



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad-Iztapalapa

ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPÓSITO DE
COBRE (I)

Tesis que presenta

Q. NAYELI APARICIO GUTIERREZ

Para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Asesor

Dr. Hugo Sánchez Soriano

02 de Junio del 2020



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad-Iztapalapa

ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPÓSITO DE
COBRE (I)

Tesis que presenta

Q. NAYELI APARICIO GUTIERREZ

Para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Asesor

Dr. Hugo Sánchez Soriano

02 de Junio del 2020

Sinodales

Dra. Laura Galicia Luis

Dr. Hugo Sánchez Soriano

Dra. María Luisa Lozano Camargo

Dedicatoria

A mis padres y a mi amado esposo Julio Cesar por brindarme su cariño, amor y sobre todo por alentarme para la obtención de este grado.

Agradecimientos

La autora agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada con número (635136) para el desarrollo de este trabajo y además a la Universidad Autónoma Metropolitana por el apoyo de tres meses.

A mi asesor el Dr. Hugo Sánchez Soriano por ser un excelente profesor que transmite y comparte sus conocimientos con gran dedicación de una manera muy fácil pero muy certera y por su gran paciencia en mi formación profesional.

Al Dr. Ignacio González Martínez, por el equipo bipotenciostato de la marca Bass Epsilon para la elaboración del trabajo.

A la Dra. Laura Galicia por el material brindado para la realización de este trabajo.

A la Dra. María Luisa por ser parte del comité de evaluación de este trabajo.

Este trabajo de maestría se desarrolló en la Universidad Autónoma Metropolitana en la Unidad Iztapalapa, Laboratorio de Electroquímica R-109 y R-111, bajo la dirección del Dr. Hugo Sánchez Soriano.

Hasta la fecha, de esta tesis se ha presentado una ponencia oral en el XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, con el título: *“Comportamiento Electroquímico de complejos cianocuprosos”*. El evento se realizó en Santiago de Querétaro, Ciudad de México, Junio 2019.

Contenido

Resumen.....	1
Capítulo I. Introducción	2
1.1. Hipótesis	5
1.2. Objetivos	6
Capítulo II. Parte experimental.....	7
2.1. Baño electrolítico	7
2.2. Electrodo(s)	7
2.3. Formación del predepósito <i>In-situ</i> de Cu sobre los sustratos de Pt, Cu y CV.	8
2.4. Sistema electroquímico	8
Capítulo III. Resultados.....	10
3.1. Análisis termodinámico.....	10
Capítulo IV. Resultados en régimen de difusión no estacionario	13
4.1. Voltamperometría de barrido lineal	13
4.2. Efecto del sustrato por voltamperometría de barrido lineal	15
4.3. Cronopotenciometría	21
4.4. Cronoamperometría.....	24

Capítulo V. Resultados en régimen de difusión estacionario.....	29
5.1. Análisis del proceso de depósito de cobre (I) por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR).....	29
5.2. Curva de polarización catódica para la reducción de cobre (I), usando como sustrato un electrodo de platino.	31
5.3. Curva de polarización catódica para la reducción de cobre (I), en un sustrato de Cobre.....	38
Capítulo VI. Nucleación y crecimiento del depósito.....	42
6.1. Fenómeno de nucleación	42
Capítulo VII. Eficiencia en corriente	48
7.1 Método I: cronoamperometría con agitación controlada y redisolución anódica.....	48
7.2 Método II: a partir de los resultados de polarización catódica.....	51
Conclusiones	53
Referencias	57

Resumen

En este trabajo de investigación se ha estudiado el proceso de depósito del cobre (I) presente en un baño alcalino a base de iones cianuro y pirofosfato, cuyo análisis termodinámico demostró que las especies presentes en la solución son los complejos $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. El estudio se realizó por medio de diferentes técnicas electroquímicas en régimen de difusión estacionario y no estacionario.

El proceso de depósito mostró una cinética lenta como consecuencia esencialmente de la adsorción de los iones pirofosfato en la superficie del electrodo y además por el proceso de adsorción de la especie electroactiva, lo que conduce a un mecanismo de depósito químico- electroquímico (CE). Los valores obtenidos de los parámetros cinéticos son similares a los reportados en la literatura para este tipo de baños. La eficiencia farádica del proceso está afectada por el desprendimiento simultáneo de gas hidrógeno en todo el intervalo de potenciales de trabajo. La gran complejidad del proceso impidió identificar el patrón de nucleación y crecimiento del depósito, sin embargo, los depósitos obtenidos mostraron ser muy lisos, brillantes y con muy buena adherencia.

Capítulo I. Introducción

El cobre es uno de los metales más abundantes en la naturaleza y es común encontrarlo en forma de minerales como calcosina (Cu_2S), cuprita (Cu_2O) o covelita (CuS) [1]. Su extracción es relativamente simple por medio de diversos procesos y sus aplicaciones son muy variadas: circuitos impresos, recubrimientos, alambres conductores, piezas decorativas, etc. La refinación del cobre generalmente se realiza por un proceso electroquímico en un baño a base de ácido sulfúrico.

Los baños electrolíticos más comunes para la preparación de depósitos de cobre son a base de sulfato o fosfato y otros menos comunes se preparan a partir de fluoroboratos lo cual implica que el cobre está en estado de oxidación +2 [2, 3]. El baño más económico es el de sulfatos y este tipo de baños se operan a temperaturas de entre 30 y 60 °C. Las concentraciones de la sal de cobre son del orden de 40 hasta 225 g/L y esto depende del grado de eficiencia y de chapado que se desea. En los trabajos de Konno y Nagayama [4, 5] se aborda el estudio del proceso de reducción del cobre (II) en una solución alcalina y conteniendo pirofosfato de potasio; logran mostrar que los iones pirofosfato se adsorben en la superficie del electrodo de cobre y publican parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia de carga ($\alpha = 0.13$) y la constante de velocidad de transferencia de carga ($k^0 = 2.5 \times 10^{-2}$), a 30 °C.

Cuando se realizan los depósitos de cobre el proceso comúnmente implica también la generación simultánea de gas hidrógeno, sin embargo, en un trabajo reciente en el que se analiza el proceso de depósito de cobre (II) en un baño a base de sulfatos y al cual además se le agregaron iones cloruro y 1 a 3 ppm de gelatina se logró reducir de forma significativa el desprendimiento de gas hidrógeno cuando la agitación es de más de 1000 rpm y también se observó modificación en la morfología del depósito de cobre [6].

El cobre depositado por vía electroquímica ha recobrado mucha importancia en los últimos años debido a las múltiples aplicaciones que se están desarrollando: puede ser la base para obtener biosensores (aleado con zinc) [7], puede servir para desarrollar electrodos para la hidrogenación de compuestos orgánicos [8], usarse como electrodo modificado para reducir CO_2 [9, 10], etc.

El cobre aleado con otras especies metálicas (Ni, Au, Ag, Pt y Zr) [7, 11-14] puede llevar a obtener una estructura nanoporosa a través de la disolución selectiva de uno de los componentes; nanoestructuras que pueden tener nuevas aplicaciones en electrocatálisis, sensores, pilas de combustible, etc. En un trabajo reciente y que involucra al cobre (II) [15] se usa un baño a base de CuSO_4 , ZnSO_4 y H_3BO_3 ; además, se agrega pirofosfato de potasio para formar los complejos $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ y $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$. El depósito se realizó a diferentes potenciales y aquí el interés está centrado en obtener una aleación Cu-Zn la cual después es sometida a disolución anódica para remover selectivamente al cinc y con ello obtener una superficie de cobre porosa que tiene potencial de aplicación en biosensores o catálisis. Por lo anterior, es importante generar depósitos de cobre con alta adherencia, morfología controlada y libres de fracturas.

Depósitos de cobre de alta adherencia se pueden obtener a partir de una solución cianurada pero se requiere de un medio alcalino por cuestiones de seguridad y el pH mayor a 7 se logra normalmente agregando NaOH y/o Na_2CO_3 a la solución [3, 16]. Para este tipo de baño los trabajos reportados son menos numerosos a pesar de que los depósitos obtenidos pueden ser brillosos y como ya se indicó, mostrar muy buena adherencia [16-20].

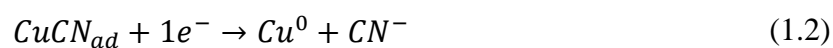
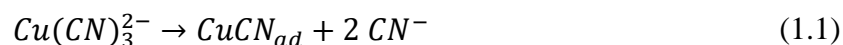
En un baño a base de cianuro el cobre se encuentra en estado de oxidación +1 y formando diversas especies complejadas de cobre como $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ [21]; esto depende de la concentración de cianuro en la solución que puede ser de sodio o potasio. Otro trabajo que también describe aspectos termodinámicos de la solución es el de O. F. Higuera y col. [22] quienes orientaron su estudio hacia el proceso anódico y demuestran que la eficiencia en corriente depende de la concentración de cianuro y de la temperatura.

Las especies complejadas de cobre (I) y además el CuCN, se pueden adsorber en la superficie de un electrodo de cobre lo cual ha sido analizado por medio de la técnica de SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [23-27]; sin embargo, esto depende de la concentración de cianuro en la solución y del potencial del electrodo. Se han publicado varios trabajos que demuestran la adsorción de iones cianuro sobre diversos tipos de electrodos como oro, plata, paladio, platino, cobre y aún en un electrodo de carbón vítreo [28-36], lo cual debe tenerse en cuenta en todo baño a base de estos iones.

Dudeck y Fedkiw [37, 38] también estudiaron el proceso de depósito electroquímico de cobre a partir de una solución cianurada y analizaron la distribución de corriente en un

electrodo de disco rotatorio. En este trabajo elaboraron un modelo para ver de qué manera ocurre el electrodepósito y dicho modelo trata de explicar el efecto de la concentración de la solución en las propiedades de transporte y en la cinética del proceso. Además realizaron estudios teóricos para conocer los coeficientes de difusión a dilución infinita para las especies complejas $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, obteniendo valores de 6.21×10^{-6} , 1.08×10^{-5} y $1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente [39]. La gran complejidad del proceso de depósito hace muy difícil la estimación de parámetros cinéticos para una sola especie complejada y es por esto que es común encontrar reportados sólo valores aparentes.

Se han reportado diversos trabajos acerca de los mecanismos posibles para el depósito de cobre (I) [16, 17, 19, 20]. En una de las publicaciones más clásicas [17] se propone un mecanismo que implica la existencia de CuCN_{ad} como especie adsorbida:



En el trabajo de Chu y Fedkiw [16] las especies presentes en la solución son $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, pero concluyen que la especie electroactiva es el triscianocuprato (I) y no el tetracianocuprato (I) a pesar de que este último está en mayor proporción. Sin embargo Bek y Zhukov [20] aun teniendo las mismas especies presentes que en el caso anterior indican que la etapa electroquímica se debe al complejo biscianocuprato (I) y el proceso sigue un mecanismo químico-electroquímico (CE). En otro trabajo [19] se describe la disociación de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ a $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ y esta es la especie que se reduce, por lo que al igual que en el caso anterior se sigue un mecanismo CE.

Como se demostró en el trabajo de Konno y Nagayama [4, 5] los iones pirofosfato son capaces de regular la cinética del proceso de depósito del Cu (II), entonces cabría esperar que también lo hicieran para el caso del depósito de Cu (I). Así, si a la solución a base de cianuro se agrega pirofosfato de potasio se esperaría que el proceso de depósito esté afectado por la presencia de iones pirofosfato y cianuro adsorbidos sobre el electrodo, lo cual provocaría que el proceso sea lento. Esto no necesariamente es una desventaja, ya que si se pretende obtener depósitos de buena calidad y adherencia, la cinética lenta se vuelve un factor a favor. Sin embargo, debe reconocerse que el desprendimiento simultáneo de hidrógeno siempre está presente y esto causa que la eficiencia en corriente sea normalmente baja en los baños cianurados.

En este trabajo se propone un baño electrolítico para el depósito de cobre a base de KCN y $K_4P_2O_7$: las especies en solución serán cianocomplejos de cobre (I) que producirán depósitos de cobre con alta adherencia; además el ion pirofosfato se espera que actúe como un aditivo regulando la cinética del depósito y de esta manera conduzca a la obtención de depósitos muy lisos y libres de fracturas.

1.1. Hipótesis

El implementar un baño nuevo a base de cianuro de potasio y además conteniendo pirofosfato de potasio, en el que se espera que se formen diversos complejos de Cu-CN, permitirá la obtención de depósitos de buena calidad debido a que se espera que los iones pirofosfato actúen como un aditivo, además de regular el pH de la solución. Posiblemente, la presencia de pirofosfato de potasio tendrá un papel importante en la cinética del proceso.

1.2. Objetivos

- I. Realizar el estudio termodinámico del baño electrolítico que se propone en este trabajo.
- II. Analizar el proceso depósito de cobre (I) por medio de las técnicas electroquímicas en régimen de difusión no estacionario y estacionario.
- III. Determinar parámetros cinéticos del proceso de reducción de cobre (I) haciendo uso de las técnicas electroquímicas de cronoamperometría, electrodo de disco rotatorio y curvas de polarización catódica.
- IV. Estimar la eficiencia en corriente del proceso de reducción de cobre (I).
- V. Estudiar el efecto del sustrato.
- VI. Conocer algunos aspectos de nucleación y crecimiento del depósito.

Capítulo II. Parte experimental

2.1. Baño electrolítico

La solución de trabajo se preparó con agua desionizada ($18\text{ M}\Omega$) obtenida de un sistema de la marca Millipore. El baño electrolítico se preparó con una concentración 0.08 M de CuCN , 0.23 M de KCN y 0.30 M de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; todos los reactivos fueron de grado reactivo analítico. La solución de trabajo mostró un pH de 10.8, lo cual permite su manipulación de forma segura.

2.2. Electrodo

Se construyeron dos electrodos utilizando alambre de cobre de alta pureza (99.99 %); éste fue introducido a presión en un soporte cilíndrico de plástico (Nylamid) de 11 mm de diámetro y 19 mm de altura dejando como superficie expuesta de cobre solo un disco de 2 mm de diámetro. En el otro extremo del cilindro de plástico se colocó a presión un tubo de vidrio de 14 cm para proteger el resto del alambre y dejando 2 cm libres para la conexión eléctrica. Se aplicó resina epoxi para sellar la unión del tubo de vidrio con el plástico.

Además, se construyó un electrodo de trabajo en forma de disco para ser usado como punta de un electrodo de disco rotatorio. Éste fue un alambre de cobre empotrado en un soporte de plástico (Nylamid) y la parte expuesta fue un disco de 2 mm de diámetro. En algunos experimentos se usaron dos electrodos comerciales de carbón vítreo y platino de 3 y 2 mm de diámetro respectivamente, de la marca Radiometer Analytical. Los electrodos fueron pulidos a espejo utilizando alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$ de la marca Buehler, sometidos a vibración ultrasónica por 1 minuto para retirar trazas de alúmina de la superficie del electrodo y enjuagados con agua desionizada. Como electrodo auxiliar se usó una barra de carbón vítreo de área geométrica grande comparada con el área del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}(\text{sat})$, 0.2412 V vs EEH, $25\text{ }^\circ\text{C}$) de la marca Radiometer Analytical y todos los potenciales en este trabajo están dados con respecto a él.

2.3. Formación del predepósito *in-situ* de Cu sobre los sustratos de Pt, Cu y CV.

Antes de realizar los experimentos se preparó un predepósito *in situ* de cobre a potencial constante de -1490 mV durante 6 minutos y agitación constante (750 rpm), lo que garantiza la obtención de resultados reproducibles. Esta condición de trabajo se justifica con los experimentos descritos en la sección 3.3.

2.4. Sistema electroquímico

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó una celda electroquímica de 150 ml de capacidad construida de vidrio Pyrex y provista de 6 entradas: tres son para el montaje de los electrodos, entrada y salida de nitrógeno (con una trampa de agua) así como una más para colocar un termómetro. La celda y los electrodos utilizados se muestran en la figura 2.3.1.

Se realizó la desoxigenación de la solución de trabajo burbujeando nitrógeno previamente pasado por una trampa con pirogalol y otra conteniendo agua, esto tomó al menos 15 minutos antes de iniciar los experimentos y se mantuvo el flujo de N₂ sobre la solución durante los mismos. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y ésta se mantuvo frecuentemente en 21 °C.

Para llevar a cabo este trabajo se usó un bipotenciostato-galvanostato marca BAS Epsilon controlado por una computadora, el cual permite la realización de diversas técnicas electroquímicas. Además se usó un equipo para electrodo de disco rotatorio de la marca Radiometer Analytical que consta de un rotor modelo BM-EDI101 y controlador de velocidad modelo CTV101.

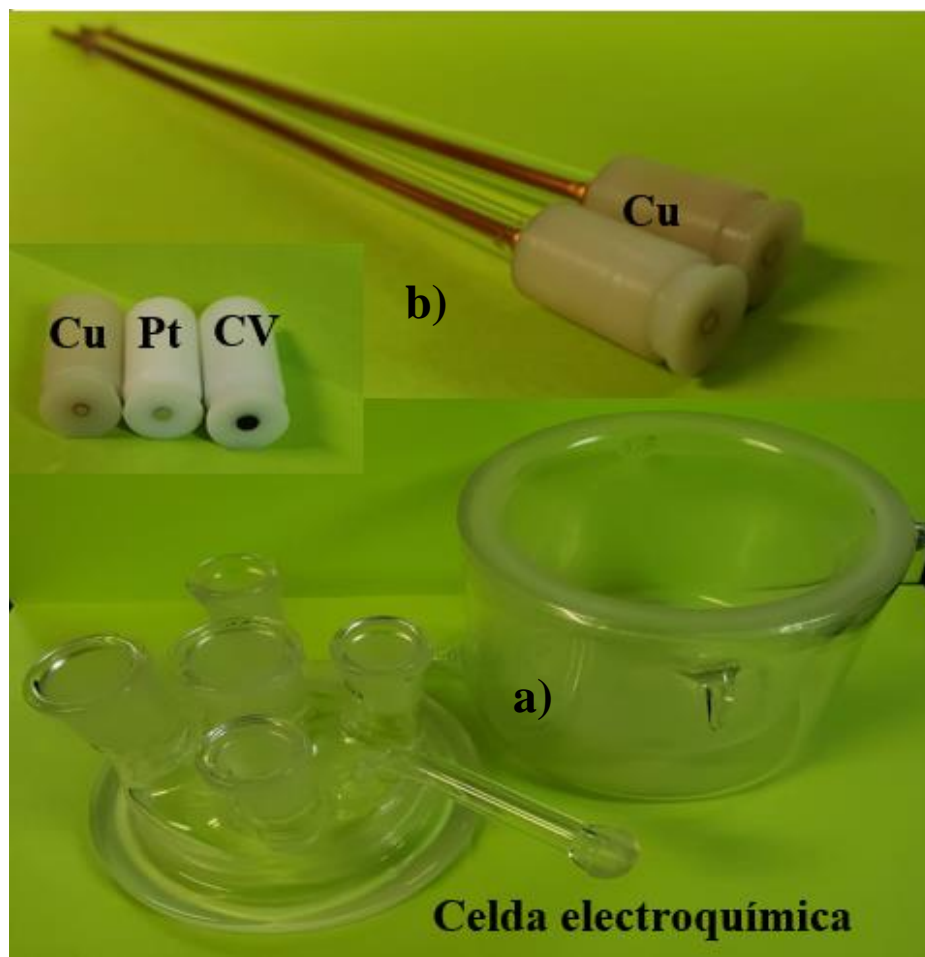
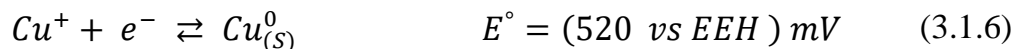
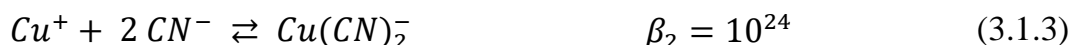


Figura 2.3.1. a) Celda electroquímica y b) electrodos de trabajo utilizados.

