

## Codeposició *electroless* de NiP amb micro- i nanopartícules ceràmiques

Anna Amell i Tosas

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Programa de doctorat: Electroquímica: Ciència i Tecnologia  
Bienni 2003-2005

# **Codeposició *electroless* de NiP amb micro- i nanopartícules ceràmiques**

Memòria de la tesi que presenta Anna AMELL i TOSAS  
per optar al títol de Doctora per la Universitat de Barcelona

Directors:

**Dr. Carlos M. Müller Jevenois**  
Catedràtic de Química Física  
Universitat de Barcelona

**Dra. Maria Sarret Pons**  
Professora Titular de Química Física  
Universitat de Barcelona





# Capítol 1

## Caracterització de les nanopartícules de SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i de les seves dispersions

### 1.1 Introducció

Els recobriments compòsits de matriu metàl·lica es poden obtenir per via electroquímica introduint el substrat a recobrir en un bany que conté partícules en suspensió. En principi, la idea és senzilla: *només* cal addicionar les partícules desitjades al bany i mantenir-les en suspensió mentre duri el procés de codeposició. El mateix recobriment les incorporarà a mesura que es vagi formant.

És important tenir una bona dispersió de partícules que es mantinguin ben suspeses i també disperses. Cal controlar la concentració de partícules, la composició del bany, el règim d'agitació i la temperatura per tal d'aconseguir la dispersió de les partícules i evitar la seva sedimentació. Cal tenir també en compte que, quan es vol controlar la mida de les partícules incorporades, el principal inconvenient és l'aglomeració de les mateixes mentre estan en suspensió en el bany. Els fenòmens d'estabilitat i aglomeració de dispersions estan directament relacionats amb les propietats fisicoquímiques superficials de les partícules, amb la seva interacció amb el medi i amb les característiques de la dispersió.

Per tant, quant millor es conegui l'estat superficial de les partícules, més fàcil serà controlar el seu comportament en suspensió en el medi de treball (electròlit a partir del qual s'obtindrà el recobriment) i la seva incorporació al dipòsit en formació [1, 2].

La caracterització de les partícules en pols no hauria de suposar cap inconvenient amb les tècniques més habituals, però la complexa composició d'un bany per a l'obtenció de recobriments metàl·lics implica un repte quant a la caracterització de les dispersions, especialment en el cas de la deposició *electroless*. En general, un bany *electroless* conté, com a mínim, una sal del metall que es vol dipositar, un agent reductor, agents complexants, tampons, acceleradors i/o estabilitzants i treballa a temperatures elevades. En aquesta tesi s'ha treballat amb formulacions comercials ja establertes però també amb composicions dissenyades al laboratori (Taula 1.1). En qualsevol cas, la força iònica dels electròlits és de

~3 M i això, com es comentarà més endavant, és un valor molt elevat en relació amb el rang d'aplicació dels mètodes de caracterització de dispersions.

Component	Exemple	Rang òptim de treball
Ions metàl·lics	Clorur, sulfat, acetat de níquel	0,08 – 1 M
Ions hipofosfit	Hipofosfit de sodi	0,18 – 0,27 M
Complexant	Àcids mono- i dicarboxílics	0,3 – 0,5 M
Agents tensioactius	Surfactants iònics i no iònics	ppm – gL <sup>-1</sup>
Altres	Anions d'àcids carboxílics, fluorurs, borats, ions metàl·lics, àcids sulfúric i clorhídric, NaOH, NH <sub>3</sub>	

Taula 1.1. Components d'un bany de níquel *electroless* i les seves concentracions òptimes de treball.

En aquest capítol s'analitza la caracterització de les partícules de SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que s'han emprat per a l'obtenció dels compòsits de NiP, així com de les seves dispersions en aigua i en els medis de treball. La nomenclatura emprada en aquesta memòria, així com la mida teòrica de cada tipus de partícula, es mostren a la Taula 1.2.

Tipus de partícula	Nomenclatura	Mida / μm	Fabricant
SiC	micro-SiC	2,0	Alpha Aesar, Alemanya
	nano-SiC	0,030	MarkeTech International, EUA
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	B7	1,0	ABCR, Alemanya
	micro-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,6	ABCR, Alemanya
	nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,030	MarkeTech International, EUA

Taula 1.2. Nomenclatura i mida dels tipus de partícula que s'estudien en aquest treball.

### 1.1.1 Suspensions i dispersions col·loïdals

Una *dispersió* és un sistema en el qual un material o fase dispersa es distribueix en un medi continu de composició o estat físic diferent. Són diferents de les *dissolucions*, on el solut es dissol completament i la solució és una única fase homogènia. Les dispersions es poden classificar de moltes maneres, segons el criteri emprat. Per exemple, segons la mida de les partícules de la fase dispersa, que pot anar des de dimensions atòmiques fins als mil·límetres, es pot distingir entre *suspensions* i *col·loïdes* [3].

- Una **suspensió** és una mescla heterogènia composta d'un fluid (en aquest treball es considera només el líquid) que conté partícules sòlides suficientment grans com per

sedimentar. Les partícules es mantenen en dispersió si s'aplica algun tipus d'agitació però tendeixen a precipitar si la suspensió queda en repòs.

- Un **col·loide** és una dispersió estable de partícules de mida entre 1 i 500 nm, aproximadament, en un medi.

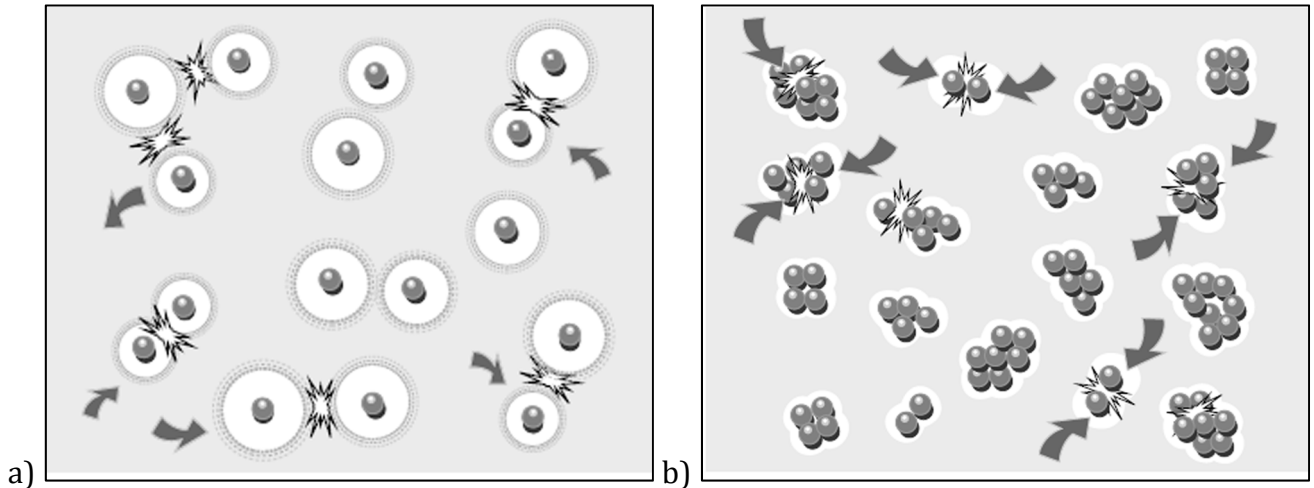


Figura 1.1. a) Partícules carregades que es repel·leixen les unes a les altres. b) Partícules sense càrrega que són lliures per xocar i aglomerar-se. Imatges extretes de [4].

Les dispersions utilitzades en l'obtenció de recobriments compòsits per via electroquímica poden tenir una concentració de partícules de  $\sim 5 - 50 \text{ gL}^{-1}$ . Segons la definició anterior, aquests sistemes es classifiquen com a suspensions ja que cal sempre l'assistència d'algun tipus d'agitació per tal de mantenir en dispersió aquesta quantitat tan elevada de partícules. Això no vol dir que algunes d'elles, especialment les més petites, no es puguin mantenir en suspensió per si soles i actuïn com una dispersió col·loïdal si el medi és més diluït. En aquest cas, les forces d'interacció entre la superfície d'una partícula i el líquid que l'envolta són les que determinen el seu comportament. Cada partícula té una càrrega elèctrica superficial que sol ser de naturalesa negativa, tot i que també pot ser positiva. Aquestes càrregues produeixen forces de repulsió electrostàtica entre partícules veïnes. Si la càrrega és suficientment elevada, les partícules es mantindran separades i en suspensió. Reduint o eliminant aquestes càrregues, es produeix l'efecte contrari i les partícules s'aglomeren i sedimenten fora de la dispersió (Figura 1.1). Conèixer i entendre com interactuen les partícules entre elles i amb el medi és important perquè permetrà modificar a conveniència el comportament d'una dispersió. A vegades pot interessar maximitzar les forces repulsives entre partícules per tal de mantenir-les separades i evitar l'aglomeració, com en el cas de les dispersions concentrades de partícules en banys electroquímics. Aquests aspectes són els que es descriuen a continuació.

### 1.1.2 Origen de la càrrega elèctrica superficial

La major part de les partícules d'una dispersió tenen una càrrega elèctrica associada. En alguns casos, l'existència d'aquesta càrrega es deu a defectes estructurals dels cristalls. En d'altres, la ionització de grups presents a la superfície de la partícula (com ara  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$  o  $-\text{NH}_2$ ) li proporciona càrrega superficial. La major part dels òxids metàl·lics, per exemple, tenen una capa superficial d'hidròxid metàl·lic que pot esdevenir positiva o negativa en funció del  $\text{pH}$  del medi (Equació 1.1 i Equació 1.2). Així, fenòmens com ara l'adsorció o l'estabilitat col·loïdal no poden tractar-se sense un coneixement previ de la distribució de càrregues i dipols en la regió interfacial.

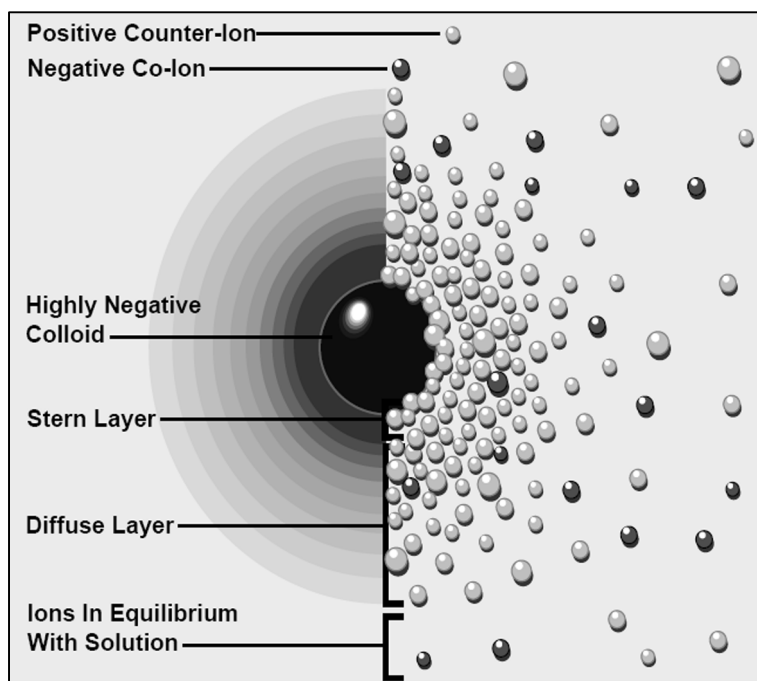


Figura 1.2. Dues maneres de visualitzar la doble capa: a l'esquerra es mostra el canvi en la densitat de càrrega al voltant de la partícula mentre que a la dreta es mostra la distribució d'ions positius i negatius al voltant de la partícula carregada. Imatge extreta de [4].



### 1.1.3 La interfície partícula – dissolució

L'elevada relació àrea/volum d'aquestes partícules fa que les propietats d'aquestes suspensions estiguin íntimament relacionades amb l'estructura i el comportament de la interfície partícula – dissolució. Així, l'anàlisi de la interfície carregada permet visualitzar l'estructura de l'atmosfera iònica a la proximitat d'una partícula col·loïdal carregada i la variació del potencial elèctric prop de la superfície (Figura 1.2). En un model que permet justificar adequadament el comportament de la interfície es planteja una doble estructura: una primera capa ordenada a prop de la superfície que incorpora ions de càrrega contrària a la de la partícula (contraions), coneguda com a *capa d'Stern*, i una segona capa en la què existeix una distribució aleatòria d'ions (*capa difosa*) i la concentració varia amb la distància fins al si de la dissolució (Figura 1.3).

El conjunt de la capa d'Stern i de la capa difosa constitueix l'anomenada *dobla capa elèctrica* (EDL), amb un gruix (longitud de Debye,  $\kappa^{-1}$ ) que depèn de la concentració dels ions en solució i de la seva valència, és a dir, de la força iònica del medi ( $I$ ) (Equació 1.3).

Equació 1.3. 
$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k T}{2 N_A e^2 I}}$$

$I$  força iònica,  $\epsilon_0$  permetivitat del buit,  $\epsilon_r$  constant dielèctrica,  $k$  constant de Boltzmann,  $T$  temperatura,  $N_A$  nombre d'Avogadro,  $e$  càrrega elemental

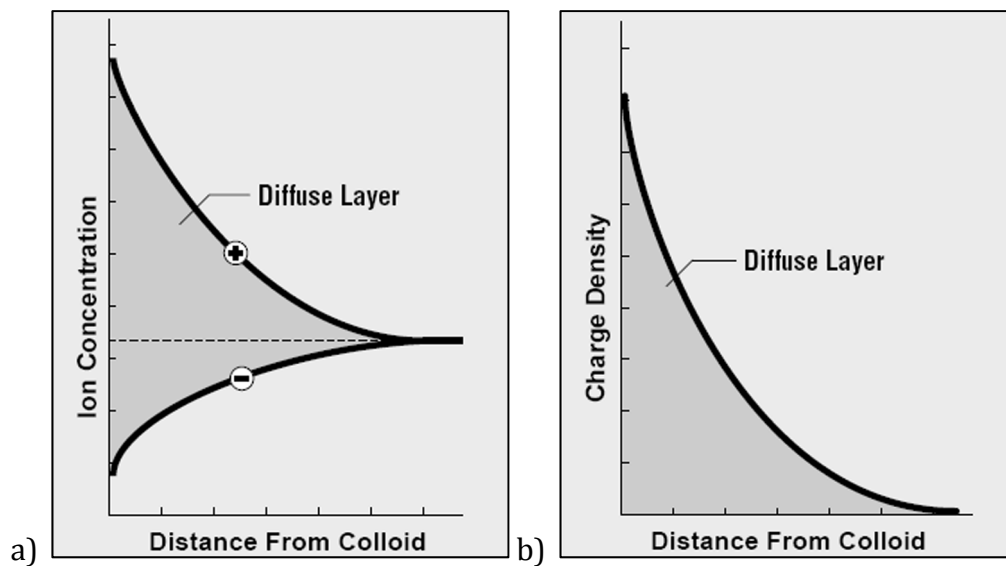


Figura 1.3. Variació de la densitat d'ions a la capa difosa: a) Variació de la concentració d'ions positius i negatius amb la distància per un col·loide negatiu. b) Diferència entre la densitat de càrrega positiva i negativa. Imatges extretes de [4].

