

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**ESTUDIO DEL ELECTRODEPÓSITO DE COBRE AMONICAL
SOBRE ACERO**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Pablo de Jesús Cava Ruíz



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Luis Francisco Farrera Gamboa
Vocal	Prof. Martha Aguilar Martinez
Secretario	Prof. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
1er Suplente	Prof. Ana Isabel Carranco Perez
2do Suplente	Prof. Francisco Javier Garfias Vasquez

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 112, sótano del Edificio B, Posgrado, Facultad de Química.

Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

Pablo de Jesús Cava Ruíz

A mí por acabar una aventura que empezó en el kinder Juan Bosco, cerrando un capítulo pero abriendo muchos más.

A mis papás Carlos y María Teresa porque por ellos estoy aquí.

A mi hermano Carlos por su preocupación.

A mis tíos Samuel y Rosa María por su cariño.

A mis primos Rosario y Patrick, Samuel y Cecilia, Claudia y Verónica por estar siempre conmigo.

A mis sobrinos Samuel, Juan Pablo, Ana Cecilia y María Teresa, porque son los primeros de la siguiente generación.

A mis amigos Einar, Ragnar, Oso, Cheche, More, Felipe, Karina, Luz, Verónica, Carlos, Angélica, Roberto, Max, Don Quique, Paty, Amelia y todos los demás por alentarme y presionarme para terminar esta tesis.

A la Dra. Aurora por su tiempo.

A María Luisa por su apoyo en el laboratorio.

A la Facultad de Química por darme la oportunidad de ser su alumno.

A todos, gracias.

Introducción

1 Antecedentes

1.1	Generalidades	pág. 3
1.2	Electrodos	pág. 4
1.3	Electrodo de Disco Rotatorio	pág. 5
1.4	Voltamperometría Cíclica	pág. 11
1.5	Cronoamperometría	pág. 12
1.6	Electrodeposición de Metales	pág. 13
1.7	Depósitos de Cobre	pág. 16
1.8	Depósitos sobre Acero	pág. 17

Objetivo	pág. 19
----------	---------

2 Estudio Voltamperométrico

2.1	Detalles Experimentales	pág. 20
2.2	Descripción General	pág. 22
2.3	Potencial de Reposo contra Tiempo	pág. 25
2.4	Potencial de Media Onda	pág. 25
2.5	Coefficientes de Difusión	pág. 28
2.6	Voltamperogramas Obtenidos	pág. 29
2.6.1	Cloruros	pág. 29
2.6.2	Nitratos	pág. 32
2.6.3	Mezcla	pág. 36
2.7	Potencial de Inversión, E_{λ} vs Potencial de Cruce, E_c	pág. 40
2.8	Voltamperogramas con Rotación	pág. 44
2.8.1	Cloruros	pág. 44
2.8.2	Nitratos	pág. 45
2.8.3	Mezcla	pág. 47
2.9	Conclusiones	pág. 49

3	Estudio Cronoamperométrico	
3.1	Detalles Experimentales	pág. 51
3.2	Descripción General	pág. 52
3.3	Cronoamperogramas en la zona de cruce	pág. 58
3.4	Conclusiones	pág. 60
4	Microscopía Electrónica	
4.1	Descripción General	pág. 61
4.2	Resultados del Laboratorio	pág. 61
4.3	Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	pág. 64
4.3.1	Cloruros	pág. 64
4.3.2	Nitratos	pág. 67
4.3.3	Mezcla	pág. 70
4.4	Conclusiones	pág. 73
	Conclusiones	pág. 74
	Referencias	pág. 77

INTRODUCCIÓN

El CO_2 es un contaminante abundante en el medio ambiente producido por diferentes causas, respiración humana, gases de salida de los automóviles, gases de salida de industrias, etc. Uno de los métodos propuestos para eliminar el CO_2 es a través de su reducción electroquímica a metano o etanol.

El cobre es un material con gran electro actividad para reducir al CO_2 . Se ha probado que las características morfológicas superficiales del cobre metálico son trascendentes para la reducción efectiva del CO_2 . En este estudio se propone realizar un depósito de cobre sobre acero para conocer las propiedades de dicho depósito. Se usó el acero ya que es una materia prima barata y fácil de conseguir. Se busca conocer las propiedades y características del depósito de cobre mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Para conocer la morfología del depósito se mandaron pruebas al Laboratorio de Microscopía Electrónica. Con estos resultados se pretende conocer si el depósito de cobre sobre acero es un sustrato adecuado para catalizar la reducción de CO_2 .

Esta investigación presenta los resultados de los experimentos realizados del depósito de cobre sobre un electrodo de disco rotatorio de acero, como electrodo de trabajo, en tres diferentes disoluciones amoniacales, una con cloruro de sodio, otra con nitrato de sodio y la última con una mezcla de ambas. El medio alcalino amoniacal permite estudiar la reducción de cobre pasando por sus diferentes estados de oxidación hasta llegar a cobre metálico, ya que estabiliza los complejos amoniacales de cobre. Los diferentes electrolitos utilizados han mostrado en otros trabajos un efecto en la cristalinidad del depósito.

Se propone que el depósito de cobre sobre acero funciona mejor que una barra de cobre, porque ésta última, es un sistema policristalino. Cuando se realiza el electro depósito hay una mayor uniformidad en el sistema cristalino. Se ha visto, en estudios con monocristales, que la

adsorción de CO_2 es preferencial a ciertas caras cristalinas. Sin embargo es mucho más barato producir electro depósitos de cobre que monocristales.

El presente trabajo contiene en el primer capítulo, los antecedentes generales como son: las celdas típicas electroquímicas, el principio del electrodo de disco rotatorio, una explicación de los experimentos usados, la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, y cómo se lleva a cabo la electrodeposición de un metal sobre otro.

En el capítulo segundo se presentan los resultados de la voltamperometría cíclica y se discuten los mismos. Se observó que para los tres sistemas el comportamiento es muy similar, presentan dos picos anódicos, en la zona de oxidación. En la zona de reducción sólo los cloruros y la mezcla presentan dos picos catódicos y con los nitratos sólo hay un pico catódico porque hay un fenómeno de reoxidación de cobre.

En el capítulo tercero, se presentan los experimentos de cronoamperometría, tanto rotando el electrodo como en reposo. Con el electrodo en reposo, los resultados son los cronoamperogramas típicos donde se ve el comportamiento difusional. Pero con el electrodo girando no se presenta este fenómeno, más bien se mantiene la misma concentración de la especie electroactiva en la interfase. Con estos experimentos se espera encontrar información que indique el tipo de mecanismo de electrocristalización de cobre sobre acero, lo cual se mostrará en un trabajo posterior.

En el capítulo cuarto se presentan las imágenes encontradas por microscopía electrónica. En ellas se observa que la forma de agruparse de los tres sistemas es diferente, y a partir de estas evidencias se propone que el mejor sistema para realizar el depósito es con la mezcla de cloruros y nitratos.

Finalmente se presentan las conclusiones y las referencias.

1 ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES

Electroquímica es la ciencia que estudia la transformación de la energía eléctrica en energía química y viceversa.

Las reacciones electroquímicas son reacciones que suceden en la interfase entre un conductor electrónico y un conductor iónico. Este último proviene de una disolución electrolítica (generalmente acuosa) que, en presencia de un campo eléctrico, produce una corriente iónica. Cuando se ha establecido la corriente iónica y la eléctrica en la celda electroquímica, se llevan a cabo fenómenos en las interfases de cada electrodo que permiten el intercambio de electrones y producen reacciones de oxido-reducción.

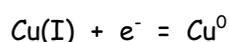
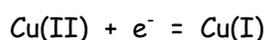
Se le llama celda electroquímica al dispositivo que está constituido de electrodos que se encuentran sumergidos en la disolución electrolítica. En una celda mínimo debe haber 2 electrodos el ánodo y el cátodo. Existen dos tipos de celdas: las celdas galvánicas y las celdas electrolíticas.

Las celdas galvánicas o pilas, transforman la energía química en energía eléctrica. La transformación es mediante una reducción de los cationes en el cátodo y al mismo tiempo una oxidación de los aniones en el ánodo. La reacción es posible porque los electrodos son conductores eléctricos, como el zinc y el cobre. Cuando el circuito eléctrico se cierra los reactivos producen espontáneamente energía eléctrica, ya que los electrones comienzan a fluir externamente, de un electrodo a otro, dada la diferencia de energía potencial establecida entre ellos, y en la interfase con la disolución se efectúa la reacción de oxido-reducción.

Para fines de este trabajo, se utilizó una celda electrolítica, ya que estas transforman la energía eléctrica en energía química. En estas celdas se induce una corriente eléctrica, por

medio de una fuente de poder, a los electrodos. Éstos inician la transferencia de electrones a los iones (reacción de oxido-reducción), y provocan la corriente iónica en la disolución. Los iones se dirigen, dependiendo de su carga, positiva o negativa, hacia el electrodo con carga opuesta a él para intercambiar los electrones.

El intercambio de electrones provoca una reacción química, que para fines de este estudio nos interesa lo sucedido en el cátodo con los complejos de cobre, según las reacciones:



1.2 ELECTRODOS

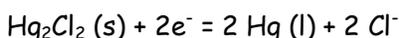
En este estudio se utilizó un electrodo de disco rotatorio de acero como electrodo de trabajo o cátodo, sobre el cual se depositó el cobre; como electrodo auxiliar o ánodo se usó una barra de grafito y como electrodo de referencia se usó el electrodo saturado de calomel, ESC.

El uso de electrodos en electroquímica es muy importante, ya que por medio de éstos se llevan a cabo las reacciones. El electrodo de trabajo, en este estudio el cátodo, recibe la corriente que viene del ánodo, impulsada por una fuente de poder, y la transfiere a la disolución electrolítica. Los cationes, de carga positiva, migran hacia el cátodo para recibir los electrones, y los aniones, de carga negativa, lo hacen hacia el ánodo, para entregar sus electrones. El ánodo cierra el circuito mandando el flujo de electrones a la fuente de poder. Conectado en forma galvánica al electrodo de trabajo, se encuentra un electrodo de referencia, el ESC.

Los electrodos de referencia sirven para medir los potenciales o voltajes de otros electrodos, ya que su valor de potencial es constante y fácilmente medible, sin perder sus propiedades. Se elige arbitrariamente el electrodo de hidrógeno, como electrodo de referencia, con el valor de

0 V. Está constituido por una pieza de platino rodeada por gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera y sumergido en una solución de sus iones cuya actividad es la unidad. Pero a causa de las dificultades experimentales en la preparación no se usa.

El electrodo de Calomel se usa para reemplazar al electrodo normal de hidrógeno, donde al voltaje leído se le resta el valor de 0.2458 V, que es el valor del electrodo saturado de Calomel para 25° C según la reacción:



Está constituido por un contenedor de vidrio con una rama para facilitar el contacto eléctrico y otra para sumergirla en la disolución. El fondo del contenedor se encuentra sellado, con un alambre de platino sobre el cual se coloca una capa de mercurio puro, una pasta de mercurio y calomel y finalmente una solución saturada de cloruro de potasio con calomel.

1.3 ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

En este trabajo se usó un electrodo de disco rotatorio de acero. A continuación se explica el fenómeno de transporte realizado en el experimento.

Cuando se lleva a cabo una reacción electroquímica, los electrodos están sumergidos en la disolución, la diferencia de potencial produce el paso de la corriente. Este flujo de carga idealmente debe ser ordenada, esto es, cuando un catión se acerca al cátodo se debe acercar un anión al ánodo, para producir la corriente iónica. Esto sucede en la interfase de los electrodos, es decir, en una delgada capa entre la pared del electrodo y la disolución, se le conoce como la teoría de capa límite.

Pero normalmente una reacción electroquímica es rápida, debido a esto, los iones no llegan al electrodo a una velocidad suficiente para que su actividad en la interfase sea igual a su

actividad en el seno de la disolución; por lo tanto la reacción electroquímica se ve afectada por el transporte del ión electroactivo. [1]

Los valores de las actividades junto al electrodo varían con el paso de corriente y dependen del modo como tiene lugar el transporte de los iones. [1]

Al modificar una de las condiciones de equilibrio del sistema, por ejemplo, variación en el potencial químico, potencial eléctrico o temperatura tiene como consecuencia tres modos diferentes de transporte de masa.

Cuando la temperatura, la presión o la densidad no es la misma en todos los puntos de la disolución o existe alguna fuerza mecánica, da como resulta un movimiento del líquido que se denomina convección.

Sí hay una diferencia de potencial eléctrico entre puntos distintos de la disolución y hay especies iónicas, se produce el transporte por migración de los iones en dirección del campo eléctrico.

Sí la concentración no es la misma en toda la disolución, se origina el transporte de masa por difusión.

Se profundizará más en la convección, ya que el electrodo de trabajo es un electrodo de disco rotatorio de acero, que cuando gira produce el transporte por convección. Aunque predomina la convección también existen la migración y la difusión, pero en mucho menor grado.

El electrodo consiste de un disco metálico con una cara expuesta a la disolución, que al girar pone en movimiento el líquido y fluye hacia la superficie del disco.

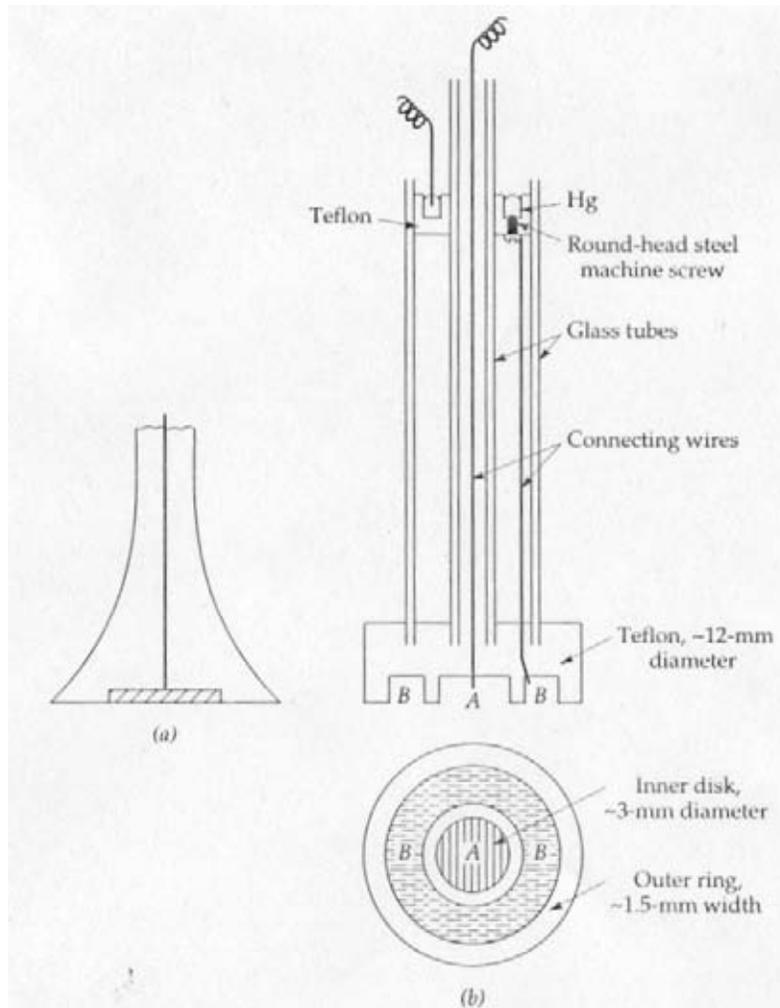


Figura 1.1 Esquema de los componentes internos de un electrodo de disco rotatorio. [2]

Según la Figura 1.2, se representa al electrodo de disco rotatorio, EDR, como un disco en el plano $x-z$, que gira alrededor del eje y con una velocidad angular ω , donde el sistema viene representado en función de las coordenadas r , φ e y . La convección se expresa por las velocidades del movimiento de la disolución, donde, v_r es radial desde el centro del disco hacia fuera; v_φ es alrededor del eje y v_y es perpendicular al disco y están dadas por:

$$v_r = r\omega R \left(\frac{y}{(\nu/\omega)^{1/2}} \right)$$

$$v_\phi = r\omega\Phi \left(\frac{y}{(\nu/\omega)^{1/2}} \right)$$

$$v_y = (\omega\nu)^{1/2} Y \left(\frac{y}{(\nu/\omega)^{1/2}} \right)$$

donde R , Φ e Y son función del parámetro adimensional, $[y / (\nu/\omega)^{1/2}]$; siendo $[(\nu/\omega)^{1/2}]$ el espesor de la capa hidrodinámica y ν es la viscosidad cinemática del líquido. [1]

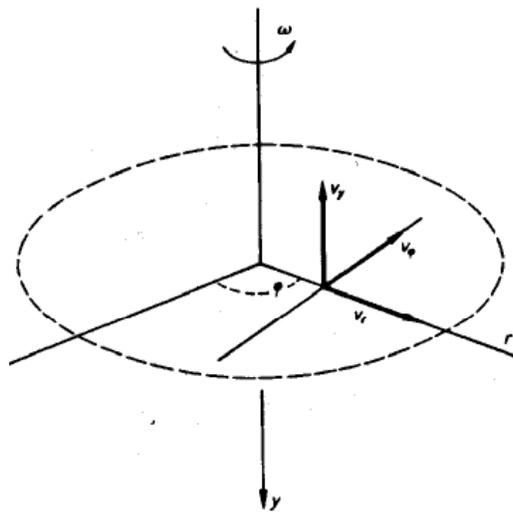


Figura 1.2 Esquema de las coordenadas y los componentes de la velocidad en un electrodo de disco rotatorio. [1]

Las funciones, radial y axial, son cero en la superficie del electrodo, según la Figura 1.3, mientras que la función tangencial presenta su valor máximo en esta zona y disminuye al aumentar la distancia al electrodo, provocando un flujo radial en aumento. [1]

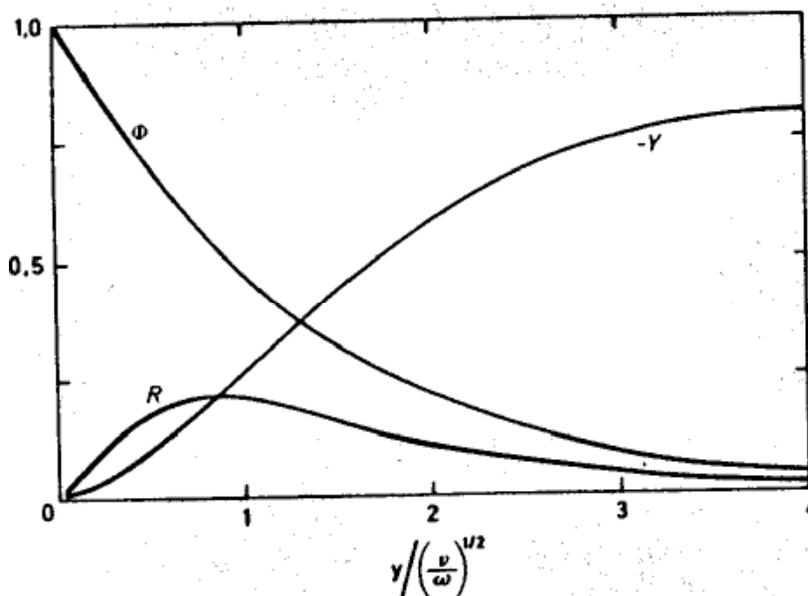


Figura 1.3 Curvas de la variación con la distancia al electrodo de las funciones axial, radial y tangencial para un electrodo de disco rotatorio. [1]

Al girar el electrodo, la fuerza centrífuga aleja la disolución de la superficie del electrodo. Por otro lado, este movimiento provoca que dicho flujo de solución electrolítica sea vertical hacia el electrodo, compactando la capa de difusión, según la Figura 1.4. Cuando hay una distancia suficientemente grande, las funciones radial y tangencial tienen valores muy bajos y la función axial que aumenta con la distancia, toma un valor límite, originando un flujo axial constante hacia el electrodo, esto es, que el electrodo actúa atrayendo hacia sí la disolución.

Por lo tanto, el electrodo depende de la velocidad axial, que trae disolución nueva a la superficie del electrodo, la cual es función de la coordenada y e independiente de la coordenada r ; la velocidad axial es constante en cualquier plano paralelo al electrodo.

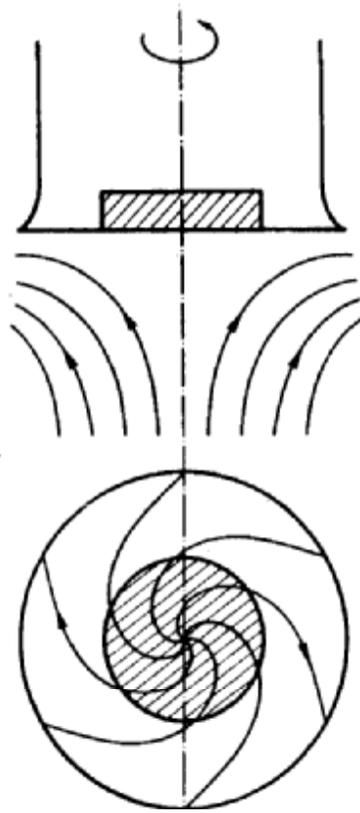


Figura 1.4 Esquema de los movimientos del líquido en las cercanías de un electrodo de disco rotatorio. [1]

Por variación de la concentración con la distancia al electrodo se ve que al disminuir la velocidad de rotación aumenta el espesor de la capa de difusión. En la zona próxima al electrodo, a distancias menores que el espesor de la capa de difusión, existe un gradiente de concentración, que origina el transporte de las especies por difusión. Pero a distancias superiores, en puntos suficientemente alejados del electrodo, la concentración es uniforme, ya que el líquido se mueve lo necesario para que la disolución esté bien agitada. [1] En el presente estudio, se pretende controlar el espesor de la capa de difusión mediante esta técnica.

