

<https://doi.org/10.47460/minerva.v2023iSpecial.120>

Evaluación de las reacciones de reducción en solución acuosa: alternativas económicas para laboratorio

Altamirano Briones Gustavo Alejandro
<https://orcid.org/0000-0002-9360-9610>
gustavo.altamirano@utm.edu.ec
Universidad Técnica de Manabí
Facultad de Ciencias Básicas
Departamento de Química
Manabí-Calaceta-Ecuador

Viteri Uquillas Cecilio Andres
<https://orcid.org/0009-0005-5877-1144>
Cecilio.viteri@utm.edu.ec
Universidad Técnica de Manabí
Facultad de Ciencias Básicas
Departamento de Química
Manabí-Portoviejo-Ecuador

Gisella Larissa Sacoto Palacios
<https://orcid.org/0000-0002-9062-9851>
gisella.sacoto@utm.edu.ec
Universidad Técnica de Manabí
Facultad de Ciencias Básicas
Departamento de Química
Portoviejo-Manabí-Ecuador

Rosa Mariuxi Litardo Velásquez
<https://orcid.org/0000-0002-1046-4699>
rosa.litardo@utm.edu.ec
Universidad técnica de Manabí
Facultad de Ciencias Básicas
Departamento de Química
Portoviejo- Manabí Ecuador

Blanca Leonor Cedeño Briones
<https://orcid.org/009-0007-3744-435X>
blanca.cedeno@utm.edu.ec
Universidad técnica de Manabí
Facultad de Ciencias Básicas
Departamento de Química
Portoviejo-Manabí-Ecuador

Recibido (22/10/2022), Aceptado (26/04/2023)

Resumen: El desarrollo tecnológico en la química del estado sólido, nanotecnología y nuevos materiales avanza a pasos acelerados, los estudios de métodos para generar películas delgadas de materiales conductores y semiconductores son de gran interés, sin embargo, los métodos actuales tienden a ser muy costosos e inaccesibles para los países en vías de desarrollo. El presente trabajo busca presentar alternativas viables y económicas para laboratorios de docencia para la investigación de procesos de deposición química en solución acuosa y la producción de capas finas de materiales de interés en química del estado sólido y nuevos materiales. Los metales estudiados fueron cobre, cobalto y níquel en distintos tipos de sales y los agentes reductores, clorhidrato de hidracina, fenilhidracina y borohidruro de sodio. Los principales resultados muestran que es posible la utilización de químicos más económicos para el estudio de deposiciones en solución acuosa, siendo una alternativa viable para los laboratorios.

Palabras clave: Química del estado sólido, deposición química en fase acuosa, deposición por reducción, películas delgadas, recubrimientos.



Evaluation of reduction reactions in aqueous solution: economical alternatives for laboratory

Abstract. - Technological development in solid-state chemistry, nanotechnology, and new materials is advancing at an accelerated pace, studies of methods to generate thin films of conductive and semiconductor materials are of great interest, however, current methods tend to be very expensive and inaccessible to developing countries. The present work seeks to present viable and economical alternatives for teaching laboratories to investigate chemical deposition processes in aqueous solutions and produce thin layers of materials of interest in solid-state chemistry and new materials. The metals studied were copper, cobalt and nickel in different types of salts and reducing agents, hydrazine hydrochloride, phenylhydrazine and, sodium borohydride. The main results show that it is possible to use cheaper chemicals to study depositions in an aqueous solution, a viable alternative for laboratories.

Keywords: Solid state chemistry, aqueous phase chemical deposition, reduction deposition, thin films, coatings.

I. INTRODUCCIÓN

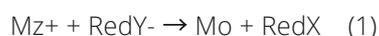
El componente experimental dentro de la formación universitaria es un pilar fundamental para el desarrollo académico, con la creación de nuevas carreras como química pura, ingeniería en materiales o nanotecnología, el principal desafío para docentes y estudiantes es poder estudiar y aplicar experimentalmente los avances tecnológicos en las distintas asignaturas, por ejemplo, asignaturas como química del estado sólido, nuevos materiales o química de materiales, el desafío es poder realizar experimentalmente la producción de películas finas, conductoras. Las técnicas actuales para la producción de películas finas utilizadas son la deposición química en fase de vapor (CVD) por sus siglas en inglés, el recubrimiento por láser punzantes, el depósito de capas atómicas o el rocío pirolítico [1]. Estas técnicas permiten generar películas finas de alta pureza, controlar las películas a depositar en su composición y estequiometría, sus aplicaciones son muy variadas desde la producción de celdas solares, catálisis y materiales conductores. Estos procesos tienen un costo muy alto, esto es debido al uso de cámaras de alto vacío, equipos de atmósferas inertes con gases acarreadores, reactivos muy puros, las condiciones de temperatura y presión complejas de conseguir son un problema de manejar y producir, volviéndose un tema exclusivo de laboratorios con muy alto presupuesto.