### 1.1.4 Potencials associats a la doble capa. El potencial zeta ( $\zeta$ )

La partícula carregada i la seva atmosfera produeixen un potencial elèctric relatiu a la solució que varia amb la distància, aproximant-se a zero fora de la capa difosa.

Una correcta interpretació dels fenòmens que conformen la química col·loïdal precisa del coneixement de la càrrega i el potencial a la superfície de les partícules però, desafortunadament, disposar del valor exacte d'aquest potencial és difícil i, en alguns casos, impossible d'obtenir. No obstant, la informació sobre la caiguda de potencial a la capa difosa sí que és accessible d'una manera relativament simple. Aquesta dada es pot aconseguir mitjançant el potencial zeta o potencial electrocinètic ( $\zeta$ ), associat a la capa d'Stern i intrínsecament relacionat amb els fenòmens electrocinètics i amb l'estabilitat de les dispersions col·loïdals, aspecte que es discuteix a continuació. La relació entre potencial zeta i potencial superficial depèn del gruix de la EDL i, per tant, de la força iònica del medi. En aigua, el potencial zeta és una bona aproximació del potencial superficial ja que la força iònica del medi és molt petita i el gruix de la EDL és molt gran. Contràriament, si augmenta la concentració i/o la valència dels ions del medi, la força iònica augmenta, la EDL es comprimeix i la diferència entre el potencial superficial i el potencial zeta augmenta.

### 1.1.5 El balanç repulsió - atracció. Estabilitat d'una dispersió

La teoria DLVO (anomenada així per Derjaguin, Landau, Verwey i Overbreek) es pot considerar l'aproximació clàssica a l'estudi de l'estabilitat de les dispersions. Basada en l'assumpció d'un equilibri entre les forces oposades de repulsió electrostàtica i d'atracció tipus van der Waals, permet justificar per què alguns col·loïdes s'aglomeren mentre que d'altres no ho fan. A partir de la combinació de les energies d'atracció i repulsió es construeix la corba d'energia neta d'interacció (Figura 1.4). Aquesta té un punt de màxima energia de repulsió (barrera d'energia) que indica quant estable és el sistema. Si dues partícules xoquen amb suficient energia cinètica (a causa de la seva velocitat i massa) com per passar per sobre la barrera, es produirà l'aglomeració.

L'estabilitat d'una partícula en dispersió dependrà del balanç entre les forces atractiva i repulsiva que existeixen entre partícules properes. La magnitud del potencial zeta és una indicació de la força repulsiva i pot servir com a predicció de l'estabilitat de la dispersió a llarg termini. En general, la línia entre dispersions estables i inestables es marca a +30 o -30 mV. Aquelles dispersions de partícules amb un potencial més positiu que +30 mV o més negatiu que -30 mV es consideren, en general, estables. El punt de mínima estabilitat d'un sistema col·loïdal és a potencial zeta zero.

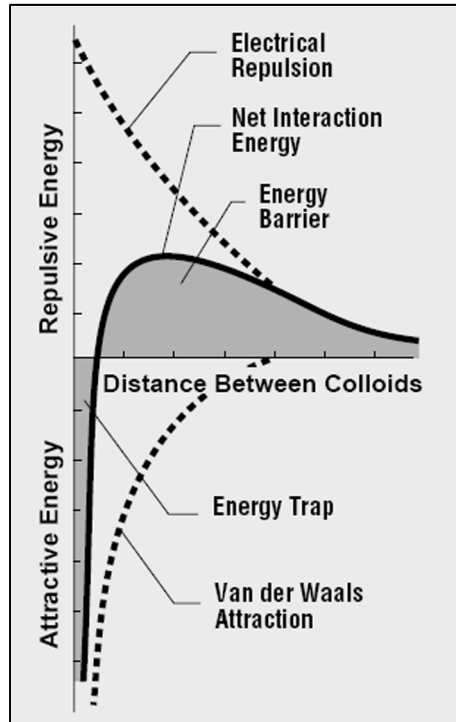


Figura 1.4. Corba d'energia neta d'interacció entre partícules en dispersió. Imatge extreta de [4].

En funció del propòsit es pot alterar l'entorn d'un col·loide per augmentar o disminuir la seva barrera energètica. Això s'aconsegueix amb mètodes tals com canvis en l'atmosfera iònica, el pH o addicionant compostos actius que afectin directament la càrrega de les partícules. En cada cas la mesura del potencial zeta indicarà l'efecte de l'alteració sobre l'estabilitat del sistema.

### 1.1.6 Determinació del potencial zeta

Tot i que el potencial zeta no es pot mesurar directament, es pot calcular a partir de models teòrics i de determinacions experimentals de mobilitat de les partícules. Els mètodes més habituals de mesura es basen en els fenòmens electroforètic i electroacústic [5].

#### 1.1.6.1 Mètodes basats en el fenomen electroforètic

La relació entre la mobilitat d'una partícula i la seva mida i propietats superficials es començà a estudiar a principis del s. XX, amb les contribucions de Hückel, Smoluchowski i Henry [6]. Si s'aplica un corrent elèctric a una dispersió de partícules, es produirà un moviment de les mateixes pel fet de tenir una càrrega superficial. Les partícules migraran cap a l'elèctrode de càrrega oposada a la seva a una velocitat que dependrà del camp elèctric aplicat, de la constant dielèctrica i la viscositat del medi i del potencial zeta de les

partícules. Aquest fenomen electrocinètic es coneix amb el nom d'*electroforesi* i la velocitat de la partícula en el camp elèctric és la mobilitat electroforètica,  $\mu_e$  [7, 8].

Així es pot calcular el potencial zeta a partir de la mobilitat electroforètica aplicant l'equació de Henry (Equació 1.4). L'efecte del gruix de la EDL, que depèn de la força iònica del medi, queda reflectit en el factor  $f(\kappa a)$ , que inclou la longitud de Debye (Equació 1.3) i el radi de les partícules<sup>1</sup>,  $a$ . Quan la determinació de potencial zeta es fa en medis aquosos de concentració moderada, que és el cas més habitual, la partícula és molt més gran que la EDL i  $\kappa a \gg 1$  (aproximació d'Smoluchowski), mentre que en dispersions de partícules molt petites en un medi amb una força iònica propera a la de l'aigua,  $\kappa a < 1$  (aproximació de Hückel).

Equació 1.4. 
$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta f(\kappa a)}{3\eta}$$

$\zeta$  potencial zeta,  $f(\kappa a)$  funció de Henry,  $\eta$  viscositat

Existeixen dos tipus de tècniques experimentals de mesura del potencial zeta a partir de la seva mobilitat electroforètica:

- **Microelectroforesi:** es basa en l'observació directa, mitjançant microscòpia òptica, del moviment electroforètic de les partícules. Ha estat el mètode més utilitzat fins als anys 80.
- **Electroforesi per dispersió de la llum:** es basa en l'anàlisi de la dispersió de la llum d'un feix làser per les partícules en moviment i hi ha diferents principis d'operació. Els més habituals es basen en l'anàlisi de la intensitat (mètode Doppler) o la fase (mètode PALS) de la llum dispersada. És una tècnica ràpida i reproducible que permet la detecció de mobilitats molt reduïdes a partir de molt poca quantitat de mostra (Figura 1.5).

L'inconvenient d'aquestes tècniques és que es poden aplicar a sistemes molt diluïts, amb concentracions de fins a 0,1 M. Les dificultats de mesura del potencial zeta en medis més concentrats poden ser a causa de:

- La inestabilitat de les dispersions: es produeixen fenòmens d'agregació i sedimentació.
- El valor absolut del potencial zeta, si és del mateix ordre que la dispersió dels resultats experimentals.

---

<sup>1</sup> De fet,  $a$  és la distància de màxima aproximació entre partícules. En alguns àmbits aquestes dues magnituds es consideren equivalents.

- L'escalfament de la cel·la de mesura produït pel camp elèctric, que afecta les propietats físiques del líquid, com ara la viscositat. Els corrents de convecció generats influeixen en el flux de les partícules i el líquid dins la cel·la.
- L'efecte dels productes de reacció als elèctrodes sobre els resultats.

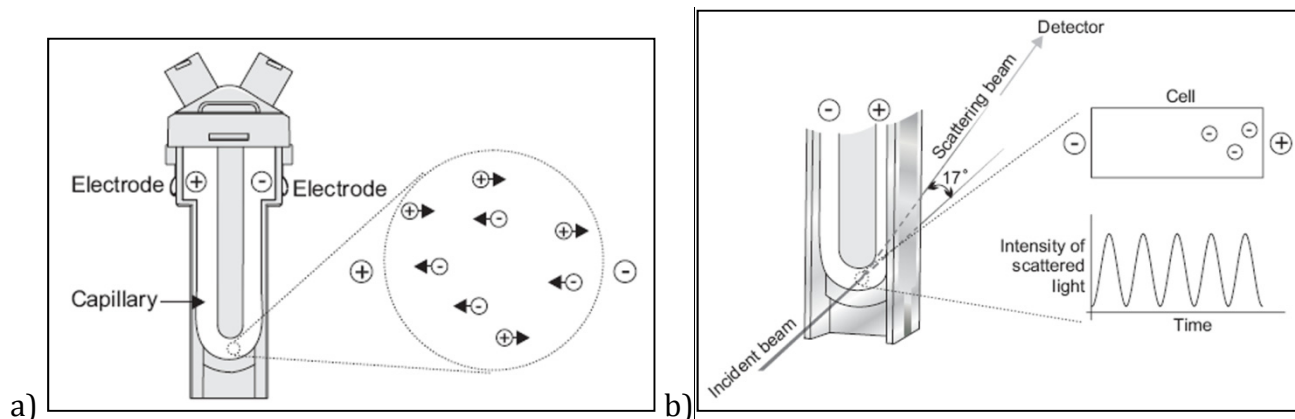


Figura 1.5. Esquemes de: a) cel·la de mesura del potencial zeta d'una dispersió emprada en la tècnica d'electroforesi per dispersió de la llum (efecte Doppler) i b) principi de mesura. Imatges extretes de [9].

Quan s'apliquen aquests mètodes cal assumir que la dilució no afecta les característiques de la dispersió, però la realitat és que la informació sobre les propietats reals del sistema pot quedar distorsionada durant el procés de dilució, modificació química i agitació de la mostra i, a més, ja s'ha vist que la relació entre la mobilitat electroforètica i el potencial zeta depèn molt de la força iònica del medi (Equació 1.4). Per tant, hi ha un interès en augment per la caracterització dels sistemes en el seu estat natural concentrat.

### 1.1.6.2 Mètodes basats en el fenomen electroacústic

Als anys 90 es van comercialitzar els primers equips basats en el mètode electroacústic i la seva popularitat i aplicació està en continu desenvolupament. Aquesta tècnica ha revolucionat la caracterització de les suspensions col·loïdals perquè permet la mesura simultània de la mida de partícula i el potencial zeta de tot tipus de sistemes heterogenis reals i en medis concentrats [10-15].

L'espectrometria electroacústica estudia la interacció entre el camp elèctric altern i el camp acústic i es pot aplicar en dos sentits:

- Aplicació d'un camp sonor i mesura del camp elèctric resultant: **potencial i intensitat de vibració del col·loide (CVP, CVI)**

En aplicar una ona sonora a un sistema col·loïdal, les partícules tindran un moviment relatiu al medi de suspensió si la seva densitat i la del medi són

diferents. Aquest moviment causarà el desplaçament de les parts interna i externa de la doble capa, provocant la seva polarització. Apareixerà un moment dipolar a cada partícula que es traduirà macroscòpicament en un corrent elèctric.

– Aplicació d'un camp elèctric i mesura del camp acústic resultant: **amplitud sònica electrocinètica (ESA)**

En aplicar un camp elèctric al sistema, el moviment electroforètic de les partícules provocarà una ona sonora si el potencial zeta de les partícules és diferent de zero.

Per mesurar l'ESA la mostra es col·loca en una cel·la que conté dos elèctrodes. S'aplica un camp elèctric altern (de l'ordre de  $100 \text{ Vcm}^{-1}$ ) entre els dos elèctrodes a una freqüència elevada (0,2 – 20 MHz) i fa oscil·lar les partícules col·loïdals (normalment carregades) a la mateixa freqüència. En el si de la suspensió aquestes oscil·lacions s'anul·len, però a la proximitat dels elèctrodes no existeix aquesta cancel·lació i es genera una ona sonora que és detectada i mesurada fora del medi (Figura 1.6). La mesura del CVP és a la inversa.

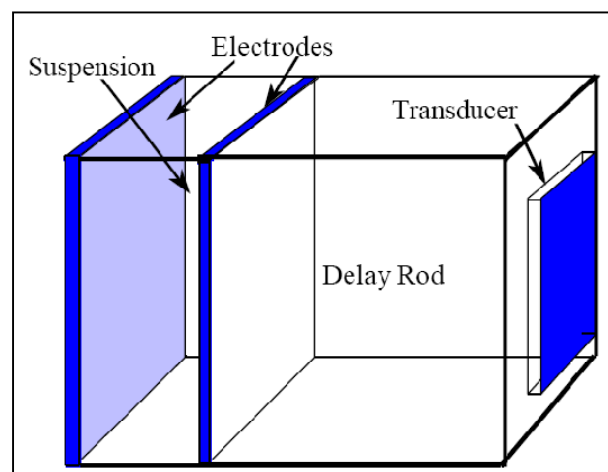


Figura 1.6. Configuració mínima del dispositiu experimental per a la mesura de l'efecte electroacústic. Imatge extreta de [16].