1.4 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

El comportamiento electroquímico de un sistema puede ser obtenido siguiendo una serie de puntos en las curvas de corriente contra tiempo. Pero en muchas ocasiones no es fácil de reconocer la presencia de diferentes especies.

Comúnmente el barrido de potencial varía linealmente con el tiempo desde 0.04 V/s hasta 1000 V/s. La voltamperometría es el resultado de reportar la corriente en función del potencial para obtener curvas de potencial contra tiempo. [3]

El potencial aplicado al electrodo de trabajo comienza desde un valor inicial, E_r , o potencial de reposo, hasta un potencial predeterminado, E_{λ_1} , ajustado en el potenciostato. Después el potencial pasa por E_r y sigue a otro potencial predeterminado, E_{λ_2} ; de aquí regresa a E_r .

Esta técnica se conoce como voltamperometría cíclica, en donde el barrido va desde la reducción hasta la oxidación, o viceversa, de una especie en estudio.

Al gráfico de la corriente en función del potencial aplicado, se le conoce como voltamperograma. La corriente depende de dos pasos de todo el proceso; el movimiento del material electroactivo a la superficie del electrodo y la reacción de la transferencia del electrón. [4]

Sin embargo, la electrólisis del reactivo agota su concentración cerca de la superficie del electrodo, donde la difusión es el principal movimiento. Pero este modo lento, de transporte de masa no puede mantener un estado estacionario de concentración en la zona cercana al electrodo, creciendo el agotamiento. [4]

El promedio de la distancia que las moléculas deben viajar para llegar a la superficie incrementa, consecuentemente, el transporte de masa decae. Si el gradiente de la concentración sigue decayendo, la corriente también lo hace.

Una ventaja de la voltamperometría cíclica es el hecho de que una concentración significativa del producto, la forma reducida, ha sido generada cerca del electrodo y cuando el barrido cambia de dirección, la forma reducida es oxidada, volviendo al material original. La corriente regresa al potencial de reposo. La transferencia del electrón para el proceso reversible, la oxidación, es controlada similarmente aplicando otro potencial. [4]

Normalmente se reporta el promedio de los potenciales de los picos de adelanto y regreso como el potencial termodinámico para la pareja redox o potencial de media onda, $E_{1/2}$, (ver la Sección 2.3). Esto es una aproximación que es muy cercana si la transferencia del electrón es reversible y los coeficientes de difusión, tanto de la forma reducida como de la forma oxidada, son iguales. [4]

La altura del pico de la corriente se usa para determinar la concentración del reactivo en la disolución. Se usa la voltamperometría para el análisis de las reacciones químicas homogéneas donde hay un proceso de transferencia de electrón, entre la pareja redox, basado en la altura de los picos anódicos y catódicos.

1.5 CRONOAMPEROMETRÍA

Al aplicar un pulso de potencial al electrodo registrando la corriente resultante contra el tiempo se conoce como cronoamperometría.

El potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece constante y la corriente medida disminuye, a un tiempo dado, de acuerdo con la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo. [1]

Cuando la reacción de transferencia de carga está acoplada a una reacción química puede afectar a la cinética global, por lo que las ecuaciones correspondientes deben incluir la velocidad de la reacción química. [1]

La cronoamperometría se usa para evaluar los coeficientes de difusión, los parámetros de adsorción y los rangos de la pareja de la reacción química involucrada. El coeficiente de difusión de la especie electroactiva es directamente proporcional a la pendiente de la curva. La cronoamperometría simplifica el análisis de datos, en un proceso de transferencia de electrones, cuando es controlado por la difusión de la especie electroactiva.

Dentro del rango de 100 a 300 μ s, para el sistema estudiado, que es la reducción de Cu(II) a Cu(I) y de Cu(I) a Cu(0), la mayor parte de la corriente se usa para depositar el metal sobre el electrodo mediante un proceso de difusión. Después la corriente responde a un proceso de convección desde 1 ms hasta el tiempo que se programe en el potencióstato.

1.6 ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES

Dado que en este trabajo se pretende estudiar el proceso de electrocristalización de cobre sobre acero, los antecedentes más importantes del depósito de cobre sobre metales resulta relevante.

El electrodepósito es uno de los procesos más usados en electroquímica, tiene aplicaciones como la obtención de recubrimientos para la protección o decoración de materiales, la producción o reproducción de artículos, la recuperación de metales.

Aunque es muy usada la interpretación de los fenómenos de cristalización que conducen al crecimiento y compactación del depósito, presenta ciertas dificultades. Aunado a esto, los efectos de los aditivos influyen sobre las características y propiedades del depósito. [1]

En otro estudio se ha demostrado que el efecto del electrolito tiene influencia en la naturaleza del depósito. [5]

El proceso de electrodeposición de los metales consiste en la descarga de un ión metálico solvatado, presente en el seno de la disolución y su incorporación al electrodo en forma de átomo metálico.

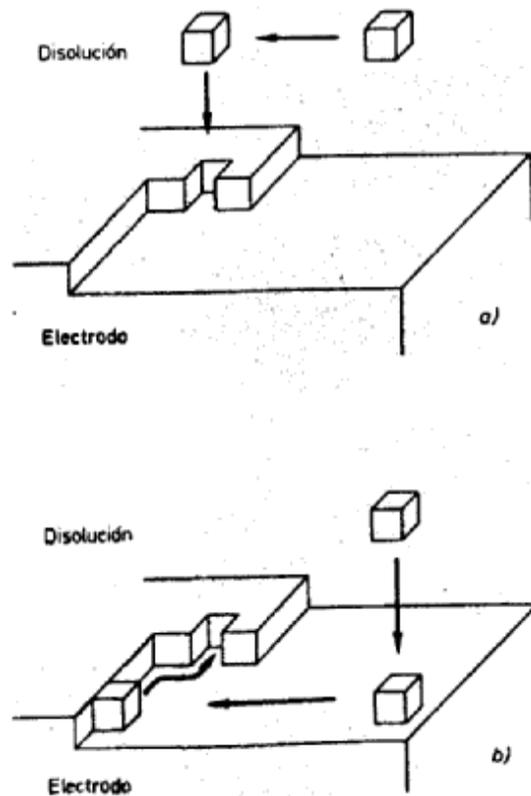


Figura 1.5 Esquema de las etapas de la electrodeposición. a) Representa la descarga del ión en la posición de incorporación a la red. b) Representa la descarga seguida de difusión superficial a la posición de incorporación. [1]

La cinética de la electrodeposición en los electrodos sólidos es complicada, ya que los átomos metálicos originados deben incorporarse a la superficie sólida, formando una red ordenada y estable. Además de los efectos resultantes de la estructura de los iones en la disolución y de

su estado alcanzado en la doble capa electroquímica, hay que considerar una serie de factores estructurales de la superficie del electrodo, geometría y posibles heterogeneidades. [1]

El proceso tiene varias etapas: el transporte del ión solvatado, desde el seno de la disolución a la zona del electrodo; la reacción electroquímica de reducción con desolvatación parcial; y el desplazamiento del ión hacia la red. El ión puede trasladarse en la interfase alcanzando la posición de crecimiento previamente a la descarga o llegar a la superficie del electrodo para descargarse y luego pasar a la red, según la Figura 1.6. El camino que siga el ión afectará a la energía de la reacción y a la energía reticular formada.

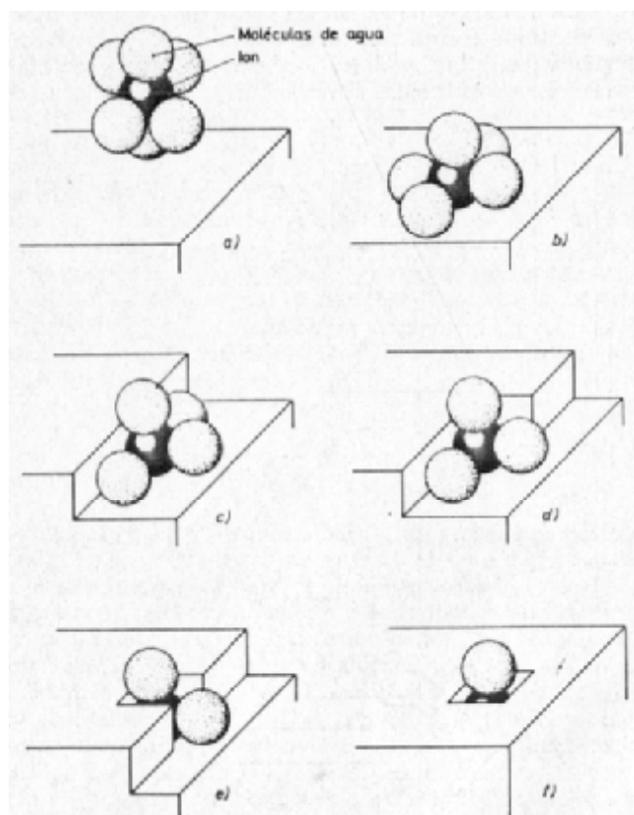


Figura 1.6 Esquema de las posiciones de iones hidratados situados en distintos lugares en la superficie del metal antes de la deposición. [1]

Hay una competencia entre la transferencia de carga y la difusión en la superficie, sí el transporte de masa es lento. Pero sí el proceso tiene una densidad de corriente constante el potencial se expresa como la suma de la transferencia de carga y la difusión superficial.

Con el tiempo los átomos metálicos incorporados a la superficie originan la expansión bidimensional de la red.

Los átomos situados en la superficie del electrodo, pueden adsorberse o formar parte de la estructura cristalina de la red. Para incorporarse a la red tiene que estar en una posición activa, para que haya interacciones con otras especies existentes en la red y continuar la red.

Una vez que se ha formado sobre el electrodo una capa delgada, comienza a aumentar el espesor del depósito, que depende de las especies que se incorporan a la red y el transporte de masa. La corriente afecta a la uniformidad del depósito formado.

Con el tiempo el proceso de crecimiento de la red se va alejando de las condiciones iniciales, apareciendo interacciones que dificultan el crecimiento. Primero la competencia de los átomos para depositarse en un volumen reducido, y luego la inclusión de centros potenciales por átomos ya depositados.

1.7 DEPÓSITOS DE COBRE

El cobre se usa extensamente como recubrimiento tanto en metales como en plásticos, en acero, en la preparación de electrotipos y decoración. Hay un gran número de tipo de soluciones del chapeado de cobre, con cianuros, pirofosfatos, ácido sulfúrico y ácido fluobórico. [6]

Los baños con cianuro de cobre se usan antes de aplicar otros depósitos donde el recubrimiento se produce por inmersión. Las soluciones, que además de cianuro, contienen

sodio y potasio tienen una alta eficiencia en el recubrimiento, pero para lograrlo se necesita un abrillantador específico a cierta concentración y condiciones de operación. Cuando hay una alta concentración de cianuros se forman complejos de cobre. [6]

Los depósitos de Cu a partir de soluciones cianuradas son altamente contaminantes, de tal manera que en este trabajo se ocupará una disolución amoniacal. En esta situación también se forman complejos de cobre que permiten la estabilización del ión Cu(II), y sobre todo, del ión Cu(I). [5]

De esta manera se podrá hacer el estudio del depósito de cobre por etapas y se tendrá la información preliminar para establecer el mecanismo de electrocristalización en investigaciones posteriores.

La morfología y las características energéticas de las superficies electródicas de cobre son importantes pues intervienen en los resultados de la reducción de CO_2 y su selectividad. Los sustratos monocristalinos de cobre permiten hacer selectiva la reducción de CO_2 , sin embargo estos son muy costosos. En el estudio de electrocristalización de cobre sobre carbón vítreo se observa un mecanismo 3D por difusión, los cloruros se adsorben sobre la superficie electródica de tal manera que bloquean los posibles sitios de depósito, esta situación crea superficies con crecimiento de depósitos granulares separados entre sí. En medio de cloruros y nitratos, la introducción de los nitratos compite con la adsorción de los cloruros y produce superficies con depósitos granulares menos separados entre sí, comparándolas con las superficies producidas en presencia de cloruros simples. El mecanismo de electrocristalización 3D limitado por difusión se ve modificado por la aparición de la reacción simultánea de reducción de nitratos. La redisolución de cobre en baño de nitratos hace que los depósitos sean dispersos. Este trabajo propone que la presencia de cloruros en el baño del electro depósito favorece las fases Cu(100), mientras que el nitrato podría preferenciar el crecimiento de fases Cu(111). [5]

1.8 DEPÓSITOS SOBRE ACERO

La oxidación en horno del acero inoxidable a temperaturas de 200° a 600° C produce diferentes superficies delgadas de óxido en las cuales hay un mayor efecto de la nucleación del cobre. Los efectos de la oxidación del acero inoxidable, como cátodos, en la nucleación del cobre puede ser dividida en dos categorías, separadas por una transición de temperatura de 400° C aproximadamente. Arriba de la transición de temperatura, el óxido actúa bloqueando la capa provocando que la nucleación del cobre sea progresiva, dando una superficie en un potencial de -600 mV. Debajo de la transición de temperatura la nucleación requiere una sobre carga y se obtiene una alta densidad de corriente, dando una fina capa de cristales para un potencial de -600 mV. [9]

Las curvas potenciodinámicas del electrodo de acero blando 1024 en una solución acuosa de pH 8.9 conteniendo bicarbonato de sodio disuelto, proyecta un pico de oxidación en la región de bajo potencial, haciendo el barrido en la dirección anódica. La difusión de las especies iónicas dentro de la solución, en las cercanías de la superficie del electrodo, limita la electro disolución en el pico de oxidación. [10]

Las curvas potenciodinámicas del electrodo de acero blando 1024 en soluciones a diferentes pHs conteniendo difosfato de sodio, proyecta un pico de oxidación a bajos potenciales seguido por una región pasiva. El comportamiento potenciodinámico del acero blando es más dependiente de la temperatura en soluciones de fosfato que en soluciones de bicarbonato. También el comportamiento en las soluciones de fosfato depende de la composición de la solución y los efectos se observan en la región activa de la solución y en la reducción de la capa pasiva. [11]

El incremento de la corriente anódica en los potenciales transpasivos arriba de 0.9 V y la corriente anódica máxima observada cerca de 1.1 V es característica del acero inoxidable, el acero blando y el hierro en soluciones de bicarbonato. [12]

OBJETIVO

Conocer las características y propiedades del depósito de cobre amoniacal $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ sobre acero mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Se estudiarán tres medios electrolíticos: cloruro de sodio, NaCl , nitrato de sodio, NaNO_3 y la mezcla de ambos, todos con una concentración 1M. Se espera un depósito fino, generado potencioestáticamente. Esto es, una preferencia en la cristalinidad y una superficie más dispersa con mejores propiedades catalíticas para la reducción de CO_2 .

Se pretende, para estudios posteriores, tener más información del depósito de cobre en medio alcalino, que en presencia de los aniones convenientes produzca orientaciones cristalográficas preferentes debidas a la nucleación y al crecimiento particular de cada sistema.

2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

2.1 DETALLES EXPERIMENTALES

Los estudios electroquímicos se hicieron en una celda típica de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó el Hg / Hg₂Cl₂ / (1M) KCl. El electrodo utilizado tiene un potencial experimental de 0.2458 V vs. NHE. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de trabajo, un electrodo de disco rotatorio de acero mostrando una cara plana circular con un área de 0.1018 cm². La superficie expuesta se pulió, primero con lija de agua, luego a espejo con polvo de alúmina de 5 μm y se limpió en un baño de ultrasonido con agua desionizada por 10 min.

A partir de 5x10⁻²M de Cu(NH₃)₄²⁺ y 1M de NH₃ se trabajaron tres diferentes medios:

- a) 1M de NaCl,
- b) 1M de NaNO₃,
- c) 1M de NaCl y 1M de NaNO₃.

El pH fue de 10.3 para las tres soluciones. Cada solución se preparó a partir de reactivos grado analítico usando agua destilada. Todos los experimentos se realizaron con un purgado inicial de oxígeno mediante una corriente de N₂, manteniendo el burbujeo durante el experimento.

Se utilizaron las técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría a temperatura ambiente. Con la voltamperometría se realizó un estudio clásico para determinar las características de las reacciones de óxido-reducción de Cu(II), en medio amoniacal y en cada uno de los electrolitos utilizados, sobre acero. Mientras que los experimentos de cronoamperometría dieron información para proponer los mecanismos de electrocristalización y el crecimiento de la capa de Cu sobre acero.

La presencia de cloruros en la electro reducción de CO_2 , ha mostrado una profunda influencia en las propiedades estructurales y electroquímicas de los electrodos. Los nitratos modifican el tamaño de grano en el electrodeposición de cobre. El electrolito junto con el CO_2 forma una disolución amortiguadora de pH alcalino. Al preparar un depósito de cobre en medio alcalino y en presencia de cloruros y/o nitratos, se espera que las superficies electródicas presenten características adecuadas para la reducción de CO_2 . [5]

Las constantes de estabilidad de los complejos de cobre con amoníaco permiten que éste sea usado como agente complejante y determina la esfera de coordinación de las especies de cobre soluble en el sistema electrolítico. [5] En las Figuras 2.1 y 2.2 los diagramas de estabilidad para el cobre.

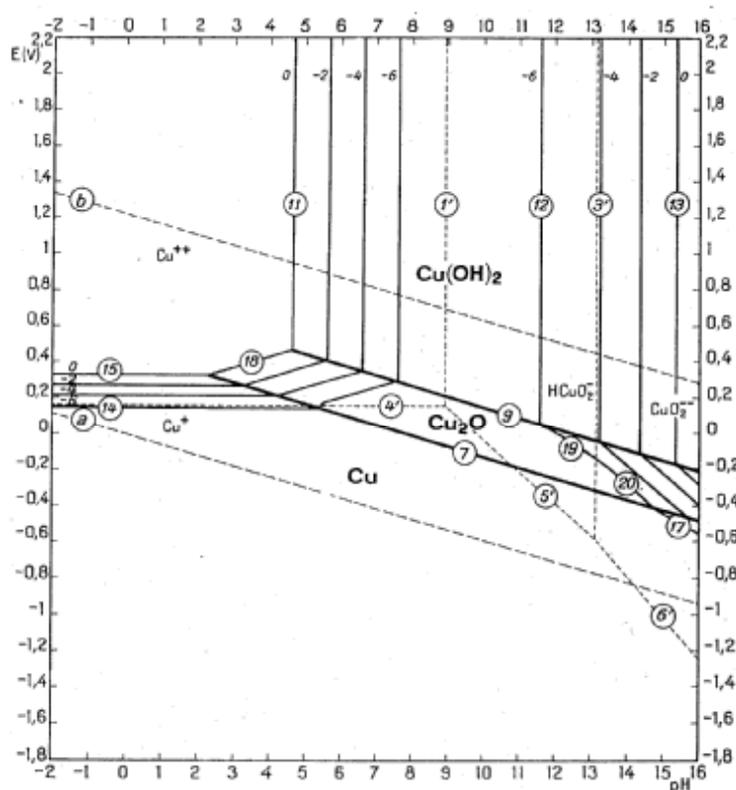


Figura 2.1 Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema cobre-agua a 25° C. [6]

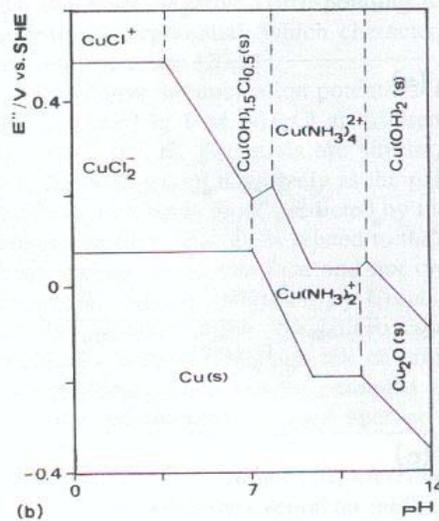


Figura 2.2 Diagramas tipo Pourbaix de potencial-pH para el sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)/Cl⁻/NH₃ calculado para [Cu(II)] = [Cu(I)] = 0.04M y con condiciones amortiguadoras de pNH₃ = 0 y pCl⁻ = 0 (1M NH₄Cl) para 25° C. [5]

2.2 DESCRIPCIÓN GENERAL

Se presenta una descripción general de los resultados obtenidos por el estudio voltamperométrico. Se realizaron experimentos sobre los tres sistemas a investigar para la reducción de cobre en acero a pH 10.3, cada sistema contiene $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M de NH₃, con tres diferentes electrolitos, a) 1M NaCl, b) 1M NaNO₃, 1M NaCl y c) 1M NaNO₃. En estudios previos se ha visto que los nitratos tienen una reacción catalítica con el cobre produciendo depósitos más dispersos sobre sustratos de carbón vítreo. [5] Por otro lado los cloruros normalmente se adsorben sobre el sustrato bloqueando sitios de reacción. [5]

Se realizaron pruebas en tres velocidades de barrido, 5, 20 y 100 mV/s, para cada sistema y se seleccionó la velocidad de 20 mV/s ya que los voltamperogramas se leían mejor a esta

velocidad. En cada experimento se hizo un purgado inicial de oxígeno mediante una corriente de N_2 y se mantuvo el burbujeo durante todo el experimento.