Capítulo III. Resultados

3.1. Análisis termodinámico

A partir de datos termodinámicos encontrados en la literatura [40-42] y haciendo uso de los equilibrios químicos de: acidez, producto de solubilidad, de formación global y la reacción electroquímica de cobre, ecuaciones 3.1.1 a 3.1.6 que se muestran a continuación, fue posible escribir nuevos equilibrios químicos. En conjunto, éstos permitieron la construcción de los diagramas de distribución de especies químicas, zonas de predominio bidimensional, tipo Pourbaix y Pourbaix, los cuales permitieron tener una idea clara de lo que ocurre en el sistema.



Aquí se presentan sólo dos diagramas del estudio termodinámico comenzando con el diagrama de distribución de especies químicas, Figura 3.1.1, en el que se muestran las fracciones molares de los complejos cianocuprosos en función de pCN. Esto permitió preparar diferentes soluciones fijando el pCN a: 1.0, 1.6, 2.5 y 5.1. La última solución

presentó un color azul indicativo de que el cobre (I) pasa a cobre (II) transcurrida una semana, mientras que las otras permanecieron incoloras hasta más de 8 meses; de esto, es claro que a mayor concentración de cianuro libre la solución de cobre (I) es más estable con el tiempo. Con estos resultados, el presente trabajo se ha desarrollado en condiciones de $pCN = 1.6$, el cual es cercano al usado en baños típicos [2, 3], donde las especies predominantes son $[Cu(CN)_4]^{3-}$ y $[Cu(CN)_3]^{2-}$ en un 54% y 46 % respectivamente, Figura 3.1.1.

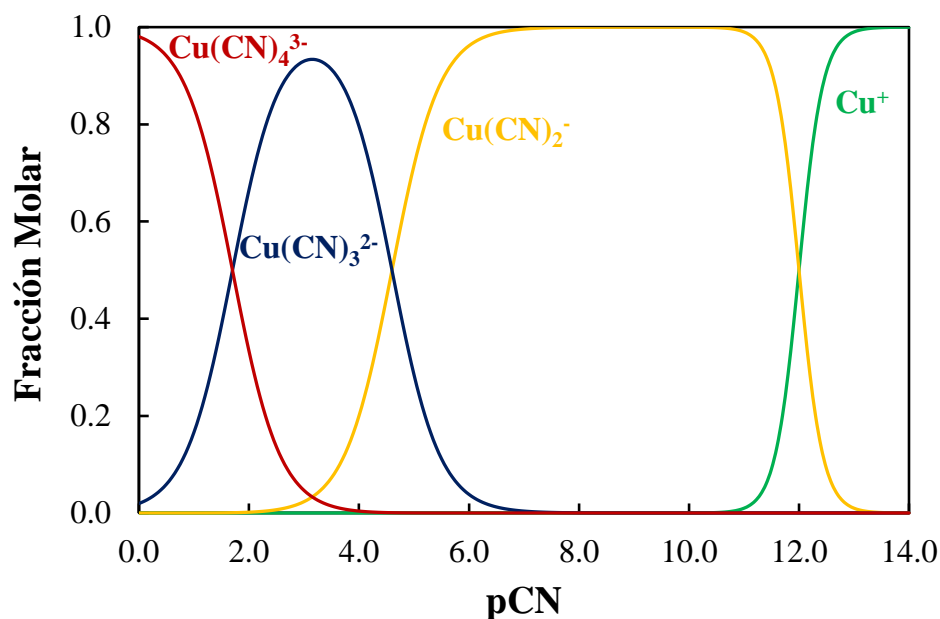


Figura 3.1.1. Diagrama de distribución de especies químicas del sistema Cu-CN en medio acuoso.

Para continuar con el análisis se presenta en la Figura 3.1.2 el diagrama de Pourbaix. En éste se representa a los equilibrios químicos y electroquímicos del sistema Cu-CN, mostrando la región de estabilidad termodinámica de los complejos $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Cu(CN)_2]^-$ y $[CuCN]$, así como su cambio con el pH y el potencial eléctrico. Con esto se asegura que a un pCN de 1.6 (y pH= 10.8) el complejo que predomina es el $[Cu(CN)_4]^{3-}$ y esto permite tener una estimación del potencial de reducción que se espera experimentalmente.

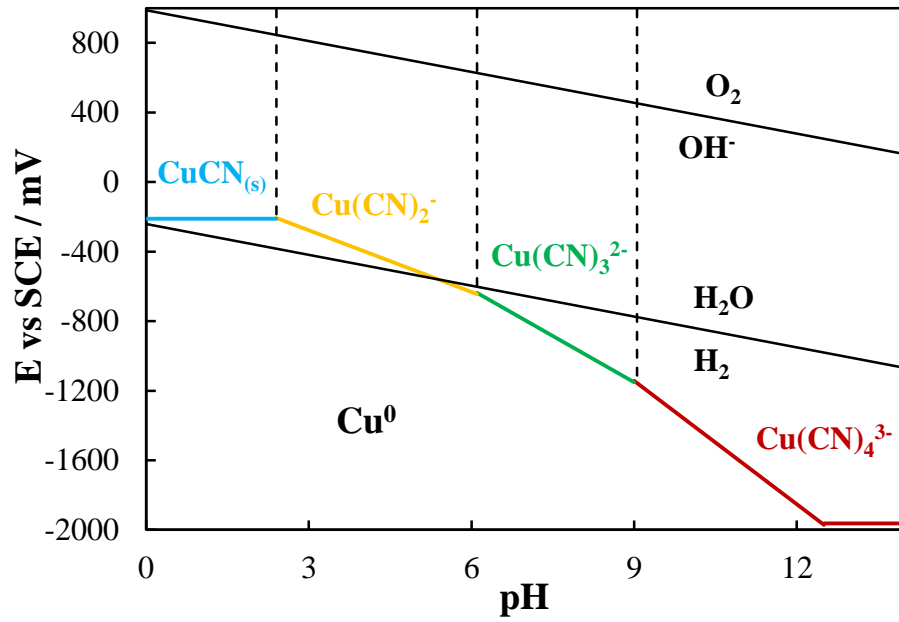


Figura 3.1.2. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-CN.

Capítulo IV. Resultados en régimen de difusión no estacionario

4.1. Voltamperometría de barrido lineal

Para analizar el comportamiento voltamperométrico del proceso de depósito de cobre (I) se preparó el electrodo de trabajo tal como se describió en la parte experimental, incluyendo la preparación de un predepósito *in situ* de cobre sobre la superficie expuesta del electrodo de cobre de 17 cm de longitud. Después de esto se obtuvieron voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de potencial, sin agitación. Se observó que las curvas sucesivas muestran diferencias en la magnitud de la corriente que fluye: en la primera curva la corriente es mayor que la observada en la segunda y tercera. Estas dos últimas mostraron corrientes similares y este comportamiento se mantiene tanto para velocidades de barrido bajas como altas.

En la Figura 4.1.1 se observan tres curvas obtenidas sucesivamente sobre un mismo electrodo de cobre justo después de haber preparado el predepósito para una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. Se observa que la curva 1 muestra una corriente más grande respecto a la curva 2 y 3, y las curvas 2 y 3 difieren muy poco en la corriente implicada. Esto significa que durante el primer barrido de potencial el área del electrodo es más rugosa implicando una mayor área real con respecto al segundo y tercer barrido. En la segunda y tercera curvas la corriente es menor debido a que disminuye el factor de rugosidad de la superficie, lo cual puede ser debido al efecto del ion pirofosfato. Este ion se adsorbe en la superficie del electrodo [4, 5] provocando una disminución en la velocidad de depósito y generando en consecuencia un depósito mejor distribuido, más liso (menor área real) e inclusive brillante. Esto demuestra entonces el efecto de aditivo que tiene el ion pirofosfato, sin embargo, a ciertos valores de potencial ocurre su desorción y el depósito ocurrirá sobre una superficie libre. El análisis sistemático de las variaciones en la morfología del depósito como consecuencia de la técnica aplicada y la posible influencia de la concentración de pirofosfato así como el efecto de la temperatura se realizará en un trabajo futuro.

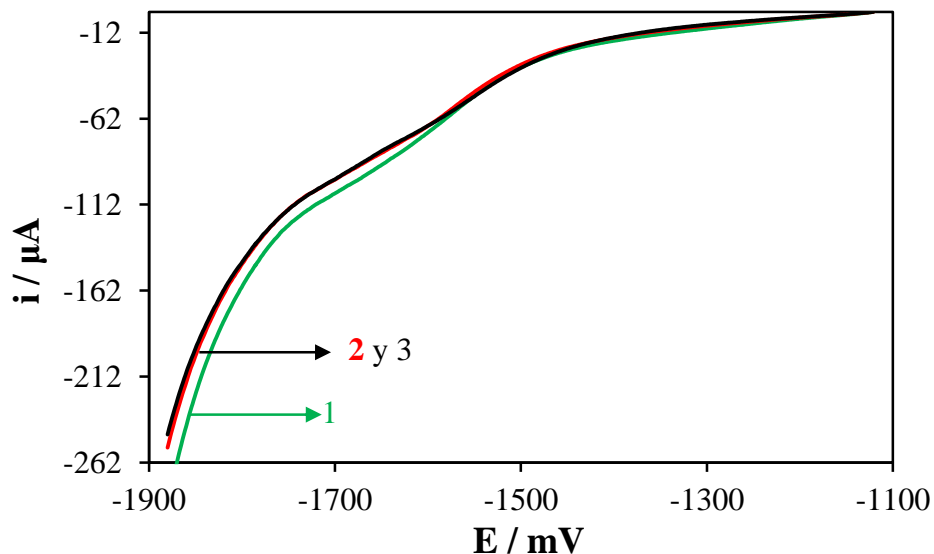


Figura 4.1.1. Voltamperograma de la reducción electroquímica de cobre (I) a una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s.

En vista de lo anterior, para obtener resultados reproducibles se realizó un voltamperograma (50 mV/s) justo después de haber preparado el predepósito de cobre y se procede a realizar la serie de voltamperogramas para velocidades de barrido de potencial de 2 hasta 250 mV/s, las cuales se presentan en la Figura 4.1.2. Cada curva fue obtenida con un electrodo nuevo y en ninguna se logra definir un pico de reducción, sin embargo, son evidentes tres regiones. En la región I el proceso es lento debido a la adsorción de pirofosfato en la superficie [4, 5] y también se observa la formación de pequeñas cantidades de gas hidrógeno. En la región II ya se ha llevado a cabo la desorción de pirofosfato (mostrado por el punto de cruce entre las líneas punteadas en el inserto de la figura 4.1.2) y el depósito ocurre a mayor velocidad. Por último, en la región III es más evidente el desprendimiento de hidrógeno por el incremento en la corriente y todavía hay depósito de cobre.

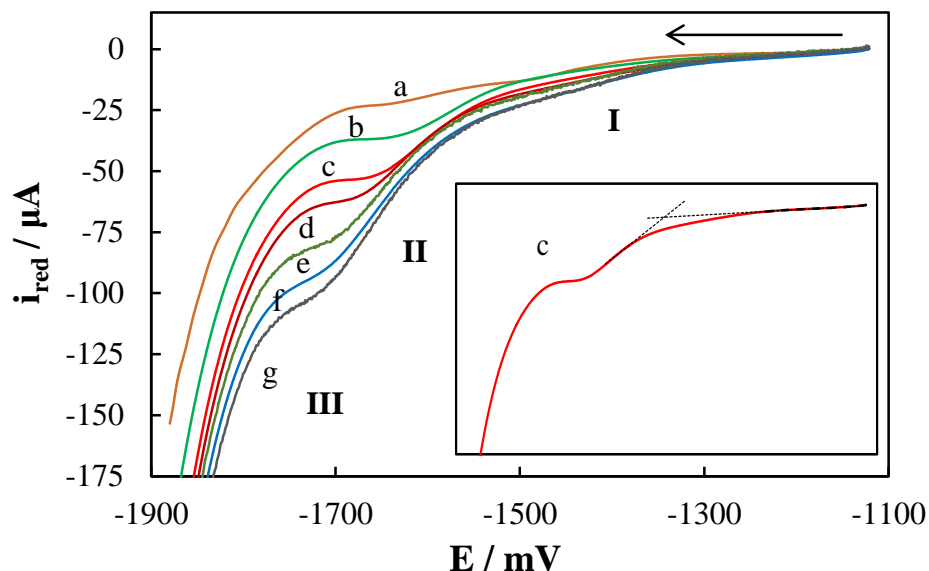


Figura 4.1.2. Voltamperogramas de la reducción de cobre para diferentes velocidades de barrido de potencial: a: 2, b: 20, c: 50, d: 75, e: 150, f: 200 y g: 250 mV/s, sin agitación.

4.2. Efecto del sustrato por voltamperometría de barrido lineal

En esta parte se muestran resultados de voltamperometría de barrido lineal con los que se demuestra el efecto que tiene la naturaleza del electrodo en las curvas corriente-potencial generadas sobre diferentes materiales de electrodo como cobre (Cu), platino (Pt) y carbón vítreo (CV). En este caso se usó el montaje del electrodo de disco rotario pero no se aplicó ningún régimen convectivo. En cada electrodo se realizó un predepósito *in situ* de 6 minutos a potencial y agitación constante. Además se presentan más estudios para diferentes tiempos de predepósito (9 y 12 minutos) y los aspectos relevantes se discuten a continuación.

En las Figuras 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3 se muestran curvas de voltamperometría de barrido lineal a una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s, para diferentes tiempos de predepósito: a) 6 min, b) 9 min y c) 12 min, respectivamente; para los tres sustratos utilizados en este trabajo.

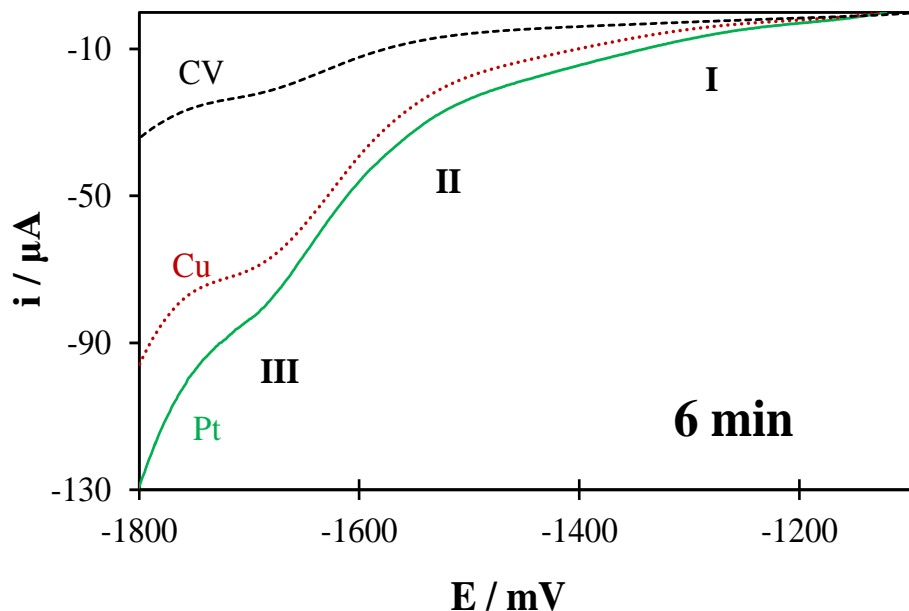


Figura 4.2.1. Efecto del sustrato en el depósito de cobre. Tiempo de predepósito de 6 minutos.

En la Figura 4.2.1 se muestra que en la región I el proceso de depósito de cobre inicia tan pronto como el potencial del electrodo se desplaza hacia valores más negativos con respecto al potencial de equilibrio. Cuando el sustrato es platino el efecto en corriente es mayor que cuando el sustrato es cobre y una corriente aún menor se observa cuando el sustrato es carbón vítreo. En este dominio de potenciales ya se observa la formación de pequeñas cantidades de gas hidrógeno y éste puede ser el causante de la diferencia entre las tres curvas: en un electrodo de platino la formación de hidrógeno es más favorable que sobre cobre y en un electrodo de carbón vítreo tal proceso es poco favorable. Además, en la región I la corriente crece lentamente para los tres sustratos lo cual puede ser debido a la adsorción de pirofosfato en la superficie del electrodo.

En la región II de la Figura 4.2.1 el proceso de depósito transcurre a mayor velocidad una vez que ocurre la desorción de los iones pirofosfato en alrededor de -1500 mV. Se mantiene el hecho de que para el sustrato de Pt la corriente es mayor que para el sustrato de Cu, sin embargo, para el sustrato de carbón vítreo la corriente es notoriamente menor. En aproximadamente -1700 mV se observa una inflexión en las tres curvas y esto es debido a que el desprendimiento de hidrógeno se torna más importante (región III). En las figuras

mostradas en esta sección la corriente medida para el electrodo de CV ha sido corregida para tener la misma área geométrica que los electrodos de Cu y Pt.

