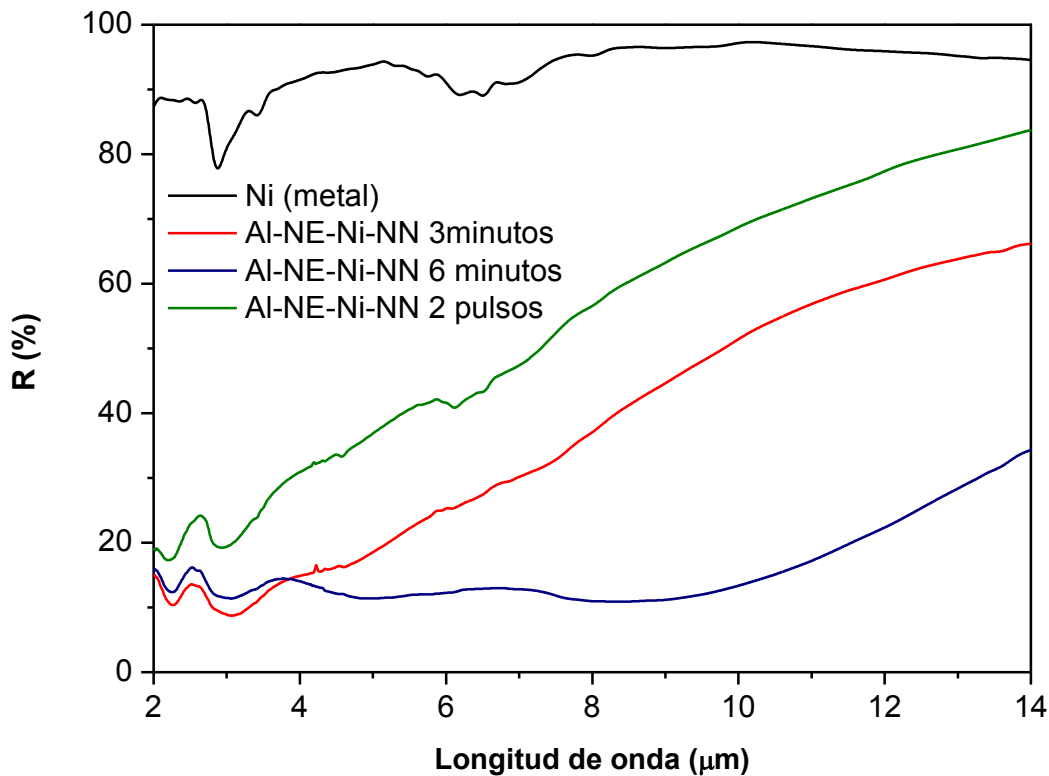
La Figura 4.33 muestra el espectro de reflectancia total en la región visible para níquel negro con las capas intermedias de níquel brillante y níquel *electroless* sobre el sustrato de aluminio.



**Figura 4.33. Espectro de reflectancia total en la región visible para níquel negro (NN) con las capas intermedias de níquel brillante (Ni) y níquel *electroless* (NE) sobre sustrato de Al.**

Al igual que en el cobre, cuando los recubrimientos de níquel negro se depositan sobre el sustrato de aluminio, se puede observar que el valor de la reflectancia del níquel metálico es superior a la de los recubrimientos de níquel negro. Así mismo, los valores de la reflectancia de los recubrimientos de níquel negro se encuentran entre el 10% y 15%, siendo similares a los recubrimientos de níquel negro y níquel brillante sobre Cu y los que únicamente contienen níquel negro sobre Cu. Se observa que a bajas longitudes de onda, entre 300 nm y 400 nm existe un incremento en la reflectancia debido posiblemente a la presencia de ZnO y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se encuentran incorporados en pequeñas cantidades en el recubrimiento.

La Figura 4.34 muestra el espectro de reflectancia total en la región del infrarrojo para los recubrimientos de níquel negro con las capas intermedias de níquel brillante y níquel *electroless* sobre sustrato de aluminio.



**Figura 4.34. Espectro de reflectancia total en la región del infrarrojo para níquel negro (NN) con las capas intermedias de níquel brillante (Ni) y níquel *electroless* (NE) sobre Al.**

De la Figura 4.34 se puede observar que, cuando el sustrato es de aluminio, se tiene el mismo comportamiento que en el cobre; los valores de la reflectancia en el infrarrojo son mayores para las muestras depositadas mediante dos pulsos de corriente, lo que significa que esta muestra tiene el menor espesor, el menor tiempo de depósito, el mayor valor de reflectancia y el menor valor de emitancia.

En la Tabla 4.7 se resumen los resultados de las mediciones de reflectancia total de los recubrimientos de: (a) níquel negro con la capa de níquel brillante sobre sustrato de cobre, y (b) níquel negro depositado directamente sobre el sustrato de cobre. Se incluyen, además, los valores de la eficiencia y de la selectividad de los recubrimientos selectivos para la conversión de energía solar en energía térmica, los cuales se determinaron a partir de las mediciones de la reflectancia. Como se mencionó en la sección 4.5.2., la selectividad se define como la relación entre la absorptancia solar y la emitancia,

mientras que la eficiencia se puede definir, además, como el valor de la absorptancia solar menos el valor de la emitancia, los cuales se obtienen a partir de las mediciones de reflectancia y con el uso de las ecuaciones (5) y (7) de la sección 4.5.2. Para el cálculo de la eficiencia, el término se cambiará por “**Figura de mérito ( $\alpha - \varepsilon$ )**” ya que, estrictamente hablando, el término eficiencia queda ambiguo debido a que la absorptancia solar es una medida de la radiación en el visible y la emitancia solar es una medida de la radiación en el infrarrojo y no hay relación una con otra. Se espera que, mientras más alto sea el valor de la relación  $\alpha - \varepsilon$ , éste representa un mejor recubrimiento selectivo. Para el cálculo de  $\alpha$  y  $\varepsilon$  las ecuaciones quedarán de la forma:

$$\alpha_{solar} = \frac{\int_{0.3 \mu m}^{2.5 \mu m} [1 - R(\lambda)] P_{sun}(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3 \mu m}^{2.5 \mu m} P_{sun}(\lambda) d\lambda}$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5 \mu m}^{15 \mu m} [1 - R(\lambda)] P_B(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5 \mu m}^{15 \mu m} P_B(\lambda) d\lambda}$$

Donde  $P_{sun}(\lambda)$  es la irradiancia espectral solar normal definida por la norma internacional ISO 9845-1 (1992) para una masa de aire (AM) 1.5 y  $P_B(\lambda)$  es la radiación espectral del cuerpo negro a la temperatura  $T$ . La función  $P_B(\lambda)$  es dada por la ecuación de Planck [70,71], mencionada en la sección 4.5.2.

$$P_B = \frac{C_1}{\lambda^5 [e^{C_2/\lambda T} - 1]}$$

$$C_1 = 3.743 \times 10^{-16} W m^2$$

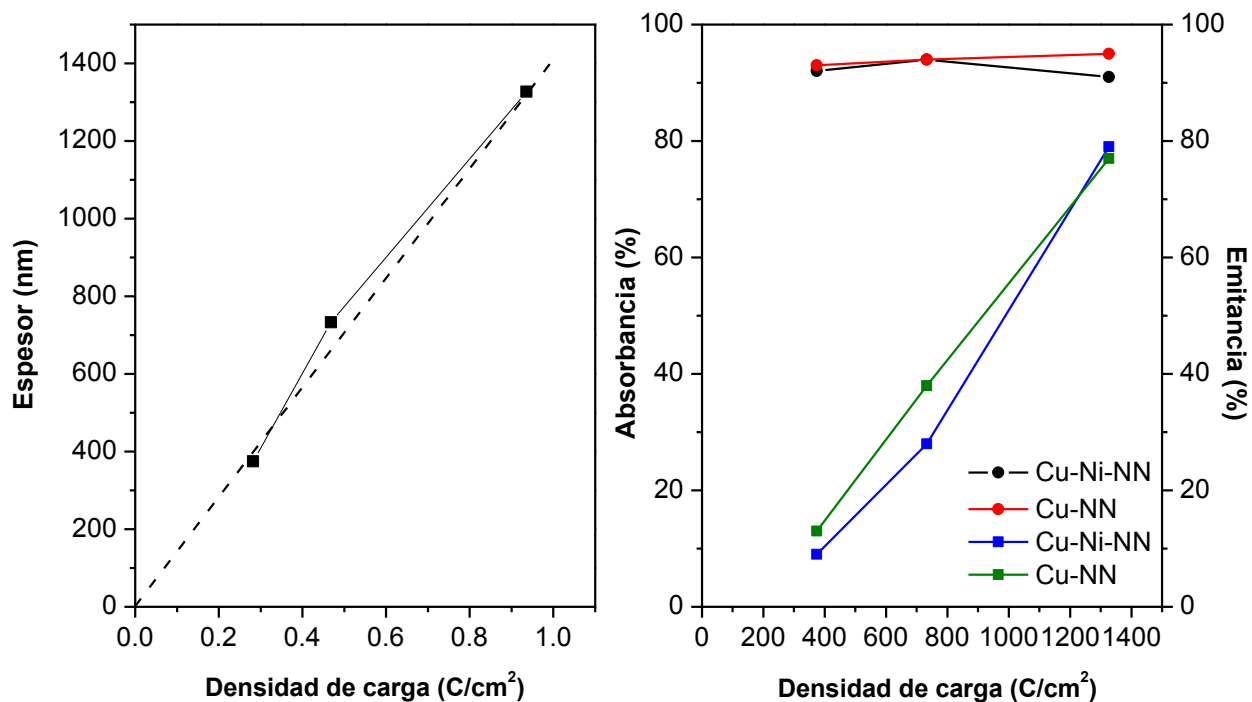
$$C_2 = 1.4387 \times 10^{-2} m K$$

**Tabla 4.7. Valores de la absorptancia solar ( $\alpha$ ) y de la emitancia térmica ( $\epsilon$ ) calculadas para los recubrimientos selectivos de níquel negro sobre Cu.**

<b>Recubrimiento</b>	<b><math>\alpha</math> (%) a 25°C</b>	<b><math>\epsilon</math> (%) a 100°C</b>	<b>Selectividad</b>	<b><math>\alpha - \epsilon</math> (%)</b>	<b>Espesor Ni negro (nm)</b>
<b>Cu-Ni-NN – 2 pulsos (150 s)</b>	92	9	10.2	83	374
<b>Cu-Ni-NN – 3 minutos (180 s)</b>	94	28	3.4	66	732
<b>Cu-Ni-NN – 6 minutos (360 s)</b>	91	79	1.2	12	1324
<b>Cu-NN – 2 pulsos (150 s)</b>	93	13	7.2	80	374
<b>Cu-NN – 3 minutos (180 s)</b>	94	38	2.5	56	732
<b>Cu-NN – 6 minutos (360 s)</b>	95	77	1.2	18	1324

\* La emitancia térmica se calculó utilizando una temperatura de 70°C en la ecuación (7), sin embargo, la medición de la reflectancia se calculó a temperatura ambiente.

Los resultados resumidos en la Tabla 4.7 ilustran que los valores de absorptancia solar total de los recubrimientos selectivos son, esencialmente independientes del espesor de los recubrimientos o del método de electrodeposición de níquel negro, por lo que todos los recubrimientos tienen el espesor suficiente para absorber la mayoría de la luz solar. Sin embargo, el valor de la emitancia tiene una dependencia muy fuerte con éstos parámetros, es decir, con el incremento del espesor se obtiene un incremento de emitancia. En consecuencia, la selectividad del recubrimiento, así como la relación  $\alpha - \epsilon$  disminuyen conforme aumenta el espesor del recubrimiento de níquel negro. Se observa además que los recubrimientos obtenidos mediante los dos pulsos de corriente presentan los mejores resultados de las propiedades ópticas. El recubrimiento de níquel negro depositado directamente sobre el sustrato de cobre tiene valores similares de absorptancia solar y emitancia térmica comparado con los recubrimientos que incluyen la capa de níquel brillante, de igual manera, los resultados de selectividad y de la relación  $\alpha - \epsilon$  disminuyen conforme aumenta el espesor del recubrimiento. Este resultado indica que los recubrimientos depositados mediante dos pulsos directamente sobre cobre tienen una alta absorptancia solar en la región visible y una baja emitancia en la región del infrarrojo, lo que los hace una buena superficie selectiva. De esto se puede concluir que las películas más gruesas preparadas por 3 y 6 min tienen una emitancia térmica que es demasiado grande para las aplicaciones prácticas en 100°C. La relación entre la densidad de carga aplicada para obtener los recubrimientos, el espesor, la absorptancia solar y la emitancia se pueden encontrar en la Figura 4.35.



**Figura 4.35. Relación entre la densidad de carga aplicada para obtener los recubrimientos selectivos sobre Cu, el espesor, la absorbancia solar y la emitancia.**

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de las mediciones de reflectancia total de los recubrimientos de níquel negro con las capas intermedias de níquel brillante y níquel *electroless* sobre sustrato de aluminio. Así mismo, se incluyen los valores de la eficiencia y de la selectividad de los recubrimientos.

**Tabla 4.8. Valores de la absorbancia solar ( $\alpha$ ) y de la emitancia térmica ( $\epsilon$ ) calculadas para los recubrimientos selectivos de níquel negro sobre Al.**

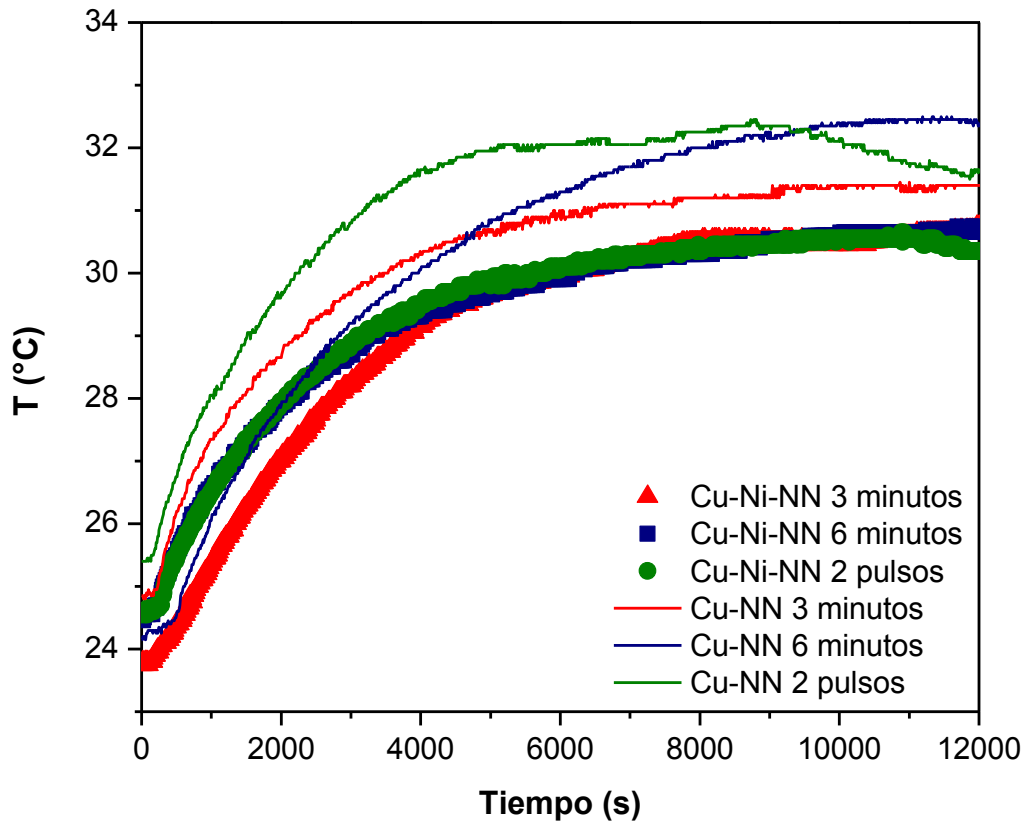
Recubrimiento	$\alpha$ (%) a	$\epsilon$ (%) a	Selectividad	$\alpha - \epsilon$ (%)
	25°C	100°C		
Al-NE-Ni-NN – 2 pulsos (150 s)	87	36	2.4	51
Al-NE-Ni-NN – 3 minutos (180 s)	85	54	1.6	31
Al-NE-Ni-NN – 6 minutos (360 s)	82	60	1.4	22

\* La emitancia térmica se calculó utilizando una temperatura de 70°C en la ecuación (7), sin embargo, la medición de la reflectancia se calculó a temperatura ambiente.

De la Tabla 4.8 se puede observar que los valores de absorptancia solar total de los recubrimientos selectivos son menores a los valores reportados para los recubrimientos selectivos sobre sustratos de cobre. También se observa que la absorptancia solar es independiente del espesor del recubrimiento o del método de electrodeposición de níquel negro y que, los valores de la emitancia térmica muestran una dependencia con el espesor, es decir, la emitancia también aumenta cuando el espesor del recubrimiento lo hace. En comparación, la emitancia del níquel negro sobre sustratos de aluminio es considerablemente mayor que los recubrimientos de níquel negro sobre cobre por lo que los valores de selectividad y de la relación  $\alpha - \epsilon$  también son menores. Estos resultados confirman que, en general, los recubrimientos de níquel negro depositados sobre cobre tienen mejores propiedades ópticas que los depositados sobre aluminio, por lo que los hace ser muy buenos materiales para su aplicación en tubos o placas, los cuales pueden ser utilizados para colección de energía solar.

#### **4.8.8. Estudio del desempeño de los recubrimientos selectivos.**

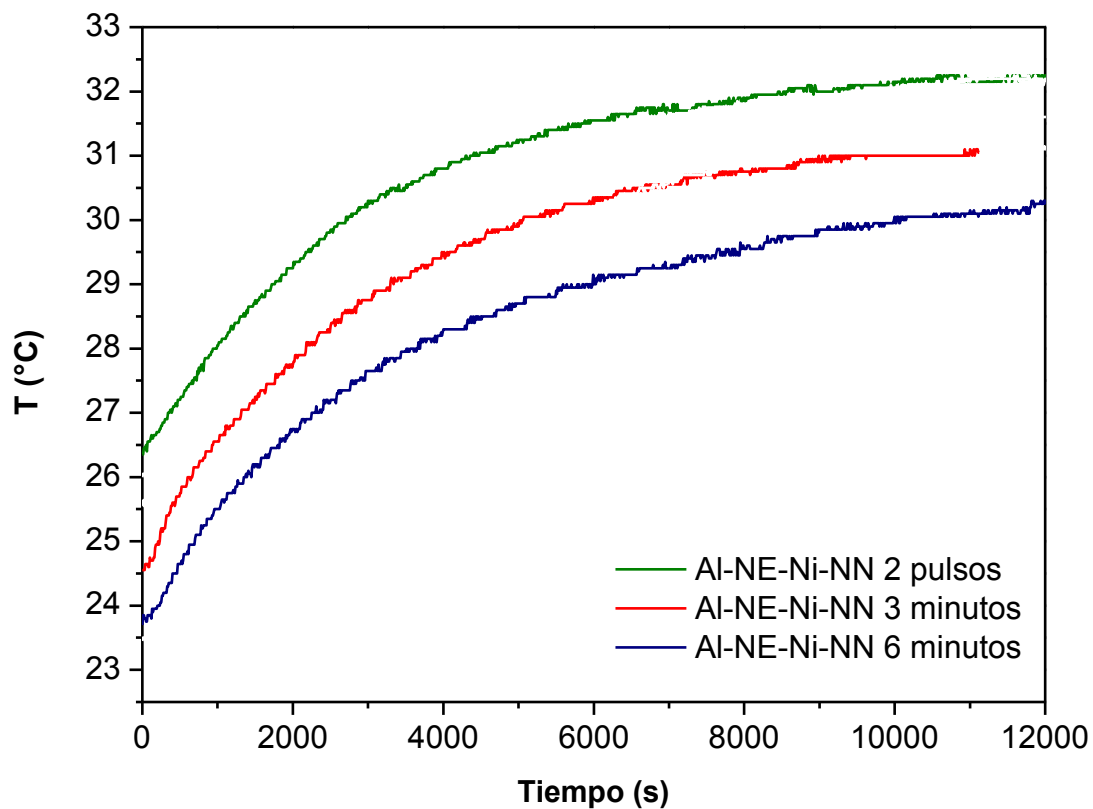
Aunque la determinación de las propiedades ópticas permite la estimación de la selectividad óptica y de la “eficiencia” de los recubrimientos selectivos, para poder determinar la conversión de energía solar a energía térmica, es necesario incluir los procesos de transferencia de calor. Para evaluar el desempeño de los recubrimientos selectivos se utilizó un método simple y cualitativo, el cual consistió en tomar una celda con un compartimiento. En uno de los lados del compartimiento, y a manera de separación, se colocó una de las placas que contiene el recubrimiento selectivo. La parte negra del recubrimiento se expuso frente a una lámpara de xenón que simula el espectro solar y fue iluminada con una potencia de  $100 \text{ mW/cm}^2$  durante un lapso de tiempo de entre 3 y 4 horas. Del otro lado y dentro del compartimiento se colocaron 30 mL de aceite mineral, y para registrar la temperatura en el interior, se colocaron dos termopares, uno totalmente al centro del compartimiento y otro abajo y a la izquierda. La temperatura del aceite se registró durante el mismo lapso de tiempo en el que el recubrimiento fue iluminado. Los datos registrados fueron la temperatura alcanzada por el aceite mineral como función del tiempo de iluminación. Posteriormente se graficaron y se obtuvieron las curvas de calentamiento de cada recubrimiento selectivo. La Figura 4.36 muestra las curvas de calentamiento para los dos tipos recubrimientos de níquel negro, con níquel brillante y sin níquel brillante ambos sobre sustratos de cobre.



**Figura 4.36. Curvas de calentamiento para los recubrimientos selectivos de níquel negro (NN) con capa de níquel brillante (Ni) (líneas con figuras) y para níquel negro depositado directamente sobre Cu (línea sólida continua).**

La Figura 4.37 muestra las curvas de calentamiento para los dos recubrimientos de níquel negro, con las capas intermedias de níquel brillante y níquel *electroless* sobre sustratos de aluminio.





**Figura 4.37. Curvas de calentamiento para los recubrimientos selectivos de níquel negro (NN) con capa de níquel brillante (NB) y níquel *electroless* (NE) sobre sustrato de Al.**

A partir de la Figura 4.36 se puede observar que, aunque las temperaturas de inicio de cada muestra son ligeramente diferentes debido a las condiciones del experimento las curvas de calentamiento de los recubrimientos que contienen níquel brillante y negro sobre cobre, alcanzan una temperatura máxima de aproximadamente 30°C. Sin embargo, los recubrimientos que sólo contienen níquel negro sobre cobre alcanzan una temperatura máxima ligeramente superior a los 32°C. Si comparamos entre sí, los recubrimientos con sólo níquel negro pueden alcanzar temperaturas un poco más altas debido a los altos valores de absorción solar. Esto confirma los resultados de la Tabla 4.7. De igual manera, de la Figura 4.37 se observa que, aunque las temperaturas de inicio de cada muestra son ligeramente diferentes debido a las condiciones del experimento, las curvas de calentamiento para recubrimientos de níquel negro sobre aluminio presentan la misma tendencia, es decir, los recubrimientos obtenidos mediante dos pulsos presentan valores de absorción solar mayores y emisividades térmicas menores,

lo que se traduce en un buen desempeño como recubrimiento selectivo para la conversión de luz solar en calor. Se observa que los recubrimientos obtenidos mediante dos pulsos pueden alcanzar una temperatura máxima de 32°C. Sin embargo, como los valores de selectividad y “eficiencia” son menores cuando el sustrato es de aluminio, se puede concluir que los recubrimientos selectivos sobre cobre se podrían desempeñar mejor que un recubrimiento selectivo depositado sobre aluminio.

De las Figuras 4.36 y 4.37 se puede observar que, en ambos tipos de recubrimiento y en los dos sustratos, se puede convertir la luz solar incidente en energía térmica (calor), dando como resultado un incremento en la temperatura del aceite mineral con respecto al tiempo. Se puede observar que los recubrimientos que contienen níquel negro depositados directamente sobre cobre se desempeñan un poco mejor que los recubrimientos que contienen la capa intermedia de níquel brillante, lo cual está de acuerdo con las observaciones y las mediciones de las propiedades ópticas. Se puede observar que los recubrimientos selectivos más gruesos tiene inicialmente un mejor rendimiento relacionado con la más alta absorción solar de la película, mientras que después de tiempos más largos, las curvas coinciden ya que la potencia de calentamiento de la película más gruesa se ve limitada por la emisividad térmica más alta. En la configuración de este experimento, la temperatura del baño de aceite mineral está determinada principalmente por la absorción solar así como por los procesos de pérdida de la conductancia térmica hacia el ambiente (aire, material de la celda, etc.) de tal manera que se puede despreciar una pequeña diferencia en la emisividad térmica.

#### **4.8.9. Influencia de la temperatura sobre las propiedades ópticas.**

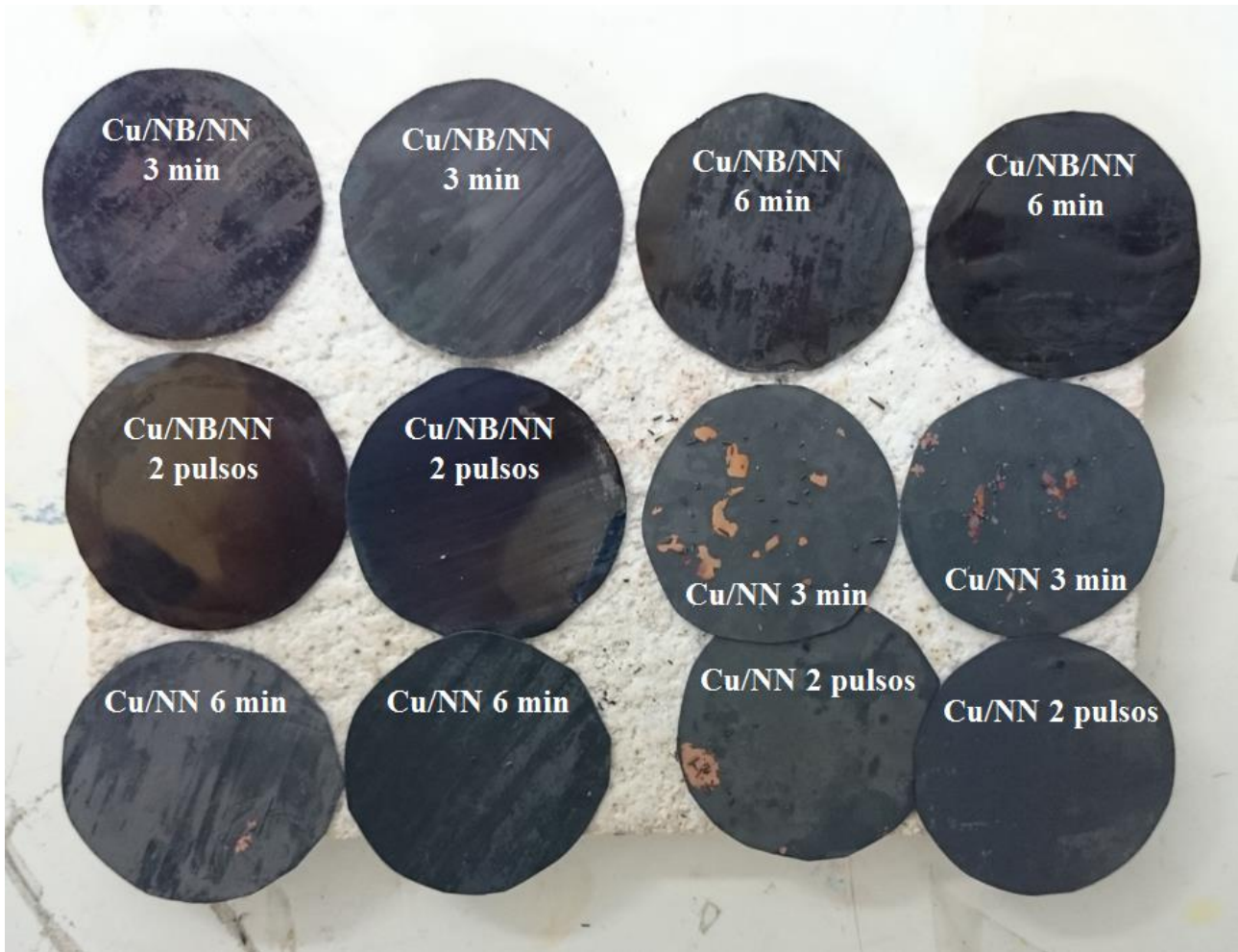
En las aplicaciones de los colectores solares, el recubrimiento está a la temperatura de trabajo del dispositivo, por lo tanto, el recubrimiento selectivo tiene que ser mecánicamente estable y los parámetros ópticos no deben deteriorarse a esa temperatura con el paso del tiempo. Con el fin de determinar la estabilidad de los recubrimientos selectivos, las muestras níquel negro con capa de níquel brillante y níquel negro depositado directamente sobre el sustrato de cobre, se sometieron a un sinterizado (tratamiento térmico) durante 12 horas a 200°C, para establecer una comparación de las propiedades ópticas antes y después del tratamiento térmico. Los resultados de las propiedades ópticas se muestran en la Tabla 4.9.