En la Figura 2.1 se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para la reducción de $Cu(NH_3)_4^{2+}$. En los tres sistemas se observa en la zona de reducción, dos procesos catódicos, Ic y IIc.

El primer proceso, Ic, corresponde a la reducción de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ a $Cu(NH_3)_2^+$. De forma cualitativa, hay un comportamiento similar en los tres sistemas ya que se presenta esta reducción entre -400 y -600 mV vs ESC.

En el segundo proceso IIc, en la Figura 2.1 la línea de la mezcla, (gris claro) y de los cloruros, (negro) se presenta la segunda reducción, de $Cu(NH_3)_2^+$ a $Cu(0)$, entre -600 y -700 mV vs ESC. En la línea de los nitratos, (gris) hay un caso especial, la reducción de $Cu(NH_3)_2^+$ a $Cu(0)$, compite con una reacción de tipo catalítica, donde el Cu^+ , al mismo tiempo, se oxida a Cu^{2+} y se vuelve a reducir a $Cu(0)$, por esto no se ve ningún pico dentro de este potencial. [5]

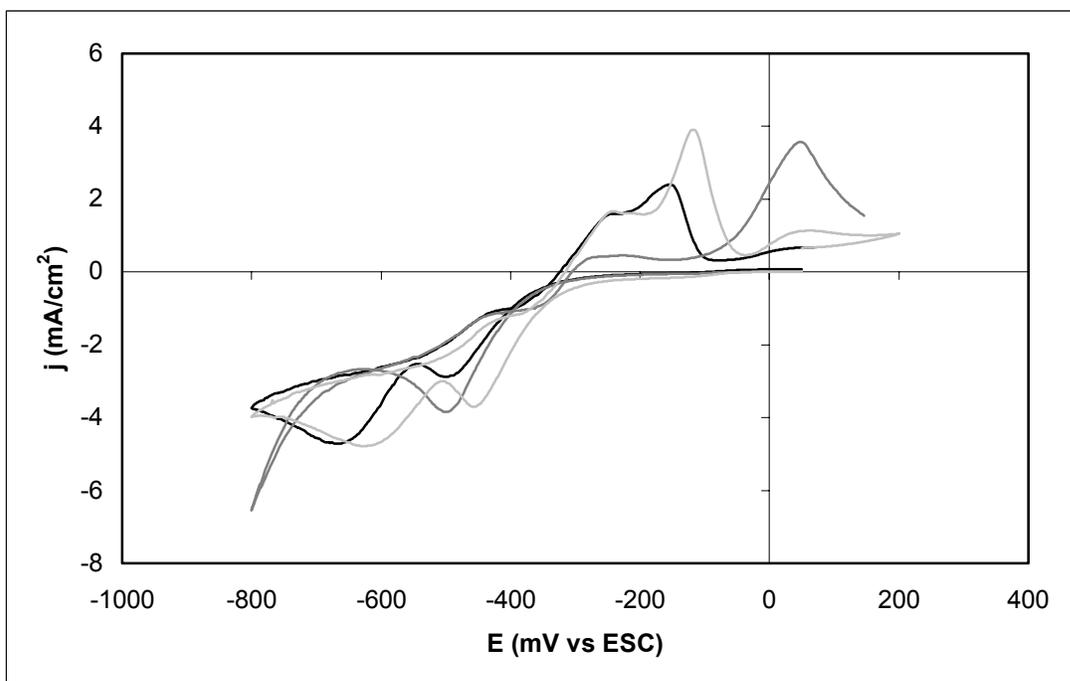


Figura 2.3 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos sobre electrodo de acero a pH 10.3, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, con disoluciones que contienen 5×10^{-2} de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NaCl (negro); 1M NaNO_3 (gris) y 1M NaCl y 1M NaNO_3 (gris claro).

En la parte anódica, de la Figura 2.1, se observa el proceso de oxidación del cobre, donde se producen hidróxidos, óxidos y/o cloruros que pueden estar adsorbidos o en forma de especies solubles. Para cada sistema se presenta un primer pico, Ia, que inicia casi en el mismo potencial pero a diferente corriente, este pico corresponde al proceso de oxidación de $\text{Cu}(0)$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, entre -200 y -300 mV vs ESC. El segundo proceso anódico, IIa, se presenta entre -150 y 50 mV vs ESC. Los picos de la línea de los cloruros (negro), y de la mezcla (gris claro) están dentro del mismo intervalo, pero la línea de los nitratos (gris), está más desfasado. Estos segundos picos corresponden a la oxidación de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

2.3 POTENCIAL DE REPOSO CONTRA TIEMPO

Se realizó un experimento para conocer si hay corrosión en el electrodo de acero. En intervalos de 2.5 minutos, durante 60 minutos se midió el potencial de reposo en un multímetro sin correr ningún experimento, conectando el electrodo de trabajo con el electrodo de referencia.

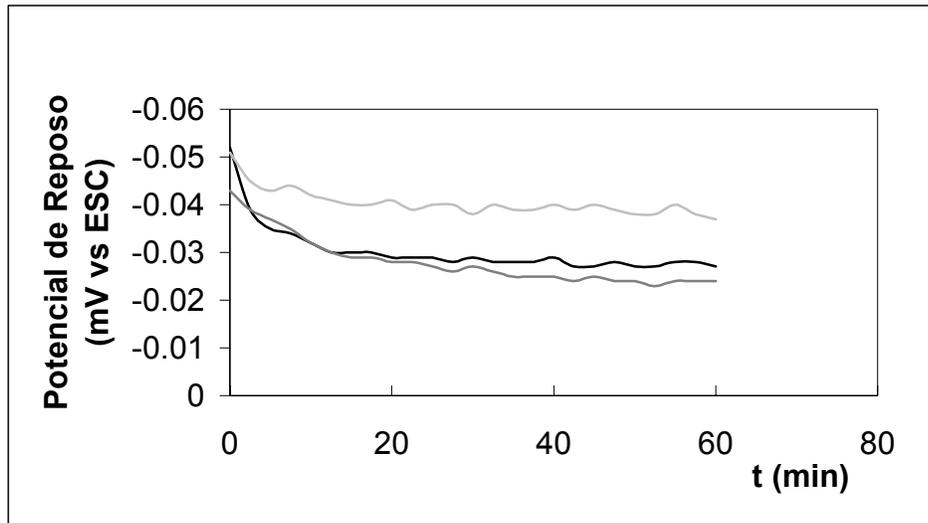


Figura 2.4 Potencial de Reposo durante 60 minutos para cada disolución que contienen 5×10^{-2} de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NaCl (negro); 1M NaNO_3 (gris) y 1M NaCl y 1M NaNO_3 (gris claro).

Observando la Figura 2.2 se concluye que no hay ningún efecto de corrosión ya que se llega a un valor constante en menos de 10 minutos para cada sistema estudiado.

2.4 POTENCIAL DE MEDIA ONDA

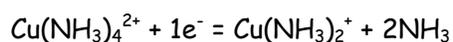
El potencial de media onda, $E_{1/2}$, es la relación entre el pico anódico, I_a , y el pico catódico, I_c , de la Figura 2.3 y se calcula mediante la fórmula:

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

Tabla 2.1 Potenciales de media onda determinados de los picos anódicos y catódicos de la Figura 2.3.

Sistema	Potencial catódico (E_{pa}) (mV vs ESC)	Potencial anódico (E_{pc}) (mV vs ESC)	$E_{1/2}$ (mV vs ESC)
Cloruros	-506	-160	-173
Nitratos	-506	56	-278
Mezcla	-464	-112	-176

Como ya se dijo la Sección 1.4, se reporta el promedio. El potencial termodinámico (E°) se calcula mediante la siguiente reacción y ecuación:



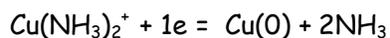
$$E' = E^{\circ} + 0.06 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^2 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$E^{\circ} = 0.04 \text{ V vs ENH}$$

Refiriendo el potencial estándar al electrodo saturado de Calomel, haciendo la diferencia.

$$E^{\circ} = -0.2058 \text{ V vs ESC}$$

Para el segundo equilibrio, de Cu(I) a Cu(0), la E_c de Nernst asociada es la siguiente. Se obtiene para poder comparar los potenciales que se obtuvieron al variar E.

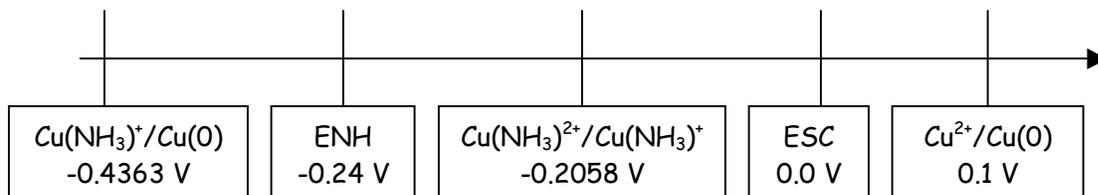


$$E' = E^{\circ} + 0.06 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{NH}_3]^2 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$E^{\circ} = -0.1905 \text{ V vs ENH}$$

Refiriendo el potencial estándar al electrodo saturado de Calomel, haciendo la diferencia.

$$E^{\circ} = -0.4363 \text{ V vs ESC}$$



Esquema 2.1 Representación secuencial de los pares de oxidación-reducción de los complejos amoniacales de cobre y el par oxidación-reducción de cobre, referidos al ESC.

Tabla 2.2 Comparación del potencial de media onda contra potencial termodinámico.

Sistema	$E_{1/2}$ (V vs ESC)	$E^{\circ} - E_{1/2}$ (V vs ESC)
Cloruros	-0.173	0.033
Nitratos	-0.278	0.072
Mezcla	-0.176	0.030

De la Tabla 2.2 se puede observar que el potencial termodinámico calculado con la Ecuación 2.1 está en el orden de magnitud de los potenciales de media onda encontrados para cada sistema. Con este primer cálculo se puede decir que el proceso propuesto de reducción del complejo amoniacal de Cu(II) a Cu(I), es termodinámicamente posible.

2.5 COEFICIENTES DE DIFUSIÓN

La determinación de los coeficientes de difusión fue posible mediante la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Los coeficientes obtenidos sólo son para el par Cu(II)/Cu(I) porque para los tres sistemas se presenta un pico, Figura 2.3, en la zona catódica **Ic**.

Para calcular los coeficientes se utiliza la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C v^{1/2}$$

Donde, i_p está dada en A/cm^2 , C en mol/cm^3 . Ésta ecuación es de la forma $y = mx + b$, la ecuación de una recta, entonces primero se tiene que conocer el valor de la pendiente $m = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C$.

Con las diferentes velocidades de barrido y con la corriente del primer pico catódico de cada sistema, se realiza una gráfica para obtener una regresión lineal. Después se despeja el coeficiente de difusión, D , de la ecuación de Randles-Sevcik.

Tabla 2.3 Coeficientes de difusión, D , para los diferentes sistemas estudiados, obtenidos por la técnica de voltamperometría cíclica, a diferentes velocidades de barrido.

Sistema	Ecuación lineal, i_p vs $v^{1/2}$ i_p (A/cm^2); $v^{1/2}$ (V/s)	Correlación	Pendiente $2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C$	Coeficiente de difusión $D \times 10^{-6}$ (cm^2/s)
Cloruros	$i_p = -18.6248 v^{1/2} - 1.9911$	0.99728	-18.6248	1.91
Nitratos	$i_p = -17.5856 v^{1/2} - 0.7011$	0.99328	-17.5856	1.70
Mezcla	$i_p = -18.0480 v^{1/2} - 1.4513$	0.99079	-18.0480	1.80

Los valores de coeficientes de difusión encontrados experimentalmente, y registrados en la Tabla 2.3, son muy similares a los reportados para sistemas de cobre soluble. [5]

2.6 VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS

2.6.1 CLORUROS

Se presentan los voltamperogramas para el sistema de cloruros desde un potencial de inversión de -500 mV vs ESC hasta uno de -800 mV vs ESC, donde se observa la formación de los picos catódicos y anódicos.

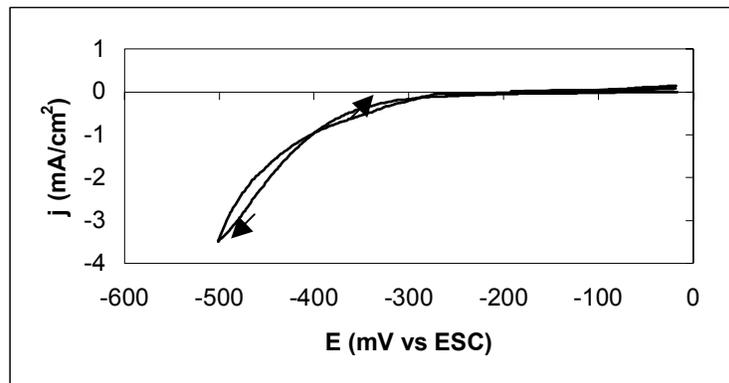


Figura 2.5 Voltamperograma para el sistema con cloruros, con un potencial de inversión de -500 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

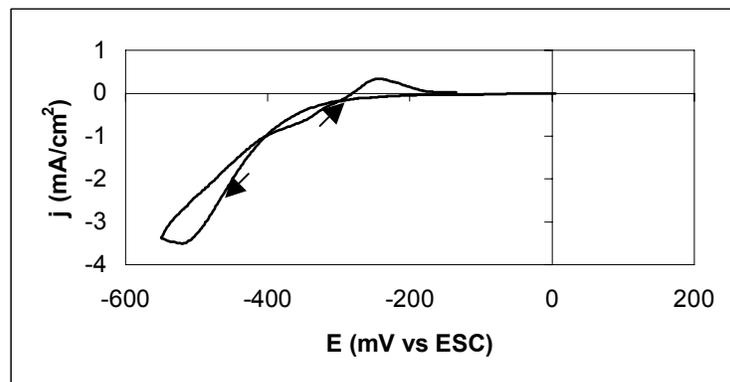


Figura 2.6 Voltamperograma para el sistema con cloruros, con un potencial de inversión de -550 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

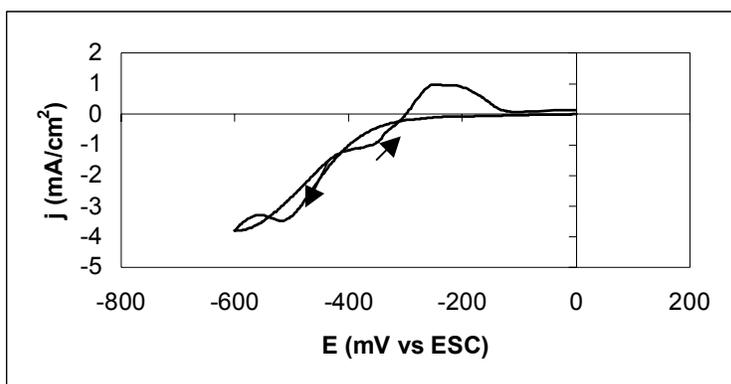


Figura 2.7 Voltamperograma para el sistema con cloruros, con un potencial de inversión de -600 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

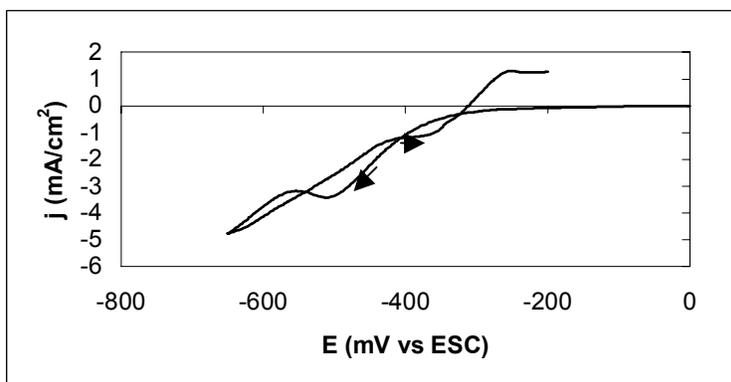


Figura 2.8 Voltamperograma para el sistema con cloruros, con un potencial de inversión de -650 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

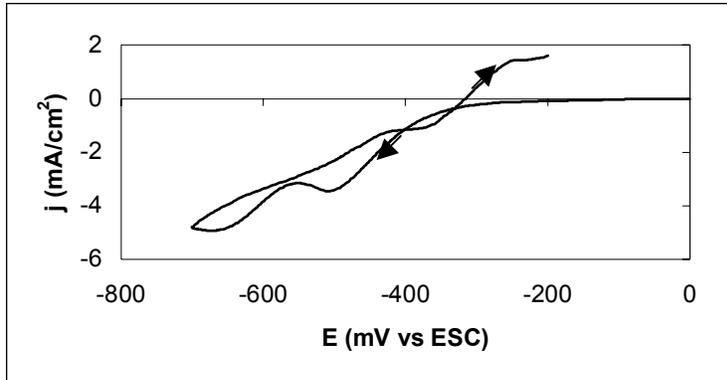


Figura 2.9 Voltamperograma para el sistema con cloruros, con un potencial de inversión de -700 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

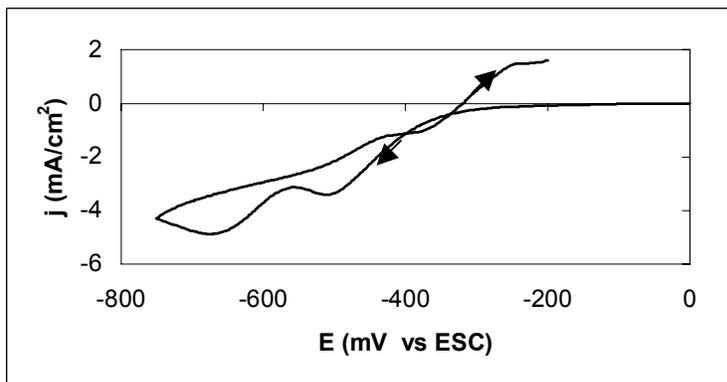


Figura 2.10 Voltamperograma para el sistema con cloruros, con un potencial de inversión de -750 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

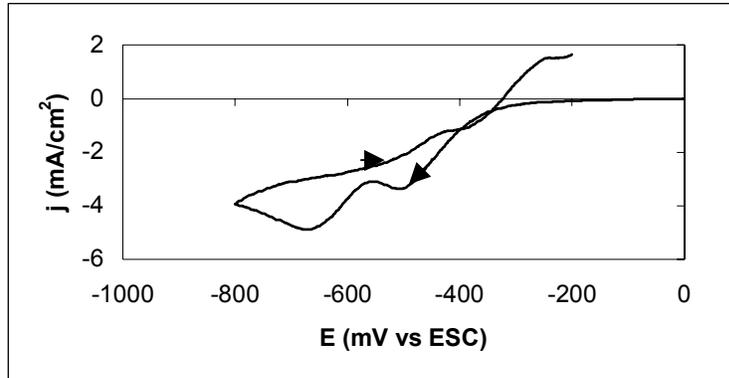


Figura 2.11 Voltamperograma para el sistema con cloruros, con un potencial de inversión de -800 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

En la Figura 2.7 cuando aún no se está formando el primer pico catódico, **I_c**, se observa ya el cruce, con un potencial de inversión de -500 mV vs ESC. En la Figura 2.8 se observa el pico catódico, **I_c**, y el pico anódico, **I_a**, con un potencial de inversión de -550 mV vs ESC. Hasta la Figura 2.11 se ve el segundo catódico, **II_c**, y el segundo pico anódico, **II_a**, con un potencial de inversión de -700 mV vs ESC.

2.6.2 NITRATOS

Se presentan los voltamperogramas para el sistema de nitratos desde un potencial de inversión de -400 mV vs ESC hasta uno de -800 mV vs ESC, donde se observa la formación de los picos catódicos y anódicos.