Tant els espectres d'*CVI* com d'*ESA* obtinguts contenen informació sobre el potencial zeta i la distribució de mida de partícula. L'extracció de les dades a partir dels espectres requereix de models teòrics del fenomen electroacústic, relativament complexos pel fet d'involucrar els camps elèctric i acústic alhora. La teoria d'O'Brien tracta les bases de l'electroacústica, inclosa la dels sistemes concentrats. Relaciona la *CVI* i/o l'*ESA* amb la mobilitat electroforètica dinàmica,  $\mu_d$ , que inclou tota la informació sobre la mida de partícula i el potencial zeta del sistema (Equació 1.5). És l'equivalent complex de la mobilitat electroforètica en el camp altern i, a baixes freqüències, les dues magnituds són idèntiques [17, 18].

Equació 1.5. 
$$CVI (ESA) = A\varphi\mu_d \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m}$$

A constant de calibratge,  $\rho_p$  densitat de la partícula,  $\rho_m$  densitat del medi,  $\varphi$  volum de partícules

### 1.1.7 La caracterització de dispersions per a l'obtenció de compòsits per via electroquímica

En l'obtenció de recobriments per via electroquímica es treballa en medis molt concentrats, d'elevada força iònica i conductivitat. Els banys estudiats en aquesta tesi tenen una força iònica de fins a 3 M i una conductivitat de  $\sim 90 \text{ mScm}^{-1}$ . Aquest fet comporta que les partícules tenen una elevada tendència a l'aglomeració. Mitjançant el control de la composició, el pH i/o l'addició d'agents tensioactius es pot modular l'aglomeració i la mesura del potencial zeta pot ser d'ajuda en la predicció del comportament de les partícules en suspensió.

En aquest treball s'ha utilitzat un equip Malvern Zetasizer Nano ZS que, basat en el fenomen electroforètic, permet la mesura del potencial zeta de dispersions amb una conductivitat de fins a  $200 \text{ mScm}^{-1}$  en un ampli interval de temperatures. La majoria d'estudis de potencial zeta de dispersions anàlogues a les que aquí s'estudien basats en el fenomen electroforètic tracten només les dispersions en aigua o en electròlits de concentracions molt diluïdes, fins i tot els que utilitzen el mateix equip de mesura (Taula 1.3), i els pocs treballs que tracten medis d'elevada força iònica utilitzen equips basats en el fenomen electroacústic [19-23].

Exemple	Condicions de treball	Condicions de mesura del $\zeta$
Ni/nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [24]	1,08 M Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0, 1, 5, 10 gL <sup>-1</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M 0,2 gL <sup>-1</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni/nano-TiO <sub>2</sub> [25]	1,08 M Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0, 1, 5, 10 gL <sup>-1</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M 0,2 gL <sup>-1</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NiP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , BN [26]	I = 1 M 5 gL <sup>-1</sup> partícules 90 °C	I = 2,2·10 <sup>-2</sup> M 1 gL <sup>-1</sup> partícules 25 °C
CoNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [27]	300 gL <sup>-1</sup> Co(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup> M

Taula 1.3. Exemples de dispersions emprades en l'obtenció de compòsits per via electroquímica i condicions de la determinació experimental del seu potencial zeta per mobilitat electroforètica.

#### 1.1.7.1 Estabilitat proporcionada per tensioactius

Una manera de modificar les propietats fisicoquímiques superficials de les partícules i, per tant, la seva estabilitat i dispersió en el medi, és mitjançant l'addició d'agents tensioactius o

surfactants. La seva influència es pot donar tant per efectes electrostàtics com per efectes estèrics.

Aquests additius acostumen a ser polímers orgànics que tenen sovint algun grup iònic a la seva estructura. Tot i que el paper dels surfactants és essencial durant el procés d'obtenció dels dipòsits, escollir-ne un d'adequat per a un procés determinat és una tasca difícil ja que els mecanismes de deposició són sempre complicats i molt sensibles a la composició del bany, i la presència d'un additiu erroni, ni que sigui en poca quantitat, podria inhibir completament el procés de deposició [28].

Dos dels polímers iònics més emprats i estudiats en el camp de l'obtenció electroquímica de recobriments de níquel són l'SDS (dodecilsulfat de sodi) i el CTAB (bromur de cetiltrimetilamoni) [28-35]. En aquesta tesi, però, s'ha treballat amb un nou grup de polímers que han rebut menys atenció tot i ser també útils per als banys electroquímics: els fluorosurfactants (FS) (Taula 1.4). Es tracta també de polímers orgànics que contenen múltiples àtoms de fluor i poden tenir caràcter iònic. Aquests compostos tenen un gran poder tensioactiu, una alta estabilitat en ambients àcids, fins i tot a alta temperatura, i un alt poder humectant i anivellant. Ateses aquestes característiques, els fluorosurfactants tenen molta aplicació en el camp dels recobriments electroquímics.

Nom del fluorosurfactant	Família
Aniònic	fluoroalquilsulfonat de sodi
Catiònic	clorur de fluoroalquilamoni
No iònic	fluoroalquilpolioxietilè

Taula 1.4. Nomenclatura i característiques dels fluorosurfactants emprats en aquest treball.

La influència d'un fluorosurfactant (i de qualsevol tensioactiu en general) es pot monitorar mitjançant la mesura del potencial zeta de les dispersions, ja que permeten visualitzar els canvis produïts a la interfície partícula – dissolució provocats per la seva adsorció.

### 1.1.7.2 Efecte de la temperatura

Tant la viscositat com la permitivitat del medi depenen de la temperatura, així com també el gruix de la doble capa elèctrica al voltant de les partícules en dispersió (Equació 1.3). Per tant, la mobilitat i el potencial zeta de les partícules dependrà també de la temperatura, paràmetre que cal controlar acuradament en qualsevol estudi de fenòmens electrocinètics [36].

Aquesta problemàtica és especialment incisiva en processos de deposició *electroless* on es treballa normalment a temperatura elevada, per sobre de 50 °C. No obstant això, si hi ha pocs treballs sobre mesures de potencial zeta en medis d'elevada força iònica, encara se'n



troben menys sobre l'efecte de la temperatura. De Hazan *et al.* estudien dispersions d'alúmina col·loïdal estabilitzada amb polímers iònics ramificats i troben que aquestes floculen ràpidament quan se les sotmet a alta temperatura [28, 37]. De totes maneres, no s'ha trobat cap treball que tracti específicament de l'efecte de la temperatura sobre el potencial zeta i la mida de partícula de dispersions de nitrur o carbur de silici.

En aquest sentit, el Zetasizer presenta la característica de permetre la mesura del potencial zeta en un ampli interval de temperatures, una altra raó per la qual es presenta com a un bon equip per als propòsits d'aquesta tesi.

### 1.1.7.3 Determinació de la mida de partícula

Una de les característiques més importants dels sistemes dispersos és la seva dimensió física. Moltes de les propietats col·loïdals depenen de la seva mida i/o de la seva forma, per exemple, l'àrea superficial específica i la tendència a l'agregació. A més, en l'obtenció de compòsits, la mida i forma de les partícules incorporades poden influir en les característiques dels dipòsits obtinguts, com ara la seva rugositat superficial. És fonamental determinar la mida de les partícules en suspensió ja que, tot i que el fabricant en proporciona un valor teòric, aquest és un valor mitjà i fa referència a les partícules en sec i pot variar quan es troben en suspensió en un medi, sotmeses a efectes d'aglomeració.

Mitjançant la microscòpia electrònica (tant de transmissió com de rastreig), es poden obtenir imatges de les partícules i estimar-ne la seva mida. Per altra banda, l'equació de Debye – Scherrer aplicada a la difracció de raigs X permet calcular la mida de les partícules en pols (Equació 1.6). I per últim, es pot determinar la distribució de mida de partícula en dispersió (PSD) amb mètodes basats en la difracció de llum làser, aplicables sobretot quan la informació del nombre de partícules és important.

Equació 1.6. 
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$K$  factor de forma,  $\lambda$  longitud d'ona ( $K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,54 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  amplada del pic a mitja alçada,  $\theta$  angle de Bragg

L'anàlisi de mida de partícula per difracció làser es basa en el principi òptic segons el qual les partícules d'una certa mida dispersen la llum seguint un patró simètric i característic. La intensitat i l'angle d'aquesta llum dispersada és, dins d'uns marges, proporcional al volum de la partícula, sempre que aquesta sigui opaca. Aquest fet fa que aquests sistemes siguin molt emprats en l'anàlisi de partícules inorgàniques (sediments, llots, contaminants atmosfèrics, etc.). Aquesta tècnica permet conèixer la distribució de mida de les partícules d'una mostra, però no la seva concentració. Els equips d'anàlisi de mida de partícula per dispersió làser disponibles actualment permeten fer mesures en via humida (les partícules

es troben en suspensió, ja sigui en aigua o en altres líquids no aquosos) en un rang de mesura entre 40 nm i 2 mm. Per determinar la relació entre la intensitat i l'angle de la llum dispersada, s'apliquen models basats en l'índex de refracció de cada material que, pel cas del SiC i del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pren un valor de  $n_{\text{SiC}}=2,65$  i  $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=1,65$  [38].

Les distribucions de mida de partícula es representen com una funció logarítmica normal en base al nombre o bé al volum de les partícules, proporcionant informació que en certs casos pot ser complementària (Figura 1.7). Per exemple, si en una mostra de 1000 partícules de mida nanomètrica n'hi ha una de mida micromètrica, s'obtenen dos distribucions ben diferents segons el criteri emprat ja que la resposta en volum de la partícula micromètrica és 1000 vegades superior a la resposta en volum de les partícules de mida nanomètrica. En canvi, les respostes s'inverteixen en la distribució en nombre.

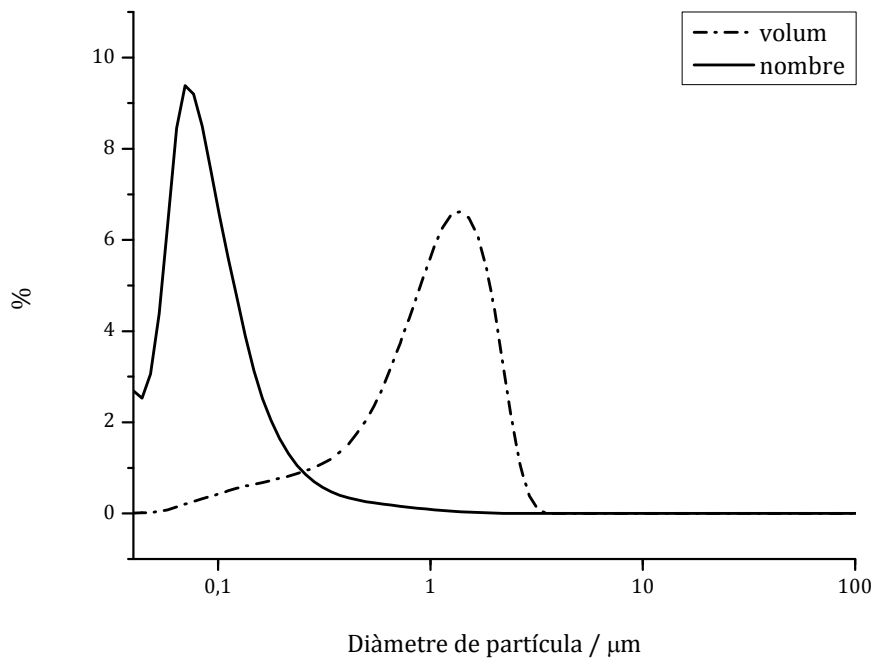


Figura 1.7. Distribució de mida de partícula (PSD) en volum i en nombre d'una mateixa mostra on hi ha majoria de partícules de mida petita.

## 1.2 Objectius específics del capítol

Per tal de dur a terme la caracterització de les dispersions emprades en aquest treball, s'han plantejat els següents objectius:

- La caracterització de les partícules quant a morfologia, estat químic superficial i estructura.
- La determinació de la mida de les partícules en diferents dispersions en les condicions de treball dels assaigs de laboratori.
- La determinació del potencial zeta de les partícules en aquestes dispersions.
- L'estudi de la influència de l'addició de tensioactius a les dispersions sobre les mesures de potencial zeta i de la distribució de la mida de partícula.
- L'estudi de la influència de la temperatura sobre el potencial zeta i la mida de les partícules en dispersió en diferents medis.

## 1.3 Tècniques de caracterització emprades

### 1.3.1 Morfologia i estructura

La caracterització morfològica de les micropartícules s'ha fet per microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Aquesta tècnica requereix que el material a observar sigui conductor elèctric per la qual cosa la mostra, una petita quantitat de partícules col·locades directament sobre un suport adhesiu, es recobreix amb una fina capa d'or.

La morfologia de les nanopartícules s'ha analitzat per microscòpia electrònica de transmissió (TEM). La preparació de la mostra s'ha fet deixant evaporar una gota de suspensió de les partícules en acetona sobre una reixeta de Cu.

L'estructura cristal·lina de les partícules en pols s'ha identificat mitjançant difracció de raigs X (XRD).

### 1.3.2 Estat químic superficial

La superfície de les partícules es pot trobar oxidada en més o menys extensió i els diferents productes d'oxidació poden ser més o menys hidròfobs (o hidròfils) que la mateixa partícula. Aquesta proporció de productes hidròfobs/hidròfils afecta la capacitat de codeposició de les partícules i està relacionada amb la càrrega superficial efectiva i el potencial zeta de les partícules [39-43]. A més, quan hi ha presència d'espècies orgàniques en la dispersió, aquestes poden adsorbir-se a la superfície de les partícules, modificant-ne també la càrrega superficial i la hidrofobicitat. Per tal de caracteritzar la composició superficial de les partícules i la presència d'espècies orgàniques adsorbides, s'han emprat les tècniques d'espectrometria de fotoelectrons (XPS o ESCA) i l'espectroscòpia Raman.

