



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL ELECTRODEPÓSITO DE COBRE SOBRE PLACAS DE TITANIO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**FERNANDO DE LA ROSA SÁNCHEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



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: Profesor: Lucio Antonio Reyes Chumacero  
VOCAL: Profesora: Aurora de los Ángeles Ramos Mejía  
SECRETARIO: Profesora: Norma Angélica Macías Ruvalcaba  
1er. SUPLENTE: Profesor: Bernardo Antonio Frontana Uribe  
2° SUPLENTE: Profesor: Jorge Peón Peralta

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 112, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

SUSTENTANTE:

Fernando de la Rosa Sánchez

## **Agradecimientos**

A cada uno de los miembros de mi familia, quienes siempre han sabido guiarme en el largo y sinuoso camino de la vida

A Andrea, una mujer maravillosa y extraordinaria quien me ha regalado su amistad, apoyo, amor y cariño desde el momento que la conocí. Gracias por ser parte de mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de adquirir los conocimientos y herramientas necesarias para desarrollarme como un profesional de la química. Ojala algún día pueda retribuirle todo lo que me ha dado.

A la Dra. Aurora Ramos Mejía por darme la oportunidad, confianza y libertad para desarrollar este trabajo de tesis en su laboratorio. Además me llevo de ella su conocimiento, experiencia y amistad, que son lo más valioso para mí.

A todos los miembros de laboratorio 112. Al Dr. Mauricio Castro por su apoyo y observaciones durante el trabajo de esta tesis, y a Abraham por darme su amistad y apoyo en el laboratorio.

Al IQ. Iván Puente Lee del laboratorio de microscopia electrónica por las facilidades para obtener las imágenes SEM.

A mis compañeros y amigos de generación, en especial a los químicos, quienes luchamos y sacrificamos muchas cosas juntos para poder salir adelante y cumplir todas nuestras metas académicas. Gracias por las charlas y los buenos momentos que compartimos.

A cada una de las personas que conocí durante mi estancia en la universidad, en especial a cada uno de los profesores con quienes tome clases. Les agradezco que no solo me enseñaran sobre química, sino también me ayudaran a crecer como persona..

A cada uno de los miembros del jurado por sus atinadas observaciones y comentarios en la revisión de esta tesis.

## **Dedicatorias**

A cada uno de los miembros de mi familia, en especial a cinco personas que han contribuido a ser quien soy. En primer lugar a mis padres Fernando y Leticia, quienes siempre me han brindado el amor y confianza aún en los momentos difíciles, de los cuales hemos y seguiremos saliendo adelante. A mi hermana Daniela por aguantarme tanto. A mi abuelita Teófila que siempre será un ejemplo de una persona luchadora y con un gran corazón. Y finalmente a mi abuelito Julio a quien agradezco todo el amor y cariño que me ofreció, seguramente estaría orgulloso y feliz de asistir a mi examen profesional.

A Andrea que sin su apoyo y empuje no habría logrado llegar hasta este momento.

A todas aquellas personas que me han inculcado el gusto y el deseo por aprender química, una ciencia que nunca dejara de sorprenderme.

## ÍNDICE

Lista de abreviaturas y símbolos.....	
Resumen.....	1
1. Introducción.....	3
2. Antecedentes.....	5
2.1. Aspectos generales sobre la formación electroquímica de una nueva fase.....	5
2.2. Electrodeposición química de metales.....	7
2.2.1. Etapas del proceso de electrodeposición.....	8
2.2.2. Aspectos morfológicos.....	9
2.2.3. Aspectos termodinámicos.....	11
2.2.4. Aspectos cinéticos.....	12
2.3. Electrodepósitos de cobre.....	14
2.3.1. El depósito de cobre en medios alcalinos.....	14
2.3.2. La influencia de aditivos y electrolitos.....	15
2.3.3. Efectos del sustrato electródico.....	16
2.4. Electroodos de titanio.....	16
2.4.1. Comportamiento del titanio en medios acuosos.....	17
2.4.2. Pretratamientos sobre el electrodo de titanio.....	18
2.4.3. Electroodos de titanio en los depósitos de cobre.....	19
3. Hipótesis y objetivos.....	21

4. Sección experimental.....	22
4.1. Especiación química del cobre.....	22
4.2. Celda electroquímica.....	23
4.3. Electrodo de trabajo.....	23
4.4. Disoluciones de trabajo.....	24
4.5. Pretratamiento electroquímico.....	24
4.6. Metodología experimental.....	25
4.7. Microscopia electrónica de barrido.....	25
5. Resultados y discusión.....	27
5.1. Evolución del potencial a circuito abierto (OCP) a través del tiempo.....	27
5.2. Estudio voltamperométrico.....	28
5.2.1. Dominio de electroactividad en el electrolito soporte.....	28
5.2.2. Electrodo de titanio sin pretratamiento.....	29
5.2.2.1. Estudio voltamperométrico del sistema Cu(II) a Cu(I).....	30
5.2.2.2. Estudio del proceso de electrocristalización, Cu(I) a Cu(0).....	35
5.2.3. Electrodo de titanio con pretratamiento.....	40
5.2.3.1. Estudio voltamperométrico del sistema Cu(II) a Cu(I).....	42
5.2.3.2. Estudio del proceso de electrocristalización, Cu(I) a Cu(0).....	44
5.2.4. Conclusiones del estudio voltamperométrico.....	46
5.3. Estudio cronoamperométrico.....	48
5.3.1. Análisis de los transitorios de corriente.....	50
5.3.2. Interpretación de los parámetros cinéticos.....	52

5.3.3. Análisis de las superficies por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	55
5.3.4. Conclusiones del estudio voltamperométrico.....	59
6. Conclusiones.....	60
7. Referencias.....	62
8. Anexos.....	65
8.1. Anexo I. Comportamiento voltamperométrico del sistemas reversibles e irreversibles....	65
8.2. Descripción de modelos teóricos de electrocristalización .....	72

## Lista de abreviaturas y símbolos

$\alpha_c$	coeficiente de transferencia de carga
$A$	velocidad de nucleación
$D$	coeficiente de difusión
$\Delta E$	diferencia de potencial
$E_\lambda$	potencial de inversión
$E_c$	potencial de cruce
$E_n$	potencial de nucleación
$ENH$	electrodo normal de hidrógeno
$ESC$	electrodo saturado de calomel
$F$	constante de Faraday
$i_{pc}$	corriente de pico catódico
$j$	densidad de corriente
$I_c$	primer pico de reducción
$II_c$	segundo pico de reducción
$N_0$	número de sitios activos
$O$	oxidante
$R$	reductor
$SEM$	microscopia electrónica de barrido
$t$	tiempo
$v$	velocidad de barrido
$z$	número de electrones

## Resumen

En este trabajo se realizó un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso de electrodeposición de cobre sobre placas de titanio, a partir de una disolución de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0.005 M,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M ajustando los valores de pH con amoníaco. Las placas de titanio utilizadas tuvieron diferentes condiciones de pretratamiento. En una de ellas sólo se realizó un lijado y pulido mecánico con el objetivo de disminuir la capa pasiva de  $\text{TiO}_2$  que se forma sobre su superficie. A la segunda placa, además del pretratamiento mecánico, se le realizó un pretratamiento electroquímico que consistió en aplicar barridos de potencial entre -1.5 a 1.5 V vs. ESC sobre una placa sumergida en una disolución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M. Las técnicas electroquímicas utilizadas para el estudio fueron la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. La caracterización morfológica de las superficies se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

A partir de los estudios realizados se observó la enorme influencia de la formación natural de la capa pasiva de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de titanio, y en los depósitos de cobre obtenidos. El lijado y pulido mecánico provocan una disminución de la capa pasiva, mientras que el pretratamiento electroquímico favorece la presencia de la especie  $\text{TiOOH}$  proveniente de la reducción del  $\text{TiO}_2$ .

El proceso de electrodeposición de cobre sobre ambos tipos de superficies ocurre en dos pasos. En el primero se lleva a cabo la reducción de  $\text{Cu}(\text{II})$  a  $\text{Cu}(\text{I})$ , mientras que en el segundo paso ocurre la reducción de  $\text{Cu}(\text{I})$  a  $\text{Cu}(0)$ . La forma de los voltamperogramas y los transitorios de corriente obtenidos para ambas reducciones, nos indican la influencia de una reacción secundaria que genera cambios en la velocidad de transferencia de carga, ocasionando que el sistema se comporte de manera irreversible.

Para el caso de la superficie sin pretratamiento electroquímico, se propuso que la reacción secundaria fuera la reducción de  $\text{TiO}_2$ , que se encuentra como parte de la capa pasiva, a la especie  $\text{TiOOH}$ . La superficie pretratada electroquímicamente, que ya tiene presente la especie  $\text{TiOOH}$ , se encuentra activada por lo que favorece la reacción de reducción de protones.

El modelo teórico que describe satisfactoriamente los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente para el proceso de electrocristalización en ambos casos, es el que involucra un mecanismo en 3D limitado por la transferencia de masa y que se encuentra acoplado a la presencia de una reacción química secundaria.

Los estudios morfológicos de los depósitos mostraron que existen importantes diferencias en el tipo de superficie de titanio que se utiliza para generarlos. Para el caso de la superficie sin pretratar electroquímicamente se observan depósitos menos dispersos y separados entre sí, mientras que para la superficie pretratada el depósito es más homogéneo y disperso. Este último depósito favorecería la actividad electrocatalítica de cobre.

## 1. Introducción

En la actualidad la electroquímica es una de las áreas de mayor impacto en la industria y en la vida cotidiana, debido a las múltiples aplicaciones que puede presentar. Su campo está determinado por la diversidad de necesidades que presente la sociedad. Por lo tanto, el entendimiento de los fenómenos que ocurren entre una interfase formada por un conductor iónico y un conductor electrónico es de vital importancia para el diseño de procesos más eficientes, menos costosos y más amigables para el medio ambiente [1].

Dentro de estas aplicaciones se encuentra la depositación electroquímica de metales, la cual es ampliamente utilizada en metalurgia para la extracción de metales y minerales, en la industria electrónica para la fabricación de circuitos integrados, y en el recubrimiento de materiales para la decoración [2].

La preparación de nuevos materiales que posean actividad electrocatalítica por medio de depositación electroquímica, ha sido ampliamente estudiada depositando diferentes tipos de metales sobre todo tipo de sustratos, y evaluando su eficiencia para reacciones químicas de importancia científica, comercial, tecnológica y ambiental [2]; siendo una de esas reacciones la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$ , y cuyo interés ha crecido en la actualidad debido a los resultados prometedores que ofrecen los métodos electroquímicos [3]. Entre los materiales que han mostrado mayor actividad electrocatalítica para esta reacción se encuentra el cobre, por lo que se han hecho estudios enfocándose en la formación de superficies catalíticas de este metal vía electrodeposición, las cuales posean características topológicas y propiedades adsorptivas particulares que son fundamentales para la trayectoria que tome respectivamente esta reacción [4].

La depositación electroquímica de cobre se ha estudiado bajo diferentes condiciones experimentales [5-7], encontrándose que las condiciones del medio de reacción tales como el pH, el electrolito soporte, la presencia de aditivos o agentes complejantes, y el sustrato electrodico, son cruciales en las etapas iniciales de formación y crecimiento de los núcleos de cobre.

Por lo tanto, en este trabajo se presenta un estudio sobre la influencia de un electrodo de titanio (sustrato electrodico) en las etapas de formación y crecimiento del depósito de cobre en un medio amoniacal. Este tipo de electrodos han sido poco utilizados en estudios de electrodeposición de metales [8] debido a que el titanio sufre el fenómeno de pasivación cuando se encuentra inmerso en disoluciones acuosas [9]. Teniendo en cuenta esto, se propuso el uso de un pretratamiento electroquímico que modificaría la capa de pasivación del titanio.

Se utilizaron métodos voltamperométricos y de transitorios potencioestáticos que nos permitieron discutir los procesos de reducción de cobre, y proponer un mecanismo de electrocristalización sobre este electrodo. También se presenta un estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) que proporcionó información sobre las características topológicas de las superficies generadas.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Aspectos generales sobre la formación electroquímica de una nueva fase

Las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de carga entre una interfase conformada por un conductor iónico y un conductor electrónico. El conductor iónico es generalmente conocido como *electrolito*, el cual es simplemente una fase cargada a través de la cual se da el movimiento de los iones. Los electrolitos pueden ser disoluciones líquidas, sales fundidas o sólidos conductores iónicos. El conductor electrónico es comúnmente llamado *electrodo*, a través del cual la carga es transportada por el movimiento de los electrones. Los electrodos pueden ser metales o semiconductores, ya sean sólidos o líquidos.

Estas reacciones son ejemplos de un caso general de reacciones conocidas como procesos heterogéneos. La cinética de este tipo de reacciones está normalmente determinada por una secuencia de etapas que involucran tanto el transporte de masa a través de la fase conductora iónica (y algunas veces en el conductor electrónico) hacia la interfase, así como la transferencia de carga en la interfase [10].

Consideremos la siguiente reacción electroquímica sencilla:



Esta reacción ocurre generalmente sobre un electrodo de trabajo al momento de imponer un potencial, el cual es diferente al potencial de equilibrio del sistema. Por lo menos cinco etapas separadas ocurren en la conversión del *O* en *R* (figura 2.1):

- 1) Transporte del *O* desde el seno del conductor iónico hacia la interfase.
- 2) Adsorción del *O* en la interfase.
- 3) Transferencia de carga en la interfase para formar *R*
- 4) Desorción del *R* de la interfase.
- 5) Transporte del *R* desde la interfase hasta el seno del conductor iónico.

Los pasos dos a cuatro son comúnmente referidos como los procesos de activación, mientras que los pasos uno y cinco son conocidos como procesos de transporte de masa. Como estos pasos ocurren en forma secuencial, la velocidad de la reacción global está dada por la suma de las velocidades de

las etapas individuales (esto no implica iguales constantes de velocidad), y bajo condiciones de estado estacionario la velocidad de estas etapas son también dependientes del tiempo.

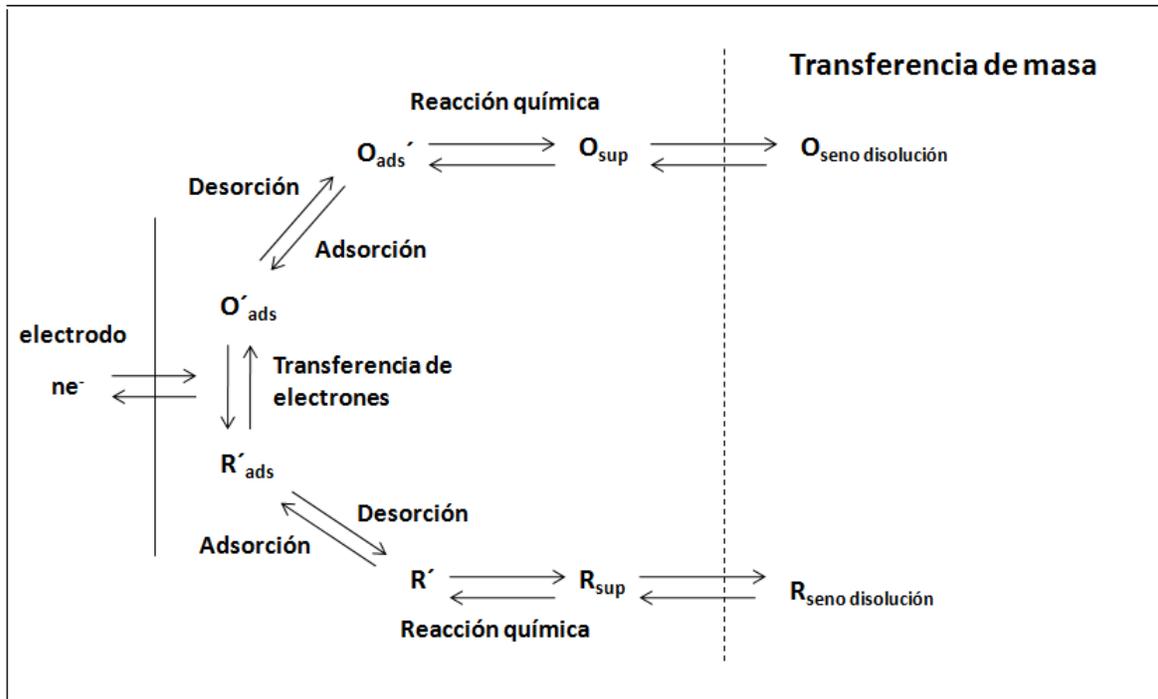


Figura 2.1. Representación esquemática de las etapas que tienen lugar durante la reducción electroquímica de O a R.

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial. La primera está dada por:

$$i_{medida} = i_{capacitiva} + i_{faradaica} \quad (2.2)$$

Donde  $i_{capacitiva}$  es la corriente que aparece al formarse la doble capa eléctrica. La  $i_{faradaica}$  es la corriente de electrólisis. El aporte en la diferencia de potencial está dado por:

$$\Delta E_{medida} = (E_i + E_j + IR) - E_{ref} \quad (2.3)$$

Donde  $E_i$  es el potencial que se impone mediante un potencióstato,  $E_j$  es el potencial de unión líquida,  $IR$  se debe al aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.), y  $E_{ref}$  es el potencial de un electrodo de referencia (cuyo potencial no varía de manera significativa). En la práctica, los valores de  $E_j$  e  $IR$  son muy pequeños si se utilizan microelectrodos y se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución

## 2.2. Electrodeposición química de metales

Muchas reacciones electroquímicas involucran la formación de una fase sólida, como el caso de la deposición de un metal sobre un sustrato. Los estados iniciales de formación de una nueva fase sobre ese sustrato al aplicar un potencial, se les definen como procesos de electrodeposición o también llamados procesos de electrocristalización.

La electrodeposición química de metales y aleaciones involucra la reducción de iones metálicos de electrolitos acuosos, orgánicos o sales fundidas [11]. Para el caso de los iones metálicos  $M^{z+}$  en disoluciones acuosas, el proceso de reducción está representado por:



De ahí que en el estudio de la electrodeposición química, cuatro aspectos fundamentales estén involucrados en el proceso representado por esta reacción:

- La interfase metal-disolución como el lugar en el que se lleva a cabo el proceso.
- La cinética y el mecanismo de formación del depósito.
- El fenómeno de nucleación y crecimiento de la superficie metálica ( $M_{red}$ ).
- La estructura y propiedades del depósito formado.

De estos aspectos, el segundo y tercero están directamente relacionados a los problemas de nucleación y crecimiento de los núcleos. Sin embargo, aún existe controversia acerca de los principios más básicos de este proceso [12], debido al conocimiento semiempírico que aún se tiene.

En el estudio de la electrocristalización también hay que tener en cuenta toda una serie de factores tales como:

- La naturaleza y características superficiales del sustrato metálico utilizado como electrodo de trabajo.
- El medio en el que se lleva a cabo la electrocristalización.
- La geometría de los núcleos formados.
- La posibilidad de que el electrodo se ionice u oxide anódicamente, formando una película superficial.
- El tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase metálica [13].

### 2.2.1. Etapas del proceso de electrodeposición

Para describir de manera adecuada el proceso de electrodeposición, se deben considerar una serie de etapas sucesivas (figura 2.2), tales como:

1. Transporte de la especie electroactiva solvatada por difusión, del seno de la disolución hacia la interfase electrodo/disolución.
2. Reacción sobre el electrodo (adsorción y transferencia de carga)
3. Cambios en los estados de solvatación del ad-átomo (especie adsorbida), debido a la pérdida parcial o total de la esfera de solvatación.
4. Difusión superficial de los ad-átomos a lo largo del plano del electrodo.
5. Formación de núcleos críticos de crecimiento sobre este plano debido a la agrupación de los ad-átomos. Estos núcleos son centros de crecimiento de la nueva fase formada, la cual puede crecer en dirección paralela a la superficie del electrodo, crecimiento bidimensional (2D), o bien en dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato, crecimiento tridimensional (3D).

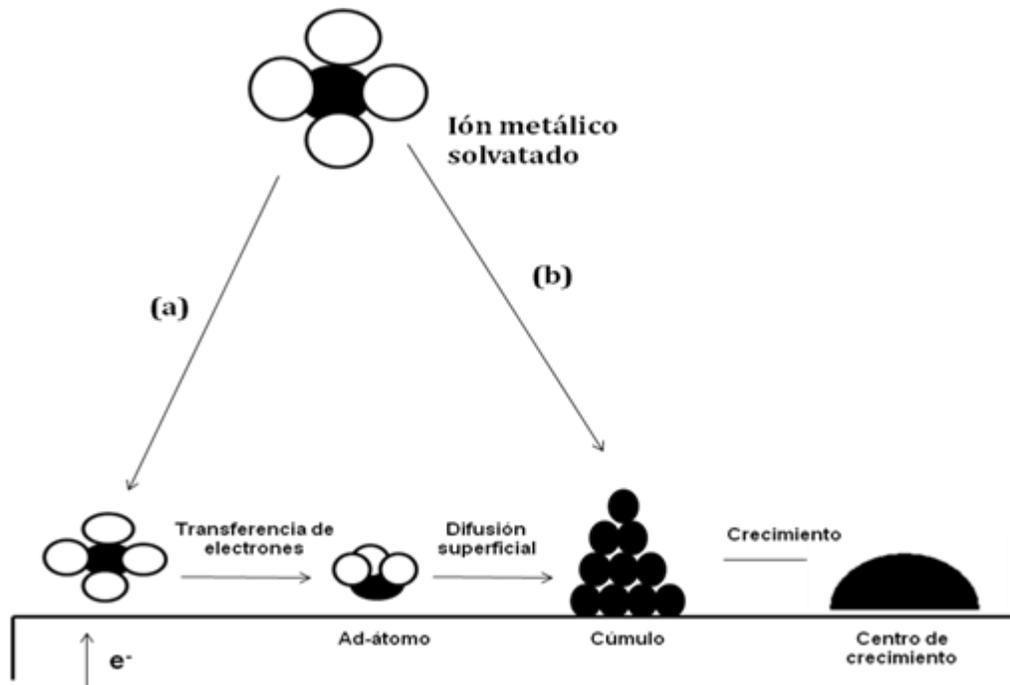


Figura 2.2. Algunas de las posibles etapas presentes en el mecanismo de electrocristalización de un metal sobre un sustrato de diferente naturaleza. (a) Incorporación vía ad-átomos, (b) directa.

Las etapas uno y dos corresponden a los procesos electroquímicos que suceden sobre el electrodo al momento de aplicar un potencial, mientras que las etapas tres, cuatro y cinco, representan el proceso de electrodeposición. Sin embargo las etapas uno y dos tienen una enorme influencia en la electrodeposición de manera indirecta [14].