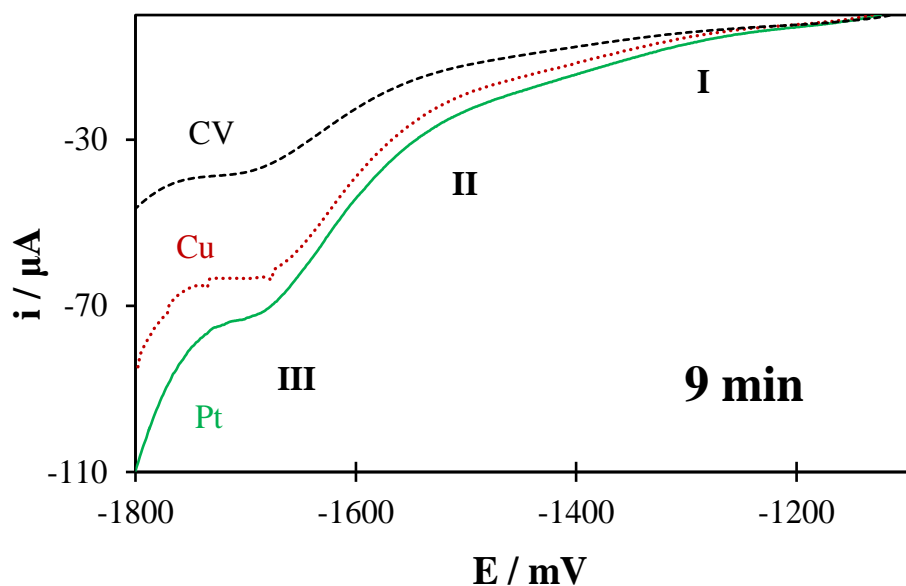


Figura 4.2.2. Efecto del sustrato en el depósito de cobre. Tiempo de predepósito de 9 minutos.

Cuando los mismos experimentos se realizaron después de preparar el predepósito de cobre durante 9 minutos, Figura 4.2.2, se observaron esencialmente las mismas características antes descritas para la Figura 4.2.1. Pero en este caso la corriente total para el sustrato de platino y cobre es un poco menor que la observada en la Figura 4.2.1, no así para el caso del sustrato de carbón vítreo.

Si el tiempo de predepósito es de 12 minutos, Figura 4.2.3, disminuye un poco más la corriente total observada para los sustratos de platino y cobre, sin embargo, para el sustrato de carbón vítreo ahora la corriente es un poco menor que en la Figura 4.2.2.

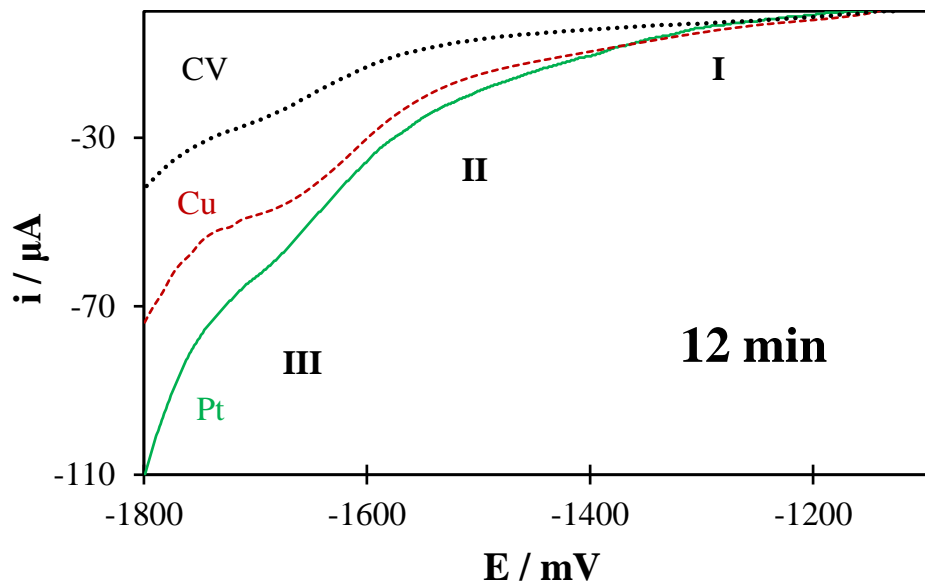


Figura 4.2.3. Efecto del sustrato en el depósito de cobre. Tiempo de predepósito de 12 minutos.

Algunos detalles se observan mejor en las Figuras 4.2.4, 4.2.5 y 4.2.6, donde se han superpuesto las curvas de voltamperometría para un mismo sustrato, pero con diferentes tiempos de depósito.

En la Figura 4.2.4 se muestran los voltamperogramas obtenidos para el sustrato de platino con diferentes tiempos de predepósito. A medida que el tiempo de predepósito aumentó la corriente total disminuyó y esto es más evidente en alrededor de -1700 mV. Cuando el sustrato es cobre, Figura 4.2.5, el comportamiento es similar y también más claro al mismo potencial. El comportamiento observado en ambos sustratos puede ser debido a que a medida que aumenta el tiempo de depósito la superficie es menos rugosa y esto implica una corriente menor.

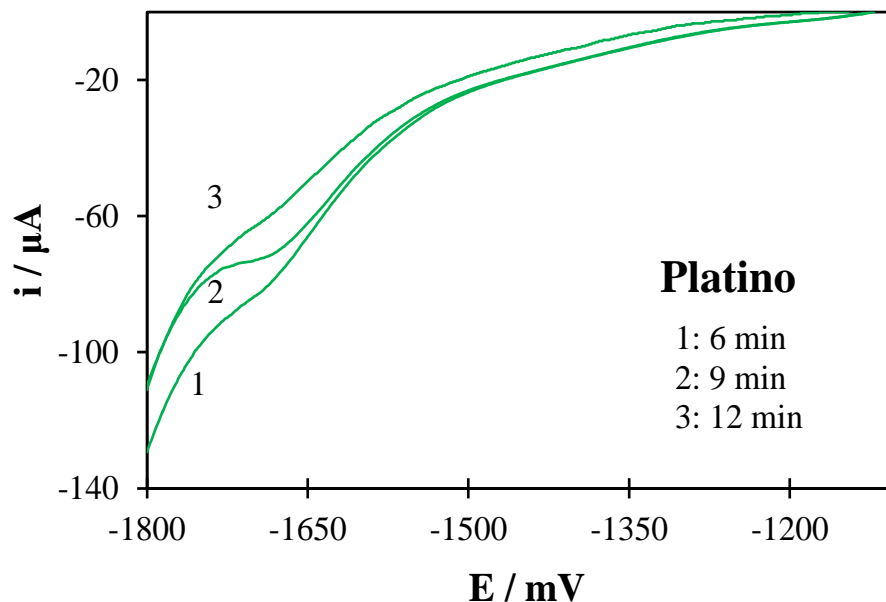


Figura 4.2.4. Depósito de cobre sobre un sustrato de platino con diferentes tiempos de predepósito.

En el caso de la Figura 4.2.6 se observa que al pasar de un tiempo de predepósito de 6 minutos a otro de 9 minutos la corriente observada aumenta, pero para un tiempo de 12 minutos de predepósito dicha corriente ahora es menor en todo el intervalo de potenciales. Este comportamiento anómalo puede ser originado por la poca adherencia del cobre en la superficie del carbón vítreo y asociado a la formación de gas hidrógeno, lo que puede llevar a superficies de rugosidad muy variable y por lo tanto a curvas voltamperométricas poco reproducibles. Este comportamiento limitó el uso de este tipo de electrodo para analizar el depósito de cobre con las diferentes técnicas electroquímicas.

Los resultados mostrados en las figuras 4.2.1 a 4.2.6 muestran que la naturaleza del electrodo base tiene influencia en el proceso de depósito masivo del Cu (I) y los resultados indican que el efecto del sustrato prevalece hasta inclusive la aplicación de un tiempo de predepósito de 12 minutos. En vista de lo anterior, se juzgó como necesario y suficiente la obtención del predepósito de cobre durante un tiempo de sólo 6 minutos, lo cual no evita la obtención de resultados reproducibles.

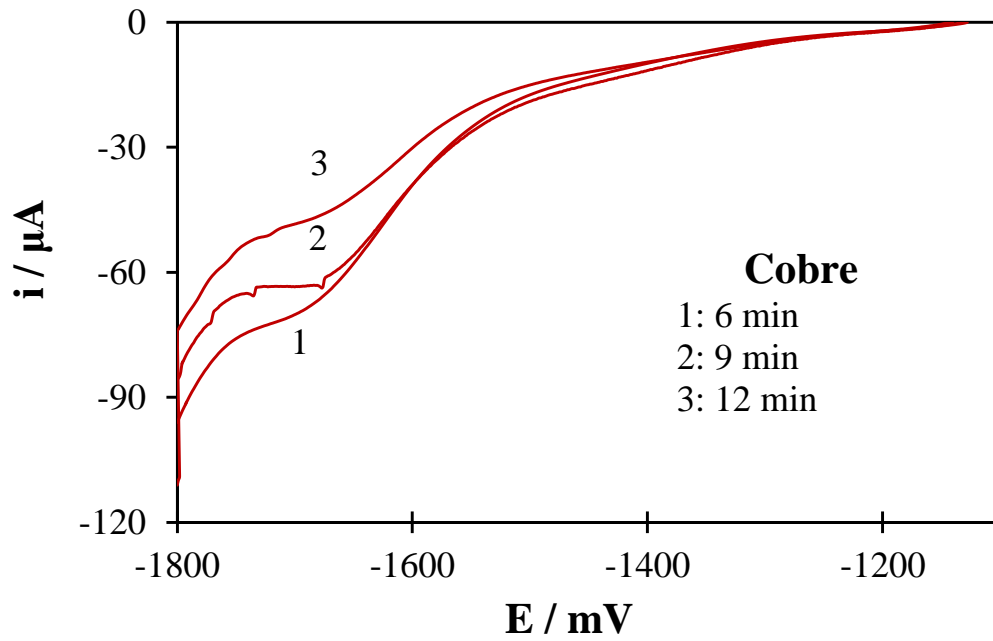


Figura 4.2.5. Depósito de cobre sobre un sustrato de cobre con diferentes tiempos de predepósito.

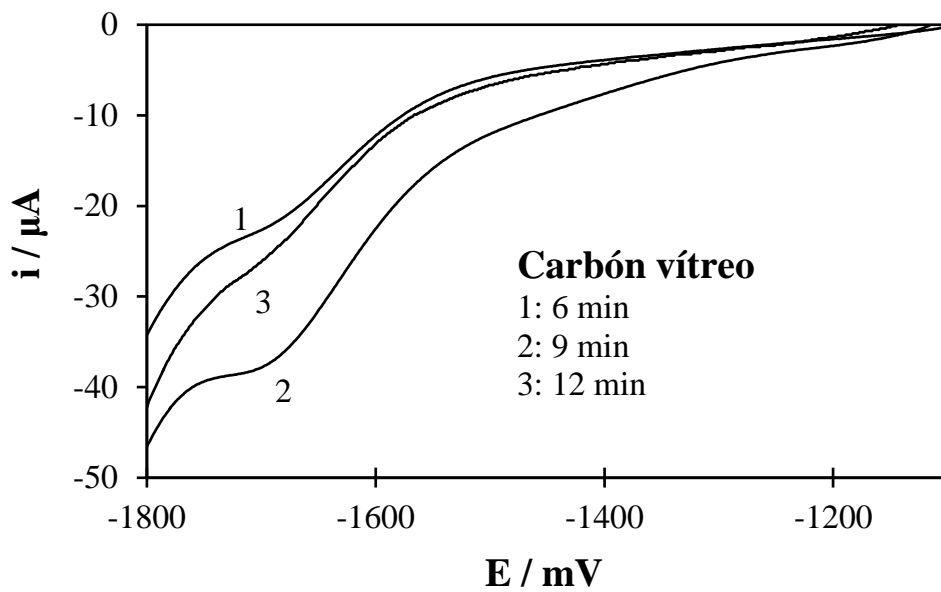


Figura 4.2.6. Depósito de cobre sobre un sustrato de carbón vítreo con diferentes tiempos de predepósito.

4.3. Cronopotenciometría

El depósito de cobre fue analizado desde el punto de vista de la técnica de cronopotenciometría en régimen de difusión no estacionario utilizando para esto el electrodo de cobre de 2 mm de diámetro en el extremo expuesto y 17 cm de largo. En esta técnica, se imponen pulsos de corriente durante diferentes tiempos y se registra la respuesta potencial-tiempo del sistema. Se aplicaron corrientes desde $-15 \mu\text{A}$ hasta $-75 \mu\text{A}$ pero sólo en el intervalo de $-25 \mu\text{A}$ hasta $-65 \mu\text{A}$ fue posible observar un tiempo de transición. Si el pulso en corriente es grande, es difícil lograr definir un tiempo de transición debido a que el desprendimiento simultáneo de hidrógeno se vuelve importante. En ningún caso se observó una respuesta que pudiese diferenciar entre una especie compleja y otra. En la Figura 4.3.1 se muestran tres cronopotenciogramas típicos y en la Figura 4.3.2 se muestra en líneas punteadas los trazos necesarios para medir el tiempo de transición. En la serie de curvas obtenidas fue posible medir tiempos de transición (τ) desde 9792 hasta 1485 ms, los cuales se resumen en la Tabla 4.3.1.

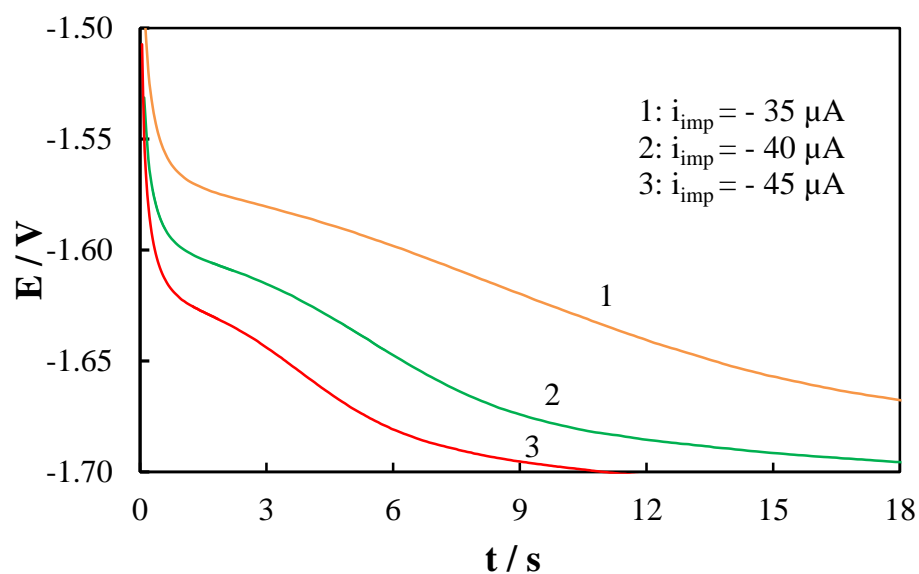


Figura 4.3.1. Cronopotenciogramas típicos del depósito de cobre en el baño cianurado.

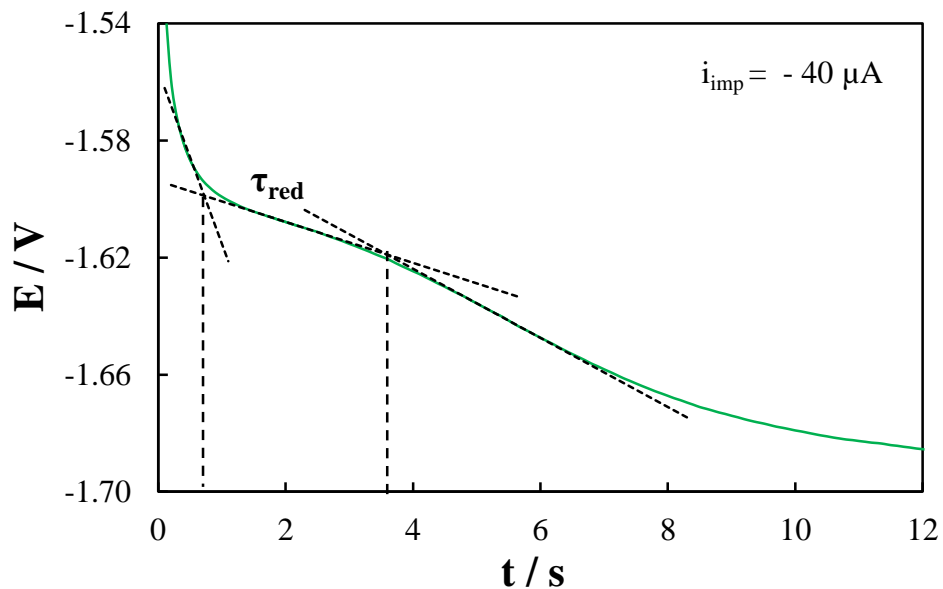


Figura 4.3.2. Cronopotenciograma del depósito de cobre para una corriente aplicada de $-40 \mu\text{A}$, trazos para estimar el tiempo de transición τ .

Tabla 4.3.1. Corriente de pulso aplicada y tiempo de transición medido en el cronopotenciograma.

$-i_{\text{imp}} / \mu\text{A}$	$\tau_{\text{red}} / \text{ms}$
25	9792
30	6820
35	4690
40	3213
45	2600
50	2193
55	1640
60	1671
65	1485

Cuando un proceso de depósito está limitado por difusión la relación entre la corriente de pulso aplicada y el tiempo de transición está dada por la ecuación de Sand [43] :

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}\pi^{1/2}C_0^*}{2}\tau^{-1/2} \quad (4.3.1)$$

donde A es el área del electrodo, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, τ es el tiempo de transición, C_0^* es la concentración de la especie electroactiva en la solución y D_0 es el coeficiente de difusión de la misma especie. De acuerdo a esta ecuación, si se representan gráficamente los valores de i en función de $\tau^{-1/2}$ se observará una relación lineal y de la pendiente es posible deducir el valor de D_0 .

En la Figura 4.3.3, se representa gráficamente i_{red} vs $\tau^{-1/2}$ y efectivamente se observa un comportamiento lineal con un buen coeficiente de correlación. Se realizó el ajuste por mínimos cuadrados de los datos mostrados y con el valor de la pendiente mostrado en la figura se estimó el coeficiente de difusión de la especie electroactiva obteniéndose $D_0 = 1.20 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este es un valor aparente debido a que ocurre simultáneamente el desprendimiento de hidrógeno y también se tienen en la solución dos especies complejas de cobre en concentraciones apreciables. Dudek y Fedkiw reportan un valor de $1.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ y $6.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, ambos a dilución infinita [39], que son valores más grandes al calculado en este trabajo, pero en su solución cianurada no usaron pirofosfato.