La tecnología actual para producir superficies conductoras utiliza metales nobles muy costosos como: el oro y la plata, y en el caso de usar otros metales más baratos como el cobre, titanio, tungsteno, aluminio, molibdeno, los procesos son muy costosos y muy difíciles de industrializar, por las exigentes condiciones de presión, temperatura, además estas tecnología innovadoras no existen en el país, por lo cual es necesario el desarrollo de procesos económicos y sencillos de deposición de metales sobre superficies de soporte para la elaboración de materiales electrónicos. Por tanto, es imprescindible reducir costos de producción y facilitar la industrialización de estos procesos, además los resultados que arrojó esta investigación es un importante antecedente para el desarrollo de más investigación en la deposición de otros metales sobre distintos materiales de soporte como cerámicas, diamante, porcelana de bajo voltaje, óxido de aluminio o vidrio [2], [3].

En este sentido, el trabajo realizado pretende identificar el reductor más eficiente para la deposición de capas de cobre, cobalto y níquel sobre superficies de cristal, además es importante evaluar la influencia que tiene el calentamiento en los procesos de deposición de cobre y níquel sobre superficies de cristal, así como la influencia que tiene la presencia de oxígeno en los procesos de deposición de cobre y níquel sobre superficies de cristal. De tal manera que en el trabajo realizado se evaluó la posibilidad de depositar capas de metales: cobre, cobalto y níquel sobre vidrio, mediante procesos de reducción simples a partir de soluciones de las sales de los metales deseados, usando agentes reductores.

II. DESARROLLO

La deposición de los metales por acción de agentes reductores es exclusiva para la plata y el paladio en la cual la acción de agentes químicos reductores en soluciones acuosas permite formar depósitos de plata metálica sobre superficies no conductoras mediante la reacción general:



Donde M es un metal, Red es un agente reductor con un estado de oxidación Y, para el resto de los metales los métodos de deposición sobre superficies no conductoras se utilizan procesos físicos donde se vaporiza al metal, o se desprende átomos del metal con golpeteos de láser en altos vacíos, condición que hace a estos métodos muy costosos, además necesitan equipamientos muy sofisticados que no existen en el Ecuador. El tipo de adherencia de todos los casos de deposición es una quimisorción que es una adsorción ordenada y fuertemente consolidada por atracciones electrostáticas del adsorbato (metal) sobre el adsorbente (vidrio o superficie no conductora).

A. Clasificación de procesos de deposición de metales

Procesos químicos:

Son procesos en los cuales mediante una reacción química se obtienen películas de metal sobre un soporte [4], por ejemplo, la reducción de la plata mediante el uso de tartrato de sodio y amonio en solución para formar espejos.

Procesos físicos:

Son procesos en los cuales se obtienen películas de metales sobre soportes a partir de del mismo metal, pero sometido a condiciones especiales, por ejemplo, el uso de potentes haces de luz en atmósfera inertes que chocan sobre una superficie metálica desprendiendo átomos de su superficie y depositándolas sobre un material soporte, entre los principales métodos tenemos la deposición química en fase de vapor y el proceso sputtering.

B. Procesos de deposición de metales sobre soportes.

Sputtering

Es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Este es un proceso muy utilizado en la formación de películas delgadas sobre materiales, técnicas de grabado y técnicas analíticas.