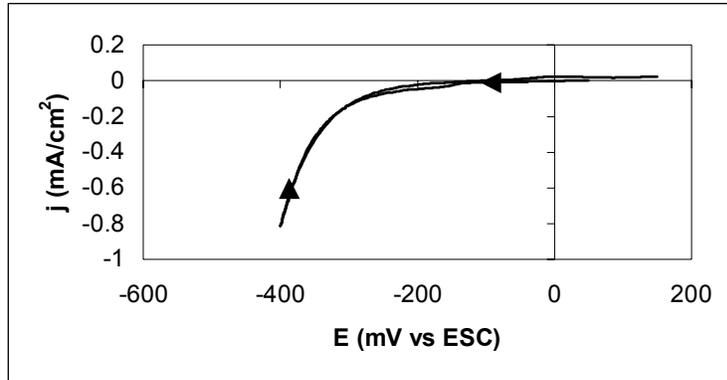


Figura 2.12 Voltamperograma para el sistema con nitratos, con un potencial de inversión de -400 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

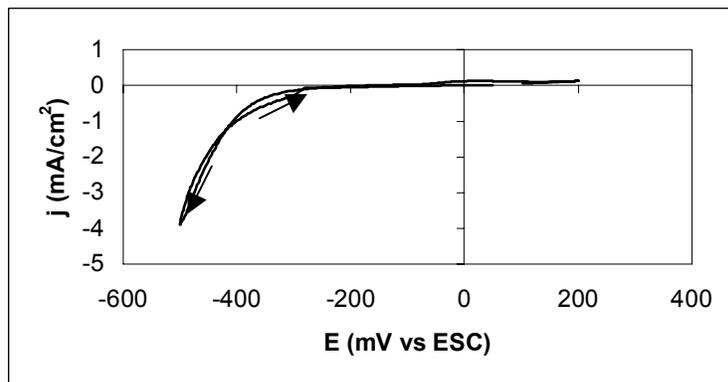


Figura 2.13 Voltamperograma para el sistema con nitratos, con un potencial de inversión de -500 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

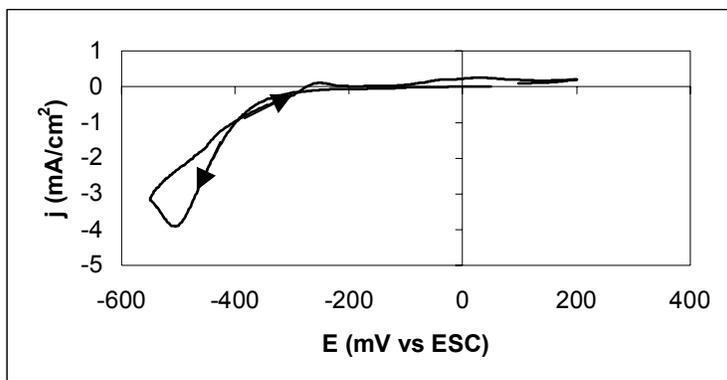


Figura 2.14 Voltamperograma para el sistema con nitratos, con un potencial de inversión de -550 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

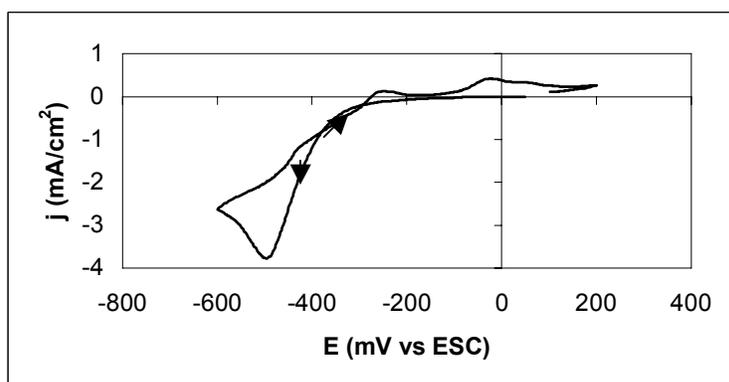


Figura 2.15 Voltamperograma para el sistema con nitratos, con un potencial de inversión de -600 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

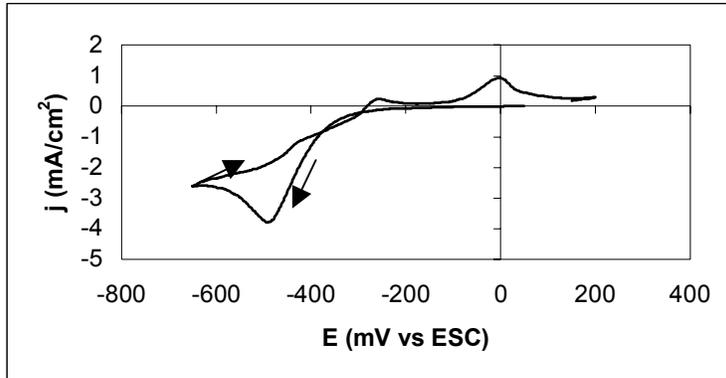


Figura 2.16 Voltamperograma para el sistema con nitratos, con un potencial de inversión de -650 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

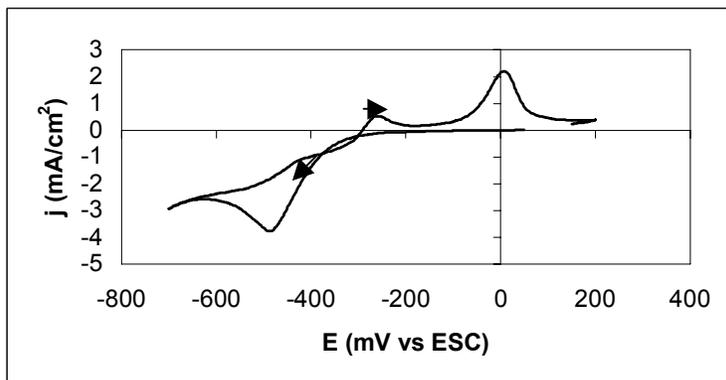


Figura 2.17 Voltamperograma para el sistema con nitratos, con un potencial de inversión de -700 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

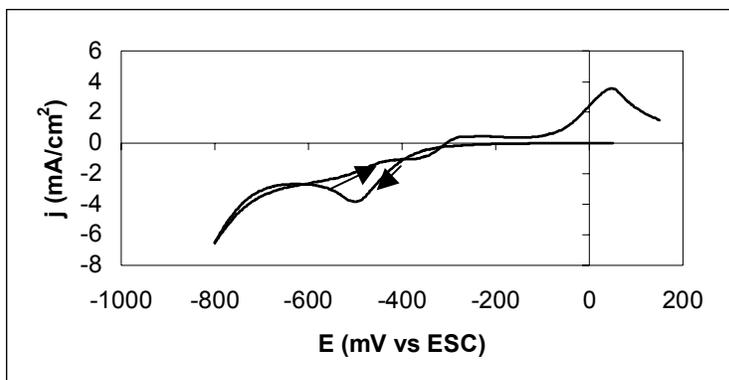


Figura 2.18 Voltamperograma para el sistema con nitratos, con un potencial de inversión de -800 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

Igualmente que el sistema con cloruros se ve el cruce antes de formarse el primer pico catódico, esto se ve en la Figura 2.13. en la Figura 2.14 se ve ya el pico catódico, **I_c**, y el pico anódico, **I_a**. En la Figura 2.18 no se ve el segundo pico catódico porque en los nitratos se presenta un fenómeno donde el Cu(I) se reduce a Cu(0) al mismo tiempo que el Cu(I) se oxida a Cu(II).

2.6.3 MEZCLA

Se presentan los voltamperogramas para el sistema de cloruros y nitratos desde un potencial de inversión de -500 mV vs ESC hasta uno de -800 mV vs ESC, donde se observa la formación de los picos catódicos y anódicos.

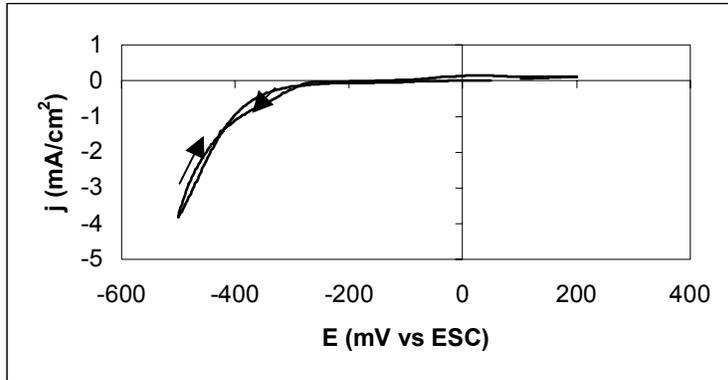


Figura 2.19 Voltamperograma para el sistema con cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -500 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

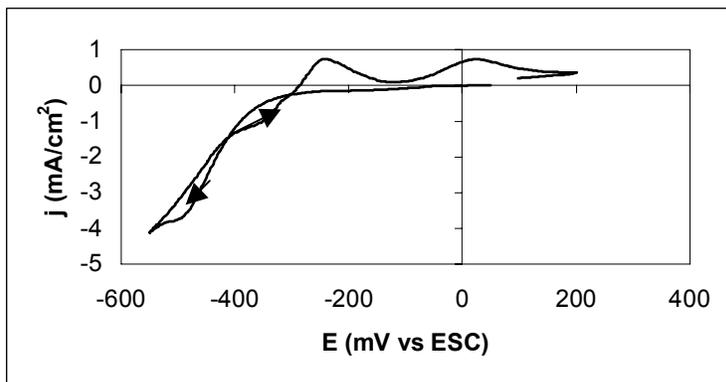


Figura 2.20 Voltamperograma para el sistema con cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -550 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

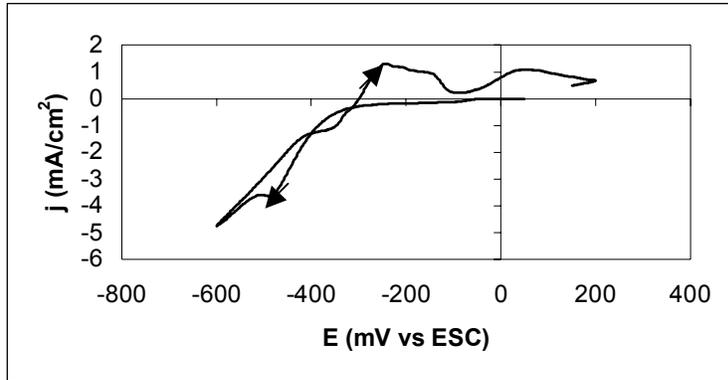


Figura 2.21 Voltamperograma para el sistema con cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -600 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

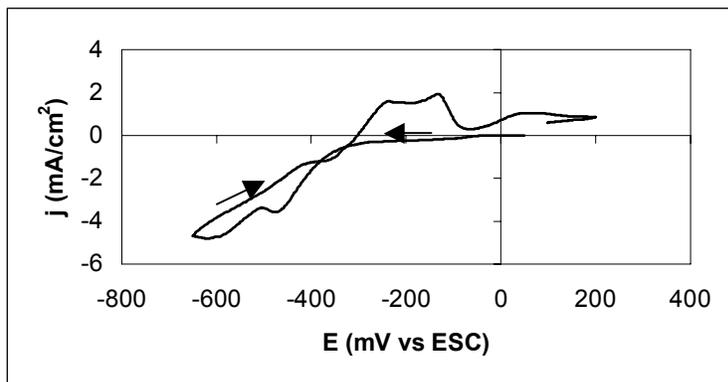


Figura 2.22 Voltamperograma para el sistema con cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -650 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

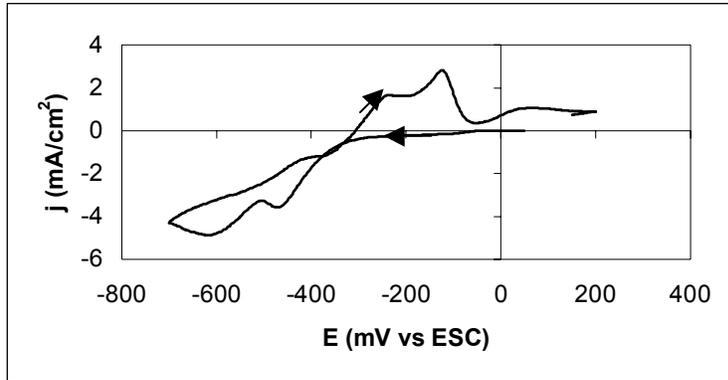


Figura 2.23 Voltamperograma para el sistema con cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -700 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

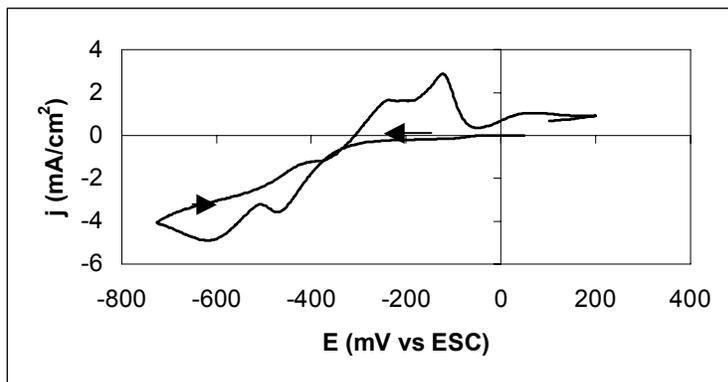


Figura 2.24 Voltamperograma para el sistema con cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -750 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

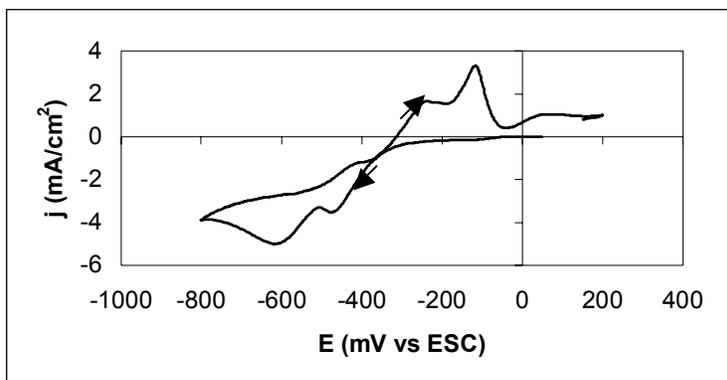


Figura 2.25 Voltamperograma para el sistema con cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -800 mV vs ESC y una velocidad de barrido 20 mV/s.

En los tres sistemas se presenta el cruce antes que los picos catódicos y anódicos, en el sistema con ambos, se ve en la Figura 2.19. en la Figura 2.20 ya se ve el pico catódico, **Ic**, y el pico anódico, **Ia**. En la Figura 2.22 ya se ve el segundo pico catódico, **IIc** y el segundo pico anódico, **IIa**.

Se observa el comportamiento típico del depósito metálico sobre un sustrato de diferente naturaleza, en este caso el acero. A un potencial de inversión dado, la corriente de regreso es mayor que la del barrido directo. Este comportamiento es típico para un mecanismo que involucra la formación inicial de núcleos de cobre sobre la superficie del electrodo durante el barrido directo del potencial, seguido del crecimiento del depósito alrededor de los núcleos en los pasos posteriores. [5]

2.7 POTENCIAL DE INVERSIÓN, E_{λ} vs POTENCIAL DE CRUCE, E_c

En los voltamperogramas cíclicos en los estudios de electro depósitos, se muestran usualmente dos cruces. El primero es el potencial de cruce y el segundo es el potencial de nucleación.

El potencial de nucleación es un cruce característico, que se presenta cuando el potencial de inversión, E_{λ} , va más allá del segundo pico catódico, en la zona **IIc**. [5]

En un voltamperograma cíclico, cuando la gráfica se dirige hacia la reducción y regresa hacia la oxidación, hay puntos donde se cruza la línea de la gráfica.

El potencial de cruce se asocia al depósito de los primeros átomos de Cu sobre la superficie del acero mediante un proceso adsortivo. En un barrido catódico del potencial, la corriente registrada es menor que la del barrido inverso y esto es porque hay núcleos de Cu ya depositados en el acero. Estos núcleos de Cu ya depositados hacen que la energía necesaria para seguir produciendo el depósito sea menor a la inicial, por lo que se logra una mayor corriente, es decir, una mayor cantidad de depósito.

El potencial de inversión, E_{λ} , es programado en el potenciostato. Es el límite hasta donde llega el barrido de la corriente. En este estudio para los tres sistemas se llegó hasta un potencial de inversión de -800 mV vs ESC. Porque en este potencial se observan los picos anódicos y catódicos sin problema, y más allá de este potencial se observa la reducción del agua.

Los cruces observados en los voltamperogramas de reducción son interesantes, dado que estos ocurren a un potencial en donde todavía no se presenta el primer pico de reducción, este fenómeno se produce en estudios de electrodeposición de plata [13]. Esto podría significar que el depósito de cobre sobre acero procede antes de la reducción de Cu(II) a Cu(I). Esto es atípico de los procesos de nucleación y crecimiento de cobre. Estos cruces se esperan después del primer pico de reducción y antes del segundo. De esa manera sería más entendible el proceso en donde primero procede la reducción a Cu(I) y luego a Cu(O).

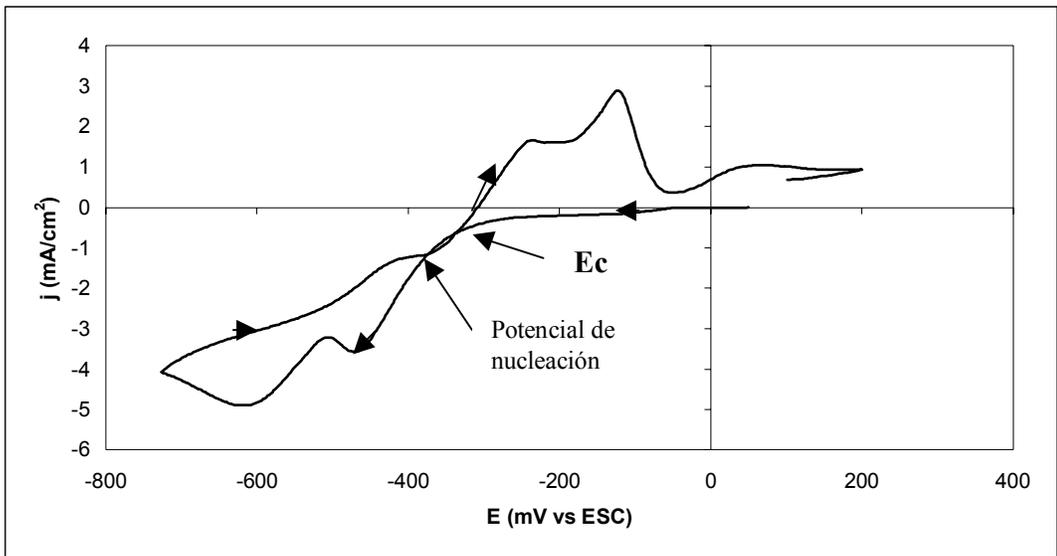


Figura 2.26 Voltamperograma cíclico típico del sistema con nitratos donde se muestra los potenciales de cruce y potencial de nucleación con potencial de inversión -750 mV vs ESC.

Tabla 2.4 Potenciales de cruce y potenciales de inversión para cada sistema estudiado para una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Cloruros		Nitratos		Mezcla	
E_c (mV vs ESC)	E_λ (mV vs ESC)	E_c (mV vs ESC)	E_λ (mV vs ESC)	E_c (mV vs ESC)	E_λ (mV vs ESC)
-308	-500	-288	-480	-250	-460
-298	-510	-280	-490	-258	-470
-304	-520	-284	-500	-254	-480
-308	-530	-286	-510	-258	-490
-316	-540			-268	-500

El potencial de cruce, de acuerdo al modelo propuesto por Fletcher [5], corresponde al potencial termodinámico del proceso de depósito siempre y cuando este potencial de cruce se mantenga constante a diferentes potenciales de inversión.

El rango del potencial de inversión para cada sistema es muy similar. Además se ve que los potenciales de cruce de cada sistema permanecen prácticamente constantes. Para los cloruros es del orden de -300 mV vs ESC, para los nitratos es del orden de -280 mV vs ESC y para la mezcla es del orden de -250 mV vs ESC.

El potencial termodinámico teórico para la reducción de Cu(I) a Cu(0) es -0.2058 V vs ESC. Sin embargo los E_c encontrados se parecen más al E° de la Ecuación del sistema de reducción de Cu(II) a Cu(I).

Tanto el potencial de cruce como el potencial de inversión se deben sincronizar para llegar a un equilibrio termodinámico en la interfase. Viendo la Figura 2.4 se puede decir que si se alcanza un equilibrio en los tres sistemas, ya que las líneas son casi rectas.

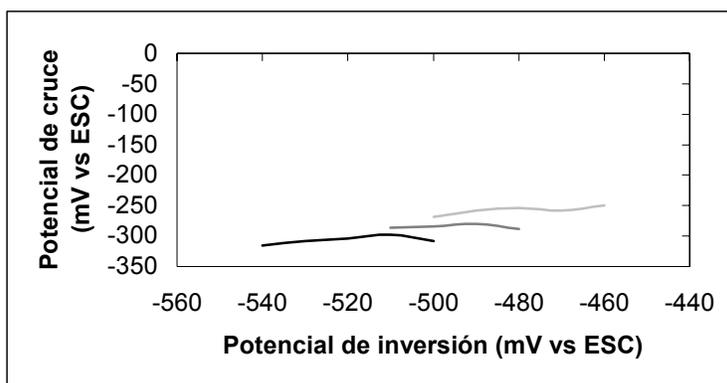


Figura 2.27 Relación entre el potencial de inversión y el potencial de cruce, para 20 mV/s. Cloruros (negro), nitratos (gris) y mezcla (gris claro).

2.8 VOLTAMPEROGRAMAS CON ROTACIÓN

Para tener más elementos con que trabajar en dilucidar el fenómeno que produce los sobrecruces se presentan antes de los picos catódicos se hace un estudio de Voltamperometría girando el electrodo.

Esto nos podría dar información acerca de una posible adsorción de especies electro activas.

2.8.1 CLORUROS

Se presentan los voltamperogramas para el sistema de cloruros desde un potencial de inversión de -400, -600 y -800 mV vs ESC.