### **2.2.2. Aspectos morfológicos**

El estudio del crecimiento de cristales generados electroquímicamente puede ser tratado de manera similar al crecimiento de cristales a partir de una fase vapor sobre una superficie metálica [15]. A partir de esto, la primera etapa en la producción de una nueva fase es la formación de núcleos estables a partir de cúmulos de átomos de tamaño crítico. Es claro que los cúmulos son intermediarios en la formación de núcleos y requieren de un tiempo para su distribución sobre el sustrato. Por otra parte, los núcleos son intermediarios en la formación de una nueva fase, que necesitan un tiempo para su crecimiento.

Estos núcleos contendrán átomos que se encontrarán en la situación energética más favorable, es decir, cuando se encuentren rodeados por el mayor número posible de átomos iguales. Cuando el átomo se encuentra adsorbido, este pasará por una serie de colocaciones superficiales hasta formar parte de la estructura cristalina del núcleo. También puede darse el caso en el que el átomo se descargue de manera inmediata en la posición de incorporación al centro metálico.

Es evidente que si el átomo tiene que alcanzar una posición más favorable energéticamente para construir el depósito, tendrá que desprenderse de las moléculas que le solvatan en sucesivos pasos, partiendo desde la posición inicial en que esté adsorbido, hasta alcanzar una posición más estable (en algunos casos se puede dar el proceso de difusión superficial). Como se esquematiza en la figura 2.3, el átomo realizará movimientos (dependiendo la ruta) hasta provocar la pérdida total de la esfera de coordinación. Esta pérdida puede ser parcial provocando que el átomo que se incorpore a la red se encuentre parcialmente coordinado.

También es posible que una superficie que va creciendo continuamente se pueda ver afectada por falta de un orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se transmiten a todo el volumen, y que son conocidas como dislocaciones. Los depósitos crecerán siguiendo la discordancia existente en los planos del sustrato. Tal es el caso de las llamadas dislocaciones de tornillo.

El crecimiento en la presencia de estos defectos resulta en estructuras piramidales sobre la superficie del sustrato, con un crecimiento espiral (figura 2.4) que puede ocasionar un aumento apreciable en la rugosidad del depósito, favoreciéndose en las zonas de más alta incidencia [11]

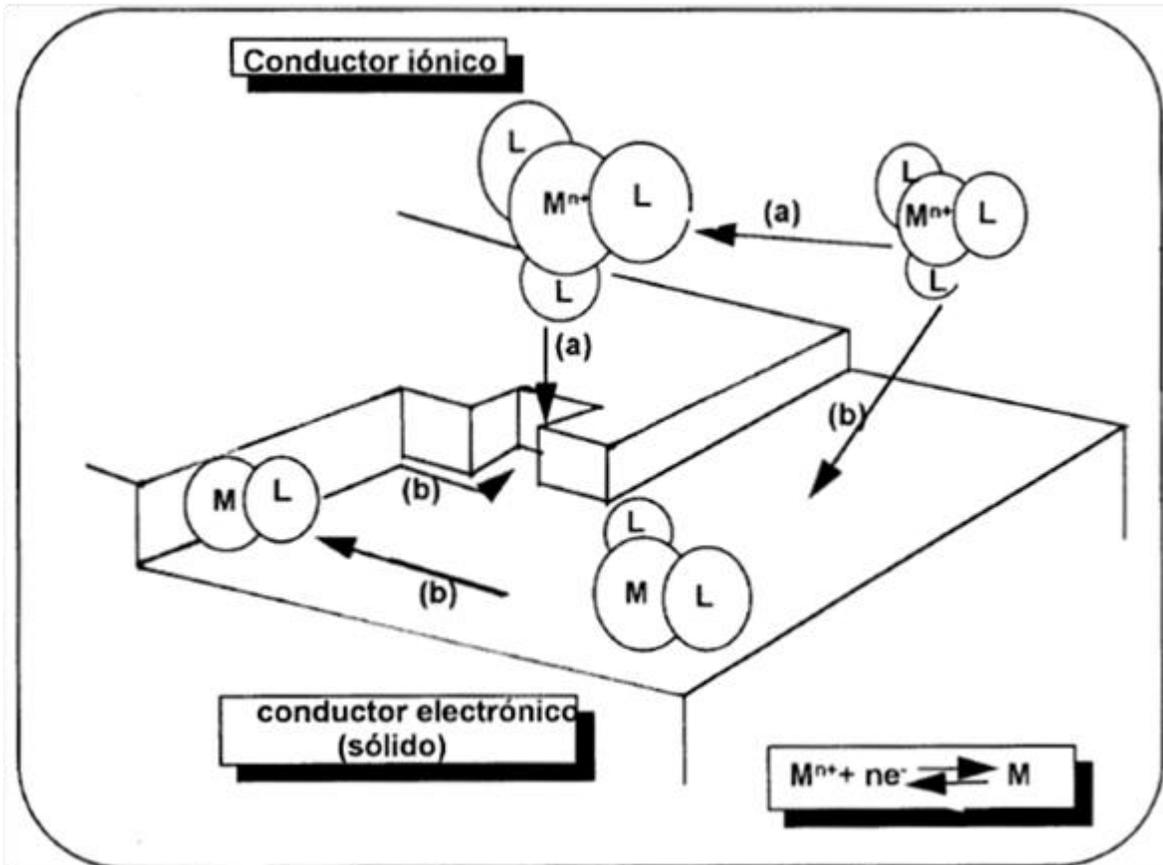
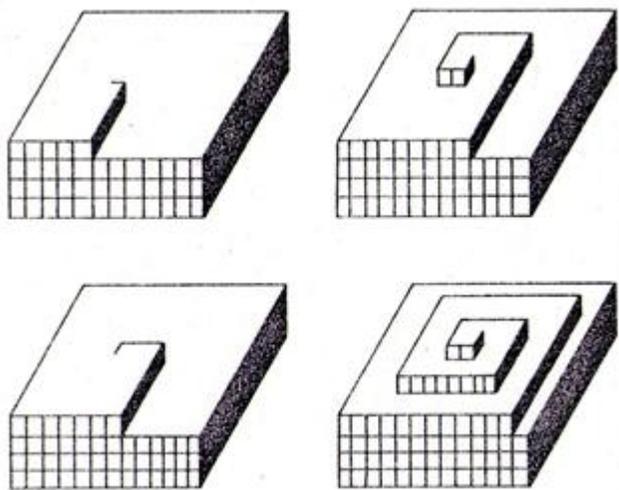


Figura 2.3. Representación esquemática de las etapas de electrodeposición, donde se muestran los pasos sucesivos en la pérdida de moléculas de coordinación, hasta su incorporación. Ruta (a) descarga del ión en la posición de incorporación a la red. Ruta (b) descarga seguida de difusión superficial a la posición de incorporación.

Una vez que se ha formado sobre el sustrato una capa delgada, comienza a aumentar el espesor del depósito, que depende de las especies que se incorporen a la red y el transporte de masa, siendo la corriente, un factor que afecta la uniformidad del depósito [16].

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 los centros de crecimiento

No son estas irregularidades superficiales a nivel atómico las únicas que pueden presentarse en la formación del depósito. En general, los electrodos metálicos son policristalinos, con cristales individuales exponiendo una superficie específica en una disolución. Debido a esto, existen áreas intercrystalinas que pueden mostrar una variedad de defectos como son: tamaño de grano, inclusiones, moléculas adsorbidas o incluso capas de óxido. Tales defectos juegan un papel importante en la formación de depósitos metálicos [11].



*Figura 2.4. Crecimiento de la superficie del cristal debido a la presencia de las dislocaciones de tornillo (crecimiento espiral en forma piramidal)*

### **2.2.3. Aspectos termodinámicos**

El interés principal en los estudios de electrocristalización está enfocado a explicar la formación de una nueva fase en función de las condiciones interfaciales. Las teorías propuestas para este estudio, se han desarrollado a partir de aspectos termodinámicos (los límites de estabilidad energética que determinan las condiciones del depósito), y los aspectos cinéticos del crecimiento (los cuales proporcionan información acerca de la velocidad con que se forman los núcleos).

La descripción termodinámica de la formación de una nueva fase se desarrolla en términos de las propiedades al equilibrio de las fases voluminosas involucradas. Sin embargo, se debe tomar en cuenta al menos dos factores adicionales: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren, y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de formación de la fase [15].

La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transformación de portadores de carga (electrones o iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como la ecuación (2.4). El potencial de equilibrio del par  $M_{aq}^{z+}/M_{red}$  para esta reacción está dado por la ecuación de *Nernst* descrita por:

$$E_{M_{aq}^{z+}/M_{red}} = E^{\circ}_{M_{aq}^{z+}/M_{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M_{aq}^{z+}}}{a_{M_{red}}} \quad (2.5)$$

Donde  $E^{\circ}_{M_{aq}^{z+}/M_{red}}$  es el potencial estándar del par  $M_{aq}^{z+}/M_{red}$  y  $a_{M_{aq}^{z+}}$  es la actividad del metal en disolución que será depositado, mientras que  $a_{M_{red}}$  corresponde a la fase pura del metal y tiene un valor de uno por convección.

Si consideramos que la etapa previa a la formación del núcleo es la formación de ad-átomos del metal, la actividad superficial de los ad-átomos, también tendrá un valor en el equilibrio. Esta situación es conocida como sobresaturación y se denota como  $a/a_{\infty}$ , donde  $a$  es la actividad de las especies en equilibrio con los ad-átomos, y  $a_{\infty}$  es la actividad en equilibrio con la superficie plana (en este caso el sustrato). De acuerdo con Erdey-Gruz y Volmer [15], la sobresaturación está determinada directamente con el sobrepotencial,  $\eta = E - E_{rev}$ , donde  $E$  es el potencial del electrodo aplicado, y  $E_{rev}$  es el potencial de equilibrio que se establece en la ausencia de flujo neto de corriente. Esto puede ser expresado como:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_{\infty}} \quad (2.6)$$

Está relación pone de manifiesto que las condiciones que gobiernan el proceso de nucleación electroquímica pueden ser controladas en forma rápida, precisa y reversible por medio de la imposición de un potencial externo.

#### 2.2.4. Aspectos cinéticos

El crecimiento de los núcleos requiere un complejo de un tamaño crítico (radio crítico  $r_c$ ) y de una velocidad de formación (velocidad de nucleación  $A$ ).

El complejo crítico es un núcleo para el cual la probabilidad de que se le una un átomo es menor que  $\frac{1}{2}$ . Sin embargo, la unión de un nuevo átomo convierte al núcleo crítico en estable. Para este núcleo estable, la probabilidad de que se le una un nuevo átomo es mayor a  $\frac{1}{2}$ . Este complejo depende de la distribución de los cúmulos en sitios preferenciales (sitios activos  $N_0$ ) sobre el sustrato.

Algunos de los primeros trabajos acerca del mecanismo de nucleación y crecimiento de los materiales electrodepositados [17], reportaron el uso de transitorios potenciostáticos como método para extraer información acerca del proceso de nucleación. Los transitorios de corriente obtenidos mostraron un máximo, seguido por un decaimiento aproximadamente exponencial [12], el cual sugiere que la velocidad de formación de centros de crecimiento estables sigue una cinética de primer orden, donde la densidad numérica de centros de crecimiento (núcleos) está descrita por:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0e^{-(At)} \quad (2.7)$$

O podemos expresarla como:

$$N(t) = N_0(1 - e^{-At}) \quad (2.8)$$

En el cual  $t$  es el tiempo en el cual el potencial fue aplicado,  $N$  es la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento,  $N_0$  es la densidad numérica total de centros activos inicialmente existentes en la superficie del electrodo, y  $A$  es la constante de velocidad de aparición de los núcleos. Para el caso en el que el producto  $At \gg 1$ , la ecuación (2.8) se transforma en:

$$N(t) = N_0 \quad (2.9)$$

Que corresponde al proceso de nucleación instantánea, en donde no se establece ningún nuevo centro de crecimiento después de imponer la perturbación. Para el caso de valores pequeños de  $At$ , tales que  $N \ll N_0$ , la ecuación (2.8) se expresa como:

$$N(t) = N_0At \quad (2.10)$$

Que corresponde al proceso de nucleación progresiva, en donde la nucleación y el crecimiento ocurren de manera simultáneamente. Estas expresiones son de gran importancia, ya que se asume como la base para toda una familia de modelos más sofisticados.

### **2.3. Electrodepósitos de cobre**

La formación electroquímica de depósitos de cobre es una técnica ampliamente utilizada en muchas ramas de la industria para un sin fin de aplicaciones tales como: la manufactura de circuitos integrados en la industria electrónica [7], la obtención de recubrimientos metálicos de alta calidad [18], o el reciclaje de cobre proveniente de residuos industriales [19].

Recientemente se ha estudiado el uso de electrodepósitos de cobre como catalizadores para cierto tipo de reacciones químicas [4, 20-22] debido a que dependiendo de la estructura del depósito de cobre, se pueden favorecer intermediarios de menor energía provocando mayor efectividad en los productos de reacción generados [21]. Por lo tanto, las condiciones experimentales en las que se forme el depósito son claves para el tipo de aplicación que se desee.

El estudio de los procesos de electrodeposición de cobre se ha realizado bajo diferentes condiciones experimentales:

- a) En medios ácidos, con cianuros como agentes complejantes.
- b) En medios alcalinos, donde se requiere la presencia de una disolución amortiguadora (buffer) y con agentes complejantes que contengan nitrógeno.

#### **2.3.1. El depósito de cobre en medios alcalinos**

El depósito de cobre en medios alcalinos es utilizado para el recubrimiento tanto de metales como de plásticos. Por ejemplo, las disoluciones alcalinas amoniacaes se usan en el depósito de cobre sin paso de corriente (electroless), para la manufactura de tableros electrónicos en la industria electrónica.

Por mucho tiempo se pensó que la velocidad del depósito generado dependía simplemente de la concentración de las sustancias añadidas (agente complejante, agente reductor, aditivo, pH). Sin embargo, se ha observado que la velocidad de formación del depósito depende de forma parcial en la constante de estabilidad de complejación entre el ión metálico y el ligando [7].

El uso de amoniaco como agente complejante ha sido poco estudiado en las etapas iniciales de formación y crecimiento de los depósitos de cobre [4-6,16], debido a que se usa más como un aditivo que como agente complejante. Sin embargo, dadas las altas constantes de estabilidad del cobre con amoniaco, puede actuar como ambos. La adición de amoniaco o de sales de amonio a los baños del depósito de cobre, proporciona homogeneidad y brillantez, así como una disminución en

la corrosión anódica, evitando la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El proceso involucra la oxidación del  $\text{Cu}(0)$  mediante un complejo cúprico amoniacal  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , produciendo el complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ . Este último complejo se oxida con la presencia de oxígeno y se regenera el complejo cúprico [23].

La influencia de la concentración del ión metálico y el efecto del pH también han sido estudiados para el sistema con amoníaco [6], encontrándose que la forma química predominante de la especie electroactiva involucrada en el proceso de reducción, influye en el tipo de nucleación. Estudios con cobalto [24], mostraron que la modificación en la esfera de coordinación de los complejos de cobalto, también produce cambios en el mecanismo de electrocristalización. Estos cambios están relacionados a la naturaleza del ligando.

### **2.3.2. La influencia de aditivos y electrolitos**

La adición de pequeñas cantidades de ciertos aditivos en los baños de depósito para la fabricación de electrodos, produce cambios significativos en las propiedades y en el aspecto de dichos depósitos [25]. El aditivo también tiene una influencia directa en la cinética de crecimiento de los núcleos de cobre depositados. Igual que el ligando, el aditivo puede exhibir zonas de pH en donde se comporte como acelerador o otras zonas donde se comporte como inhibidor. A pesar de los múltiples estudios que se han hecho, una gran proporción del uso de estos aditivos se sigue realizando de manera empírica.

Majidi y colaboradores [26] realizaron estudios del mecanismo de electrodeposición de cobre en disoluciones ácidas con iones sulfato (método más utilizado a nivel industrial para la obtención de cobre). Ellos encontraron que la ausencia o presencia de los iones sulfato afecta la distribución del depósito. En presencia de sulfatos, los depósitos muestran una formación granular homogénea y zonas de depósito más dispersas. Esto puede deberse a la fuerte adsorción de los iones sulfato sobre el sustrato utilizado [27]. Esta adsorción también fue estudiada por Grujicic y Pesic [28] quienes encontraron que la presencia de sulfatos en medio ácido, favorece la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés: Hydrogen Evolution Reaction), generando una baja eficiencia de corriente y una mayor inhibición en la formación de sitios activos de cobre.

Broekmann y colaboradores [29] también realizaron estudios en medios ácidos sobre electrodos de cobre, para investigar la adsorción específica de cloruros y sulfatos. Para el caso del sulfato, los iones adsorbidos inducen a la reconstrucción de la capa de cobre, generando transporte de masa hacia la disolución durante el proceso de formación de capas adsorbidas. Esto produce la formación de pequeñas islas adicionales de cobre que muestran tamaños y formas características. Estos autores

resaltan el uso de aniones para crear superficies electródicas con propiedades definidas, como punto de partida para experimentos electroquímicos posteriores.

Por otro lado, Ramos y colaboradores [5] estudiaron el efecto de los iones nitrato y cloruro en el depósito de cobre en un medio amoniacal utilizando carbón vítreo. Para el caso de cloruros, observaron que estos se adsorben sobre la superficie electródica de tal manera que bloquean los posibles sitios de depósito. Esta situación también genera 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, comparadas con las superficies producidas en presencia de cloruros simples. La presencia de nitratos modifica el mecanismo de electrocristalización de cobre, ya que ocurre una reacción simultánea de reducción de nitratos [16].

### **2.3.3. Efectos del sustrato electródico**

Otro factor que afecta de manera notable la cinética del proceso de electrodeposición es el sustrato empleado como electrodo. Algunos materiales poseen características tales que aceleran la reacción de reducción de hidrógeno (el platino), o bien la inhiben (carbón vítreo). También pueden modificar la cinética del depósito por procesos de adsorción, o bien modifican las propiedades electrocatalíticas [30].

El estudio del depósito de cobre se ha realizado sobre un gran número de sustratos tales como carbón vítreo [5, 6], grafito de lápices [26], el mismo cobre metálico [31], acero inoxidable [16], entre otros sustratos. Se ha observado que el depósito de cobre sobre superficies de platino con diferentes topologías, influye en las etapas iniciales de electrodeposición tanto a nivel atómico a través de la estructura cristalográfica específica del sustrato, o a nivel manométrico a través de la irregularidad de la superficie [32].

### **2.4. Electrodo de titanio**

El titanio y sus aleaciones se han utilizado de manera exitosa en las industrias aeroespacial, biomédica y química; debido a que presentan alta resistencia a la corrosión, baja densidad y excelentes propiedades mecánicas [33].

### 2.4.1. Comportamiento del titanio en medios acuosos

De acuerdo con el diagrama potencial-pH para el titanio (figura 2.5), este no se comporta como un metal noble. La estabilidad termodinámica del titanio se encuentra muy por debajo de la línea de agua (a). Pero, debido a la formación de óxidos e hidróxidos (no se muestran en el diagrama), especialmente el óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , el titanio es resistente a la corrosión en cualquier valor de pH [9].

En medios ácidos, la formación de la capa pasiva de  $\text{TiO}_2$  se da de manera instantánea, provocando una alta resistencia a la corrosión. La presencia de oxígeno o agua es necesaria para la formación de la capa de  $\text{TiO}_2$ , inclusive pequeñas cantidades de agua u oxígeno son suficientes. Bajo condiciones alcalinas, se puede llegar a formar complejos de titanio peroxil, lo cual provoca un aumento en la velocidad de corrosión del titanio. La película de óxido protectora puede ser destruida, dependiendo de factores como la concentración de las especies, temperatura y pH.

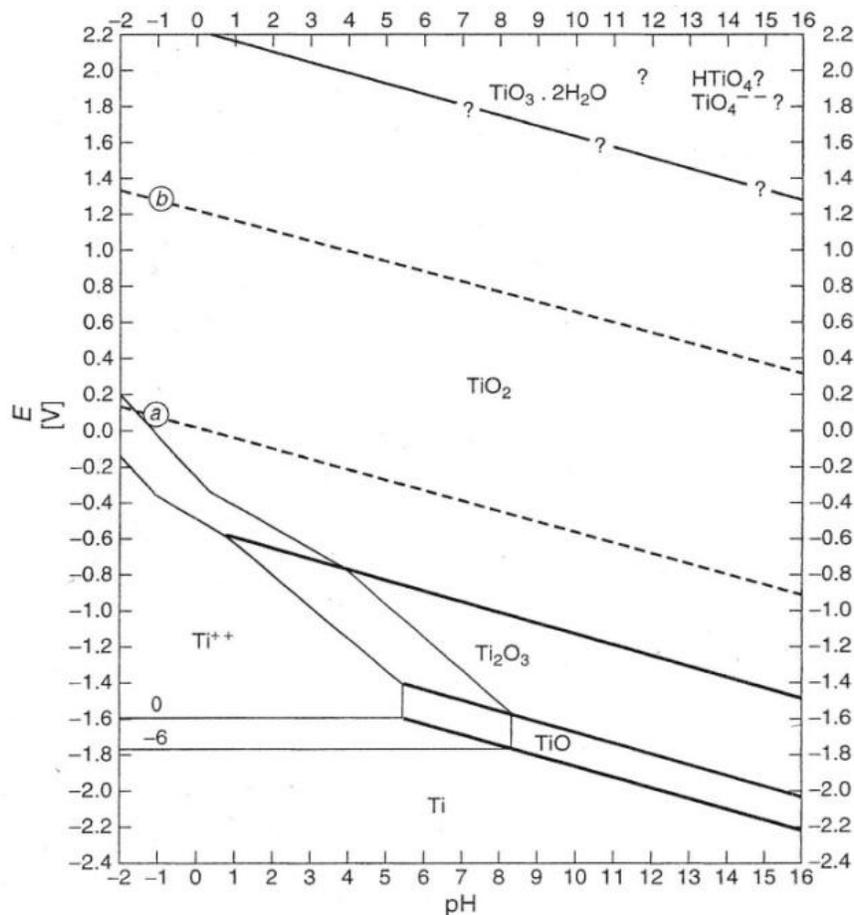


Figura 2.5. Diagrama E-pH para el titanio [9].

#### 2.4.2. Pretratamientos de los electrodos de titanio

La estabilidad de la película de óxido pasiva que se forma sobre la superficie de titanio, y que provee su resistencia a la corrosión, depende de la composición, estructura, y delgadez de la película. Estudios recientes [33] muestran que la composición y resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones puede verse alterada por el método de pretratamiento de la superficie. Los pretratamientos pueden producir cambios significativos en la respuesta electroquímica del electrodo, debido a que llegan a modificar la estructura y rugosidad del electrodo, provocando una activación o desactivación de la superficie.