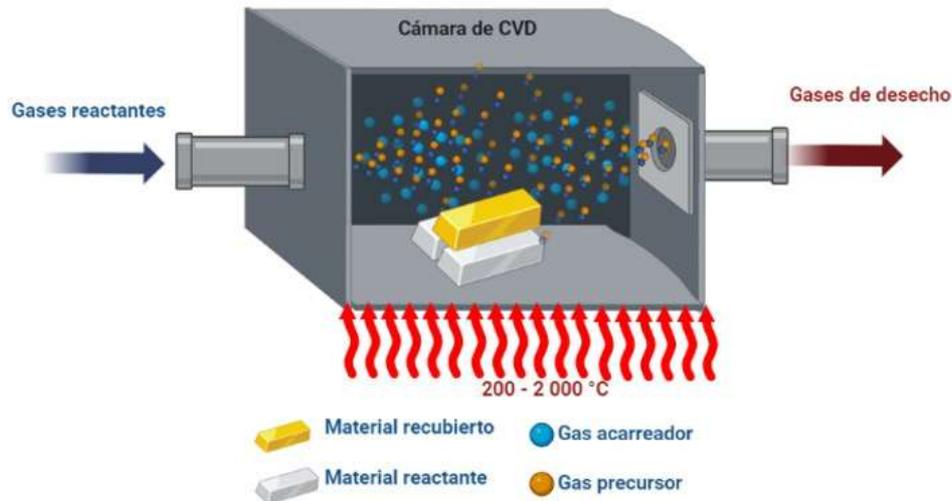


Fig. 1. Esquema de una cámara para deposición química en fase de vapor.
Fuente: elaboración propia.

C. La deposición de capas atómicas (ALD)

Son cámaras complejas donde, es posible depositar capas atómicas sobre un sustrato y controlar la cantidad de capas y los materiales a depositar, en este proceso ambos precursores entran nebulizados en la cámara de reacción y se depositan sobre el sustrato, la quimisorción sobre el sustrato permite el depósito de monocapas, estas a su vez, estas reaccionan entre sí para generar la película deseada, en la siguiente figura se muestra el esquema de un ALD con la formación de películas de TiO₂.

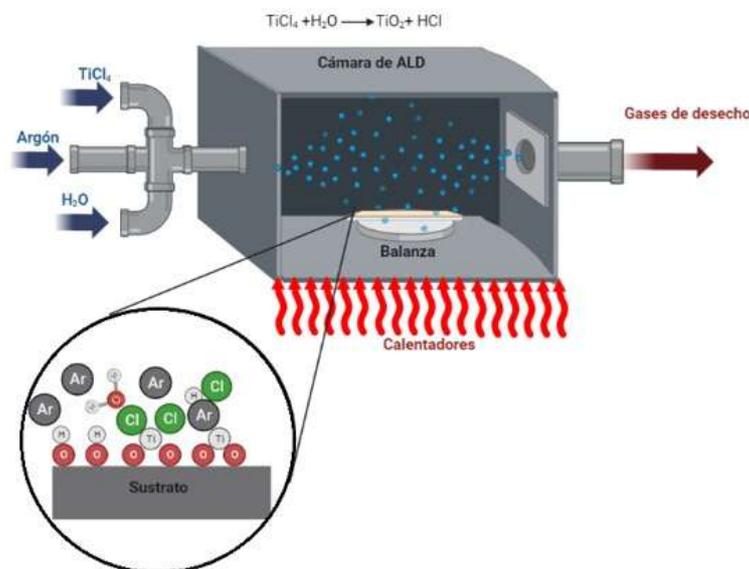
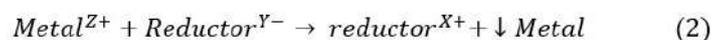


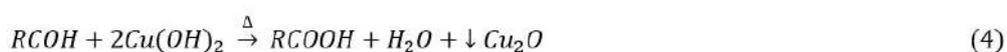
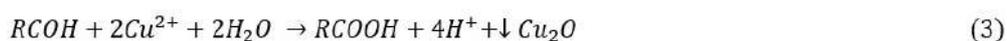
Fig. 2. Esquema de una cámara para deposición atómica. En esta reacción el sustrato está cubierto con iones hidroxilo para capturar las moléculas de TiCl₄, a continuación, el TiCl₄ reacciona con las moléculas de agua eliminando HCl con el gas acarreador y formando una película de TiO₂.
Fuente: elaboración propia.