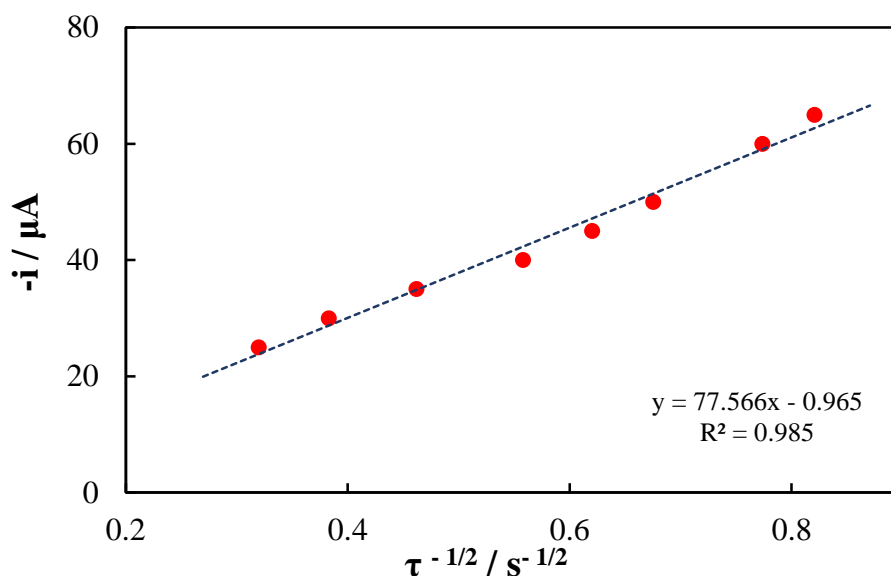


Figura 4.3.3. Trazo tipo Sand, para el depósito de cobre.

4.4. Cronoamperometría

El proceso de depósito de cobre también fue estudiado aplicando la técnica de cronoamperometría en régimen de difusión no estacionario, para esto se utilizó un electrodo de cobre de 2 mm de diámetro en el extremo expuesto y 17 cm de largo (pureza de 99.99%). En esta técnica se imponen pulsos de potencial constante durante cierto tiempo que en este sistema van desde -1525 mV hasta -1725 mV obteniéndose así un conjunto de cronoamperogramas, que son las respuestas en corriente del sistema en función del tiempo. En la Figura 4.4.1 se muestran las respuestas i vs t para el proceso de depósito de cobre.

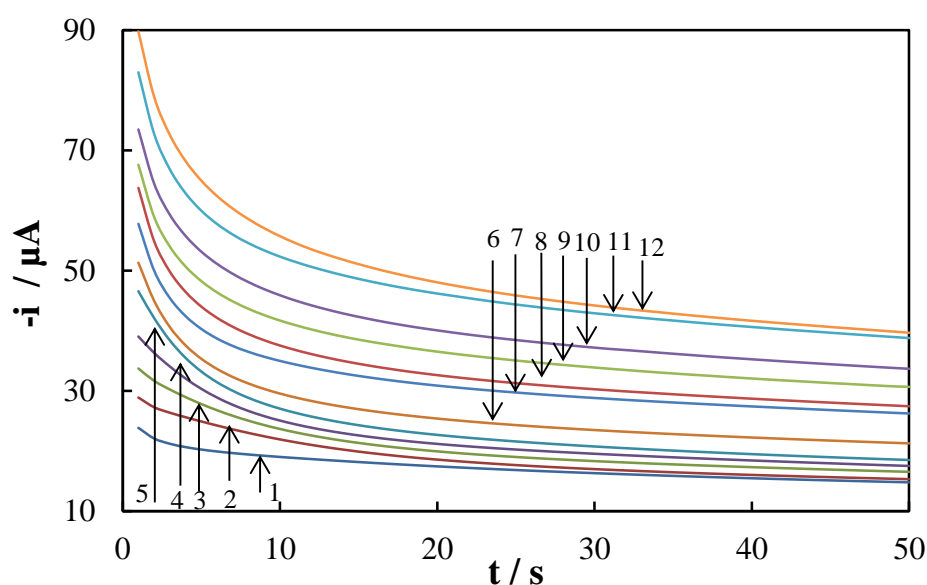


Figura 4.4.1. Respuestas i vs t para diversos pulsos de potencial aplicados: 1: -1525, 2: -1550, 3: -1575, 4: -1600, 5: -1625, 6: -1650, 7: -1675, 8: -1685, 8: -1700, 10: -1715, 11: -1730 y 12: -1745 mV.

Cuando se aplican pulsos de potencial y el proceso electroquímico está limitado por difusión la corriente que fluye muestra inicialmente valores altos y después se observa un decaimiento exponencial al avanzar el tiempo [43]. Este comportamiento comúnmente se reconoce como tipo Cottrell y para fines de evaluación del coeficiente de difusión éste se expresa en la forma de la ecuación:

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad (4.4.1)$$

donde todos los términos tienen su significado habitual y se han indicado previamente.

La ecuación 4.4.1 muestra que si se traza i en función de $t^{-1/2}$ se obtendrá una relación lineal con ordenada al origen de cero y una pendiente que permite evaluar el valor de D_0 .

En la Figura 4.4.1 se observa que para pulsos pequeños de potencial el proceso no está limitado por difusión, sin embargo, cuando se aplican saltos de potencial grandes el efecto en corriente es notable y decae exponencialmente con el tiempo; en estas condiciones el proceso se encuentra limitado por difusión y permite aplicar la ecuación de Cottrell 4.4.1. Para el proceso de depósito de cobre se observó una relación lineal en el trazo i vs $t^{-1/2}$ (Figura 4.4.2) y al realizar el ajuste por mínimos cuadrados se obtuvo un excelente coeficiente de correlación (0.99). Con el valor de la pendiente de varias curvas, se puede reportar un valor promedio para el coeficiente de difusión, $1.85 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor es del mismo orden de magnitud comparado con el que se determinó a través de la técnica de cronopotenciometría. Además, en el mismo gráfico se observa que la ordenada al origen es claramente positiva lo cual es un indicativo de que hay especie electroactiva adsorbida en la superficie del electrodo, tal como se ha demostrado en otros trabajos [23-27]. Este hecho es de fundamental importancia para proponer un mecanismo de reacción, lo cual se discute más adelante.

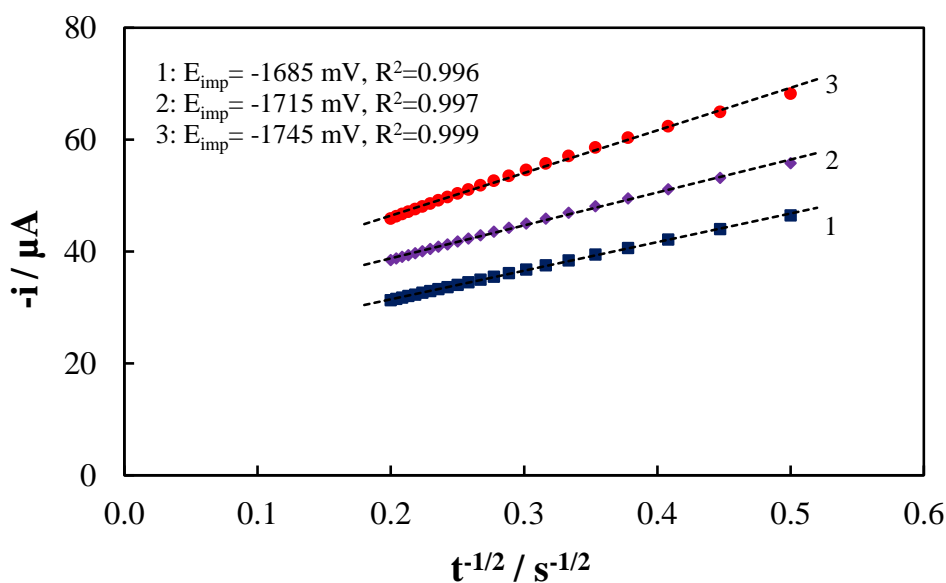


Figura 4.4.2. Gráfico de i vs $t^{-1/2}$ para el proceso de depósito de cobre.

En el conjunto de cronoamperogramas obtenidos y mostrados en la Figura 4.4.1, se fijaron tiempos de muestreo de: 4, 8, 10, 15 y 20 s para así obtener valores de corriente en función del potencial de pulso aplicado. Si se define al sobrepotencial como

$$\eta = E - E_{eq} \quad (4.4.2)$$

donde E_{eq} es el potencial de equilibrio medido en el experimento (-1120 mV), los valores de i en función de η se reportan en la Tabla 4.4.1.

Tabla 4.4.1. Corriente de reducción en función de η , para diferentes tiempos de muestreo.

$-E_{imp} / \text{mV}$	t_{muestreo}	4 s	8 s	10 s	15 s	20 s
	$-\eta / \text{V}$	$i / \mu\text{A}$	$i / \mu\text{A}$	$i / \mu\text{A}$	$i / \mu\text{A}$	$i / \mu\text{A}$
1550	0.431	26	23	22	20	19
1575	0.456	29	25	24	21	20
1600	0.481	32	27	25	23	21
1625	0.506	35	29	27	24	23
1650	0.531	38	31	30	27	25
1675	0.556	42	36	35	32	31
1685	0.566	46	39	38	35	33
1700	0.581	51	44	42	39	37
1715	0.596	56	48	46	42	40
1730	0.611	63	55	52	49	46
1745	0.626	68	59	56	51	48

Con los datos mostrados en la tabla anterior fue posible obtener las curvas i - η para los tiempos de muestreo ya indicados y éstas se muestran en la Figura 4.4.3.

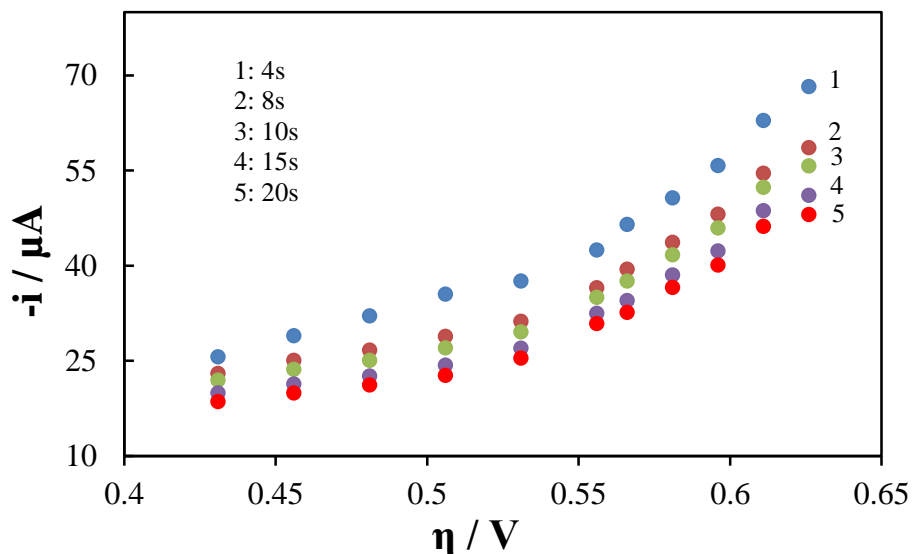


Figura 4.4.3. Curvas i vs η generadas a partir de experimentos de cronoamperometría, para varios tiempos de muestreo.

Las curvas mostradas en la Figura 4.4.3 muestran el comportamiento convencional, es decir, la corriente de depósito se incrementa a medida que el sobrepotencial del electrodo es más negativo. Además, cuando el tiempo de muestreo es mayor la corriente de depósito es menor.

Con la representación corriente vs sobrepotencial al aplicar logaritmo a la corriente se transforma en un gráfico de $\log i$ vs sobrepotencial que es la forma clásica en que se representan datos para analizar si se ajustan al comportamiento descrito por la ecuación de Tafel [43]:

$$\log |i| = \log |i_0| - \frac{\alpha n_a F}{2.303 RT} \eta \quad (4.4.3)$$

donde i_0 es la corriente de intercambio y n_a el número de electrones transferidos en la etapa determinante de la velocidad del proceso y los demás parámetros tienen su significado habitual. De acuerdo a la ecuación 4.4.3, en un gráfico $\log i$ vs η se podría observar un comportamiento lineal de cuya pendiente es posible deducir el valor de α y de la ordenada al origen el valor de i_0 . Con este último valor es posible estimar el valor de k^0 ya que para el

proceso en el que las especies oxidada y reducida están presentes en el mismo sistema se cumple que [43]:

$$i_o = nFAk^o C_o^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (4.4.4)$$

y en el proceso de depósito de cobre $C_R^{*\alpha} = 1$.

En la representación tipo Tafel mostrada en la Figura 4.4.4 se observan dos regiones marcadas como I y II, lo cual es congruente con los voltamperogramas obtenidos sin agitación y mostrados en la sección 4.1. En la región I el proceso de depósito está acompañado de la adsorción de iones pirofosfato y para esta región de cada curva se realizó el ajuste de mínimos cuadrados; esto permitió evaluar los valores promedio de $\alpha = 0.075$, $i_o = 5.8 \times 10^{-6}$ A y $k^o = 1.17 \times 10^{-5}$ cm²/s. En la región II ya ocurrió la desorción de los iones pirofosfato de la superficie del electrodo y la corriente se incrementa con el sobrepotencial; para esta región se estimó un valor promedio de $\alpha = 0.17$ y la corriente de intercambio promedio es $i_o = 8.21 \times 10^{-7}$ A. Esto permitió estimar la constante de velocidad del proceso de depósito $k^o = 6.37 \times 10^{-7}$ cm²/s. Este valor de k^o es pequeño si se compara con el reportado para depósitos de cobre (II) en medio pirofosfato [4], sin embargo, el valor de α es similar.

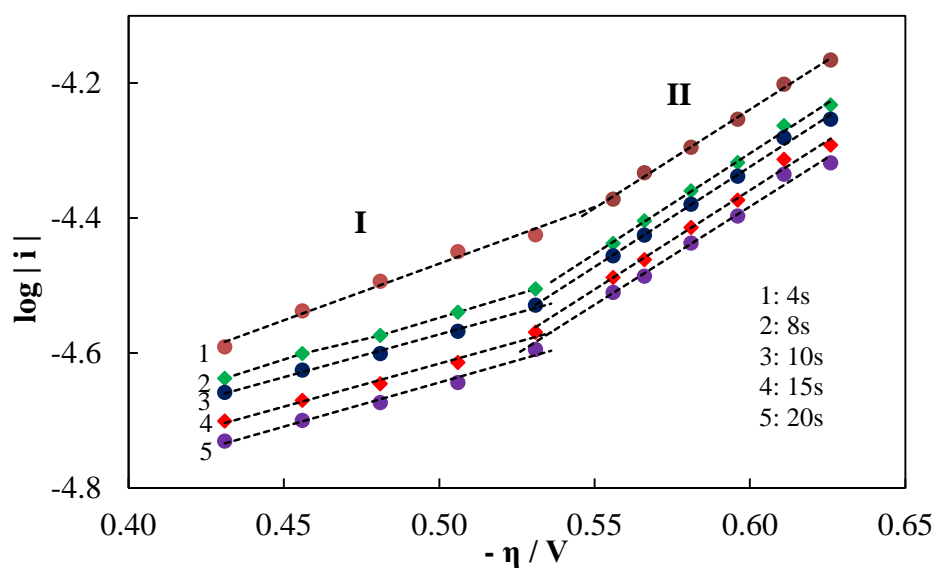


Figura 4.4.4. Trazo tipo Tafel para el depósito de cobre.

Capítulo V. Resultados en régimen de difusión estacionario

5.1. Análisis del proceso de depósito de cobre (I) por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR)

Cuando se estudia un proceso electroquímico por medio de la técnica de EDR se usa un electrodo en forma de disco y empotrado en un soporte inerte, generalmente de teflón. El electrodo se hace girar de manera controlada y se aplica una variación del potencial del electrodo muy lenta para lograr obtener curvas i - E en régimen de difusión estacionario. Las curvas típicas que se obtienen con esta técnica muestran una meseta en corriente (i_l) cuya altura depende de la velocidad de agitación (ω) y de la concentración de la especie electroactiva. Si la concentración es constante las corrientes límite (i_l) son proporcionales a $\omega^{1/2}$, tal como lo describe la ecuación de Levich [43]:

$$i_{l,c} = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (5.1.1)$$

donde ν es la viscosidad cinemática ($0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$) y los demás términos se han definido anteriormente.

De acuerdo a la ecuación 5.1.1, $i_{l,c}$ mostraría una variación lineal al ser representada en función de $\omega^{1/2}$ y esto permitiría estimar el valor de D_0 . Así mismo, con un conjunto de curvas a diferentes valores de ω es posible llegar a conocer el valor de los parámetros cinéticos del proceso [43-44].

En este trabajo se utilizó un electrodo de disco de platino y otro de cobre como electrodos de trabajo y a los cuales se les realizó un predepósito de cobre como se ha descrito antes. Para generar las curvas i - E se impusieron velocidades de rotación desde 250 hasta 3000 rpm y se aplicó una velocidad de barrido de potencial de 4 mV/s.

En las Figuras 5.1.1 y 5.1.2 se muestran las curvas obtenidas cuando el sustrato fue Pt y Cu, respectivamente. Cada una de las curvas mostradas fue obtenida utilizando un electrodo nuevo. Cuando $\omega = 250 \text{ rpm}$ la curva 1 en la Figura 5.1.1 (sustrato de Pt) muestra una

inflexión en aproximadamente -1650 mV y para valores mayores de ω tal inflexión se transforma en un pico de corriente. Cuando el sustrato es de Cu, Figura 5.1.2, desde $\omega = 250$ rpm ya se observa la presencia de un pico de corriente pero que crece de manera no sistemática al aumentar el valor de ω . Este comportamiento prevalece aun cuando se aplique una velocidad de barrido de potencial de 2 mV/s. Además de lo anterior, las curvas se cruzan unas con otras desde los potenciales iniciales y no mostraron el comportamiento típico descrito al inicio de esta sección. Este comportamiento anómalo tiene su origen en la gran complejidad del proceso de depósito y será discutido más adelante.

Por lo anterior, se decidió utilizar el método clásico de obtención de parámetros cinéticos a través de las curvas de polarización catódica, lo cual se describe en la siguiente sección.

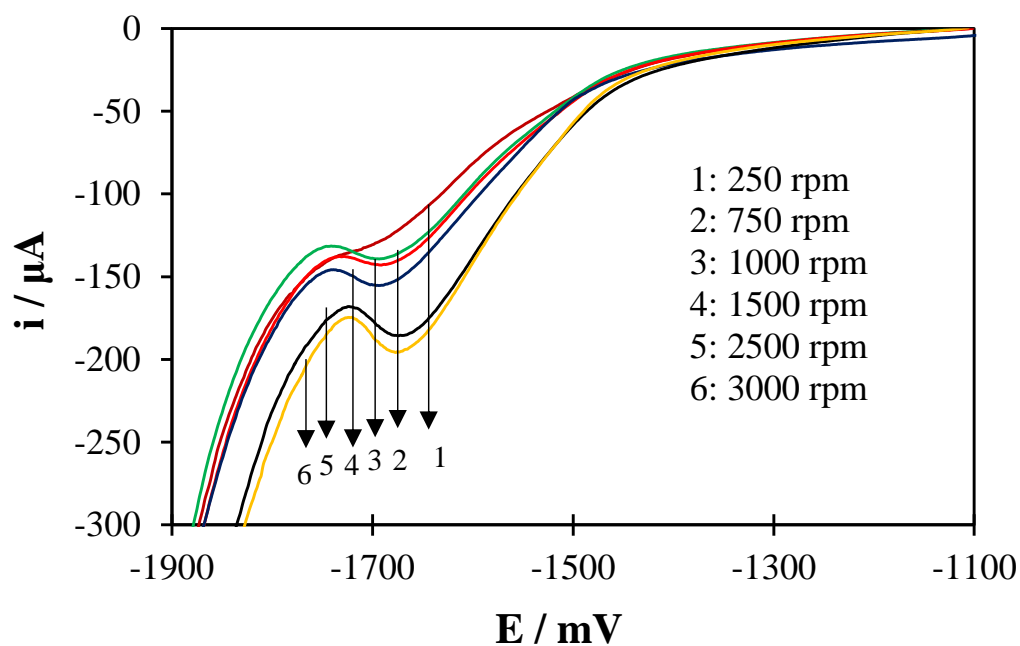


Figura 5.1.1. Curvas de EDR con ω desde 250 hasta 3000 rpm (sustrato platino).