Cheng y colaboradores [33], estudiaron la influencia del lijado con papel de lija y pasta de diamante en el comportamiento electroquímico del titanio. Ellos encontraron que al aplicar polarizaciones catódicas, se observa una disminución de la corriente catódica y anódica, cuando la rugosidad de la superficie disminuye (superficie más lisa). Adicionalmente, la velocidad de corrosión a potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) disminuye cuando hay una disminución de la rugosidad de la superficie. Esto quiere decir que una superficie más lisa puede reducir la corrosión del titanio en la capa pasiva. Sin embargo, encontraron que la aplicación de polarizaciones anódicas altas, superficies más lisas producen corrientes catódicas y anódicas altas indicando una menor estabilidad de la película pasiva, y por lo tanto una menor resistencia a la corrosión.

Bonilla y Zinola [34], estudiaron los cambios en la respuesta voltamperométrica de electrodos de titanio policristalinos en medios alcalinos al imponer diferentes programas de perturbación. Ellos encontraron que la respuesta electroquímica del titanio depende fuertemente del programa de perturbación. Cuando el electrodo es lijado con papel de lija, la película pasiva de  $TiO_2$  permanece en la superficie conduciendo a voltamperogramas cíclicos con perfiles bien definidos. Adicionalmente el uso de diferentes programas de perturbación, activan la superficie y definen de mejor manera el contorno de los voltamperogramas.

Adicionalmente Torresi y colaboradores [35], aplicaron polarizaciones catódicas a potenciales bastante negativos, observando una disminución en el espesor de la película de óxido. Este fenómeno es producido por una parcial electroreducción del Ti (IV) a potenciales cercanos a la reacción de reducción de hidrógeno, seguido de una lenta disolución química de las especies formadas por la reducción [36]. También se discutió que los barridos de polarización catódica inducen la adsorción de átomos de H sobre el sustrato de titanio, que conduce a las etapas iniciales de la formación de hidruros de titanio

La reducción de la película pasiva produce especies oxi-hidróxi de Ti (III), que dependiendo de las condiciones experimentales, estas pueden precipitar o no sobre el electrodo. Ellos proponen la siguiente reacción como base para explicar este fenómeno:



Por lo tanto, la formación de una película pasiva de óxido sobre la superficie del titanio es un proceso irreversible que toma lugar con una incompleta reducción de la misma. La delgadez de la película de óxido depende del lijado, el programa de perturbación, las condiciones hidrodinámicas, el pH y la composición del electrolito.

### **2.4.3. El electrodo de titanio en los depósitos de cobre**

Se han utilizado electrodos de titanio como cátodos inertes en la electrodeposición de cobre. En años recientes, no solo para la extracción de cobre en reciclaje, sino también en la producción de láminas de cobre para circuitos electrónicos [37]. Los estudios de crecimiento de cobre sobre titanio se han enfocado en el uso de diferentes tipos de óxidos generados por anodización en diferentes medios.

Chang y colaboradores [38] estudiaron la influencia de las películas de óxido de titanio (rutilo) en la nucleación de cobre durante la electrodeposición. Debido a la estabilidad de la película de rutilo (el valor de la banda prohibida es alto para este semiconductor), se propone un mecanismo por “efecto túnel de tubo” para el paso de transferencia de carga. Este mecanismo explicaría las altas velocidades de nucleación cinéticas observadas (figura 2.6).

A pesar de este tipo de estudios, no existe información reportada acerca de los parámetros cinéticos asociados a la nucleación de cobre sobre superficies de titanio. La mayoría de los estudios se enfocan en el análisis estructural de las superficies obtenidas, así como en el número de monocapas que pueden depositarse.

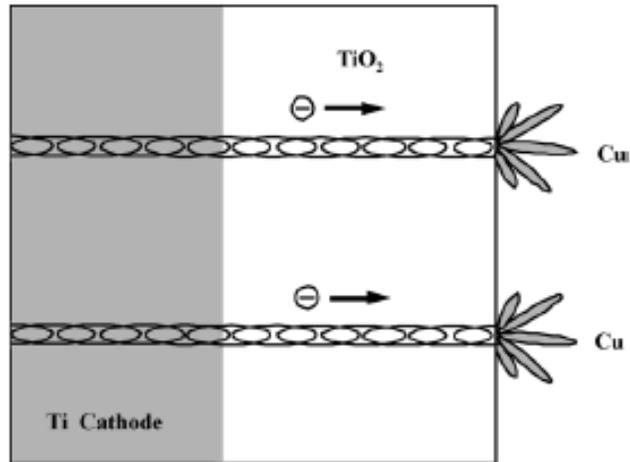


Figura 2.6. Representación de la transferencia de carga en un cátodo de titanio recubierto con óxido vía el mecanismo de “efecto túnel de tubo” [38].

### **3. Hipótesis y objetivos**

#### **Hipótesis**

- Los procesos de electrocristalización de cobre se verán influidos directamente por la naturaleza del sustrato de titanio, debido a la capa pasiva que se forma en medios acuosos, de tal manera que las superficies generadas tendrán diferentes morfologías dependiendo del tratamiento inicial de las mismas.

#### **Objetivo general**

- Estudiar el proceso de formación y crecimiento de superficies de cobre generadas por electrodeposición química sobre placas de titanio que han sido modificadas por un pretratamiento mecánico, y un pretratamiento electroquímico.

#### **Objetivos particulares**

- Realizar un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso de electrodeposición de cobre (difusión, adsorción de las especies presentes en disolución, transferencia de carga y desolvatación) sobre titanio utilizando un baño amoniacal con iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).
- Observar la influencia del pretratamiento electroquímico sobre el electrodo de titanio.
- Describir algunos de los parámetros cinéticos asociados a la formación y crecimiento de los núcleos de cobre mediante técnicas electroquímicas.

#### 4. Sección experimental

En los estudios de crecimiento y formación electroquímica de nuevas fases el objetivo principal es la descripción de cada una de las etapas involucradas en el proceso, lo cual permite comprender de mejor manera las propiedades fisicoquímicas y estructurales del depósito formado. Por ello, la elección del método y las condiciones experimentales se vuelve un aspecto importante en estos estudios.

Debido al comportamiento que presenta el titanio en medios acuosos, se propuso una serie de experimentos que permitieron caracterizar satisfactoriamente el depósito de cobre sobre las placas de titanio. En estos experimentos se consideró el uso de pretratamientos electroquímicos sobre estas placas, que proporcionaron información importante acerca del proceso.

La especiación química del cobre también se consideró en el estudio. Para ello se estableció un sistema en el cual las especies  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ , así como sus reacciones de reducción, pudieran ser identificadas en los estudios de voltamperometría cíclica.

Durante este trabajo se aplicaron dos de los métodos electroquímicos más utilizados para este tipo de estudios: la voltamperometría cíclica en estado estacionario y la cronoamperometría. Ambas técnicas nos permitieron describir los procesos de reducción de cobre, así como proponer los mecanismos de electrocristalización sobre el sustrato de titanio. Adicionalmente se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para caracterizar de manera estructural los depósitos obtenidos.

##### 4.1. Especiación química del cobre

Las constantes de estabilidad de los complejos de cobre con amoníaco [39], permiten que éste sea usado como agente complejante y determina la esfera de coordinación de las especies de Cu soluble. De acuerdo a Nila y González [30], la forma química predominante del ligante involucrado en el proceso de reducción, influye en el tipo de nucleación. Además, el medio amoniacal ayuda a estudiar el proceso de los depósitos de cobre sobre el titanio por pasos, dado que estabiliza el estado de oxidación de Cu(I). En la figura 4.1 se presenta el diagrama tipo Pourbaix para el sistema cobre-amoníaco [6], observándose que a valores de pH alcalinos entre 7.5 y 12, el amoníaco forma las especies  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  para Cu(II), y de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  para Cu(I). De esta manera se plantea que el pH conveniente para realizar la electrocristalización debe ser mayor a 7.5.

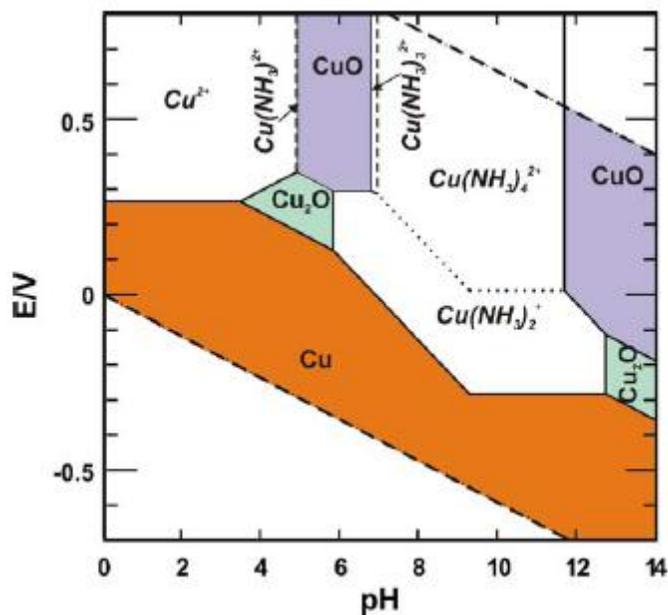


Figura 4.1. Diagrama tipo Pourbaix (potencial como función de pH), para el sistema Cu(II)/Cu(I)/(Cu(0)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NH<sub>3</sub>. Condiciones: 0.005 M Cu<sup>2+</sup>, y condiciones amortiguadoras de pNH<sub>3</sub> = 0, pSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0 [6].

## 4.2. Celda electroquímica

Para los estudios electroquímicos se utilizó un sistema típico de tres electrodos (figura 4.2), con una capacidad de 100 mL. Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo saturado de calomel (ESC) que está conformado por Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (sólido)/KCl (saturado) (E<sup>o</sup><sub>sat</sub> = 0.2458V vs. ENH). Todos los potenciales reportados están referidos a este electrodo. Como contraelectrodo se utilizó un electrodo de platino de área superficial mayor al electrodo de trabajo. Antes y durante todo el estudio, se mantuvo una atmósfera inerte de nitrógeno gas (N<sub>2</sub>) para eliminar la presencia de oxígeno disuelto.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en un potencióstático μAutolab type III conectado a una computadora. Los datos obtenidos se registraron mediante el software GPES 4.9.

## 4.3. Electrodo de trabajo

Como electrodo de trabajo se utilizaron placas de titanio (Aldrich 99.7 pureza) con un espesor aproximado de 0.25 mm. Se recubrió con teflón para dejar expuesta solo una cara plana circular de área 0.64 cm<sup>2</sup>. Antes de cada experimento y para asegurar la reproducibilidad en cada uno de ellos, los electrodos se sometieron a una preparación previa, primero con lijas de carburo de silicio grado

400, 600 y agua desionizada. Después, la superficie expuesta se pulió a espejo con polvo de alúmina de 5  $\mu\text{m}$  (Buehler) y finalmente se limpió en un baño de ultrasonido con agua desionizada por 10 minutos.

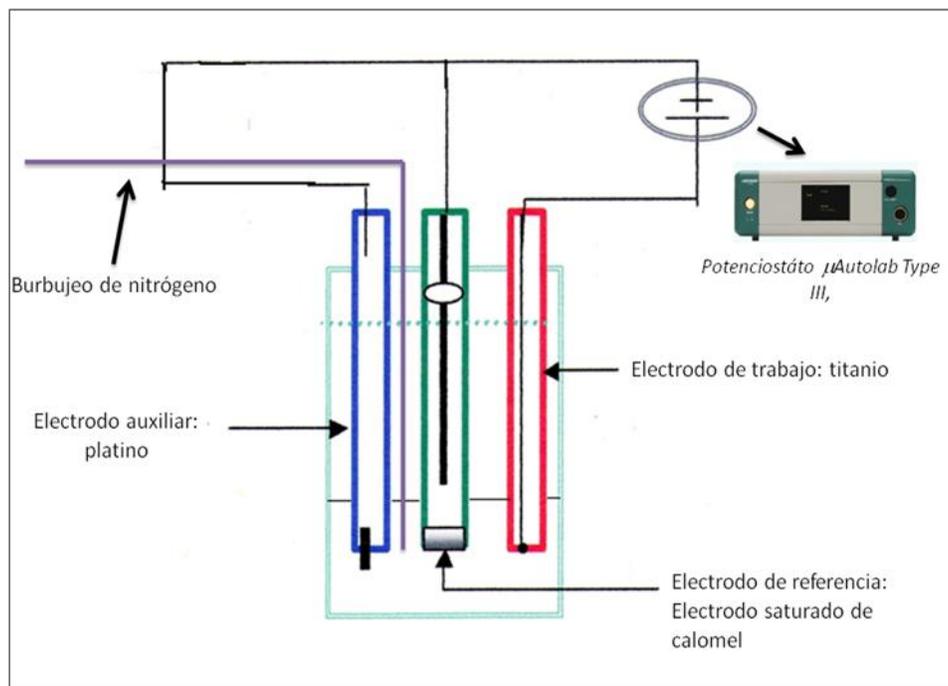


Figura 4.2. Esquema de una celda convencional de tres electrodos empleada para los estudios electroquímicos.

#### 4.4. Disoluciones de trabajo

De acuerdo a la especiación química del cobre en amoníaco, los experimentos se realizaron en disoluciones 0.005 M de  $\text{Cu}^{2+}$  añadido como  $\text{CuSO}_4$ . Como electrolito soporte se utilizó  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M. Los valores de pH establecidos para los estudios fueron 8, 9 y 10.3, el cual se ajustó con adiciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

#### 4.5. Pretratamiento electroquímico

Se propuso un método de pretratamiento electroquímico sobre el electrodo de titanio para observar su efecto en la formación del depósito de cobre. Este pretratamiento está orientado a la disminución de la capa pasiva de óxido de titanio que se forma en medios acuosos.

El pretratamiento electroquímico,  $P_E$ , consistió en colocar el electrodo de titanio, previamente lijado y pulido, en la celda electroquímica con la disolución 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y se aplicaron 5 barridos de

potencial a una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en un intervalo de potencial de -1.5 a 1.5 V. Posteriormente, se retiró el electrodo de la celda, se enjuagó con agua desionizada, y se colocó en otra celda con una disolución  $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $0.005 \text{ M } \text{Cu}^{2+}$  para realizar las mediciones electroquímicas.

#### **4.6. Metodología experimental**

Con la voltamperometría cíclica se realizó un estudio clásico para determinar las características de las reacciones de óxido-reducción de Cu(II) en medio amoniacal sobre el electrodo de titanio, tales como:

- La identificación de los procesos de reducción y oxidación controlados o limitados por difusión de la especie electroactiva.
- Adsorción de las especies químicas.
- La presencia de reacciones químicas acopladas, posteriores o anteriores a la reacción de transferencia de carga.

Mientras que con los experimentos de cronoamperometría, se obtuvo información para proponer los mecanismos de electrocristalización, así como el crecimiento de la capa de cobre sobre el electrodo de titanio. El análisis cuantitativo de los transitorios de corriente, permite obtener parámetros de nucleación tales como:

- Velocidad de nucleación
- Número de núcleos metálicos en la saturación.
- Sitios de electrocristalización inicialmente disponibles..

Los estudios electroquímicos se realizaron sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento,  $P_N$ , y con pretratamiento electroquímico,  $P_E$ . En la figura 4.3 se presenta un diagrama general de la metodología de trabajo.

#### **4.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Los estudios de SEM se llevaron a cabo en un microscopio electrónico JEOL 5900-LV obteniendo microfotografías del estado superficial de los depósitos de cobre formados. Para este estudio, los depósitos fueron sustraídos del medio de caracterización, se enjuagaron con acetona, se secaron al ambiente y se introdujeron en la cámara del microscopio.

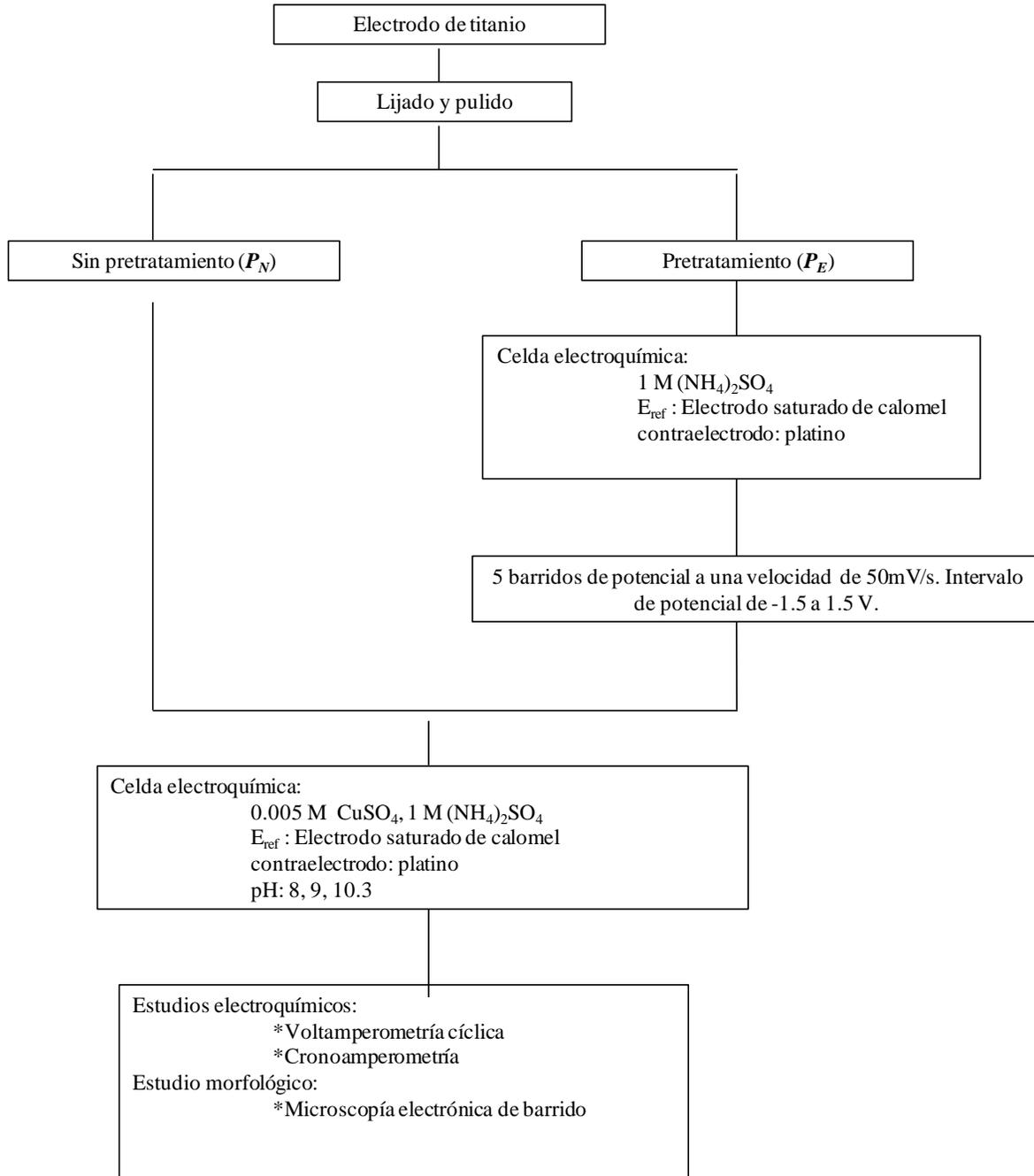


Figura 4.3. Diagrama general de la metodología de trabajo

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Evolución del potencial a circuito abierto (OCP) a través del tiempo

Inicialmente se determinó la evolución del potencial a circuito abierto (corriente nula), con respecto al tiempo de inmersión del electrodo de titanio, en contacto con el electrolito soporte y con la presencia de  $0.005\text{M Cu}^{2+}$  a pH 8, 9 y 10.3 durante 1200 s (Figura 5.1).

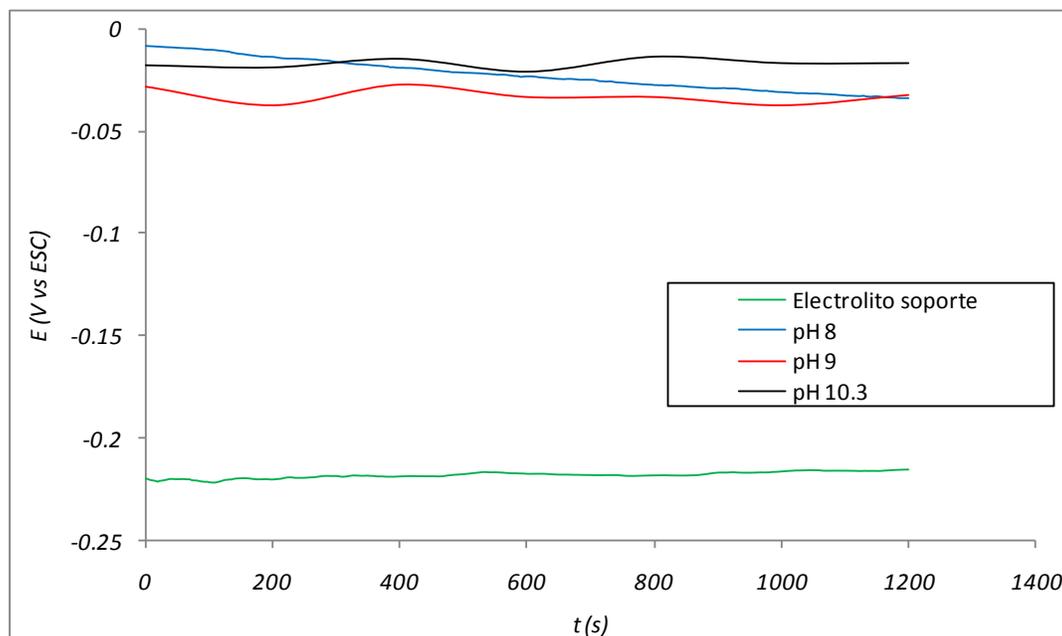


Figura 5.1. Variación del potencial a circuito abierto del electrodo de titanio en función del tiempo de inmersión, para el sistema  $1\text{ M }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en ausencia y presencia de  $0.005\text{ M Cu}^{2+}$  pH 8, 9 y 10.3.

De la Figura 5.1 podemos observar que las interfaces sustrato/disolución, alcanzaron el estado estacionario (potencial constante) desde el comienzo de la inmersión, sin presentar cambios significativos durante el monitoreo.