**Tabla 4.9. Valores de la absorptancia solar ( $\alpha$ ) y de la emitancia térmica ( $\epsilon$ ) calculadas para los recubrimientos selectivos de níquel negro sobre Cu.**

<b>Recubrimiento</b>	<b><math>\alpha</math> (%) a 25°C después del sinterizado</b>	<b><math>\epsilon</math> (%) a 100°C* después del sinterizado</b>	<b>Selectividad después del sinterizado</b>	<b><math>\alpha - \epsilon</math> (%) después del sinterizado</b>
<b>Cu/NB/NN – 2 pulsos (150 s)</b>	90	12	7.5	78
<b>Cu/NB/NN – 3 minutos (180 s)</b>	92	10	9.2	82
<b>Cu/NB/NN – 6 minutos (360 s)</b>	89	21	4.2	68
<b>Cu/NN – 2 pulsos (150 s)</b>	88	33	2.7	55
<b>Cu/NN – 3 minutos (180 s)</b>	82	24	3.4	58
<b>Cu/NN – 6 minutos (360 s)</b>	92	79	1.2	13

\* La emitancia térmica se calculó utilizando una temperatura de 70°C en la ecuación (7), sin embargo, la medición de la reflectancia se calculó a temperatura ambiente.

Se encontró que el tratamiento térmico afecta a los valores de absorptancia solar de los recubrimientos de maneras significativamente diferentes. En los recubrimientos de níquel negro con capa intermedia de níquel brillante se encontró que la absorptancia solar tiende a disminuir ligeramente, sin embargo, la emitancia también disminuyó, lo que resulta en una mayor selectividad que antes del tratamiento térmico y un valor de  $\alpha - \epsilon$  esencialmente igual. Para los recubrimientos que contienen únicamente níquel negro depositado sobre cobre, los resultados son menos alentadores, ya que la absorptancia solar disminuyó notablemente mientras que la emitancia aumentó, lo que resulta en una menor selectividad y un valor de  $\alpha - \epsilon$  significativamente menor. La disminución en las propiedades ópticas también está relacionado con problemas relativos a la estabilidad mecánica, ya que después del tratamiento térmico, los recubrimientos que contienen las capas de níquel brillante y negro parecían esencialmente los mismos, con buena adherencia al sustrato de cobre, mientras que para el recubrimiento que únicamente consta de níquel negro, las películas tienden a desprenderse. La Figura 4.38 muestra fotografías de los recubrimientos de níquel negro dañados después del tratamiento térmico.

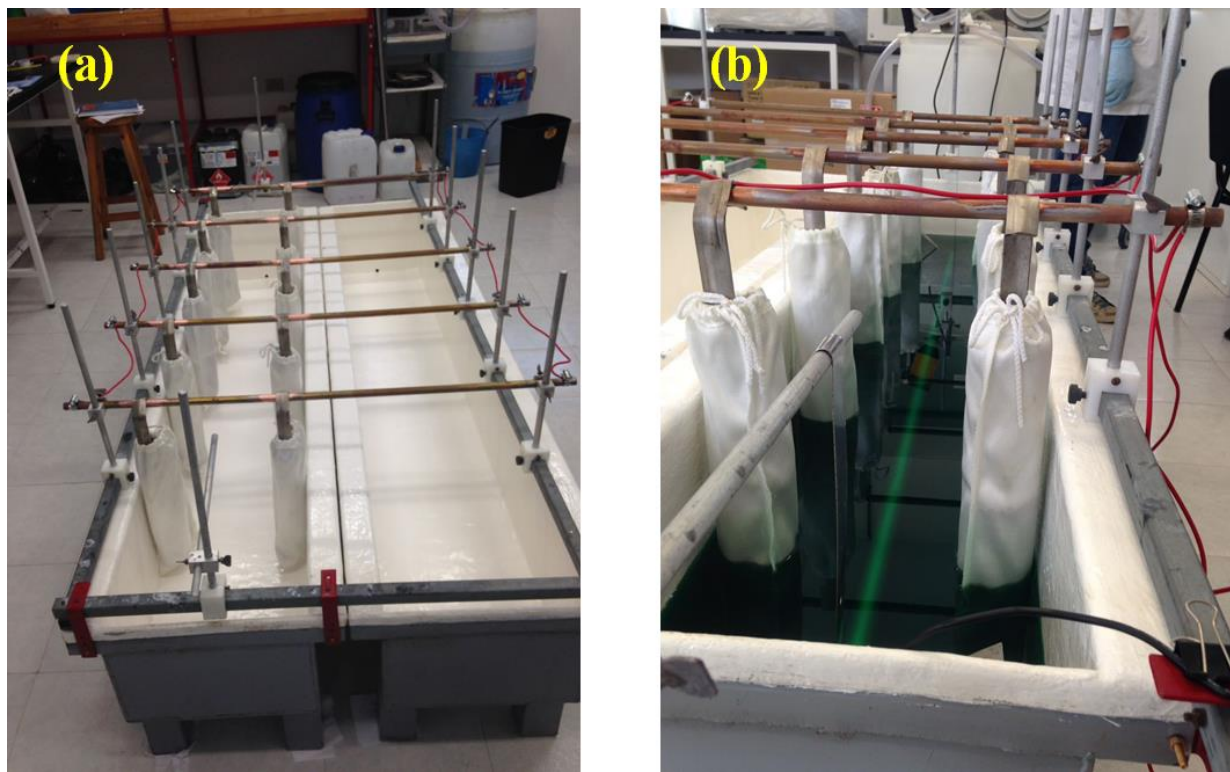


**Figura 4.38. Recubrimientos de níquel brillante y negro y sólo níquel negro después del tratamiento térmico de 12 h a 200°C.**

Por lo tanto, se puede observar que los recubrimientos que contienen solamente níquel negro sobre cobre, a pesar de que tienen altos valores de absorción solar y emisividad térmica, son menos estables cuando se someten a una larga exposición a altas temperaturas. Con esto se puede concluir que la capa intermedia de níquel metálico tiene un efecto significativo positivo sobre la estabilidad térmica de los recubrimientos selectivos basados en níquel negro.

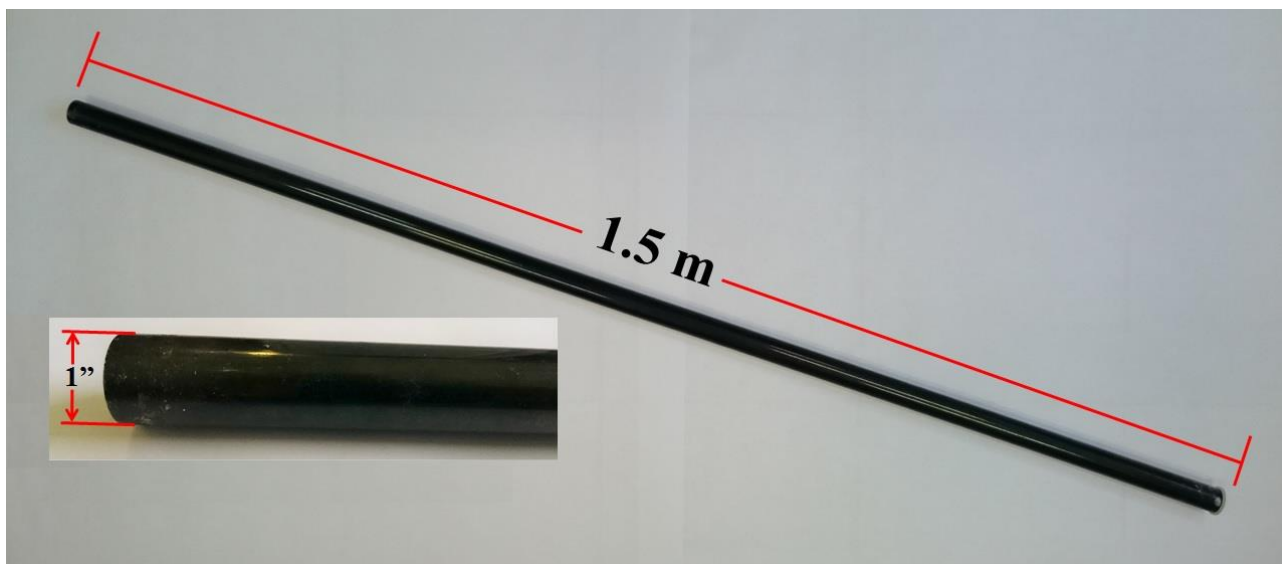
Como una extensión de este trabajo, el electrodeposición de recubrimientos selectivos de níquel brillante y negro se escaló a un sistema para el electrodeposición de tubos de cobre de 1.5 m de longitud de 1 pulgada de diámetro. Los tubos de cobre recubiertos de níquel negro se pueden utilizar en colectores que conviertan la energía solar a térmica ya que los experimentos iniciales muestran

características prometedoras. Para realizar el depósito de la capa de níquel negro sobre el tubo se utilizó una tina de aproximadamente 200 L de capacidad y se utilizó un contraelectrodo de níquel. En general, el proceso de escalamiento aún no se ha optimizado al 100% debido a que a corrientes grandes, la geometría resulta un problema y se pierde el control del proceso; principalmente la distribución de la corriente no es la adecuada. Por otro lado, aun no se cuenta con una manera confiable y efectiva de medir las propiedades ópticas puntuales a lo largo del tubo, por lo que los resultados en este punto son algo incipientes. En la Figura 4.39 se muestra una fotografía de la tina utilizada para realizar los depósitos de los recubrimientos selectivos sobre el tubo de cobre.



**Figura 4.39. Fotografía de la tina utilizada para el escalamiento del proceso de electrodeposición de recubrimientos selectivos: (a) tina vacía, (b) depósito de recubrimiento selectivo sobre un tubo de cobre.**

En la Figura 4.40 se muestra una fotografía del tubo después del proceso de electrodeposición de níquel brillante y níquel negro.



**Figura 4.40. Fotografía de un tubo de cobre con un recubrimiento selectivo de níquel negro y níquel brillante (Cu-Ni-NN) preparado por electrodeposición para su aplicación en un colector solar.**

Como se puede observar en la Figura 4.40, la calidad del recubrimiento es excelente, con una coloración negra intensa y una cobertura total de la superficie, manteniendo una apariencia lustrosa. Este resultado demuestra la escalabilidad del proceso de electrodeposición para la fabricación de colectores solares para la conversión de energía solar en energía térmica.

#### **4.9. CONCLUSIONES**

En este trabajo se electrodepositaron recubrimientos selectivos basados en níquel brillante y níquel negro a partir de soluciones de sulfatos y cloruros respectivamente, sobre sustratos de cobre y aluminio. El mecanismo de electrodeposición implica la reducción de iones de  $\text{Ni}^{2+}$  hasta Ni metálico para obtener una capa de níquel brillante, mientras que el mecanismo de electrodeposición de níquel negro es complejo e implica, entre otras reacciones, la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  el cual posteriormente es oxidado hasta producir  $\text{NiOOH}$ . La morfología de los recubrimientos es porosa y corresponde a *nanohojuelas* de 200 nm de longitud y 10 nm de espesor, y es independiente del tiempo de depósito, sin embargo, cuando el níquel negro es depositado directamente sobre el sustrato de cobre, la

morfología cambia a cristalitas o a agujas cuando el sustrato es de aluminio. El análisis mediante difracción de rayos X (DRX) muestra que los recubrimientos son esencialmente amorfos, sin embargo, los análisis mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman revelan que en los recubrimientos se encuentran diferentes estados de oxidación del níquel, como son Ni metálico, Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup>. Las mediciones de reflectancia total en las regiones del visible e infrarrojo cercano mostraron que, los recubrimientos que tienen níquel brillante y negro presentan alta absorptancia solar y baja emitancia térmica, comparados con los recubrimientos con solo níquel negro, en donde la absorptancia solar se mantiene pero la emitancia térmica aumenta ligeramente, siendo mejores que los recubrimientos níquel negro con capas intermedias de níquel brillante y *electroless* sobre sustrato de aluminio. Además, las curvas de calentamiento mostraron que los recubrimientos con solamente níquel negro tienen un mejor rendimiento que los recubrimientos que contienen las capas intermedias de níquel brillante o níquel *electroless*. Por otro lado, se encontró que los recubrimientos selectivos de níquel negro depositados directamente sobre el cobre son inestables después de un tratamiento térmico a 200°C por 12 horas, dando como resultado un desprendimiento parcial de la película de níquel negro y un deterioro general de las propiedades ópticas. En presencia de la capa intermedia de níquel brillante, los recubrimientos selectivos son estables después del tratamiento térmico; por lo tanto, el recubrimiento selectivo que contiene níquel negro con capa intermedia de níquel brillante depositado sobre sustrato de cobre es la opción preferida para aplicaciones en colectores solares.

#### 4.10. REFERENCIAS.

- [1] Secretaría de Energía, Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México 2009, (2009) 70.
- [2] J. Schallenberg, G. Piernavieja, C. Hernández, P. Unamunzaga, R. García, M. Díaz, D. Cabrera, G. Martel, J. Pardilla, V. Subiela, Energías renovables y eficiencia energética, 1a. Ed., Instituto Tecnológico de Canarias, España, 2008.
- [3] I. Studer, Energías renovables para la competitividad en México, 1a. Ed., Instituto Global para la Sostenibilidad. ITESM., Monterrey, Nuevo León, 2014.
- [4] Secretaría de Economía, Energías Renovables, Unidad Intel. Negocios. (2012) 35.
- [5] G.S. Alemán-Nava, V.H. Casiano-Flores, D.L. Cárdenas-Chávez, R. Díaz-Chavez, N. Scarlat, J. Mahlkecht, J.-F. Dallemand, R. Parra, Renewable energy research progress in Mexico: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 (2014) 140–153. doi:10.1016/j.rser.2014.01.004.
- [6] L. Beltrán, E. Villanueva, J.M. Valenzuela, R. Sánchez, L. Cordero, N. Calva, *Prospectiva de Energías Renovables 2013-2027*, Gobierno de México, México, D.F., 2013.
- [7] F. Trejo Orozco, El país tiene potencial para nuevas inversiones en materia energética, *CNN Expans.* (2014) 30–32.
- [8] C. Di Contanzo, México es líder en energías renovables, *Excélsior.* (2015) 1–5.
- [9] ProMéxico, México es un excelente caso de negocios, México, D.F., 2014. [http://www.promexico.gob.mx/es\\_mx/promexico/Por\\_que\\_Mexico](http://www.promexico.gob.mx/es_mx/promexico/Por_que_Mexico).
- [10] J.M. López Cózar, Energía Solar Termica, *Manuales Energías Renov.* 4 (2006) 148. [www.idae.es](http://www.idae.es).
- [11] J.A. Duffie, W.A. Beckman, W.M. Worek, *Solar Engineering of Thermal Processes*, 4th ed., 4th. Ed, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2003. doi:10.1115/1.2930068.
- [12] MadridSolar, *Guía de la Energía Solar*, 1a. Ed., Madrid, 2006.
- [13] Secretaría de Energía, *Energía Solar*, 1a. Ed., Argentina, 2008.
- [14] J.A.C. González, R.C. Pérez, A.C. Santos, M.A.C. Gil, *Centrales de energías renovables*, 1st. Ed., Pearson Education, Madrid, 2009.
- [15] Biomass Users Network, *Manuales sobre energía renovable: Solar Térmica*, 1a. Ed., San José, Costa Rica, 2002.



- [16] Tech4CDM, La energía solar térmica en México, México, D.F., 2009.
- [17] A. Bohorquez Colombo, La Energía Solar Térmica, Cent. Innovación Energética. 1 (2013).
- [18] Nestor Jaimes Ardila; Sergio Rivero Gereda, Diseño de un colector solar de tubos al vacío., Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Físico-Mecánicas., 2012.
- [19] S.A. Kalogirou, Solar thermal collectors and applications, 2004. doi:10.1016/j.pecs.2004.02.001.
- [20] Z.Y. Nuru, Spectrally elective AlxOy/Pt/AlxOy solar absorber coatings for high temperature solar thermal applications., University of Western Cape, 2014.
- [21] R. Young, Hugh; Freedman, Física Universitaria con Física Moderna. Sears, Zemansky. Volumen 2., 12a. Ed., Pearson Education, México, D.F., 2009.
- [22] Y. Yang, The study of nanostructured solar selective coatings, University of York, 2012.
- [23] W. Platzer, C. Hildebrandt, Absorber materials for solar thermal receivers in concentrating solar power (CSP) systems, Conc. Sol. Power Technol. (2012) 469–494. doi:10.1533/9780857096173.3.469.
- [24] J. Ribot, Curso de Energía Solar. Tomo 2., 3a. Ed., CTE, Centro de Tecnología Educativa., Barcelona, 1994.
- [25] H. Tabor, W. Jarre, E. Schoen, United States Patent, 1950.
- [26] V. Saxena, R.U. Rani, A.K. Sharma, Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 855–862. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.12.050.
- [27] S.K. Mehra, N.C.; Sharma, Role of substrate preparation in the optical performance of solar selective black nickel coatings, J. Mater. Sci. Lett. 8 (1989) 707–708.
- [28] J.K. Dennis, T.E. Such, Nickel and Chromium Plating, 2nd. Ed., Butterworths, Cambridge, Inglaterra, 1986. doi:10.1016/B978-0-408-01124-2.50005-X.
- [29] M.A.M. Ibrahim, Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath, J. Appl. Electrochem. 36 (2005) 295–301. doi:10.1007/s10800-005-9077-8.
- [30] O. Monteiro, F.J.; Oliveira, F; Reis, R; Paiva, The morphology and optical characteristics of black solar selective coatings., Plat. Surf. Finish. (1992) 45–50.
- [31] M. Koltun, G. Gukhman, A. Gavrilina, Stable selective coating “black nickel” for solar collector surfaces, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 33 (1994) 41–44. doi:10.1016/0927-0248(94)90287-9.

- [32] E. Wäckelgård, Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chloride aqueous solution, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 56 (1998) 35–44. doi:10.1016/S0927-0248(98)00113-5.
- [33] M. Lira-Cantú, A. Morales Sabio, A. Brustenga, P. Gómez-Romero, Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 87 (2005) 685–694. doi:10.1016/j.solmat.2004.07.045.
- [34] Silicon Valley Project Center 2003, Executive Summary: Black Nickel Coating, Worcester, Massachusetts, 2003.
- [35] F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macías, M.A. Estrella-Gutiérrez, A.C. Cahue-López, O. Arés, R. de Coss, J.J. Alvarado-Gil, G. Oskam, Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5553–5561. doi:10.1007/s10854-014-2195-5.
- [36] A.A. El-Shafei, Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 89–95. doi:10.1016/S0022-0728(99)00235-1.
- [37] S.S. Djokic, P.L. Cavalloti, *Modern Aspects of Electrochemistry* 48, Springer, Nueva York, 2010. doi:10.1007/978-1-4419-5589-0.
- [38] J. Hajdu, Electroless Nickel Plating, *Electroless Plat.* (1990) 193–206. doi:10.1361/asmhba0001264.
- [39] C.Q. Cui, J.Y. Lee, Nickel Deposition Chloride Solutions From Unbuffered Neutral, *Electrochim. Acta.* 40 (1995).
- [40] Y. Ren, W.K. Chim, L. Guo, H. Tanoto, J. Pan, S.Y. Chiam, The coloration and degradation mechanisms of electrochromic nickel oxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 116 (2013) 83–88. doi:10.1016/j.solmat.2013.03.042.
- [41] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode - I. Über das Nickel(II)-Hydroxidhydrat\*, *Electrochim. Acta.* 11 (1966) 1079–1087.
- [42] M. Wu, Y. Huang, C. Yang, J. Jow, Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 4153–4159. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.06.001.

- [43] J. Ji, W.C. Cooper, Nickel speciation in aqueous chloride solutions, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1549–1560. doi:10.1016/0013-4686(95)00407-6.
- [44] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 667–673. doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.146.
- [45] R. Oriňáková, M. Strečková, L. Trnková, R. Rozik, M. Gálová, Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 152–159. doi:10.1016/j.jelechem.2006.05.031.
- [46] J.M. Li, C. Cai, L.X. Song, J.F. Li, Z. Zhang, M.Z. Xue, Y.G. Liu, Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 23 (2013) 2300–2306. doi:10.1016/S1003-6326(13)62732-6.
- [47] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir, Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition, *Polyhedron.* 27 (2008) 3514–3518. doi:10.1016/j.poly.2008.08.020.
- [48] T. Boström, E. Wäckelgård, G. Westin, Solution-chemical derived nickel-alumina coatings for thermal solar absorbers, *Sol. Energy.* 74 (2003) 497–503. doi:10.1016/S0038-092X(03)00199-3.
- [49] A.R. Shashikala, A.K. Sharma, D.R. Bhandari, Solar selective black nickel–cobalt coatings on aluminum alloys., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91 (2007) 629–635. doi:10.1016/j.solmat.2006.12.001.
- [50] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324–332. doi:10.1002/sia.3026.
- [51] A.F. Carley, P.R. Chalker, M.W. Roberts, Defects in oxide overlayers at nickel single-crystals surfaces, *Proc. R. Soc. London.* 399 (1985) 167–179.
- [52] H. Li, W. Hao, J. Hu, H. Wu, A photoelectrochemical sensor based on nickel hydroxyl-oxide modified n-silicon electrode for hydrogen peroxide detection in an alkaline solution, *Biosens. Bioelectron.* 47 (2013) 225–230. doi:10.1016/j.bios.2013.03.028.
- [53] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771–1779. doi:10.1016/j.susc.2006.01.041.

- [54] B. Sasi, K.G. Gopchandran, Nanostructured mesoporous nickel oxide thin films, *Nanotechnology*. 18 (2007). doi:10.1088/0957-4484/18/11/115613.
- [55] G. Wackelgard, Ewa; Hultmark, Industrially sputtered solar absorber surface, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 54 (1998) 165–170. doi:DOI: 10.1016/S0927-0248(98)00067-1.
- [56] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, P.E.S. J.F. Moulder, W.F. Stickle, J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, K.D.B. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy, 2nd. Ed., Perkin Elmer Corporation, United States of America, 1992. <https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&q=xps+moulder&btnG=&lr=#2>.
- [57] B. Elsener, M. Crobu, M.A. Scorciapino, A. Rossi, Electroless deposited Ni–P alloys: corrosion resistance mechanism, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1053–1060. doi:10.1007/s10800-008-9573-8.
- [58] F. Xing, B. Zhao, W. Shi, Study on tunable fabrication of the ultra-black Ni–P film and its blacking mechanism, *Electrochim. Acta*. 100 (2013) 157–163. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.145>.
- [59] D. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principios de análisis instrumental, 6a. Ed., Learning, Cengage, México, D.F., 2008.
- [60] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *J. Phys. Conf. Ser.* 93 (2007) 12039. doi:10.1088/1742-6596/93/1/012039.
- [61] R.E. Dietz, G.I. Parisot, a. E. Meixner, Infrared absorption and Raman scattering by two-magnon processes in NiO, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 1484. doi:10.1063/1.1660309.
- [62] R. Dietz, W. Brinkman, A. Meixner, H. Guggenheim, Raman scattering by four magnons in NiO and KNiF<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 814–817. doi:10.1103/PhysRevLett.27.814.
- [63] S. Sarkar, S. Pande, S. Jana, A.K. Sinha, M. Pradhan, M. Basu, S. Saha, S.M. Yusuf, T. Pal, Room temperature ferromagnetic ni nanocrystals: An efficient transition metal platform for manifestation of surface-enhanced raman scattering, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 6022–6032. doi:10.1021/jp8108732.
- [64] R. KostECKI, F. McLarnon, Electrochemical and in situ Raman spectroscopic characterization of nickel hydroxide electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 485–493. doi:10.1149/1.1837437.
- [65] B. Vitt, Characterization of a solar selective black cobalt coating, *Sol. Energy Mater.* 13 (1986) 323–350. doi:10.1016/0165-1633(86)90082-1.
- [66] B. Vitt, Properties of black cobalt coatings, *Sol. Energy Mater.* 19 (1989) 131–139.

- [67] L. Cindrella, C.E. Sooriamoorthy, S. John, Black cobalt—cadmium alloy solar selective coating, *Sol. Energy Mater.* 22 (1991) 249–258. doi:10.1016/0165-1633(91)90023-E.
- [68] S.R. Rajagopalan, K.S. Indira, K.S.G. Doss, An explanation for the black colour of “black nickel,” *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 465–472. doi:10.1016/0022-0728(65)80047-X.
- [69] K. V. Rao, A. Smakula, Dielectric properties of cobalt oxide, nickel oxide, and their mixed crystals, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2031–2038. doi:10.1063/1.1714397.
- [70] E. Ienei, A.C. Milea, A. Duta, Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optical properties of porous alumina films, *Energy Procedia.* 48 (2014) 97–104. doi:10.1016/j.egypro.2014.02.012.
- [71] R.B. Pettit, R.R. Sowell, Solar absorptance and emittance properties of several solar coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 596 (2008) 596–602. doi:10.1116/1.569041.

## Capítulo 5

# ELECTRODEPÓSITO DE ESTRUCTURAS METAL – ORGÁNICAS PARA APLICACIONES EN ELECTRÓNICA

### 5.1. ESTRUCTURAS METAL – ORGÁNICAS (MOFs).

Las **estructuras metal – orgánicas**, mejor conocidas como **MOFs** (por sus siglas en inglés: *Metal – organic frameworks*) han cobrado gran importancia en años recientes debido a su gran variedad de aplicaciones. Los MOFs son una nueva familia de materiales cristalinos porosos caracterizados por la combinación de un ion metálico, que funciona como un ácido de Lewis, el cual está unido con un ligante orgánico que actúa como base de Lewis, o bien, con moléculas de solventes polares mediante enlaces de coordinación para formar estructuras mono-, bi- o tridimensionales muy abiertas, con sistemas de poros ordenados, y que dan lugar a materiales muy ligeros y de superficie específica y porosidad muy elevadas [1,2].

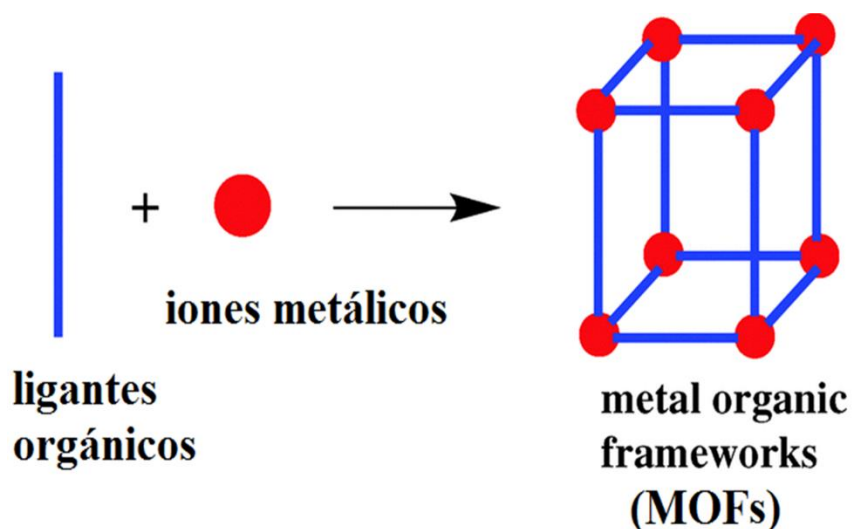
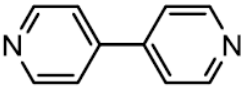
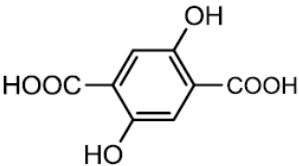
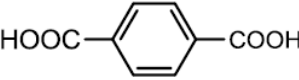
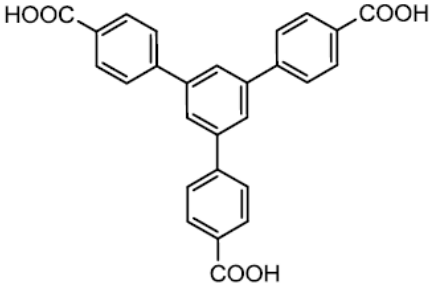
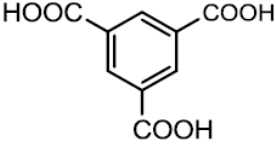
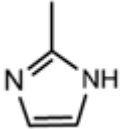


Figura 5.1. Esquema simplificado de la estructura de un MOF.

La naturaleza de los centros metálicos presentes en los MOFs es muy diversa, siendo los MOFs más abundantes aquellos constituidos por metales de transición [3–6], aunque también podemos encontrar MOFs formados por metales alcalinos [7,8], alcalinotérreos [9,10] y por metales de transición interna [11], lo que da origen a un gran número de materiales diferentes con topologías, estructuras y

propiedades diferentes. Otro factor que contribuye a esta diversidad es la gran cantidad de ligantes orgánicos distintos que se pueden utilizar para unir mediante enlaces covalentes a los centros metálicos [1,6]. En la Tabla 5.1 se presentan algunos de los ligantes más utilizados para la síntesis de estructuras metal – orgánicas.