#### 1.3.2.1 Espectrometria de fotoelectrons

L'espectrometria de fotoelectrons (XPS o ESCA) s'utilitza per a l'anàlisi elemental, semiquantitativa i d'estat químic de les superfícies de mostres sòlides. Pot aplicar-se sobre qualsevol tipus de mostra independentment de la seva naturalesa elèctrica i no requereix de pretractament. Així, s'han obtingut els espectres de nano-SiC i nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> directament sobre les mostres en pols per tal de determinar la quantitat de Si que es troba en forma d'òxid.

Els espectres s'han analitzat utilitzant un ajust de forma de Gauss-Lorentz i una subtracció del fons de tipus Shirley no lineal. L'espectre del SiC s'ha compensat en càrrega amb el senyal del O 1s a 532,2 eV, que representa l'oxigen enllaçat a dos àtoms de silici [44]. L'espectre del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s'ha referenciat a la línia C 1s del carboni (inevitablement present) a 284,6 eV.

### 1.3.2.2 Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman és una altra tècnica de caracterització superficial que dóna informació a escala molecular, permetent l'anàlisi vibracional i rotacional d'espècies químiques, sense necessitat de preparació de la mostra, cosa que podria modificar les seves propietats físiques. En aquest treball s'ha emprat concretament per la detecció de components orgànics adsorbits a la superfície de les partícules de nano-SiC, especialment quan aquestes han estat en contacte amb un bany electroquímic. La potència del làser aplicada ha estat de 1,2 mW.

### 1.3.3 Determinació del potencial zeta

El potencial zeta es pot veure afectat per canvis en el pH, la conductivitat o la concentració d'algun additiu. En aquesta tesi, però, s'ha volgut prescindir de l'estudi de la influència del pH ja que els banys electroquímics tractats treballen a pH constant (pH 4 – 5). L'interès s'ha centrat, doncs, en l'estudi de l'efecte de la força iònica i la temperatura.

Les mesures de potencial zeta de dispersions de 0,1 gL<sup>-1</sup> de partícules suspeses en aigua o en el medi apropiat s'han dut a terme a 25 °C. El pH s'ha ajustat a 4,9 – 5,2 i les suspensions s'han agitat magnèticament durant 24 h abans de la determinació. Cada valor presentat és la mitjana de 4 mesures.

Quan s'ha mesurat en presència de tensioactius, ha estat necessari preparar dissolucions diluïdes, però la relació partícula – fluorosurfactant (FS) s'ha mantingut igual que en el bany electroquímic (Taula 1.5).

Fluorosurfactant (FS)	Concentració / mg(g partícula) <sup>-1</sup>
Aniònic	0,2; 1; 100
Catiònic	0,2; 1; 100
No iònic	1; 2; 200

Taula 1.5. Concentracions de les dissolucions de fluorosurfactants emprades en aquest treball.

Per a la realització de les mesures a alta temperatura, s'han establert intervals de 5 °C entre 25 – 65 °C, deixant un temps d'homogeneïtzació de 5 min abans de la mesura a cada temperatura.

### 1.3.4 Anàlisi de la mida de partícula

La mida de partícula s'ha determinat a 25 °C i, per resoldre el fet que l'equip emprat no permet la mesura a altes temperatures, s'han preparat suspensions que s'han escalfat a 65 °C durant 1 h sota agitació magnètica just abans de la mesura. Com que la mesura és independent de la concentració, les mostres s'han preparat de la mateixa manera que per a la determinació del potencial zeta.

Per caracteritzar cada una de les distribucions, s'empra el valor de la mitjana i la desviació estàndard ( $\sigma$ ), així com els paràmetres  $d$ . Aquests són el resultat d'una interpolació numèrica i són el percentatge acumulat per sota el valor que es doni. Per exemple,  $d_{10} = 145$  nm significa que el 10% de la mostra té un diàmetre  $\leq 145$  nm. Així mateix es defineixen els paràmetres  $d_{50}$  (que correspon amb la definició de *mediana*) i  $d_{90}$  [45, 46].

## 1.4 Resultats

### 1.4.1 Morfologia de les partícules

Les imatges de SEM (Figura 1.8) mostren que la morfologia de les partícules més grans és polièdrica i que esdevé més arrodonada i esfèrica a mesura que la mida de partícula disminueix.

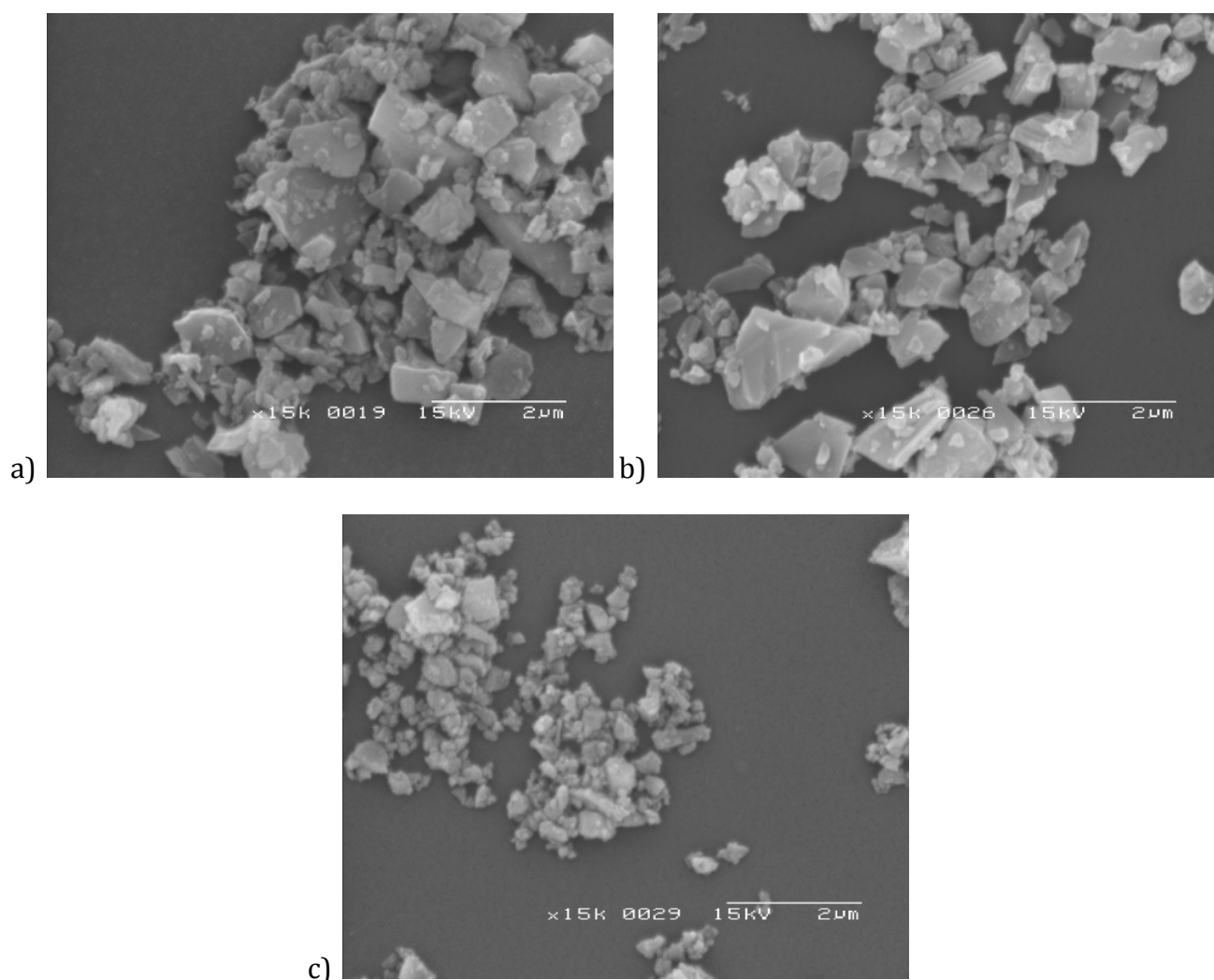


Figura 1.8. Imatges de SEM de les partícules a) micro-SiC, b) B7 i c) micro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ambdós tipus de nanopartícules tenen la mateixa mida, 30 nm, segons el fabricant. No obstant això, es pot observar a les imatges de TEM (Figura 1.9) que es tracta de dos tipus de pols molt diferents. Les partícules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> són esfèriques amb una distribució de mida homogènia mentre que la mostra de SiC és més heterogènia, amb partícules d'una mida que va des de 30 nm, de forma esfèrica, fins a 500 nm, de forma polièdrica. Això estableix una

diferència important entre els dos tipus de partícula quant a la seva capacitat de codeposició ja que és ben sabut que la incorporació de partícules en un compòsit és més fàcil quant més grans són aquestes [47].

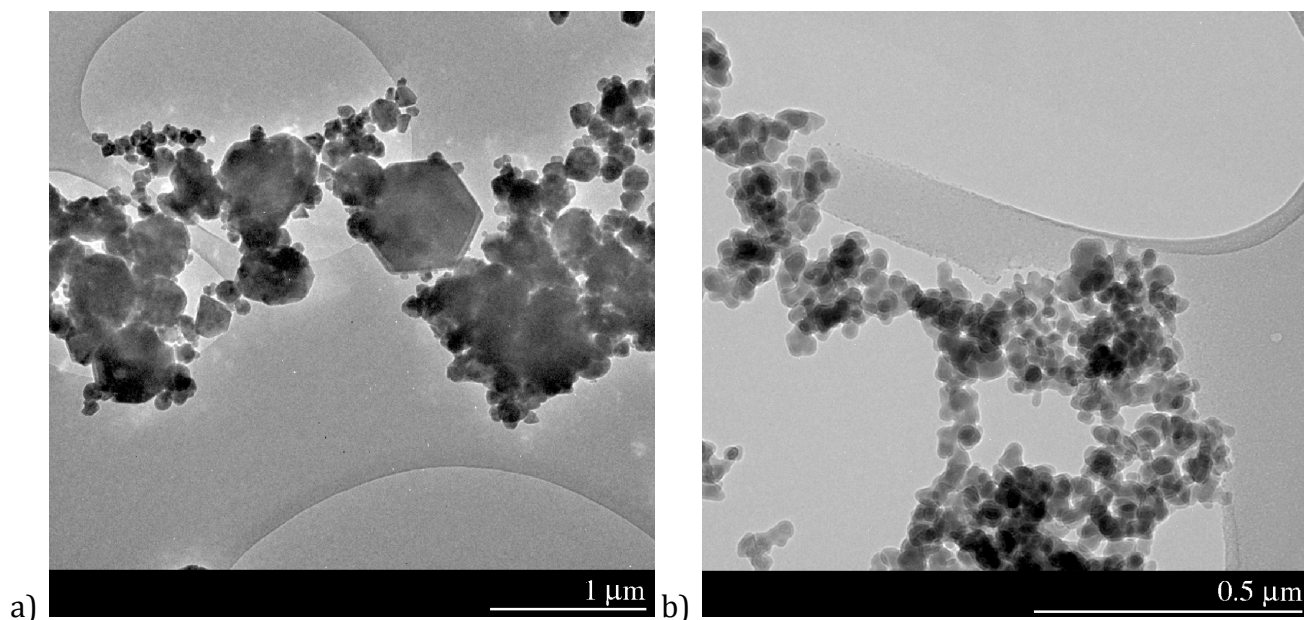


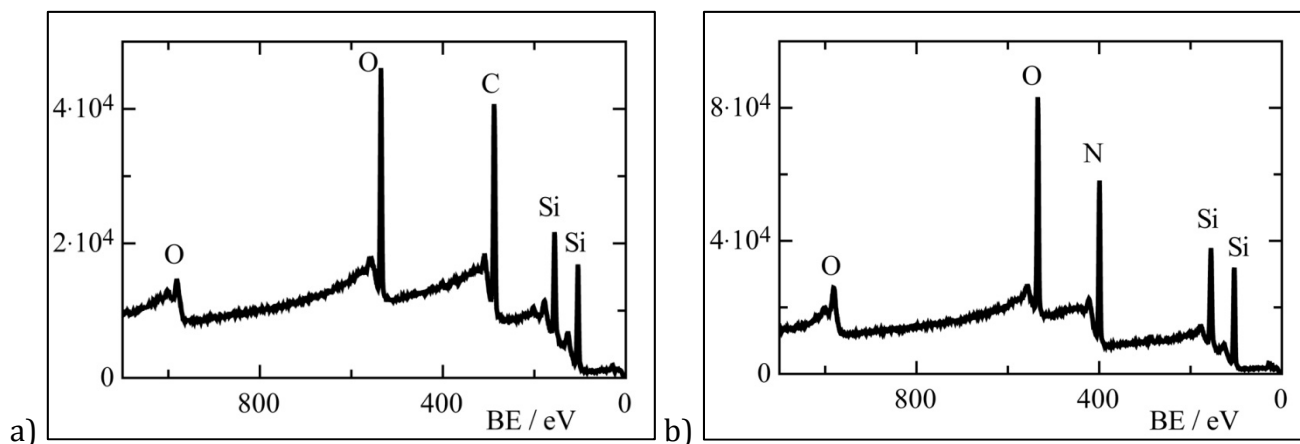
Figura 1.9. Imatges de TEM de les partícules a) nano-SiC i b) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## 1.4.2 Estat químic superficial

### 1.4.2.1 XPS

Per tal d'avaluar els elements presents a la superfície de les partícules s'ha fet un primer escombrat que comprèn un interval ampli d'energies d'enllaç (Figura 1.10). Com era d'esperar, s'observen les línies més intenses dels principals elements constituents (Si, N i C). La presència de carboni a la mostra de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no és estranya, ja que aquest element apareix sempre inevitablement com a contaminant. D'altra banda, els pics intensos corresponents al O 1s indiquen una elevada presència d'oxigen a la superfície de tots dos tipus de nanopartícules (Taula 1.6) tot i que el percentatge atòmic de O 1s a la mostra de nano-SiC (22,3 %) és menor que a la de nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (32,5 %). Aquesta diferència es pot explicar si es té en compte que, quant més petita i amorfa és una partícula, més susceptible és de ser oxidada [48] i, tal com s'ha observat per TEM (Figura 1.9), la mostra de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> té una mida homogènia nanomètrica. S'ha detectat també una petita quantitat de clor, probablement un residu de SiCl<sub>4</sub>, reactiu emprat en la síntesi de les partícules [48, 49].