También podemos observar que los valores de potencial de circuito abierto en la presencia y ausencia de  $\text{Cu}^{2+}$  (Tabla 5.1.), difieren de manera significativa, siendo más negativo el valor de OCP en ausencia de  $\text{Cu}^{2+}$ . Esto último sugiere que el  $\text{Cu}^{2+}$  interactúa con la capa pasiva de óxido de titanio que se forma sobre el sustrato en presencia de la disolución, provocando cambios en los valores de OCP observados [38].

Tabla 5.1. Valores de potencial de circuito abierto promedio obtenidos al alcanzar el estado estacionario, para el electrodo de titanio en ausencia y presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ .

	1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.005 M $\text{Cu}^{2+}$ , pH 8	1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.005 M $\text{Cu}^{2+}$ , pH 9	1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.005 M $\text{Cu}^{2+}$ , pH 10.3
$E_{OCP}$ (V vs. ESC)	-0.2181	-0.0305	-0.0270	-0.0176

A partir de este estudio, se obtuvieron las condiciones iniciales para realizar el pretratamiento electroquímico sobre el electrodo de titanio. Los barridos de potencial se iniciaron cuando el potencial de circuito abierto alcanzó el estado estacionario en cada disolución.

## 5.2. Estudio voltamperométrico

### 5.2.1. Dominio de electroactividad en el electrolito soporte

Con el fin de identificar el intervalo de potencial para realizar los experimentos de voltamperometría cíclica (VC), así como para analizar el efecto del pretratamiento electroquímico sobre la superficie de titanio, se obtuvieron los voltamperogramas para el electrolito soporte (Figura 5.2). Todos los barridos de potencial se hicieron en dirección catódica.

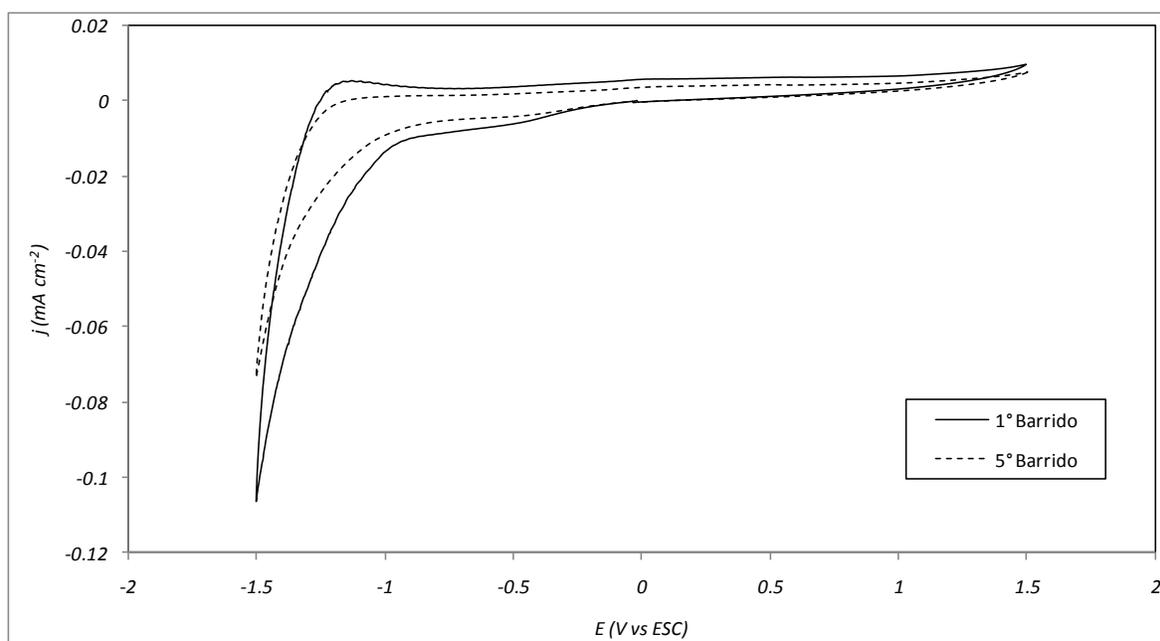


Figura 5.2. Respuesta voltamperométrica del electrodo de titanio durante el pretratamiento electroquímico,  $P_E$ , con el electrolito soporte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Velocidad de barrido  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Podemos observar que existen diferencias entre los voltamperogramas obtenidos. Para el primer barrido, encontramos una pequeña onda en la zona catódica, a un potencial aproximado de -0.8 V. Esta onda puede ser asociada a la electroreducción de las especies de óxido de titanio (ecuación 5.1) presentes sobre la superficie del electrodo y una posible adsorción de especies OH<sup>-</sup>, la cual ocurre justo antes de la reacción de reducción de hidrógeno [34].



Para el quinto barrido se observa la disminución en la magnitud de la onda y una disminución en la corriente de reducción asociada a la reacción de reducción de hidrógeno. Esto puede indicar que la superficie expuesta de óxido de titanio, sufre una reacción de reducción para formar la especie TiOOH. Por lo tanto, el pretratamiento electroquímico probablemente ha modificado la estructura superficial del electrodo, lo que tendría un efecto sobre la formación del depósito de cobre.

### 5.2.2. Electrodo de titanio sin pretratamiento.

#### Descripción general

A continuación se presenta una descripción general de los resultados obtenidos a partir de la voltamperimetrías cíclicas realizadas a los tres valores de pH para la reducción de cobre sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento electroquímico, con disoluciones que contenían 0.005 M de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, 1 M NH<sub>3</sub> y 1 M de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En la Figura 5.3 se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para la reducción de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>. De manera general, se observan en la zona de reducción para los tres valores de pH, dos procesos catódicos importantes, denotados por **Ic** y **Iic**. El primer proceso corresponde a la reducción de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> a la especie Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

De forma cualitativa podemos ver que los tres sistemas tienen un comportamiento muy similar, aunque existen ligeras variaciones en los valores de potencial para los picos catódicos. Cuando el valor de pH es de 10.3, los picos catódicos se encuentran a valores un poco más negativos. Adicionalmente, en el voltamperograma obtenido a pH 10.3, se observa un aumento significativo de corriente en comparación con los otros valores.

El segundo proceso, **Iic**, corresponde a la reducción de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> a Cu(0). Este tipo de voltamperogramas muestran la forma característica del fenómeno de nucleación, es decir, una gran separación entre el pico de reducción, **Iic**, y el pico de oxidación, **Ia**, y sobrecruces en las ramas

catódicas debido a la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento sobre una superficie de naturaleza diferente a la del sustrato inicial [4].

En la región de corriente anódica, se observa un solo proceso de oxidación, **Ia**, el cual puede estar asociado con ambos picos de reducción, **Ic** y **Iic**. Este tipo de comportamiento ha sido observado para electrodepositos de diferentes metales sobre superficies semiconductoras [40, 41].

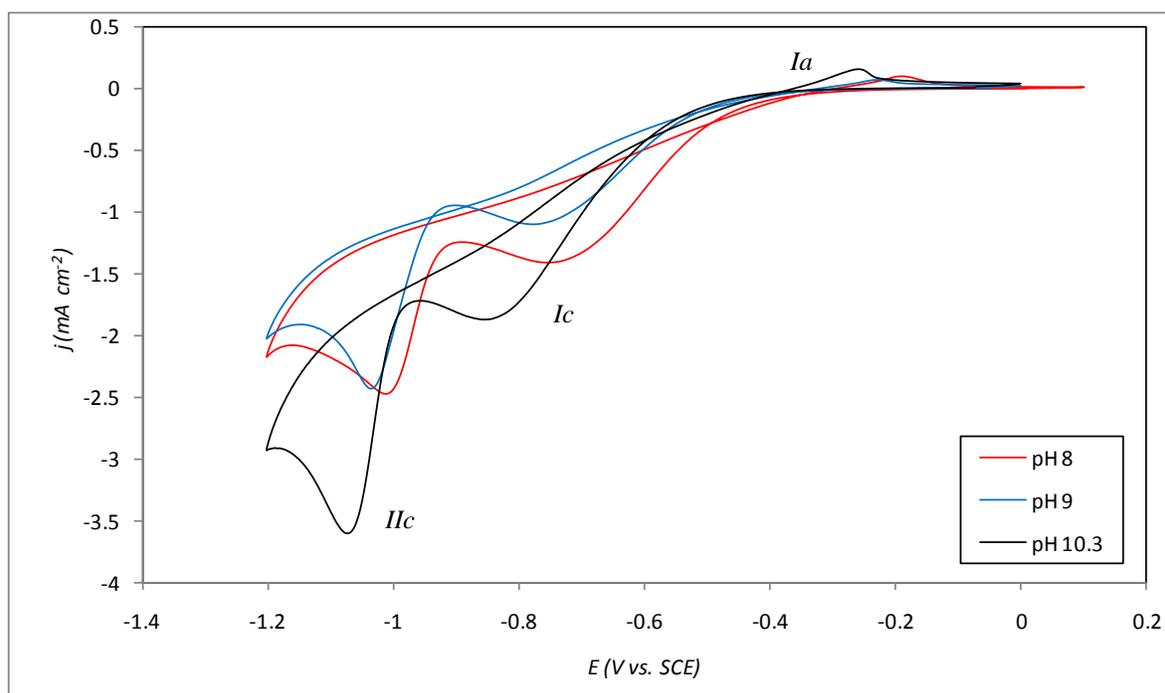


Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos del sistema  $0.005\text{ M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $1\text{ M }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sobre un electrodo de titanio sin pretratamiento electroquímico. Velocidad de barrido  $20\text{ mV s}^{-1}$ . Barrido catódico

Debido a la complejidad que se observa en la reducción de cobre en medio amoniacal, se decidió separar el estudio en dos partes principales: la correspondiente al primer proceso catódico, **Ic**, y la correspondiente al segundo proceso catódico, **Iic**. Adicionalmente se observó el comportamiento del pico de oxidación, **Ia**.

#### 5.2.2.1. Estudio voltamperométricos del sistema Cu(II) a Cu(I)

En la figura 5.4 se muestran los resultados voltamperométricos para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  hacia  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  a los tres valores de pH. Podemos observar que a pH de 8, el pico de reducción se encuentra a potenciales más positivos. Adicionalmente, la corriente asociada a la reducción para valores de pH de 9 y 10.3 parece ser mayor con respecto al pH 8. Este tipo de voltamperogramas son característicos de sistemas irreversibles [42], en donde el proceso de transferencia de carga es el

paso determinante en la transformación del ión  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ . La presencia de reacciones químicas acopladas y los procesos de adsorción, pueden estar provocando los cambios en la velocidad de transferencia de carga que hacen que el sistema se comporte de manera irreversible.

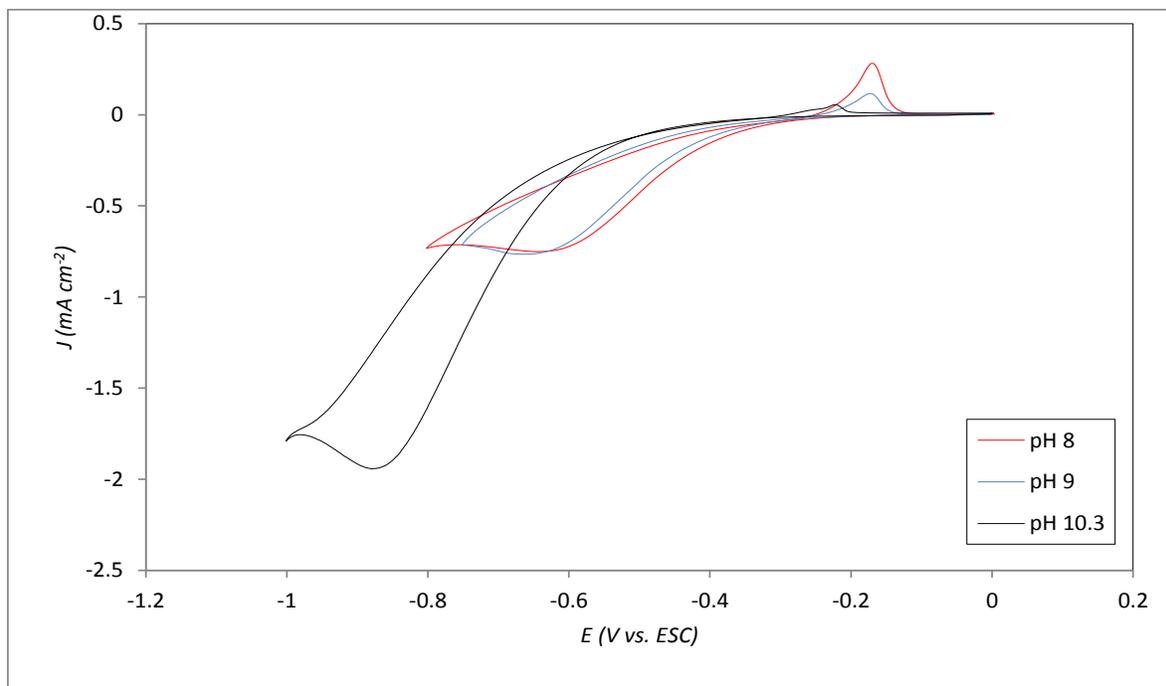


Figura 5.4. Voltamperogramas cíclicos del sistema  $0.005 \text{ M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  obtenidas sobre un electrodo de titanio sin pretratamiento electroquímico a los diferentes valores de pH. Velocidad de barrido  $20 \text{ mV/s}^{-1}$

Para entender el mecanismo que produce esta variación, se realizó un estudio clásico para determinar las características de las reacciones óxido-reducción de  $\text{Cu}(\text{II})$  a  $\text{Cu}(\text{I})$ .

### Estudio del proceso difusional

Se determinaron los coeficientes de difusión para la especie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido ( $5, 10, 20, 50, 75, 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). En la figura 5.5 se muestra la respuesta voltamperométrica al variar la velocidad de barrido en el caso del pH 8. Podemos observar que el proceso se comporta de manera irreversible, debido a la forma y gran separación entre los picos de oxidación y reducción. Este comportamiento también se presenta para el caso de pH 9 y 10.3. En un sistema irreversible (ver Anexo I), la relación entre la corriente del pico catódico,  $I_{pc}$ , y la velocidad de barrido está dada por:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{\frac{1}{2}} C_0 D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

Donde  $I_p$  es la densidad de corriente del pico en  $A\ cm^{-2}$ ,  $D_0$  es el coeficiente de difusión en  $cm^2\ s^{-1}$ ,  $C_0$  la concentración de  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  en  $mol\ cm^{-3}$ ,  $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia de carga, y  $n_\alpha$  es el número de electrones involucrados en el paso lento de la reacción. El factor  $\alpha_c n_\alpha$  puede ser calculado de la siguiente manera:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{0.048}{\alpha_c n_\alpha} \quad (5.3)$$

Donde  $E_p$  es el valor del potencial de pico catódico, y  $E_{p/2}$  es el valor del potencial a la mitad del pico catódico. De los resultados voltamperométricos para cada pH, se obtuvieron los valores de  $\alpha_c n_\alpha$ . Adicionalmente se trazaron las líneas  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  encontrándose alta correlación lineal en todos los casos (Tabla 5.2).

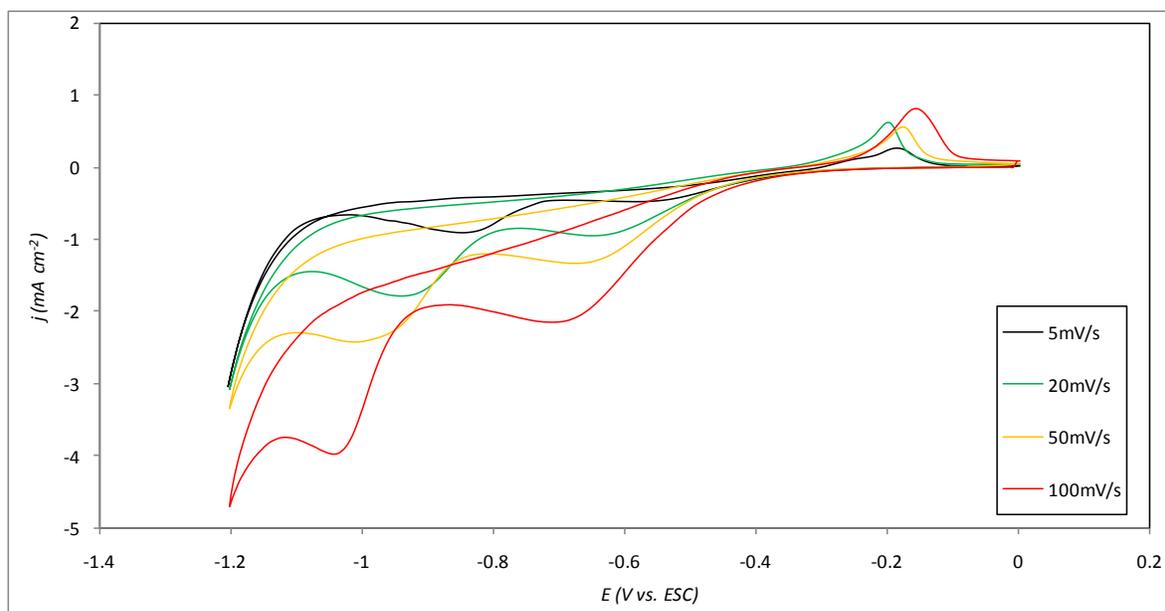


Figura 5.5. Voltamperogramas cíclicos del sistema  $0.005\ M\ Cu(NH_3)_4^{2+}$ ,  $1\ M\ (NH_4)_2SO_4$ , pH 8, sobre un electrodo de titanio sin pretratamiento electroquímico a diferentes velocidades de barrido.

De la Tabla 5.2 podemos notar que el valor del factor  $\alpha_c n_\alpha$  no varía considerablemente con el pH. La pendiente tampoco varía significativamente, por lo que se puede afirmar que la especie que se difunde es la misma.

En el caso del coeficiente de difusión los valores tienen ligeras diferencias a pesar de que se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, siendo a pH 8 donde encontramos el valor del

coeficiente de difusión más bajo. Si los comparamos con el valor reportado para un electrodo de carbón vítreo [6],  $0.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , este se encuentra un orden de magnitud más bajo. Esta diferencia puede deberse a las condiciones experimentales (presencia de otras especies químicas en disolución, o la naturaleza del electrodo de titanio), que ocasionan modificaciones en el área activa del electrodo provocando que la transferencia electrónica en el proceso **Ic**, comienza a ser la etapa determinante en la transformación del ión  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ . Para verificar lo anterior, se llevó a cabo un estudio en función de la velocidad de barrido.

*Tabla 5.2. Coeficientes de difusión de la especie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0.005 M sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento a diferentes valores de pH utilizando voltamperometría cíclica.*

<i>pH</i>	<i>Ecuación <math>i_p</math> vs <math>v^{1/2}</math> <math>i_p</math> (<math>\text{A cm}^{-2}</math>); <math>v^{1/2}</math> (<math>\text{V s}^{-1}</math>)</i>	<i>Correlación</i>	<i><math>\alpha_c n_a</math></i>	<i><math>D</math> (<math>\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}</math>) <math>\times 10^{-6}</math></i>
<b>8</b>	$I_p = -4.49 \times 10^{-4} v^{1/2} + 4.20 \times 10^{-5}$	0.999	0.79	0.115
<b>9</b>	$I_p = -9.87 \times 10^{-4} v^{1/2} + 5.20 \times 10^{-5}$	0.995	0.77	0.566
<b>10.3</b>	$I_p = -8.18 \times 10^{-4} v^{1/2} + 4.78 \times 10^{-5}$	0.998	0.77	0.388

### **Estudio en función de la velocidad de barrido de potencial**

La Figura 5.6 muestra los resultados para el pico de reducción **Ic** en los diferentes valores de pH, y a diferentes velocidades de barrido. Se observa una relación en donde el potencial de pico se hace más negativo conforme aumenta la velocidad de barrido., indicando la presencia de una reacción química acoplada a la transferencia de electrones [4].

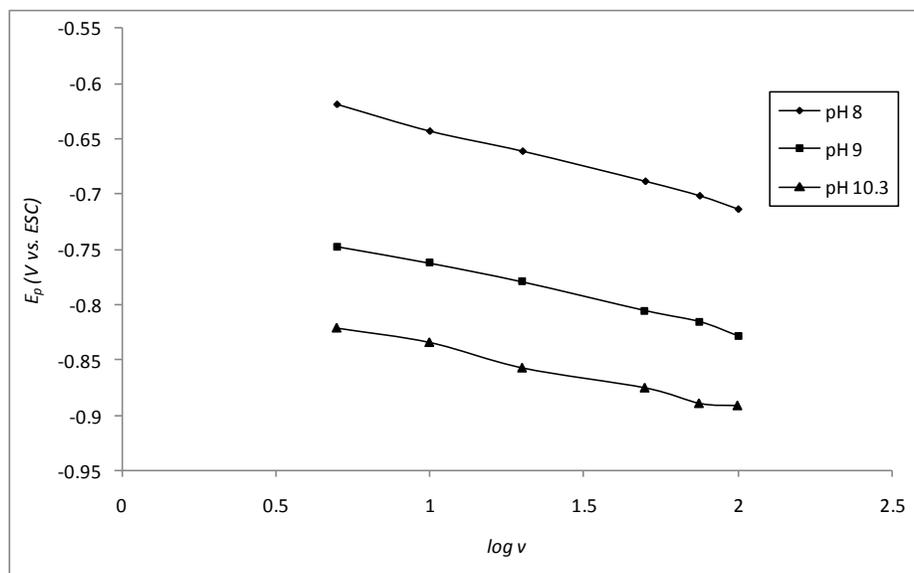


Figura 5.6. Gráfico que describe la relación entre el potencial de pico de reducción,  $E_p$ , y el logaritmo de la velocidad de barrido en experimentos de voltamperometría para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ , obtenidos sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento a los diferentes valores de pH.

La voltamperometría cíclica es una técnica muy eficiente para investigar la presencia de reacciones químicas homogéneas acopladas a las reacciones electródicas. A través del estudio de la dependencia de la corriente con la velocidad de barrido es posible evaluar si efectivamente se tiene una reacción química acoplada, por ello se utiliza la función voltamperométrica,  $\psi_p$ , la cual está descrita por la siguiente ecuación:

$$\psi_p = \frac{i_p}{nFA D^{\frac{1}{2}} C_0 (nFv/RT)^{1/2}} \quad (5.4)$$

Donde  $i_p$  es la corriente de pico en Amperes,  $n$  el número de electrones,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  es el área activa del electrodo,  $D$  el coeficiente de difusión,  $C_0$  la concentración,  $v$  la velocidad de barrido,  $R$  la constante de los gases, y  $T$  la temperatura. A partir de esta función se puede identificar el mecanismo por el cual procede la reacción electroquímica. Experimentalmente, la correlación de la función voltamperométrica con la velocidad de barrido es muy fácil de obtener, puesto que, dado que todos los demás parámetros de la ecuación 5.4 son constantes para una especie electroactiva dada, en un medio particular, con un electrodo determinado y, con una concentración fija, solamente es necesario representar  $i_p v^{-1/2}$  vs.  $v^{-1/2}$ , en donde al producto  $i_p v^{-1/2}$  se le conoce también como función corriente.