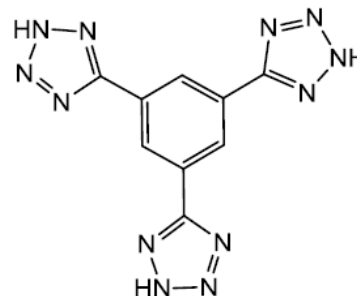
**Tabla 5.1. Ligantes orgánicos más frecuentes en la síntesis de MOF's**

Nombre	Abreviatura	Estructura
<b>4,4'-Bipiridina</b>	4,4'-bpy	
<b>Ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico</b>	H <sub>2</sub> -dhbdc	
<b>Ácido tereftálico</b>	H <sub>2</sub> bdc	
<b>1,3,5-tris-(4-carboxifenil)benceno</b>	H <sub>3</sub> btb	
<b>Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico</b>	H <sub>3</sub> btc	
<b>2-metilimidazol</b>	HMIm	

---

**1,3,5-tris-(2H-tetrazol-5-il)benzeno**

H<sub>3</sub>btt

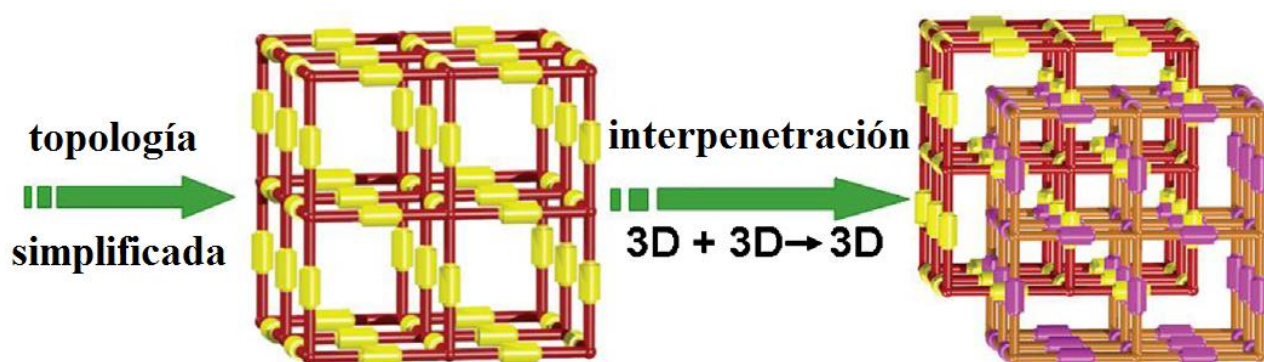


Entre los centros metálicos más comunes se encuentran el  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ . La estructura de cada metal cuando forma la red está determinada por la coordinación del metal, por ejemplo, el cobre y el níquel se estructuran como cuadrados planos, mientras que el zinc será tetraédrico; los dos restantes se coordinan octaédricamente [2]. Los centros metálicos presentes en algunos MOFs pueden estar coordinados a una o más moléculas de disolvente entre los que sobresalen la dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF) y el agua. Estas moléculas se pueden eliminar mediante un tratamiento térmico adecuado que, en ocasiones, tiene que ir precedido del intercambio de la molécula de disolvente por otra que se pueda evacuar más fácilmente. La eliminación de las moléculas de disolvente coordinadas al metal, siempre que no vaya acompañada de la alteración de la estructura del MOF, lleva a la obtención de redes cristalinas con centros metálicos insaturados [1]. Estos cationes pueden actuar como centros polarizantes y, de esta manera, favorecer la adsorción en el espacio interno del MOF, de moléculas en fase gaseosa como el metano [12], el dióxido de carbono [13] y el hidrógeno [3,10], lo que resulta de gran interés para algunas aplicaciones prácticas como, por ejemplo, la separación y almacenamiento de gases. Por otra parte, existe en algunos casos la posibilidad de, una vez sintetizado el sólido, llevar a cabo la funcionalización química tanto de los ligantes orgánicos como de los centros metálicos insaturados que forman parte de la estructura del material mediante un procedimiento post-sintético [14,15]. Este tipo de modificación permite introducir en la red de estos sólidos una gran variedad de grupos funcionales, como, por ejemplo, grupos carboxílicos, aminas, grupos quirales, centros metálicos, etc. [15] y obtener así materiales con diferentes propiedades, y potencial aplicación en campos muy variados.

La mayor parte de los MOFs presentan un sistema de canales cuyo diámetro varía entre los 0.5 y los 3.5 nm, aunque recientemente se ha publicado la síntesis de MOFs con tamaño de poro de hasta 10 nm, lo que puede resultar de gran interés al permitir la inclusión en el sistema poroso de moléculas



de gran tamaño ampliando así el campo de aplicación de este tipo de materiales [16]. El diámetro de los canales depende en gran medida de la naturaleza y longitud de las moléculas de ligante utilizadas, así como de la química de coordinación de los centros metálicos presentes, lo que permite modular el tamaño de poro mediante una adecuada selección del ligante y de los centros metálicos [1]. Algunos ligantes permiten además la obtención de estructuras interpenetradas en las que dos o más MOFs se encuentran físicamente entrecruzadas dividiendo los poros más grandes en varios más pequeños, lo que supone otra manera de variar el tamaño de poro y puede resultar de interés para algunas aplicaciones prácticas [17].



**Figura 5.2. Representación esquemática de la estructura básica de un MOF no interpenetrada; y b) una red interpenetrada (Adaptada de la referencia[17]).**

Los MOFs también se caracterizan por presentar una superficie específica muy elevada; los valores más comunes se encuentran en el intervalo de 1500 a 4000 m<sup>2</sup>/g, aunque algunos MOFs presentan una superficie específica superior a los 7000 m<sup>2</sup>/g y moderada estabilidad térmica [3].

En cuanto a sus aplicaciones, su elevada superficie específica, junto con su tamaño de poro, estructura y composición química variables hacen de los MOFs materiales muy versátiles, con potencial aplicación en campos muy diferentes. La mayoría de los estudios actuales se centran en la utilización de MOFs para la separación y almacenamiento de gases y en catálisis. En los últimos años, se ha propuesto también el uso de MOFs para intercambio iónico, separación molecular, sensores químicos, polimerización, almacenamiento y liberación de fármacos, y en celdas de combustible [18].

## 5.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MOFs.

### 5.2.1. Características generales de la síntesis de MOFs.

El diseño de la estructura o red de un MOF puede llevarse a cabo a partir de bloques de construcción moleculares, los cuales deben de estar bien definidos y ser rígidos, manteniéndose así la integridad de la estructura a lo largo de todo el proceso de síntesis [19,20]. La síntesis por la cual se puede formar dicha red a partir de bloques de construcción se llama **síntesis reticular** y se describe como el proceso de ensamblaje de unidades de bloques moleculares rígidos, los cuales han sido previamente diseñados, en estructuras predeterminadas y ordenadas, que se mantienen unidas por fuertes enlaces [19]. Las unidades de bloques de moléculas reciben el nombre de unidades de construcción secundarias (*secondary building unit*, SBU, por sus siglas en inglés), las cuales se entienden como entidades estructurales y fueron adoptadas de las estructuras zeolíticas. Las SBU's son simples figuras geométricas que representan los clústers inorgánicos o las esferas de coordinación que están enlazadas por los ligantes orgánicos para formar la estructura del material. Algunos ejemplos de las SBU's, tanto inorgánicas como orgánicas, se muestran en la Figura 5.3.

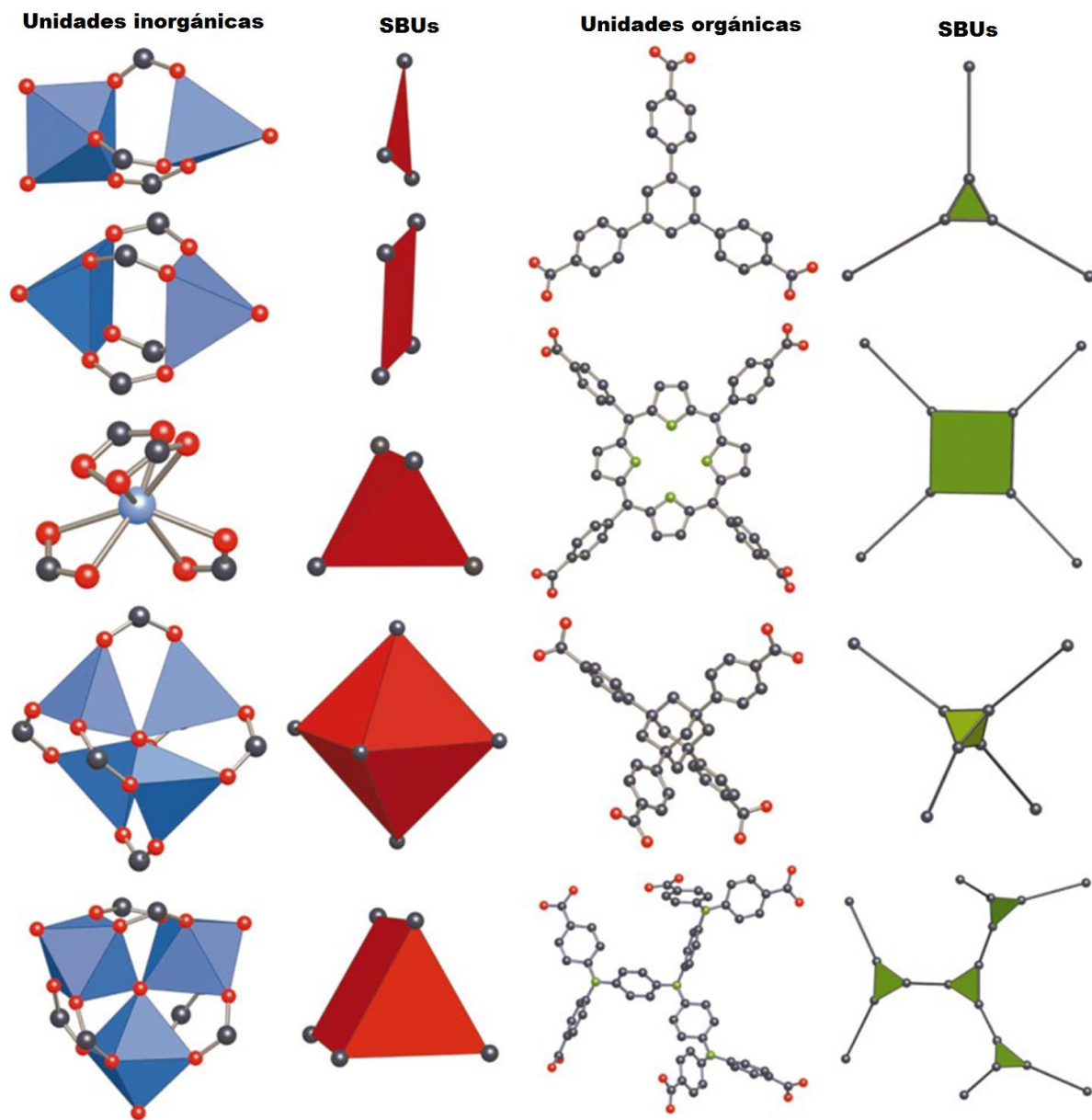
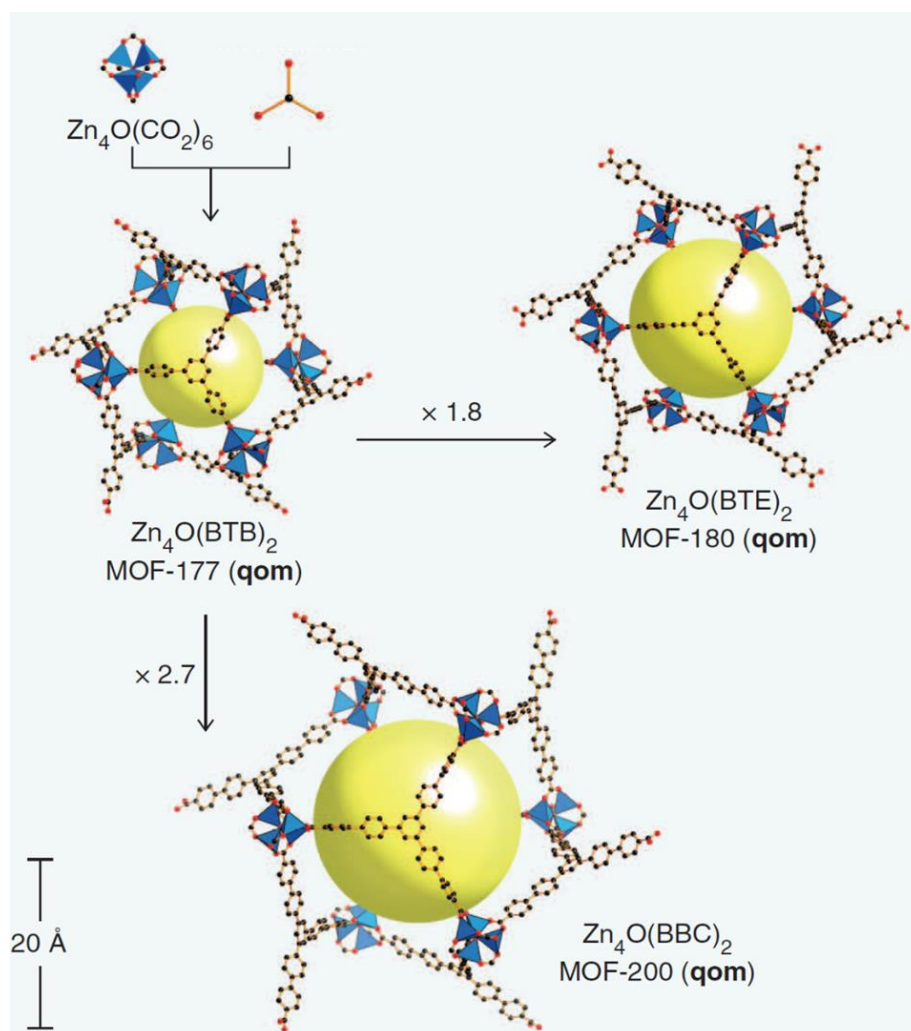


Figura 5.3. Algunas unidades inorgánicas y orgánicas junto con sus SBU's empleadas para formar MOFs con ligantes carboxílicos. Las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno, las negras a átomos de carbono y las verdes a átomos de nitrógeno (Adaptada de la referencia [21]).

Una categoría de la síntesis reticular es la **síntesis o expansión isoreticular** [20], la cual consiste en la formación de redes estructurales que utilizan el mismo ion o clúster metálico variando únicamente el ligante orgánico, manteniendo el mismo tipo de estructura pero aumentando el tamaño del poro. Esta variación se llevó a cabo por primera vez en el 2002 por el grupo de investigación de Yaghi y

colaboradores con los *Isorecticular Metal-Organic Frameworks*, IRMOFs, todos ellos con una estructura cúbica [20]. La expansión isorecticular también se ha llevado a cabo para otros MOFs, como por ejemplo el MOF-177 dando como resultado el MOF-180 y el MOF-200, los cuales utilizan ligandos orgánicos triangulares de mayor tamaño y no son interpenetrados a pesar de su alta porosidad [22,23]. Dichos MOFs se muestran en la Figura 5.4.



**Figura 5.4. Ejemplo de expansión isorecticular (Adaptada de la referencia [23]).**

La síntesis de los MOFs no sólo requiere la selección y/o preparación de los módulos deseados, sino que también del ensamblaje entre sí de los distintos componentes para obtener una estructura final bien definida, además de conocer las condiciones que eviten la descomposición del ligante orgánico.

Es por ello que existen varios factores del proceso de síntesis que son muy importantes para la producción correcta de los MOFs, los cuales son:

- a) Las características del ligante orgánico, como por ejemplo, su longitud o volumen, así como los ángulos de enlace o su quiralidad.
- b) La disponibilidad del ion metálico para adoptar la geometría deseada o su influencia en la estructura final del MOF.
- c) Las condiciones de la reacción, como por ejemplo, la temperatura, la cual influye fuertemente en la coordinación del ion metálico o la dimensionalidad de las SBUs, las concentraciones de los reactivos, la elección del disolvente o las cinéticas de cristalización, las cuales deben ser adecuadas para que tanto la nucleación como el crecimiento de la fase deseada se produzcan correctamente, entre otras [24].

Para muchas de las reacciones de síntesis de los MOFs se añaden aminas con el fin de favorecer la reacción pero sin que participen en su formulación final, provocando la desprotonación del ligante orgánico, previo paso a la formación del enlace de coordinación con el ion metálico. A nivel práctico, la síntesis de los MOFs es simple, barata y de un alto rendimiento. Debido a la gran variedad de MOFs, en la actualidad no se encuentra un tipo de síntesis que sea universal para todos. Sin embargo, el método de síntesis más utilizado es la síntesis solvotermal [24].

### **5.2.2. Métodos hidrotermales y solvotermiales.**

Estos tipos de síntesis son los que se pueden considerar como los métodos más tradicionales y eficaces para la obtención de MOFs. Estos métodos consisten en disolver el ligante orgánico junto con una sal metálica en agua (hidrotermal) o en otro disolvente orgánico o mezcla de ellos (solvotermal) sometidos a un tratamiento térmico a baja temperatura, entre 353 y 533 K en un recipiente cerrado, como un vial o una autoclave. Los disolventes orgánicos más empleados son la N,N'-dimetilformamida (DMF) y la N,N'-diethylformamida (DEF). En general, las condiciones de reacción a alta temperatura eliminan las restricciones de solubilidad de los reactivos. El principal inconveniente de los métodos termiales es su lentitud, puede durar horas o semanas. Además, cabe mencionar que las condiciones de este método de síntesis no son adecuadas para materiales de partida que son térmicamente sensibles [24–26].

### 5.2.3. Métodos asistidos por microondas.

El calentamiento por microondas se ha utilizado ampliamente como una opción para aumentar la velocidad de las reacciones, lo cual se cree que es debido a las altas temperaturas que se pueden alcanzar en un periodo de tiempo muy corto entre las ondas de microondas y el disolvente adsorbido, lo que proporciona una reducción considerable en el tiempo de cristalización, en comparación con la síntesis solvotermal. Además es posible controlar tanto el tamaño como la estructura de los MOFs, y permite trabajar en un gran intervalo de temperaturas [25]. Los primeros MOFs que se sintetizaron mediante este método, con una reducción notable del tiempo de reacción, fueron el IRMOF-1, el IRMOF-2 y el IRMOF-3. Para otros MOFs, como por ejemplo Cu-BTC, variando tanto su temperatura como sus tiempos de reacción, se obtuvo un material con una mayor área superficial que la obtenida mediante el proceso solvotermal.

### 5.2.3. Métodos sonoquímicos.

Este método de síntesis es relativamente nuevo, pero se presenta como una buena opción puesto que, al igual que el método por microondas, es posible reducir el tiempo de reacción empleado en el método solvotermal [27]. Además es un método que produce pequeños cristales de los MOFs y reduce también la temperatura de reacción en comparación con el método solvotermal, aunque todavía necesita optimizarse [27]. La velocidad de la aceleración de la irradiación sonoquímica deriva de la formación y colapso de las burbujas en la disolución, denominada *cavitación acústica*, la cual produce altas temperaturas locales, superiores a 5000 K, y también altas presiones, lo que genera como resultado que tanto la velocidad de calefacción como de refrigeración sean extremadamente rápidas [28]. El MOF-5 se sintetizó utilizando este método, empleando para ello 1-metil-2-pirrolidinona, obteniendo como resultado, unos cristales en torno a 5 - 25  $\mu\text{m}$  en tan sólo 30 minutos, con unas propiedades similares a las obtenidas a través del método solvotermal o el método de microondas [29].

#### **5.2.4. Métodos mecanoquímicos libres de disolvente.**

Aunque los métodos de síntesis por microondas y sonoquímicos disminuyen los tiempos de síntesis en comparación con el método solvotermal, tienen el inconveniente que se necesita utilizar un disolvente. El método mecanoquímico de síntesis libre de disolvente es el método más novedoso de los planteados anteriormente, y consiste en la molienda de los reactivos en estado sólido con ayuda de un molino de bolas [30]. El primer MOF que se sintetizó utilizando este método fue en 2006 [Pichon et al., 2006], donde el mismo grupo de investigación, con el objetivo de obtener más MOFs por este procedimiento, realizó un estudio con 5 ligantes orgánicos y 12 sales metálicas de cobre, hierro y zinc. De las sesenta posibles combinaciones, cuarenta de ellas resultaron materiales cristalinos, incluyendo el HKUST-1 [31].

### **5.3. APLICACIONES DE LOS MOFs.**

Durante los primeros años el desarrollo de los MOFs, la investigación en este campo se centró en la síntesis y exploración de nuevas estructuras y topologías y se ha abierto una gran variedad de posibilidades para su aplicación debido a sus excepcionales y peculiares propiedades. Algunas de dichas aplicaciones son: el almacenamiento de energía, adsorción y separación de gases e hidrocarburos, catálisis heterogénea, sensores químicos, magnetismo, liberación controlada de medicamentos, luminiscencia, entre otros [18].

#### **5.3.1. Almacenamiento y separación de gases.**

Estas dos aplicaciones se pueden considerar las aplicaciones clásicas de los MOFs, ya que fueron las primeras en ser estudiadas, centrándose principalmente en la adsorción de hidrógeno y metano y la captura de dióxido de carbono. Debido a la naturaleza de la estructura de los MOFs, las cuales podrían asemejarse a un andamio, no muestran apenas espacios vacíos o de difícil acceso, por lo que se consideran como buenos candidatos para el almacenamiento de gases, siendo mejores que las zeolitas o el carbón activado [32]. El primer MOF que se estudió para conocer la isoterma de adsorción así como su porosidad fue el MOF-2 en 1998 [33]. Se ha comprobado que la separación de gases depende del tamaño de los poros presentes en la red estructural del MOF y de la afinidad del adsorbente por

el gas específico [23]. La adsorción selectiva para los MOFs rígidos puede ocurrir como resultado del tamizado molecular y/o de la adsorción preferencial basado en la diferencia de fortalezas de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente [34]. Mientras que para los MOFs flexibles, la adsorción se produce debido a la flexibilidad y el efecto de respiración de la estructura porosa [34].

### **5.3.2. Catálisis heterogénea.**

Los MOFs ofrecen muchas oportunidades en el campo de la catálisis heterogénea, siendo junto a la adsorción y separación de gases las primeras aplicaciones propuestas y probadas para los MOFs [35]. Sus principales ventajas, en comparación a otros materiales como las zeolitas o las sílices mesoporosas modificadas, se encuentran en la incorporación directa de los centros metálicos catalíticos y la posibilidad de modificar de forma sencilla el entorno de los centros catalíticos mediante la funcionalización de los ligantes orgánicos así como el tamaño del poro, permitiendo ajustar la selectividad de algún reactivo y/o producto de manera más eficaz [27]. Por lo que, aunque en la mayoría de los MOFs la reacción se basa en el ion metálico, el ligante orgánico también puede jugar un papel relevante [27]. Aunque la baja estabilidad térmica de los MOFs sigue siendo un inconveniente muy importante para el campo de la catálisis, los MOFs se pueden utilizar como catalizadores donde las condiciones de reacción sean más suaves como las reacciones de alto valor añadido, como por ejemplo, producción de productos de la química fina, moléculas delicadas o enantiómeros [18].

### **5.3.3. Magnetismo.**

Debido a que el magnetismo es otra aplicación potencial de los MOFs, la construcción de MOFs con topologías fascinantes y el estudio de sus propiedades magnéticas se ha convertido en un tema importante. La investigación se centra en las formas de mejorar las propiedades de los imanes y en la exploración de nuevas funciones en combinación con otros fenómenos útiles. En ciertos MOF's, los iones metálicos paramagnéticos están enlazados con ligantes orgánicos diamagnéticos que se pueden utilizar de manera eficiente en la transmisión de intercambio magnético. Por lo tanto, las propiedades magnéticas de los MOFs dependen de las propiedades tanto de metal y ligantes, así como la organización estructural de la red resultante. Mayormente, los centros paramagnéticos serán metales



de la primera fila de los metales de transición tales como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, y Cu, sin embargo, ciertos lantánidos también se han utilizado para el mismo propósito. El número cuántico de espín y la anisotropía magnética son parámetros importantes de estos iones metálicos que se asocian a menudo con sus estados de oxidación. El magnetismo también puede ser inducido en algunos MOFs no magnéticos mediante la introducción de moléculas huésped.

#### **5.3.4. Sensores.**

Las aplicaciones industriales de los MOF's pueden extenderse al campo de la química analítica, específicamente en el diseño de sensores de moléculas pequeñas, solventes y explosivos. Hoy en día son posibles varios mecanismos de transducción, incluyendo luminiscencia, cambios en las propiedades ópticas, el uso de las microbalanzas de cristal de cuarzo, el uso de *microcantilevers*, y cambios en las propiedades eléctricas. Este último mecanismo de transducción no es posible actualmente porque requeriría MOFs que no son aislantes y, hasta la fecha, casi todos los MOFs son aislantes [36,37]. En los casos más generales, el mecanismo de detección de los diferentes materiales se basa principalmente en la adsorción física o absorción de moléculas de la atmósfera circundante provocando un cambio en las propiedades eléctricas (impedancia o resistencia y capacitancia) del material de detección [38].

#### **5.3.5. Liberación controlada de medicamentos.**

Los requerimientos necesarios para que un material pueda ser considerado como un nuevo portador de medicamentos son: (a) que no sea tóxico y sea biocompatible; (b) alta capacidad de carga del medicamento; (c) entrega eficiente y liberación controlada del medicamento sin estallar o romperse al momento de la liberación; (d) control en la degradación del material e ingeniería de superficies [39]. La alta porosidad de los MOFs se puede utilizar para liberación controlada de medicamentos. Por ejemplo, los MOF's MIL – 100 y MIL – 101 fueron estudiados por Horcajada y colaboradores [39] para la liberación del antiinflamatorio Ibuprofeno. El intento se logró colocando una carga de 0.35 g de Ibuprofeno por gramo de MIL – 100 y 1.4 g de Ibuprofeno por gramo de MIL – 101. Ambos MOF's se mantuvieron estables con el medicamento y la liberación del medicamento huésped se

logró en aproximadamente 3 días con el MOF MIL – 100 y 6 días para el MOF MIL – 101 dentro de una solución que simula el fluido corporal.

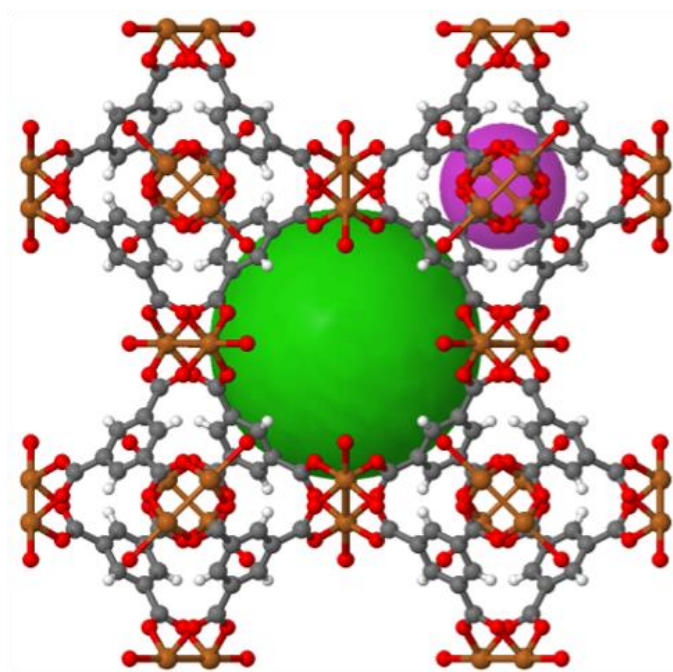
#### **5.4. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE MOFs.**

Como se ha mencionado en el capítulo 4, los métodos electroquímicos de síntesis presentan varias ventajas sobre otros, tales como, tiempos de síntesis más cortos y condiciones de síntesis más suaves. También proporcionan la posibilidad de influir directamente en la reacción en tiempo real, ofreciendo un mayor control y la capacidad de realizar la síntesis de una manera continua. Además, la naturaleza localizada de los métodos electroquímicos permite la formación de películas delgadas dirigidas sin la necesidad de hacer un pretratamiento a la superficie como suele suceder. Las temperaturas suaves utilizadas durante la síntesis también reducen los efectos de ruptura de la película térmicamente inducida, que es a menudo un problema con los métodos hidrotérmicos [40]. Aunque se han desarrollado varios métodos para la síntesis de los MOFs, la síntesis electroquímica se considera como un tema muy novedoso. La mayoría de las aplicaciones actuales de MOFs se basan en el uso de materiales sólidos a granel preparados por uno de los otros métodos convencionales. Sin embargo, la expansión en el uso de MOFs, ya sea en otras aplicaciones tales como membranas y sensores, o su integración con dispositivos electrónicos, requiere que las películas delgadas de estos materiales se puedan preparar sobre un sustrato sólido [40].