 Figura 1.10. Espectres XPS de les partícules a) nano-SiC i b) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

	nano-SiC / at.%	nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / at.%
<b>C 1s</b>	52,3	2,4
<b>Si 2p</b>	23,3	35,1
<b>O 1s</b>	22,3	32,5
<b>Cl 2p</b>	1,2	0,7
<b>N 1s</b>	0,9	29,3

Taula 1.6. Composició atòmica detectada per XPS a la superfície de les nanopartícules sense tractar.

Per caracteritzar amb més detall l'estat químic dels elements detectats i la composició química superficial, s'ha dut a terme un espectre més detallat i centrat en les energies d'enllaç corresponents als pics O 1s, N 1s, C 1s i Si 2p (Figura 1.11 i Figura 1.12). A partir de la desconvolució dels pics i utilitzant el valor del residu (diferència entre les dades originals i les ajustades) com a paràmetre de correlació, s'han obtingut els resultats que es mostren a la Taula 1.7 i la Taula 1.8. La quantitat relativa d'un element en cada un dels seus estats químics es calcula a partir de l'àrea del pic corresponent.

La regió Si 2p de l'espectre del nano-SiC (Figura 1.11a) mostra un pic intens a 100,7 eV corresponent al mateix SiC. A part d'aquest, s'observen productes intermedis d'oxidació que s'han identificat segons les energies d'enllaç trobades a la bibliografia [44, 50].

A partir de l'àrea de cada pic s'ha calculat que un 13% del silici de la superfície es troba en forma de SiO<sub>2</sub> mentre que un 38% són oxocarburs. Això implica que aproximadament un 25% de l'oxigen superficial es troba formant enllaços Si-O i que el 75% restant forma enllaços O-Si-C. Per tant, les nanopartícules de SiC estan oxidades parcialment formant una capa d'òxid amb una composició que correspon principalment a oxocarburs de silici.

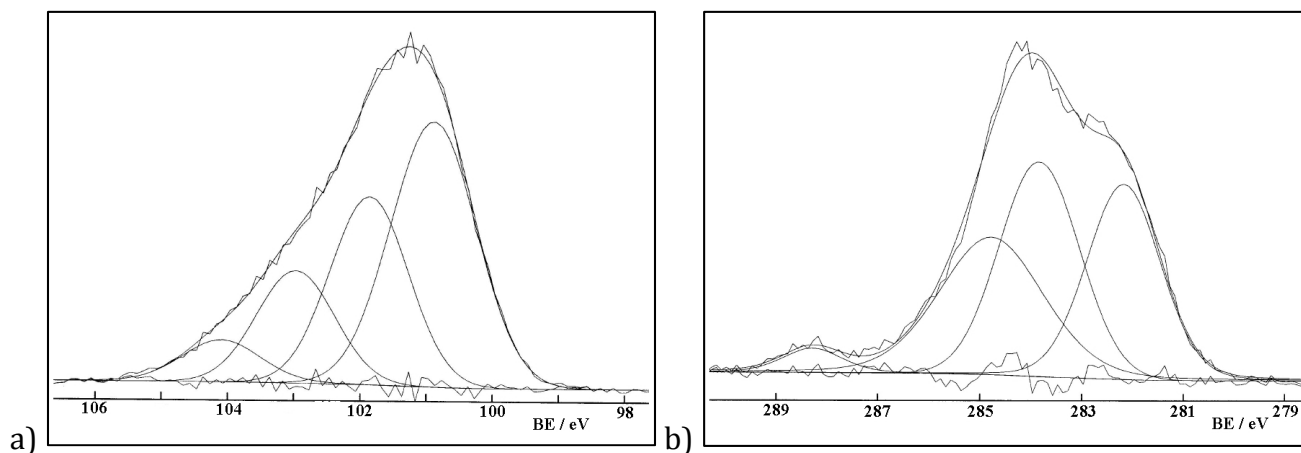


Figura 1.11. Espectre XPS detallat del nano-SiC. a) Si 2p i b) C 1s.

Quant al carboni, la regió C 1s s'ha desconvolucionat en quatre (Figura 1.11b), assignant el pic a 284,7 eV al carboni del grafit i els hidrocarburs. El pic petit a 289,2 eV s'atribueix a formes més oxidades del carboni (les enllaçades a l'oxigen) a causa de, probablement, les impureses superficials [51].

Regió analitzada	BE / eV	Espècie	Quantitat relativa / %
Si 2p	100,7	SiC	38
	101,8	SiO <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	
	102,9	SiO <sub>3</sub> C	
	104,0	SiO <sub>2</sub>	
C 1s	282,1	SiC	
	283,8	SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	
	284,7	C	
	289,2	CO	

Taula 1.7. Espècies relacionades amb cada estat químic del silici i el carboni del nano-SiC. BE, energia d'enllaç.

Per analitzar la composició superficial del nitrur de silici s'ha de tenir en compte que, a més de grups silanol (Si-O) i oxinitrur (Si-N-O), la superfície pot contenir també grups sililamino (primaris o secundaris, Si-NH<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>-NH) [52] i que tots aquests grups tenen un caràcter àcid molt diferent. Això és important ja que la proporció de grups àcid/base presents a la superfície determinarà la càrrega superficial de la mostra i el comportament en medi aquós [53, 54].

La regió Si 2p del nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 1.12a) és altament asimètrica i s'ha descompost en tres pics el més intens dels quals correspon a l'enllaç Si-O [49, 55].

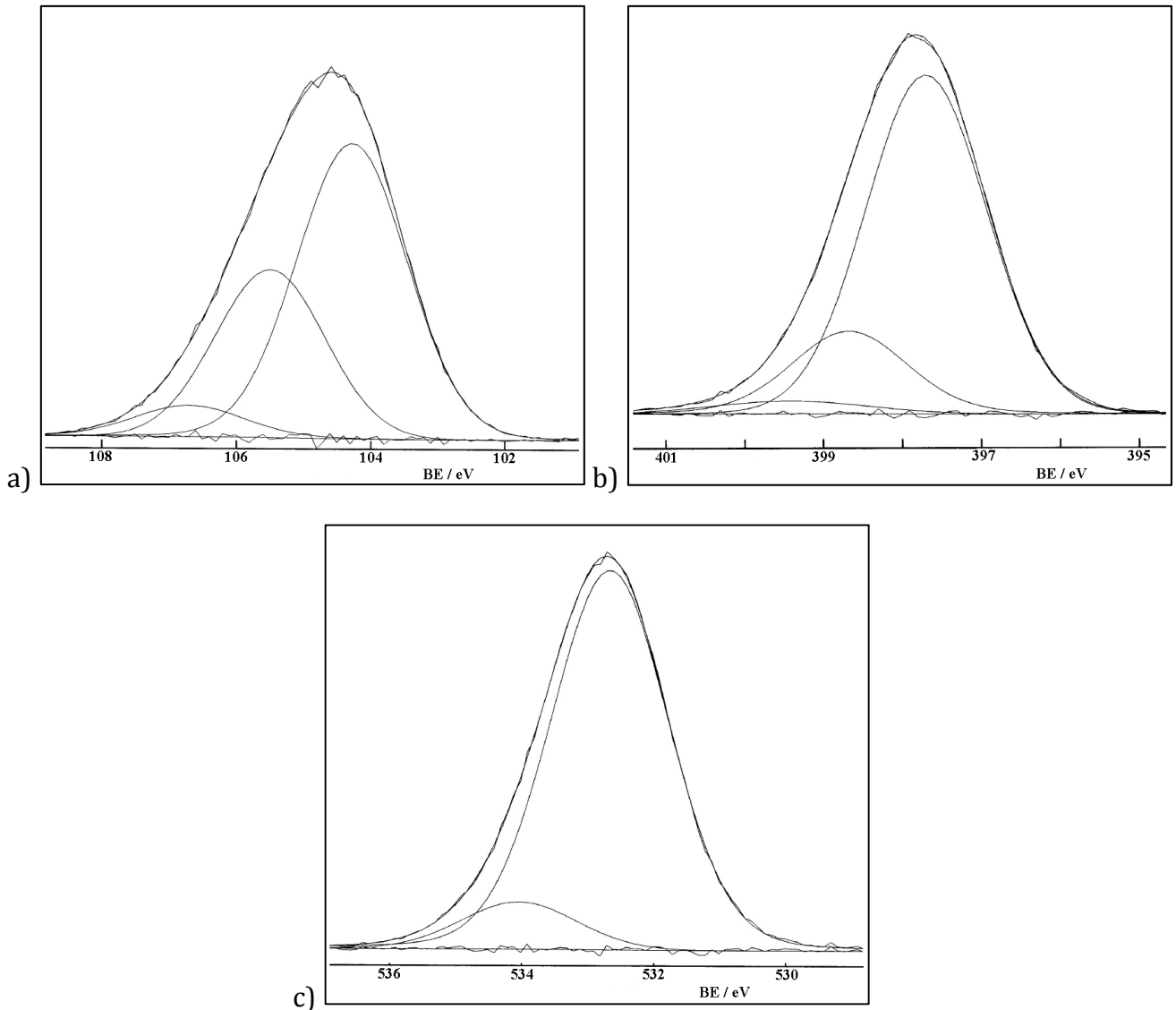


Figura 1.12. Espectre XPS detallat del nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. a) Si 2p, b) N 1s i c) O 1s.

La regió N 1s s'ha analitzat tenint en compte que aquesta té teòricament una forma gaussiana i el més mínim eixamplament indicarà la presència d'un nou estat químic [56]. Es pot observar a la Figura 1.12b que el pic N 1s presenta una petita asimetria. La millor correlació s'ha obtingut considerant tres espècies diferents (Taula 1.8): N enllaçat al Si, Si-NH<sub>2</sub> i Si<sub>2</sub>-N-O [49]. De fet, les energies d'enllaç dels grups Si-NH<sub>2</sub> i Si<sub>2</sub>NH són molt similars (398,6 i 398,0 eV, respectivament [57]), però els resultats obtinguts per a aquesta mostra suggereixen que la presència de l'amina secundària és la principal.

La regió O 1s (Figura 1.12c) està constituïda per dos components. El més intens s'assigna a l'oxigen del grup Si-O-Si i l'altre al grup oxinitrur [58]. En aquest cas, els resultats XPS indiquen que més d'un 70% de l'oxigen superficial està en forma de Si-O, la qual cosa implica que els oxinitrurs hi són presents en minoria i que la major part de la superfície

està oxidada en forma de grups silanol, al contrari del que s'ha observat en el cas del nano-SiC.

Regió analitzada	BE / eV	Espècie	Quantitat relativa / %
Si 2p	102,4	Si-O	
	397,7	Si-N	
N 1s	398,5	Si-NH <sub>2</sub>	
	399,4	Si <sub>2</sub> -N-O	
O 1s	532,3	Si-O	70
	534,0	Si <sub>2</sub> -N-O	30

Taula 1.8. Espècies relacionades amb cada estat químic del silici i el carboni del nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. BE, energia d'enllaç.

### 1.4.2.2 Raman

Un espectre Raman típic del SiC presenta pics definits entre 750 i 965 cm<sup>-1</sup> (corresponents al silici) i unes bandes més febles entre 1000 i 1750 cm<sup>-1</sup> (corresponents al carboni) [59]. En aquesta regió de l'enllaç C-C hi ha un pic característic a 1500 cm<sup>-1</sup> que correspon a la fase amorfa (A) i poden aparèixer uns altres dos pics ben definits corresponents a les fases D (desordenada) i G (grafítica) a 1300 i 1600 cm<sup>-1</sup> respectivament si la mostra ha estat sotmesa a tractament tèrmic [60]. A més, se sap que la intensitat d'aquests pics augmenta quan hi ha components orgànics a la superfície, per la qual cosa poden servir com a indicadors d'espècies adsorbides [61].

La regió de l'enllaç C-C de l'espectre Raman del nano-SiC en pols sense cap tractament previ es mostra a la Figura 1.13a. La banda del carboni amorf s'observa a 1494 cm<sup>-1</sup> així com les bandes de les fases D i G (molt febles) a 1346 i 1606 cm<sup>-1</sup>. La presència d'aquestes bandes D i G indica que s'ha produït un cert escalfament local per part del làser de l'equip Raman emprat per fer les mesures (se suposa que la superfície d'aquesta mostra està lliure d'espècies orgàniques). L'espectre de la Figura 1.13b correspon a una mostra de nanopartícules de SiC que ha estat filtrada, esbandida amb aigua i assecada després d'estar en contacte durant 24 h amb un bany electroquímic. Es pot observar que no hi ha presència de la banda amorfa mentre que les bandes de les fases D i G han aparegut més intenses que en el cas anterior indicant, per tant, la presència d'alguna espècie orgànica a la superfície de les partícules.

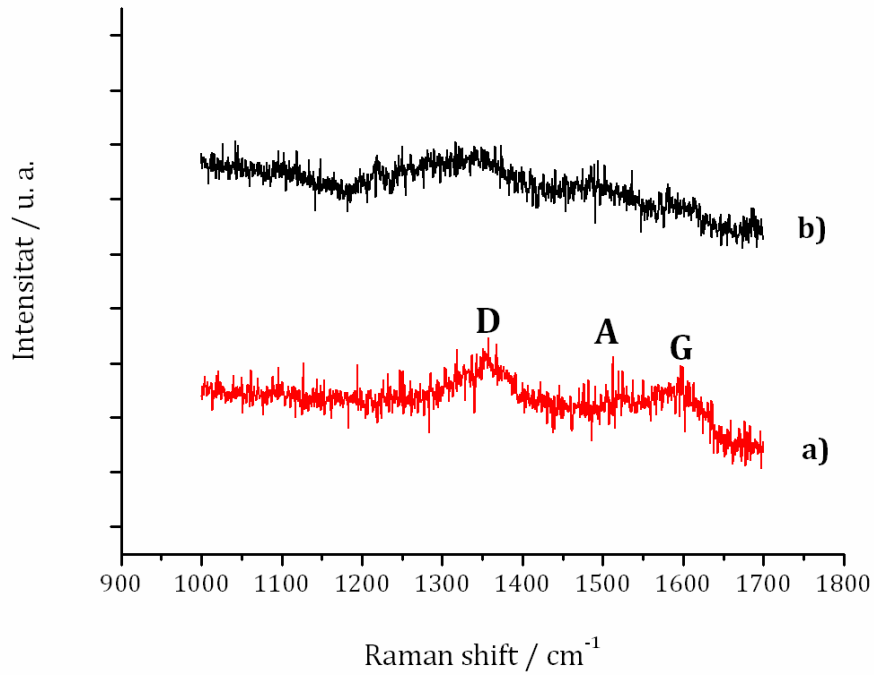


Figura 1.13. Fragment de l'espectre obtingut per espectroscòpia Raman de la regió de l'enllaç C-C. a) nano-SiC sense tractar i b) nano-SiC després d'estar en contacte amb un bany electroquímic durant 24 h.