D. Reducción en fases líquidas a condiciones normales de trabajo

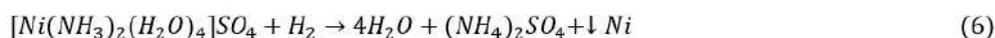
Las reacciones de reducción tienen la capacidad de producir metales puros y han sido utilizadas en la química analítica cualitativa de manera general para la identificación de moléculas, estas reacciones tienen la siguiente forma general:



Para la identificación de compuestos orgánicos, por ejemplo, se tienen reacciones clásicas como el test de Barfoed (reacción 2) y Fehling (reacción 3), los cuales reducen el Cu^{2+} a Cu^{+} :



En ambos casos la reducción del cobre se produce por los grupos aldehído de azúcares, con ese antecedente, es posible desarrollar más la reducción del cobre con agentes reductores más fuertes como: fenilhidracina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$), hidracina o hidruros. Por otro lado, el Ni puede ser reducido a partir de compuestos de coordinación o depositado a partir de organometálicos en los procesos vapometalúrgicos:



E. Depósitos de metales sobre cristal

Los espejos son objetos que reflejan casi toda la luz, que choca con su superficie, el caso más común es el de plata depositada sobre vidrio que permite reflejar la luz.

Revestimientos metálicos

Los metales son los recubrimientos estándar para espejos debido a su alta reflectividad facilidad de aplicación. El recubrimiento de metal preferido para aplicaciones en el visible e infrarrojo cercano es de aluminio. A pesar de que no tiene la reflectividad de la plata, el aluminio es menos propenso a la oxidación. Revestimientos de aluminio frescos provee reflectividades de aproximadamente el 90% sobre la mayor parte de lo visible mientras que la plata puede ser tan alta como 98%. Las capas adicionales de materiales dieléctricos (por ejemplo, MgF_2) se pueden usar para mejorar la reflectividad en un rango de longitud de onda específica y para la protección contra la oxidación. La plata proporciona la más alta reflectividad, pero es muy propenso a la oxidación. Se utiliza con mayor frecuencia en los espejos que proporcionan una reflexión interna, por ejemplo, en las caras de prismas de vidrio. En esta aplicación pueden ser protegidos con abrigos de otros metales como el cobre para evitar la oxidación.

Revestimientos de oro son los preferidos para espejos infrarrojos debido a su excelente resistencia al deslustre y muy alta reflectancia (96 a > 99 % para longitudes de onda de 0,7 a 5,0 micras). Su uso está limitado a ambientes limpios controlados, ya que son propensos de rasguños difíciles de limpiar. Revestimientos de rodio se utilizan a menudo con níquel electrodepositado para reflectores parabólicos. Ellos proporcionan alrededor de 80 % de reflectividad, pero son muy resistentes a la oxidación, incluso en agua salada.

III. METODOLOGÍA

Se presenta un estudio de investigación experimental. Este tipo de investigación implica la manipulación de una o más variables independientes para observar los efectos que tienen sobre una o más variables dependientes. El objetivo fue establecer relaciones de causa y efecto entre las variables y determinar la naturaleza y la magnitud de estas relaciones. Para conocer la factibilidad del uso de los procesos y químicos en la investigación docente.

El procedimiento para el estudio y producción de capas finas se fundamenta tanto en el CVD como en el ALD, pero extrapolándolo a condiciones ambientales 25 °C y 1 atm de presión, el reactor a utilizar fue una caja de acrílico adaptada con mangueras plásticas que permiten la dosificación controlada de reactivos sobre un sustrato de vidrio, una rejilla para evacuación el exceso de líquido y una salida para vapores y gases generados, el esquema del reactor se ilustra en la figura 3.

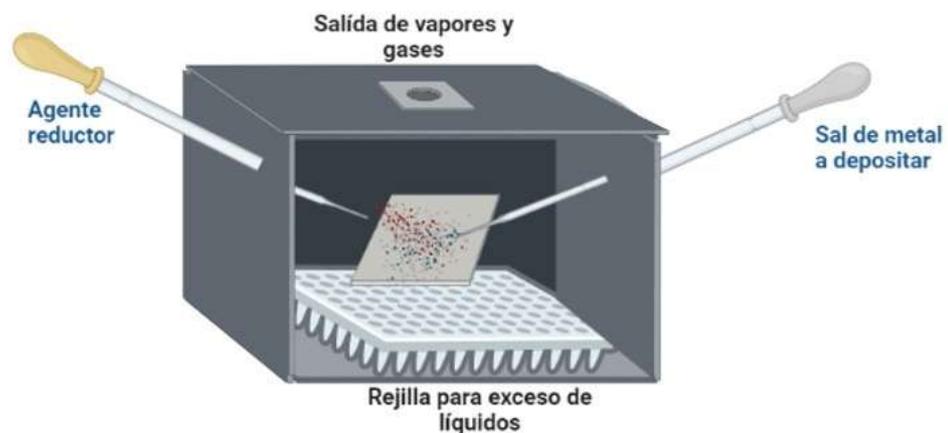


Fig. 3. Reactor de deposición química en solución acuosa.
Fuente: elaboración propia.