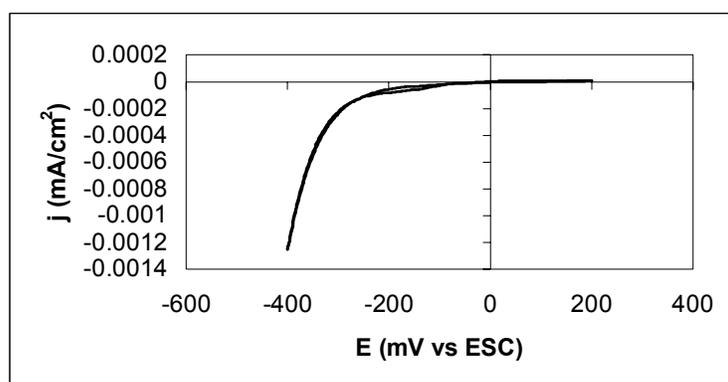


Figura 2.28 Voltamperograma para el sistema de cloruros, con un potencial de inversión de -400 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

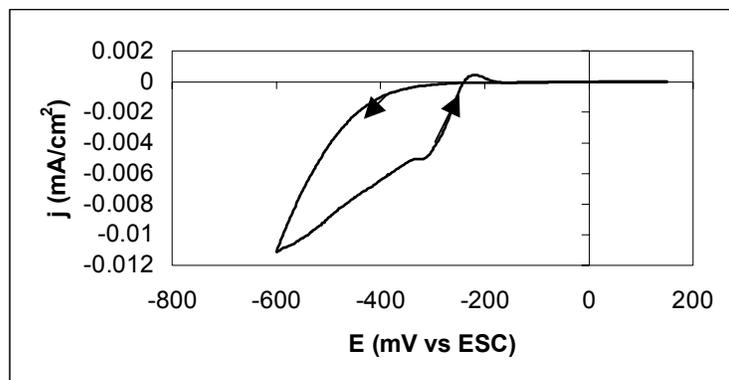


Figura 2.29 Voltamperograma para el sistema de cloruros, con un potencial de inversión de -600 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

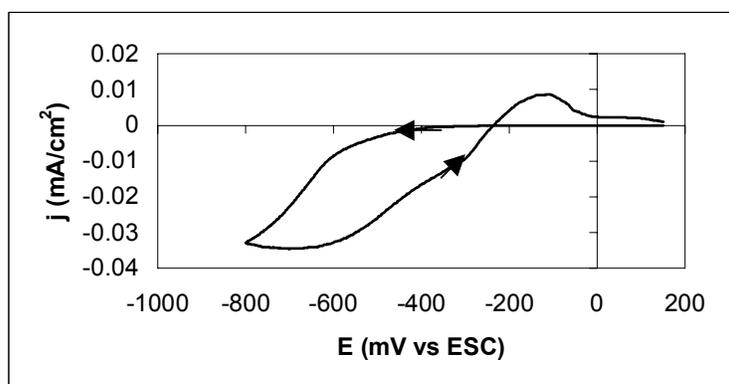


Figura 2.30 Voltamperograma para el sistema de cloruros, con un potencial de inversión de -800 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

2.8.2 NITRATOS

Se presentan los voltamperogramas para el sistema de nitratos desde un potencial de inversión de -450, -600 y -800 mV vs ESC.

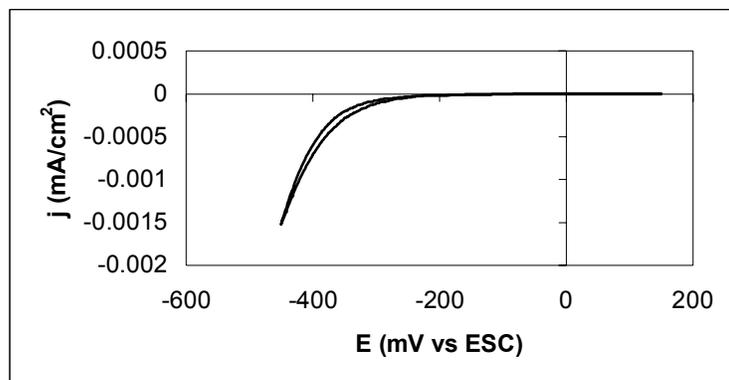


Figura 2.31 Voltamperograma para el sistema de nitratos, con un potencial de inversión de -450 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

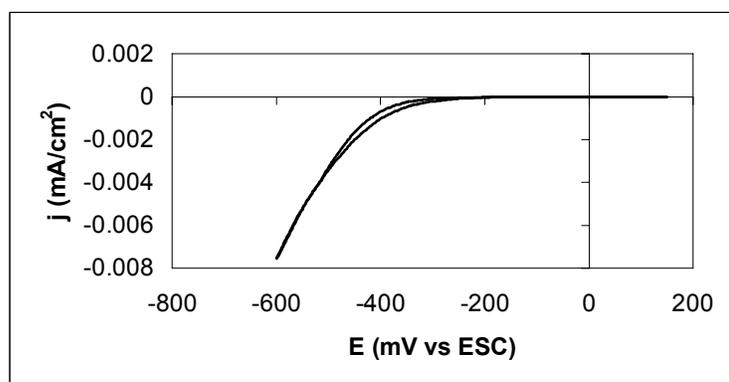


Figura 2.32 Voltamperograma para el sistema de nitratos, con un potencial de inversión de -600 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

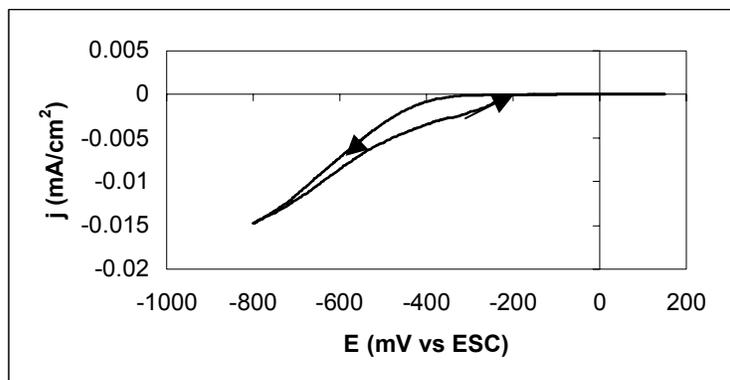


Figura 2.33 Voltamperograma para el sistema de nitratos, con un potencial de inversión de -800 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

2.8.3 MEZCLA

Se presentan los voltamperogramas para el sistema de cloruros y nitratos desde un potencial de inversión de -450, -600 y -800 mV vs ESC.

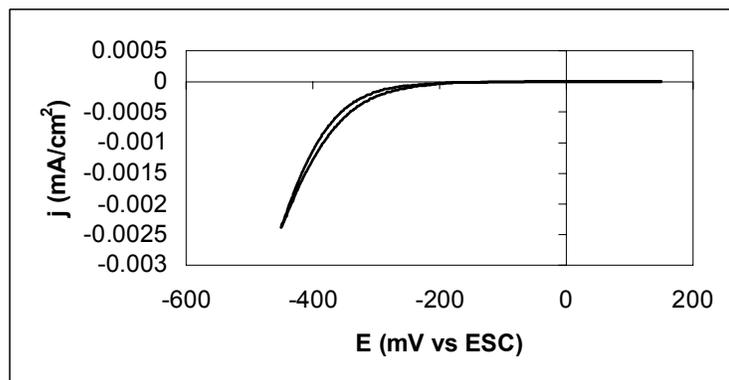


Figura 2.34 Voltamperograma para el sistema de cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -450 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

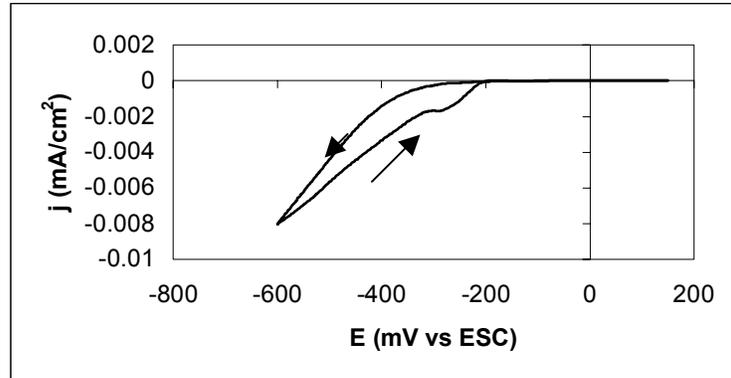


Figura 2.35 Voltamperograma para el sistema de cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -600 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

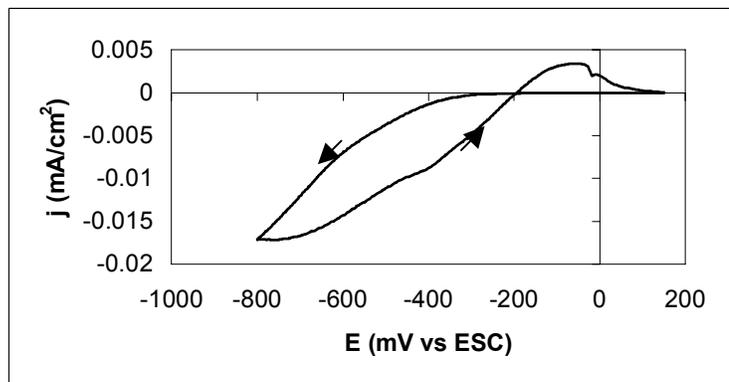


Figura 2.36 Voltamperograma para el sistema de cloruros y nitratos, con un potencial de inversión de -800 mV vs ESC y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En las Figuras del sistema de cloruros y la mezcla, hay una similitud ya que sólo se presenta un posible pico catódico y uno anódico, mientras que para los nitratos no se ve ningún pico. Además para los tres sistemas la escala de la densidad de corriente, j , es muy baja.

2.9 CONCLUSIONES

Al monitorear el potencial de reposo con respecto al tiempo, se observa que muy rápido se llega a un valor de potencial constante. Esto descartaría que se esté llevando un proceso de corrosión espontáneo sobre el acero por efecto del electrolito soporte, incluso con los cloruros.

Se obtuvieron los voltamperogramas de diversas formas. Se observa el comportamiento típico del depósito metálico sobre un sustrato de diferente naturaleza. A un potencial de inversión dado, la corriente de regreso es mayor que la del barrido directo.

De acuerdo a la literatura, [14] este comportamiento es típico para un mecanismo que involucra la formación inicial de núcleos de cobre sobre la superficie de acero durante el barrido directo del potencial, seguido del crecimiento del depósito alrededor de los núcleos en los pasos posteriores.

El potencial de cruce E_c , ocurre en una corriente diferente de cero, lo que se debe a un efecto capacitivo. Este valor E_c se encuentra prácticamente independiente del potencial de inversión, E_λ , lo que indica que la formación de los núcleos de cobre están limitados por algún tipo de proceso de transferencia de carga. Para estos casos, E_c se debe asociar al E^o del sistema.

Para los cloruros es del orden de -300 mV vs ESC, para los nitratos es del orden de -280 mV vs ESC y para la mezcla es del orden de -250 mV vs ESC. El potencial formal del sistema $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ para estas condiciones experimentales es de $E^o = -0.2058$ V vs ESC.

Cuando se realizan los voltamperogramas rotando el electrodo de trabajo, se espera que las señales de límite difusional (picos de corriente) desaparezcan, dado que se compacta la capa de difusión y se mantiene con la alimentación de especies electro activas constante (como estas nunca disminuyen, no deben existir límites difusionales).

En los resultados experimentales obtenidos se observa que las señales de corriente del barrido de potencial directo no tienen picos difusionales, sin embargo, en el barrido inverso se obtienen señales de corriente mayores a potenciales menores, se pueden apreciar algunos hombros de corriente en la reducción, y un pico de corriente de oxidación.

Estas respuestas están indicando que se presentan fenómenos de adsorción muy fuertes asociadas a los de transferencia de carga.

El sistema electro activo amoniacal de cobre puede estarse adsorbiendo de tal forma que es el causante de que las señales de sobre cruce se observen.

3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

3.1 DETALLES EXPERIMENTALES

Los estudios electroquímicos se hicieron en una celda típica de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó el Hg / Hg₂Cl₂ / (1M) KCl. El electrodo utilizado tiene un potencial experimental de 0.2458 V vs. NHE. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de trabajo, un electrodo de acero mostrando una cara plana circular con un área de 0.1018 cm². La superficie expuesta se pulió, primero con lija de agua, luego a espejo con polvo de alúmina de 5 μm y se limpió en un baño de ultrasonido con agua desionizada por 10 min.

A partir de 5x10⁻²M de Cu(NH₃)₄²⁺ y 1M de NH₃ se trabajaron tres diferentes medios:

- a) 1M de NaCl,
- b) 1M de NaNO₃,
- c) 1M de NaCl y 1M de NaNO₃.

El pH fue de 10.3 para las tres soluciones. Cada disolución se preparó a partir de reactivos grado analítico usando agua destilada. Todos los experimentos se realizaron con un purgado inicial de oxígeno mediante una corriente de N₂, manteniendo el burbujeo durante el experimento.

El programa de pulso potencioestático fue el siguiente:

Potencial de reducción.

Para cada sistema el intervalo de potencial de reducción, es -0.55 a -0.8V vs ESC que corresponde a la zona IIc, de la figura 2.1. Se obtuvieron los cronoamperogramas de cada

sistema para tres diferentes tiempos, 10, 20 y 40 segundos. En estudios previos sobre un electrodo de carbón vítreo, se observó que el tiempo adecuado es 4 s ya que dentro de este tiempo se presenta un pico de corriente, debido al depósito de cobre y una disminución de la corriente debido a la difusión de los iones en la cercanía del electrodo. Después la corriente de reducción tiende a 0 debido a que el transporte de masa disminuye porque la distancia recorrida, por los iones, es mayor. [5] En estudio, sobre un electrodo de disco rotatorio de acero, girando a 3000 rpm, durante 10 s, se observó una meseta de corriente constante.

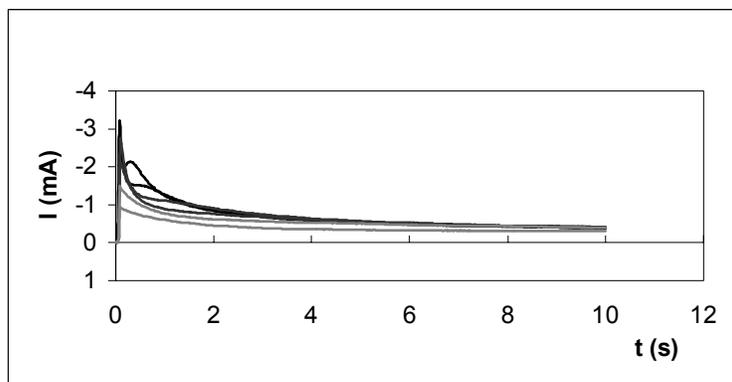
Cosa contraria cuando el electrodo de disco rotatorio de acero no giraba, se observó un cronoamperograma típico.

Potencial de oxidación.

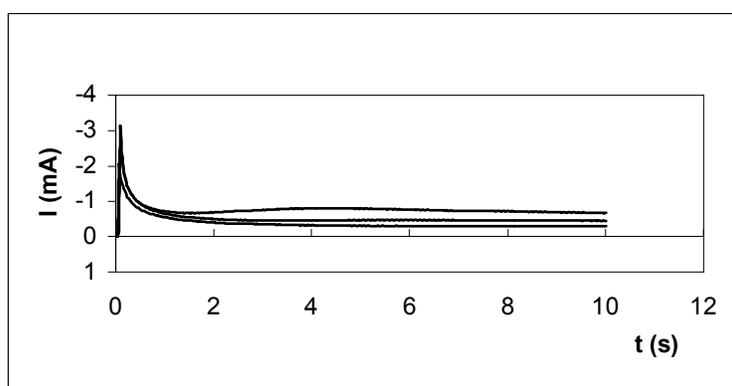
Se utilizaron los siguientes potenciales de oxidación 0.1, 0.15 y 0.2 V vs ESC, para cada sistema, porque según la Figura 2.1, a estos potenciales el Cu se ha reoxidado completamente.

3.2 DESCRIPCIÓN GENERAL

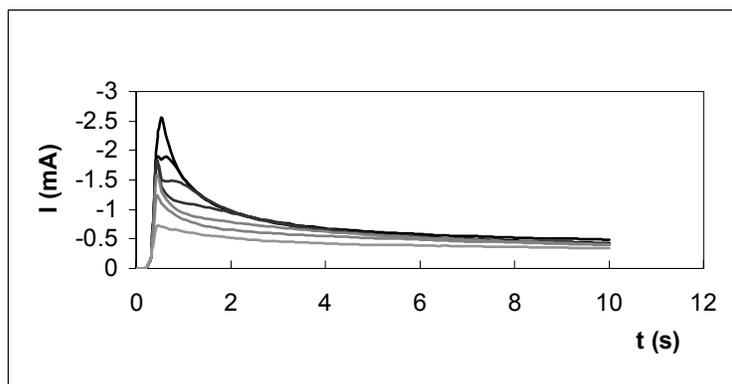
Para cada sistema se presentan tres diferentes grupos de cronoamperogramas, para cada potencial final. En estos cronoamperogramas no estaba girando el electrodo de disco rotatorio. El tiempo del experimento fue de 10 segundos.



a

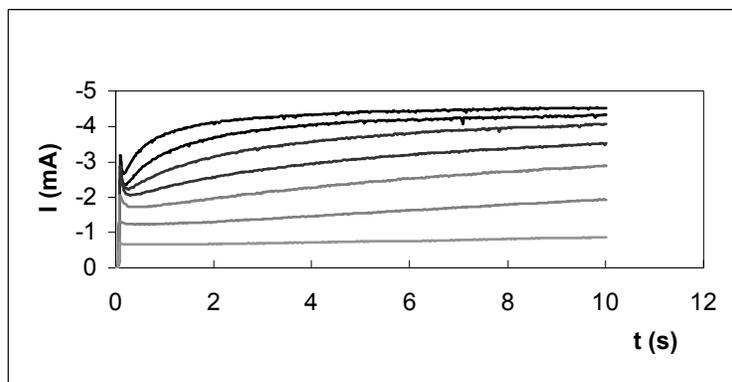


b

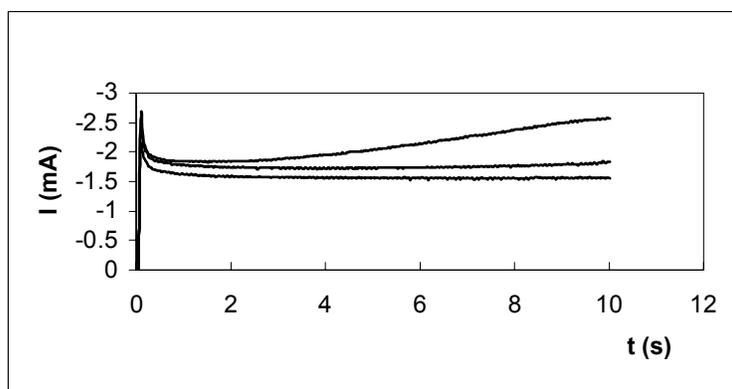


c

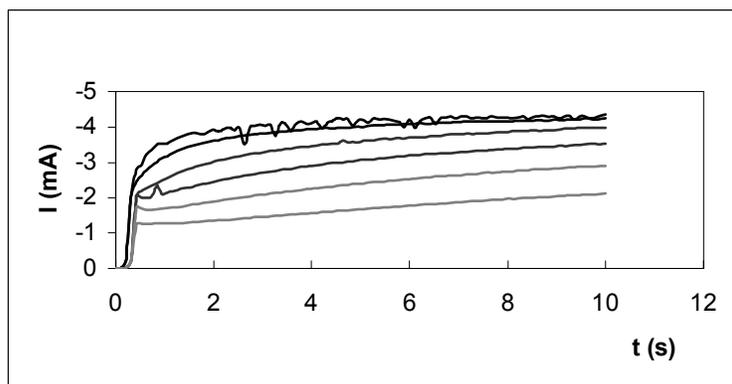
Figura 3.1 Cronoamperogramas sin rotación, a 10 s para diferentes potenciales de reducción. a) sistema con cloruros desde -0.550 hasta -0.800 mV vs ESC, b) sistema con nitratos desde -0.700 hasta -0.800 mV vs ESC y c) sistema mezclado desde -0.500 hasta -0.800 mV vs ESC.



a



b



c

Figura 3.2 Cronoamperogramas con rotación, a 10 s para diferentes potenciales de reducción. a) sistema con cloruros desde -0.500 hasta -0.800 mV vs ESC, b) sistema con nitratos desde -0.700 hasta -0.800 mV vs ESC y c) sistema mezclado desde -0.550 hasta -0.800 mV vs ESC.

En las Figuras 3.1a, 3.1b y 3.1c, el comportamiento de los tres sistemas cuando no hay rotación, se presenta el cambio súbito de la doble capa y luego la tendencia es hacia 0 de corriente. Para los cloruros y la mezcla se presentan varias curvas para cada potencial de reducción. En cambio para los nitratos sólo hay tres curvas para cada potencial de reducción, porque para potenciales menores a -0.6 V vs ESC, la escala de la corriente es μA y la gráfica es una línea recta.

En las Figuras 3.2a, 3.2b y 3.2c, el comportamiento de los tres sistemas cuando hay rotación, se ve un poco el cambio súbito, pero en lugar de que tiendan a 0, los sistemas tienden a una constante, aproximadamente en -4 mA.