### 1.4.3 Estructura de les partícules

S'ha emprat la XRD per l'anàlisi de l'estructura de les nanopartícules i calcular-ne la seva mida a partir de la l'equació de Debye - Scherrer (Equació 1.6).

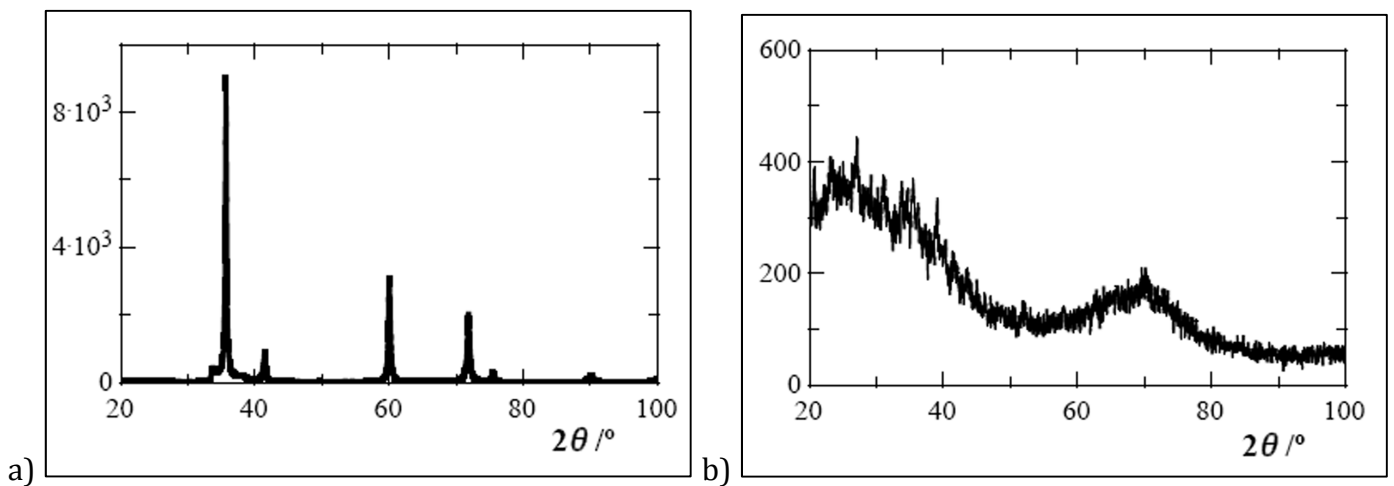


Figura 1.14. Difractogrames de raigs X de les partícules a) nano-SiC i b) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

El difractograma del nano-SiC (Figura 1.14a) indica la presència de l'estructura cúbica  $\beta$ -SiC (JCPDS 29-1129) i la mida de partícula calculada és de 53 nm. El difractograma corresponent al nitrur ha estat més difícil d'analitzar perquè presenta bandes amples en comptes de pics ben definits (Figura 1.14b), que indiquen poca cristal·linitat de la mostra, i s'ha trobat que correspon a la fase hexagonal  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (JCPDS 41-0360), amb una mida de partícula aproximada de 48 nm.

En cap dels dos casos s'ha detectat la presència d'altres compostos o impureses. En concordança amb la morfologia observada (Figura 1.9), les nanopartícules de carbur i de nitrur de silici tenen una mida mitjana similar d'aproximadament 50 nm (lleugerament superior a la indicada pel fabricant), però amb una distribució molt diferent: l'elevada homogeneïtat del nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> explica que la mostra es comporti com a amorfa, mentre que les partícules més grans de nano-SiC són perfectament cristal·lines i amb capacitat per difractar els raigs X.

## 1.4.4 Comportament de les partícules en dispersió

### 1.4.4.1 Dispersions en aigua

La Figura 1.15 mostra la distribució de mida (PSD) de les nanopartícules dispersades en aigua i la Taula 1.9 en resumeix els principals paràmetres estadístics. Aquest és un exemple de com dos tipus de representacions poden donar informacions diferents i, si es consideren per separat, ambigües o contradictòries. La mida de les partícules en dispersió aquosa és, des d'ambdós punts de vista, superior a la dada proporcionada pel fabricant (~30 nm). Els fenòmens d'aglomeració que es produeixen quan les partícules estan en dispersió es posen clarament en evidència, especialment en la mostra de nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, on s'hi detecten aglomerats de fins a 17  $\mu$ m de diàmetre. D'altra banda, aquests aglomerats són molt pocs en nombre i la mida mitjana calculada a partir de la distribució en nombre indica que la majoria dels aglomerats estan formats per 4 partícules, aproximadament, però en cap cas les nanopartícules no s'arriben a dispersar completament en aigua.

A 25 °C i pH 5, el potencial zeta de dispersions de nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and nano-SiC en aigua és -24 i -27 mV, respectivament, mostrant que la superfície de les partícules està carregada negativament a aquestes condicions experimentals. Pel cas del nano-SiC, aquest potencial negatiu és conseqüència de la ionització dels grups silanol presents a la superfície de les partícules. Els resultats d'XPS mostren que la quantitat d'aquests grups Si-OH és més significativa a la superfície del nitrur i, per tant, s'esperaria un potencial encara més negatiu però la presència dels grups amino és relativament elevada, compensant així la càrrega dels silanols. A més, la relació de grups àcids/alcalins a pH 5 és clarament favorable als grups àcids, afavorint un potencial zeta no tan negatiu.

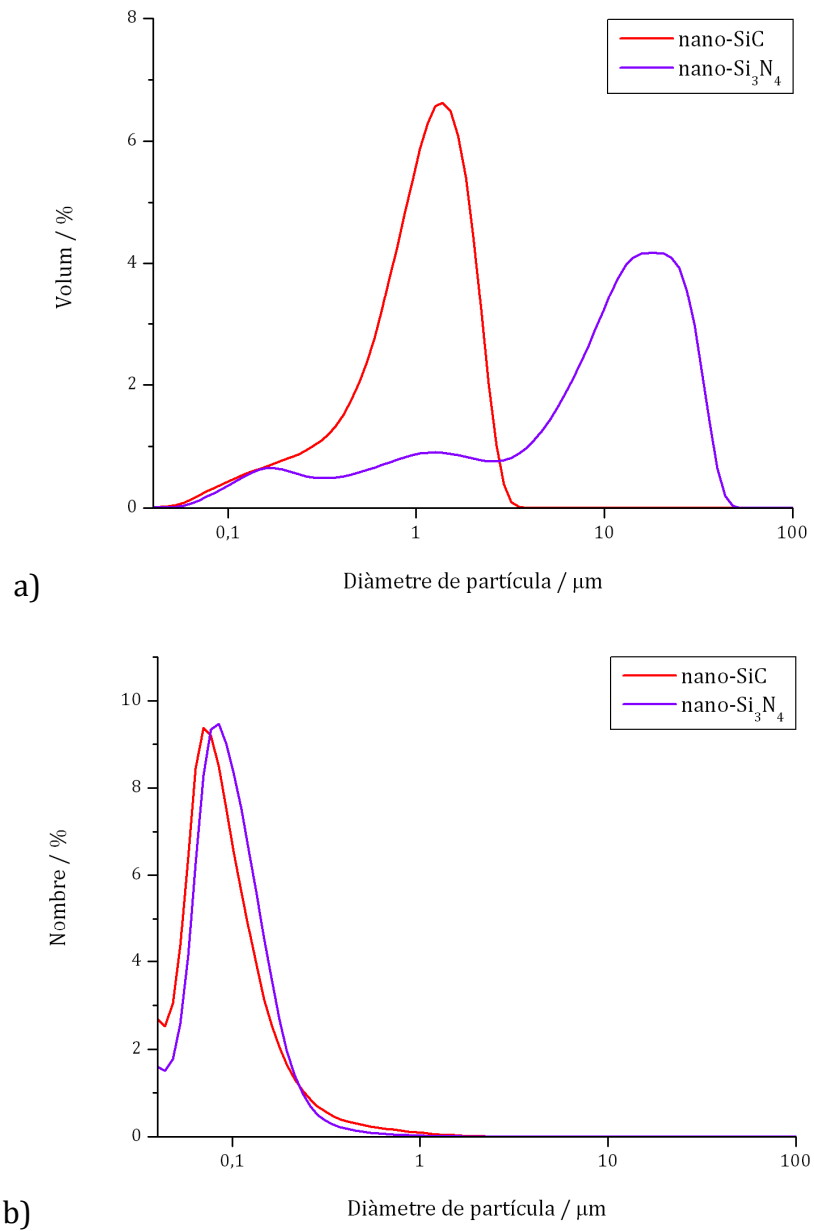


Figura 1.15. Distribucions de mida (PSD) de les nanopartícules en dispersió aquosa: a) distribució en volum, b) distribució en nombre. T = 25 °C. pH 5.

		<b>Mida de partícula / <math>\mu\text{m}</math></b>				
<b>nano-SiC</b>		<b><math>d_{10}</math></b>	<b><math>d_{50}</math></b>	<b><math>d_{90}</math></b>	<b>mitjana</b>	<b><math>\sigma</math></b>
Aigua	Nombre	0,055	0,088	0,190	0,118	0,120
	Volum	0,311	1,125	2,063	1,170	0,649
Aigua + FS	Nombre	0,055	0,086	0,184	0,127	0,173
	Volum	0,773	1,948	27,02	7,245	10,67
Bany simple 50%	Nombre	0,702	1,074	1,868	1,210	0,583
	Volum	1,167	2,569	27,14	8,721	12,82
Bany simple 50% + FS	Nombre	0,813	1,242	2,206	1,414	0,700
	Volum	1,366	3,057	28,16	8,527	11,29
Bany simple	Nombre	0,545	0,871	1,608	0,995	0,472
	Volum	0,907	1,719	3,160	1,895	0,897
Bany simple + FS	Nombre	0,644	0,946	1,610	1,064	0,512
	Volum	1,044	2,646	28,63	9,780	13,96
Niklad	Nombre	Distribució bimodal. Mitjanes: 0,091 (97%) i 0,868 (3%)				
	Volum	Distribució bimodal. Mitjanes: 0,142 (3%) i 1,491 (97%)				

		<b><math>d_{10}</math></b>	<b><math>d_{50}</math></b>	<b><math>d_{90}</math></b>	<b>mitjana</b>	<b><math>\sigma</math></b>
Aigua	Nombre	0,062	0,098	0,178	0,115	0,086
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,184 (8%), 1,208 (16%) i 16,52 (76%)				
Bany simple	Nombre	0,059	0,092	0,163	0,109	0,092
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,162 (6%), 1,469 (24%) i 16,05 (72%)				
Bany simple + FS	Nombre	0,058	0,090	0,158	0,111	0,090
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,160 (6%), 1,470 (24%) i 15,99 (72%)				
Niklad	Nombre	0,057	0,086	0,152	0,102	0,091
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,152 (2%), 1,179 (6%) i 53,89 (92%)				

Taula 1.9. Paràmetres estadístics que defineixen les distribucions de mida de les nanopartícules dispersades en medis amb diferent composició i força iònica a 25 °C. FS: fluorosurfactant.



#### 1.4.4.2 Dispersions en dissolucions de níquel i banys electroquímics

La Figura 1.16 mostra la dependència del potencial zeta amb la concentració del medi per tres tipus de dispersions diferents: en una dissolució d'una sal de níquel (II), en un bany electroquímic de fórmula senzilla, sense additius, i en un bany electroquímic comercial per a l'obtenció de recobriments via *electroless* (Niklad 767 de MacDermid Española S.A.) La tendència és la mateixa per totes les dispersions analitzades, és a dir, el potencial zeta tendeix cap a valors més positius a mesura que la concentració de Ni(II) augmenta. A mesura que la concentració i força iònica del medi augmenten, el gruix de la doble capa elèctrica al voltant de les partícules disminueix, i els ions Ni(II) queden més propers a la superfície de les partícules, facilitant-ne la seva adsorció. Tenint en compte que ambdues partícules estan negativament carregades quan estan dispersades en aigua a pH 5, aquest augment del potencial fins a valors propers a zero indicaria que la càrrega superficial ha estat completament neutralitzada per l'adsorció d'ions Ni(II).

Per tal d'analitzar l'efecte d'altres components necessaris per als processos de deposició, es fa la mateixa anàlisi en dispersions que contenen la mateixa sal de níquel a més d'altres components: en el bany simple hi ha presència d'àcid làctic i el bany comercial conté àcids orgànics i agents tensioactius. Les condicions de concentració de níquel, temperatura i pH, es mantenen iguals. Els resultats obtinguts són similars per ambdós tipus de nanopartícules: tant en un bany senzill com en un de comercial, el potencial zeta a la concentració de treball (valors corresponents al 100% de la Figura 1.16) és molt similar al mesurat en les dispersions en un medi que conté només la sal de níquel a la mateixa concentració. El potencial zeta mesurat en un bany senzill és gairebé idèntic al mesurat en la solució de níquel (II), la qual cosa indica que els altres components d'aquest bany no tenen un efecte significatiu sobre els valors de potencial zeta. En canvi, la presència dels àcids orgànics i els tensioactius en el bany comercial fa que el valor del potencial zeta s'estabilitzi des de concentracions molt baixes en un valor independent de la dilució emprada. Això corrobora que la càrrega superficial de les nanopartícules sigui neutralitzada pels ions Ni(II) i que, en presència d'altres espècies susceptibles de ser adsorbides, aquest efecte de neutralització s'accelera.