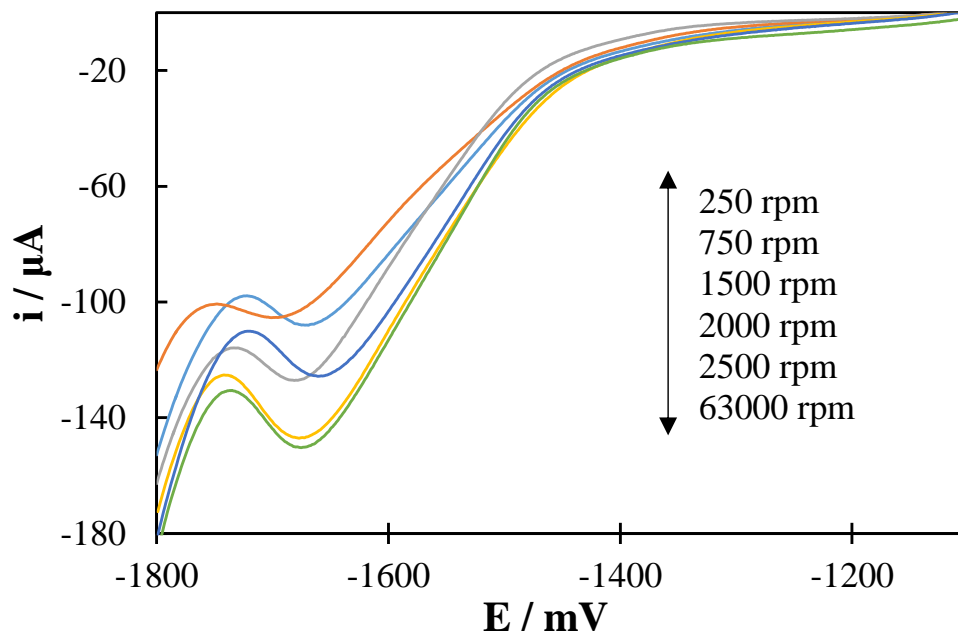


Figura 5.1.2. Curvas de EDR con ω desde 250 hasta 3000 rpm (sustrato cobre).

5.2. Curva de polarización catódica para la reducción de cobre (I), usando como sustrato un electrodo de platino.

Debido a la gran complejidad observada al obtener curvas para el depósito de cobre en régimen de difusión estacionario se decidió obtener la clásica curva de polarización catódica con agitación constante de 1000 rpm. Para esto, se usó el electrodo de disco de platino, se le hizo un predepósito *in situ* de cobre a potencial controlado (-1490 mV) y con agitación constante; esto con el fin de tener prácticamente la misma superficie de inicio en cada experimento. Para generar la curva de polarización se impusieron diferentes potenciales al electrodo, desde -1100 hasta -1840 mV manteniendo agitación constante, y se toma el valor de la corriente catódica una vez que ésta ha llegado a un valor estacionario. A sobrepotenciales bajos el valor estacionario de la corriente se logra en tiempos relativamente cortos (3 minutos) pero para sobrepotenciales mayores esto requiere tiempos del orden de 8 minutos. En la Tabla 5.2.1 se reportan los valores de corriente en función del potencial aplicado.

Tabla 5.2.1. *Potencial de depósito aplicado y corriente estacionaria medida.*

E_{imp} / V	$i / \mu A$
-1150	-1
-1200	-3
-1250	-5
-1300	-7
-1350	-9
-1400	-18
-1440	-33
-1480	-48
-1520	-63
-1560	-82
-1600	-92
-1640	-96
-1680	-97
-1720	-97
-1760	-117
-1800	-144
-1840	-199

Los valores mostrados en la Tabla 5.2.1 se representan en la Figura 5.2.1. La curva es similar a las curvas mostradas en la Figura 4.2.1, sin embargo, en este caso las corrientes son valores estacionarios. Se pueden distinguir regiones similares a las marcadas como I, II y III en la Figura 4.2.1 y por ello lo expuesto en aquel caso sigue siendo válido para este nuevo tipo de curva. La región I es ahora más estrecha lo cual implicaría que la desorción del ion pirofosfato se facilita por el efecto de la agitación controlada. Además, se logra observar una meseta en aproximadamente -1650 mV, indicativo de que el proceso de depósito está limitado por el transporte de masa.

La representación tipo Tafel de los datos mostrados en Tabla 5.2.1 se muestra en la Figura 5.2.2. En esta figura se logran distinguir dos zonas lineales marcadas como Región I y Región II, lo cual es congruente con lo observado previamente por medio de otras técnicas: en la región I el depósito ocurre bajo la influencia de pirofosfato adsorbido en la superficie del electrodo y en la región II el proceso de depósito transcurre ya sin la adsorción del

pirofosfato. A sobrepotenciales del orden de -0.7 V el incremento de corriente es notable debido a que la evolución de hidrógeno se ha tornado más importante.

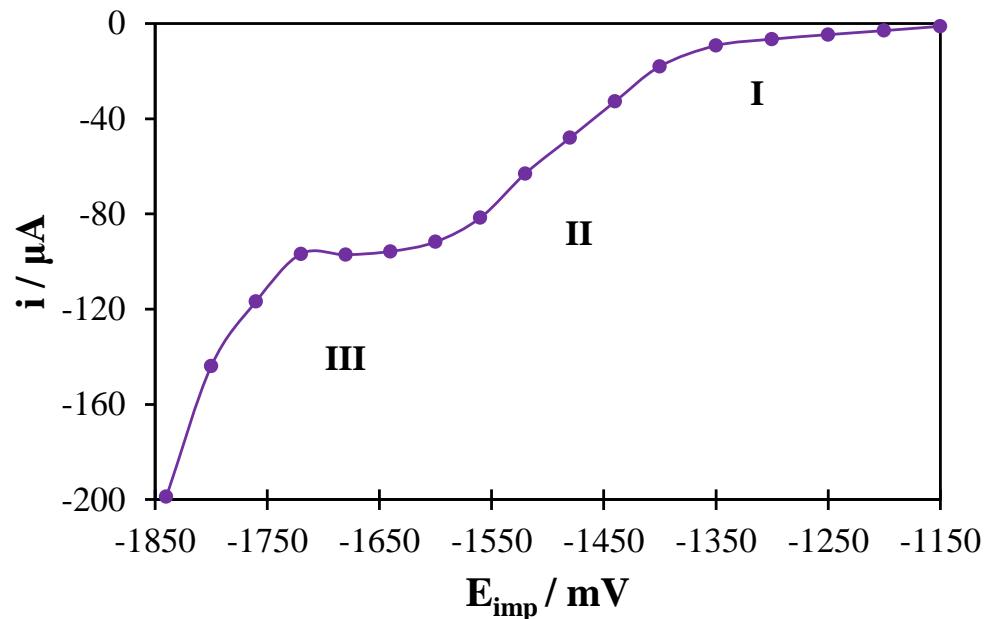


Figura 5.2.1. Curva de polarización catódica obtenida sobre un sustrato de platino, depósito de Cu (I).

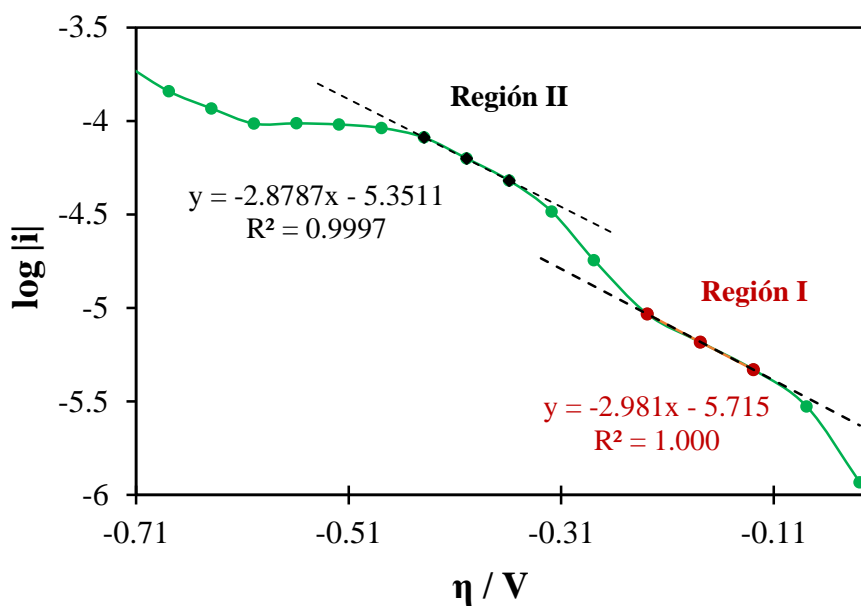


Figura 5.2.2. Curva tipo Tafel del depósito de cobre (I) en condiciones estacionarias, sustrato de platino.

Tabla 5.2.2. Parámetros cinéticos.

	Región I	Región II
α	0.173	0.167
i_0 / A	1.93×10^{-6}	4.46×10^{-6}
$k^0 / \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	1.55×10^{-6}	3.78×10^{-6}

La ecuación de Tafel 4.4.3 permite la estimación de parámetros cinéticos para el proceso los cuales se reportan en la Tabla 5.2.2, tanto para la región I como para la región II. Los valores de α son muy parecidos para las dos regiones I y II ya que ambas muestran prácticamente la misma pendiente. Los valores de α también son similares al obtenido previamente a través de la técnica de cronoamperometría mostrado en la sección 4.4. El hecho de que la pendiente en las regiones I y II sea casi la misma es un indicativo de que el mecanismo de reacción es el mismo en ambas regiones. El valor de i_0 es mayor para la región II que para la región I, lo cual es lógico si se asume que en la región II el proceso transcurre ya sin la influencia de los iones pirofosfato adsorbido. Además, si se considera que en la región II el 100 % del área del electrodo ya está disponible para el depósito de cobre, entonces el porcentaje de área activa en la región I se puede estimar como:

$$\% \text{ área activa} = (1.93/4.46) \times 100 = 43.27$$

Esto significa que en la región I el porcentaje de área bloqueada por adsorción de pirofosfato es de 56.73 %. La ganancia de área al ocurrir la desorción del pirofosfato a potenciales del orden de -1460 mV puede ser la razón de que en la región II el proceso se muestra cinéticamente más favorable ya que el valor de k^0 aumentó con respecto al obtenido para la región I.

Debe tenerse en cuenta que en todo el intervalo de potenciales ocurre desprendimiento de hidrógeno, por lo que nuevamente los valores de los parámetros cinéticos son aparentes.

Con el fin de lograr una mejor estimación de los parámetros cinéticos se consideró obtener la curva “blanco” de polarización catódica. Para esto, se usó un electrodo de platino

sobre el cual se preparó el predepósito de cobre según como se ha descrito antes y se procedió a imponer los mismos potenciales de la Tabla 5.2.1 pero en este caso la solución no contiene a las especies complejadas de cobre. El régimen de agitación fue el mismo que el aplicado para generar la Figura 5.2.1. Una vez obtenidos los valores de la corriente estacionaria, en este caso debida a la evolución de hidrógeno, éstos se representan en la Figura 5.2.3 en función de los potenciales aplicados. El potencial de corriente nula fue de -1350 mV y a partir de este valor se obtuvieron las sucesivas corrientes estacionarias. Aun cuando se apliquen sobrepotenciales bajos se observa un efecto en corriente debido a la generación de hidrógeno y esta corriente aumenta gradualmente a potenciales más negativos.

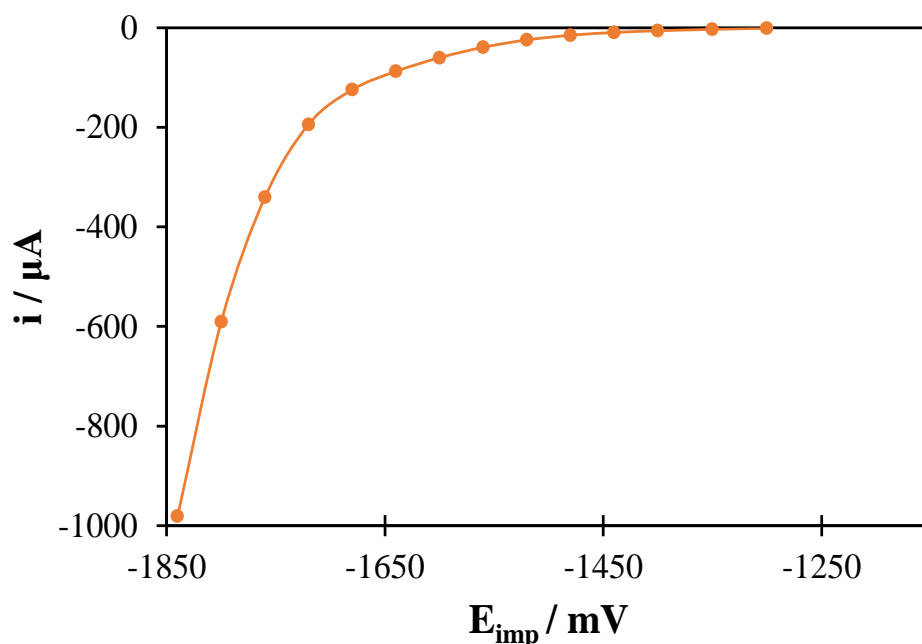


Figura 5.2.3. Curva de polarización catódica de la solución blanco, sustrato de platino.

En la Figura 5.2.4 se han superpuesto las figuras 5.2.1 y 5.2.3 observándose que para potenciales hasta del orden de -1450 mV la corriente debida a la evolución de hidrógeno puede ser relativamente pequeña, pero para potenciales más negativos que -1650 mV tal corriente puede ser más importante que la debida al depósito de cobre. Al realizar la diferencia punto a punto de la corriente total y la corriente parcial debida al desprendimiento de hidrógeno se obtiene la curva 3 que se muestra en la Figura 5.2.5.

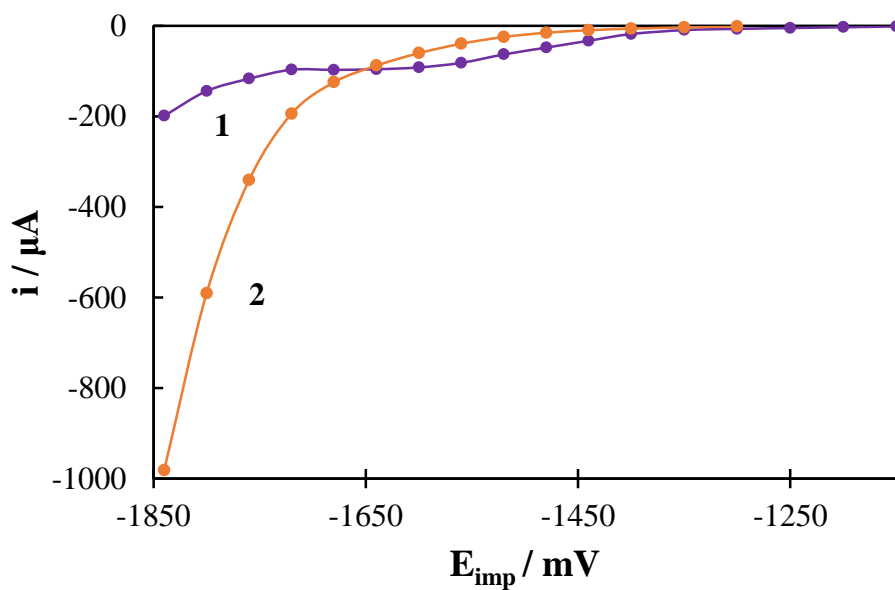


Figura 5.2.4. Comparación de la curva del proceso de reducción de cobre (I), curva 1, y el blanco, curva 2, sustrato de platino.

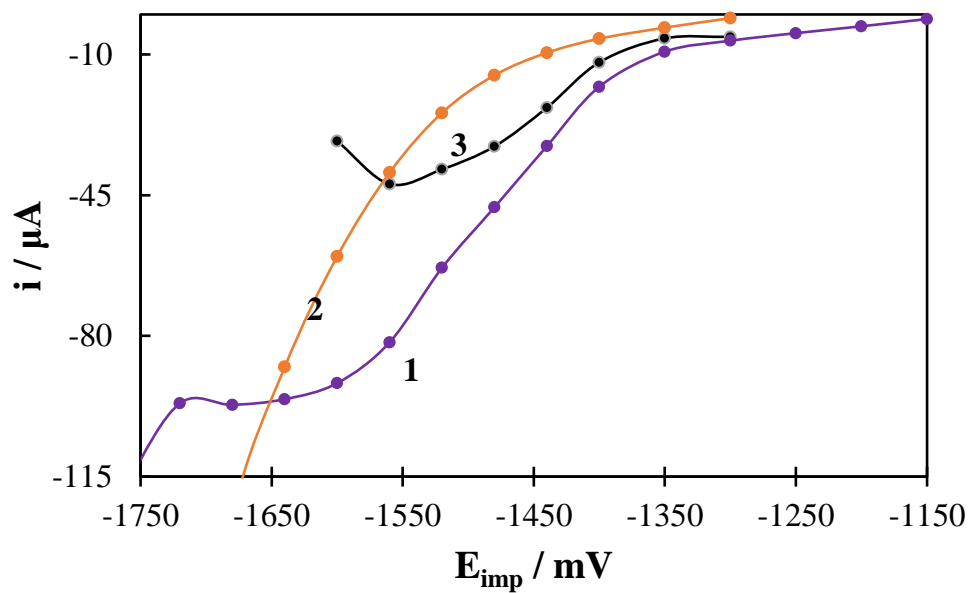


Figura 5.2.5. Curvas de polarización catódica: 1) depósito de cobre más desprendimiento de hidrógeno, 2) blanco y 3) curva corregida, sustrato de platino.