Debido a esto se hicieron pruebas en cada sistema a 20, 40, 80 y 120 segundos, además de la rotación del electrodo, para comprobar el comportamiento de los sistemas.

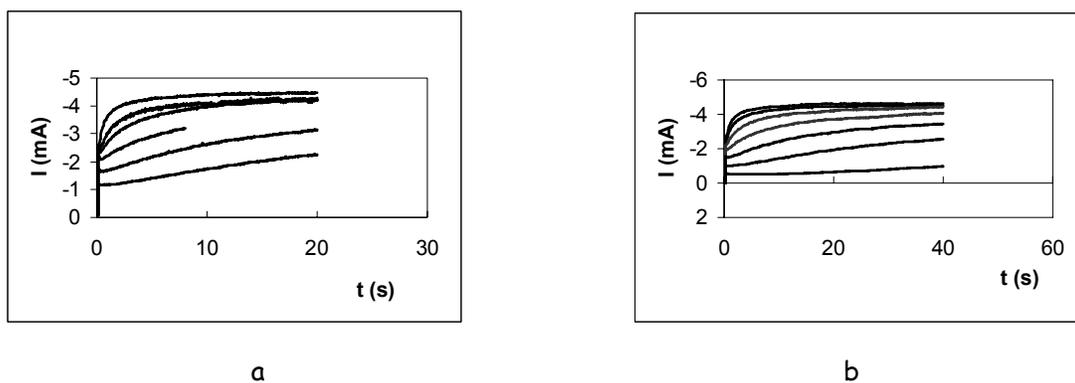
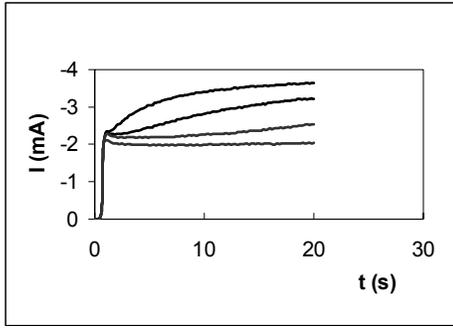
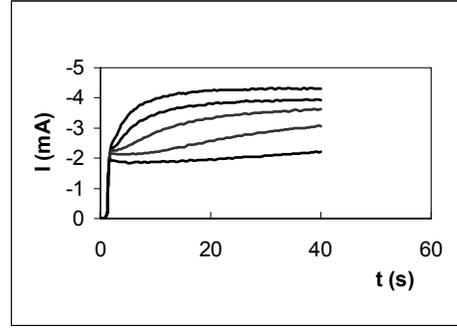


Figura 3.3 Cronoamperogramas para el sistema de cloruros, con rotación, a) con un rango de potencial de reducción desde -0.55 hasta -0.8 V vs ESC para 20 s y b) con un rango de potencial de reducción desde -0.5 hasta -0.8 V vs ESC para 40 s.



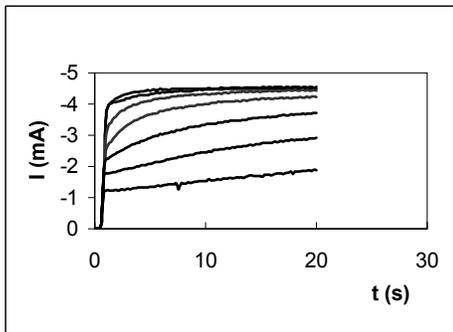
a



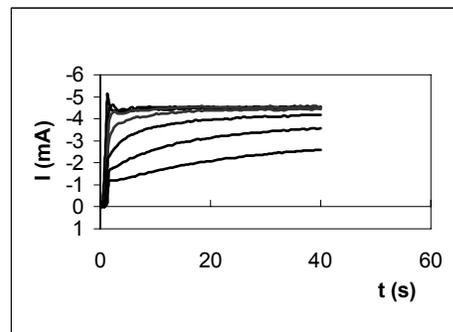
b

Figura 3.4 Cronoamperogramas para el sistema de nitratos, con rotación, a) con un rango de potencial de reducción desde -0.65 hasta -0.8 V vs ESC para 20 s y b) con un rango de potencial de reducción desde -0.6 hasta -0.8 V vs ESC para 40 s.

Comparando la Figura 3.3b y la Figura 3.4b, se observa que la meseta se forma a tiempos menores en el sistema con cloruros que en el sistema con nitratos.



a



b

Figura 3.5 Cronoamperogramas para el sistema mezclado, con rotación, a) con un rango de potencial de reducción desde -0.5 hasta -0.8 V vs ESC para 20 s y b) con un rango de potencial de reducción desde -0.55 hasta -0.8 V vs ESC para 40 s.

La tendencia para cada sistema es la misma, una constante. Sólo en el caso de la mezcla se observa el cambio súbito de la doble capa. Lo mismo sucede cuando el tiempo es de 80 y 120 segundos, sólo se confirma el comportamiento constante. Esto indica que el proceso de reducción está controlado por difusión, ya que al forzar una capa de difusión constante con la rotación del electrodo, la corriente registrada también es constante. En ausencia de rotación se tiene el decaimiento típico de la corriente por un proceso difusivo.

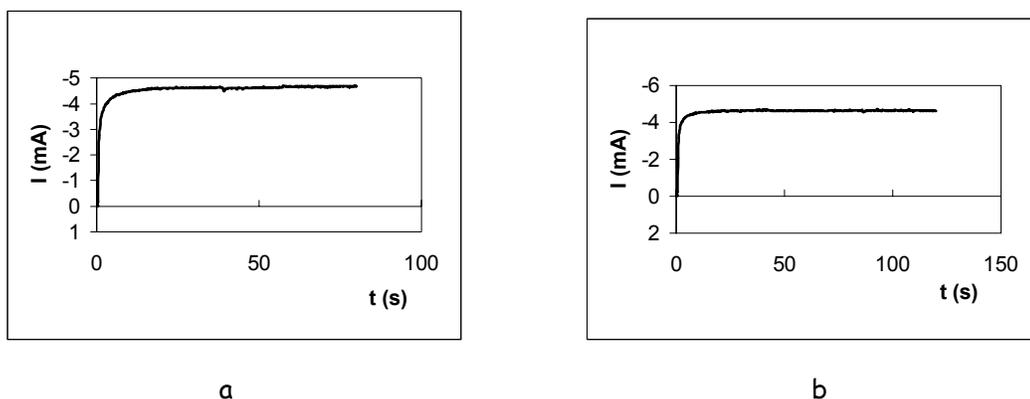


Figura 3.6 Cronoamperogramas para el sistema de cloruros, con rotación, con un potencial de reducción de -0.8 V vs ESC, a) 80 s y b) 120 s.

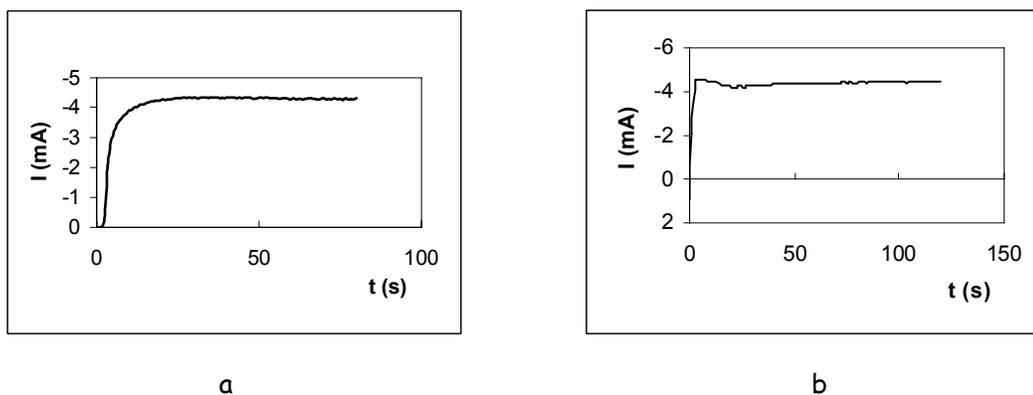
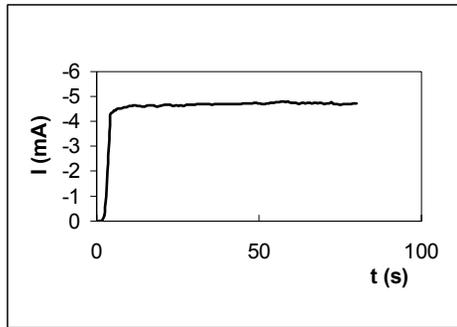
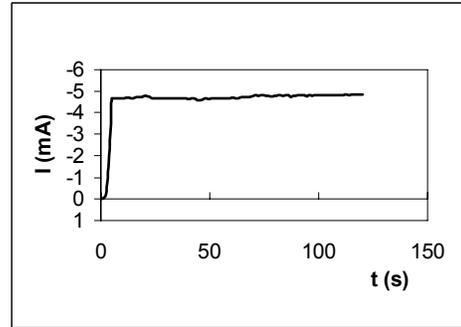


Figura 3.7 Cronoamperogramas para el sistema de nitratos, con rotación, con un potencial de reducción de -0.8 V vs ESC, a) 80 s y b) 120 s.



a



b

Figura 3.8 Cronoamperogramas para el sistema mezclado, con rotación, con un potencial de reducción de -0.8 V vs ESC, a) 80 s y b) 120 s.

3.3 CRONOAMPEROGRAMAS EN LA ZONA DE CRUCE

Se presentan los cronoamperogramas para cada sistema en la zona de cruce, dentro del intervalo de -0.300 hasta -0.450 mV vs ESC. Cada experimento se hizo sin girar el electrodo.

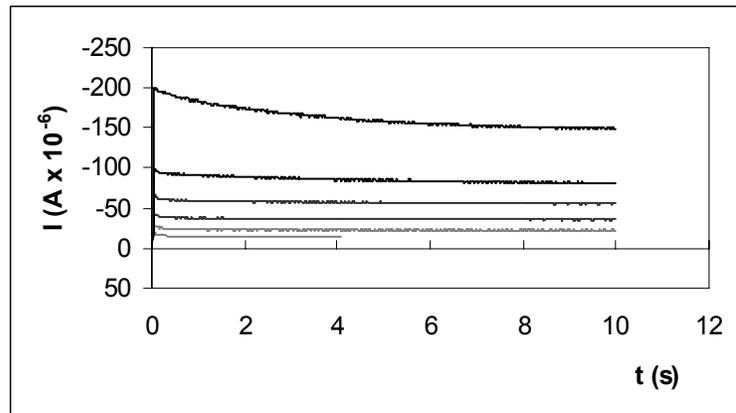


Figura 3.9 Cronoamperograma para el sistema con cloruros en la zona de cruce, desde -0.300 hasta -0.450 mV vs ESC.

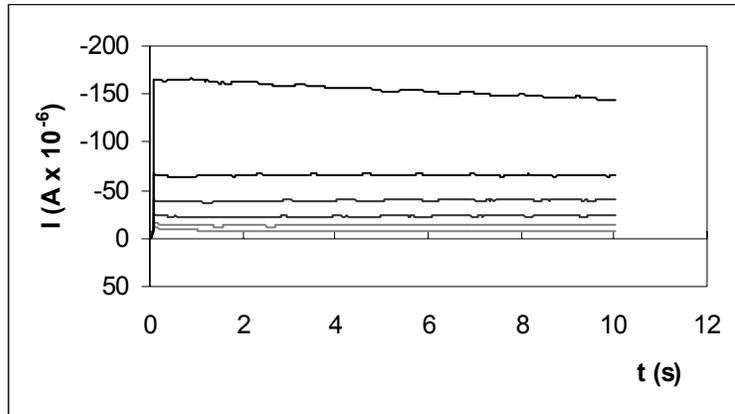


Figura 3.10 Cronoamperograma para el sistema con nitratos en la zona de cruce, desde -0.300 hasta -0.450 mV vs ESC.

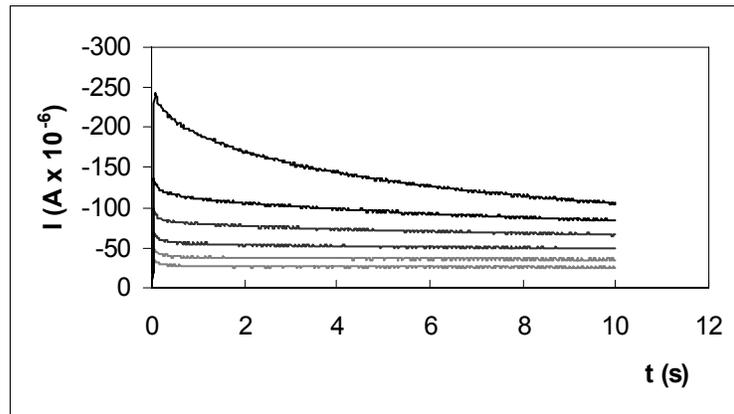


Figura 3.11 Cronoamperograma para el sistema con cloruros y nitratos en la zona de cruce, desde -0.300 hasta -0.450 mV vs ESC.

3.4 CONCLUSIONES

Cuando se inicia el depósito de cobre sobre la superficie de acero, si no hay rotación se presentan los cronoamperogramas típicos donde las curvas tienden a cero, esto es que predomina el efecto difusional, ya que los iones tardan más en llegar al acero.

Pero en el caso donde existe la rotación en los cronoamperogramas se ven unas constantes, a diferentes tiempos, porque el efecto difusional no predomina. Esto es porque al girar el electrodo se hace más corta la región de la capa de difusión. Por esta razón se utilizó el electrodo de disco rotatorio ya que el depósito se hace más eficiente cuando está girando.

La cronoamperometrías efectuadas en donde se observan los sobrecruces de corriente para los voltamperogramas en reposos, muestran que la corriente no decae a cero y que en algunos potenciales, menores a -550 mV vs ESC, parecen mantenerse constantes, como si no existiera un fenómeno difusional. Esto podría estar señalando que existe un fenómeno adicional al de transferencia de carga, y podría estar confirmando que se tienen especies electro activas adsorbidas. Esto tendría que confirmarse con estudios de cronocoulombimetría.

4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

4.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

Se prepararon tres placas de acero 1018 para ser usadas como electrodos de trabajo con dimensiones de 1 x 1.5 cm, para cada sistema. La superficie expuesta se pulió, primero con lija de agua, luego a espejo con polvo de alúmina de 5 μm y se limpió en un baño de ultrasonido con agua desionizada por 10 min.

Sobre las placas se realizó un estudio de cronoamperometría para depositar el cobre sobre el acero. Se mandaron al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Edificio E de la Facultad de Química para observar el depósito de cobre.

4.2 RESULTADOS DEL LABORATORIO ^a

Se hizo un trabajo de electro reducción de cobre sobre el acero la resolución fue de 60 eV. Los estándares fueron en la capa K del Hierro, Fe y del cobre Cu.

Tabla 4.1 Resultados del Laboratorio de Microscopía Electrónica.

Elemento	Tipo	Porcentaje elemental (%)	Porcentaje atómico (%)
Fe K	ED	56.24	59.39
Cu K	ED	43.76	40.61
Total		100	100

^a Se agradece al Profesor Iván Puente Lee de la Facultad de Química su colaboración en la obtención de estos resultados.

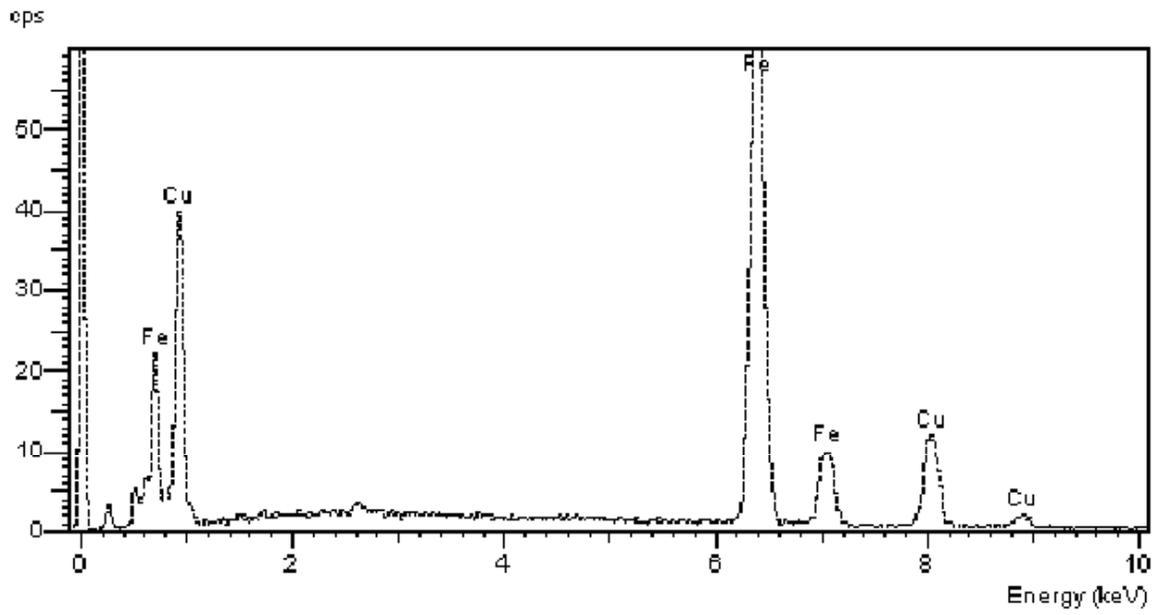


Figura 4.1 Análisis cuantitativo para el sistema de cloruros sobre una placa de acero 1018.

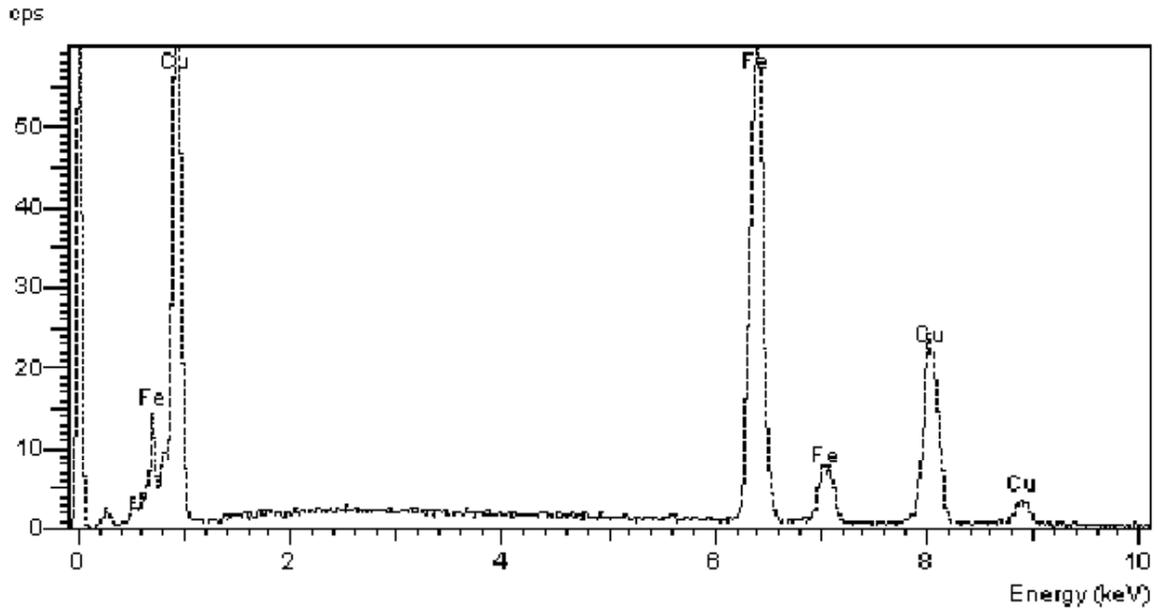


Figura 4.2 Análisis cuantitativo para el sistema de nitratos sobre una placa de acero 1018.

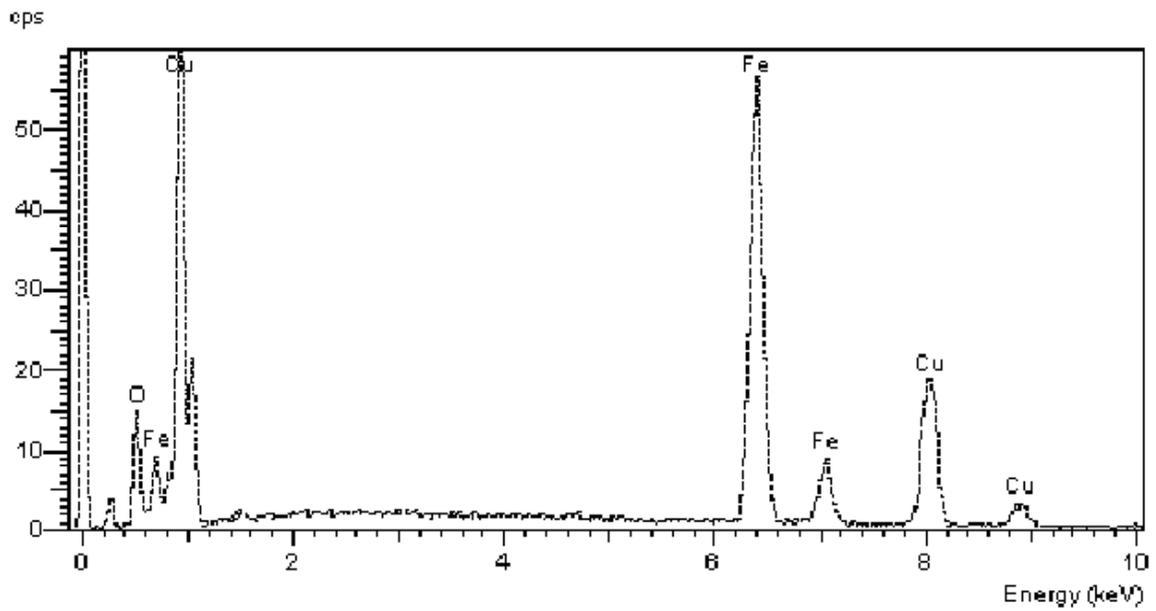


Figura 4.3 Análisis cuantitativo para el sistema mezclado sobre una placa de acero 1018.