La síntesis electroquímica de MOFs fue reportada por primera vez en 2005 por Mueller y colaboradores en BASF [41]. Su principal objetivo fue la exclusión de aniones, tales como nitratos, percloratos, o cloruros, durante la síntesis, que son motivo de preocupación para los procesos de producción a gran escala. En lugar de utilizar sales metálicas, los iones metálicos se introducen continuamente a través de una disolución anódica al medio de reacción, la cual contiene las moléculas de ligante orgánico disueltos y una sal conductora. El depósito de metal sobre el cátodo se evita mediante el uso de disolventes próticos, sin embargo, durante el proceso se forma H<sub>2</sub> gaseoso. Otra opción es el uso de compuestos tales como acrilonitrilo, acrílico, o ésteres del ácido maleico, los cuales se reducen preferentemente. Otras ventajas de la síntesis electroquímica para procesos industriales son la posibilidad de llevar a cabo un proceso continuo y la posibilidad de obtener un

contenido de sólidos mayor en comparación con las reacciones realizadas mediante los métodos convencionales realizados por lotes [24].

El primer ejemplo de síntesis electroquímica de MOFs fue el **HKUST – 1**, el cual fue reportado por Mueller y colaboradores en BASF [41]. El MOF HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) es un material formado por nodos de cobre con ligantes de ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico entre ellos. Las esferas representan los tamaños de poro dentro de la red que se pueden utilizar para el almacenamiento de gases.

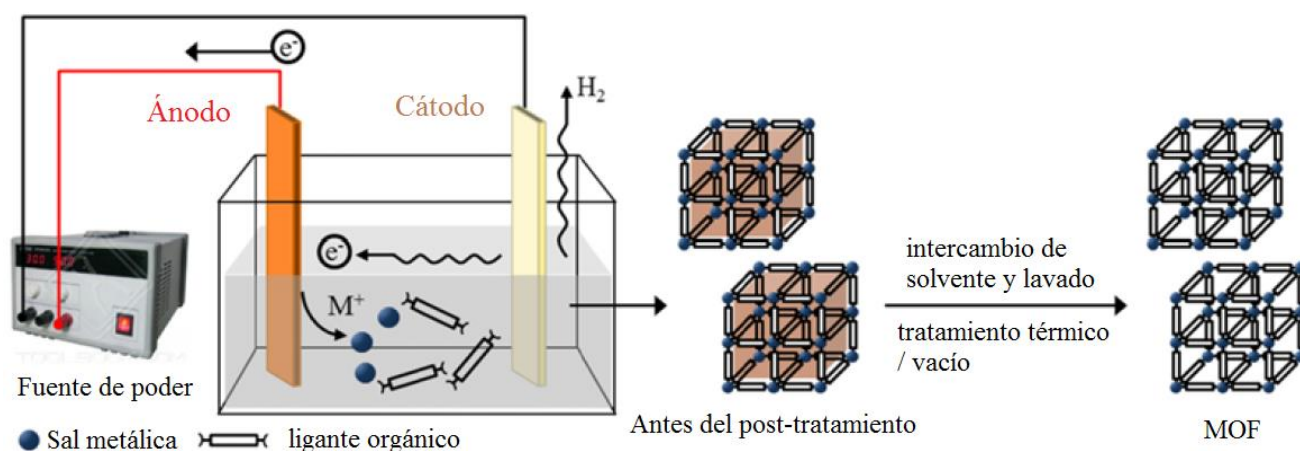


**Figura 5.5. Esquema del MOF HKUST-1.**

Desde entonces, este método de síntesis se ha aplicado ampliamente en la química de los MOFs, incluyendo la síntesis de MOFs basados en Zn, Cu, y Al, los cuales han sido utilizados en la detección y dispositivos electroquímicos [42]. Aunque se ha demostrado que la síntesis electroquímica es buena alternativa para la generación de capas de MOFs, una limitación del electrodeposición anódica, el cual consiste en la generación anódica de los iones metálicos requeridos para la formación del MOF dentro de una solución que contiene ligantes orgánicos, es que solo se pueden sintetizar MOFs del mismo elemento del sustrato [42]. Debido a que el ánodo proporciona los iones metálicos para la formación del MOF y necesariamente se corroe (se oxida) durante este proceso, los métodos anódicos ofrecen

opciones limitadas en cuanto a la superficie de los electrodos; hasta ahora solo se han reportado MOF de una sola fase, y pueden no ser los más adecuados para la formación películas de más complejas. Para hacer frente a estos retos, recientemente se ha reportado que los electrodos se pueden utilizar como espectadores químicamente inertes y sólo como fuentes de electrones cuando se emplea en el electrodeposición catódica de MOFs [43].

Recientemente, los MOFs HKUST-1, ZIF-8, Al-MIL-100, Al-MIL-53, y Al-MIL-53-NH<sub>2</sub> fueron sintetizados mediante la técnica de disolución anódica en una celda electroquímica [18,44]. En este trabajo se estudiaron diversos parámetros de síntesis como solvente, electrolito, relación entre el voltaje y la densidad de corriente, la temperatura en relación con el rendimiento de la síntesis y las propiedades texturales de los MOFs obtenidos. Todos estos MOFs fueron caracterizados mediante diversas técnicas como difracción de rayos X, adsorción de gas, microscopía de fuerza atómica, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia difusa y microscopía electrónica de barrido [44].



**Figura 5.6. Síntesis electroquímica de MOFs (Adaptada de la referencia [18]).**

Como se ha mencionado, la investigación en la síntesis electroquímica de MOFs es bastante reciente y se encuentra en expansión. Los MOFs han sido utilizados satisfactoriamente en diversas aplicaciones electroquímicas, tales como electrodos para baterías recargables, electrocatalizadores, electrodos para supercapacitores, electrolitos para baterías y celdas de combustible e inhibidores de corrosión [45].

## 5.5. ESTRUCTURAS METAL – ORGÁNICAS BASADAS EN ZIRCONIO: EL MOF UiO-66

### 5.5.1. El MOF UiO-66.

La estabilidad de los MOFs se determina en gran medida por la estructura del ligante inorgánico y por la naturaleza de los enlaces químicos que forma con el ligante orgánico. Hasta la fecha, la mayoría de los MOFs han mostrado una estabilidad térmica, química y mecánica muy débil, lo que ha limitado su uso en aplicaciones industriales a gran escala. Recientemente, las **estructuras metal – orgánicas a base de Zirconio (Zr–MOFs)** han atraído una gran atención debido a sus excepcionales estabilidades comparadas con la de otros MOFs. Estos materiales son muy estables hasta 500°C en atmósfera de aire y también son estables en la mayoría de los solventes. De acuerdo a cálculos reportados en la literatura, los Zr – MOFs también poseen una excelente estabilidad mecánica, en particular, una alta resistencia a la ruptura en comparación con otros MOFs. Todos estos atributos hacen de los Zr – MOFs unos muy buenos candidatos para aplicaciones prácticas a gran escala [46]. Desarrollado por el Prof. Karl Petter Lillerud del Departamento de Química de la Universidad de Oslo [47], el **UiO-66** es el prototipo de esta subfamilia de MOFs basados en zirconio. Tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.7.

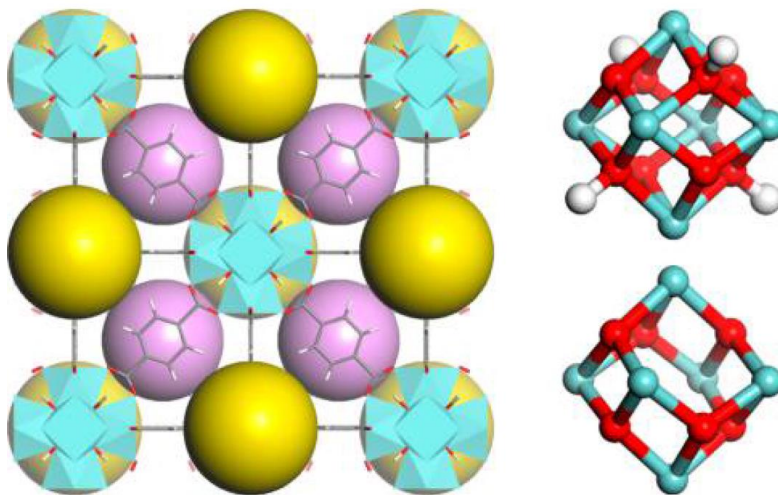
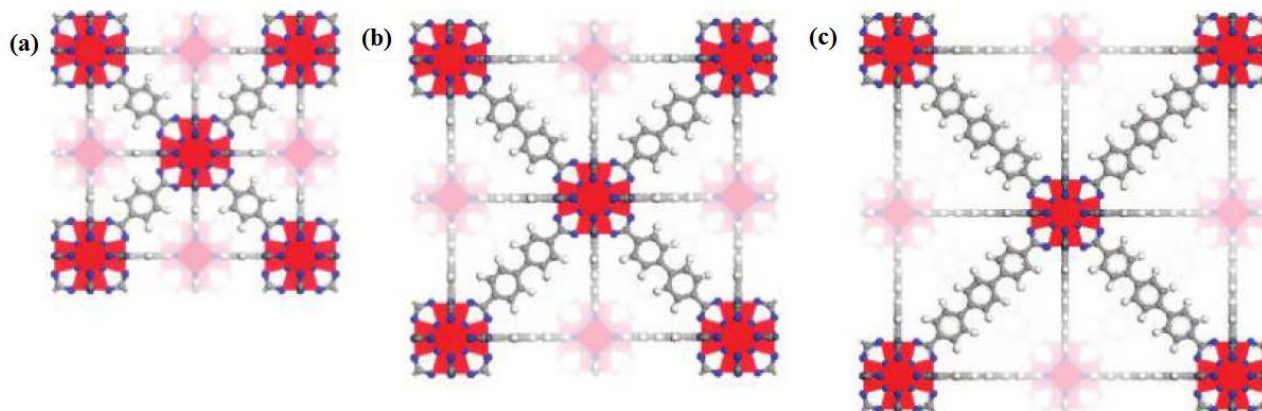


Figura 5.7. Estructura cristalina del UiO-66 (en su forma hidroxilada), que consta de centros metálicos Zr-O conectados por ligantes de ácido tereftálico (Benzen-dicarboxylic-acid-BDC, por sus siglas en inglés) (Adaptada de la referencia [46]).

Cada centro metálico de zirconio está conectado a 12 moléculas del ligante orgánico dicarboxilato-1,4-benceno (**Benzen-dicarboxylic-acid-BDC**, por sus siglas en inglés) para formar la estructura en 3D. Se cree que este alto grado de conexión dentro de la red puede ser la razón principal de sus altas estabildades. Aunque un cristal perfecto de UiO-66 tiene una red estructural conectada en 12 puntos, recientemente se encontró que el material real puede contener defectos debido a la falta de ligantes en ciertas zonas, lo cual fue evidenciado mediante un análisis termogravimétrico [48].

El bloque inorgánico del UiO-66 consiste en un núcleo interior de  $Zr_6O_4(OH)_4$  en el que las caras triangulares del octaedro de  $Zr_6$  son encapsulados alternadamente por grupos  $\mu_3-O$  and  $\mu_3-OH$ . Todos los bordes del poliedro están unidos (“puenteados”) por carboxilatos ( $-CO_2$ ) procedentes de los ácidos dicarboxílicos, formando un clúster de  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ . Cada átomo de zirconio es octa-coordinado formando una esfera de coordinación antiprismática cuadrada que consta de ocho átomos de oxígeno. Una cara cuadrada está formada por átomos de oxígeno suministrados por carboxilatos mientras que la segunda cara cuadrada está formada por átomos de oxígeno procedentes del  $\mu_3-O$  y grupos  $\mu_3-OH$ . Los materiales cristalizan como cristales cúbicos intercrecidos (1-2 micras), los cuales son demasiado pequeños para la determinación estructural por difracción de cristal único. Por consiguiente, la estructura cristalina se resuelve a partir de datos de rayos X en polvo. Los átomos de hidrógeno no se pueden localizar en la estructura de refinamiento de difracción de rayos X en polvo, pero el balance de carga requiere la presencia de cuatro grupos OH, y la presencia de grupos OH también es evidente a partir de los datos espectroscopia infrarroja. La deshidroxilación de los clústers inicia a 250°C y se completa a los 300°C. Dos de los 4 grupos de  $\mu_3-OH$  abandonan la estructura junto con el hidrógeno de los dos grupos  $\mu_3-OH$  restantes, resultando en un clúster interno de  $Zr_6O_6$  con un átomo de zirconio hepta-coordinado. Este fenómeno es totalmente reversible. A pesar de este cambio, la estructura global de la red permanece prácticamente sin cambios. Esta capacidad de mantener la estructura de la red aún después de la deshidroxilación y el cambio en la esfera de coordinación alrededor del zirconio es la clave para entender la extensión de la estabilidad estructural del valor típico de 350°C observada para otros MOFs con vértices inorgánicos en las esquinas y que contienen grupos hidroxilo [47,49]. El UiO-66 se puede sintetizar a partir de  $ZrCl_4$  and  $H_2BDC$  el cual reacciona con DMF a 120°C por 48 h [18]. Cuando en la familia de los Zr – MOFs el ligante orgánico es 1,4-bencen-dicarboxilato (BDC) se obtiene el **UiO – 66**. Si el BDC se sustituye por 4,4'

bifenil-dicarboxilato (BPDC) se obtiene el **UiO-67** y si se sustituye por terfenil dicarboxilato (TPDC) se obtiene el **UiO-68** [47].



**Figura 5.8. Estructura de los Zr – MOF: (a) UiO-66; (b) UiO-67; (c) UiO-68 (Tomada de la referencia [47]).**

El área superficial de Langmuir de UiO-66 es  $1187 \text{ m}^2/\text{g}$ . El incremento de la longitud de los ligantes es una manera para obtener materiales de alta área superficial. La alta densidad de ligantes en esta estructura es una ventaja, ya que si se extienden los ligantes con dos y tres moléculas de BDC, se aumenta el área de superficie del material a  $3000$  y  $4170 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. El incremento en la longitud de los ligantes no reduce la estabilidad de la estructura [47]. La estructura del MOF UiO-66 es muy resistente a varios solventes como el agua, DMF, benceno y acetona y mantiene su estructura cristalina incluso después de su exposición a altas presiones de hasta  $10,000 \text{ kg}/\text{cm}^2$  [47,49].

### 5.5.2. Métodos de síntesis del UiO-66.

Dadas las excepcionales propiedades del UiO-66, éste MOF y sus derivados (UiO-67 y 68), se han sintetizado mediante diversas rutas de síntesis. Incluso, esta familia de MOFs se han obtenido con ligantes que tienen grupos funcionales tales como aminas, halógenos, hidroxilos o grupos nitro [50]. Hasta el momento, el método de obtención más general del UiO-66 ha sido la síntesis solvotermal. En este caso, el precursor  $\text{ZrCl}_4$  es disuelto junto con el ácido 1,4-bencen-dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) en  $\text{N,N}'$ - dimetilformamida (DMF) y agua a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla obtenida se sella y se coloca en un horno a  $120^\circ\text{C}$  por 24 horas. Durante este tiempo, el proceso de cristalización

del MOF se realiza en condiciones estáticas [48]. El producto obtenido normalmente tiene incorporado algo de solvente, por lo que éste se debe remover con un calentamiento posterior pero a menor temperatura. El tiempo y la temperatura de calentamiento pueden variar, lo que implica que el rendimiento de la reacción de síntesis del UiO-66 puede cambiar [48,51]. También se ha reportado que, la adición de HCl a la mezcla de reacción, éste acelera la formación del UiO-66 sin afectar la pureza y el área superficial [50].

En la mayoría de los casos, las aplicaciones muy especializadas requieren de la incorporación de ciertos grupos funcionales. Kandiah y colaboradores [49] han reportado un análisis sistemático de los efectos que tienen algunos sustituyentes simples unidos al ligante aromático en la estabilidad y en las propiedades del UiO-66 original. Se obtuvo una familia de MOFs isoreticulares, basados en la estructura UiO-66 a partir de tres ligantes diferentes, los cuales son NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, y Br-H<sub>2</sub>BDC. La investigación química y fisicoquímica de estos materiales demuestra que esta clase de MOFs conserva sus altas estabilidades térmica y química, incluso con grupos funcionales presentes en las unidades del ligante.

El empleo de ácidos policarboxílicos aromáticos de diferentes geometrías como moléculas de enlace ha llevado al descubrimiento de varias estructuras derivadas del UiO-66 que contienen los mismos bloques inorgánicos de Zr [47,49]. Recientemente, Reinsch y colaboradores [52] han reportado la síntesis de derivados del UiO-66 que utilizan moléculas de ligante alifáticas, como el ácido adípico (ácido 1,6-hexanodioico, HO<sub>2</sub>C-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub>H) o ácido 3-metil-adípico (mezcla racémica, HO<sub>2</sub>C-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>H) en solución acuosa. Asimismo, Yang y colaboradores [53] han reportado la síntesis de UiO-66 incorporando ligantes de tetracarboxilato de 1,2,4,5-benceno (H<sub>2</sub>BTEC) en solución acuosa. En esta síntesis se enfatiza el cambio en el solvente, agua en lugar de DMF, lo que hace que la síntesis sea menos tóxica, ambientalmente amigable y más fácilmente escalable. De igual manera, Reinsch y colaboradores [54] reportan que la adición de iones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> provenientes de una solución de Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ayuda a la estabilidad de la estructura al mismo tiempo que, el Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, al ser un compuesto no corrosivo y no oxidante hace de ésta síntesis amigable con el medio ambiente.

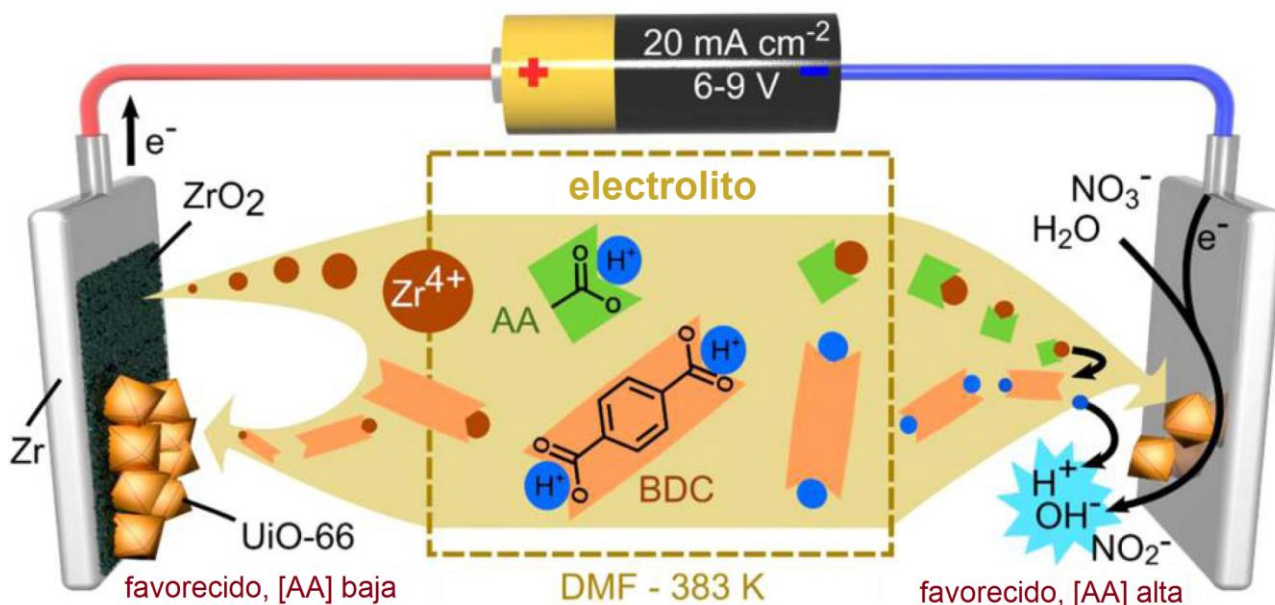
Relacionado con la estabilidad mecánica del MOF UiO-66, se ha encontrado que estos materiales pueden sufrir un colapso en su estructura cuando son sometidos a una molienda fuerte en un molino



de bolas. Este colapso viene acompañado por cambios químicos más allá de la disminución de la cristalinidad y de los tamaños de partícula. Para evitar este colapso, Van de Voorde y colaboradores [55] han reportado que la adición de moduladores, como los ácidos cloroacético y particularmente el trifluoroacético en la síntesis del UiO-66 resultan en un incremento notable de la estabilidad física del material cuando es sometido a la acción del molino de bolas.

Aunque se ha utilizado tradicionalmente para el procesamiento de materiales cerámicos, el **depósito electroforético** (*electrophoretic deposition*) se basa en el uso de un campo eléctrico para depositar partículas coloidales cargadas, sobre una superficie conductora. La ventaja de esta técnica proviene de su versatilidad, como lo destacaron Hod y colaboradores [56] que aplicaron este método para el depósito de MOFs sobre superficies de vidrio conductor de FTO usando  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  como precursor en lugar del  $ZrCl_4$ . Defectos superficiales intrínsecos presentes en los MOFs dan como resultado partículas en solución con una carga superficial neta negativa. Con un potencial aplicado de 90 V, se obtuvo una cobertura completa de la superficie FTO después de 3 h. Los resultados mostraron que, si bien algunas de las partículas no estaban en contacto directo con el electrodo de FTO, todavía eran capaces de participar en la reacción electroquímica [40,56].

Recientemente, Stassen y colaboradores reportaron el electrodeposito anódico y catódico de una película de UiO-66 a partir de un folio (hoja) de zirconio como la única fuente de iones metálicos. En primer lugar, se preparó la solución de síntesis, que contiene BDC:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:AA: DMF = 1:2:4:5/10/50:130, y se calentó a 383 K. Entonces, el electrodeposito de la película se llevó a cabo mediante la aplicación de una corriente de 80 mA a 383 K. Se observó una adhesión superior de la capa de MOF sobre el sustrato de zirconio para el depósito anódico debido a la formación de una capa de óxido como soporte. Por otro lado, el depósito catódico poseía la ventaja de tener una amplia flexibilidad del sustrato. Este método de síntesis una mostró capacidad de depósito modulada y permitió el uso directo del UiO-66 en una trampa adsorbente en miniatura para aplicaciones tales como el muestreo analítico en línea, así como la concentración de complejos orgánicos volátiles [42,57].



**Figura 5.9.** Esquema de los mecanismos de electrodeposición anódica y catódica del UiO-66 presentado por Stassen y colaboradores (Adaptada de la referencia [57]).

### 5.5.3. Aplicaciones del MOF UiO-66.

El UiO-66 obtenido mediante diferentes tipos de síntesis ha probado su versatilidad para ser utilizado principalmente en dispositivos de adsorción de gases o como catalizador de reacciones en fase gaseosa. Stassen y colaboradores [57] electrodepositaron anódicamente el UiO-66 sobre un cartucho con canales serpenteantes para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles en fase gaseosa. Se evaluó el rendimiento de este dispositivo en el muestreo y concentración de compuestos orgánicos volátiles utilizando tolueno como un compuesto modelo. A partir de los experimentos se calculó una cobertura de la película de 3.2 a 3.3 mg/cm<sup>2</sup> a partir de la comparación de la isoterma de adsorción de tolueno para la trampa sorbente y una muestra UiO-66 en polvo. Teniendo en cuenta la densidad cristalográfica de UiO-66, esto corresponde a un espesor de película de aproximadamente 27-28 μm.

Vermoortele y colaboradores [58] reportaron la inesperada actividad catalítica del UiO-66, encontrando que esta actividad se puede incrementar significativamente mediante el uso de aceptores de electrones como el BDC. Además, el uso correcto de moduladores, como el ácido trifluoroacético, pueden crear materiales mucho más activos catalíticamente. La actividad catalítica del UiO-66 se estudió mediante la reacción de conversión de citronelal a isopulegol (mentol). La adición de

pequeñas cantidades de ácido trifluoroacético a la síntesis aumenta significativamente la actividad. La actividad máxima se obtiene utilizando materiales sintetizados con 20 equivalentes de ácido trifluoroacético. Mientras que el UiO-66 regular alcanza una conversión de 34% después de 10 h, UiO-66-20 ha convertido casi 75% de citronelal a isopulegol después del mismo tiempo.

También, Morris y colaboradores [59] reportaron la síntesis de UiO-66 con la inclusión de grupos amino y cloruro de amonio sometidos después a un tratamiento post-sintético, encontrándose un aumento de área superficial de entre 780 y 820 m<sup>2</sup>/g manteniendo su buena estabilidad química, lo que evidenció mediante la medición de la capacidad de adsorción y liberación de NH<sub>3</sub> de entre 134 y 193 cm<sup>3</sup>/g.

Bárcia y colaboradores [60] realizaron un estudio de la adsorción de mezclas de isómeros de hexano y xileno usando el UiO-66 con tamaños de poro de 1.1 a 0.8 nm respectivamente en un intervalo de temperaturas de entre 343 y 473 K y presiones parciales de 10 kPa. Los resultados obtenidos indican que todos los isómeros de hexano y de xileno pueden tener acceso a las grandes cavidades en el UiO-66. Sin embargo, la selectividad hacia isómeros más voluminosos sugiere que la retención en las pequeñas cavidades está dictada por los impedimentos estéricos.

Adib y colaboradores [61] reportaron la síntesis de UiO-66 con un tamaño de partícula uniforme de alrededor de 100 nm mediante síntesis solvotermal y activado por el método de intercambio de disolvente, secado al vacío y calefacción. El proceso de activación con un disolvente huésped intercambiable produjo moléculas de UiO-66 con una alta área superficial por la eliminación de casi todos los huéspedes y de las moléculas ácido tereftálico libre de los poros, lo que mejora su capacidad de adsorción. Para analizar la capacidad adsorbente del UiO-66 se evaluó su capacidad para adsorber H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas y presiones encontrándose que se puede adsorber hasta 1.6% en peso de H<sub>2</sub> a 1 atm y 77 K y 79 cm<sup>3</sup>/g de CO<sub>2</sub> a 1 atm y 273 K.

## 5.6. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.

Como se ha mencionado en el Capítulo 4, el electrodeposición es un método versátil para la fabricación de nuevos materiales, específicamente para aplicaciones en donde las películas requieran de una composición, morfología y espesor controlados. El objetivo de este proyecto fue desarrollar conocimiento sobre el electrodeposición de estructuras metal – orgánicas (MOFs) basados en zirconio. Este es un tema bastante novedoso en el campo del electrodeposición ya que permitirá la introducción de estos materiales al campo de la electrónica para obtener películas de MOF's con una alta sensibilidad para su potencial aplicación como sensores. Por otro lado, el método más común para la síntesis de MOFs es mediante el método solvotermal, en donde el producto casi siempre se obtiene en forma de polvos (sólido). Actualmente, existe una necesidad de preparar películas de alta calidad para muchas aplicaciones, en donde puede ser problemático partir de un material en polvo. Un ejemplo de esta posible aplicación de los MOFs es, tomar ventaja de su extremadamente alta y específica área superficial para detectar concentraciones muy bajas de moléculas específicas. Para poder analizar el comportamiento del sensor, es necesario que el sustrato que contiene al MOF esté conectado a un sistema electrónico, por lo tanto, podría ser beneficioso depositar el MOF sobre un sustrato conductor. El electrodeposición de MOFs es una alternativa interesante y que ha sido explorada recientemente para algunos sistemas. En casi todos los casos, es necesario utilizar sistemas en donde se cuente con un electrolito orgánico para realizar el electrodeposición de un MOF. Como se mencionó en el Capítulo 3, el objetivo primordial de este trabajo es hacer un estudio preliminar del electrodeposición de estructuras metal-orgánicas (MOFs) sobre obleas de silicio recubiertas con TiN de 1  $\mu\text{m}$  de espesor modificando la química del electrolito y estudiar la estabilidad del electrolito con respecto a la temperatura y con respecto al tiempo de uso (envejecimiento). Este trabajo se realizó durante una estancia de investigación de tres meses (26 de abril al 17 de julio de 2015) en las instalaciones del Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC), en la ciudad de Leuven, Bélgica bajo la supervisión del Dr. Phillippe Vereecken.

## 5.7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

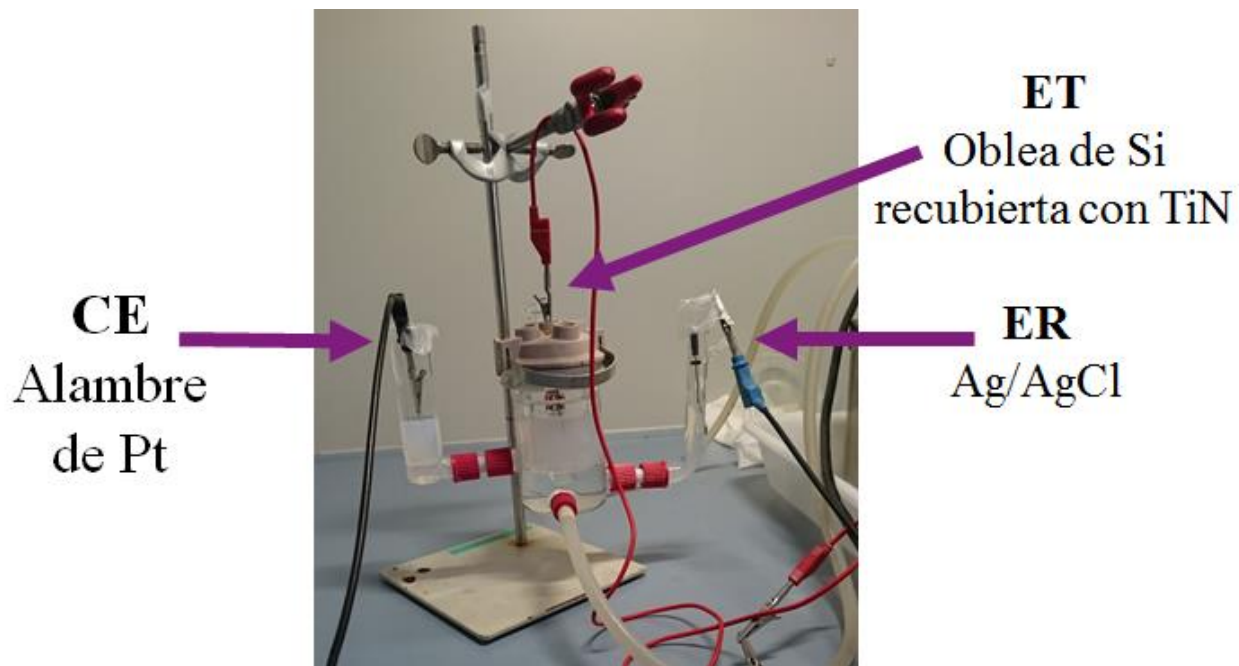
### 5.7.1. Preparación del electrolito y condiciones del electrodeposición.