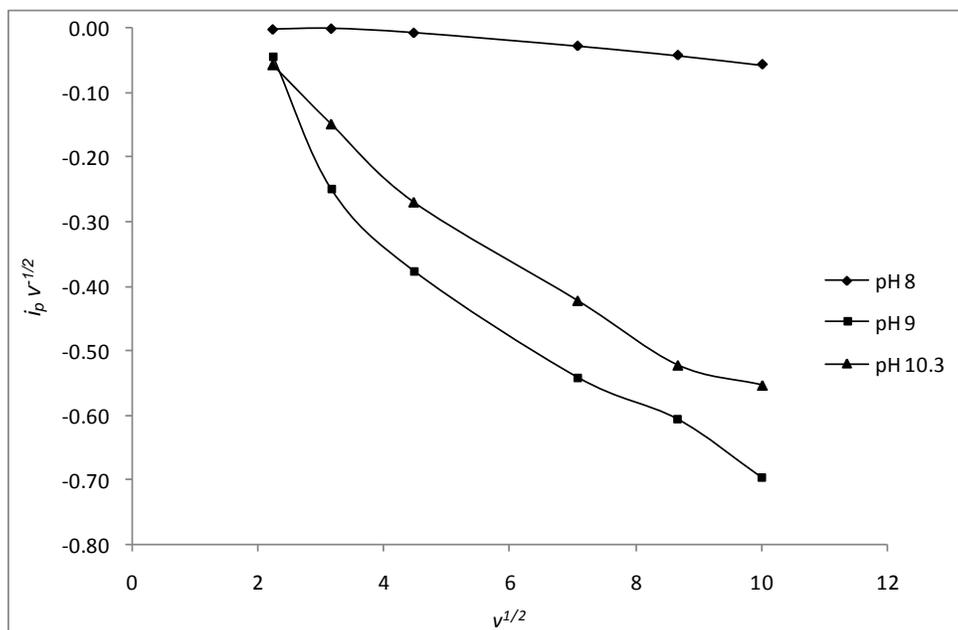


Figura 5.7. Relación de la función corriente con la velocidad de barrido para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  obtenidos sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento a los diferentes valores de pH,  $C_o$  ( $5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $A$  ( $0.64 \text{ cm}^2$ ),  $T$  ( $293 \text{ K}$ ).

La figura 5.7 muestra la función corriente para el pico  $I_c$  en relación con la velocidad de barrido. En esta figura se observa que conforme aumenta la velocidad de barrido, el valor de la función disminuye a cualquier valor de pH. Comparándolo con el gráfico de Nicholson y Shain para la función voltamperométrica [43] puede identificarse que el comportamiento para esos sistemas correspondería a un mecanismo en donde ocurre una reacción química precedente a una transferencia de carga irreversible. Esta reacción secundaria podría provenir del electrodo de titanio, debido a la presencia y formación de las diferentes especies de óxido de titanio sobre la superficie, ocasionando un cambio en la velocidad de transferencia de carga del proceso de reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , y haciendo que el sistema se comporte de manera irreversible. Asimismo, este efecto debe tener una influencia importante en el segundo proceso de transferencia de carga,  $\text{Cu(I)}$  a  $\text{Cu(0)}$ .

#### 5.2.2.2. Estudio del proceso de electrocristalización, $\text{Cu(I)}$ a $\text{Cu(0)}$

De la figura 5.3, donde se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , el segundo proceso de reducción,  $IIc$ , corresponde a la transformación de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  a  $\text{Cu(0)}$ . Estos voltamperogramas muestran la forma característica del fenómeno de nucleación, es decir, una gran separación de picos y sobrecruces en las ramas catódicas debido a la presencia de un

proceso de nucleación y crecimiento. Se observa que a los tres valores de pH existen picos bien definidos.

### **Influencia del potencial de inversión, $E_2$**

Para poder determinar que tipo de control cinético se lleva a cabo durante el crecimiento de los núcleos, se efectúa un experimento voltamperométrico usando diferentes potenciales de inversión. La Figura 5.8 muestra varios voltamperogramas obtenidos usando diferentes potenciales de inversión catódica,  $E_2$ , para un pH de 8, a una velocidad de barrido de  $20\text{mV s}^{-1}$ .

El estudio se enfoca en la región de electrocristalización del cobre, zona **IIc**. La electrocristalización se lleva a cabo a partir del ión Cu(I), el cual es reducido sobre la superficie de titanio a Cu(0). El sustrato electródico es de diferente naturaleza a la del ion metálico en disolución, por lo que inicialmente no se tiene la interfase metal/ion metálico, y el depósito de los primeros átomos metálicos tiene características particulares. Esto provoca que la energía necesaria para un subsecuente depósito de cobre sobre la primera capa de cobre depositada sea menor, y en el programa de potencial de regreso, se observe una mayor señal de corriente. La voltamperometría cíclica en esta clase de procesos presenta dos cruces, el primero se conoce como potencial de cruce,  $E_c$ , y ha sido descrito por Hills y Montenegro [44] como una respuesta típica de un proceso de electrocristalización sobre un sustrato de naturaleza diferente. Dicho potencial se señala en la figura 5.8, y se puede observar que se presenta a una corriente diferente de cero, indicando la presencia de un proceso adsorptivo [4]. El potencial de nucleación,  $E_n$ , se presenta debido a la imposición de un potencial suficientemente negativo, el cual está relacionado con el segundo pico de reducción, **IIc**.

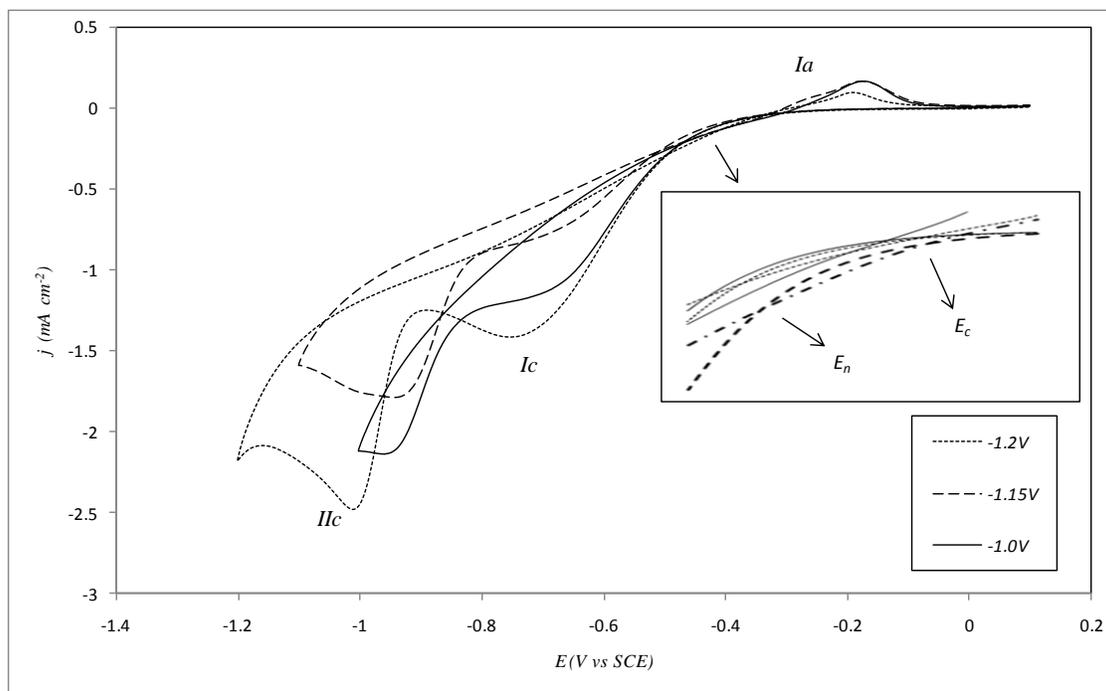
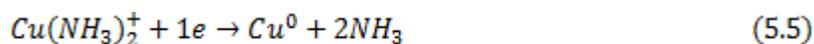


Figura 5.8. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento a un pH de 8, y una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  a varios potenciales de inversión. En el gráfico se muestra los potenciales de cruce,  $E_c$ .

El potencial de cruce,  $E_c$ , para los distintos potenciales de inversión no varía de manera significativa conforme varía el potencial de inversión (Tabla 5.3). En estos casos, Fletcher [45] ha propuesto que cuando el potencial de cruce es independiente del potencial de inversión, se tiene un control por transferencia de carga en el proceso de electrocristalización.

Adicionalmente, el estudio voltamperométrico de potenciales de inversión permite asociar los potenciales de reducción termodinámicos con los experimentos. El potencial termodinámico para este proceso es la reacción de reducción de Cu(I) a Cu(0), y tiene un valor de  $-0.3219 \text{ V vs. ESC}$  de acuerdo con la ecuación 5.6. Este valor de potencial termodinámico se encuentra muy cercano a los valores de potencial de cruce obtenidos experimentalmente a los diferentes valores de pH. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3.



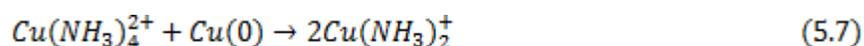
$$E' = E^{\circ'} + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{\text{Cu}^0 [\text{NH}_3]^2} = -0.3219\text{V} \quad (5.6)$$

Tabla 5.3. Potenciales de cruce,  $E_c$ , obtenidos a diferentes valores de potencial de inversión,  $E_\lambda$ , para el sistema cobre-amoniaco en el electrodo sin pretratamiento electroquímico

<i>pH</i>	<i>Intervalo del potencial de inversión, <math>E_\lambda</math> (V vs, ESC)</i>	<i>Potencial de cruce, <math>E_c</math>, promedio (V vs. ESC)</i>
<b>8</b>	[-1.2, -0.95]	-0.3143
<b>9</b>	[-1.2, -0.95]	-0.3085
<b>10.3</b>	[-1.2, -0.95]	-0.3510

### **Eficiencia de la reducción de Cu(II) a Cu(I)**

El estudio de estabilidad de los depósitos generalmente se lleva a cabo analizando la eficiencia del proceso de óxido-reducción. En este caso, las cargas resultantes de los procesos catódicos y anódicos ( $Q_c$  y  $Q_a$  respectivamente), pueden ser obtenidas al integrar las ramas catódicas y anódicas de las curvas  $I$  vs  $E_\lambda$ , donde  $E_\lambda$  corresponde al potencial de inversión del experimento de voltamperometría. La Figura 5.9 muestra la gráfica de la relación  $Q_a/Q_c$  como función de  $E_\lambda$  para la reducción de Cu(I) a Cu(0) a los diferentes valores de pH. Puede notarse que se encuentran muy bajas recuperaciones de carga en todos los casos (menores al 15%), indicativo de que aparte del proceso de reducción del  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  sobre la superficie del electrodo, ocurre otro proceso de electrodo diferente al anterior, que impide la recuperación completa. Generalmente, cuando se tiene un depósito metálico en diferentes etapas, es decir, diferentes procesos de transferencia de carga, estas bajas recuperaciones de carga pueden deberse a reacciones de desproporción [24], que en este caso sería:



Cabe mencionar que la influencia de este tipo de reacciones se menciona poco en la literatura con respecto a la estabilidad del depósito metálico, ya que generalmente se tiende a analizar casos en donde no existen intermediarios, como en el caso de Ag(I)/Ag(0), o el de Cu(II) a Cu(0), donde el Cu(I) no es estable en medio ácido.

Estas bajas recuperaciones en la presencia del electrodo de titanio sin pretratamiento electroquímico indican una contribución adicional o diferente a la de la reacción de desproporción, que puede

explicarse en términos de algún proceso acoplado a la reacción catódica, es decir, la presencia de otro proceso catódico (el cual puede consumir electrones o cobre recién depositado) aparte de la reducción de cobre. La principal diferencia entre este estudio y otros estudios que se han realizado para la depositación de cobre metálico en medio amoniacal, es la naturaleza del sustrato electrodo empleado. Debido a las características que presenta dicho electrodo (formación de la capa pasiva), se postula que en este caso, a cualquier valor de pH, el electrodo de titanio sin pretratamiento, sufre una reacción secundaria que modifica las características del electrodo y del depósito metálico provocando la baja recuperación de cobre.

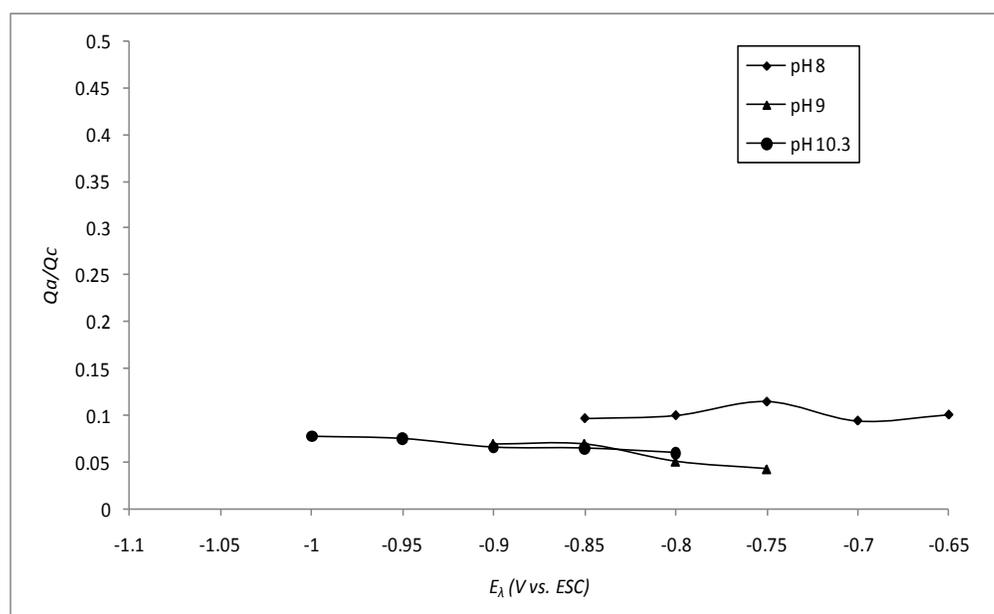


Figura 5.9. Relación entre la carga asociada con las ramas anódicas,  $Q_a$ , y catódicas,  $Q_c$ , para voltamperometrías cíclicas y el potencial de inversión,  $E_{\lambda}$ , para el electrodo de titanio sin pretratamiento a los diferentes valores de pH.

### 5.2.3. Electrodo de titanio con pretratamiento

#### Descripción general

A continuación se presentan los resultados voltamperométricos para la reducción de cobre sobre el electrodo de titanio después de aplicar el pretratamiento electroquímico. En la Figura 5.10a se muestra la voltamperometría cíclica obtenida para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a pH de 8. Podemos observar que al igual que en el electrodo sin pretratamiento, se presentan dos procesos catódicos importantes, **Ic** y **IIc**. El primer proceso corresponde a la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a la especie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ , y se encuentra a valores de potencial parecidos a los del proceso **Ic** del electrodo sin pretratamiento. Para el segundo pico de reducción, **IIc**, se observa que al parecer ocurren dos procesos de reducción simultáneos los cuales tienen potenciales muy cercanos. Adicionalmente la corriente involucrada en cada uno de los procesos catódicos es menor a la corriente registrada para el electrodo sin pretratamiento electroquímico.

A diferencia del electrodo sin pretratamiento, en este caso no se observa ningún pico de oxidación significativo. Este tipo de voltamperogramas son claros ejemplos de sistemas totalmente irreversibles [42,43], en donde al parecer, el pretratamiento electroquímico provocó que el proceso de velocidad de transferencia de carga en la depositación de cobre se modificara para llegar a ser totalmente irreversible.

Además, no observamos la presencia de sobrecruces que nos indiquen la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento, en comparación con el electrodo sin pretratar. Observamos sobrecruces en voltamperometrías cíclicas obtenidas a velocidades de barrido bajas (Figura 5.10b). Aquí se debe decir que una velocidad de barrido en particular, implica una imposición energética al sistema que posibilita ciertos procesos, de acuerdo a la cinética de los mismos y a la velocidad de imposición de dicha energía. Estas dos variables deben sincronizarse para poder llegar a la situación que podría definir el estado de equilibrio termodinámico en la interfase. Esto es, si se imponen sobrepotenciales a baja velocidad, se pueden propiciar eventos en donde la velocidad de transferencia de carga sigue siendo más rápida que el transporte por difusión, ya que se está dando tiempo a que la capa de difusión de las especies electroactivas se haga más grande. Pero por el otro lado, si la velocidad de barrido es muy rápida, se podría modificar la velocidad de transferencia de carga ocasionando que el sistema se comporte de manera irreversible. Para verificar esto, se realizó un estudio de cada uno de los procesos catódicos de manera separada.

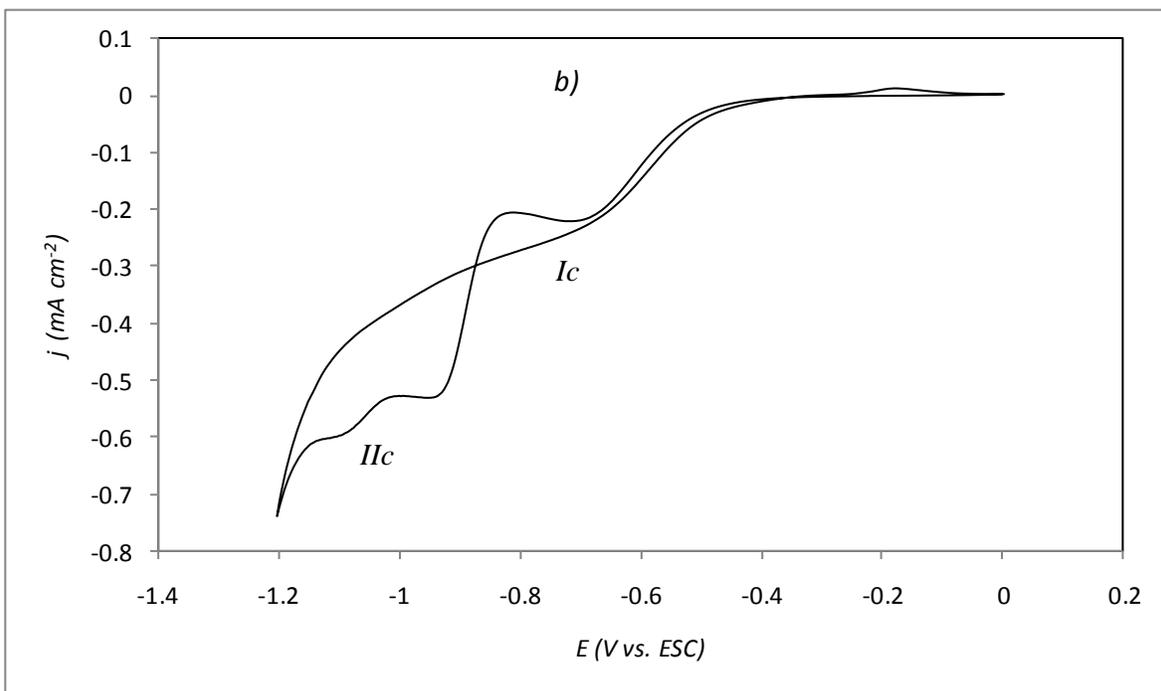
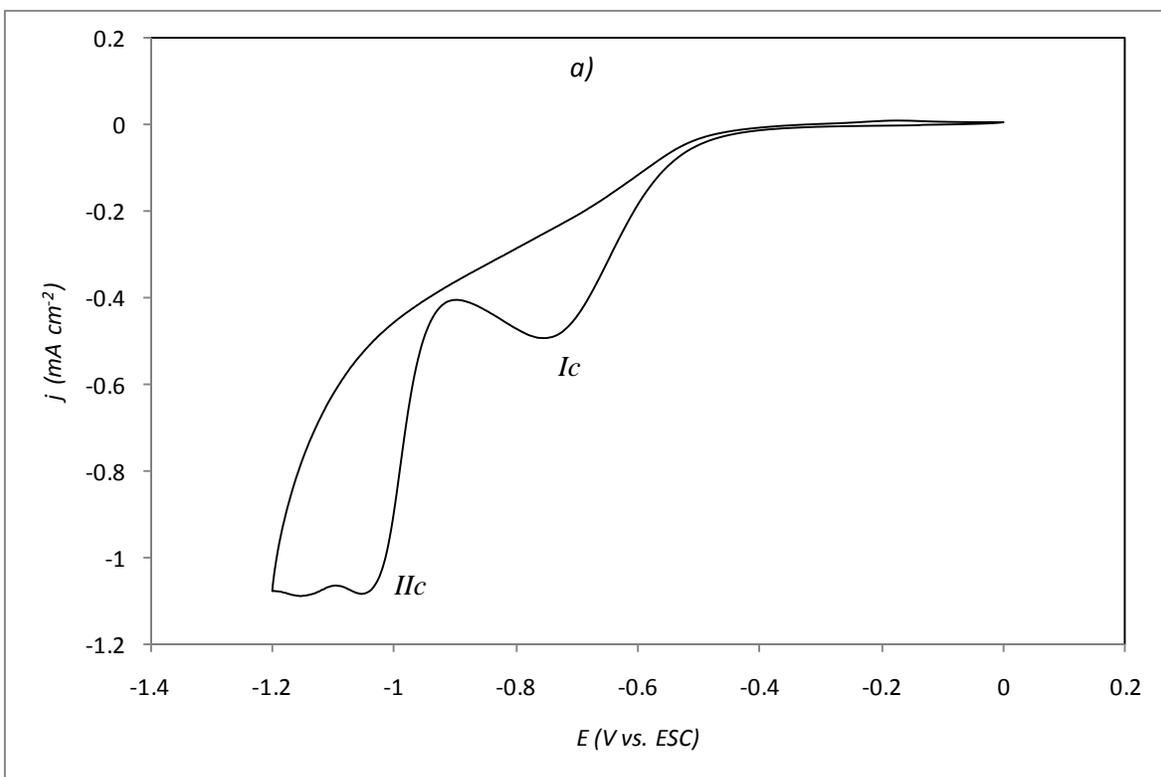


Figura 5.10. Voltamperogramas cíclicos del sistema  $0.005 \text{ M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , pH 8, sobre un electrodo de titanio previamente tratado electroquímicamente. Barrido catódico. Velocidad de barrido a)  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . B)  $5 \text{ mV s}^{-1}$

### 5.2.3.1. Estudio voltamperométrico del sistema Cu(II) a Cu(I)

En la Figura 5.11 se muestra la voltamperometría cíclica para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  a pH de 8 sobre el electrodo pretratado electroquímicamente. Se observa un comportamiento bastante similar que en el caso del electrodo sin pretratamiento, aunque en este caso, la corriente asociada al proceso de reducción es mucho menor. Esto puede deberse a que los procesos de reducción sobre este electrodo, requieren una menor energía para que se lleven a cabo con respecto al electrodo sin pretratar. Al igual que en el electrodo sin pretratar, se observa el comportamiento típico de sistemas irreversibles.