4.3 IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

4.3.1 CLORUROS

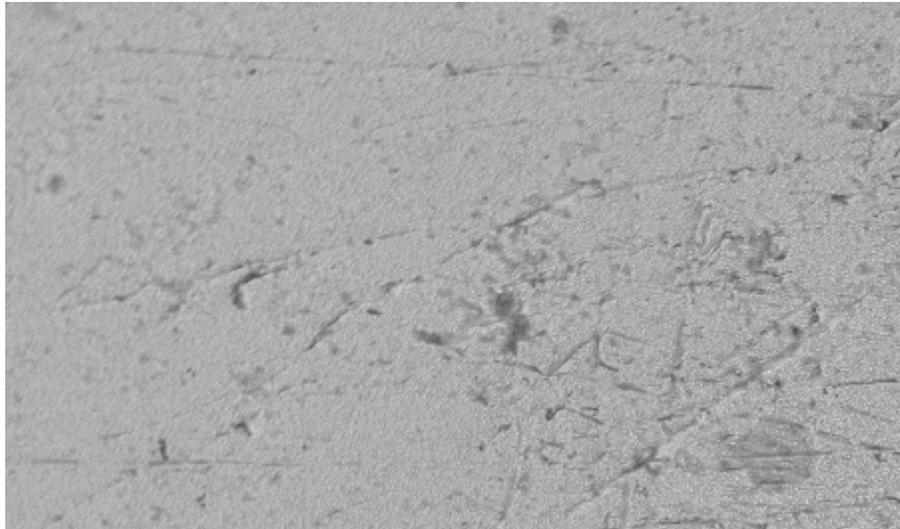


Figura 4.4 Imagen a 20 kV x 90, 200 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl como electrolito.

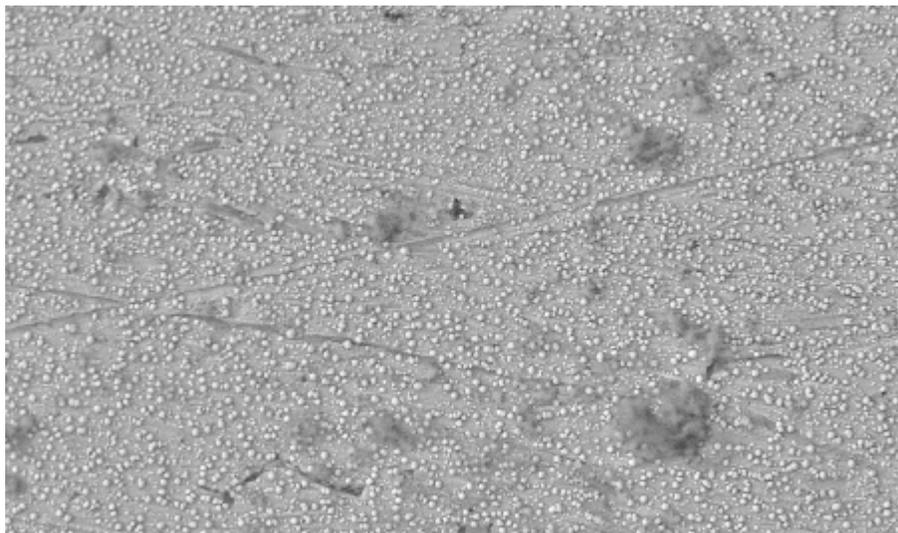


Figura 4.5 Imagen a 20 kV x 250, 100 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl como electrolito.

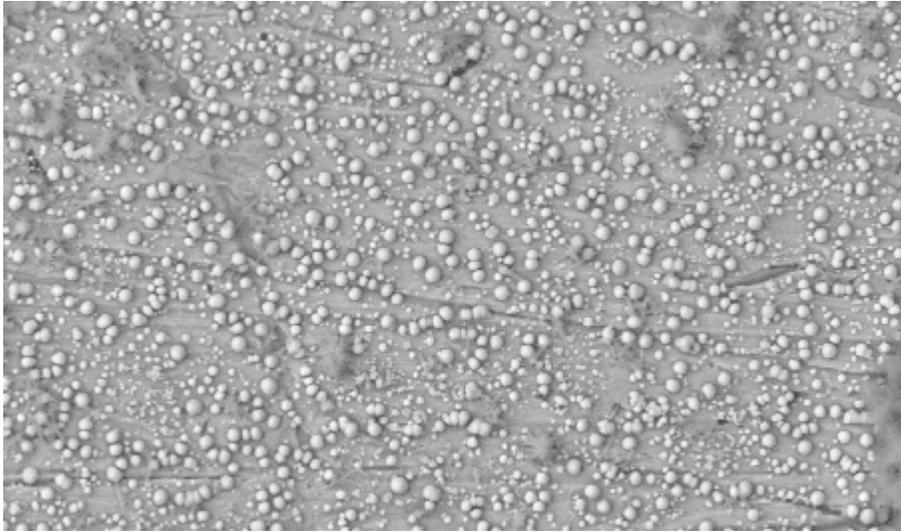


Figura 4.6 Imagen a 20 kV x 500, 50 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl como electrolito.

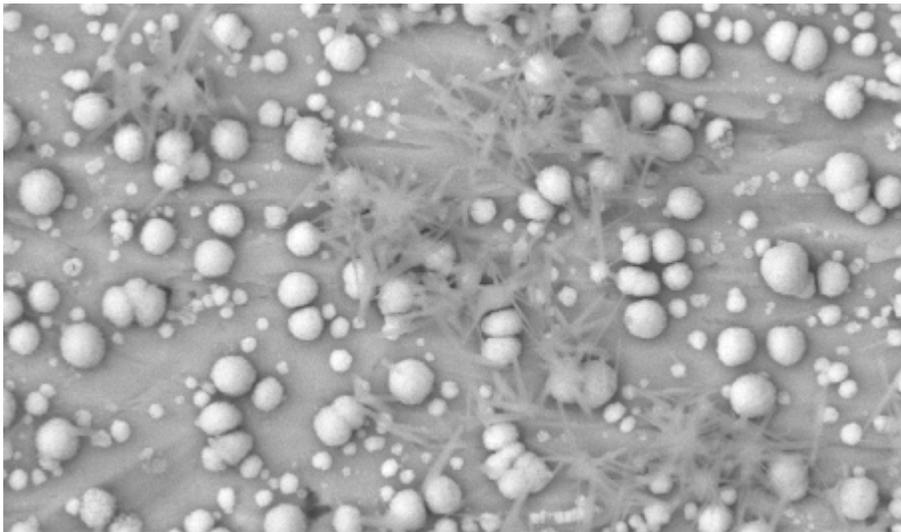


Figura 4.7 Imagen a 20 kV x 1500, 10 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl como electrolito.

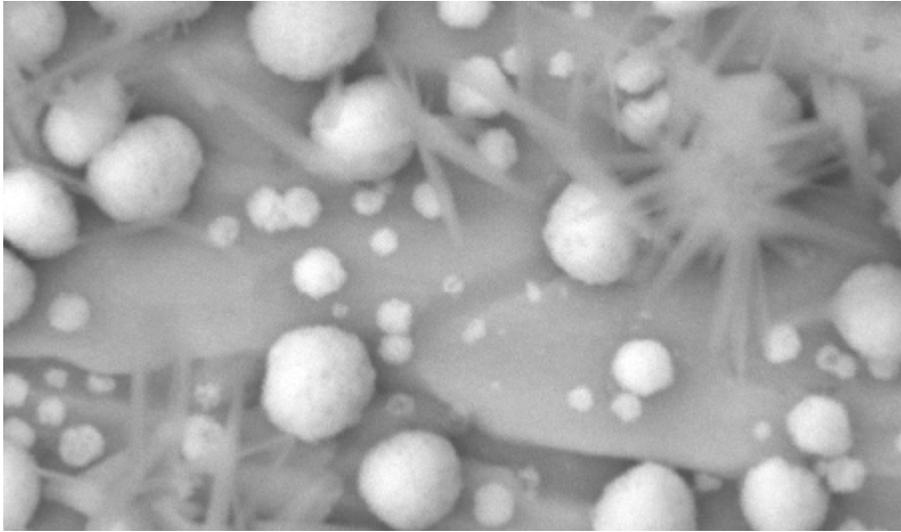


Figura 4.8 Imagen a 20 kV x 4000, 5 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl como electrolito.

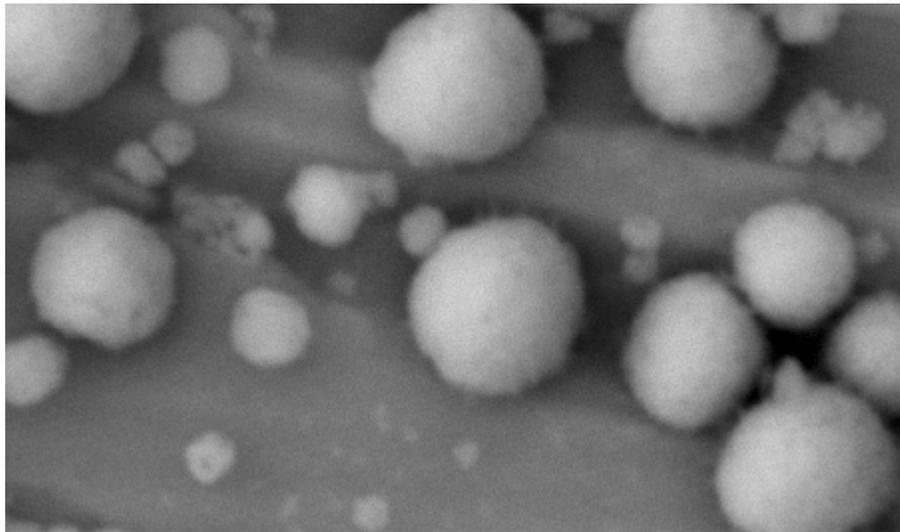


Figura 4.9 Imagen a 20 kV x 7000, 2 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl como electrolito.

4.3.2 NITRATOS



Figura 4.10 Imagen a 20 kV x 90, 200 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaNO_3 como electrolito.

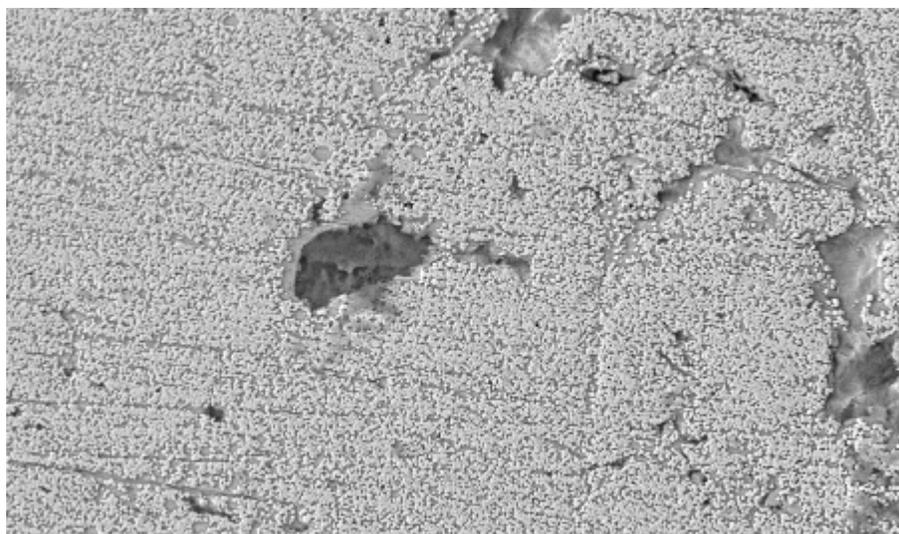


Figura 4.11 Imagen a 20 kV x 250, 100 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaNO_3 como electrolito.

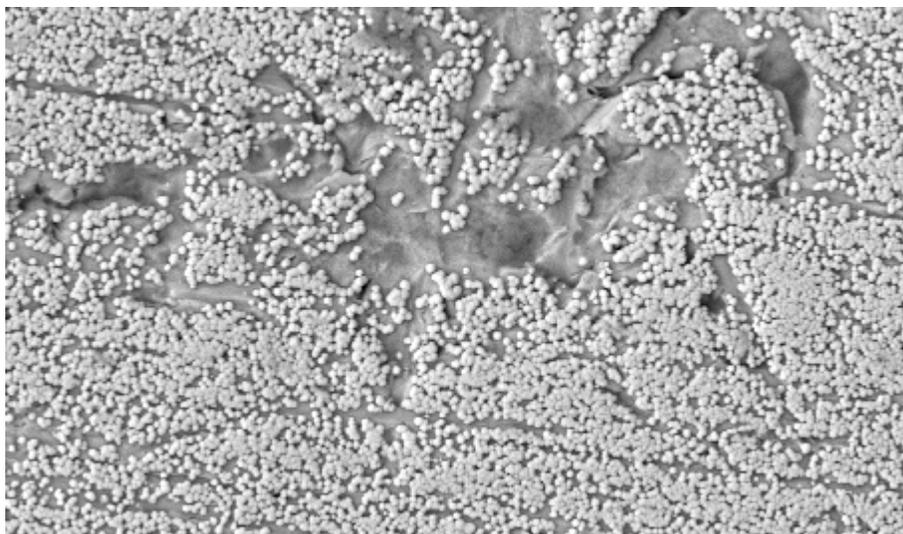


Figura 4.12 Imagen a 20 kV x 500, 50 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaNO_3 como electrolito.

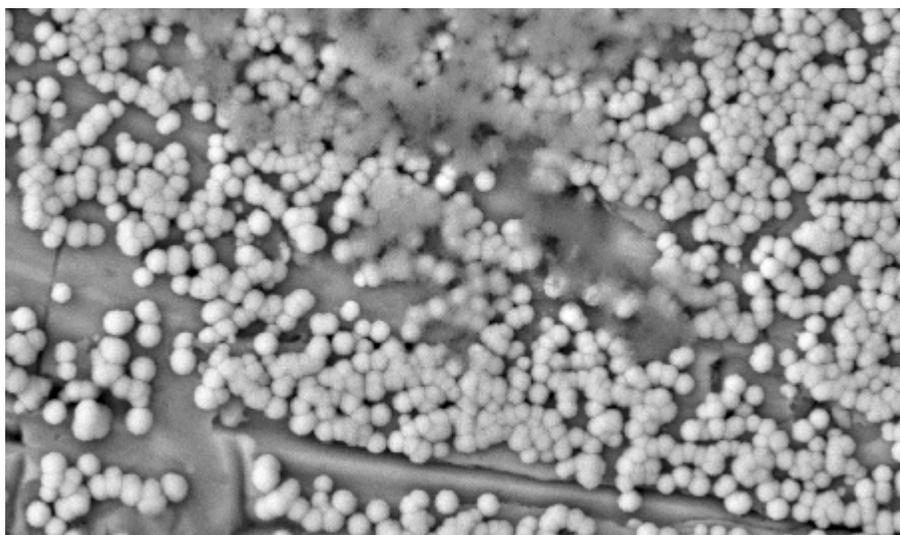


Figura 4.13 Imagen a 20 kV x 1500, 10 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaNO_3 como electrolito.

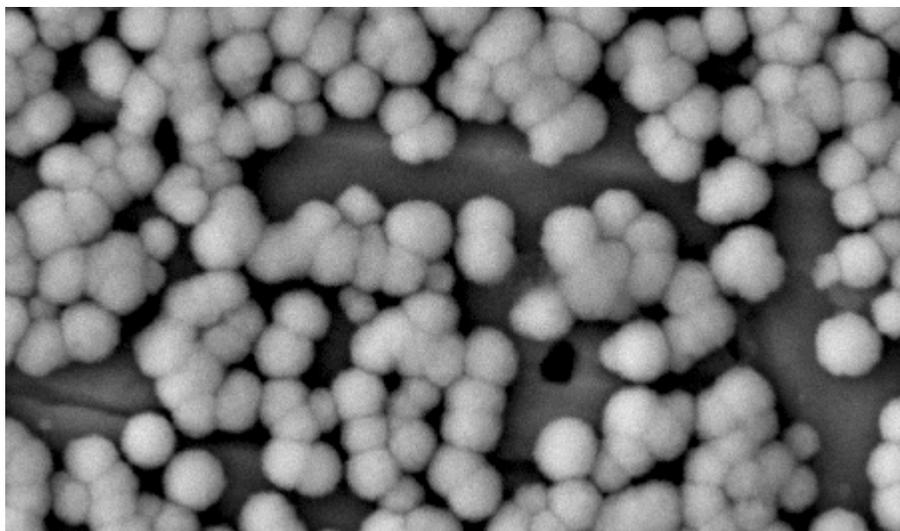


Figura 4.14 Imagen a 20 kV x 4000, 5 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaNO_3 como electrolito.



Figura 4.15 Imagen a 20 kV x 7000, 2 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaNO_3 como electrolito.

4.3.3 MEZCLA

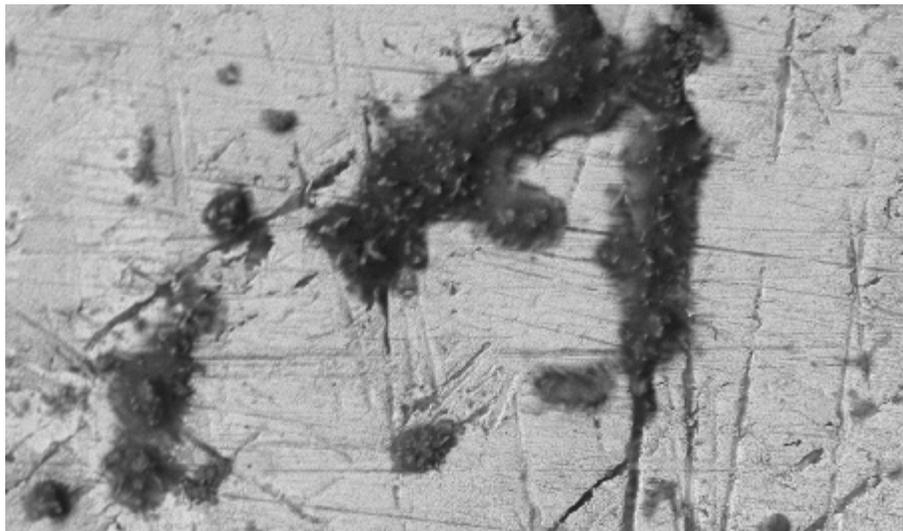


Figura 4.16 Imagen a 20 kV x 90, 200 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl y 1M de NaNO_3 como electrolito.

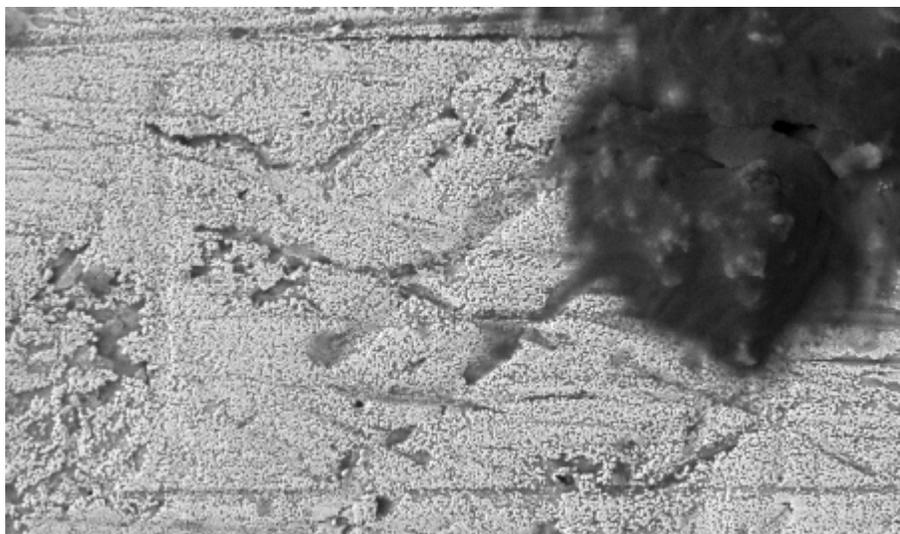


Figura 4.17 Imagen a 20 kV x 250, 100 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl y 1M de NaNO_3 como electrolito.