Atès els valors de potencial zeta mesurats, caldria esperar que els efectes d'aglomeració fossin més importants en les dispersions de les partícules en qualsevol dels medis salins que en aigua, però això només s'observa pel nano-SiC. A la Taula 1.9 es mostren els paràmetres estadístics que caracteritzen les PSD de les dispersions de nanopartícules en medis de diferent composició i força iònica, mesurats a 25 °C i pH 5. Per evitar la repetició de les representacions, les PSD de les partícules en aigua i en el bany simple es poden veure a la Figura 1.17. Tot i que el potencial zeta del nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> varia des de -24 fins a valors propers a zero, es pot observar que té la mateixa distribució de mida tant en aigua com en els banys senzill i el comercial, i només es detecten diferències en el volum de les partícules. Aquestes suspensions tenen una distribució trimodal en volum que indica la presència d'uns pocs grans aglomerats. En canvi, el nano-SiC té una mida mitjana en aigua i

en nombre de 118 nm i, a mesura que la concentració d'electròlit augmenta, les partícules s'aglomeren i la mida augmenta fins a gairebé 1  $\mu\text{m}$ , tot i que el seu potencial zeta té la mateixa variació que el del nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Aquestes diferències entre els dos tipus de nanopartícules es poden correlacionar amb les diferències observades en la seva composició superficial mitjançant els resultats d'XPS i Raman: la superfície de les partícules està parcialment oxidada, però la naturalesa dels productes d'oxidació és diferent en cada cas i l'afinitat per l'adsorció d'ions Ni(II) serà diferent en cada tipus de partícula.

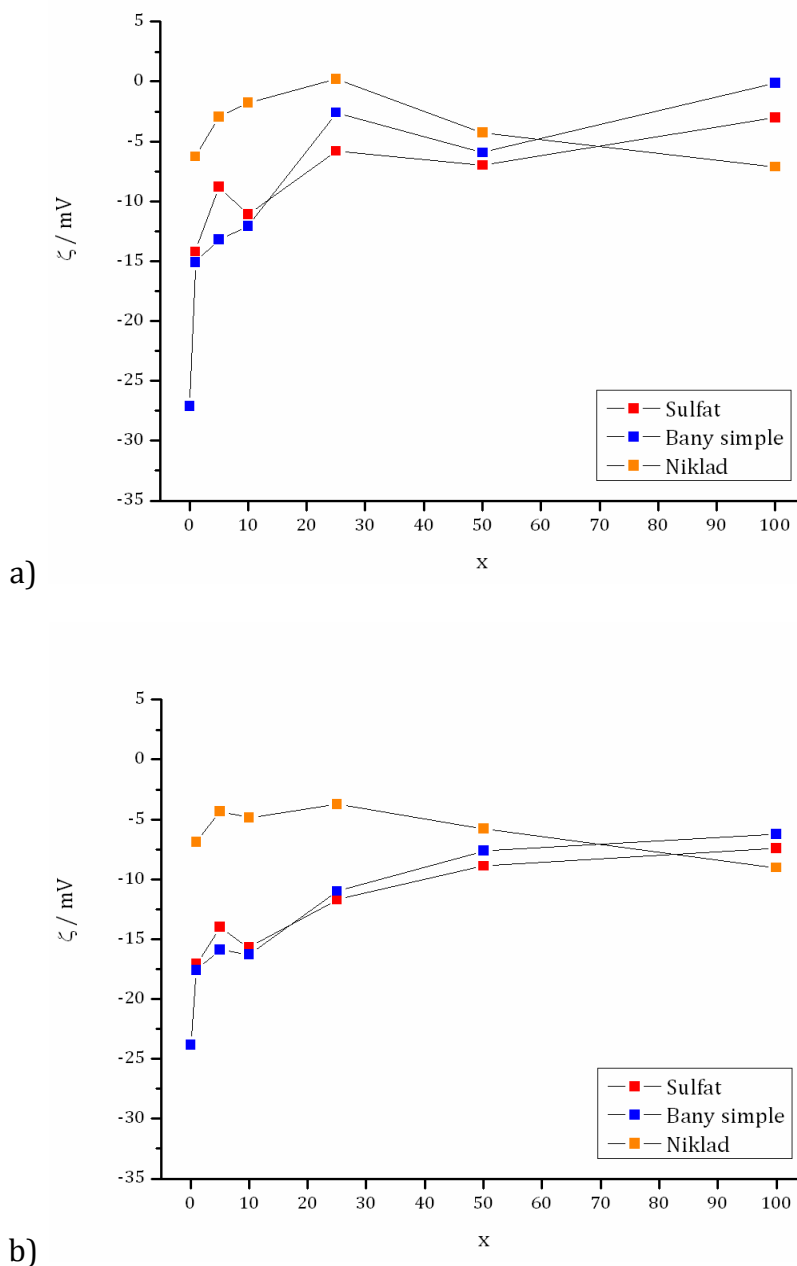


Figura 1.16. Variació del potencial zeta ( $\zeta$ ) en funció de la concentració d'electròlit de dispersions de a) nano-SiC, b) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en diferents medis. T = 25 °C. pH 5.

### 1.4.4.3 Dispersions en presència de tensioactius

La Taula 1.10 resumeix els valors de potencial zeta de dispersions de nano-SiC i nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en presència de fluorosurfactants (FS) a 25 °C, corresponents a les PSD de la Figura 1.17. Els resultats indiquen que cap dels FS addicionats canvien significativament les característiques de les dispersions de composició similar a l'emprada en els processos electroquímics (0,2 – 2 mg(g partícula)<sup>-1</sup>). Fa falta una quantitat 100 vegades més gran de FS addicionat per tal d'observar un canvi considerable en el potencial zeta cap a valors més positius/negatius, tot i que la mida de partícula roman invariable (Taula 1.9). Aquest resultat seria útil si els processos electroquímics permetessin treballar a concentracions elevades de fluorosurfactant, però aquests no són operatius quan s'addiciona un compost tensioactiu en quantitats tan elevades ja que es genera una quantitat d'escuma desmesurada. Aquesta tendència ja ha estat observada en altres estudis sobre partícules ceràmiques en banys electroquímics [26, 28].

Partícula	Fluorosurfactant	Concentració / mg(g partícula) <sup>-1</sup>	Potencial zeta / mV	
nano-SiC	-	0	-27,1 ± 5,3	
		0,2	-29,6 ± 5,3	
		1	-21,5 ± 4,3	
	Catiònic	100	-2,7 ± 5,1	
		0,2	-30,2 ± 5,3	
		1	-31,7 ± 4,7	
	Aniònic	100	-45,1 ± 5,9	
		1	-24,1 ± 7,1	
		2	-19,2 ± 5,6	
	No iònic	200	-16,6 ± 4,9	
		-	0	-23,8 ± 6,7
			0,2	-26,9 ± 4,8
1	-28,1 ± 6,3			
nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Catiònic	100	-16,9 ± 5,3	
		0,2	-33,2 ± 3,7	
		1	-31,5 ± 4,7	
	Aniònic	100	-24,3 ± 6,7	
		1	-23,0 ± 5,2	
		2	-20,9 ± 6,1	
No iònic	200	-20,2 ± 5,6		

Taula 1.10. Potencial zeta de les nanopartícules en dispersió aquosa, obtingut en presència de diferents concentracions de fluorosurfactants. T = 25 °C. pH = 5.

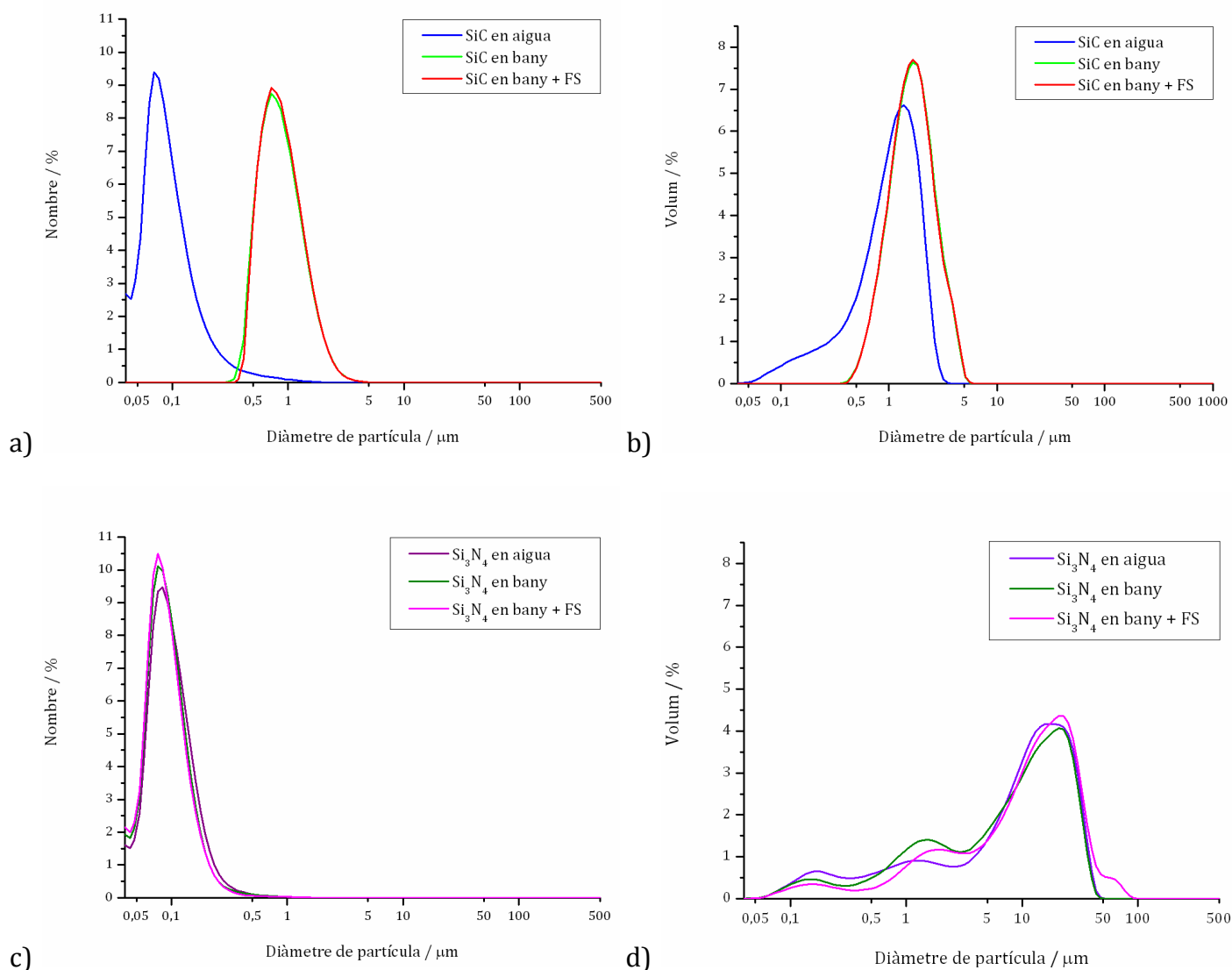


Figura 1.17. Distribucions de mida (PSD) de les nanopartícules en dispersió aquosa i en el bany amb i sense presència de fluorosurfactant: a) nano-SiC, en nombre; b) nano-SiC, en volum; c) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en nombre; d) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en volum. T = 25 °C. pH 5.

#### 1.4.4.4 Efecte de la temperatura

S'han dut a terme mesures de potencial zeta en funció de la temperatura i la tendència s'ha mesurat per diferents dispersions amb i sense la presència dels fluorosurfactants. Els resultats es mostren a la Figura 1.18 i, d'entrada, s'observa un comportament similar per ambdós tipus de partícules. Els valors de potencial zeta de les partícules suspeses en aigua amb i sense la presència dels fluorosurfactants a 25 °C són similars (corbes inferiors) i tenen poca tendència a variar amb l'augment de temperatura. D'altra banda, el potencial zeta de les suspensions en presència de níquel és gairebé nul (corbes superiors) i mostra també poca dependència amb la temperatura, fins i tot en presència d'un fluorosurfactant. Seguint aquestes tendències, es pot esperar un valor de potencial zeta al voltant de zero a

qualsevol de les temperatures emprades en els processos electroquímics de deposició, que van des de 50 a 90 °C en aquest treball, tot i que la temperatura té també poc efecte sobre la mida de partícula (Figura 1.19): la distribució de mides per cada suspensió analitzada ha resultat ser gairebé la mateixa tant abans com després d'escalfar les mostres a 65 °C durant 1 h (Taula 1.11).

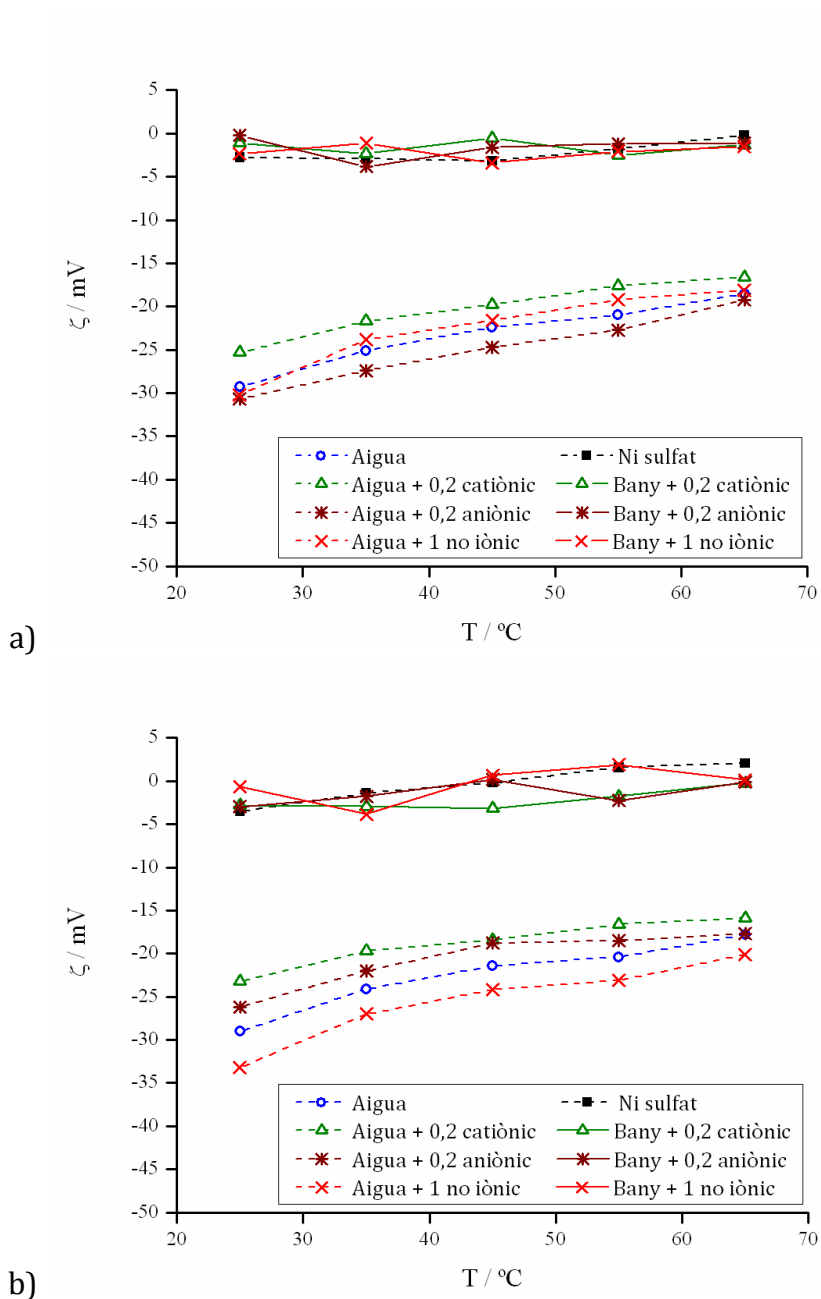


Figura 1.18. Variació del potencial zeta amb la temperatura de diferents dispersions de a) nano-SiC i b) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amb i sense presència de fluorosurfactants. Els números de la llegenda són les concentracions de fluorosurfactant en mg(g partícula)<sup>-1</sup>.