#### Estudio del proceso difusional

El coeficiente de difusión se determinó por el mismo método que en el caso del electrodo sin pretratamiento a las mismas velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 75 y 100  $\text{mV s}^{-1}$ ). En la Tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos en la determinación del coeficiente de difusión. Podemos observar que al igual que en el caso del electrodo sin pretratamiento, el valor del factor  $\alpha_c n_\alpha$ , y el valor del coeficiente de difusión, son prácticamente iguales indicando que el proceso de reducción,  $I_c$ , ocurre de la misma manera en ambos casos.

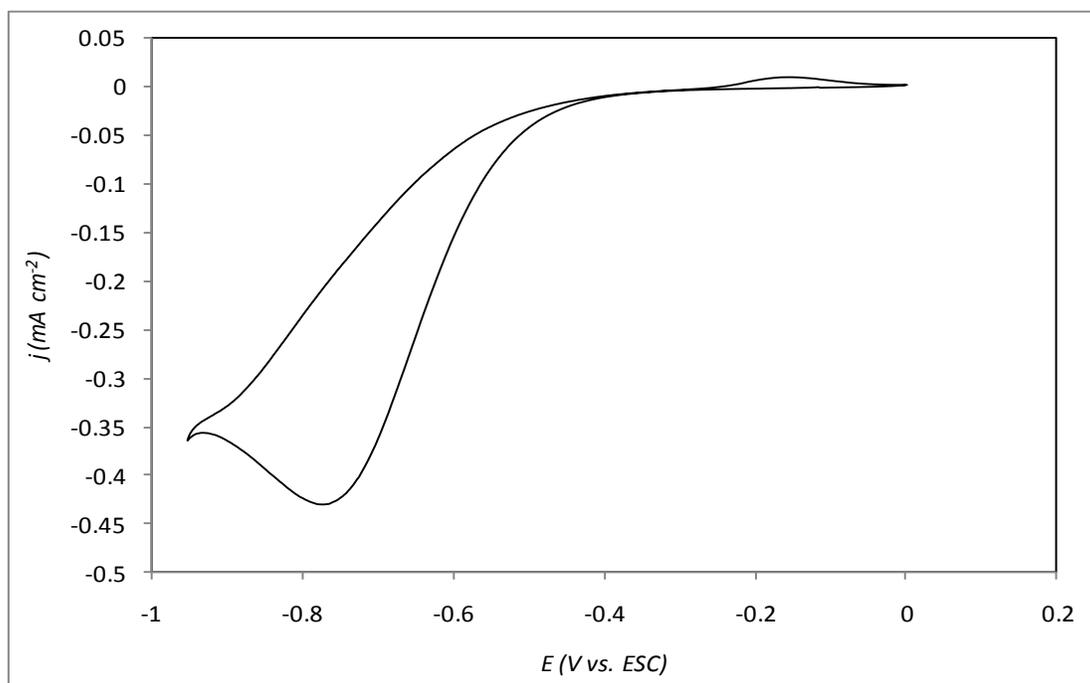


Figura 5.11. Voltamperogramas cíclicos del sistema  $0.005 \text{ M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  obtenidas sobre un electrodo de titanio pretratado electroquímicamente a un valor de pH 8. Velocidad de barrido  $20 \text{ mVs}^{-1}$

Tabla 5.4. Coeficiente de difusión de la especie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0.005 M a un valor de pH 8 para el caso del electrodo de titanio pretratado electroquímicamente, utilizando voltamperometría cíclica.

pH	Ecuación $i_p$ vs $v^{1/2}$ $i_p$ ( $\text{A cm}^{-2}$ ); $v^{1/2}$ ( $\text{V s}^{-1}$ )	Correlación	$\alpha_c n_a$	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-6}$
8	$I_p = -4.32 \times 10^{-4} v^{1/2} + 2.39 \times 10^{-5}$	0.990	0.79	0.106

### Estudio en función de la velocidad de barrido

Al igual que en el caso del electrodo sin pretratamiento, se analizó la influencia de la velocidad de barrido para el caso del pico de reducción,  $I_c$ . La Figura 5.12 muestra que al igual que en el caso del electrodo sin pretratar, observamos una disminución en el valor del potencial del pico conforme aumenta la velocidad de barrido indicándonos que en este caso también se observa la presencia de una reacción química acoplada la cual afecta el proceso de transferencia de carga de Cu(II) a Cu(I) ocasionando que el proceso sea irreversible. De acuerdo a estas observaciones, podemos decir que el proceso de reducción  $I_c$  no se modifica de manera significativa si se aplica el pretratamiento electroquímico sobre el electrodo de titanio, es decir, la superficie activa tratada electroquímicamente, (suponemos que contiene a la especie TiOOH) interactúa de manera similar con los iones  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  en el momento de su reducción a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ , que la superficie de  $\text{TiO}_2$  formada sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento electroquímico.

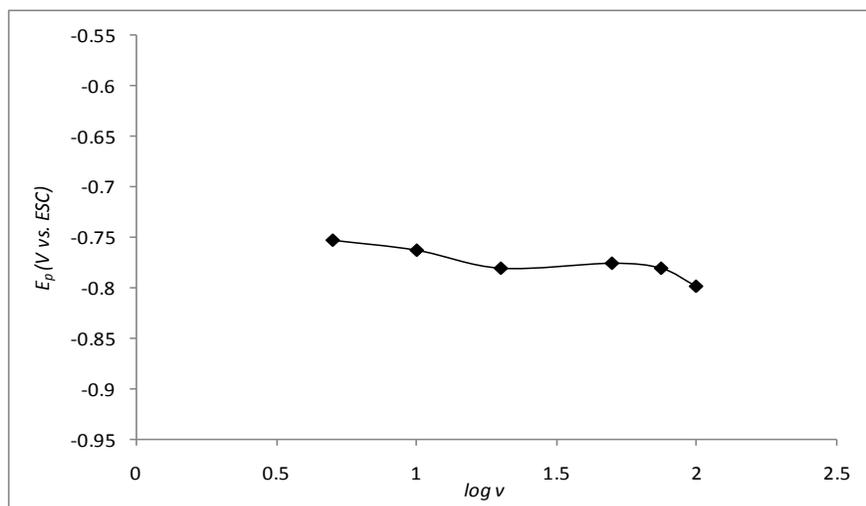


Figura 5.12. Gráfico que describe la relación entre el potencial de pico de reducción,  $I_c$ , y el logaritmo de la velocidad de barrido en experimentos de voltamperometría para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ , obtenidos sobre el electrodo de titanio pretratado electroquímicamente a un valor de pH de 8.

### 5.2.3.2. Estudio del proceso de electrocristalización, Cu(I) a Cu(0)

En la figura 5.10 podemos observar el pico de reducción, **I<sub>c</sub>**, que corresponde a la transformación de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  a  $\text{Cu}(0)$ . Observamos que en este caso la velocidad de barrido aplicada sobre el electrodo de titanio influye en la forma de los voltamperogramas obtenidos. A velocidad de barrido bajas, Figura 5.10b), podemos observar claramente el fenómeno de nucleación y crecimiento, debido a los sobrecruces presentes en la zona catódica. Sin embargo, conforme aumentamos la velocidad de barrido, dejamos de observar los sobrecruces. Esto puede deberse a que posiblemente el electrodo pretratado siga reaccionando para formar las especies  $\text{TiOOH}$ , al mismo tiempo que ocurre la reducción de  $\text{Cu}(\text{I})$  a  $\text{Cu}(0)$ . Esto ocasiona que la cinética de esta última reacción se vea afectada, dificultando la formación de los primeros núcleos de cobre sobre la superficie del electrodo.

Adicionalmente observamos que el pico de reducción, **I<sub>c</sub>**, está compuesto de dos picos en potenciales de reducción cercanos. En estudios realizados con electrodos de titanio en donde se aplicaron polarizaciones catódicas [35], se ha observado que la formación de especies de hidruro de titanio, o la adsorción de especies  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del electrodo, incrementa la actividad específica de la superficie a reacciones tales como la reacción de reducción de protones. Tomando en cuenta esto, y a las condiciones experimentales a las que se están trabajando, podemos asociar ese pico adicional al comienzo de la reacción de reducción de protones:



#### Influencia del potencial de inversión

Se realizó el estudio de la influencia del potencial de inversión,  $E_A$ , para el caso del electrodo pretratado electroquímicamente a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . En la Figura 5.13 se observa que el valor del potencial de cruce,  $E_c$ , depende del potencial de inversión aplicado. Inclusive, el valor de potencial de cruce aumenta conforme aumenta el valor del potencial de inversión (Tabla 5.5). Este comportamiento es completamente diferente al caso del electrodo sin pretratar, por lo que los valores de potencial de cruce no pueden ser asociados al potencial termodinámico de la reacción de  $\text{Cu}(\text{I})$  a  $\text{Cu}(0)$ . Probablemente la activación de la superficie genera cambios energéticos que favorecen o limitan el proceso de electrodeposición del cobre, y que son dependientes de las especies presentes en disolución.

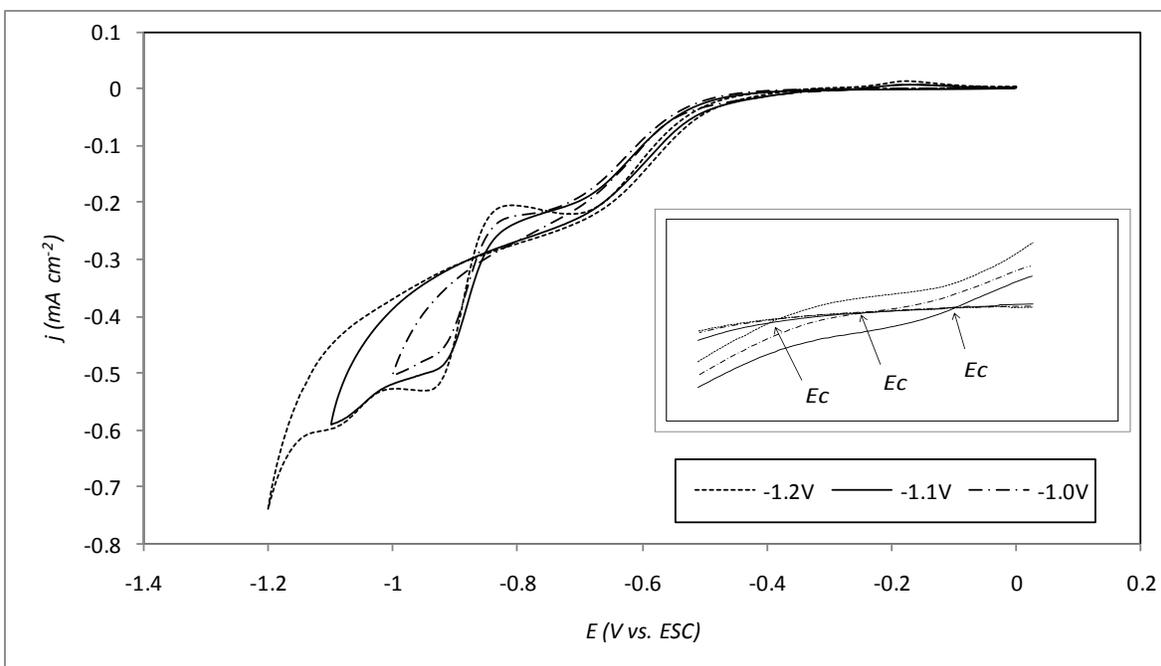


Figura 5.13. Voltamperogramas cíclicos obtenidas para la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  sobre el electrodo de titanio pretratado a un pH de 8, y una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a varios potenciales de inversión. En el gráfico se muestra los potenciales de cruce,  $E_c$ .

Tabla 5.5. Potenciales de cruce,  $E_c$ , obtenidos a diferentes valores de potencial de inversión,  $E_i$ , para el sistema cobre-amoniaco en el electrodo con pretratamiento electroquímico

Potencial de inversión, $E_i$ (V vs, ESC)	Potencial de cruce, $E_c$ , (V vs. ESC)
-1.2	-0.3594
-1.15	-0.3226
-1.10	-0.3009
-1.00	-0.2474
-0.95	-0.2012

### Eficiencia de la reducción de Cu(I) a Cu(0)

Se evaluó la eficiencia de la reacción de reducción de Cu(I) a Cu(0) mediante el estudio de la relación entre las cargas resultantes de los procesos anódicos y catódicos para el caso del electrodo pretratado. Del gráfico de la relación  $Q_a/Q_c$  como función de  $E_\lambda$  observamos que los valores de recuperación de carga son aún menores que las encontradas para el caso del electrodo sin pretratar (menores a 10%) indicando que en este caso, la influencia de reacciones secundarias a la formación de los depósitos, es aún mayor que en el caso del electrodo sin pretratar. El hecho de considerar que el pretratamiento electroquímico haya “activado” la superficie del electrodo para que se lleven a cabo procesos adicionales a los observados para el electrodo sin pretratamiento, podría explicar el comportamiento observado.

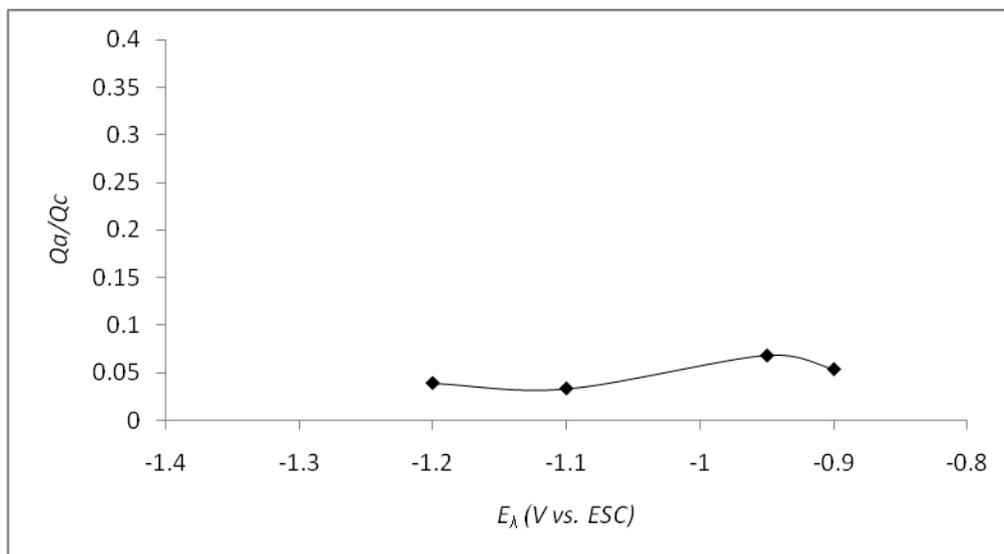


Figura 5.14. Relación entre la carga asociada con las ramas anódicas,  $Q_a$ , y catódicas,  $Q_c$ , para voltamperometrías cíclicas y el potencial de inversión,  $E_\lambda$ , para el electrodo de titanio pretratado a un valor de pH de 8.

#### 5.2.4. Conclusiones del estudio voltamperométrico

Se obtuvieron las voltamperometrías cíclicas del sistema  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0.005 M, 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a valores de pH alcalinos sobre dos diferentes tipos de electrodos de titanio. Al primero de ellos sólo se le realizó un lijado y pulido, mientras que al segundo se le aplicó, adicionalmente, un pretratamiento electroquímico. En ambos electrodos, los voltamperogramas cíclicos muestran de manera cualitativa que la cinética de transferencia de electrones tiene un comportamiento irreversible en la formación del depósito.

Para el caso del electrodo sin pretratar, se observa la influencia de la formación natural de la capa pasiva ( $\text{TiO}_2$ ) sobre el electrodo en el proceso de reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(0)$ . El electrodepósito de cobre se lleva cabo en dos pasos: el primero corresponde a la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ , mientras que el segundo corresponde a la reducción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  a  $\text{Cu}(0)$ . En ambos casos, la cinética de transferencia de carga se ve modificada por la presencia de una reacción química acoplada durante todos los procesos de reducción, la cual se propone sea la formación de la especie  $\text{TiOOH}$ . Esto puede observarse en los valores de coeficiente de difusión obtenidos para la especie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , los cuales son menores a los reportados en la literatura, y en las bajas recuperaciones de cobre (menores al 15%). Al imponer diferentes potenciales de inversión, el potencial termodinámico de la reducción de  $\text{Cu}(\text{I})$  a  $\text{Cu}(0)$  pudo ser asociado al potencial de cruce.

Para el caso del electrodo sometido al pretratamiento electroquímico, observamos la “activación” de la superficie que propicia reacciones de reducción secundarias, ocasionando que la cinética de formación de los núcleos de cobre se vea modificada de manera significativa con respecto al electrodo de sin pretratar. Para el primer proceso de reducción, se observa el mismo comportamiento que para el caso del electrodo sin pretratar. En el segundo proceso de reducción, se observa una onda adicional en la zona de reducción, indicando la presencia de un proceso adicional a la reducción de cobre, la cual ha sido asociada a la reacción de reducción de protones. Las aún más bajas recuperaciones (menores al 10%), y el no poder asociar el potencial de inversión con el potencial termodinámico, nos permiten dar esta propuesta.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica, podemos realizar las mediciones cronoamperométricas que nos permitirán verificar y respaldar la presencia de reacciones químicas acopladas a los procesos de reducción del cobre.

### 5.3. Estudio cronoamperométrico

En los estudios de electrodeposición de metales, desde el punto de vista fundamental, se tiene interés en caracterizar las etapas iniciales de formación de la nueva fase, mediante los parámetros asociados al crecimiento. A continuación, se muestran los estudios de cronoamperometría con la finalidad de observar la influencia del electrodo de titanio en la nucleación y el crecimiento.

Los estudios cronoamperométricos se hicieron en el mismo sistema que se utilizó para los estudios voltamperométricos. El programa de pulso potencioestático se seleccionó a partir de la información obtenida de las voltamperometrías cíclicas a pH 8 para el electrodo sin pretratar (figura 5.3), y el electrodo pretratado (Figura 5.10). La Figura 5.15 se muestran las familias de transitorios de corriente para los dos tipos de electrodos obtenidas al aplicar diferentes pulsos de potencial de reducción,  $E_1$ , en el intervalo de potencial de -1.2 a -0.95 V (zona de reducción del pico *I<sub>lc</sub>*), con duración del pulso de  $t_1 = 10$  s, después del cual se aplica otro pulso,  $E_2 = 0.0$  V, con el mismo tiempo de duración. El valor del potencial final se selecciona para lograr la oxidación completa del cobre recién depositado.

En las cronoamperometrías mostradas en la figura 5.15, se presentan los gráficos de los transitorios de corriente representativos de la zona correspondiente a la electrocristalización de cobre sobre los dos tipos de electrodos de titanio, donde el primer cambio súbito de corriente se atribuye a la carga de la doble capa, e inmediatamente después se presenta la respuesta típica de nucleación y crecimiento. Se observa un aumento de corriente hasta llegar a un máximo, y después una disminución paulatina posterior. Sin embargo, la corriente a la que decae no es la misma para todos los transitorios, se observa una dependencia con el potencial aplicado. De acuerdo con Palomar-Pardavé y colaboradores [48], los transitorios de corriente como los de la Figura 5.15 se presentan cuando la nueva fase se forma por nucleación múltiple con crecimiento en 3D controlado por la velocidad de transferencia de masa, y con la presencia de otro proceso faradáico que ocurre simultáneamente sobre la superficie de la nueva fase. Por lo tanto, la forma compleja de estos transitorios experimentales se relaciona con la presencia de procesos de reducción simultáneos a la formación del depósito de cobre [46].