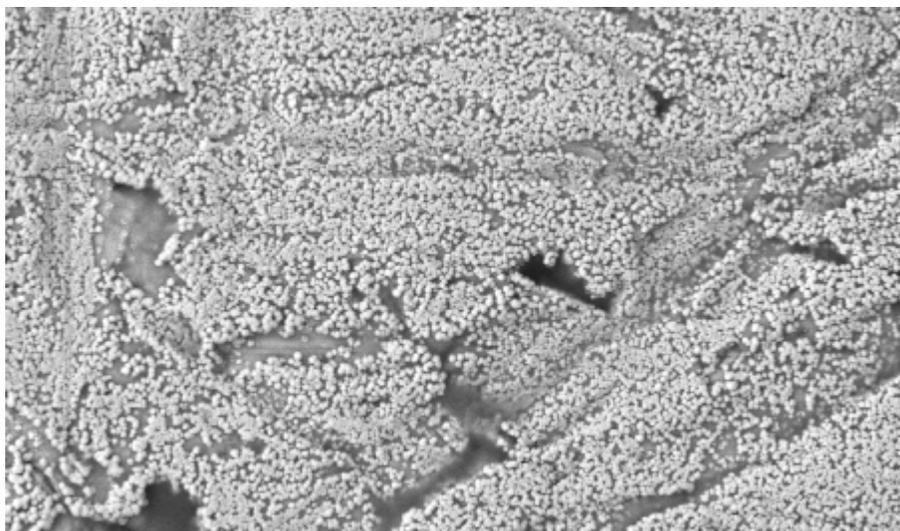


Figura 4.18 Imagen a 20 kV x 500, 50 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl y 1M de NaNO_3 como electrolito.

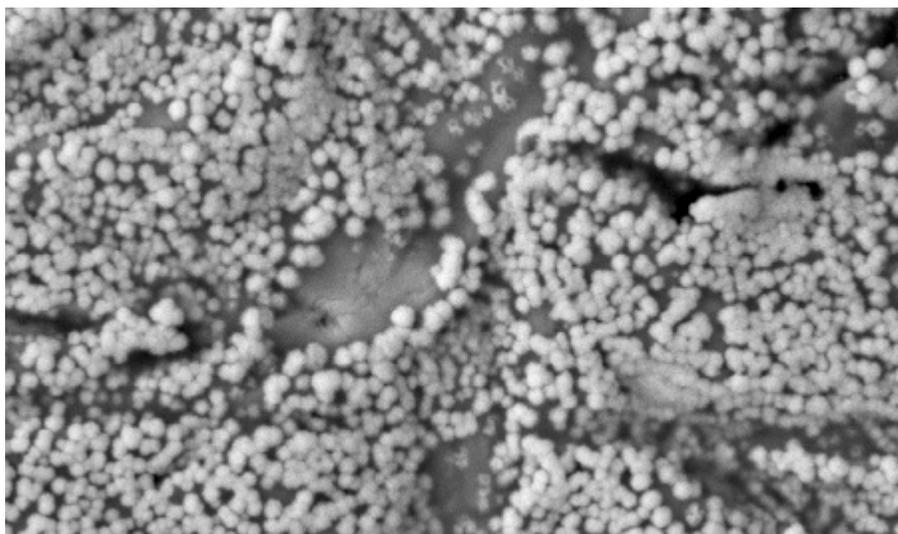


Figura 4.19 Imagen a 20 kV x 1500, 10 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl y 1M de NaNO_3 como electrolito.

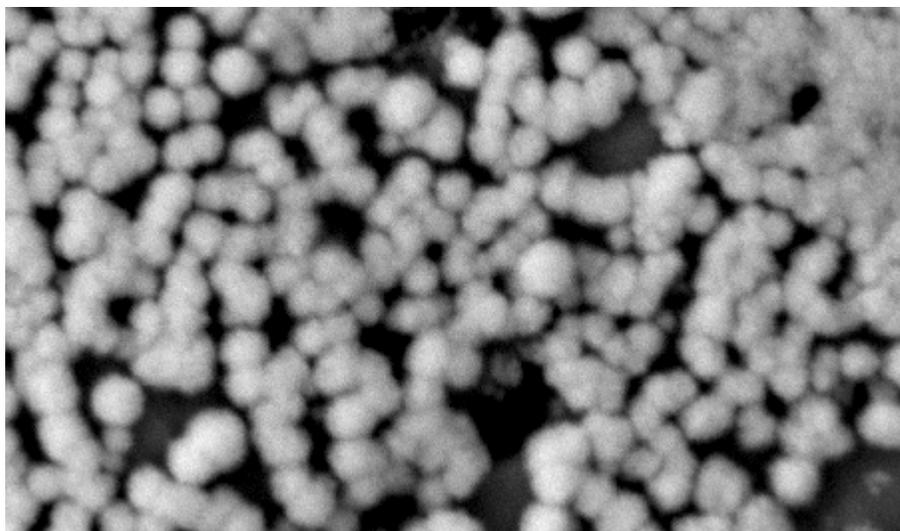


Figura 4.20 Imagen a 20 kV x 4000, 5 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl y 1M de NaNO_3 como electrolito.

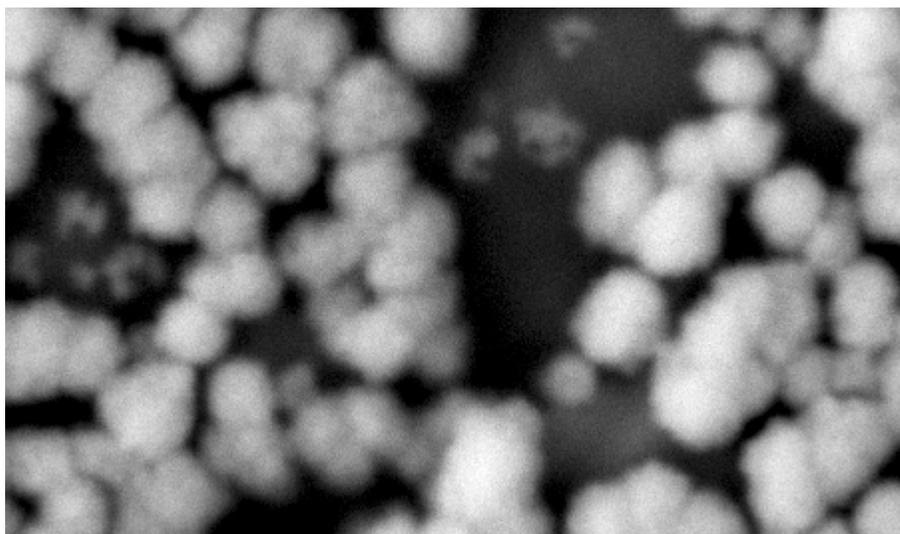


Figura 4.21 Imagen a 20 kV x 7000, 2 μm del depósito de cobre sobre una placa de acero 1018 a partir de una solución de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y 1M de NH_3 usando 1M de NaCl y 1M de NaNO_3 como electrolito.

4.4 CONCLUSIONES

Observando la Figura 4.9 para los cloruros, la Figura 4.15 para los nitratos y la Figura 4.21 para la mezcla, donde la resolución es 20 kV x 7000, con un acercamiento de 5 μm , se hacen las siguientes conclusiones.

Los aglomerados del cobre sobre el acero, para el sistema de cloruros, son grandes y separados. En cambio para el sistema de nitratos, son pequeños, están uno sobre de otro y estos conjuntos están dispersos. Pero en la mezcla los aglomerados son pequeños como en los nitratos, pero separados como los cloruros.

Por lo tanto el depósito de cobre para el sistema mezclado es más eficiente ya que hay más área ocupada del acero.

Por la morfología del sistema mezclado se espera que la reducción del CO_2 se lleve a cabo mejor, aunque se deja para experimentos posteriores este estudio.

CONCLUSIONES

Cuando se observa el comportamiento del potencial de reposo con respecto al tiempo en electrodos de acero en contacto con las soluciones electrolíticas, se ve que muy rápido se llega a un valor de potencial constante. Esto descartaría que se este llevando un proceso de corrosión espontáneo sobre el acero por efecto del electrolito soporte, incluso con los cloruros.

En los voltamperogramas obtenidos se observa el comportamiento típico del depósito metálico sobre un sustrato de diferente naturaleza. A un potencial de inversión dado, la corriente de regreso es mayor que la del barrido directo. De acuerdo a la literatura, [14] este comportamiento es típico para un mecanismo que involucra la formación inicial de núcleos de cobre sobre la superficie de acero durante el barrido directo del potencial, seguido del crecimiento del depósito alrededor de los núcleos en los pasos posteriores.

El potencial de cruce E_c , ocurre en una corriente diferente de cero, lo que se debe a un efecto capacitivo. Este valor E_c se encuentra prácticamente independiente del potencial de inversión, E_λ , lo que indica que la formación de los núcleos de cobre están limitados por el proceso de transferencia de carga. Para estos casos, E_c se debe asociar al E^o (potencial termodinámico) del sistema. Para los cloruros es del orden de -300 mV vs ESC, para los nitratos es del orden de -280 mV vs ESC y para la mezcla es del orden de -250 mV vs ESC. El potencial formal del sistema $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ para estas condiciones experimentales es de $E^o = -0.206$ V vs ESC.

Cuando se realizan los voltamperogramas rotando el electrodo de trabajo, se espera que las señales de límite difusional (picos de corriente) desaparezcan, dado que se compacta la capa de difusión y se mantiene con la alimentación de especies electro activas constante (como estas nunca disminuyen, no deben existir límites difusionales). En los resultados experimentales obtenidos se observa que las señales de corriente del barrido de potencial directo no tienen picos difusionales, sin embargo, en el barrido inverso se obtienen señales de corriente mayores

a potenciales menores, se pueden apreciar algunos hombros de corriente en la reducción, y un pico de corriente de oxidación. Estas respuestas están indicando que se presentan fenómenos de adsorción muy fuertes asociadas a los de transferencia de carga. El sistema electro activo amoniacal de cobre puede estarse adsorbiendo de tal forma que es el causante de que las señales de sobre cruce se observen.

Cuando se inicia el depósito de cobre sobre la superficie de acero, si no hay rotación se presentan los cronoamperogramas típicos donde las curvas tienden a cero, esto es que predomina el efecto difusional, ya que los iones tardan más en llegar al acero. Pero en el caso donde existe la rotación en los cronoamperogramas se ven unas mesetas, a diferentes tiempos, porque el efecto difusional no predomina. Esto es porque al girar el electrodo se hace más corta la región de la capa de difusión. Por esta razón se utilizó el electrodo de disco rotatorio ya que el depósito se hace más eficiente cuando está girando.

Las cronoamperometrías efectuadas en donde se observan los sobrecruces de corriente para los voltamperogramas en reposo, muestran que la corriente no decae a cero y que en algunos potenciales, menores a -550 mV vs ESC, parecen mantenerse constantes, como si no existiera un fenómeno difusional. Esto podría estar señalando que existe un fenómeno adicional al de transferencia de carga, y podría estar confirmando que se tienen especies electro activas adsorbidas. Esto tendría que confirmarse con estudios de cronoculombimetría.

Observando la Figura 4.9 para los cloruros, la Figura 4.15 para los nitratos y la Figura 4.21 para la mezcla, donde la resolución es 20 kV x 7000 , con un acercamiento de 5 μ m, se hacen las siguientes conclusiones.

Los aglomerados del cobre sobre el acero, para el sistema de cloruros, son grandes y separados. En cambio para el sistema de nitratos, son pequeños y están uno sobre de otro y estos conjuntos están dispersos. Pero en la mezcla los aglomerados son pequeños como en los nitratos, pero separados como los cloruros.

Por lo tanto el depósito de cobre para el sistema mezclado podría ser más eficiente dadas sus características morfológicas. Se espera que la reducción del CO_2 se lleve a cabo mejor, aunque se deja para experimentos posteriores este estudio.

REFERENCIAS

- [1] FUNDAMENTOS DE ELECTRÓDICA CENÉTICA. ELECTROQUÍMICA Y SUS APLICACIONES. J. M. Costa. Editorial Alambra. 1981
- [2] ELECTROCHEMISTRY FOR CHEMISTS. Donald T. Sawyer, Andrzej Sobkowiak, Julian L. Roberts, Jr. Editorial John Wiley & Sons, Inc. 1995
- [3] ELECTROCHEMICAL METHODS. FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. Editorial John Wiley & Sons, Inc. 1980
- [4] AN INTRODUCTION TO CYCLIC VOLTAMMETRY. Gary A. Mabbott. Journal of Chemical Education, Vol. 60, Número 9, Septiembre 1983.
- [5] ESTUDIO DE LAS PRIMERAS ETAPAS DE ELCTORREDUCCIÓN DE CO₂ SOBRE SUPERFICIES ELECTROCATALÍTICAS DE COBRE PRODUCIDAS POR ELECTRO DEPÓSITO. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía. Tesis de Posgrado de la Facultad de Química, 2004.
- [6] ULLMAN'S ENCICLOPEDIA. Vol. A9, capítulo 7.
- [7] CYCLIC VOLTAMMETRY. Dennis H. Evans, Kathleen M. O'Connell, Ralph A. Petersen, Michael J. Kelly. Journal of Chemical Education, Vol 60, Número 4, Abril 1983.
- [8] INFLUENCE OF CHLORIDE AND NITRATE ANIONS ON COPPER ELECTRODEPOSITION IN AMMONIA MEDIA. Aurora Ramos, Margarita Miranda Hernández, Ignacio González. Journal of the Electrochemical Society. Número 148, 2001.
- [9] ELECTRODEPOSITION OF COPPER ON THERMALLY OXIDIZED 316 L STAINLESS STEEL SUBSTRATES. Z. Zhou, T.J. O'Keefe. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 28, 1998.
- [10] ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF 1024 MILD STEEL IN SLIGHTLY ALKALINE BICARBONATE SOLUTIONS. S. Simard, M. Drogowska, H. Ménard. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 27, 1997.

- [11] 304 STAINLES STEEL OXIDATION IN SULFATE AND SULFATE + BICARBONATE SOLUTIONS. M. Drogowska, L. Brossard, H. Ménard. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol 28, 1998.
- [12] ELECTROOXIDATION OF 1024 MILD STEEL IN SLIGHTLY ALKALINE PHOSPHATE AND BICARBONATE SOLUTIONS. S. Simard, H. Ménard. Vol 28, 1998.
- [13] STUDY OF THE SILVER ELECTRODEPOSITION WITH NON-STATIONARY TECHNIQUES IN AN ETHYLAMINE AQUEOUS MEDIUM. Margarita Miranda Hernández, Ignacio González. *Electrochimica Acta*. Vol. 42. Número 15, 1997.
- [14] *Electrochimica Acta*. Fletcher S. Vol. 28. 1983.

CONCLUSIONES

Cuando se observa el comportamiento del potencial de reposo con respecto al tiempo en electrodos de acero en contacto con las soluciones electrolíticas, se ve que muy rápido se llega a un valor de potencial constante. Esto descartaría que se este llevando un proceso de corrosión espontáneo sobre el acero por efecto del electrolito soporte, incluso con los cloruros.

En los voltamperogramas obtenidos se observa el comportamiento típico del depósito metálico sobre un sustrato de diferente naturaleza. A un potencial de inversión dado, la corriente de regreso es mayor que la del barrido directo. De acuerdo a la literatura, [14] este comportamiento es típico para un mecanismo que involucra la formación inicial de núcleos de cobre sobre la superficie de acero durante el barrido directo del potencial, seguido del crecimiento del depósito alrededor de los núcleos en los pasos posteriores.

El potencial de cruce E_c , ocurre en una corriente diferente de cero, lo que se debe a un efecto capacitivo. Este valor E_c se encuentra prácticamente independiente del potencial de inversión, E_λ , lo que indica que la formación de los núcleos de cobre están limitados por el proceso de transferencia de carga. Para estos casos, E_c se debe asociar al E^0 (potencial termodinámico) del sistema. Para los cloruros es del orden de -300 mV vs ESC, para los nitratos es del orden de -280 mV vs ESC y para la mezcla es del orden de -250 mV vs ESC. El potencial formal del sistema $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ para estas condiciones experimentales es de $E^0 = -0.206$ V vs ESC.

Cuando se realizan los voltamperogramas rotando el electrodo de trabajo, se espera que las señales de límite difusional (picos de corriente) desaparezcan, dado que se compacta la capa de difusión y se mantiene con la alimentación de especies electro activas constante (como estas nunca disminuyen, no deben existir límites difusionales). En los resultados experimentales obtenidos se observa que las señales de corriente del barrido de potencial directo no tienen picos difusionales, sin embargo, en el barrido inverso se obtienen señales de corriente mayores

a potenciales menores, se pueden apreciar algunos hombros de corriente en la reducción, y un pico de corriente de oxidación. Estas respuestas están indicando que se presentan fenómenos de adsorción muy fuertes asociadas a los de transferencia de carga. El sistema electro activo amoniacal de cobre puede estarse adsorbiendo de tal forma que es el causante de que las señales de sobre cruce se observen.

Cuando se inicia el depósito de cobre sobre la superficie de acero, si no hay rotación se presentan los cronoamperogramas típicos donde las curvas tienden a cero, esto es que predomina el efecto difusional, ya que los iones tardan más en llegar al acero. Pero en el caso donde existe la rotación en los cronoamperogramas se ven unas mesetas, a diferentes tiempos, porque el efecto difusional no predomina. Esto es porque al girar el electrodo se hace más corta la región de la capa de difusión. Por esta razón se utilizó el electrodo de disco rotatorio ya que el depósito se hace más eficiente cuando está girando.

Las cronoamperometrías efectuadas en donde se observan los sobrecruces de corriente para los voltamperogramas en reposo, muestran que la corriente no decae a cero y que en algunos potenciales, menores a -550 mV vs ESC, parecen mantenerse constantes, como si no existiera un fenómeno difusional. Esto podría estar señalando que existe un fenómeno adicional al de transferencia de carga, y podría estar confirmando que se tienen especies electro activas adsorbidas. Esto tendría que confirmarse con estudios de cronoculombimetría.

Observando la Figura 4.9 para los cloruros, la Figura 4.15 para los nitratos y la Figura 4.21 para la mezcla, donde la resolución es 20 kV x 7000 , con un acercamiento de 5 μ m, se hacen las siguientes conclusiones.

Los aglomerados del cobre sobre el acero, para el sistema de cloruros, son grandes y separados. En cambio para el sistema de nitratos, son pequeños y están uno sobre de otro y estos conjuntos están dispersos. Pero en la mezcla los aglomerados son pequeños como en los nitratos, pero separados como los cloruros.

Por lo tanto el depósito de cobre para el sistema mezclado podría ser más eficiente dadas sus características morfológicas. Se espera que la reducción del CO_2 se lleve a cabo mejor, aunque se deja para experimentos posteriores este estudio.

REFERENCIAS

- [1] FUNDAMENTOS DE ELECTRÓDICA CENÉTICA. ELECTROQUÍMICA Y SUS APLICACIONES. J. M. Costa. Editorial Alambra. 1981
- [2] ELECTROCHEMISTRY FOR CHEMISTS. Donald T. Sawyer, Andrzej Sobkowiak, Julian L. Roberts, Jr. Editorial John Wiley & Sons, Inc. 1995
- [3] ELECTROCHEMICAL METHODS. FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. Editorial John Wiley & Sons, Inc. 1980
- [4] AN INTRODUCTION TO CYCLIC VOLTAMMETRY. Gary A. Mabbott. Journal of Chemical Education, Vol. 60, Número 9, Septiembre 1983.
- [5] ESTUDIO DE LAS PRIMERAS ETAPAS DE ELCTORREDUCCIÓN DE CO₂ SOBRE SUPERFICIES ELECTROCATALÍTICAS DE COBRE PRODUCIDAS POR ELECTRO DEPÓSITO. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía. Tesis de Posgrado de la Facultad de Química, 2004.
- [6] ULLMAN'S ENCICLOPEDIA. Vol. A9, capítulo 7.
- [7] CYCLIC VOLTAMMETRY. Dennis H. Evans, Kathleen M. O'Connell, Ralph A. Petersen, Michael J. Kelly. Journal of Chemical Education, Vol 60, Número 4, Abril 1983.
- [8] INFLUENCE OF CHLORIDE AND NITRATE ANIONS ON COPPER ELECTRODEPOSITION IN AMMONIA MEDIA. Aurora Ramos, Margarita Miranda Hernández, Ignacio González. Journal of the Electrochemical Society. Número 148, 2001.
- [9] ELECTRODEPOSITION OF COPPER ON THERMALLY OXIDIZED 316 L STAINLESS STEEL SUBSTRATES. Z. Zhou, T.J. O'Keefe. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 28, 1998.
- [10] ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF 1024 MILD STEEL IN SLIGHTLY ALKALINE BICARBONATE SOLUTIONS. S. Simard, M. Drogowska, H. Ménard. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 27, 1997.

- [11] 304 STAINLES STEEL OXIDATION IN SULFATE AND SULFATE + BICARBONATE SOLUTIONS. M. Drogowska, L. Brossard, H. Ménard. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol 28, 1998.
- [12] ELECTROOXIDATION OF 1024 MILD STEEL IN SLIGHTLY ALKALINE PHOSPHATE AND BICARBONATE SOLUTIONS. S. Simard, H. Ménard. Vol 28, 1998.
- [13] STUDY OF THE SILVER ELECTRODEPOSITION WITH NON-STATIONARY TECHNIQUES IN AN ETHYLAMINE AQUEOUS MEDIUM. Margarita Miranda Hernández, Ignacio González. *Electrochimica Acta*. Vol. 42. Número 15, 1997.
- [14] *Electrochimica Acta*. Fletcher S. Vol. 28. 1983.