Para realizar el electrodeposición del Zr-MOF (UiO-66), se partió del electrolito que se presenta en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2. Composición del electrolito para el electrodeposición del UiO-66**

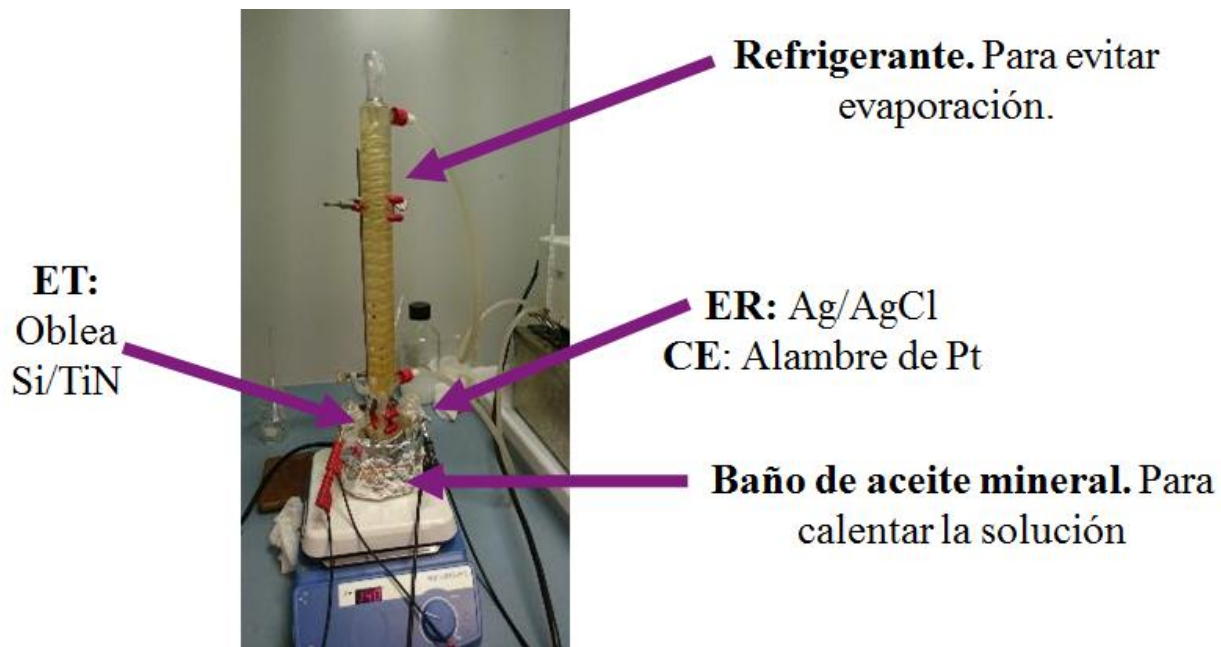
<b>Compuesto</b>	<b>Concentración en g (M)</b>
<b>ZrCl<sub>4</sub></b>	0.28 g (10 mM)
<b>Ácido tereftálico (ácido bencen-dicarboxílico, BDC)</b>	0.20 g (10 mM)
<b>HNO<sub>3</sub></b>	1.46 mL (0.2 M)
<b>Ácido acético</b>	3.47 mL (0.5 M)
<b>Dimetilformamida (DMF)</b>	120 mL
<b>Agua</b>	1.2 mL (0.066 M)

La composición del electrolito se determinó mediante experimentos previos y es similar a la reportada por Stassen y colaboradores [57]. El proceso de electrodeposición se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos en donde el electrodo de trabajo fue una oblea de silicio recubierta con nitruro de titanio (Si/TiN) de 1.5 cm × 1 cm, el contra-electrodo fue un alambre de Pt y el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl. El electrodeposición se realizó en condiciones galvanostáticas, aplicando una corriente de  $-5 \text{ mA/cm}^2$ , la cual fue determinada previamente. Previo al depósito todos los sustratos de Si/TiN fueron enjuagados con agua destilada, se secaron con N<sub>2</sub> y finalmente se enjuagaron con isopropanol. El electrodeposición del UiO-66 se realizó en un intervalo de temperaturas entre 60° y 80°C y manteniéndola constante mediante un baño de recirculación. La configuración de la celda electroquímica que se utilizó para realizar los primeros experimentos se presenta en la Figura 5.10.



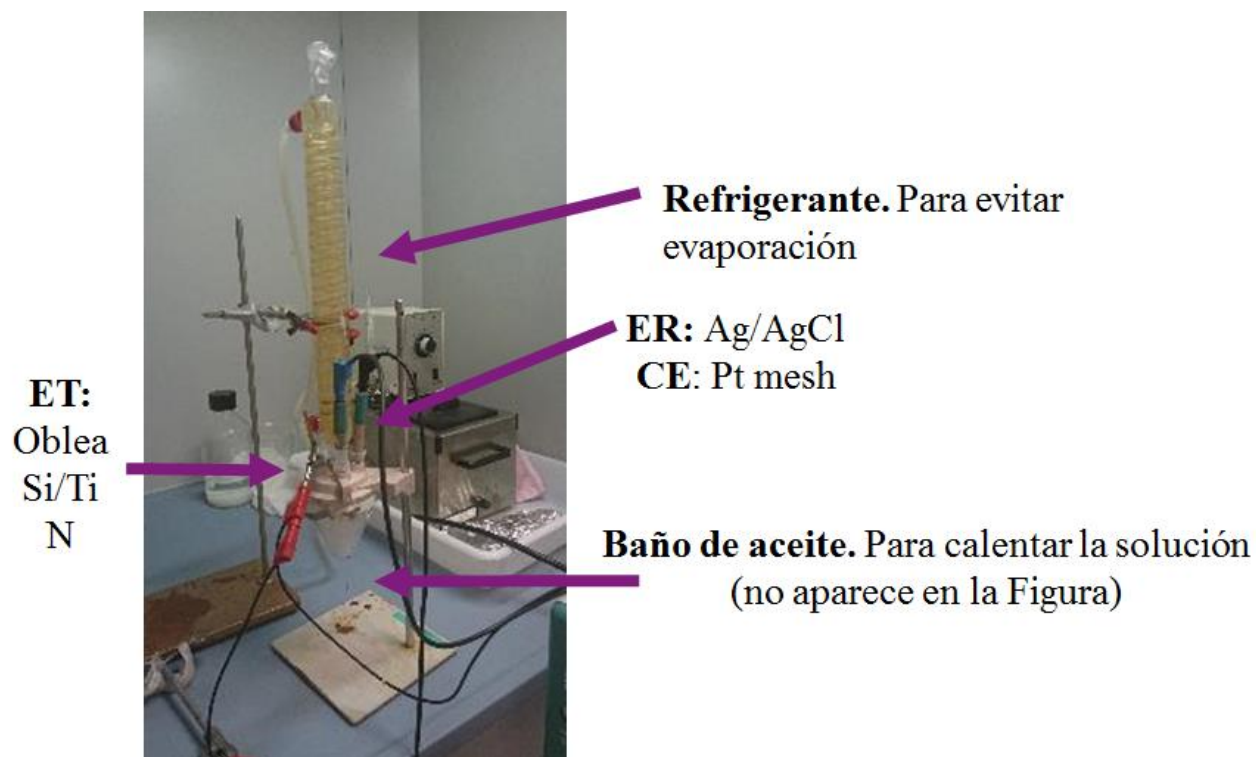
**Figura 5.10. Configuración de la celda electroquímica utilizada para los primeros experimentos de la síntesis del UiO-66.**

El problema de esta configuración es que, algunos de los componentes del electrolito se pueden evaporar a las temperaturas en las que se realiza la síntesis. Para evitar la evaporación, se modificó la configuración de la celda. Para la segunda configuración, se utilizó un baño de aceite mineral colocado sobre una parrilla de calentamiento a la temperatura en la que se realizaría la síntesis. Ahora, el electrolito se colocó dentro de un matraz balón de tres bocas en donde, en la boca de en medio, se colocó un tubo refrigerante con el fin de condensar los componentes que hayan podido evaporarse. Esta segunda configuración se muestra en la Figura 5.11.



**Figura 5.11.** Segunda configuración de la celda electroquímica utilizada la síntesis del UiO-66.

A pesar de que se evita la evaporación de los componentes volátiles, no se puede tener un buen control de la temperatura con la parrilla de calentamiento, debido a que tarda en estabilizarse en la temperatura en la que interesaba realizar el experimento. Finalmente, con el fin de tener un mejor control de la reacción se cambió nuevamente la configuración, utilizando una celda más pequeña con un menor volumen de solución para generar menos residuos. En este caso se mantuvo el refrigerante y la parrilla de calentamiento, tratando de estabilizarla a la temperatura de interés previo a la síntesis. La configuración final aparece en la Figura 5.12.



**Figura 5.12.** Configuración final de la celda electroquímica utilizada la síntesis del UiO-66.

### 5.7.2. Curvas de Voltametría Cíclica.

Para estudiar el comportamiento electroquímico del electrolito, se realizaron experimentos de voltametría cíclica en un potenciostato – galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT204 de la marca Metrohm. Para estos experimentos se utilizó una celda electroquímica con una configuración similar a la mostrada en la Figura 5.12. La celda electroquímica utilizada para los experimentos de voltametría cíclica se muestra en la Figura 5.13.





**Figura 5.13. Celda electroquímica utilizada para el estudio del electrolito mediante voltametría cíclica.**

Para estos experimentos se cambiaron dos electrodos. En este caso, el electrodo de trabajo fue electrodo de disco de Pt con un diámetro de 3 mm colocado en forma estática, únicamente para poder tener un control de la densidad de corriente en el sistema. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl con solución de KCl 3M. El contra-electrodo y el electrodo de referencia fueron de la marca Metrohm. El electrodo de trabajo fue una oblea de Si-TiN de 1 cm<sup>2</sup>. De igual manera, se colocó un tubo refrigerante con agua a 10°C en la parte superior, esto con el fin de evitar la evaporación de los componentes del electrolito. Dentro de la celda, se colocaron 40 mL del electrolito. La composición del baño es la misma que se describe en la Tabla 5.2

### **5.7.3. Estudio de la morfología de los recubrimientos del UiO-66.**

La evaluación de la morfología de las películas de UiO-66 sobre los sustratos de Si/TiN se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo marca Phillips, XL 30 ESEM operado con un voltaje de aceleración de entre 5 y 15 kV. El análisis de la estructura cristalina en los recubrimientos de UiO-66 se estudió mediante difracción de rayos X, utilizando un equipo Bruker D8 Siemens con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , desde un ángulo  $2\theta$  desde  $5^\circ$  a  $40^\circ$ .

## **5.8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **5.8.1. Electrodeposición y caracterización de los recubrimientos de UiO-66 sobre los sustratos de Si/TiN.**

Con el objetivo de encontrar las condiciones de electrodeposición más adecuadas para la síntesis del MOF UiO-66, se siguió la siguiente metodología:

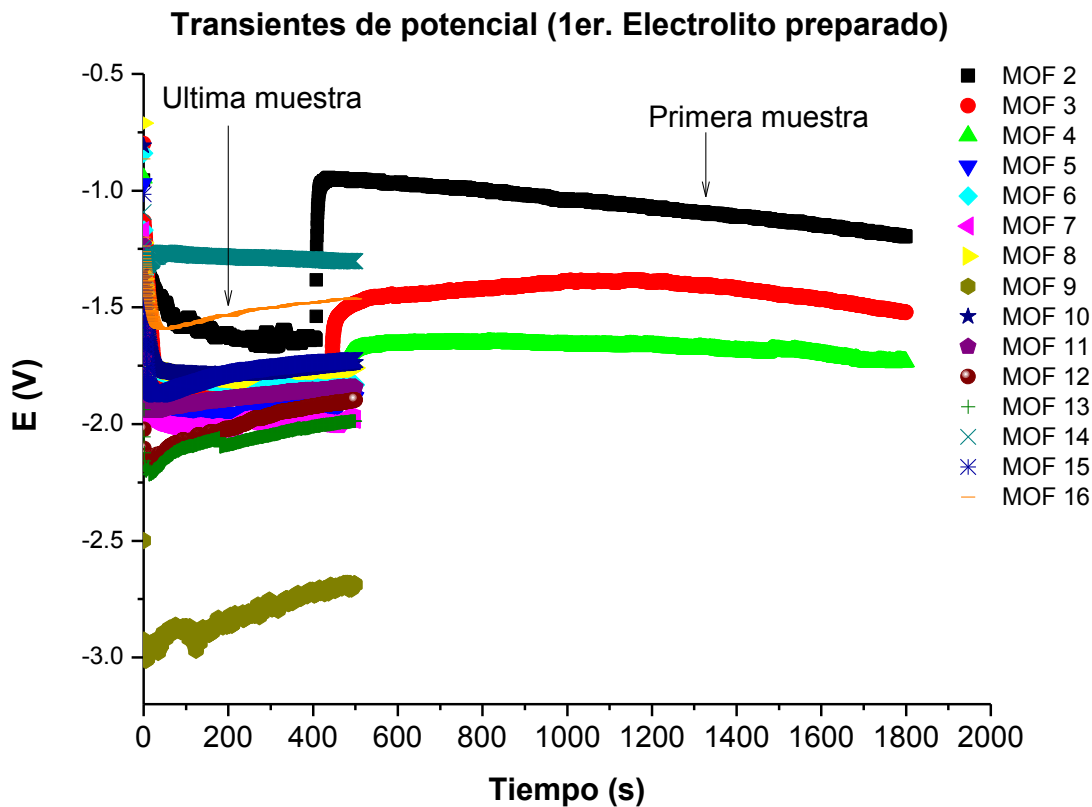
1. Se preparó el electrolito y se realizó el electrodeposición del UiO-66 en condiciones galvanostáticas, modificando la temperatura y el tiempo de depósito.
2. Se tomaron imágenes de SEM para evaluar la morfología y espesor de la superficie.
3. Se analizó la muestra depositada mediante difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina.

Este procedimiento se realizó en tres ocasiones. Como se mencionó en la sección 5.7.1., la configuración de la celda electroquímica se modificó en tres ocasiones. Por cada configuración de la celda se prepararon lotes con diversas muestras que son las que se analizaron posteriormente. La Tabla 5.3 presenta las condiciones de electrodeposición del primer lote de muestras que se prepararon utilizando la configuración de la Figura 5.10. En todos los casos, se utilizó la misma solución de electrolito y se aplicó una densidad de corriente aplicada fue de  $-5 \text{ mA/cm}^2$ .

**Tabla 5.3. Condiciones de depósito de las muestras preparadas con la 1ª. configuración de la celda electroquímica.**

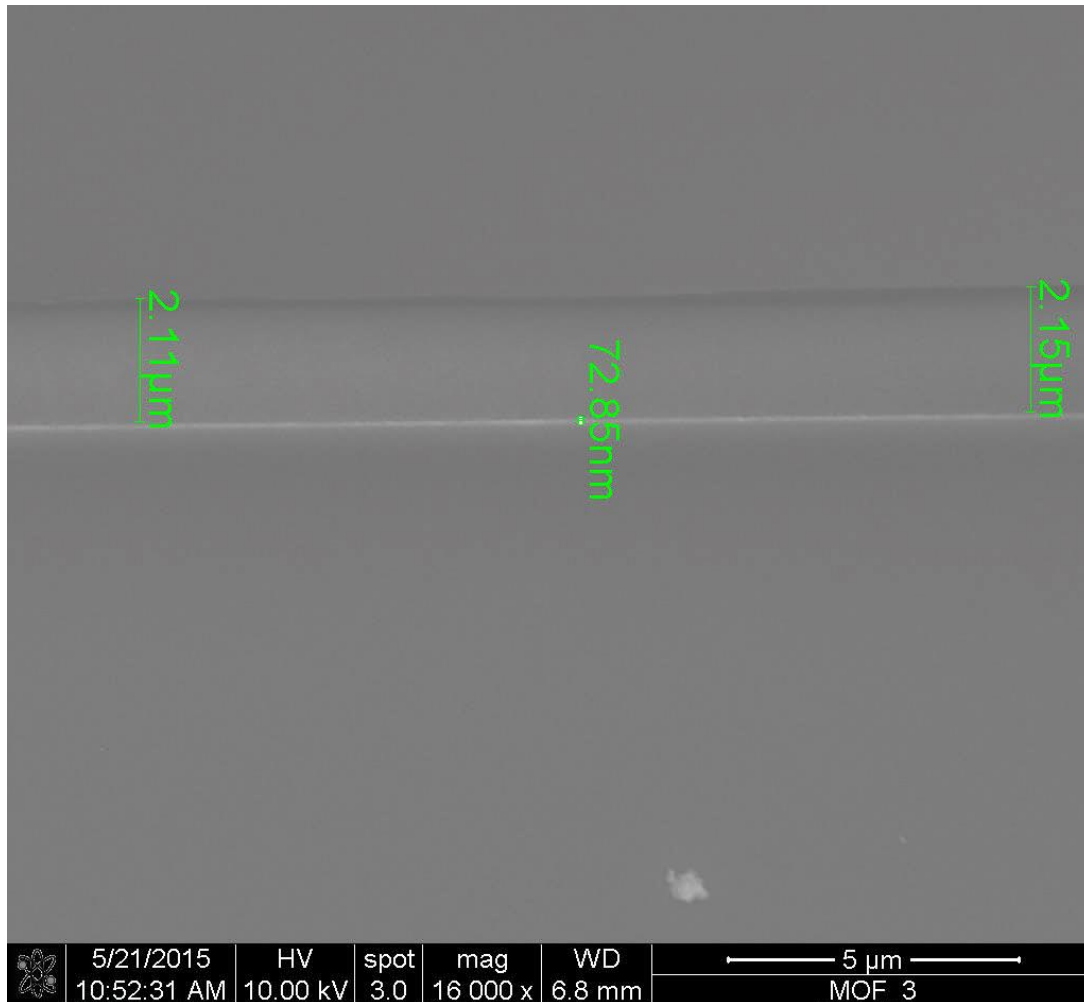
<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de depósito (s)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de depósito (s)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de depósito (s)</b>	<b>T (°C)</b>
MOF-2	1800	60	MOF-7	500	60	MOF-12	500	80
MOF-3	1800	60	MOF-8	500	60	MOF-13	500	80
MOF-4	1800	60	MOF-9	500	70	MOF-14	500	80
MOF-5	500	60	MOF-10	500	70	MOF-15	500	70
MOF-6	500	60	MOF-11	500	70	MOF-16	500	80

En todas las muestras que se prepararon con el primer electrolito (primera configuración) se analizaron los transientes de potencial para observar el comportamiento del potencial durante el tiempo de depósito. Estos transientes se muestran en la Figura 5.15.



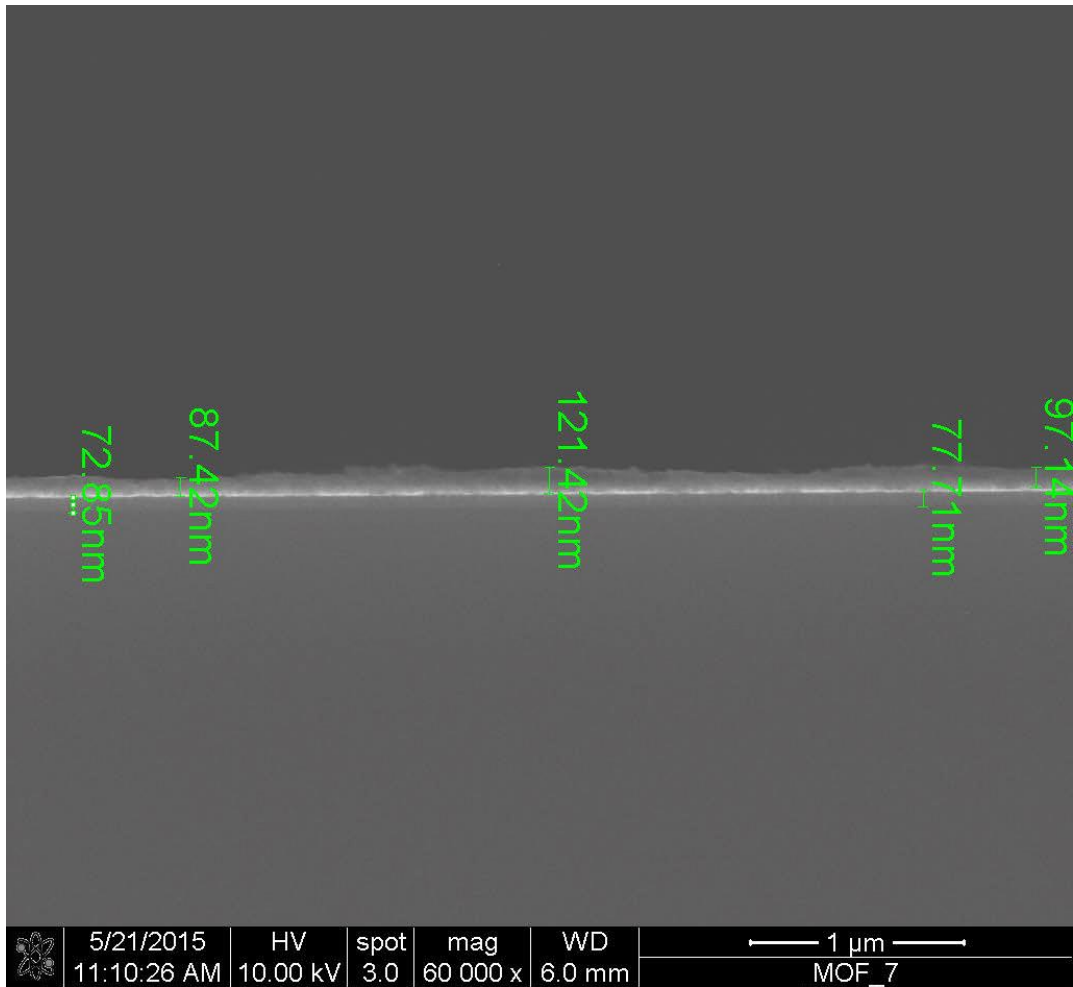
**Figura 5.15. Transientes de potencial obtenidos con el primer electrolito preparado.**

Las primeras tres muestras se obtuvieron a 60°C aplicando una corriente de  $-5 \text{ mA/cm}^2$  durante 30 minutos. Como se puede observar, alrededor de los 500 s se produjo un aumento de potencial para estabilizarse posteriormente. Es posible que después de este tiempo, la película recién formada se fracture para posteriormente volver a crecer, o bien, que estén ocurriendo al mismo tiempo diversos mecanismos de nucleación sobre la superficie del sustrato. Para verificar que se haya generado una película de UiO-66 sobre el sustrato se tomó una imagen de SEM a la muestra etiquetada como MOF-3. La película se observa en la Figura 5.16.



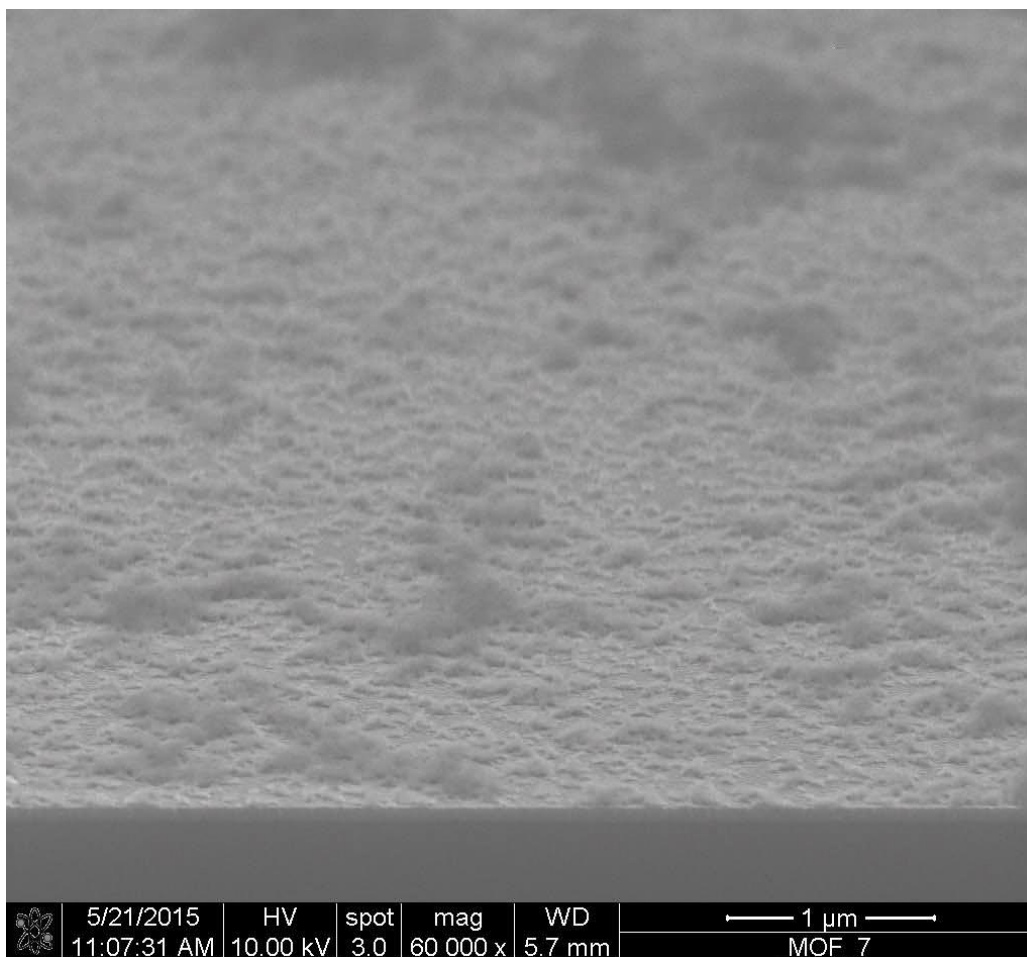
**Figura 5.16. Imagen de SEM de la muestra MOF-3 depositada durante un tiempo de 1800 s a una temperatura de 60°C.**

La Figura 5.16 muestra la película de MOF recién formada es bastante compacta y tiene un espesor de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Además, se puede observar que el espesor de la capa de TiN es constante y de aproximadamente 70 nm. Para evitar este salto de potencial y la posible ruptura de la película, se decidió disminuir el tiempo de depósito hasta 500 s manteniendo constante la temperatura y la densidad de corriente. De la Figura 5.15 se observa que a 500 s, el potencial de estado estacionario es de -1.8 V aproximadamente. Posteriormente, se seleccionó una de las muestras depositadas, etiquetada como MOF-7, y se tomó una imagen SEM, la cual se muestra en la Figura 5.17.