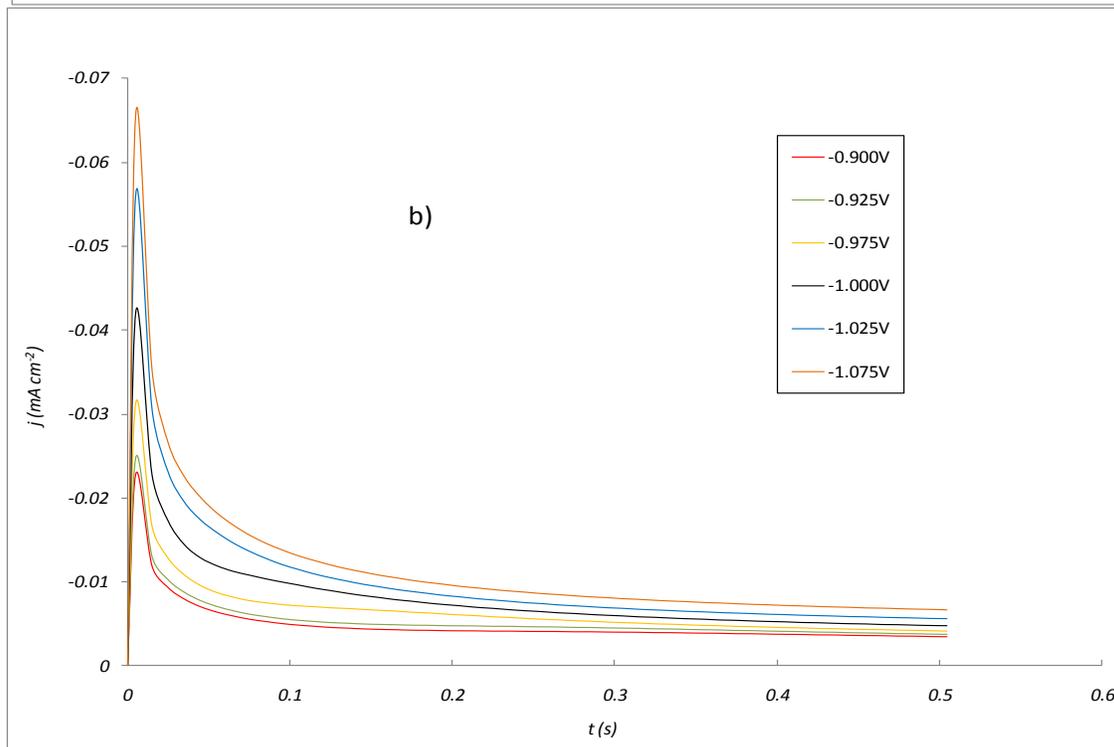
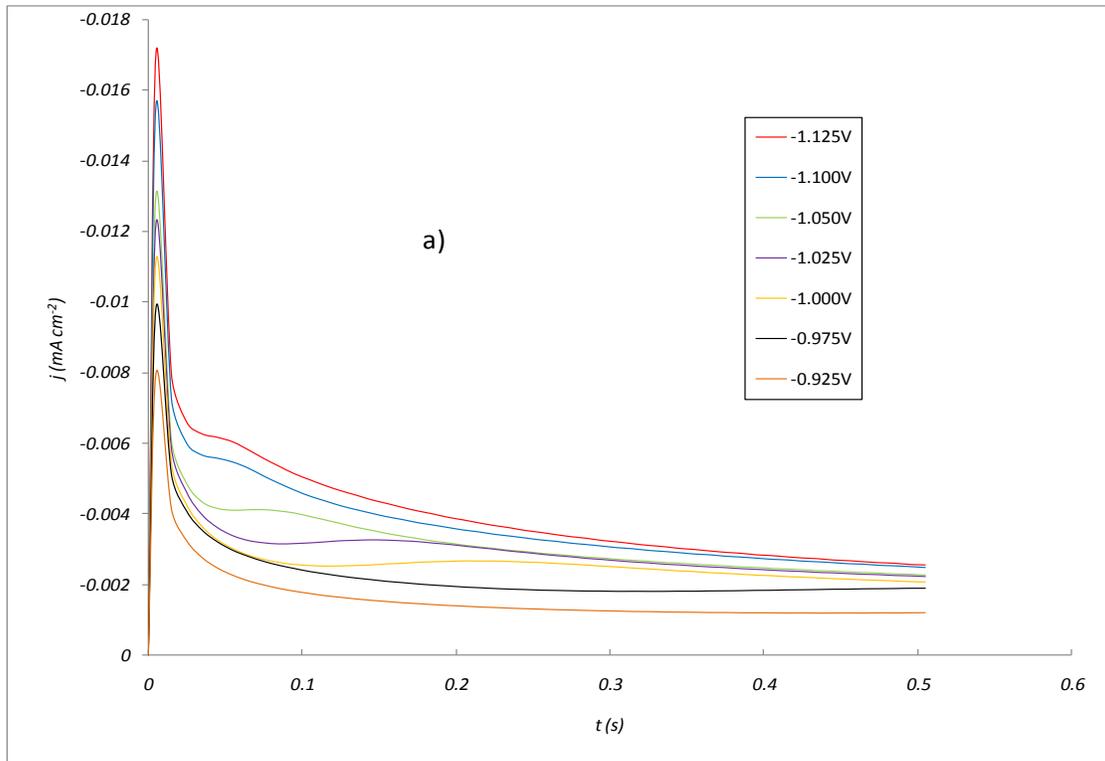


Figura 5.15. Transitorios de corriente experimentales obtenidos a diferentes pulsos de potencial durante el depósito de  $\text{Cu}^{2+}$  de una disolución  $0.005 \text{ M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , pH 8, sobre un electrodo de titanio a) sin pretratamiento, b) con pretratamiento electroquímico.

### 5.3.1. Análisis de los transitorios de corriente

El análisis cuantitativo de los transitorios de corriente permite obtener información sobre los parámetros de la nucleación, tales como la velocidad de nucleación,  $A$ , y el número de sitios activos,  $N_0$ , en función del potencial aplicado.

Tomando en cuenta la forma que presentan los transitorios de corriente, podemos utilizar como una primera aproximación, el modelo propuesto por Scharifker y colaboradores [48], en el cual el proceso de nucleación se lleva a cabo en 3D, y está controlado por el transporte de masa. De acuerdo a esta aproximación, es posible distinguir entre dos tipos de mecanismos de nucleación: la nucleación instantánea y la nucleación progresiva. Estas se diferencian por comparación de los transitorios de corriente normalizados a través de las coordenadas de los máximos de corriente y tiempo, con las gráficas teóricas descritas en el modelo. En la Figura 5.16 se presentan, en coordenadas adimensionales, las curvas experimentales para cada tipo de electrodo, y su comparación con los casos límite de nucleación (instantánea y progresiva). Puede observarse que existen diferencias importantes entre ambos casos. Para el caso del electrodo sin pretratar (figura 5.16a), la presencia de la formación de especies  $TiOOH$  favorece que los núcleos se formen de manera instantánea, es decir, los núcleos solo son formados al inicio y su crecimiento se lleva a cabo con el tiempo. El modelo describe una gran parte de los transitorios de corriente experimentales. En el caso del electrodo pretratado (Figura 5.16b), la “activación” de la superficie, favorece que se lleve a cabo un proceso de nucleación progresiva, en donde los centros de crecimiento se incrementan, en función del tiempo y la velocidad, es decir, la formación y el crecimiento de los núcleos ocurren simultáneamente. En ambos casos un ajuste completo no existe, en especial cuando los valores de potencial del pulso son mayores. Es por tanto necesario proponer un modelo más completo que describa el transitorio de corriente total, y que tome en cuenta los procesos de reducción adicionales que ocurren sobre los electrodos de titanio.

El modelo de crecimiento 3D limitado por la transferencia de masa utilizado hasta ahora, no describe en su totalidad todos los transitorios de corriente en cada caso. Por lo tanto, es necesario proponer un modelo más complejo que describa el transitorio de corriente total, y que tome en cuenta las reacciones de reducción que ocurren en cada caso. El mecanismo debe involucrar la presencia simultánea de formación de núcleos de cobre tridimensionales limitados en su crecimiento por la transferencia de masa, con una reacción de reducción adicional sobre la superficie de los núcleos recién formados. Este modelo es un caso particular de un modelo más

general propuesto para la deconvolución de transitorios de corriente complejos debido a los procesos faradáicos simultáneos [49].

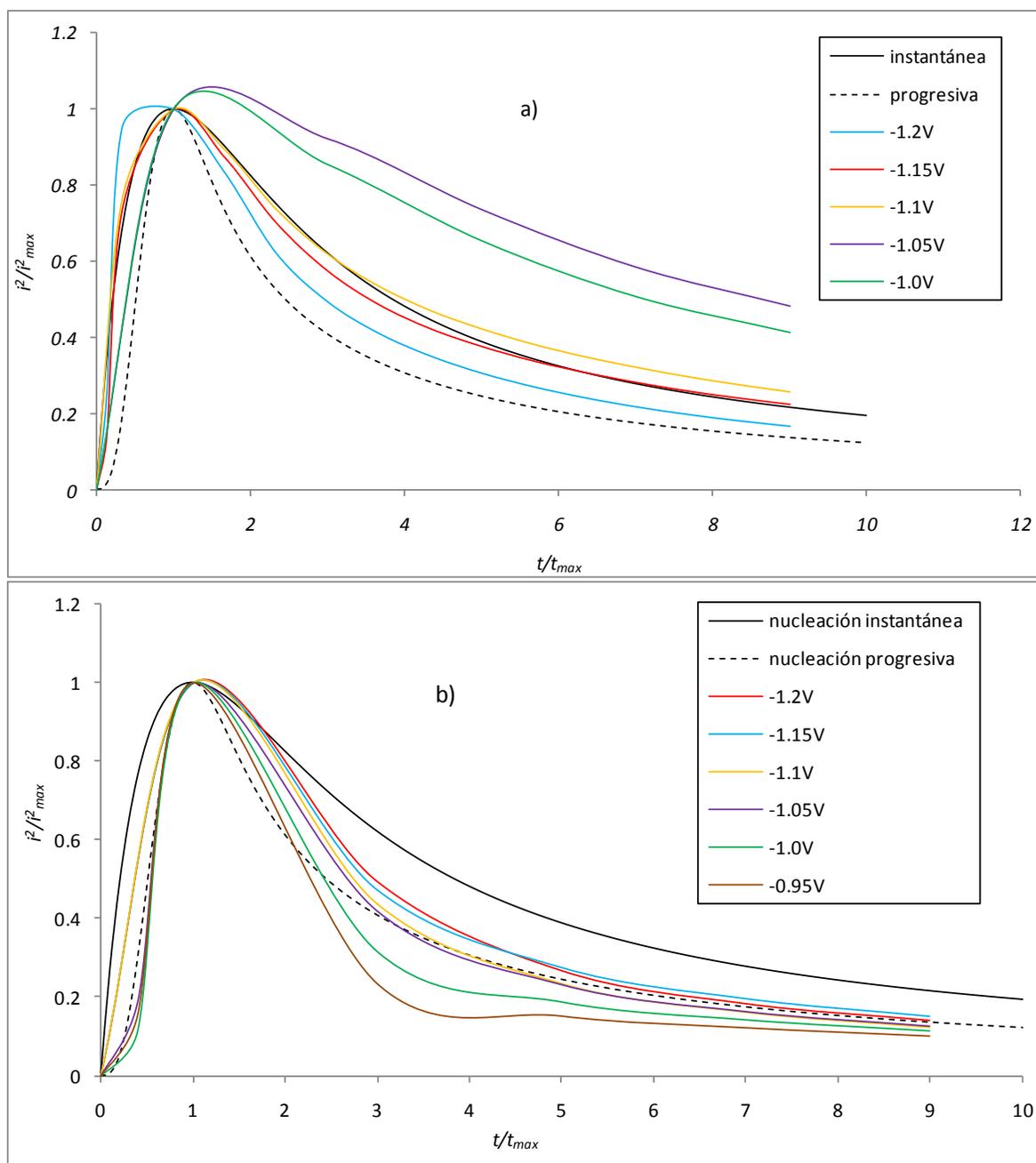


Figura 5.16. Comparación, en coordenadas adimensionales, de los transitorios potenciostáticos experimentales con los teóricos, correspondientes a los casos límite de nucleación instantánea y progresiva para un crecimiento en 3D para el caso de a) electrodo sin pretratar y b) electrodo pretratado electroquímicamente.

La corriente total que describe el proceso de electrocristalización esta dada por la suma de las contribuciones debidas a la nucleación y el crecimiento del depósito de cobre,  $j_{3D-de}$ , y por la reacción simultánea de reducción sobre la superficie  $j_{RS}$ :

$$j_{total}(t) = j_{3D-de}(t) + j_{RS}(t) \quad (5.9)$$

La ecuación 5.9 puede parametrizarse para obtener los valores asociados a la nucleación y el crecimiento (ver Anexo 2).

### 5.3.2. Interpretación de los parámetros cinéticos

De acuerdo a lo reportado en la literatura y a los resultados del estudio voltamperométrico, se propone que para el caso del electrodo sin pretratar, la corriente asociada a la reducción de  $TiO_2$  para la formación de la especie  $TiOOH$  sobre la superficie del electrodo (ecuación 5.1), corresponda al segundo término de la ecuación 5.9; mientras que para el caso del electrodo pretratado, se propone que sea la corriente asociada a la reacción de reducción de protones (ecuación 5.8).

El proceso de depositación de cobre sobre ambos tipos de electrodos se analizó usando la ecuación 5.9. La figura 5.16 muestra una comparación de los transitorios de corriente obtenidos a un valor de potencial constante durante el electrodeposición de cobre sobre ambos tipos de electrodos, y los transitorios de corriente generados por un ajuste no lineal usando el programa de cómputo *Origin 8* con el algoritmo de Marquardt-Levenberg. Durante el ajuste se obtuvieron los parámetros correspondientes a cada término de la ecuación, así como los relacionados a la nucleación y el crecimiento (Tabla 5.6 y 5.7). En ambos casos las curvas teóricas describen los datos experimentales adecuadamente, lo que nos confirma la presencia de las reacciones secundarias que modifican el proceso de electrocristalización. En esta comparación es posible observar que a tiempos cortos, la corriente del transitorio está descrita sólo por el crecimiento en 3D. Sin embargo, conforme el número de núcleos depositados aumenta, la influencia de las reacciones secundarias sobre los núcleos recién formados se hace cada vez más importante.

En ambos casos es claro que los parámetros asociados a la nucleación y el crecimiento ( $A$  y  $N_0$ ), y las constantes de velocidad de reducción de las reacciones simultáneas correspondientes, incrementan conforme el potencial se hace más negativo, siendo los parámetros para el caso del electrodo pretratado más pequeños. El hecho de que el número de sitios activos sea menor en el

caso del electrodo pretratado, nos indica que la superficie no favorece la presencia de estos sitios, por lo que los núcleos de cobre no se forman con la misma facilidad como en el caso de la superficie del electrodo sin pretratar. El pretratamiento “activa” la superficie de titanio para que se favorezca la presencia de la reacción de reducción de protones. La cual compete con la electrocristalización del cobre.

*Tabla 5.6 Parámetros obtenidos del mejor ajuste no lineal de la ecuación 5.9, para el análisis de los transitorios de corriente experimentales del proceso de electrocristalización de cobre sobre el electrodo de titanio sin pretratamiento electroquímico.*

<b>E (V)</b>	<b>P<sub>1</sub> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>P<sub>2</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>P<sub>3</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>P<sub>4</sub> (mA cm<sup>-2</sup> s<sup>1/2</sup>)</b>	<b>k<sub>RS</sub> ( x 10<sup>-8</sup>) (mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>A (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>N<sub>0</sub> ( x 10<sup>-6</sup>) (cm<sup>-2</sup>)</b>
-1.20	1.12	87.42	0.60	1.49	7.26	0.67	11.5
-1.15	0.79	54.63	0.32	1.26	4.56	0.54	8.36
-1.10	0.24	39.17	0.14	1.01	2.14	0.39	5.98

*Tabla 5.7 Parámetros obtenidos del mejor ajuste no lineal de la ecuación 5.9, para el análisis de los transitorios de corriente experimentales del proceso de electrocristalización de cobre sobre el electrodo de titanio con pretratamiento electroquímico.*

<b>E (V)</b>	<b>P<sub>1</sub> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>P<sub>2</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>P<sub>3</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>P<sub>4</sub> (mA cm<sup>-2</sup> s<sup>1/2</sup>)</b>	<b>k<sub>RS</sub> ( x 10<sup>-8</sup>) (mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>A (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>N<sub>0</sub> ( x 10<sup>-6</sup>) (cm<sup>-2</sup>)</b>
-1.20	0.94	59.21	0.41	1.35	6.31	0.47	2.54
-1.15	0.49	31.74	0.10	1.03	3.21	0.38	2.06
-1.10	0.11	12.96	0.07	0.86	1.11	0.21	1.84

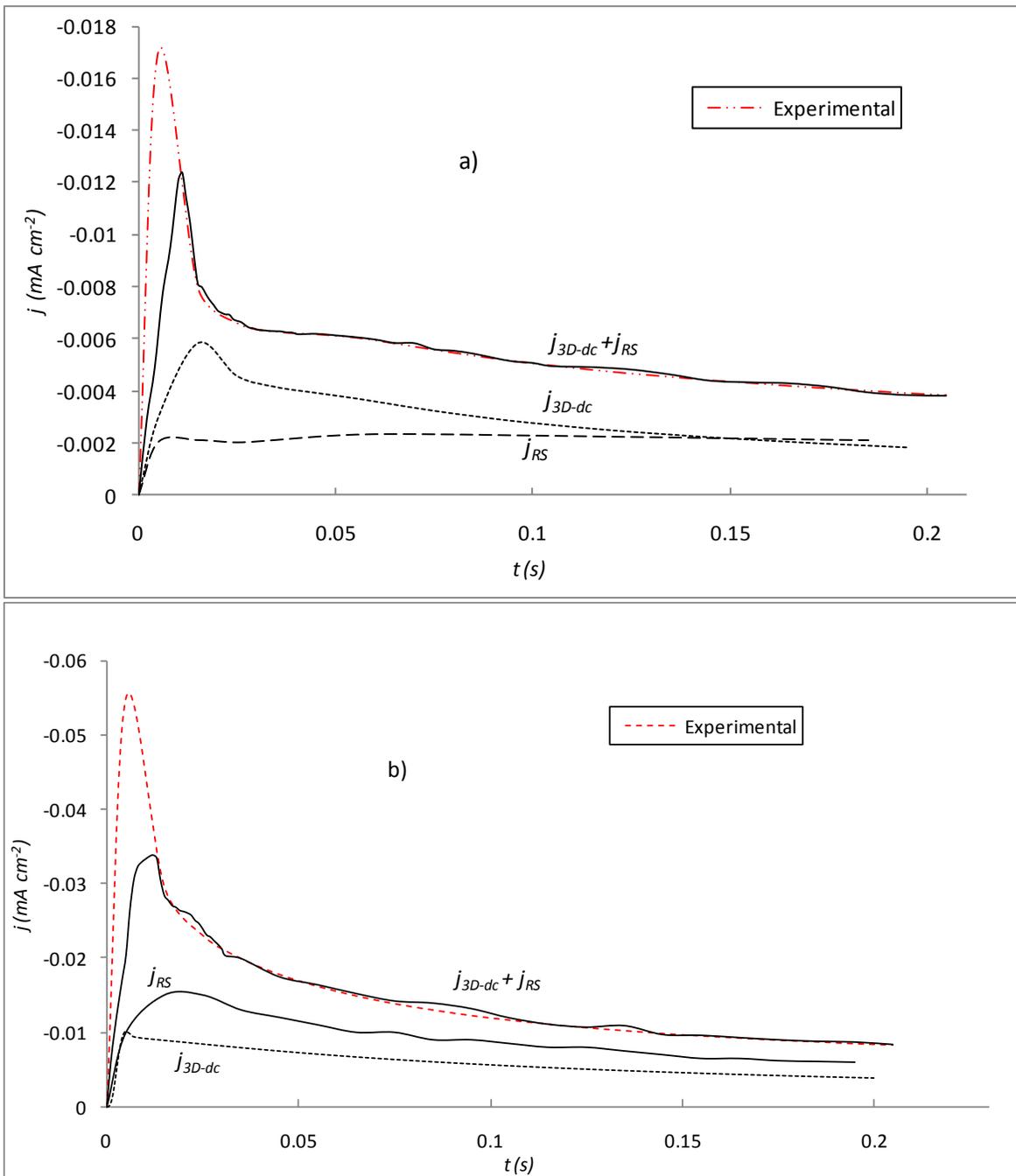


Figura 5.16. Comparación de los transitorios de corriente experimentales para la reducción de cobre en IM de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sobre ambos tipos de electrodos de titanio, a) electrodo sin pretratamiento, y b) electrodo pretratado electroquímicamente, a un potencial de  $-1.2\text{V}$ , con el teórico considerando las reacciones simultáneas correspondientes. En ambos casos, la simulación no considera la carga de la doble capa.

### 5.3.3. Análisis de las superficies por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la literatura existen diversos estudios acerca del proceso de electrodeposición y el estado superficial del sustrato electrodo, en los cuales se reporta que los tratamientos previos de limpieza y preparación del sustrato, afectan la cinética del proceso de electrocristalización de una misma reacción [50].

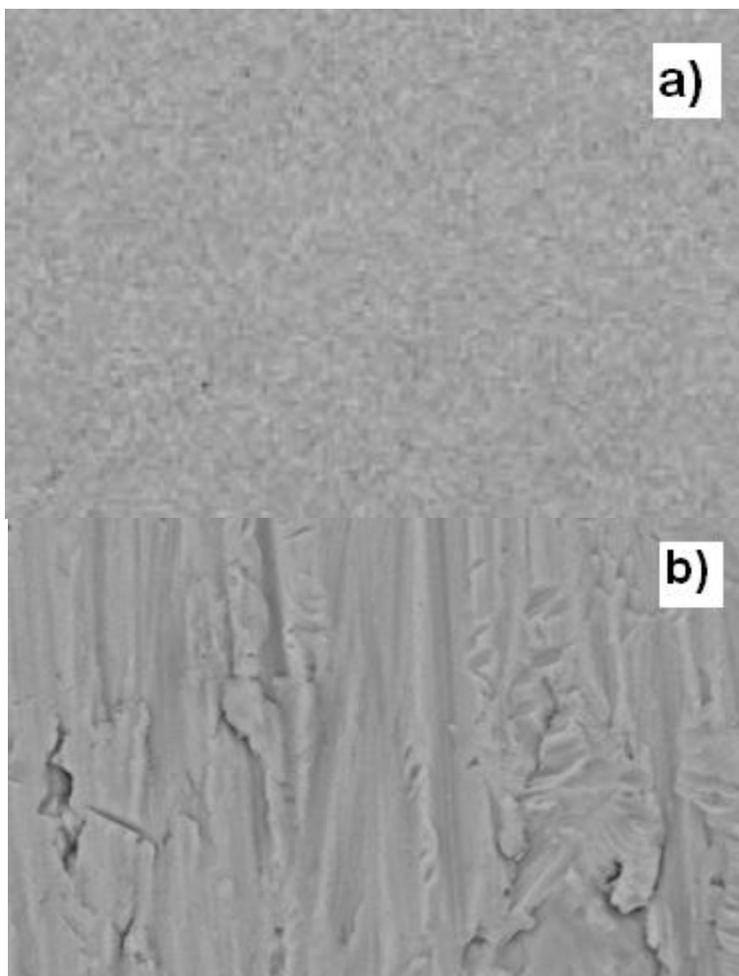
Con el fin de analizar las características morfológicas del depósito de cobre, se obtuvieron las imágenes SEM del electrodo de titanio sin pretratamiento y con pretratamiento, así como de los depósitos generados de manera potenciostática en cada tipo de electrodo. La Figura 5.17 muestra una comparación entre un electrodo sin pretratar, y uno tratado electroquímicamente. Para el caso del electrodo sin pretratar se observa una superficie lisa. Estudios morfológicos realizados sobre electrodos de titanio [33] muestran que al momento de realizar el pulido, disminuye la presencia de la capa pasiva de óxido de titanio., favoreciéndose procesos de corrosión sobre la superficie. En este caso, al momento de colocar el electrodo sin pretratar en la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ , la delgadez de la capa pasiva favorece la formación de especies de óxido de titanio, que posteriormente interfieren en el depósito de cobre. Para el electrodo pretratado, la superficie se muestra mucho más rugosa y con grietas muy marcadas, lo que indica que el pretratamiento electroquímico si modifica de manera significativa la superficie del electrodo.

El depósito de cobre sobre ambos electrodos se obtuvo mediante la imposición de un pulso potenciostático durante 60 s a un valor de potencial de -1.2 V (potencial más negativo, que el correspondiente al segundo pico de reducción de las figuras 5.5 y 5.10). A partir de la Figura 5.18, podemos observar la influencia del sustrato electrodo y el pretratamiento electroquímico en la morfología del electrodeposición de cobre. El análisis por rayos X (Figura 5.19) muestra que en ambos casos, se tiene cobre depositado sobre las superficies de titanio.