Para los sustratos de vidrio se procedió a lavar con agua regia portaobjetos en un baño ultrasónico por 30 minutos, posterior al lavado químico, se lavó los portaobjetos con agua destilada y se los secó en una estufa a 30°C por 30 minutos.

A. Deposición de cobre sobre vidrio

Se procedió a probar tres tipos de agentes reductores, N_2H_4HCl (Mettler Toledo), $NaBH_4$ (Mettler Toledo) y $C_6H_8N_2$ (Merck), sobre tres sales diferentes de cobre $CuSO_4$ (Merck), $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, CuY ($Y = EDTA^{2+}$), en tres niveles de concentración 0,0125, 0,0250, 0,0500 mol/L tanto los agentes reductores como las soluciones de sales.

B. Deposición de níquel sobre vidrio

Se ensayaron los mismos tres agentes reductores, sobre dos sales diferentes de níquel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Merck), NiCl_2 (Sigma-Aldrich), se procedió a probar tres niveles de concentración de los agentes reductores y las sales 0,0125, 0,0250, 0,0500 mol/l.

C. Estudio con la sal de cobalto.

Se procedió a probar los mismos tres agentes reductores, sobre CoCl_2 (Sigma-Aldrich), se procedió a probar tres niveles de concentración de los agentes reductores y la sal 0,0125, 0,0250, 0,0500 mol/l.

En el caso donde se formaron películas del metal fuertemente adheridas, se procedió a realizar una caracterización de superficie mediante microscopía de fuerza atómica con la técnica de no contacto a 0,65 Hz con una altura de cantilérver de 10 nm y un área $100 \mu\text{m}^2$, la resistencia eléctrica se midió con un multímetro Clamp meter.

D. Elaboración de celdas solares

Para comprobar las propiedades conductoras de las láminas de metal, se procedió a construir una celda solar básica. Se pulverizó TiO_2 (anatasa 99 %) en un molino coloidal por 30 minutos, 10 g del material molido se suspenden en 50 mL de agua destilada y 5 ml de Tween 20 para estabilizar el sistema coloidal, se permite sedimentar por 30 minutos para eliminar el material grueso.

A continuación, se toma 3 ml de la suspensión y se esparcen por toda la lámina del portaobjetos, posteriormente se deja secar a 40°C por 24 horas.

Con las placas secas se procede a esparcir gotas de anaranjado de metilo para transportar electrones por el sistema de dobles enlaces conjugados y gotas de Lugol para transportar la carga entre las placas a través de sus iones.

RESULTADOS

Los resultados experimentales muestran que el cobre puede reducirse con los agentes utilizados, sin embargo, la reducción llega Cu_2O con $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ y NaBH_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ obtuvo cobre metálico, pero en tamaños de partículas muy grandes y fácilmente removibles del sustrato de vidrio, además estas se oxidan rápidamente en presencia del aire, por tal motivo, se llevaron a cabo ensayos en atmósfera inerte. Por otro lado, la reducción de níquel y cobalto obtuvo reducciones satisfactorias solo con NaBH_4 , en la tabla 1 se resume los resultados obtenidos:

Tabla. 1. Resultados de ensayos preliminares para la deposición de capas finas.