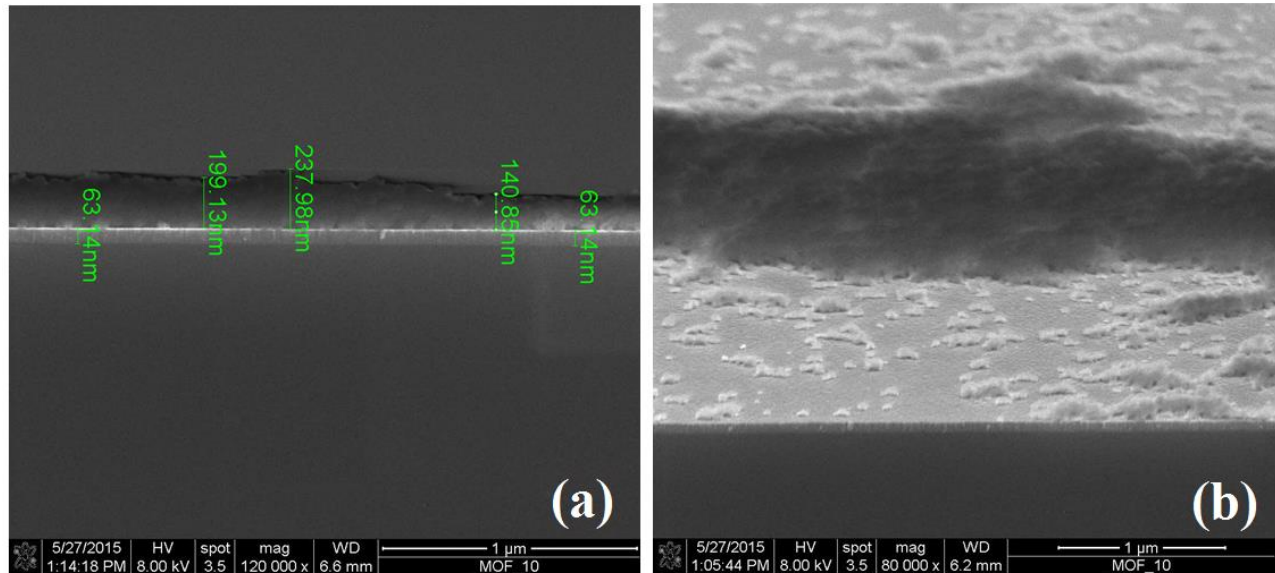
**Figura 5.17. Imagen de SEM de la muestra MOF-7 depositada durante un tiempo de 500 s a una temperatura de 60°C.**

De igual manera se midió el espesor de la capa de TiN, encontrando que no hubo variación. Por el contrario, el espesor de la película del MOF obtenida durante 500 s es de aproximadamente 100 nm y se observó que es bastante menor que la película obtenida durante media hora. La película de MOF presenta algunas irregularidades en la superficie, por lo que se tomó una imagen SEM en la parte superior de la misma muestra (MOF-7) la cual se presenta en la Figura 5.18. Se puede observar que hay algunas zonas en las que parece que hay mayor acumulación de material que en otras.



**Figura 5.18. Imagen de SEM de la vista superior de la muestra MOF-7 depositada durante un tiempo de 500 s a una temperatura de 60°C.**

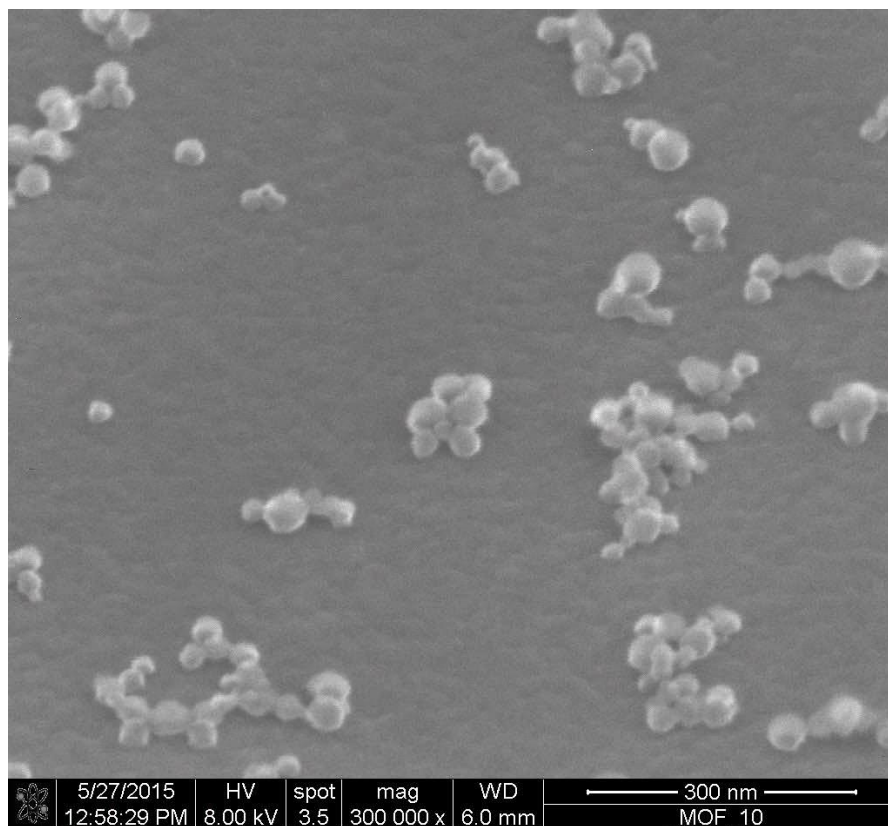
Para conocer la influencia de la temperatura sobre el espesor de los MOFs, se prepararon películas de UiO-66 a 70° y 80°C, manteniendo constante el tiempo de depósito (500 s). De los transientes de potencial mostrados en la Figura 5.15, se observa que las muestras depositadas a 70°C (MOF 9-10-11) y a 80°C (MOF 12-13-14) alcanzan un potencial de estado estacionario de casi -2 V. La Figura 5.19 muestra la sección transversal de la muestra MOF 10, depositada a 70°C durante 500 s.



**Figura 5.19. Imagen de SEM de (a) la sección transversal y (b) de la parte superior de la muestra MOF-10 depositada durante un tiempo de 500 s a una temperatura de 70°C.**

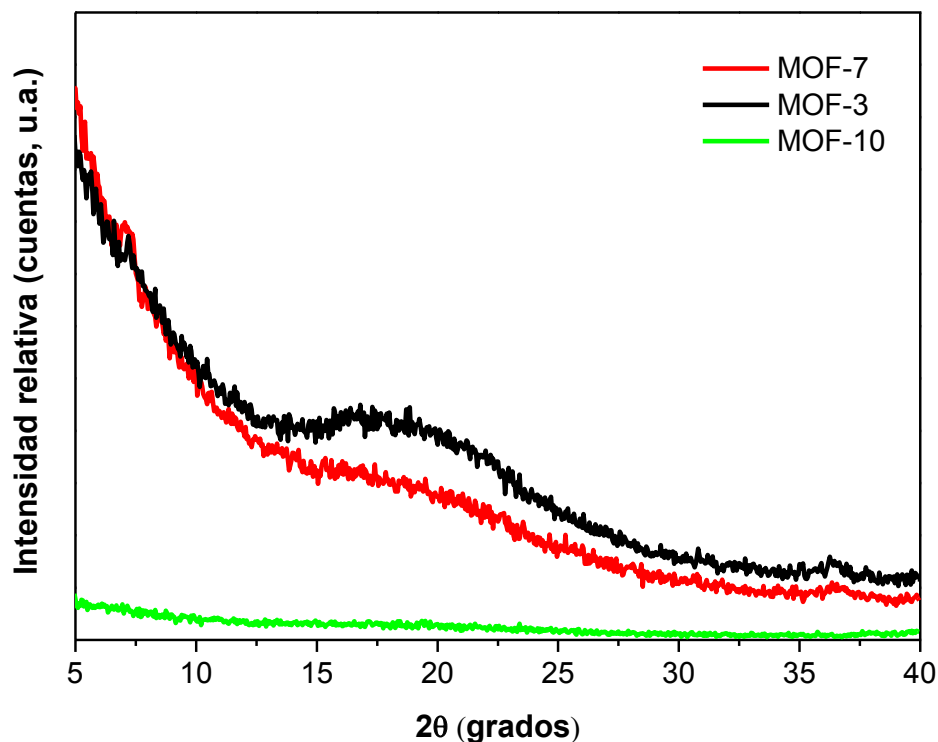
Como se puede observar, el espesor de la película va cambiando a lo largo del sustrato. En ciertas zonas hay un espesor de 200 nm aproximadamente y en otras zonas el espesor disminuye drásticamente hasta 140 nm o un poco menos. De la Figura 5.19 (b) se observa que la capa de MOF es bastante gruesa, sin embargo, hay zonas que permanecen sin recubrir. Posteriormente, se hizo un zoom a la muestra MOF-10, en una de las zonas donde parece haber solo unos pocos agregados de partículas; esta imagen aparece en la Figura 5.20.





**Figura 5.20. Imagen de SEM de los agregados de partículas de la muestra MOF-10 depositada durante un tiempo de 500 s a una temperatura de 70°C.**

Estos pequeños agregados de partículas tienen una forma similar a la reportada por Stassen y colaboradores [57]. Se esperaba que las partículas de UiO-66 fueran de forma octaédrica, sin embargo, estas partículas tienen forma un poco más redonda. Para verificar si éstos agregados de partículas y los recubrimientos obtenidos con este primer electrolito corresponden a la estructura cristalina del MOF UiO-66, se realizaron experimentos de difracción de rayos X. La Figura 5.21 muestra el patrón de difracción de las muestras MOF 3-7-10, obtenidas en diferentes condiciones de síntesis.



**Figura 5.21. Patrones de difracción de muestras de UiO-66 depositadas en diferentes condiciones.**

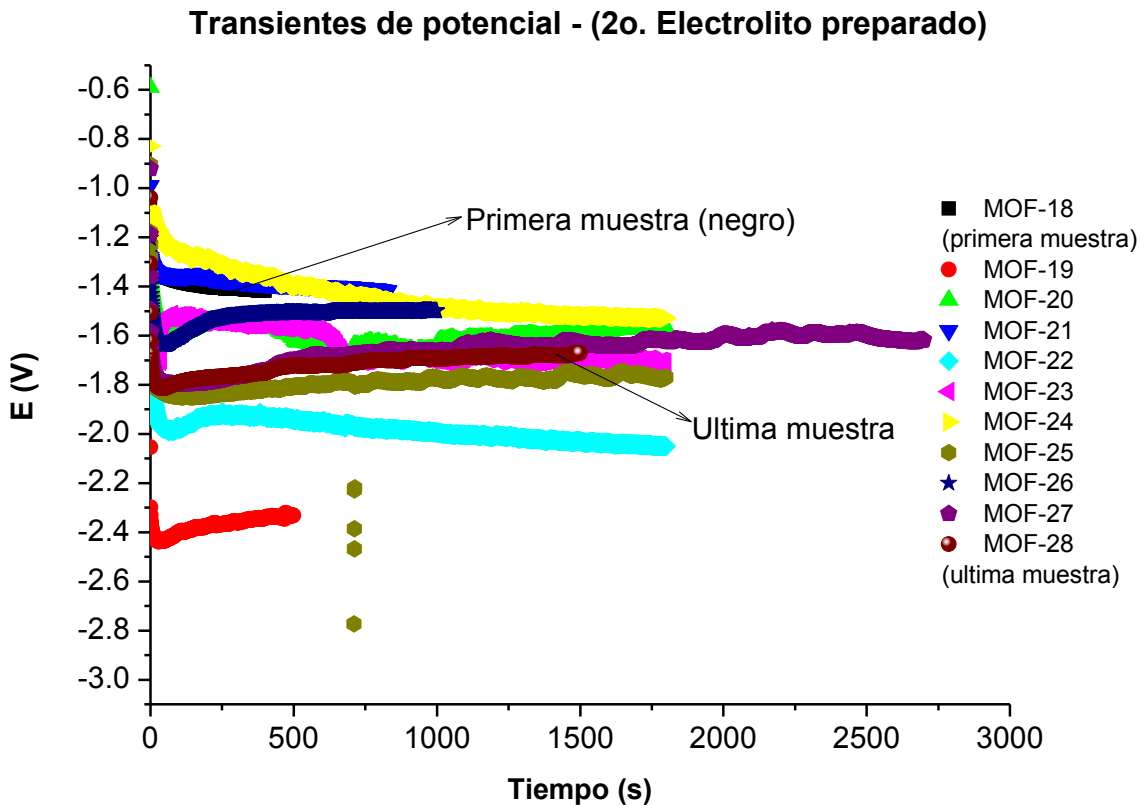
Contrario a lo que se observa en las imágenes de SEM, la muestra MOF-10, depositada a 70°C y 500 segundos, no presenta ningún pico de difracción, por lo que se asume que la muestra obtenida es amorfa. Sin embargo, la muestra MOF-3, depositada a 60°C y 1800 segundos, a pesar de presentar ese salto en el potencial, se obtuvo una capa bastante compacta que es bastante más cristalina que las otras muestras obtenidas con el mismo electrolito. Se observa también que, hay una loma en valores de  $2\theta$  entre 15° y 22.5°, sin embargo no se tiene la seguridad de que esta loma pertenezca al MOF, ya que se ha reportado en la literatura que, los picos de difracción principales del UiO-66 se encuentran entre 5° y 10° [57,60]. De la experiencia obtenida con el primer electrolito preparado es que, el espesor de la película es altamente dependiente del tiempo de depósito, ya que la muestra depositada durante más tiempo (1800 s) es bastante más gruesa, compacta y casi cristalina que las demás muestras preparadas con el mismo electrolito.

La Tabla 5.4 presenta las condiciones de electrodeposición del segundo lote de muestras que se prepararon utilizando la configuración de la Figura 5.11. En todos los casos, se utilizó la misma solución de electrolito y se aplicó una densidad de corriente aplicada fue de  $-5 \text{ mA/cm}^2$ .

**Tabla 5.4. Condiciones de depósito de las muestras preparadas con la 2ª. configuración de la celda electroquímica.**

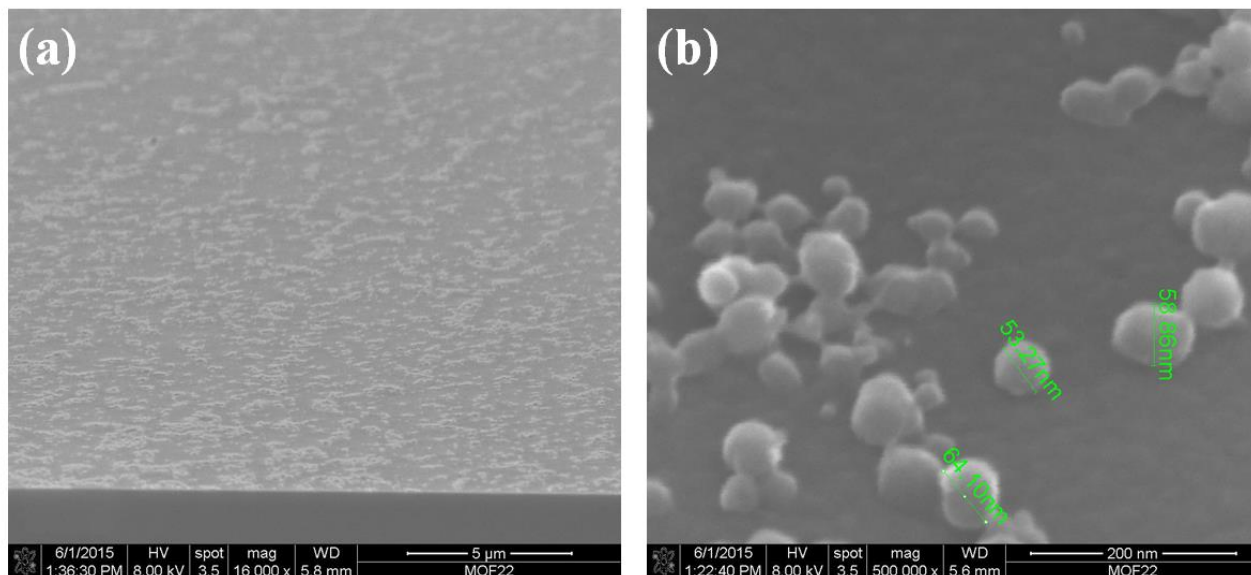
Muestra	Tiempo de depósito (s)	T (°C)	Muestra	Tiempo de depósito (s)	T (°C)	Muestra	Tiempo de depósito (s)	T (°C)
MOF-18	400	60	MOF-22	1800	60	MOF-26	1000	60
MOF-19	500	60	MOF-23	1800	60	MOF-27	2700	60
MOF-20	1800	60	MOF-24	1800	60	MOF-28	1500	60
MOF-21	830	60	MOF-25	1800	60			

En todas las muestras que se prepararon con el segundo electrolito (segunda configuración) se analizaron los transientes de potencial para observar el comportamiento del potencial durante el tiempo de depósito. Estos transientes se muestran en la Figura 5.22.



**Figura 5.22. Transientes de potencial obtenidos con el segundo electrolito preparado.**

Todos estos experimentos se realizaron con el objetivo de determinar la reproducibilidad del proceso a temperatura constante y para verificar si el tiempo es una variable importante al momento de obtener un depósito homogéneo. Además, los experimentos fueron necesarios para analizar la apariencia de la solución electrolítica a lo largo del tiempo. De la Figura 5.22 se puede observar que el potencial de estado estacionario se alcanza poco después de los 50 segundos de depósito y permanece constante. Este potencial de estado estacionario se alcanza alrededor de los  $-1.8$  V. de este lote de muestras se tomó la muestra MOF-22 para analizarla mediante microscopía electrónica. Mediante análisis visual se aprecia una capa blanquecina sobre el sustrato de Si/TiN. En la Figura 5.23 se presenta una vista superior y unos acercamientos a la muestra MOF-22.



**Figura 5.23. Imágenes de SEM de la muestra MOF-22 (a) vista superior; (b) acercamiento.**

De la Figura 5.23 (a) se observa que la superficie del sustrato no está cubierta totalmente y solo hay zonas donde se presentan algunos agregados pequeños de partículas. Haciendo un acercamiento de 120,000 aumentos se puede determinar que estos agregados están formados por partículas casi esféricas de entre 50 y 60 nm de longitud.

Otra observación importante está relacionada con el electrolito. Cuando el electrolito está recién preparado (electrolito fresco) su apariencia es totalmente transparente. Después de realizar experimentos en donde la temperatura cambia, empieza a presentar una coloración blanca (apariencia lechosa), especialmente cuando es calentado entre los 60° y 80°C. Cuando la temperatura aumenta, específicamente a 80°C, se puede observar la presencia de un precipitado blanco el cual desaparece con agitación pero que, si se suprime la agitación, el precipitado aparece nuevamente. De esta observación, se puede decir que el electrolito presenta un proceso de “envejecimiento” a causa del aumento en la temperatura. Este precipitado blanco podría indicar la presencia del MOF UiO-66, que se pudo haber formado en solución, como hubiera ocurrido con el método solvotermal. La Figura 5.24 muestra la secuencia de envejecimiento del tercer electrolito preparado.



4-Jun-2015.  
Fresco.



5-Jun-2015. Antes  
de experimentos.  
Aún fresco.



5-Jun-2015.  
Después de  
experimentos a 60°C.



9-Jun-2015.  
Después de  
experimentos a  
70° C.



10-Jun-2015.  
Después de  
experimentos a  
90° C (sucio).

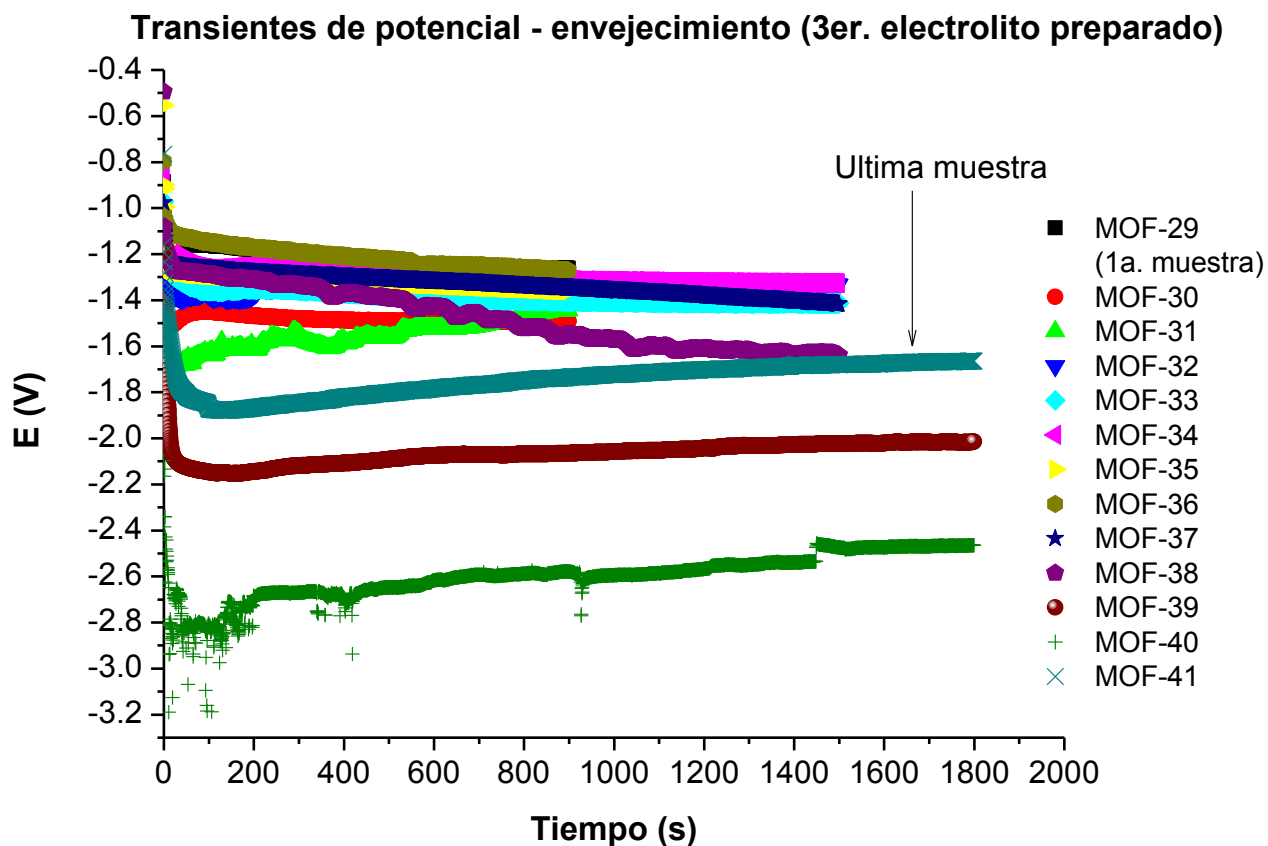
Figura 5.24. Imágenes de SEM de la muestra MOF-22 (a) vista superior; (b) acercamiento.

Usando la tercera configuración de la celda electroquímica se preparó una tercera solución electrolítica, manteniendo fija la densidad de corriente y la concentración de los componentes del electrolito y se depositó un tercer lote de muestras, en donde las condiciones de depósito se indican en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.4. Condiciones de depósito de las muestras preparadas con la 3<sup>a</sup>. configuración de la celda electroquímica.**

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de depósito (s)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de depósito (s)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de depósito (s)</b>	<b>T (°C)</b>
MOF-29	900	60	MOF-34	1500	60	MOF-39	1800	70
MOF-30	900	60	MOF-35	900	70	MOF-40	1800	70
MOF-31	900	60	MOF-36	900	70	MOF-41	1800	70
MOF-32	1500	60	MOF-37	1500	70			
MOF-33	1500	60	MOF-38	1500	70			

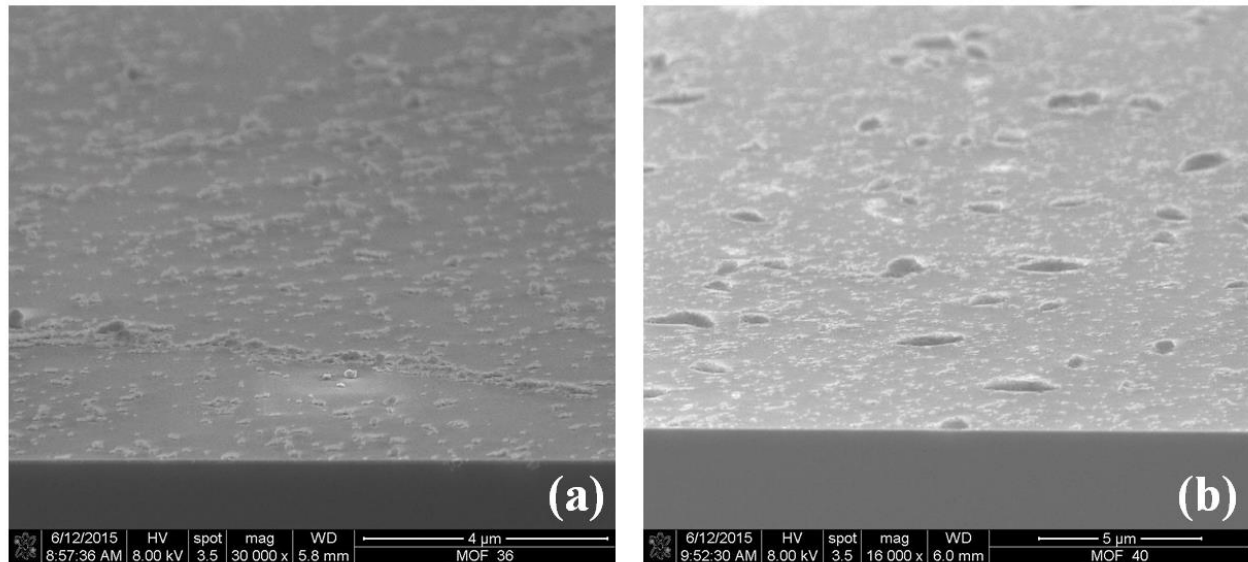
Los transientes de potencial de las muestras preparadas con el tercer electrolito se muestran en la Figura 5.25 y se indica cuales fueron la primera y la última muestra preparadas para efectos de comparación entre los potenciales de estado estacionario para ambas muestras.



**Figura 5.25. Transientes de potencial obtenidos con el tercer electrolito preparado.**

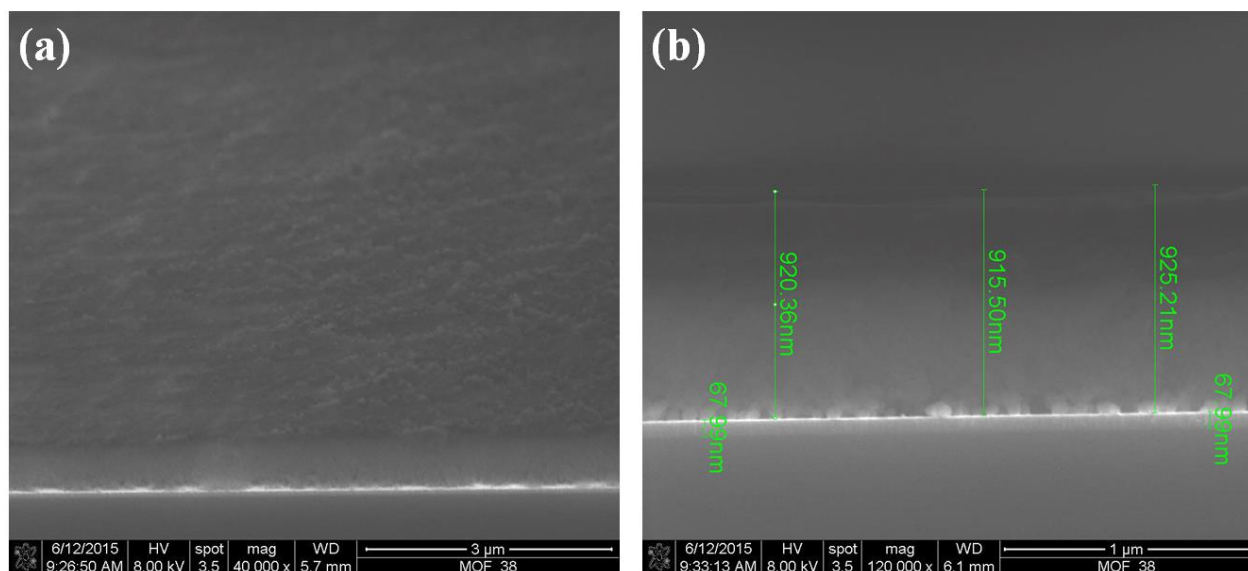
En este caso, se graficaron los transientes de potencial y se trató de analizar si había alguna relación en el comportamiento del potencial con el envejecimiento de la solución y su morfología. Adicionalmente, se trató de determinar si es posible la obtención de películas de UiO-66 dejando la temperatura constante a 60°C pero incrementando el tiempo de depósito a 30 minutos (1800 segundos). De la Figura 5.25 se observa, nuevamente que el potencial de estado estacionario se alcanza casi desde los primeros instantes del proceso y que estos potenciales se encuentran en el rango entre 1.1 y 2.1 V. Con respecto al envejecimiento, no se encontró ningún indicio de que la temperatura afecte al valor del potencial. De este tercer lote de muestras se tomaron las muestras MOF 36-38-40 y se tomaron imágenes de microscopía electrónica, para observar cómo impacta el aumento en el tiempo de depósito y la temperatura sobre la morfología de la superficie del sustrato. Las imágenes de SEM de las muestras MOF36 y MOF 40 se presentan en la Figura 5.26.