La curva 3 en la Figura 5.2.5 representa entonces la corriente parcial debida únicamente al depósito de cobre y a partir de ella se pueden estimar con mayor certeza los valores de los parámetros cinéticos. Para esto nuevamente se representa $\log i$ vs η tal como se muestra en la Figura 5.2.6. En este caso, debido al corrimiento del potencial de corriente nula en la curva “blanco” y que se traduce también en un corrimiento en la curva 3 de la Figura 5.2.5, no es posible observar la región I mostrada en la Figura 5.2.2 y el crecimiento de la corriente que se observa a sobrepotenciales del orden de -0.30 V corresponde únicamente a la zona de transición entre las regiones I y II de la Figura 5.2.2. Por lo tanto, la zona lineal marcada con línea punteada corresponde a la región II de la Figura 5.2.2. Esto significa que la desorción de pirofosfato ya ha ocurrido y en esta condición se obtiene que $\alpha = 0.08$, $i_0 = 1.1 \times 10^{-5}$ A y $k^0 = 2.11 \times 10^{-5}$ cm/s. El valor de α es un poco menor al antes mostrado en la Tabla 5.2.2 para la región II, sin embargo i_0 es un poco mayor debido a que la influencia del gas hidrógeno se ha eliminado y esto conduce a un valor un poco mayor de la constante de velocidad.

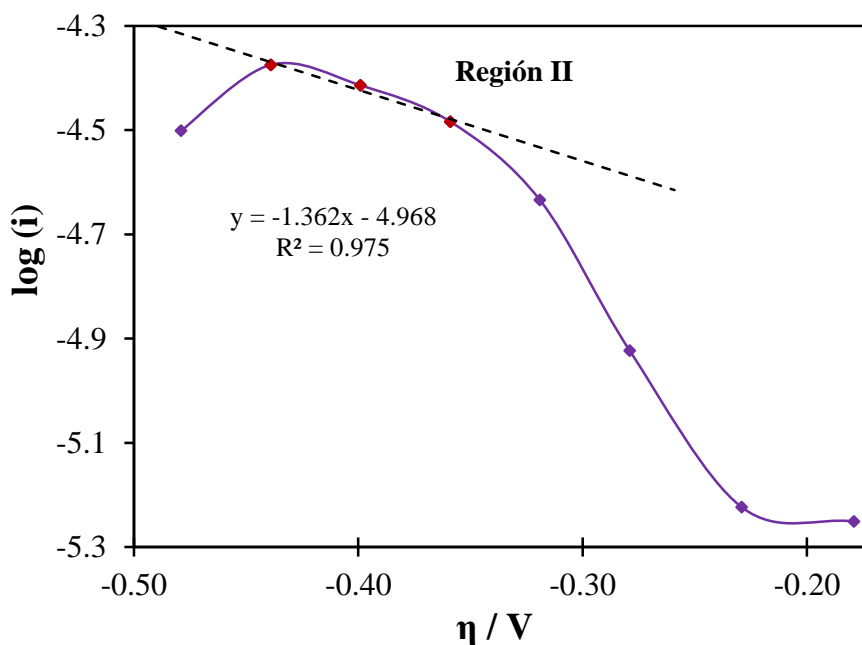


Figura 5.2.6. Curva tipo Tafel del depósito de cobre (I) corregida por desprendimiento de hidrógeno, sustrato de platino.

5.3. Curva de polarización catódica para la reducción de cobre (I), en un sustrato de Cobre

Con el fin de ampliar los resultados obtenidos en las curvas de polarización al utilizar como sustrato el electrodo de platino se decidió generar el mismo tipo de curvas pero utilizando ahora como sustrato un electrodo de cobre. Para esto, el electrodo de disco de cobre fue pulido a espejo y sobre él se preparó un predepósito *in situ* de cobre, tal como se ha descrito antes. Las curvas de polarización se obtuvieron bajo las mismas condiciones de la sección anterior y cada una de ellas se generó con un electrodo nuevo.

En la Figura 5.3.1 se representa la corriente estacionaria medida como función del correspondiente potencial aplicado. En la curva obtenida se siguen observando las tres regiones ya mencionadas y discutidas en este trabajo, indicadas con números romanos. Sin embargo, entre la Región II y III se ha desarrollado un pico en la corriente medida, lo cual puede estar asociado con algún proceso limitante del paso de corriente al llevar a cabo el depósito de cobre y esto puede estar relacionado con el mecanismo de reacción; y por último, en la Región III aumenta la corriente debido al desprendimiento notable de gas hidrógeno.

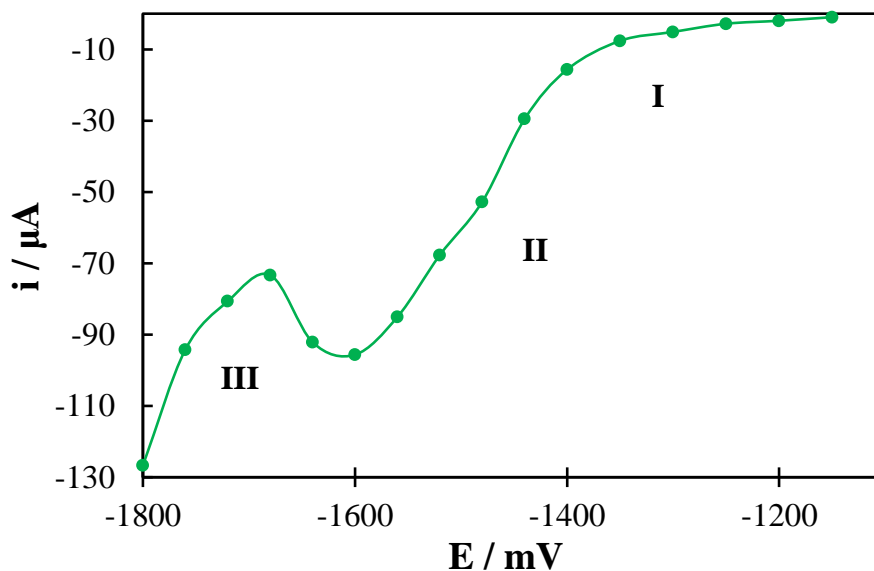


Figura 5.3.1. Curva de polarización catódica en un sustrato de cobre, depósito de Cu (I).

Para los mismos valores de potenciales impuestos mostrados en la Figura 5.3.1 se han obtenido las corrientes estacionarias “blanco” (en la solución libre de los complejos de Cu-CN) y los resultados se muestran en la curva 2 de la Figura 5.3.2, donde se ha incluido como curva 1 lo mostrado en la Figura 4.3.1. En la curva 2 se observa que a potenciales muy negativos la corriente es mucho mayor debido al desprendimiento de hidrógeno cuando en la solución no están presentes los complejos cianocuprosos.

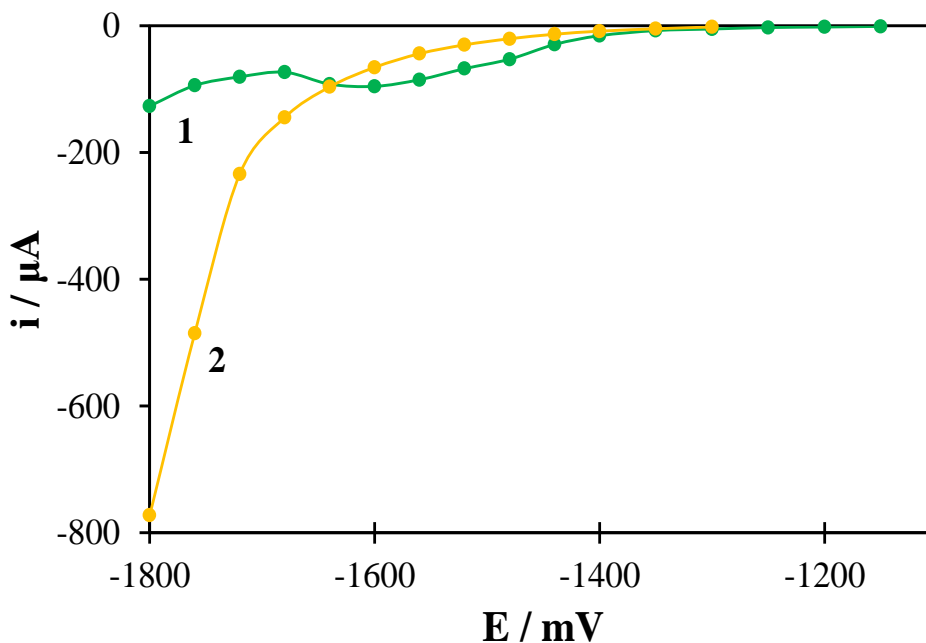


Figura 5.3.2. Comparación de la curva del proceso de reducción de cobre (I) (curva 1) y el blanco (curva 2), sobre un sustrato de cobre.

Al realizar la diferencia punto a punto de los valores de corriente mostrados en la Figura 5.3.2 se genera la curva corregida para el depósito de cobre sobre un electrodo base de cobre la cual se muestra en la Figura 5.3.3.

Los datos corriente-potencial mostrados en la curva de polarización catódica (Figura 5.3.1) se representan en la forma del gráfico de Tafel $\log |i|$ vs η en la Figura 5.3.4. Al igual que cuando se usó el sustrato de platino, en este caso también se observan dos regiones lineales y además con un buen coeficiente de correlación. Para cada una de las regiones se determinaron los valores de los parámetros cinéticos y los resultados se muestran en la Tabla 5.3.1. Se observa que los valores de α y k^0 , son un poco diferentes para ambas regiones lo

cual se puede deber a que en la región II el área activa se ha incrementado por la desorción de los iones pirofosfato y además, la curva no está corregida por el desprendimiento de hidrógeno.

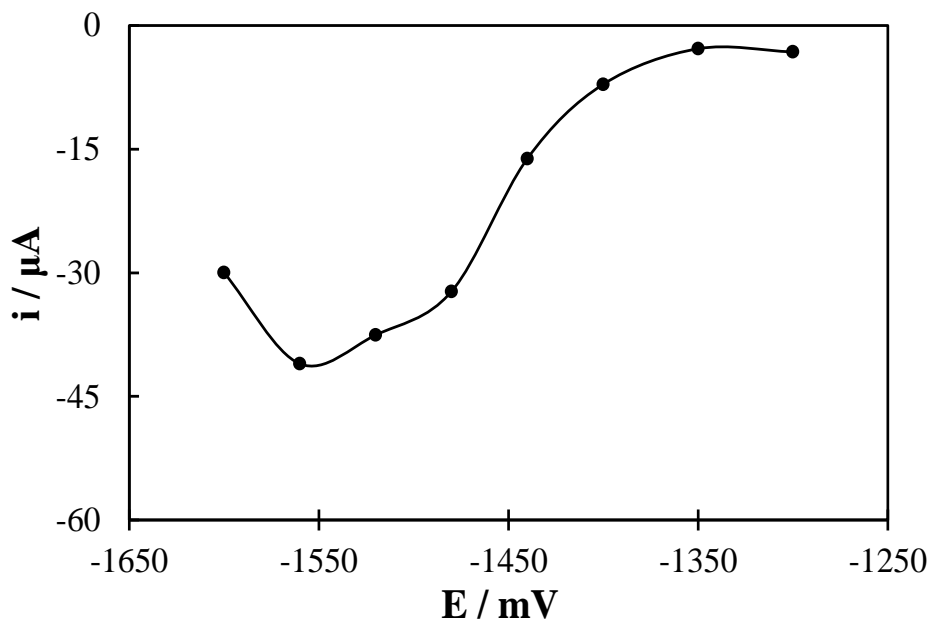


Figura 5.3.3. Curva para el depósito de cobre (I) corregida por el desprendimiento de hidrógeno, sustrato de cobre.

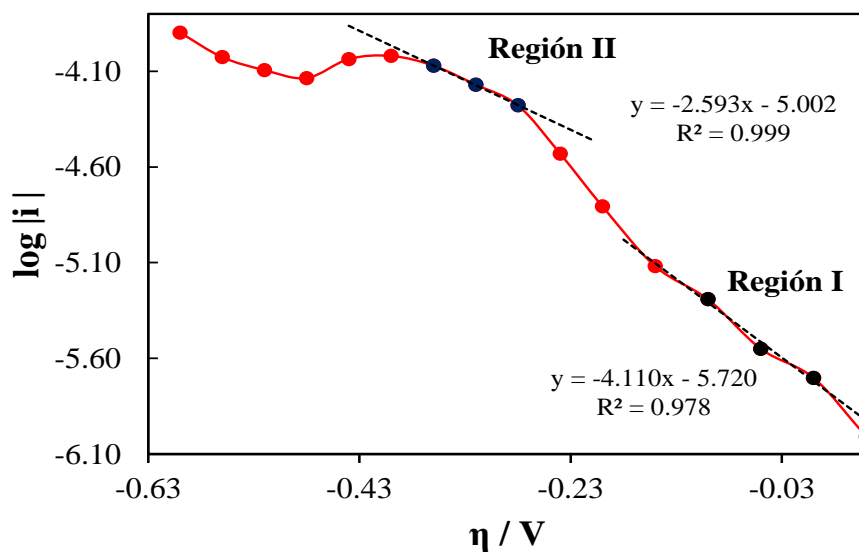


Figura 5.3.4. Curva tipo Tafel del depósito de cobre (I), sobre un sustrato de cobre.

Tabla 5.3.1. Parámetros cinéticos.

	Región I	Región II
α	0.24	0.15
i_0 / A	1.91×10^{-6}	9.95×10^{-6}
$k^0 / \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	8.24×10^{-7}	9.89×10^{-6}

Con los datos de corriente corregidos por el desprendimiento de hidrógeno y mostrados en la Figura 5.3.3 es posible también una representación tipo Tafel la cual se muestra en la Figura 5.3.5. Nuevamente, los datos corregidos por desprendimiento de hidrógeno sólo permiten observar la región II mostrada en la Figura 5.3.4 y para esa región el tratamiento de datos permite deducir que: $\alpha = 0.08$, $i_0 = 1.4 \times 10^{-5} \text{ A}$ y $k^0 = 2.83 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Estos resultados concuerdan muy bien con los estimados previamente para la misma región, pero utilizando el sustrato de platino.

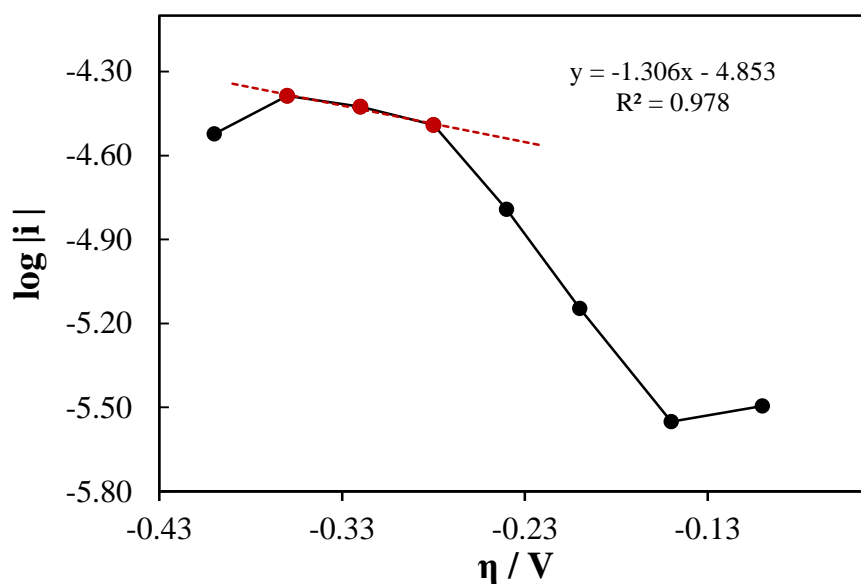


Figura 5.3.5. Curva tipo Tafel del depósito de cobre (I) corregida por desprendimiento de hidrógeno, sobre un sustrato de cobre.

Capítulo VI. Nucleación y crecimiento del depósito

6.1. Fenómeno de nucleación

Al generar cualquier tipo de depósito metálico sobre una superficie base, ésta actúa como fuente de electrones para llevar a cabo la reducción del ion; esto es conocido como el proceso de electro-cristalización e involucra una serie de etapas:

- I. Los iones que se encuentran solvatados o rodeados por una esfera de coordinación se trasladan desde el seno de disolución hasta llegar a la interfase.
- II. Los iones situados en la interfase la cruzan para que ocurra la reacción de transferencia de carga.
- III. Cerca de la interfase el ion comienza a perder la esfera de coordinación o los ligandos que se encuentran rodeándolo y queda adsorbido en la superficie.
- IV. Ocurre la difusión superficial del ion o átomo metálico en la superficie del electrodo y éste se dirige preferentemente hacia los huecos o imperfecciones del metal.
- V. Una vez ocurrida la incorporación del átomo metálico en el metal éste comienza a crecer formando núcleos y puede llegar a generar una red ordenada conocida como monocapa.

La nucleación es el proceso que ocurre inicialmente al formar una capa delgada de núcleos controlada por una difusión esférica o hemisférica como base sobre una superficie metálica o de carbón vítreo, la cual crece de manera controlada por la difusión. Este proceso puede ser analizado a través de experimentos en régimen galvanostático y también en régimen potencioestático. En este último caso las respuestas corriente – tiempo son relativamente más fáciles de analizar a través de los modelos teóricos existentes en la literatura que se mencionan a continuación. El tipo de crecimiento puede ser instantáneo o progresivo y tener una forma bidimensional (2D) o tridimensional (3D).

La nucleación 2D crece de manera paralela a la superficie del sustrato y para este modelo se han desarrollado ecuaciones que permiten construir curvas teóricas de nucleación

instantánea y progresiva 2D que se ajustan a las ecuaciones 6.1.1 y 6.1.2 siguientes, respectivamente [45].

$$\frac{i}{i_{max}} = \frac{t}{t_{max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t^2 - t_{max}^2}{t_{max}^2} \right) \right] \quad (6.1.1)$$

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{t^3 - t_{max}^3}{t_{max}^3} \right) \right] \quad (6.1.2)$$

A continuación se muestran los modelos desarrollados por B. Scharifker y G. Hills [46]. Cuando se tiene un proceso de nucleación instantánea múltiple tridimensional 3D limitada por la difusión, ésta está regida por una ecuación de la forma:

$$\left(\frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left(1 - \exp \left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right) \right)^2 \quad (6.1.3)$$

y cuando el proceso de nucleación es 3D progresivo:

$$\left(\frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left(1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right) \right)^2 \quad (6.1.4)$$

En las ecuaciones 6.1.1-6.1.4, i es la corriente al tiempo t así como i_{max} es la corriente máxima observada al tiempo t_{max} en el cronoamperograma. La representación gráfica del cociente i/i_{max} en función de t/t_{max} permite reconocer el tipo de nucleación presente.