Estudio de reducción del cobre		
Agente reductor	Sal	Resultado
NaBH ₄	CuSO ₄	Precipitado negro que no conduce la electricidad.
	[Cu (NH ₃) ₄]SO ₄	
	CuY	
N ₂ H ₄ ·HCl	CuSO ₄	Precipitado rojo ladrillo que no conduce la electricidad.
	[Cu (NH ₃) ₄]SO ₄	No hay reacción.
	CuY	
C ₆ H ₈ N ₂	CuSO ₄	Se forma una fina película de cobre, débilmente adherida y que tiende a oxidarse en el medio de la reacción, en atmosfera inerte la reacción permite obtener una película de cobre gruesa.
	[Cu (NH ₃) ₄]SO ₄	No hay reacción.
	CuY	
Estudio de reducción del níquel		
NaBH ₄	Ni (CH ₃ COO) ₂	Película de níquel de formación rápida y buena adherencia.
	NiCl ₂	Película de níquel de formación lenta y mala adherencia.
N ₂ H ₄ ·HCl	Ni (CH ₃ COO) ₂	Precipitado morado.
	NiCl ₂	No hay reacción visible.
C ₆ H ₈ N ₂	Ni (CH ₃ COO) ₂	Precipitado turquesa.
	NiCl ₂	No hay reacción visible.
Estudio de reducción del cobalto		
NaBH ₄	CoCl ₂	Película de cobalto de formación muy rápida y buena adherencia.
N ₂ H ₄ ·HCl		No hay reacción visible.
C ₆ H ₈ N ₂		No hay reacción visible.

Fuente: Elaboración propia.

En el caso del cobre se obtuvo una lámina fina fácilmente desprendible, la misma se observó en un microscopio de inmersión de aceite con un aumento de 100 X, donde se puede observar estructuras y aglomerados muy grandes (fig. 4).



Fig. 4. (a) fotografía de películas de cobre sobre cristal como sustrato (b) fotografía con aumento de 100 X en microscopía de inmersión de aceite, se pueden observar estructuras depositadas sobre el cristal.

Fuente: Propia.

En el caso del níquel y el cobalto, las láminas son mucho más finas, bajo la microscopía de inmersión se puede observar una uniformidad de superficie, en la microscopía de fuerza atómica, se puede observar patrones rectangulares de 4 a 6,5 m² de formación con algunas protuberancias de alturas de 2,5 nm, estos resultados concuerdan con la resistencia eléctrica medida sobre las láminas de níquel 629 Ω (Fig. 5).

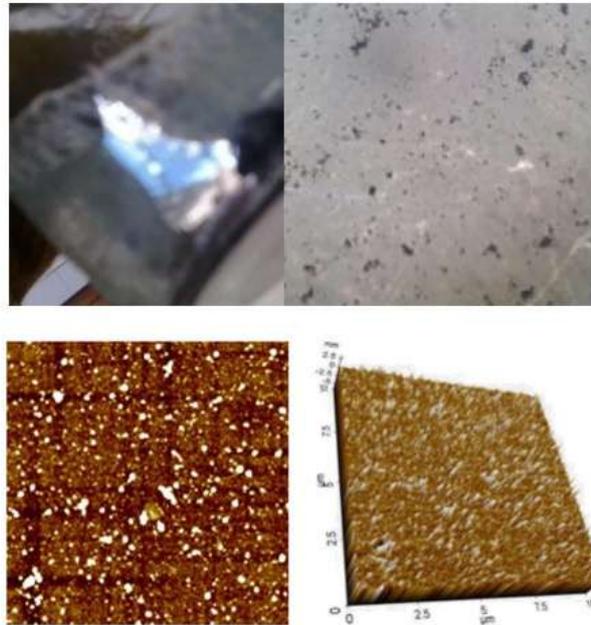


Fig. 5. (a) fotografía de películas de níquel sobre cristal como sustrato (b) fotografía con aumento de 100 X en microscopía de inmersión de aceite, se pueden observar una película uniforme sobre el cristal (c) Imagen AMF de 100 m² se pueden observar los patrones de cristalización (d) Ilustración 3D del área escaneada.

Fuente: Propia.

Para el caso del cobalto se realizó directamente las mediciones en el microscopio de fuerza atómica, donde se determinó una superficie mucho más irregular, posiblemente causada por la velocidad de la reacción de reducción y protuberancias de 200 nm, esto concuerda con las mediciones de resistencia eléctrica, las láminas de cobalto presentan una resistencia de 1020 Ω (Fig. 6).