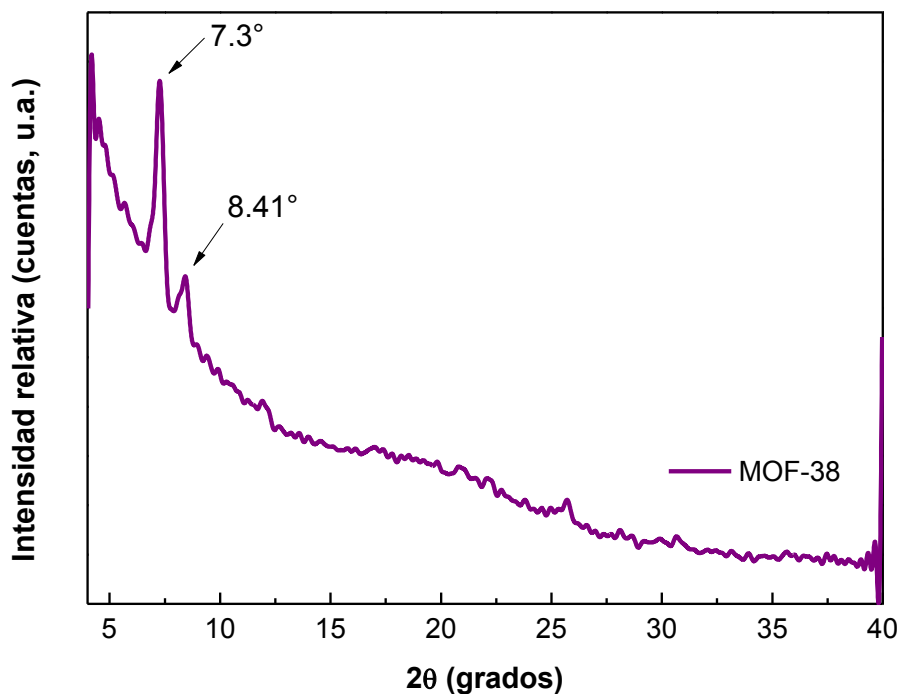
**Figura 5.26. Imágenes de SEM de las muestras: (a) MOF 36 y (b) MOF 40.**

La muestra MOF 36 fue depositada durante 900 s a 70°C y la muestra MOF 40 durante 1800 s a 70°C. En ninguno de los dos casos se obtuvo un depósito regular y uniforme. Solo se observan pequeños agregados de partículas. En la Figura 5.27 se presentan las imágenes de SEM de la muestra MOF 40, la cual se obtuvo durante un tiempo de 1800 segundos a 70°C.



**Figura 5.27. Imágenes de SEM de la muestra MOF-40: vista superior y (b) sección transversal.**

De la Figura 5.27 se puede observar que con estas condiciones de depósito si se obtiene una película compacta y regular de un espesor considerable de casi 1  $\mu\text{m}$ . Para verificar la existencia del MOF se realizó el análisis por difracción de rayos X que muestra en la Figura 5.28.



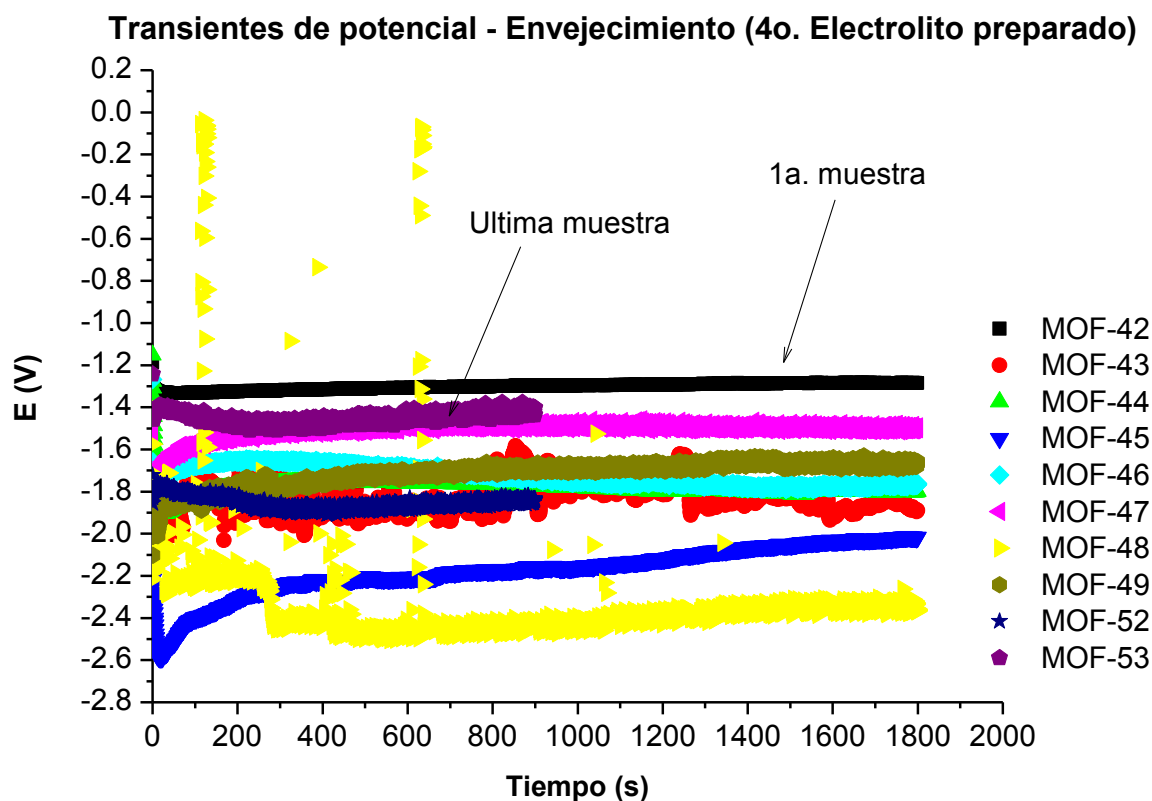
**Figura 5.28. Patrón de difracción de la muestra MOF-40.**

El patrón de difracción de la muestra MOF-40 muestra la existencia de dos picos a valores de  $2\theta$  de  $7.3^\circ$  y  $8.41^\circ$  que corresponden a los reportados en la literatura para el MOF UiO-66 [57,60]. Cuando se le hace un acercamiento a las partículas de UiO-66 en el microscopio electrónico se observan pequeñas esferas de entre 26 y 33 nm de longitud. Con esto se demuestra que a temperaturas altas durante tiempos de depósito moderados es posible electrodepositar partículas de UiO-66. Finalmente, teniendo en cuenta que la temperatura favorece la formación del MOF, se preparó un cuarto lote de muestras, manteniendo constante la densidad de corriente en  $-5 \text{ mA/cm}^2$  durante un tiempo de 1800 segundos. Las condiciones de depósito de éstas muestras se muestran en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.4. Condiciones de depósito del cuarto lote de muestras preparadas con la 3<sup>a</sup>. configuración de la celda electroquímica.**

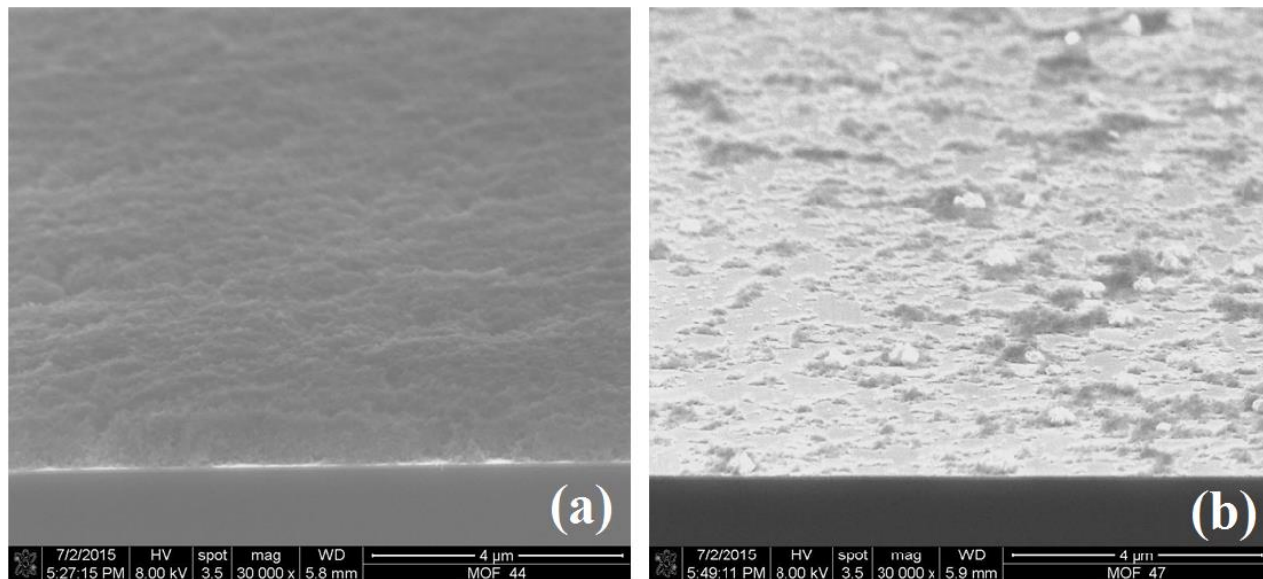
Muestra	Tiempo de depósito (s)	T (°C)	Muestra	Tiempo de depósito (s)	T (°C)	Muestra	Tiempo de depósito (s)	T (°C)
MOF-42	1800	80	MOF-46	1800	90	MOF-52	900	90
MOF-43	1800	80	MOF-47	1800	92	MOF-53	900	90
MOF-44	1800	88	MOF-48	1800	92			
MOF-45	1800	88	MOF-49	1800	92			

Las muestras MOF 42-43-44-45 se prepararon sin agitación del electrolito y las muestras MOF 46-47-48-48 se prepararon con agitación. Los transientes de potencial de todas las muestras se presentan en la Figura 5.29.



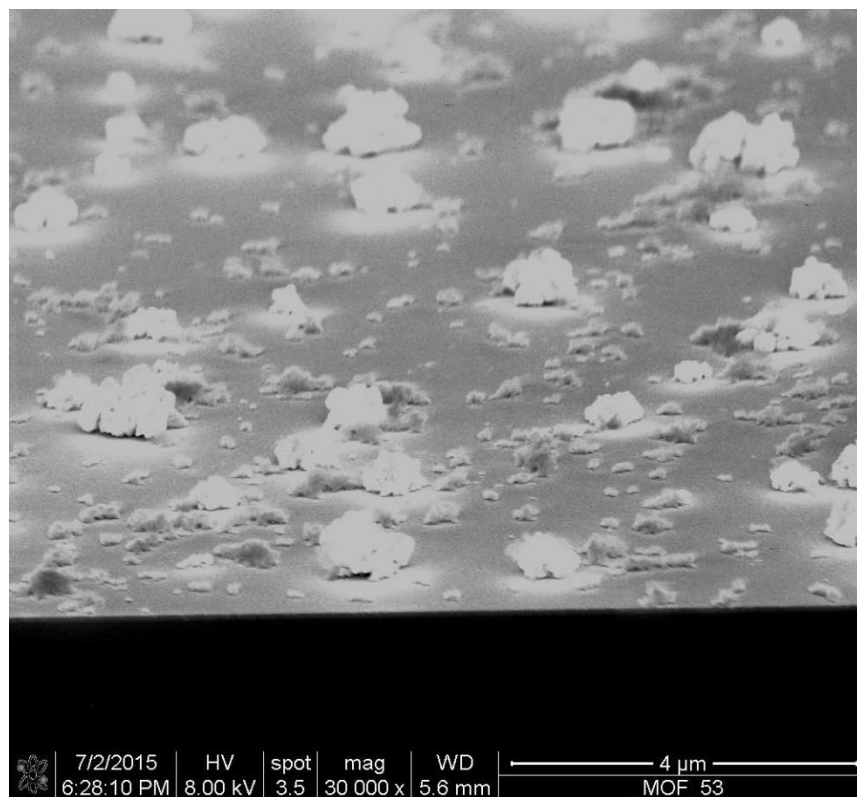
De la Figura 5.29 se puede comentar que el potencial de estado estacionario de las muestras MOF 42-45 estuvieron entre -1.2 y -2.2 V encontrando una diferencia de 753 mV entre las muestras MOF 42 y MOF 45. Aunque la muestra MOF 43 es un poco ruidosa, el potencial de estabilización está alrededor de -1.8 V. Los potenciales de estado estacionario de las muestras de MOF 46-49 estuvieron más cercanos entre sí, y sus valores oscilaron entre -1.5 y -1.8 V. Se puede deducir que la agitación afecta positivamente a la estabilización del potencial.

Para analizar la influencia de la agitación sobre la morfología de la película se tomaron imágenes de SEM de las muestras MOF 44 y MOF 47, las cuales se presentan en la Figura 5.30.



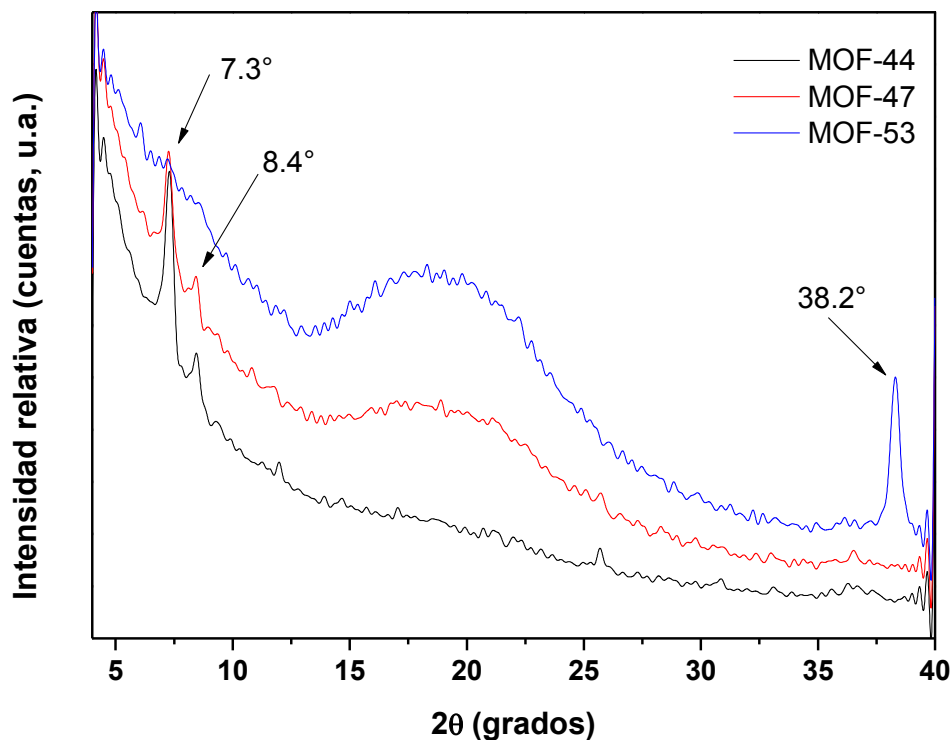
**Figura 5.30. Imágenes de SEM de las muestras (a) MOF 44 y (b) MOF 47.**

En la Figura 5.30 (a) es posible observar que la superficie del sustrato está casi cubierta con una película gruesa y regular de aproximadamente 500 nm de espesor, el cual se modifica ligeramente a lo largo de la oblea. La vista superior de la muestra MOF 47 de la Figura 5.30 (b) muestra que, aunque el transiente de potencial fue bien definido y se alcanzó durante las primeras etapas del proceso, la morfología no presenta el mismo comportamiento ya que la superficie cubierta con el MOF es irregular y no es posible encontrar las suficientes partículas aglomeradas como para poder determinar su grado de cristalinidad. Tomando en cuenta la posibilidad de que tal vez el tiempo de depósito es muy grande para esta temperatura se realizó un experimento durante 900 segundos a 90°C y que corresponden a las muestras MOF 52 y MOF 53, encontrándose que el potencial de estado estacionario estuvo entre -1.5 y -1.8 V. Cuando se analizó la morfología de la muestra MOF 53 mediante SEM, se encontró que prácticamente no había depósito, solo algunos aglomerados de partículas. La imagen de SEM de la muestra MOF 53 se presenta en la Figura 5.31.



**Figura 5.31. Imágenes de SEM de la muestra MOF 53.**

Hasta el momento solo se han mencionado las irregularidades en la superficie del sustrato pero no se ha dicho nada acerca de la cristalinidad de estas películas. La Figura 5.32 muestra el patrón de difracción de rayos X de las muestras MOF 44-47-53.

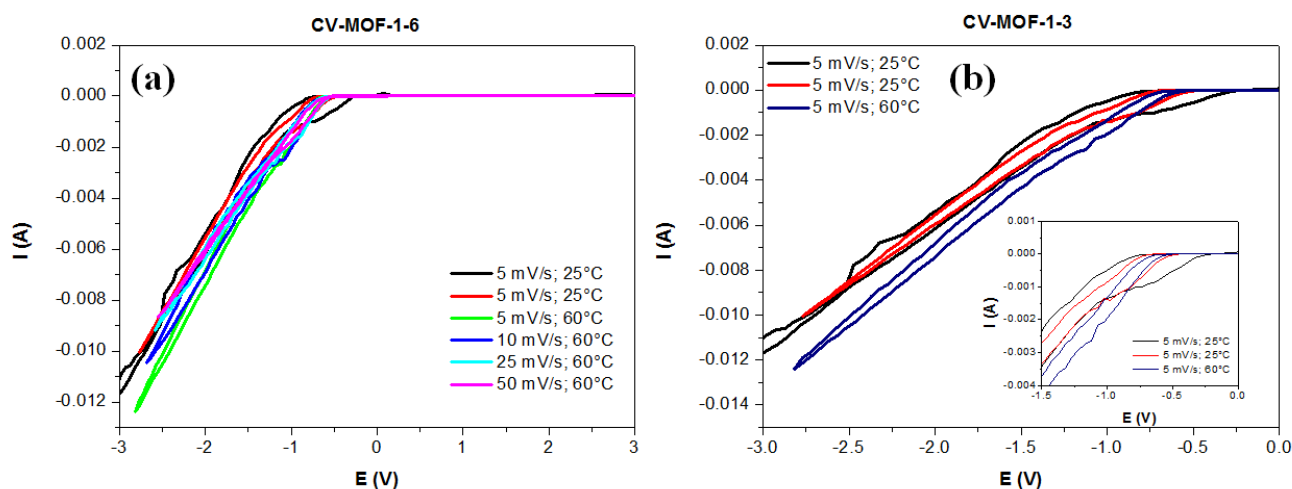


**Figura 5.32. Patrón de difracción de rayos X de las muestras MOF 44-47-53.**

De acuerdo a los resultados previos, los picos en las posiciones  $2\theta$  grados en  $7.3^\circ$  y  $8.4^\circ$  están relacionados con la presencia del MOF UiO-66. El pico a  $38.2^\circ$  podría estar relacionado con el TiN que se encuentra incorporado en la oblea de Si. Este resultado muestra que, incluso cuando no se tiene una película homogénea sobre la superficie, se pueden obtener partículas cristalinas a temperaturas más o menos elevadas ( $88^\circ$  o  $90^\circ$  C) y es independiente de la agitación en la solución electrolítica. Además, es interesante observar que a bajos tiempos de depósito (MOF 53) aparece una “colina” en un valor de  $2\theta = 18^\circ$ , la cual no aparece a tiempo de depósito altos. Por otro lado, la muestra MOF 53 no presenta picos relacionados con el MOF. Por lo tanto se puede concluir que, para favorecer la estructura cristalina del MOF es necesario incrementar la temperatura del electrolito pero tratando de evitar la evaporación de los componentes.

### 5.8.2. Curvas de voltametría cíclica del electrolito utilizado en el electrodeposición de UiO-66.

Para estudiar el comportamiento electroquímico de la solución de UiO-66 se realizaron análisis mediante voltametría cíclica (*cyclic voltammetry*, CV, en inglés), usando la concentración de reactivos descrita en la Tabla 5.2. La Figura 5.33 muestra las curvas de CV obtenidas a varias velocidades de escaneo y diferentes temperaturas. Para este experimento se tomó una ventana de potencial entre -3 y 3 V.

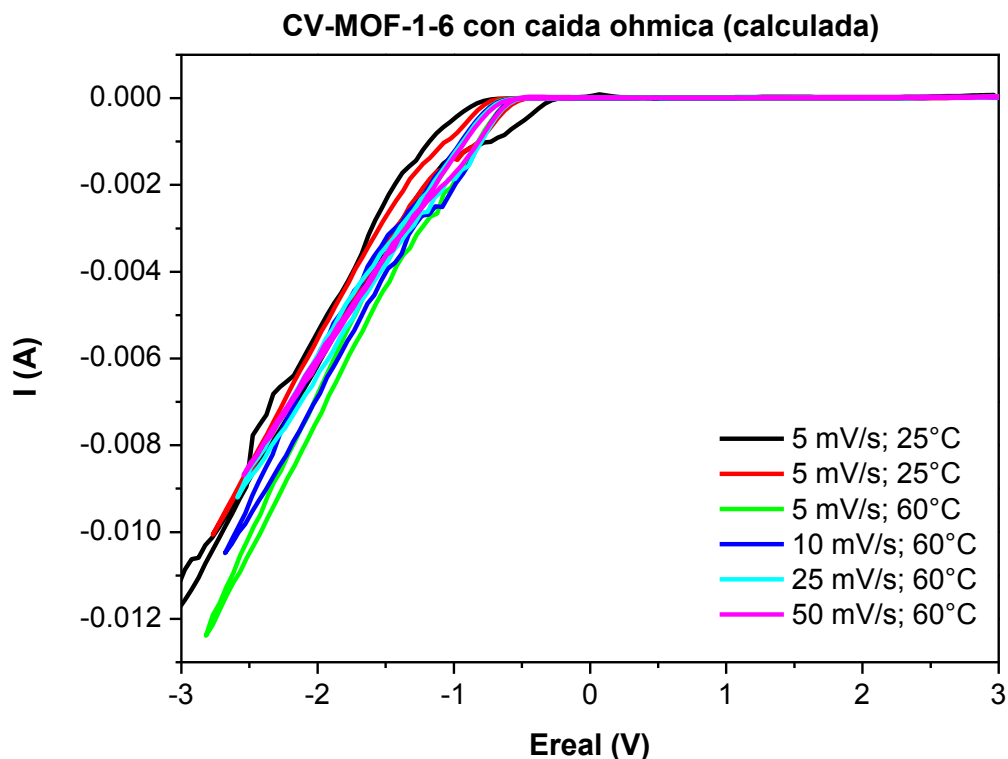


**Figura 5.33. Curvas de CV a diferentes condiciones del experimento: (a) todas las muestras; (b) muestras a bajas velocidades de escaneo.**

Para la parte catódica, a altas velocidades de escaneo solo se puede observar una línea recta, la cual puede estar relacionada con una posible caída óhmica. Sin embargo, a bajas velocidades de escaneo si es posible observar algunos picos. Los experimentos realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) se hicieron por duplicado (líneas negra y roja) y es posible observar dos picos en la zona catódica a valores de -0.25 V y 0.75 V. Estos posibles picos de reducción se pueden observar en la curva roja de la Figura 5.33 (b), pero parecen estar un poco desplazados. A pesar de que la velocidad del escaneo permanece constante, no se puede observar ningún pico cuando se aumenta la temperatura a 60°C. También es posible que, incrementándola temperatura o la velocidad de escaneo, la solución comience a ofrecer cierta resistencia al flujo de corriente, de tal manera que se considera que puede ocurrir una caída óhmica. Tomando esto en consideración, se calculó una caída óhmica para todos los experimentos y se le restó a los valores de potencial. Para calcular la

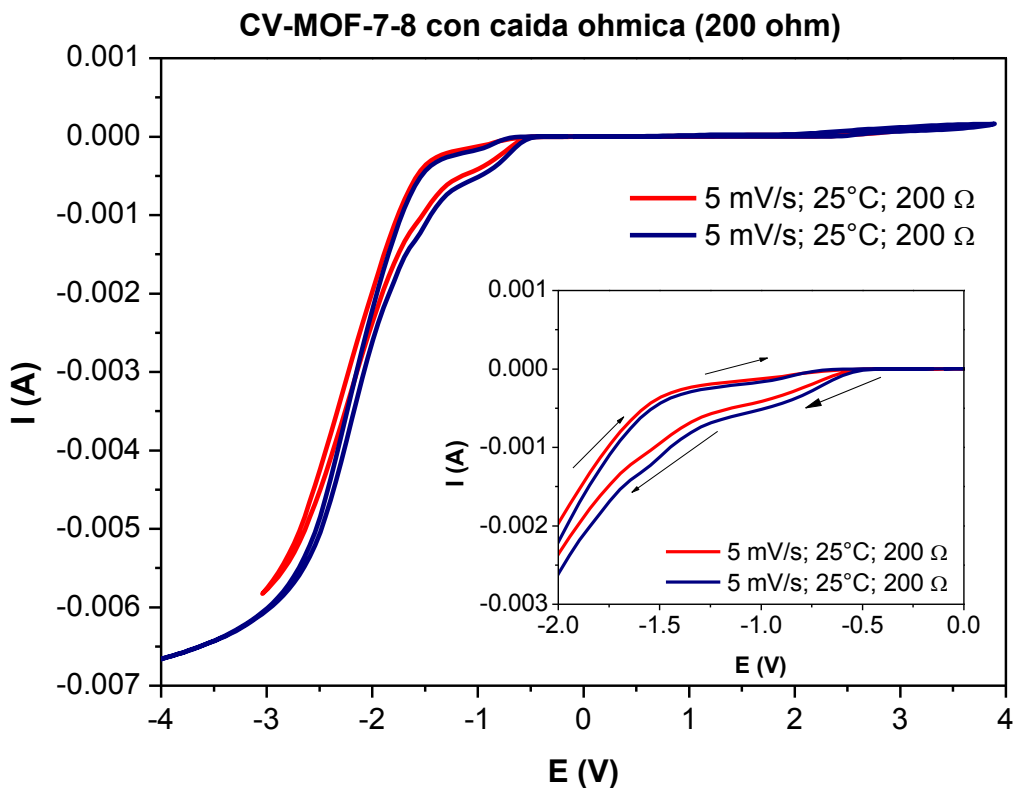


caída óhmica, se consideraron únicamente la parte de los datos en la región catódica que cumplen con la ley de Ohm y se ajustó una recta de regresión lineal en donde el valor de la pendiente sería la resistencia de la solución. La Figura 5.34 muestra las curvas de CV de los experimentos MOF 1-6 considerando la caída óhmica.



**Figura 5.34. Curvas de CV a diferentes condiciones del experimento considerando la caída óhmica calculada por la ley de Ohm.**

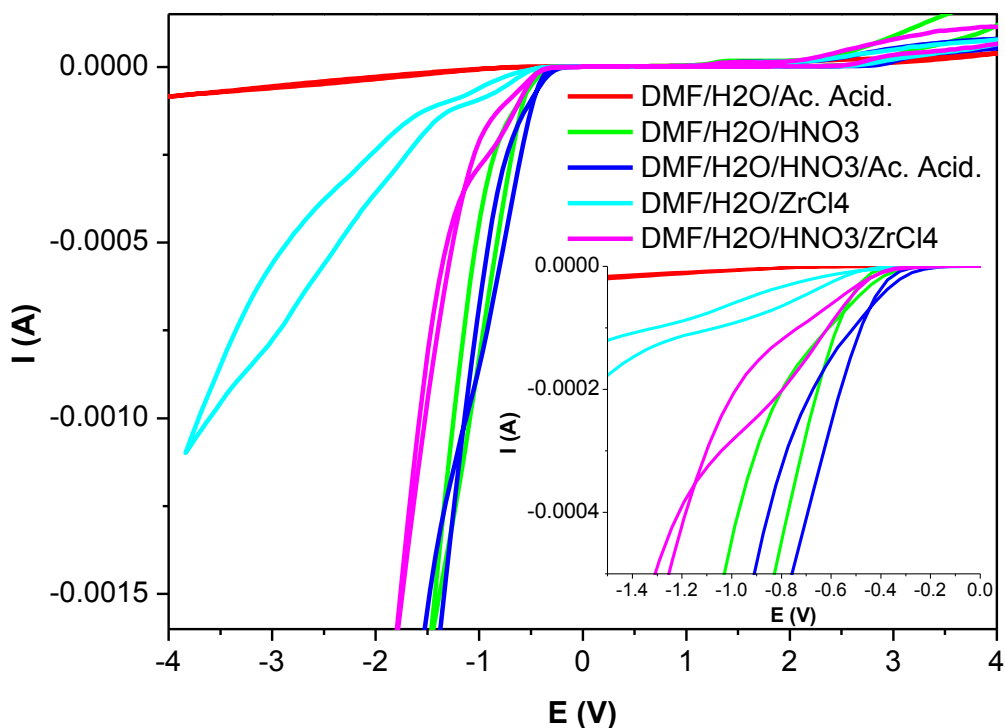
Como se puede observar, no existe gran diferencia entre las curvas presentadas en las Figs. 5.32 (a) y 5.34. Sin embargo, el software del potenciostato Autolab permite fijar un valor de caída óhmica (denominado *iR compensation*, en inglés) y para esta solución se consideró un valor de 200  $\Omega$ . Después de fijar este parámetro en el equipo, se realizaron dos nuevas curvas de CV, las cuales se presentan en la Figura 5.35.



**Figura 5.35. Curvas de CV a diferentes condiciones del experimento considerando una caída óhmica de  $200 \Omega$ .**

Las curvas de CV presentadas en la Figura 5.35 fueron realizadas considerando dos ventanas de potencial diferentes: de -3 a 3 V (línea roja) y de -4 a 4 V (línea azul), ambas con una velocidad de escaneo de 5 mV/s a temperatura ambiente. En la parte anódica, no se puede observar ningún cambio considerable pero en la parte catódica, a valores altos de potencial, se puede observar un cambio, el cual puede estar relacionado con procesos de difusión. En el *inset* de la Figura 5.35 se pueden notar dos cambios muy pequeños en el potencial a -0.603 V y -1.12 V aproximadamente; estos cambios podrían estar relacionados con la reducción de Zr o la de los iones de nitrato. Además, esta curva sugiere que la reducción (el depósito de Zr) debería ocurrir a valores de corriente menores que los usados hasta el momento.