Una vez establecidos los modelos de nucleación, de éstos se pueden conocer valores cinéticos del proceso de electrocristalización: número de sitios activos (N_0), velocidad de nucleación (A) y densidad numérica de núcleos formados.

En la parte final de este trabajo de tesis se decidió realizar algunos experimentos que permitiesen conocer el tipo de nucleación del cobre que tiene lugar sobre tres sustratos

diferentes: carbón vítreo, cobre y platino. Los experimentos se realizaron con el mismo montaje descrito antes. Las puntas de discos de platino, cobre y carbón vítreo se pulieron previamente con alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$ y después fueron sometidas a vibración ultrasónica. En el caso del sustrato de cobre se preparó sobre éste un predepósito *in situ* del mismo metal aplicando el procedimiento descrito anteriormente.

Primeramente, se realizaron experimentos de voltamperometría de barrido triangular para tratar de identificar algunos aspectos que indicaran la presencia del proceso de nucleación, como es el caso de la observación de un punto de sobrecruce en el voltamperograma. Sin embargo, en ninguno de los tres sustratos fue posible observar este tipo de respuesta.

Posteriormente se realizaron experimentos de cronoamperometría sobre los sustratos diferentes: Cu, CV y Pt. Esta técnica consiste en aplicar diversos saltos de potencial y observar que la corriente disminuye y posteriormente aumenta debido a que está ocurriendo la formación de núcleos los cuales crecen hasta cierto límite sobre la superficie del sustrato y esto se debe a que el proceso está controlado por la difusión; y en la parte final del experimento la corriente vuelve a disminuir. Este tipo de respuesta característica del proceso de nucleación no se logra observar cuando se trabaja con los sustratos de carbón vítreo y cobre como se muestra en la Figura 6.1.1 y 6.1.2.

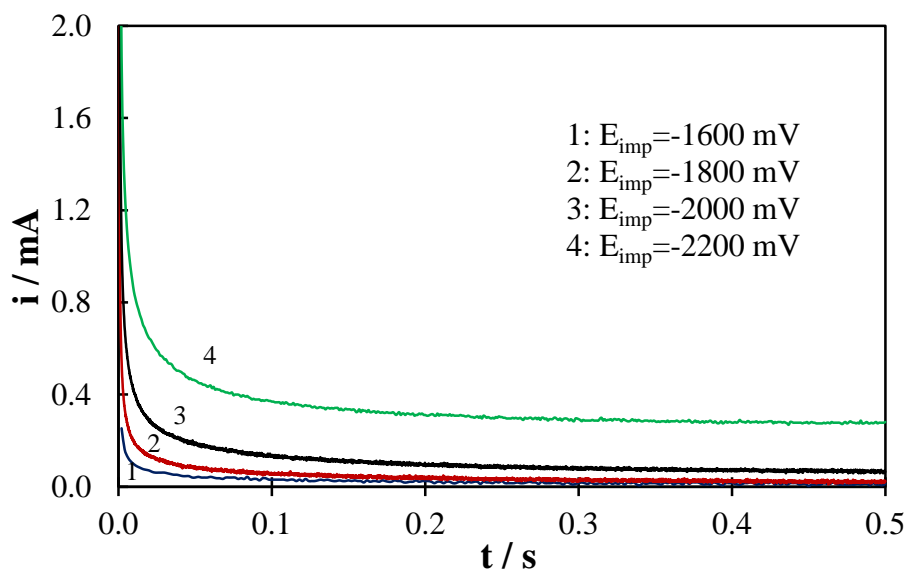


Figura 6.1.1. Conjunto de cronoamperogramas sobre un electrodo de carbón vítreo.

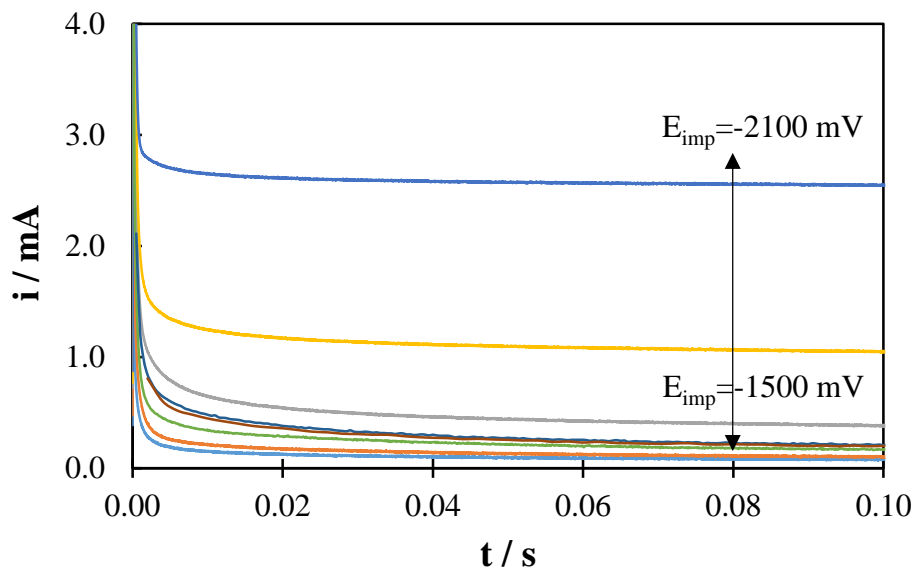


Figura 6.1.2. Conjunto de cronoamperogramas sobre un electrodo de cobre.

Sólo en el caso del electrodo de platino fue posible obtener las respuestas típicas corriente-tiempo en las que se aplicaron saltos de potencial desde -1500 mV hasta -1900 mV y el conjunto de curvas se muestran en la Figura 6.1.3. Estas curvas fueron analizadas para tratar de identificar el tipo de nucleación que tiene lugar y esto se realiza de acuerdo a la concordancia que puede existir entre los resultados experimentales y lo esperado de acuerdo a los modelos teóricos.

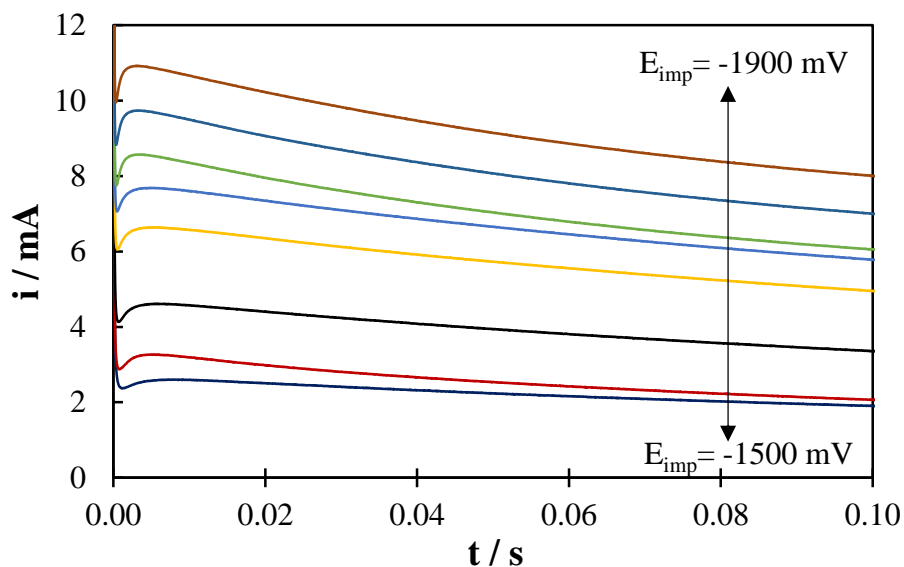


Figura 6.1.3. Conjunto de cronoamperogramas sobre un electrodo de platino

De las curvas mostradas en la Figura 6.1.3, para un potencial impuesto de -1800 mV, se obtiene que i_{\max} tiene el valor 8.57 mA y a ésta le corresponde un tiempo t_{\max} de 3.45 ms. Con estos datos, toda corriente del experimento se divide por i_{\max} y todos los valores de tiempo se dividen por t_{\max} , lo cual permite construir la curva experimental que se muestra en la Figura 6.1.4. Con los datos de corriente máxima y t máximo es posible generar las curvas teóricas a partir de las ecuaciones 6.1.1-6.1.4 antes anotadas, las cuales se incluyen también en la Figura 6.1.4, (2D y 3D representan las dimensiones del fenómeno de nucleación, además se indica con la letra I y P que sucede de manera instantánea o progresiva).

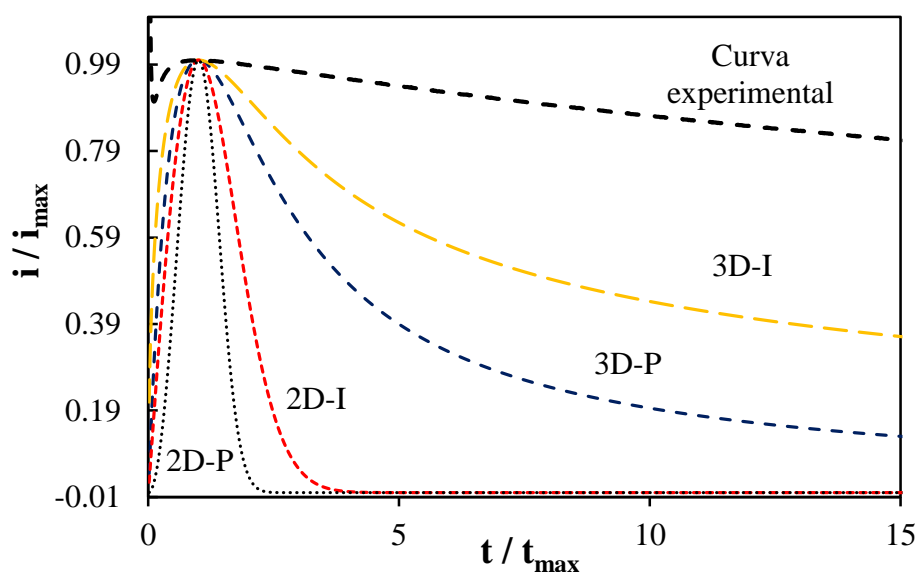


Figura 6.1.4. Curvas de nucleación adimensionales para la reducción de Cu (I) sobre un electrodo de platino, $E=-1800$ mV.

La Figura 6.1.4 permite observar que el comportamiento experimental en todo momento reporta una corriente mayor a la esperada de acuerdo a cualquiera de los dos modelos de nucleación, es decir, tanto antes como después de t_{\max} . Este mismo comportamiento se observó para otros pulsos de potencial.

El hecho de haber obtenido un valor relativamente pequeño para t_{\max} puede tener su origen en la cinética lenta del proceso de depósito, causada principalmente por el efecto de los iones pirofosfato adsorbidos en la superficie del electrodo, y también puede ser debido al bajo valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Además, puesto que ya se

ha demostrado que en todo el intervalo de potenciales de trabajo se tiene la generación simultánea de gas hidrógeno, entonces no es extraño el obtener una corriente siempre mayor a la esperada de acuerdo a las ecuaciones de nucleación. Este fenómeno es el que impide reconocer el modelo de nucleación que tiene lugar en nuestro proceso.

Capítulo VII. Eficiencia en corriente

7.1 Método I: cronoamperometría con agitación controlada y redisolución anódica

Se realizó la estimación de la eficiencia en corriente para el depósito de cobre utilizando para esto un electrodo inicialmente limpio y pulido de platino. Sobre este electrodo se realizaron diferentes depósitos a potencial controlado y con agitación controlada por medio del EDR (750 rpm). Durante el proceso de depósito se registró la respuesta corriente-tiempo y dos curvas típicas se muestran en la Figura 7.1.1. La integración del área bajo la curva permitió conocer la carga eléctrica total (Q_t) asociada a la reducción de los iones de cobre y la electrólisis del agua que conduce a la formación de gas hidrógeno ($Q_{Cu} + Q_{H_2}$).

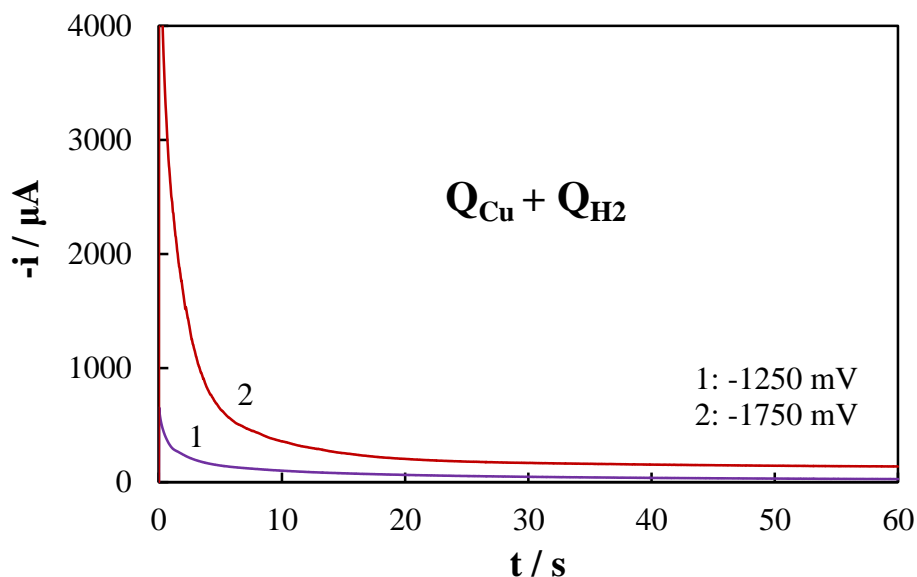


Figura 7.1.1. Respuestas corriente catódica – tiempo para el depósito de cobre para dos potenciales impuestos de -1250 y -1750 mV, con agitación controlada de 750 rpm.

Una vez generado el depósito, se interrumpió la agitación y de inmediato se procedió a realizar un barrido de potencial (50 mV/s) en dirección anódica para provocar la redisolución del cobre depositado, sin agitación. Para esto se impuso un potencial inicial de -1100 mV y el barrido se realizó hasta -100 mV. Con esta condición se garantiza que todo el cobre ha salido de la superficie del electrodo ya que en ningún caso un segundo barrido mostró respuesta de oxidación de cobre remanente. En la Figura 7.1.2 se muestran las curvas corriente – potencial para la redisolución anódica del cobre depositado y correspondientes a los potenciales indicados en la Figura 7.1.1. Los picos que se observan pueden estar asociados a la formación de CuCN (-800 mV) y $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ (-500 mV) [16].

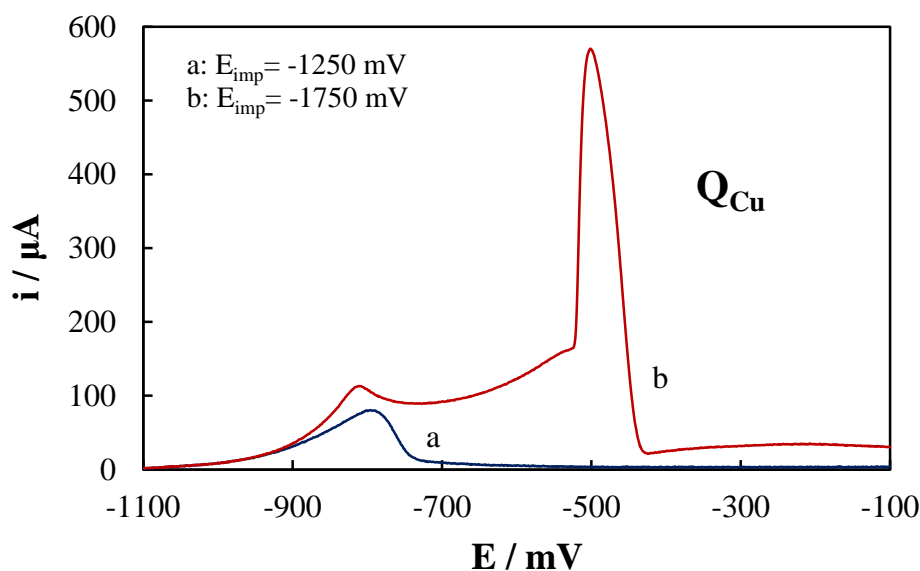


Figura 7.1.2. Voltamperogramas de la redisolución anódica del cobre depositado a -1250 mV (curva a) y -1750 mV (curva b).

Las respuestas corriente-potencial se transformaron a corriente vs tiempo y el área bajo la curva representa la carga eléctrica debida a la oxidación del cobre depositado (Q_{Cu}). En base a estos resultados, el porcentaje de eficiencia (ϵ) del proceso de depósito puede ser estimada por la ecuación:

$$\% \epsilon = \frac{Q_{\text{Cu}}}{Q_t} \times 100 = \frac{Q_{\text{Cu}}}{Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{Cu}}} \times 100 \quad (7.1.1)$$

En la tabla 7.1.1 se muestran resultados de la eficiencia en corriente del proceso de depósito para diferentes potenciales impuestos de depósito. Para potenciales de -1100 y -1250 mV la eficiencia es del orden del 18 %, pero ésta mejora cuando el potencial es más negativo. Sin embargo, para potenciales del orden de -1700 mV y aún más negativos la eficiencia vuelve a disminuir. Este comportamiento se muestra de manera gráfica en la Figura 7.1.1. Como ya se mencionó anteriormente, a potenciales no muy negativos (-1250 mV) ya es posible observar la formación de un poco de hidrógeno y además puede haber iones pirofosfato adsorbidos, lo cual implica que el rendimiento en corriente sea bajo. Esto es congruente con lo discutido para la región I de la Figura 4.2.1 de la sección 4.2. Cuando el pirofosfato se desorbe en la región de -1500 mV la eficiencia en corriente mejora. Y cuando el potencial es muy negativo la reacción de desprendimiento de hidrógeno es más favorable y la eficiencia decrece.

Tabla 7.1.1. Eficiencia en corriente según el potencial de depósito impuesto.