Segons l'Equació 1.3, la temperatura afecta el gruix de la doble capa elèctrica (i per tant el potencial zeta) de manera inversa a com ho fa la força iònica. És a dir, a major temperatura, el gruix de la EDL augmenta i el gradient de potencial entre la superfície de la partícula i el si de la dispersió disminueix. En els sistemes que aquí s'estudien, s'ha vist que un augment de la força iònica comporta una disminució del potencial zeta. Caldria esperar que un augment de la temperatura provoqués un augment del potencial zeta, doncs. Però les variacions del  $\zeta$  per efecte de la temperatura han estat molt lleus, per la qual cosa es pot concloure que l'efecte de la força iònica sobre  $\zeta$  és predominant per sobre del de la temperatura, almenys en el rang de temperatures estudiat i fins i tot en les dispersions en aigua (mínima força iònica estudiada).

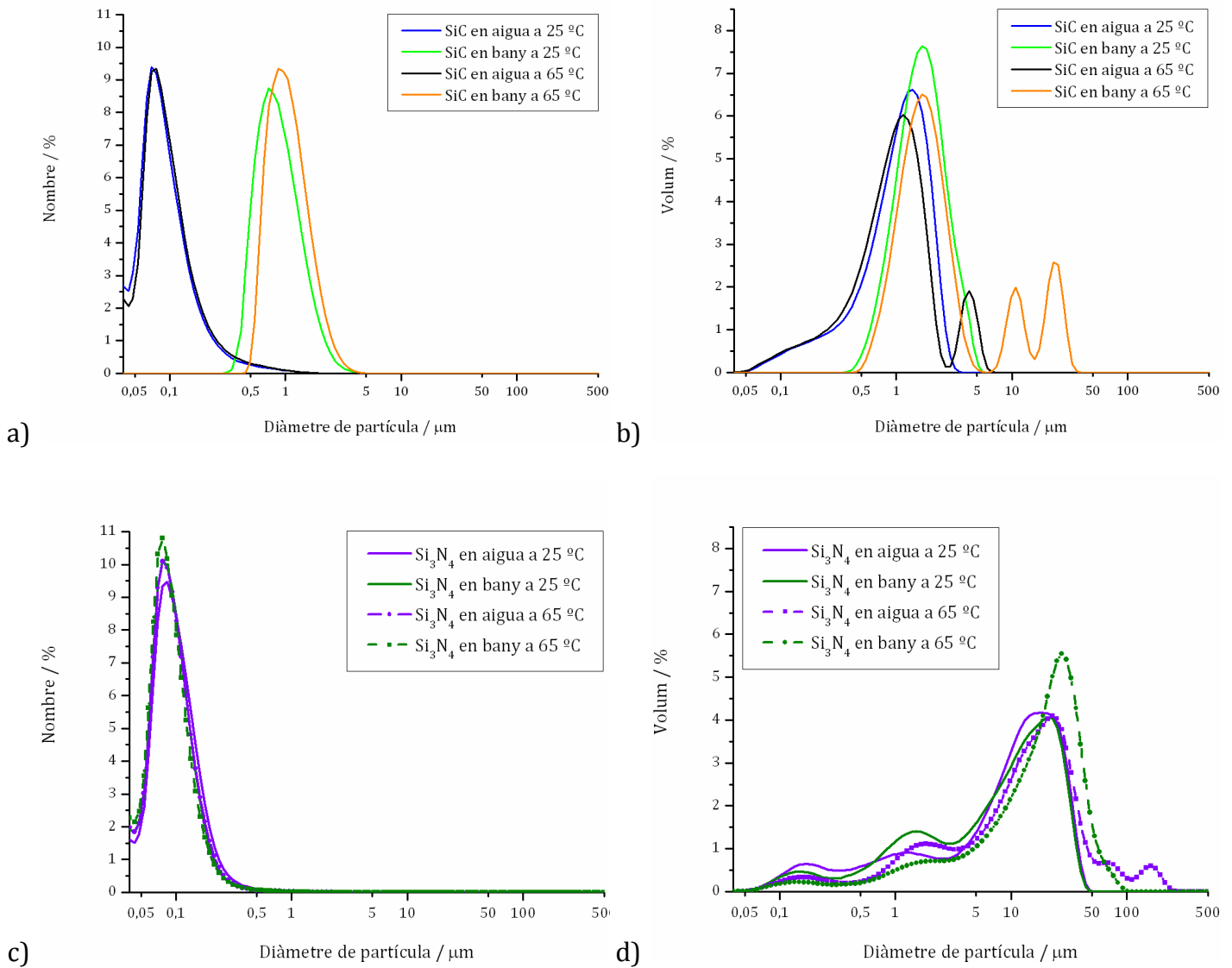


Figura 1.19. Distribució de la mida de partícula de dispersions de nano-SiC i nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en aigua i en un bany de composició senzilla a 25 °C i 65 °C. a) nano-SiC, en nombre; b) nano-SiC, en volum; c) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en nombre; d) nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en volum.

Mida de partícula / $\mu\text{m}$						
nano-SiC		$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	mitjana	$\sigma$
Aigua, 25 °C	Nombre	0,055	0,088	0,190	0,118	0,120
	Volum	0,311	1,125	2,063	1,170	0,649
Aigua, 65 °C	Nombre	0,058	0,092	0,200	0,124	0,124
	Volum	0,327	1,140	2,599	1,451	1,278
Bany 25 °C	Nombre	0,545	0,871	1,608	0,995	0,472
	Volum	0,907	1,719	3,160	1,895	0,897
Bany 65 °C	Nombre	0,680	1,049	1,850	1,181	0,539
	Volum	1,090	2,109	13,51	4,861	7,074
Bany + FS 25 °C	Nombre	0,644	0,946	1,610	1,064	0,512
	Volum	1,044	2,646	28,63	9,780	13,96
Bany + FS 65 °C	Nombre	0,972	1,442	2,461	1,612	0,683
	Volum	1,413	2,586	5,460	3,881	5,241

nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	mitjana	$\sigma$
Aigua, 25 °C	Nombre	0,062	0,098	0,178	0,115	0,086
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,18 (8%), 1,21 (16%) i 16,5 (76%)				
Aigua, 65 °C	Nombre	0,058	0,090	0,160	0,106	0,091
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,18 (5%), 1,77 (18%) i 19,4 (77%)				
Bany 25 °C	Nombre	0,059	0,092	0,163	0,109	0,092
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,16 (6%), 1,47 (24%) i 16,0 (70%)				
Bany 65 °C	Nombre	0,057	0,088	0,155	0,103	0,092
	Volum	Distribució trimodal. Mitjanes: 0,16 (3%), 1,70 (12%) i 24,8 (85%)				

Taula 1.11. Paràmetres estadístics que defineixen les PSD de la Figura 1.19. FS: fluorosurfactant.

En d'altres treballs on es determina el potencial zeta de nanopartícules de TiO<sub>2</sub> també han observat una variació del  $\zeta$  per adsorció dels ions Ni(II), tot i que les mesures són fetes en dispersions de concentració 10<sup>-3</sup> M i a 25 °C, i consideren que la tendència general, així com el signe del potencial, no hauria de variar amb la força iònica del medi [25]. Aquesta és una aproximació que no està d'acord amb els nostres resultats, però que serveix per il·lustrar la disparitat de conclusions entre diferents estudis. Aquestes diferències també es troben si es comparen els resultats d'estudis similars amb el mètode electroacústic. En estudiar el sistema Ni/SiC en un medi de formulació Watts<sup>1</sup>, García-Lecina *et al.* determinen el potencial zeta de micropartícules de SiC a 45 °C i atribueixen els baixos valors obtinguts, entre -4 i -17 mV, a l'elevada força iònica del medi. D'altra banda, en determinar la mida de

<sup>1</sup> Els banys Watts per a l'electrodeposició de níquel contenen, en general, 150 – 300 gL<sup>-1</sup> de NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 30 – 150 gL<sup>-1</sup> de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O i 30 – 50 gL<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Força iònica ~5 M.

partícula a les mateixes condicions, no troben presència d'aglomerats, tot i que els baixos valors del  $\zeta$  indiquen el contrari [22]. De Hazan *et al.* han estudiat el sistema níquel *electroless*/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amb presència de tensioactius. A temperatura ambient, les nanopartícules d'alúmina presenten un potencial zeta positiu que és molt sensible a la concentració de tensioactiu, de fins a 10 wt%, i a l'adsorció de tots els components del bany de manera independent, alguns dels quals provoquen la inversió del signe del potencial zeta. De totes maneres, el potencial zeta de l'alúmina en suspensió en el bany complet és proper a zero, fins i tot amb la presència dels tensioactius. Tot i així, eviten l'aglomeració de les partícules mitjançant l'addició de la quantitat adequada de tensioactiu encara que el potencial zeta sigui petit i atribuint-ho a un efecte d'estabilització estèrica i no electrostàtica. Ara bé, totes aquestes dispersions flocculen en elevar la temperatura, i els cal la presència d'altres additius per aconseguir estabilitzar de nou el sistema [28, 37]. Per últim, Simunkova *et al.* van estudiar la codeposició de nanopartícules de ZrO<sub>2</sub> amb el níquel a partir d'un bany Watts. Determinen el potencial zeta a 25 °C i el correlacionen molt bé amb l'aglomeració de les partícules produïda per la presència dels components del bany i l'augment de la força iònica, tot i que la variació de potencial és tan sols de +12,5 a +1,4 mV (ara bé, la precisió de mesura pel mètode electroacústic,  $\pm 0,1$  mV, és molt més elevada que la del mètode electroforètic,  $\pm 5$  mV). A més, relacionen directament el signe del  $\zeta$  amb la tendència a codepositar-se i el valor del  $\zeta$  amb la quantitat de partícules incorporades als dipòsits, que obtenen a 35 °C [23].



## 1.5 Discussió

S'han caracteritzat les nanopartícules de SiC i de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de la morfologia, estructura, mida i composició superficial i s'ha posat de manifest una inesperada heterogeneïtat. Tot i que la mida mitjana mesurada per difracció de raigs X és virtualment la mateixa per totes dues mostres, les imatges de TEM han mostrat que les distribucions de mida de partícula són diferents. Les nanopartícules de nitrur presenten una distribució més uniforme, amb la majoria de les partícules dins el rang nanomètric mentre que en el carbur de silici es poden trobar partícules de mida submicromètrica (500 nm). D'altra banda, els resultats d'XPS han mostrat que la superfície d'ambdues partícules està en part oxidada però la naturalesa dels compostos d'oxidació és diferent en cada cas. Al carbur de silici s'hi troben oxicarburs mentre que en el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> la major part de l'oxigen superficial està en forma d'òxid de silici. Aquesta diferència en la proporció de SiO<sub>2</sub> a la superfície de cada tipus de partícula podria provocar diferències a l'hora d'incorporar-se en un dipòsit, ja que el SiO<sub>2</sub> és hidrofílic i té menys tendència a codepositar-se.

Quant a les dispersions, el comportament de les nanopartícules de SiC i de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> és també diferent. Les mesures de potencial zeta han indicat que, al pH a què s'ha treballat, ambdós tipus de nanopartícules estan carregades negativament en aigua amb un valor similar de potencial. En presència d'altres espècies iòniques, però, el potencial zeta augmenta fins a zero. La determinació de la mida de partícula indica que aquesta tendència del potencial no està necessàriament relacionada amb l'aglomeració de les partícules, ja que el nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> té una mida aproximada de 100 nm sigui quin sigui el medi en què es troba. En canvi, la mida mitjana del nano-SiC augmenta fins a ~1 µm.

L'addició de fluorosurfactants a la concentració habitualment emprada en els processos de codeposició modifica lleugerament els valors de potencial zeta, indicant que el factor determinant principal de la càrrega de les partícules és la presència dels ions níquel.

S'ha mesurat per primera vegada el potencial zeta de dispersions de SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a temperatures superiors a 25 °C, mostrant que el valor de potencial zeta esperat a les condicions de treball (elevada força iònica i temperatura) ha de ser proper a zero. Aquests valors no estan tan clarament relacionats amb la mida de partícula com preveu la teoria ja que s'han determinat diferents valors de potencial zeta per distribucions de mida de partícula similars.

En aquest treball no hi ha hagut concordança entre els resultats de les determinacions de potencial zeta i de PSD, tot i que hi hagi sistemes electrolítics on aquestes dues magnituds estan ben correlacionades. Aquest comportament es dona a causa de l'elevada força iònica i temperatura del sistema, encara que també pot ser una conseqüència de la mesura del ζ a partir de les mobilitats electroforètiques. A les condicions experimentals de deposició utilitzades, la mesura de la PSD resulta molt més útil que la del potencial zeta ja que es correlaciona millor amb les propietats observades dels dipòsits obtinguts. Les mesures

prèvies de potencial zeta, efectuades en les condicions experimentals estàndard per aquest tipus de determinacions, no permeten extrapolar el comportament de les partícules en suspensió en el bany real.