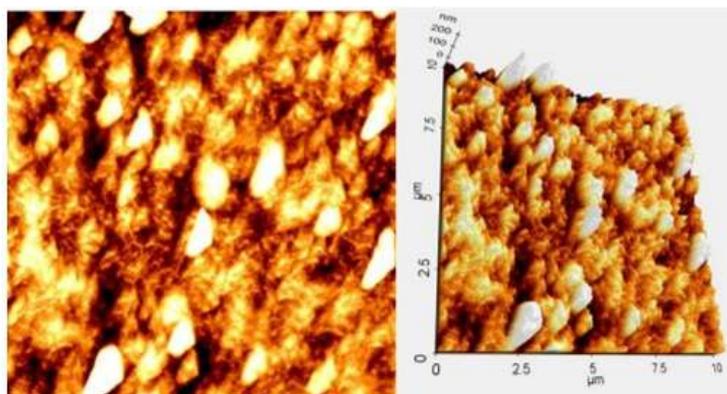


Fig. 6. (a) Imagen AMF de 100 m² se pueden observar una topografía muy irregular (b) Ilustración 3D del área escaneada.

Fuente: Propia.

Las concentraciones que depositaron mayor cantidad de Ni, Co, NaBH₄ fueron 0,0500 mol/l, sin embargo, es importante mencionar que concentraciones 0,0125 y 0,0250 mol/l permiten formar películas con más finas, en esta investigación se enfocó en estudiar las capas con mayor masa depositada.

El estudio en celdas solares permitió comprobar que las celdas producidas con películas de níquel generaron una diferencia de potencial de 1005 mV, por otro lado, las celdas de cobalto generaron 38,4 mV, esto es debido a que las películas de cobalto presentan mayor resistencia eléctrica y su topografía es mucho más irregular a escala nanométrica.

CONCLUSIONES

1. La deposición química en solución acuosa es factible con materiales y reactivos relativamente económicos y funcionan como alternativa a tecnologías más costosas y permiten su estudio y aplicaciones a escalas de laboratorio, con el procedimiento presentado se logró producir recubrimientos de Ni y Co a partir de sus sales halogenadas y utilizando como agente reductor NaBH₄ en concentraciones 1 a 1 de ambos reactivos, las películas producidas permitieron fabricar celdas solares.

2. Uno de los beneficios de la deposición química en solución acuosa es que puede ser realizada con materiales y reactivos relativamente económicos, en comparación con otros métodos de deposición como el vacío o la deposición en fase vapor.

3. Además, los precursores utilizados en la deposición química en solución acuosa son a menudo menos tóxicos y más fáciles de manipular que los precursores utilizados en otros métodos de deposición, lo que hace que este proceso sea más seguro y fácil de implementar en una amplia gama de aplicaciones.

REFERENCIAS

- [1] L. Espinoza y E. López, «Development of coatings of zirconia stabilized with Ytria by chemical deposition in plasma-assisted vapor phase for possible application in the molten salt nuclear reactor,» Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Facultad de Ingenieria Mecanica y Electrica, San Nicolas de los Garza, Nuevo Leon (Mexico), 2019.
- [2] C. Cohn, *Electronic Materials and Processes Handbook*. Allentown, Pennsylvania: McGraw-Hill.40,55, 2004.
- [3] F. F. Parada-Becerra, P. Tsygankov, V. Dugar-Zhabon, D. Y. Peña, J. Coronado, J. Gonzalez y E. D. V-Niño, «Morphologic evaluation of silicon surface modified with titanium and titanium+nitrogen,» *Acta Microscópica*, vol. 28, nº 2, 2019.
- [4] J. L. Yagüe-Marrón y S. Borrós-Gómez, «Development of a new chemical sensor based on plasma polymerized polypyrrole films,» *Universitat Ramon Llull, Barcelona, Cataluña*, 2010.
- [5] J. Marulanda, F. Pérez y A. Remolina, «Aluminum-Silicon Coatings Made by Chemical Vapor Deposition in Fluidized Bed on Stainless Steel AISI 316,» *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 22, nº 34, pp. 63-70, 2013.
- [6] O. Bilousov, J. J. Carvajal-Martí y M. Aguiló-Díaz, «Nanoporous GaN by Chemical Vapor Deposition: crystal growth, characterization and applications,» *Universitat Rovira i Virgili, Barcelona, Cataluña*, 2014.
- [7] L. Montero-Suárez y S. Borrós-Gómez, «Tailoring Surfaces to improve Biomaterials performance: piCVD & iCVD approaches,» *Universitat Ramon Llull, Barcelona-Cataluña*, 2012.