E_{imp} / mV	-1100	-1250	-1350	-1550	-1750	-2000
% ϵ	17	18	27	22	8	2

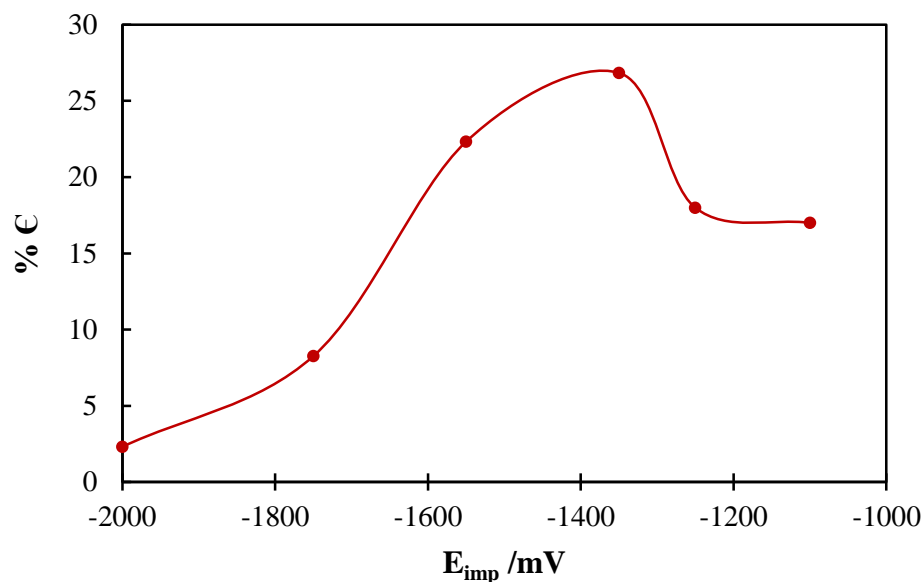


Figura 7.1.3. Representación gráfica de la eficiencia en corriente de los depósitos de cobre (I) como función del potencial de depósito impuesto.

7.2 Método II: a partir de los resultados de polarización catódica

Con los experimentos realizados de polarización catódica bajo un régimen de difusión estacionario (sección 5.2) es posible también realizar una estimación del rendimiento farádico del proceso de depósito de cobre. En la Figura 5.2.5 se mostraron las curvas: 1, que corresponde a la corriente total; 2, que corresponde al desprendimiento de hidrógeno; y 3, que es la curva debida al depósito solo de cobre. Por lo tanto, a cada potencial fijo de la curva 3 se puede estimar el rendimiento en corriente a través del cociente de la corriente debida al depósito de cobre (i_{Cu}) con respecto a la corriente total (i_t) y multiplicando por 100, o sea:

$$\% \epsilon = \frac{i_{Cu}}{i_t} \times 100 = \frac{i_{Cu}}{i_{H_2} + i_{Cu}} \times 100 \quad (7.2.1)$$

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7.2.1 y estos mismos resultados se presentan gráficamente en la Figura 7.2.1. Cuando el potencial de depósito es -1300 mV el rendimiento es alto debido a que la evolución de hidrógeno es aún pequeña. Al desplazar el potencial de depósito a -1350 mV el rendimiento disminuye y se genera un valor mínimo. En aproximadamente -1450 mV el rendimiento mejora un poco debido a la desorción de pirofosfato pero a potenciales más negativos el rendimiento vuelve a disminuir debido a que el desprendimiento de hidrógeno es cada vez más importante.

El comportamiento observado en la Figura 7.2.1 tiene cierta similitud con el mostrado en la Figura 7.1.1, sin embargo también hay diferencias que pueden ser debidas al estado inicial del electrodo de trabajo. En la Figura 7.1.1 el potencial inicia en valores menos negativos ya que el potencial de corriente nula del electrodo de platino limpio en la solución de trabajo es de -1100 mV y cuando este electrodo tiene un predepósito de cobre dicho potencial se desplaza a -1250 mV en la solución “blanco”, lo cual obliga a que en la Figura 7.2.1 el primer potencial sea de -1300 mV. Además, la curva de la Figura 7.2.1 muestra valores de rendimiento en corriente sistemáticamente mayores a los observados en la Figura 7.1.2. Esto puede ser debido a que para generar la Figura 7.1.1 se utilizó un electrodo de platino limpio y éste es reconocido como un buen catalizador para generar gas hidrógeno, lo cual necesariamente conduce a valores menores para el rendimiento en corriente para el depósito de cobre. En cambio, para generar la curva de la Figura 7.2.1 se partió siempre de

un electrodo de platino pero con un predepósito de cobre. El cobre es un metal menos eficiente que el platino para generar hidrógeno y por ello la eficiencia para el depósito de cobre mejora apreciablemente.

Tabla 7.2.1. Valores de la eficiencia en corriente.

E_{imp} / mV	-1300	-1350	-1400	-1440	-1480	-1520	-1560	-1600
% ϵ	86	64	66	71	68	61	52	34

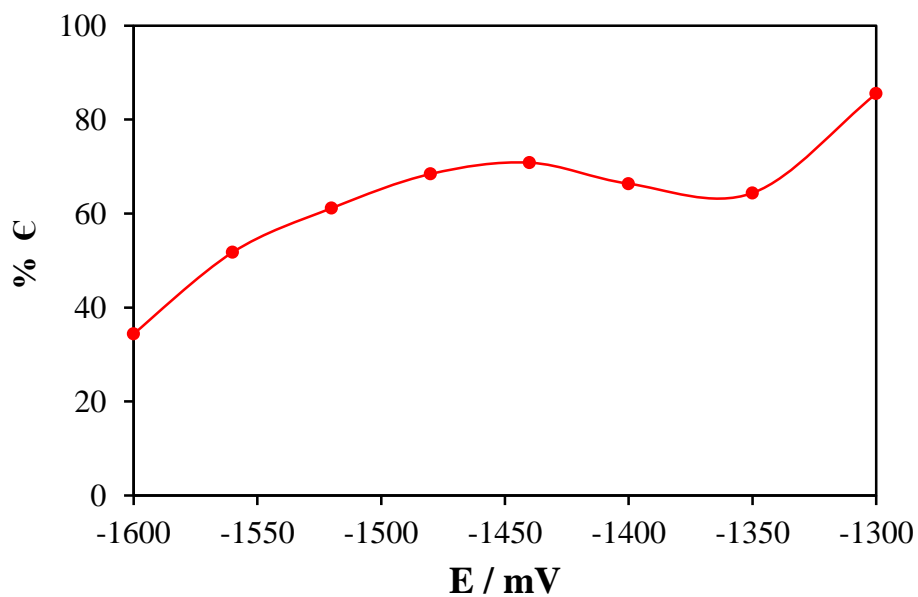


Figura 7.2.1. Representación de la eficiencia en corriente.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos del análisis termodinámico del sistema Cu-CN, fue posible definir las condiciones de trabajo adecuadas para asegurar la estabilidad de la solución y tener certeza de las especies predominantes. Al realizar la técnica de voltamperometría de barrido lineal se corroboró que el pirofosfato actúa como aditivo y así se logra tener una superficie lisa, brillante y homogénea.

Se analizó el efecto del sustrato por medio de las curvas de voltamperometría de barrido lineal utilizando para esto tres diferentes materiales: platino, cobre y carbón vítreo. Para esto se aplicaron diferentes tiempos para la obtención del predepósito *in situ*, con lo que se demostró que el efecto del sustrato es observable aun cuando se aplique un tiempo de depósito de inclusive 12 minutos. Por esto, se juzgó suficiente la preparación del predepósito durante sólo 6 minutos y la superficie obtenida es de calidad suficiente para obtener resultados reproducibles.

La aplicación de las técnicas de cronopotenciometría y cronoamperometría permitieron estimar valores aparentes de los parámetros D_o , α y k° , que también son razonables con respecto a valores reportados.

El conjunto de las diferentes técnicas electroquímicas permite demostrar que el proceso involucra varios fenómenos: la adsorción de iones pirofosfato y su desorción a ciertos potenciales, la adsorción de especie electroactiva y la generación de hidrógeno en todo el dominio de potenciales. Cabe mencionar que al potencial de corriente nula también se tiene cianuro adsorbido [27], sin embargo, éste se desorbe fácilmente con apenas un sobrepotencial del orden de -100 mV y por esto su efecto en los resultados aquí presentados es insignificante.

El trabajo se continuó obteniendo una serie de curvas en régimen de difusión estacionario aplicando la técnica de rde. Sin embargo, tales curvas no mostraron el comportamiento típico esperado y en cambio, se observó solo una inflexión en la respuesta en corriente para velocidades de agitación bajas y después ésta se convirtió en un pico de corriente cuando la velocidad de agitación fue relativamente alta. Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia de especie electroactiva adsorbida en la superficie del electrodo y se tomará en cuenta más adelante al discutir el probable mecanismo de reacción.

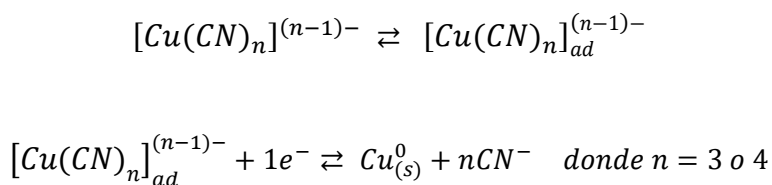
Debido a la dificultad observada en las curvas de rde no fue posible determinar los parámetros cinéticos con esa técnica. Así, se procedió a analizar el proceso de depósito por medio de la obtención de la curva de polarización catódica, la cual resultó ser más explotable no solo para conocer los valores de los parámetros cinéticos de las dos regiones mostradas en la Figura 5.2.2, sino que también permitió realizar una corrección por desprendimiento de gas hidrógeno. Al hacer dicha corrección sólo se logra definir una región, la que corresponde a los sobrepotenciales donde la desorción de pirofosfato de la superficie del electrodo ya ha ocurrido. Los valores obtenidos de los parámetros cinéticos para la región I y II de la curva mostrada en la Figura 5.2.2 son ahora más confiables que los anteriormente estimados por una técnica no estacionaria, sin embargo, son del mismo orden de magnitud. Al hacer la corrección por la evolución de hidrógeno, sólo se evaluó α y k^0 para la región II; aun cuando α es un poco menor, k^0 sí mejoró en un orden de magnitud.

La estimación de los parámetros cinéticos obtenidos por medio de las diferentes técnicas electroquímicas se concentra en la siguiente tabla (esto permite una fácil visualización de los resultados obtenidos).

Técnica		α	i_0 / A	$k^0 / cm \cdot s^{-1}$
Cronoamperometría	Región I	0.075	5.80×10^{-6}	1.17×10^{-5}
	Región II	0.170	8.21×10^{-7}	6.37×10^{-7}
Polarización catódica sustrato de Pt	Región I	0.173	1.93×10^{-6}	1.55×10^{-6}
	Región II	0.167	4.46×10^{-6}	3.78×10^{-6}
	Corrección	0.080	1.1×10^{-5}	2.11×10^{-5}
Polarización catódica sustrato de Cu	Región I	0.240	1.91×10^{-6}	8.24×10^{-7}
	Región II	0.150	9.95×10^{-6}	9.89×10^{-6}
	Corrección	0.080	1.40×10^{-5}	2.83×10^{-5}

En la literatura [16, 17, 19, 20] se han reportado posibles mecanismos para la reducción de cobre (I) en un medio de cianuro alcalino y en ellos se propone la adsorción y posterior reducción de una especie complejada de cobre-cianuro. En este trabajo se obtuvieron

evidencias justamente de la presencia de especie electroactiva adsorbida desde la realización de la técnica de cronoamperometría (Figura 4.4.2). Además, el hecho de observar un pico en las curvas de rde (Figuras 5.1.1 y 5.1.2) aun cuando se cambió el sustrato y su corroboración a través de las curvas de polarización corregidas (curva 3 en la Figura 5.2.5 y curva mostrada en la Figura 5.3.3), permiten considerar que el crecimiento de la corriente está limitado por un proceso precedente a la transferencia de carga. Este fenómeno precedente puede ser la regeneración de la especie adsorbida en la superficie del electrodo con lo que, asumiendo como especie electroactiva al complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ o bien al complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, es posible que el proceso ocurra a través del mecanismo CE:



En un amplio intervalo de potenciales la primera etapa no limita el paso de corriente, pero a potenciales muy negativos esta primera etapa llega a limitar el paso de corriente y de esta forma se desarrollan los picos antes mencionados.

El cálculo del rendimiento en corriente del proceso de depósito en este trabajo se realizó de dos maneras. En la primera se optó por preparar depósitos directamente sobre una superficie de platino limpio imponiendo un potencial constante y con agitación controlada. En la misma solución se realiza en seguida la redisolución anódica del depósito inicialmente obtenido. Con este procedimiento se estimaron rendimientos farádicos menores al 25 % que concuerdan bien con los reportados en la literatura para baños a base de cianuro (pero sin pirofosfato). Estos valores relativamente bajos son consecuencia del uso de Pt limpio, el cual es buen catalizador para el desprendimiento simultáneo de hidrógeno.

Las curvas de polarización catódica generadas usando un electrodo de platino pero con un predepósito previo de cobre permitieron recalcular el rendimiento en corriente en función del potencial aplicado. En este caso la curva de polarización “blanco” permitió estimar la corriente neta debida al depósito del cobre. Con este procedimiento se lograron estimar valores del orden de 60 % para el rendimiento farádico y estos valores mejorados son

consecuencia de que el predepósito de cobre inicial no es tan buen catalizador para producir hidrógeno como el platino.

El comportamiento observado demuestra la influencia que tiene el ion pirofosfato en el proceso y a sobrepotenciales bajos este ion regula la velocidad de depósito permitiendo la preparación de depósitos muy homogéneos, pero con baja eficiencia en corriente. Una vez que el ion pirofosfato se desorbe la evolución de hidrógeno cobra mayor importancia y afecta cada vez en mayor medida el valor de la eficiencia estimada.

Los modelos teóricos de nucleación y crecimiento reportados en la literatura no lograron describir correctamente el desarrollo del proceso de depósito de cobre debido a la gran complejidad del proceso en el medio químico utilizado.

Referencias

- [1] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger and A. K. Biswas, *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon (2002).
- [2] A. F. Lowenheim, *Electroplating*, McGraw-Hill, New York (1978).
- [3] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 4a. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., (2000).
- [4] H. Konno and M. Nagayama, *Electrochim. Acta*, **22**, 353 (1977).
- [5] H. Konno and M. Nagayama, *Electrochim. Acta*, **23**, 1001 (1978).
- [6] T. Chang, Y. Jin, L. When, C. Zhang, C. Leygraf, I. O. Wallinder and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **211**, 245 (2016).
- [7] S. Sattayasamitsathit, P. Thavarungkul, C. Thammakhet, W. Limbut, A. Numnuam, C. Buranachai and P. Kanatharana, *Electroanalysis*, **21**, 2371 (2009).
- [8] B. Huang, C. Durante, A. A. Isse and A. Gennaro, *Electrochemistry Communications*, **34**, 90 (2013).
- [9] Y. Huang, A. D. Handoko, P. Hirunsit and B. S. Yeo, *ACS Catal.*, **7**, 1749 (2017).
- [10] M. Gattrell, N. Gupta and A. Co, *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 1 (2006).
- [11] P. Mani, R. Srivastava and P. Strasser, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2770 (2008)
- [12] D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran, *J. Mater. Res.*, **18** (1), 216 (2003).
- [13] L. Y. Chen, T. Fujita, Y. Ding and M. W. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2279 (2010).
- [14] H. Lu, Y. Li and F. Wang, *Scripta Materialia*, **56**, 165 (2007).
- [15] S. Vivegnis, M. Krid, J. Delhalle, Z. Mekhalif and F. U. Renner, *J. Electroanal. Chem.*, **848**, 113310 (2019).
- [16] D. Chu and P. S. Fedkiw, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, 107 (1993).
- [17] M. Costa, *J. Rech. C.N.R.S.* **64**, 285 (1963).
- [18] R. E. Sinitski, V. Srinivasan and R. Haynes, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 47 (1980).
- [19] A. Steponavičius, B. Radžiūniene, E. Ivaškevič and B. Girdauskas, *Chemija*, **2**, 48 (1996).
- [20] R. Y. Bek, B. D. Zhukov, *Sov. Electrochem.* **12**, 1291 (1976).
- [21] J. Lu, D. B. Dreisinger and W. C. Cooper, *Hydrometallurgy*, **66**, 23 (2002).
- [22] O. F. Higuera, J. L. Tristancho and J. C. Flores, *Scientia et Technica*, **36**, 239 (2007).

- [23] G. Laufer, T. F. Schaaf and J. T. Huneke, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2973 (1980).
- [24] R. E. Benner, K. U. Von Raben, R. Dornhaus, R. K. Chang, B. L. Laube and F. O. Otter, *Surf. Sci.*, **102**, 7 (1981).
- [25] B. H. Loo, *Spectrosc. Lett.* **15** (2), 85 (1982).
- [26] M. R. Mahoney and R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **81**, 2123 (1985).
- [27] K. A. B. Lee, K. Kunimatsu, J. G. Gordon, W. G. Golden and H. Seki, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1676 (1987).
- [28] F. Kitamura, M. Takahashi, and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 181 (1986).
- [29] F. Kitamura, M. Takahashi, and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 62 (1987).
- [30] K. Ashley, F. Weinert and D. L. Feldheim, *Electrochim. Acta.*, **36**, 1863 (1991).
- [31] K. Ashley, F. Weinert, M. G. Samant, H. Seki and M. R. Philpott, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7409 (1991).
- [32] C. S. Kim and C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9784 (1993).
- [33] C. Stuhlmann, I. Villegas and M. J. Weaver, *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 319 (1994).
- [34] K. Ashley, D. L. Feldheim, D. B. Barry, M. G. Samant and M. R. Philpott, *J. Electroanal. Chem.*, **373**, 201 (1994).
- [35] F. J. Huerta, E. Morallón, J. L. Vázquez and A. Aldaz, *Surf. Sci.*, **396**, 400 (1998).
- [36] V. Reyes-Cruz, I. González and M. T. Oropeza, *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 566 (2005).
- [37] D. A. Dudek and P. S. Fedkiw, *J Electroanal. Chem*, **474**, 16 (1999).
- [38] D. A. Dudek and P. S. Fedkiw, *J Electroanal. Chem*, **474**, 31 (1999).
- [39] D. A. Dudek and P. S. Fedkiw, *Anal. Chem*, **71**, 1469 (1999).
- [40] A. Ringbom, *Formación de Complejos en Química Analítica*, Alhambra, Madrid (1973).
- [41] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [42] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [43] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [44] Y. V. Pleskov and V.Y. Filinovskii, *The Rotating Disc Electrode*, Consultants Bureau, New York (1976).

[45] J. M. Costa, *Fundamentos de Electróica: Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones*, Alhambra, España, (1981).

[46] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879-889.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00099

Matrícula: 2173002458

Estudio del proceso de depósito de cobre (I)



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de SE PRESENTARÁ A DISTANCIA POR VÍA REMOTA (VIDEOCONFERENCIA), se presentaron a las 15:00 horas del día 2 del mes de junio del año 2020, en la , los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. LAURA GALICIA LUIS
DR. HUGO SANCHEZ SORIANO
DRA. MARIA LOISA LOZANO CAMARGO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: NAYELI APARICIO GUTIERREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue reada la protesta.

NAYELI APARICIO GUTIERREZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. LAURA GALICIA LUIS

VOCA

DR. HUGO SANCHEZ SORIANO

SECRETARIA

DRA. MARIA LOISA LOZANO CAMARGO