Para asegurarse sobre los cambios que están ocurriendo en el proceso de depósito, se realizaron algunas curvas de CV para los componentes del electrolito separadamente. Estas curvas se presentan en la Figura 5.36.



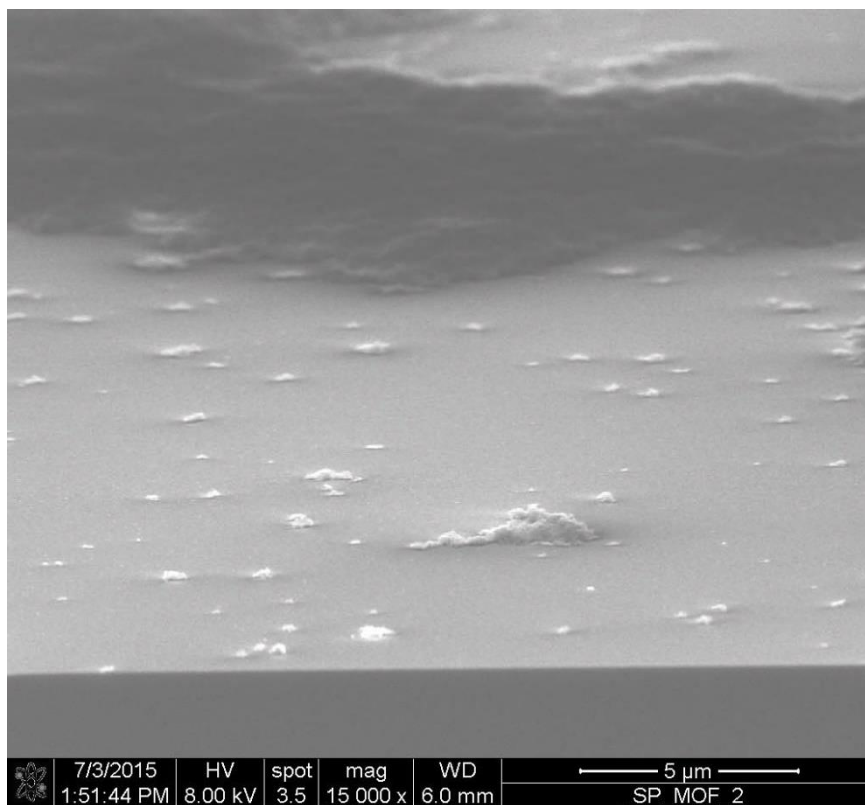
**Figura 5.36. Curvas de CV para los diversos componente del electrolito por separado.**

La ventana de potencial para estos experimentos se tomó de -4 a 4 V, la velocidad de escaneo fue de 5 mV/s a temperatura ambiente sin considerar la caída óhmica. De aquí es posible observar la buena estabilidad de la solución que contiene a la DMF, agua y ácido acético (línea roja). Con respecto a la solución que contiene DMF, agua y  $ZrCl_4$  (línea azul muy claro “cyan line”), aparentemente hay dos picos de reducción los cuales podrían estar relacionados con la reducción de los iones de Zr a -0.6 V y también con la reducción de agua a -1.2 V (se observa en el *inset*); además la reducción de los iones de Zr ocurre a bajos valores de corriente de alrededor 0.005 mA. Este hecho podría explicar porque no se obtienen depósitos regulares sobre la superficie del sustrato a valores altos en la densidad de corriente. La Figura 5.36 muestra también que los picos de reducción relacionados con el ácido nítrico (línea verde) se encuentran en -0.51 V y 0.05 A, esto es, en valores que son 10 veces menores que la

reducción aparente del  $Zr^{4+}$ . Las únicas especies presentes en el electrolito que se pueden reducir son el ácido nítrico y el  $ZrCl_4$ , debido a esto, se realizó una CV con solo éstos dos compuestos (línea magenta). Como se mencionó anteriormente, la reducción de los iones de Zr y nitrato ocurre a bajos valores de densidad de corriente y, debido a esto, sólo se observan picos de reducción. Es probable que en este caso, los picos de reducción de estos iones se traslapen, o bien, que la reducción de nitrato se vea más favorecida que la reducción de los iones de  $Zr^{4+}$ . En este sentido, las curvas de CV son una herramienta importante para tratar de elucidar el mecanismo de una reacción electroquímica, sin embargo es necesario profundizar aún más con el conocimiento de la electroquímica del sistema, con las reacciones que ocurren y adicionalmente, optimizar el método experimental para obtener buenos recubrimientos de UiO-66.

### **5.8.3. Otros experimentos.**

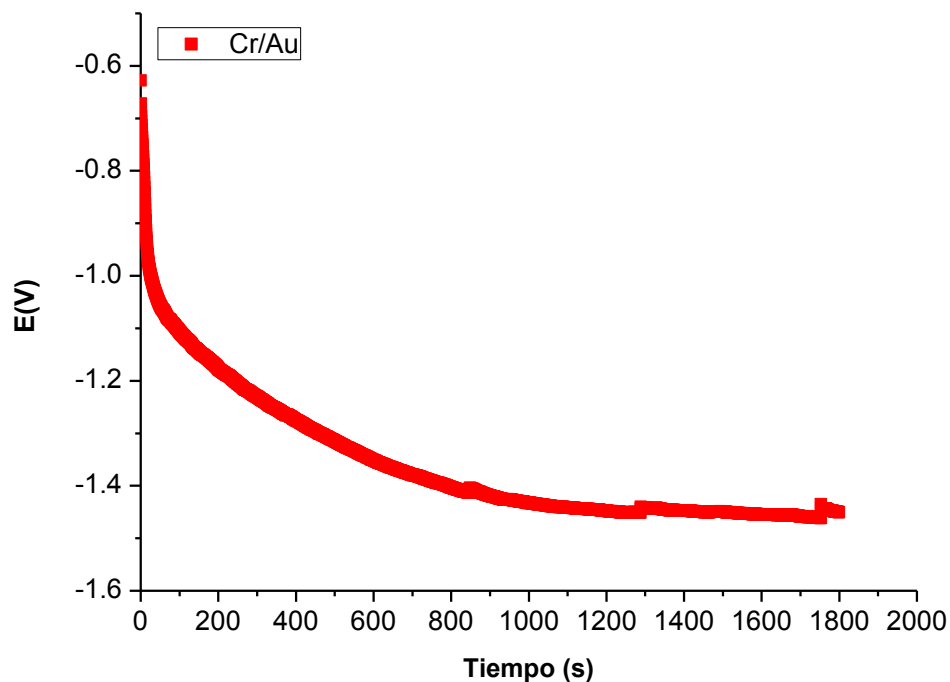
Para analizar la naturaleza del precipitado que se forma en la solución envejecida, se realizaron experimentos mediante la técnica de *spín coating*. Para esta prueba se tomó el cuarto electrolito preparado. En este caso, 4 obleas de Si/TiN de 1 cm × 2 cm cada una, se colocaron en el equipo y se le dejaron caer 15 gotas de la solución electrolítica en la parte superior. Se programó el equipo para que girara a 1200 rpm durante 4 minutos. Posteriormente, dos de estas muestras se secaron con aire a temperatura ambiente, y las otras dos se secaron con la ayuda de una parrilla de calentamiento durante 10 minutos a 150°C. En este caso, solo se pudo tomar una imagen en SEM de la muestra.



**Figura 5.37. Imagen SEM de una de las muestras depositadas por *spin coating*.**

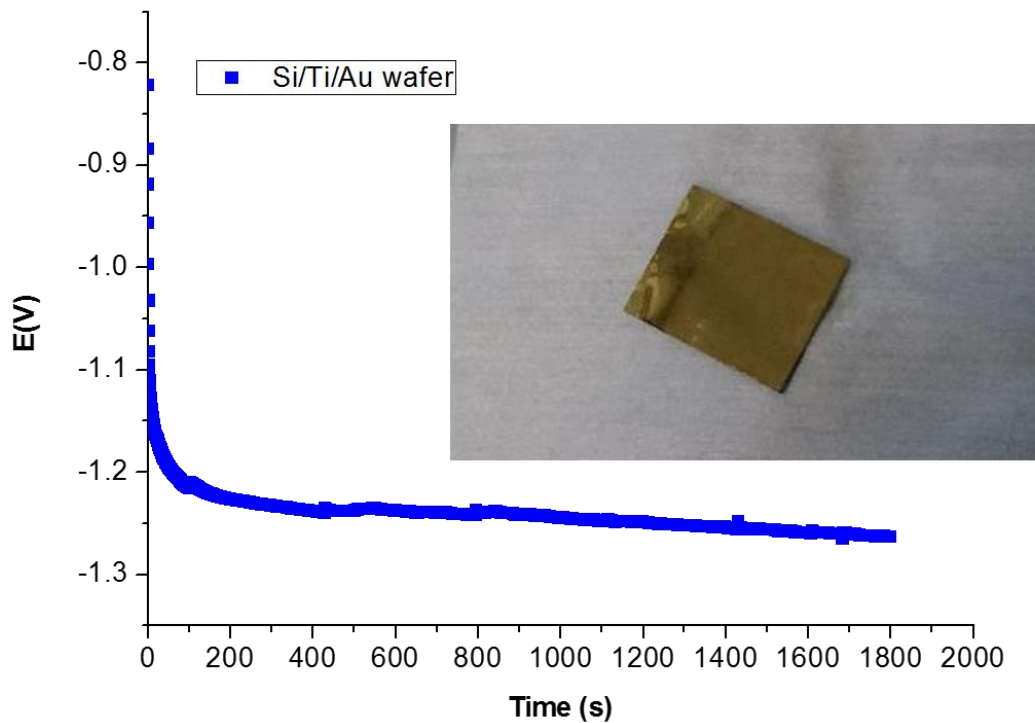
Como se observa, no se logra depositar un recubrimiento homogéneo, solo en ciertas zonas. En este caso es necesaria la caracterización mediante difracción de rayos X para conocer exactamente de que están formadas las zonas donde hay agregados de partículas. De aquí se puede notar que el *spin coating* no es una buena técnica para depositar MOFs.

Por otro lado, se preparó una muestra depositada sobre una microbalanza de cuarzo recubierta con una aleación de Cr/Au. En este caso se preparó electrolito exclusivamente para depositar esta muestra. El depósito de la película se realizó a 90°C durante 1800 segundos, debido a que a estas condiciones ya se había obtenido previamente una película de UiO-66. La densidad de corriente aplicada fue de -5 mA/cm<sup>2</sup> (-6.63 mA). Para esta muestra solo se obtuvo el transiente en el potencial, el cual se muestra en la Figura 5.38.



**Figura 5.38. Transiente de potencial de la muestra preparada sobre la microbalanza de cuarzo.**

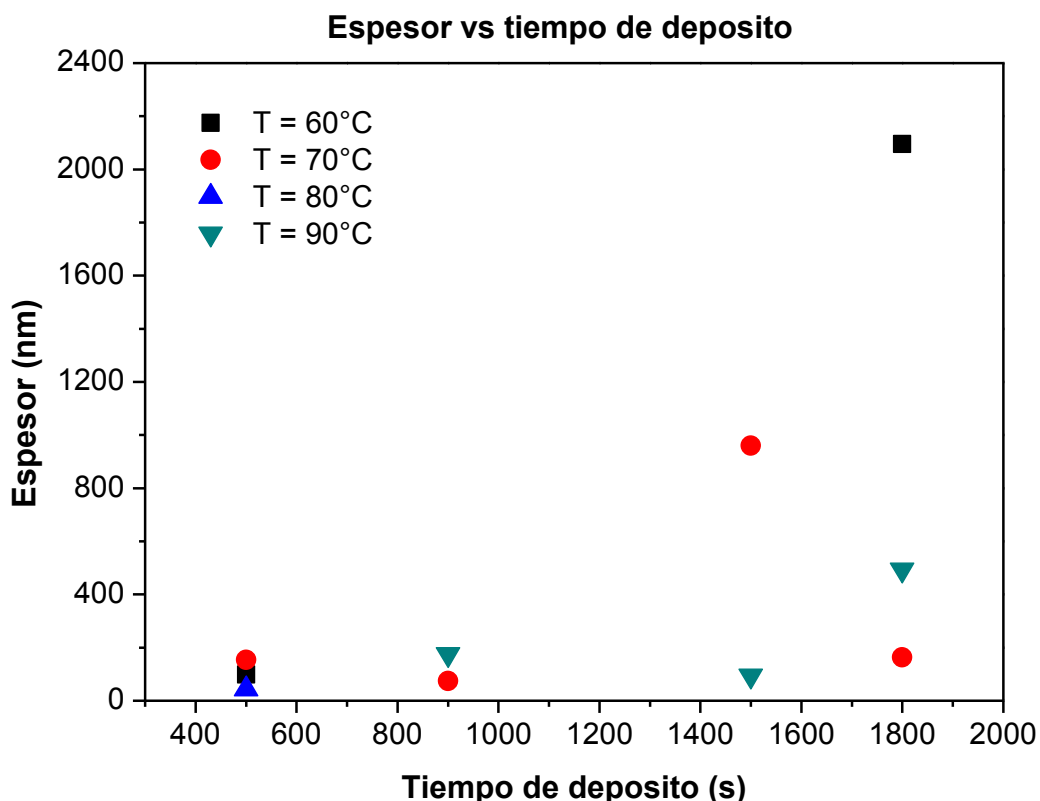
Lo único que se puede comentar con respecto a esta muestra es que, el potencial tarda mucho tiempo en estabilizarse, alrededor de 1000 segundos. Esto implica que la nucleación y crecimiento de la capa de MOF en este sustrato es un poco más complicada. Adicionalmente, se depositó otra muestra sobre una oblea de Si recubierta con una aleación de Ti/Au con un área de  $1.8 \text{ cm}^2$ . Se preparó electrolito fresco solo para esta muestra. La película fue depositada a  $90^\circ\text{C}$  durante 1800 segundos y se aplicó una corriente de  $-9 \text{ mA}$  para mantener constante la densidad de corriente de  $-5 \text{ mA/cm}^2$ . La oblea de Si/Ti/Au se limpió previamente con acetona en un baño ultrasónico, secada con  $\text{N}_2$  y enjuagada nuevamente con isopropanol durante 15 minutos en el baño ultrasónico. La muestra y el transiente de potencial se muestran en la Figura 5.39.



**Figura 5.39.** Transiente de potencial e imagen de la muestra depositada sobre la oblea de Si/Ti/Au.

Como se observa de la gráfica, el transiente revela que el tiempo de estabilización de la muestra es similar a los reportados previamente (100 segundos) y el potencial de estado estacionario sería de aproximadamente -1.4 V. Además, sobre la oblea, se puede apreciar una capa ligeramente blanquecina que podría ser el MOF. Para confirmar este hecho es necesario realizar una caracterización por SEM para determinar el espesor y un análisis de DRX para ver si ese depósito corresponde al MOF UiO-66.

Finalmente, con los datos de espesor obtenidos se trató de encontrar una correlación entre el espesor, la temperatura y el tiempo de depósito de la muestra. Estos datos se presentan en la Figura 5.40.



**Figura 5.40.** Espesor en función del tiempo de depósito de las muestras de UiO-66.

Como se puede observar, no hay ninguna relación o tendencia aparente entre éstos dos parámetros, ya que el espesor siempre cambia con las condiciones de la electrólisis. Sin embargo, se resume que los mejores depósitos, con morfología regular, homogénea y cristalina se obtienen a 90°C durante 30 minutos.

## 5.9. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Para este trabajo se utilizó la técnica de electrodeposito para la síntesis de películas de MOF UiO-66 a partir de soluciones basadas en  $ZrCl_4$ . Aunque ésta técnica es novedosa para la síntesis de éstos materiales, aún no se puede contar con una técnica confiable para obtener estos recubrimientos ya que hay muchos factores que afectan el proceso, como el tiempo de depósito, la densidad de corriente y la temperatura. Sin embargo, con los experimentos realizados se encontró que si se pueden obtener películas del MOF UiO-66 sobre obleas de Si/TiN de espesor de aproximadamente 1 micra cuando



las condiciones de síntesis son de 1500 s, 70°C y -5 mA/cm<sup>2</sup> o bien de 0.5 micras (500 nm) a 1800 s, 88°C y -5 mA/cm<sup>2</sup>. Es importante mejorar la estabilidad del electrolito con el objetivo de evitar la formación de precipitados. Por ahora, se tienen algunas limitaciones experimentales ya que ésta técnica no permite la preparación de muestras grandes. Se encontró que el potencial de estado estacionario no depende de la “edad” de la solución ya que siempre se alcanzan aproximadamente los mismos valores, incluso cuando se modifica la temperatura y el tiempo de depósito. Por otro lado, la cristalinidad de las muestras obtenidas se ve favorecida con el aumento en la temperatura y que la agitación no es un parámetro determinante en la obtención de películas homogéneas del MOF. Las curvas de CV son una herramienta importante para tratar de elucidar el mecanismo de una reacción electroquímica, sin embargo es necesario profundizar aún más con el conocimiento de la electroquímica del sistema, con las reacciones que ocurren y adicionalmente, optimizar el método experimental para obtener buenos recubrimientos de UiO-66. Las áreas de oportunidad encontradas en el electrodeposición de estructuras metal – orgánicas abarcan diversos puntos. De entre los más importantes cabe destacar la composición del electrolito, el tiempo de depósito y la temperatura. Incluso se puede explorar con cambios en el solvente o bien partir de otro compuesto que pueda aportar los iones de Zr, como el ZrOCl<sub>4</sub>.

## 5.10. REFERENCIAS.

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 2334–2375. doi:10.1002/anie.200300610.
- [2] M. López-Nuñez, S. Loera-Serna, Redes metalorgánicas: materiales que respiran, *Mater. Av.* 18 (2012) 27–33.
- [3] K. Sumida, D. Stüeck, L. Mino, J. Da Chai, E.D. Bloch, O. Zavorotynska, L.J. Murray, M. Dincaì, S. Chavan, S. Bordiga, M. Head-Gordon, J.R. Long, Impact of metal and anion substitutions on the hydrogen storage properties of M-BTT metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1083–1091. doi:10.1021/ja310173e.
- [4] B. Van De Voorde, M. Boulhout, F. Vermoortele, P. Horcajada, D. Cunha, J.S. Lee, J. Chang, E. Gibson, M. Daturi, J. Lavalley, A. Vimont, I. Beurroies, D.E. De Vos, N / S-heterocyclic contaminant removal from fuels by the mesoporous metal – organic framework MIL-100: the role of the metal ion., *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9849–9856.
- [5] V. Colombo, S. Galli, H.J. Choi, G.D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J.R. Long, High thermal and chemical stability in pyrazolate-bridged metal–organic frameworks with exposed metal sites, *Chem. Sci.* 2 (2011) 1311. doi:10.1039/c1sc00136a.
- [6] S.I. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands: Crystal structures and microporous properties, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 240–279. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.09.002.
- [7] M. Frigoli, R. El Osta, J. Marrot, M.E. Medina, R.I. Walton, F. Millange, Heterobimetallic sodium-lithium based metal-organic framework showing the  $\beta$ -cristobalite topology and having high permanent porosity, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013 (2013) 1138–1141. doi:10.1002/ejic.201201508.
- [8] C.-H. Jiang, L.-F. Song, C.-L. Jiao, J. Zhang, L.-X. Sun, F. Xu, Y. Du, Z. Cao, Exceptional thermal stability and thermodynamic properties of lithium based metal–organic framework, *J. Therm. Anal. Calorim.* 103 (2011) 373–380. doi:10.1007/s10973-010-0880-z.
- [9] W.X. Lim, A.W. Thornton, A.J. Hill, B.J. Cox, J.M. Hill, M.R. Hill, High performance hydrogen storage from Be-BTB metal-organic framework at room temperature, *Langmuir.* 29 (2013) 8524–8533. doi:10.1021/la401446s.

- [10] A. Mallick, S. Saha, P. Pachfule, S. Roy, R. Banerjee, Selective CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption in a chiral magnesium-based metal organic framework (Mg-MOF) with open metal sites, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9073. doi:10.1039/c0jm01125h.
- [11] S. Ma, D. Yuan, X. Sen Wang, H.C. Zhou, Microporous lanthanide metal-organic frameworks containing coordinatively linked interpenetration: Syntheses, gas adsorption studies, thermal stability analysis, and photoluminescence investigation, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2072–2077. doi:10.1021/ic801948z.
- [12] Z. Guo, H. Wu, G. Srinivas, Y. Zhou, S. Xiang, Z. Chen, Y. Yang, W. Zhou, M. O’Keeffe, B. Chen, A metal-organic framework with optimized open metal sites and pore spaces for high methane storage at room temperature, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 3178–3181. doi:10.1002/anie.201007583.
- [13] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. Chang, D. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jung, High Uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Langmuir.* (2008) 7245–7250.
- [14] Q. Yan, Y. Lin, C. Kong, L. Chen, Remarkable CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity and CO<sub>2</sub> adsorption capacity exhibited by polyamine-decorated metal-organic framework adsorbents., *Chem. Commun. (Camb).* 49 (2013) 6873–5. doi:10.1039/c3cc43352h.
- [15] S.M. Cohen, Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 970–1000. doi:10.1021/cr200179u.
- [16] M. Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M. Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, O.M. Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks, *Science (80-. ).* 336 (2012) 1018–1023.
- [17] H.-L. Jiang, T.A. Makal, H.-C. Zhou, Interpenetration control in metal-organic frameworks for functional applications, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2232–2249. doi:10.1016/j.ccr.2013.03.017.
- [18] Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1667–1680. doi:10.1007/s11814-013-0140-6.
- [19] O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 474–484. doi:10.1021/ar970151f.

- [20] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M.O. Keffe, O.M. Yaghi, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a basis for the design of highly porous and robust metal – organic carboxylate frameworks, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 319–330. doi:10.1021/ar000034b.
- [21] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials., *Nature.* 423 (2003) 705–714. doi:10.1038/nature01650.
- [22] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science* (80-. ). 329 (2010) 424–428. doi:10.1126/science.1192160.
- [23] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of Metal-Organic Frameworks, *Sci. (Washington, DC, U. S.).* 341 (2013) 974. doi:10.1126/science.1230444.
- [24] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks ( MOFs ): Routes to Various, *Chem. Rev.* 112 (2012) 933–969.
- [25] H.-L. Jiang, Q. Xu, Porous metal–organic frameworks as platforms for functional applications, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3351. doi:10.1039/c0cc05419d.
- [26] M.P. Suh, Y.E. Cheon, E.Y. Lee, Syntheses and functions of porous metallosupramolecular networks, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1007–1026. doi:10.1016/j.ccr.2008.01.032.
- [27] S.T. Meek, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials, *Adv. Mater.* 23 (2011) 249–267. doi:10.1002/adma.201002854.
- [28] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, J.R.E. Cline, The sonochemical hot spot, *J. Acoust. Soc. Am.* (1986) 5641–5642. doi:10.1121/1.2029381.
- [29] W.S. Ahn, W.J. Son, J. Kim, J. Kim, Sonochemical synthesis of MOF-5, *Chem. Commun.* (2008) 6336–6338. doi:Doi 10.1039/B814740j.
- [30] Q. Xu, H.-L. Jiang, *Nanoporous Materials*, 1st. Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, Florida, 2013. doi:10.1201/b13784.
- [31] A. Pichon, S.L. James, An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends, *CrystEngComm.* 10 (2008) 1839. doi:10.1039/b810857a.
- [32] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, Industrial applications of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1284–1293. doi:10.1039/b804680h.

- [33] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-benzenedicarboxylate), *J. Am. Chem. Soc.* 7863 (1998) 8571–8572. doi:10.1021/ja981669x.
- [34] R. Sabouni, Carbon Dioxide Adsorption By Metal Organic Frameworks (Synthesis, Testing and Modeling), The University of Western Ontario, 2013. <http://ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=2717&context=etd>.
- [35] B. Hoskins, R. Robson, Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5962–5964. doi:10.1021/ja00197a079.
- [36] R.A. Fischer, A. Bétard, Metal-organic framework thin films: From fundamentals to applications., *Chem. Rev.* (2011) 1055–1083.
- [37] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, Metal-Organic Framework materials as chemical sensors, *Chem. Rev.* 112 (2011) 1105–1125. doi:10.1021/cr200324t.
- [38] S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I.M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, Metal-Organic frameworks for sensing applications in the gas phase, *Sensors.* 9 (2009) 1574–1589. doi:10.3390/s90301574.
- [39] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nat. Mater.* 9 (2010) 172–178. doi:10.1038/nmat2608.
- [40] H. Al-Kutubi, J. Gascon, E.J.R. Sudhölter, L. Rassaei, Electrosynthesis of Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities, *ChemElectroChem.* 2 (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/celec.201402429.
- [41] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, M. Schubert, H. Wessel, M. Huff, J; Guzmán, Method for electrochemical production of crystalline porous metal organic skeleton material., US 7,968,739 B2, 2011.
- [42] Y. Sun, H.-C. Zhou, Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 54202. doi:10.1088/1468-6996/16/5/054202.
- [43] M. Li, M. Dinca, Selective formation of biphasic thin films of metal-organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition, *Chem. Sci.* 5 (2014) 107–111. doi:10.1039/C3SC51815A.

- [44] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, A.M. Joaristi, J. Juan-Alcaniz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, Electrochemical synthesis of some archetypical Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> metal organic frameworks, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3489–3498. doi:10.1021/cg300552w.
- [45] A. Morozan, F. Jaouen, Metal organic frameworks for electrochemical applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9269. doi:10.1039/c2ee22989g.
- [46] H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10525–10532. doi:10.1021/ja404514r.
- [47] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13850–13851. doi:10.1021/ja8057953.
- [48] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1700–1718. doi:10.1021/cm1022882.
- [49] M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6632–6640. doi:10.1021/cm102601v.
- [50] M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K. a Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chem. Commun. (Camb)*. 49 (2013) 9449–51. doi:10.1039/c3cc46105j.
- [51] S. Chavan, J.G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalleri, S. Jakobsen, M.H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K.P. Lillerud, S. Bordiga, H<sub>2</sub> storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 1614–26. doi:10.1039/c1cp23434j.
- [52] H. Reinsch, I. Stassen, B. Bueken, A. Lieb, R. Ameloot, D. De Vos, First examples of aliphatic zirconium MOFs and the influence of inorganic anions on their crystal structures, *CrystEngComm*. 17 (2014) 331–337. doi:10.1039/C4CE01457J.

- [53] Q. Yang, S. Vaesen, F. Ragon, A.D. Wiersum, D. Wu, A. Lago, T. Devic, C. Martineau, F. Taulelle, P.L. Llewellyn, H. Jobic, C. Zhong, C. Serre, G. De Weireld, G. Maurin, A water stable metal-organic framework with optimal features for CO<sub>2</sub> capture, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 10316–10320. doi:10.1002/anie.201302682.
- [54] H. Reinsch, B. Bueken, F. Vermoortele, I. Stassen, A. Lieb, K.-P. Lillerud, D. De Vos, Green synthesis of zirconium-MOFs, *CrystEngComm*. 17 (2015) 4070–4074. doi:10.1039/C5CE00618J.
- [55] B. Van de Voorde, I. Stassen, B. Bueken, F. Vermoortele, D. De Vos, R. Ameloot, J.-C. Tan, T.D. Bennett, Improving the mechanical stability of zirconium-based metal-organic frameworks by incorporation of acidic modulators, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 1737–1742. doi:10.1039/C4TA06396A.
- [56] I. Hod, W. Bury, D.M. Karlin, P. Deria, C.-W. Kung, M.J. Katz, M. So, B. Klahr, D. Jin, Y.-W. Chung, T.W. Odom, O.K. Farha, J.T. Hupp, Directed growth of electroactive Metal-Organic Framework thin films Using electrophoretic deposition, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6295–6300. doi:10.1002/adma.201401940.
- [57] I. Stassen, M. Styles, T. Van Assche, N. Campagnol, J. Fransaer, J. Denayer, J.-C. Tan, P. Falcaro, D. De Vos, R. Ameloot, Electrochemical Film Deposition of the Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Application in a Miniaturized Sorbent Trap, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1801–1807. doi:10.1021/cm504806p.
- [58] F. Vermoortele, B. Bueken, B. Van De Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C.E. Kirschhock, D.E. De Vos, Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of MOFs: the unique case of UiO-66 (Zr), *J. Am. Chem. Soc.* 66 (2013) 0–3. doi:dx.doi.org/10.1021/ja405078u.
- [59] W. Morris, C.J. Doonan, O.M. Yaghi, Postsynthetic modification of a metal-organic framework for stabilization of a hemiaminal and ammonia uptake, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 6853–6855. doi:10.1021/ic200744y.
- [60] P.S. Barcia, D. Guimaraes, P.A.P. Mendes, J.A.C. Silva, V. Guillermin, H. Chevreau, C. Serre, A.E. Rodrigues, Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66, *Microporous Mesoporous Mater.* 139 (2011) 67–73. doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.019.
- [61] H.R. Abid, H. Tian, H.-M. Ang, M.O. Tade, C.E. Buckley, S. Wang, Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 415–420. doi:10.1016/j.cej.2012.01.104.