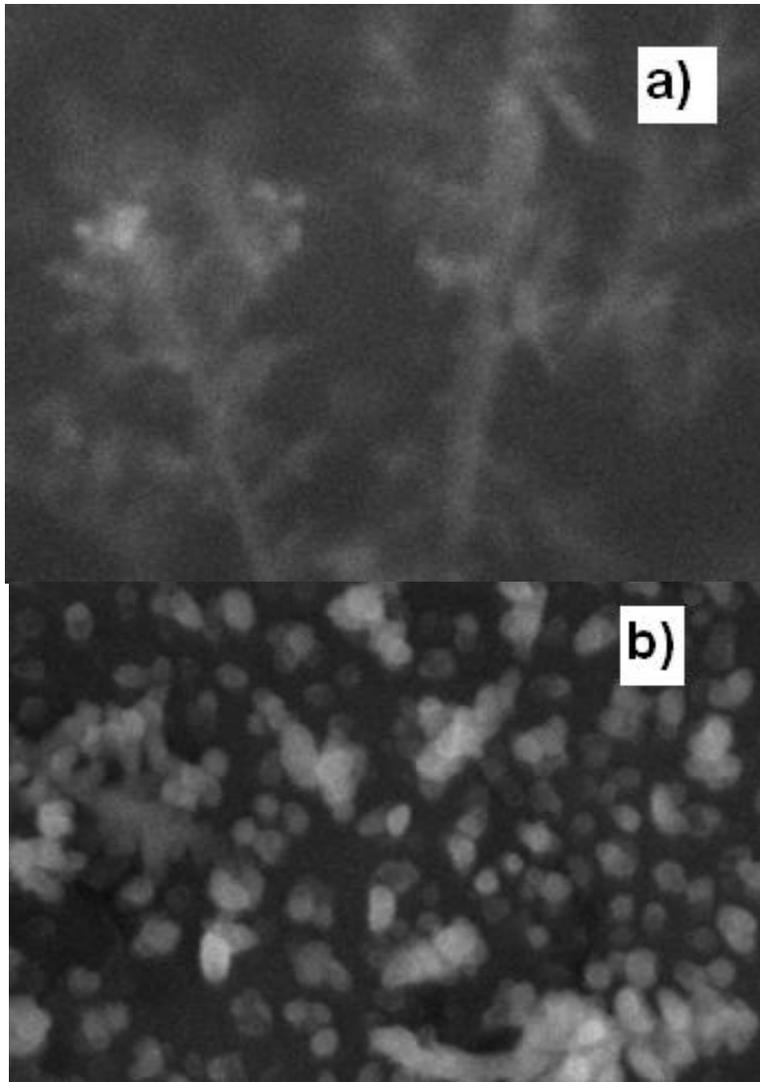
En el electrodo sin pretratar (Figura 5.18a), se muestra que el depósito es heterogéneo, creándose superficies granulares y depósitos separados entre sí, formando una especie de dendritas. Además, parte de la superficie no está cubierta por los núcleos de cobre. Los resultados del análisis de los transitorios de corriente mostraron que el número de sitios activos,  $N_0$ , es mayor en comparación con el electrodo pretratado, por lo que esperaríamos que los centros metálicos crecieran de manera homogénea. En cambio, en el depósito de cobre sobre este electrodo, no está siendo favorecido sobre todos los sitios disponibles, sino que seguramente se está preferenciando un sitio de depósito, dejando libres los demás. Esto podría estar sucediendo debido a la presencia de la reacción

secundaria que forma la especie  $\text{TiOOH}$ , la cual puede estar adsorbida sobre la superficie del electrodo, bloqueando los posibles sitios activos, produciendo, en donde no existen especies  $\text{TiOOH}$ , zonas de libre crecimiento.

Para el caso del electrodo pretratado electroquímicamente (Figura 5.18b), el depósito es más homogéneo y más disperso, formándose menos aglomerados que en el caso del electrodo sin pretratar. En el estudio de SEM se observan muchas zonas pequeñas de nódulos metálicos que se pueden ver como un sistema disperso clásico de las superficies con actividad electrocatalítica, como es el caso del negro de platino [5]. Al parecer, las características del electrodo pretratado, y el hecho de que favorezca la reacción de reducción de protones, provocan que se produzca esta dispersión en el depósito.



*Figura 5.17. Imágenes de SEM, con una ampliación  $\times 1500$ ,  $10\mu\text{m}$ , de un electrodo de titanio sometido a) un lijado y pulido mecánico y b) a un pretratamiento electroquímico adicional en una disolución  $1\text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .*



*Figura 5.18. Imágenes SEM, con una ampliación x 40000, 0.5 $\mu$ m, de depósitos de cobre sobre una superficie de titanio a) sin pretratamiento, b) con pretratamiento electroquímico, mediante un pulso potencioestático de -1.2 V durante 60 s en una disolución  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , pH 8.*

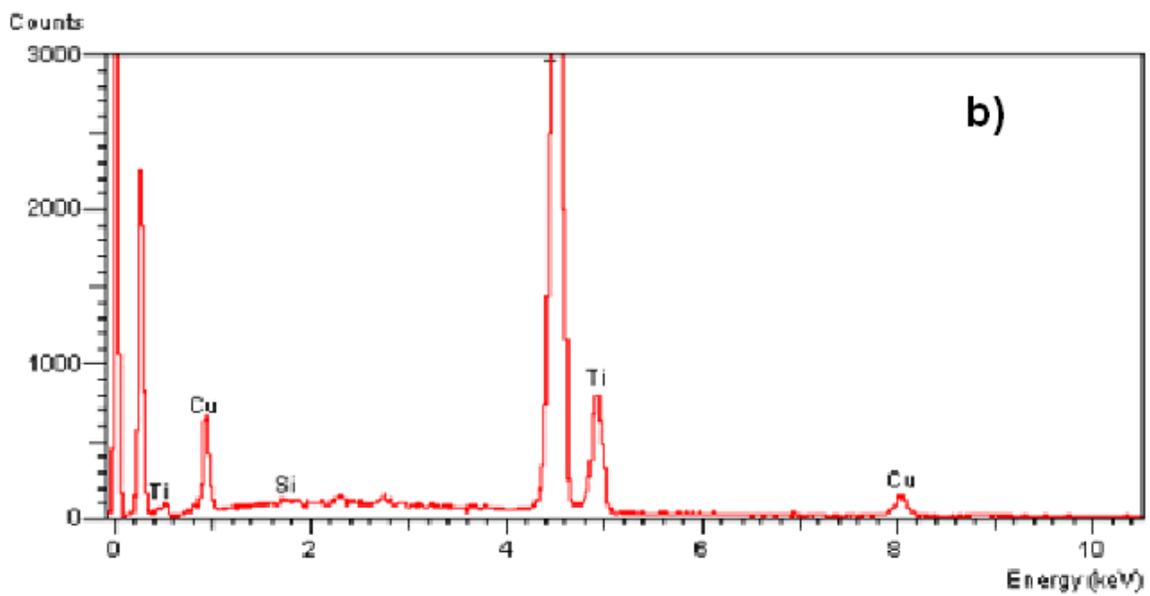
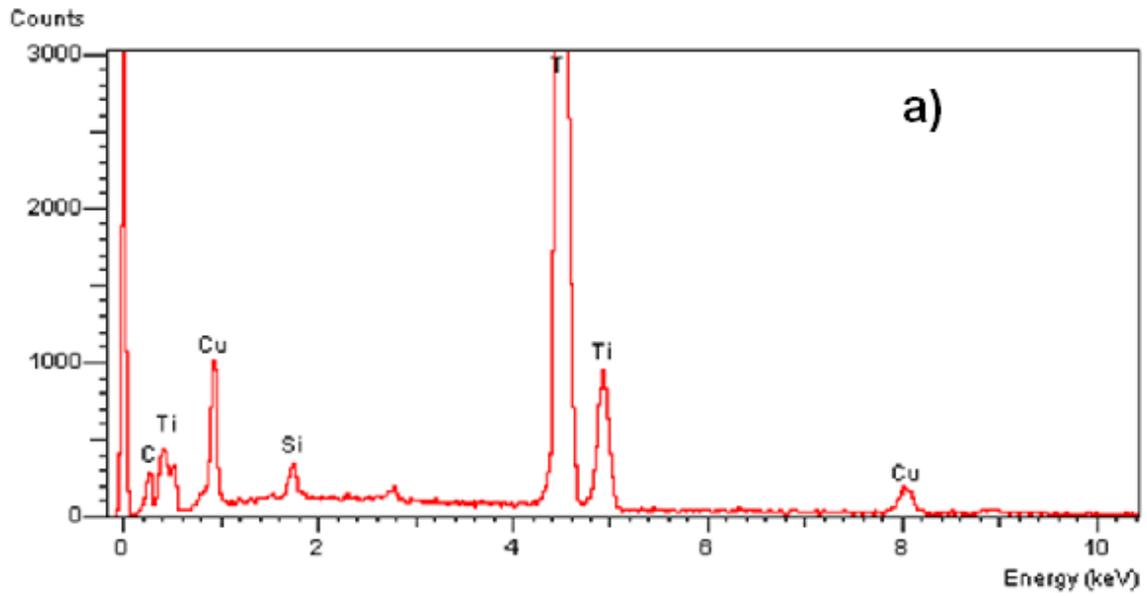


Figura 5.19. Análisis semicualitativo de rayos X para las superficies generadas de los dos sistemas de depósito de cobre sobre titanio, a) sin pretratamiento, b) con pretratamiento electroquímico.

#### 5.3.4. Conclusiones del estudio cronoamperométrico

A partir del estudio de cronoamperometría fue posible determinar la enorme influencia del sustrato electródico de titanio en la formación del depósito de cobre. En ambos casos, se confirma que se lleva a cabo el proceso de electrocristalización, siendo el modelo de electrocristalización en 3D limitado por el transporte de masa acoplado a la presencia de una reacción de reducción simultánea, el que describe satisfactoriamente los transitorios de corriente experimentales. Para el caso del electrodo sin pretratar, se propone que la reacción de reducción secundaria sea la reducción de la especie  $\text{TiO}_2$  para la formación de  $\text{TiOOH}$ . Esta reacción modifica la estructura del depósito provocando que este sea heterogéneo y menos disperso, debido a que la presencia de la especie  $\text{TiOOH}$  puede estar bloqueando sitios de crecimiento del depósito.

En el caso del electrodo pretratado, se propone que la reacción secundaria sea la reacción de reducción de protones, debido a que el pretratamiento activa la superficie del electrodo. Esta reacción compite con el proceso de electrocristalización de cobre generando que los depósitos sean más homogéneos y dispersos, con características que posiblemente le confieran mejores propiedades electrocatalíticas que el electrodo sin pretratar.

## 6. Conclusiones

El estudio de los procesos de electrodeposición involucra una serie de etapas que son ampliamente influenciadas por cada una de las condiciones experimentales. Dentro de estas etapas, la nucleación y crecimiento del depósito representan las etapas determinantes que confieren las propiedades y aplicaciones a las superficies generadas.

El interés de los depósitos de cobre ha surgido a raíz del descubrimiento de las propiedades electrocatalíticas que presenta en ciertos procesos de importancia, como lo es la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$ . El estudio del electrodepósito de cobre se ha realizado bajo diferentes condiciones experimentales, enfocándose en la especiación química de iones de cobre. También se ha analizado la influencia del sustrato electródico utilizado, observándose que juega en papel importante en la morfología, estructura y las características energéticas del depósito generado. A pesar de múltiples estudios, aún no se obtienen depósitos que poseen una buena eficiencia. Por este motivo, se realizó un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de cobre en un medio alcalino, sobre dos placas de titanio con dos pretratamientos diferentes. En una de las placas sólo se realizó el lijado y pulido mecánico; mientras que en el otro se realizó un pretratamiento electroquímico adicional. Las técnicas utilizadas fueron la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, así como un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados de la investigación producen las siguientes conclusiones generales:

- La superficie de las placas de titanio se ve modificada significativamente con el pretratamiento utilizado. En el caso del pretratamiento mecánico, existe una disminución en la delgadez de la capa pasiva de  $\text{TiO}_2$  que se forma. Cuando se aplica el pretratamiento electroquímico se favorece la presencia de especies de  $\text{TiOOH}$ , las cuales activan la superficie de titanio y modifican la estructura morfológica.
- La reducción electroquímica de cobre en medio amoniacal sobre ambos tipos de superficies se lleva a cabo en dos pasos. En la primera etapa, ocurre la transformación de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ , mientras que en la segunda, ocurre la reacción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$  a  $\text{Cu}(0)$ . Los estudios voltamperométricos muestran que el proceso total de electrocristalización es irreversible, es decir, la velocidad de transferencia de carga del proceso se ve modificada, comenzando a ser comparable con la velocidad de transferencia de masa en cada una de las etapas de reducción.
- En ambos casos, se observa la presencia de una reacción secundaria o acoplada la cual depende del tipo de superficie. En el caso de la superficie sin pretratamiento

electroquímico, se propone la reacción de reducción de  $\text{TiO}_2$  para formar la especie  $\text{TiOOH}$ ; mientras que para la superficie pretratada, la presencia de la especie  $\text{TiOOH}$  formada sobre la superficie, favorece la reacción de reducción de protones.

- La electrocristalización de cobre sigue un mecanismo en 3D limitado por la transferencia de masa, el cual se ve modificado por la aparición de las reacciones simultáneas antes mencionadas.
- La estructura morfológica de los depósitos obtenidos poseen características particulares. Los depósitos generados a partir de la superficie de titanio sin pretratar electroquímicamente son más granulares y separados entre sí. Para los depósitos generados a partir de la superficie pretratada, el depósito es más homogéneo, y los núcleos de cobre se encuentran más dispersos. Esta última superficie puede llegar a presentar una mejor actividad electrocatalítica.

### **Perspectivas y trabajos a futuro**

- Se propone realizar una mayor caracterización a nivel morfológico, tanto de las superficies de titanio, como de los depósitos de cobre generados.
- Utilizar técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica que nos permitan confirmar la presencia de las especies adsorbidas sobre cada una de las superficies.
- Evaluar los depósitos de cobre para su utilización como superficies electrocatalíticas, en especial para la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$ .

## 7. Referencias

1. Wendt H., *Electrochemical Engineering, Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer, Berlin (1999).
2. M. Paunovic, M. Schelesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, USA (1998).
3. M. Jitaru, D.A. Lowi, B C. Toma, L. Oniciu, *J. Appl. Electrochem.*, 101, 7075 (1997).
4. A. Ramos, *Estudio de las primeras etapas de electrorreducción de CO<sub>2</sub> sobre superficies electrocatalíticas de cobre producidas por electrodeposición*, Tesis Doctorado, UNAM, México 2004.
5. A. Ramos, M. Miranda, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (4), C-315, (2001).
6. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 50, 4426, (2005).
7. C. Nila, I. González, *J. Electroanal. Chem.*, 401, 171, (1996).
8. H. K. Chang, B. Choe, J. Lee, *Mater. Sci.*, 409, 317, (2005).
9. A. J. Bard, M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Volume 4, pp. 103-106, Wiley VCH, Germany (2003).
10. D.D. MacDonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1977).
11. C. Hamann, A. Hamnett, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Germany 2007.
12. M. Hyde, R. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 549, 1, (2003).
13. J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, *Principles of electrochemistry*, Wiley & Sons, New York (1993).
14. E. Bosco, S.K. Rangaranjan, *J. Electroanal. Chem.*, 129, 25, (1981).
15. B. Scharifker, J. Mostany, *Electrocristalización de metales con actividad electrocatalítica*, Volumen Ia, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, editado por N. Alonso-Vante, e-libro.net, Buenos Aires (2003).
16. P. Cava, *Estudio del electrodeposito de cobre amoniacal sobre acero*, Tesis Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, México 2006.
17. E. Budevski, G. Staikov, W. Lorenz, *Electrochimica Acta*, 45, 2559, (2000).
18. M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 119, John Wiley & Sons, New York (2000).
19. T. Oishi, K. Koyama, H. Konishi, M. Tanaka, J. Lee, *Electrochimica Acta*, 53, 127, (2007).
20. G. Badae, *Electrochimica Acta*, 54, 996, (2009).
21. L. D. Burke, R. Sharna, *J. Appl. Electrochem.*, 37, 1119, (2007).

22. G. Karim-Nezhad, P. Seyed Dorraji, *Electrochimica Acta*, 55, 3414, (2010).
23. R. Drissi-Daoui, A. Irhzo, A. Daechen, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 339, (2003).
24. M. Palomar-Pardavé, I. González, A. Soto, E M. Arce, *J. Electroanal. Chem*, 443, 125, (1998).
25. J. Lipkoski, P. N. Ross, *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, VCH Publishers, Cambridge (1992).
26. M. R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, *Electrochimica Acta*, 54, 1119, (2009).
27. G. A. Hope, R. Woods, *J. Electrochem. Soc.*, 151, C550, (2004).
28. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 50, 4405, (2005).
29. P. Broekmann, M. Wilms, A. Spaenig, K. Wandelt, *Progress in Sur. Sci.*, 67, 59, (2001).
30. C. Nila, I. González, *Hydrometallurgy*, 47, 63, (1996).
31. A. Radisic, J.G. Long, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, *J. Electrochem Soc.*, 148, 4, c315, (2001).
32. M.E. Martins, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochimica Acta*, 41, 2441, (1996).
33. X. Cheng, S. Roscoe, *Electrochem. And Solid-State Letters*, 8, B-38, (2005).
34. S. H. Bonilla, C. F. Zinola., *Electrochimica Acta*, 43, 423, (1998).
35. R.M. Torresi, O.R. Cámara, C.P. De Pauli, *Electrochimica Acta*, 32, 9, 1357, (1987).
36. C.P De Pauli, M.C. Giordano, J.O. Zerbino, *Electrochimica Acta*, 28, 1781, (1983).
37. H. Tagusari, Y. Hirasawa, *Electrodeposited Copper Foil for Printed Wiring Board and Method for Manufacturing the Same*, U.S Patent 5897761, (1999).
38. H.K. Chang, B. Choe, J. Lee, *Materials Science and Engineering A*, 409, 317, (2005).
39. R.M. Smith, Martell, *Critical Stability Constants*, Vol. 4, Plenum, New York (1976).
40. R. Castañeda, M. Miranda-Hernández, M.A. Carreón, P.J. Sebastián, *Estudio por voltamperometría cíclica del electrodeposito de las películas delgadas de Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>*, Memorias del XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Zacatecas, 2010.
41. P. Santangelo, G. Miskelly, N. Lewis, *J. Phys. Chem.*, 93, 6128, (1989).
42. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, England (2001).
43. J.M. Pingarrón, P. Sánchez, *Química Electroanalítica, Fundamentos y Aplicaciones*, Síntesis, Madrid (1999).
44. G A. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138, 225 (1982).

45. S. Fletcher, *Electrochimica Acta*, 28, 917 (1983).
46. E. Barrera, M. Palomar-Pardavé, N. Batina, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 147, (5), 1787 (2000).
47. B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 177, 13 (1984).
48. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochimica Acta*, 50, 47 (2005).
49. E. Barrera, *Cobalto negro para la conversión fototérmica de la energía solar a alta temperatura*, Tesis Doctorado en Ciencias Químicas, UAM-I, México (2000).
50. M. Miranda-Hernández, *Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de plata en disoluciones acuosas de etilamina y amoniaco*, Tesis Doctorado en Ciencias Químicas, UAM-I, México (1999).

## 8. Anexos

### 8.1. Anexo 1

#### Comportamiento voltamperométrico de sistemas reversibles e irreversibles

La voltamperometría cíclica es quizás la técnica electroanalítica más utilizada debido a la enorme versatilidad que posee. Su eficacia radica en su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox sobre un amplio intervalo de potenciales, por lo que su uso se ha extendido en los campos de la electroquímica, química inorgánica, química orgánica, y bioquímica [1].

En esta técnica, el potencial aplicado a un electrodo de trabajo en una disolución sin agitar (régimen de difusión pura) es barrido linealmente de un valor inicial,  $E_i$ , a un valor límite predeterminado,  $E_{\lambda 1}$ , conocido como potencial de inversión. Posteriormente, la dirección de barrido es invertida hasta llegar a un valor de potencial,  $E_{\lambda 2}$ , para finalmente regresar al valor inicial de potencial, figura A1.1(a). La respuesta de corriente es graficada como función del potencial aplicado, el cual es controlado con la ayuda de un electrodo de referencia.

La figura A1.1 (b), muestra la voltamperometría cíclica típica para un electrodo de platino inmerso en una disolución acuosa 6mM de  $K_3Fe(CN)_6$  como especie electroactiva, y 1M de  $KNO_3$  como electrolito soporte [2]. Cuando el potencial es barrido en dirección negativa (barrido catódico), y este es suficientemente negativo para reducir a la especie  $Fe(CN)_6^{3-}$ , se observa un aumento de la corriente debido al proceso de reducción:



Cuando la concentración de  $Fe(CN)_6^{3-}$  disminuye cerca de la superficie del electrodo, la corriente llega a un máximo,  $I_{pc}$ , para después decaer de manera simétrica. Cuando se invierte el barrido de potencial hacia la dirección positiva (es decir cuando se llega a  $E_{\lambda 2}$ ), y el electrodo comienza a ser suficientemente positivo, ocurre la oxidación de la especie  $Fe(CN)_6^{4-}$  produciendo el compuesto inicial de acuerdo con la reacción:



La corriente se registra hasta que también llega a un máximo, y también disminuye conforme la cantidad de  $Fe(II)$  disminuye cerca del electrodo. La corriente asociada tanto al proceso de

reducción como al de oxidación, depende de dos pasos, el movimiento del material electroactivo hacia la superficie del electrodo y de la reacción de transferencia electrónica [2].

El transporte de material electroactivo a la superficie del electrodo puede describirse por medio de la ecuación de Nernst-Planck [3]:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{nFD C \partial \varphi(x, t)}{RT \partial x} + C(x, t)V(x, t) \quad (3)$$

Donde el flujo de materia está formado por los diferentes aportes. En primer lugar está el término de transporte por difusión donde  $\partial c(x, t)/\partial x$  es el gradiente de concentración a la distancia y tiempo  $t$ . En segundo lugar el transporte por migración debido al campo eléctrico  $\varphi$ . Y por último se tiene la contribución por convección, donde  $V(x, t)$ , es la velocidad hidrodinámica en la dirección  $x$ .  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie,  $z$  es el número de electrones involucrados,  $F$  la constante de Faraday,  $C$  la concentración de la especie electroactiva,  $R$  la constante de los gases, y  $T$  la temperatura.

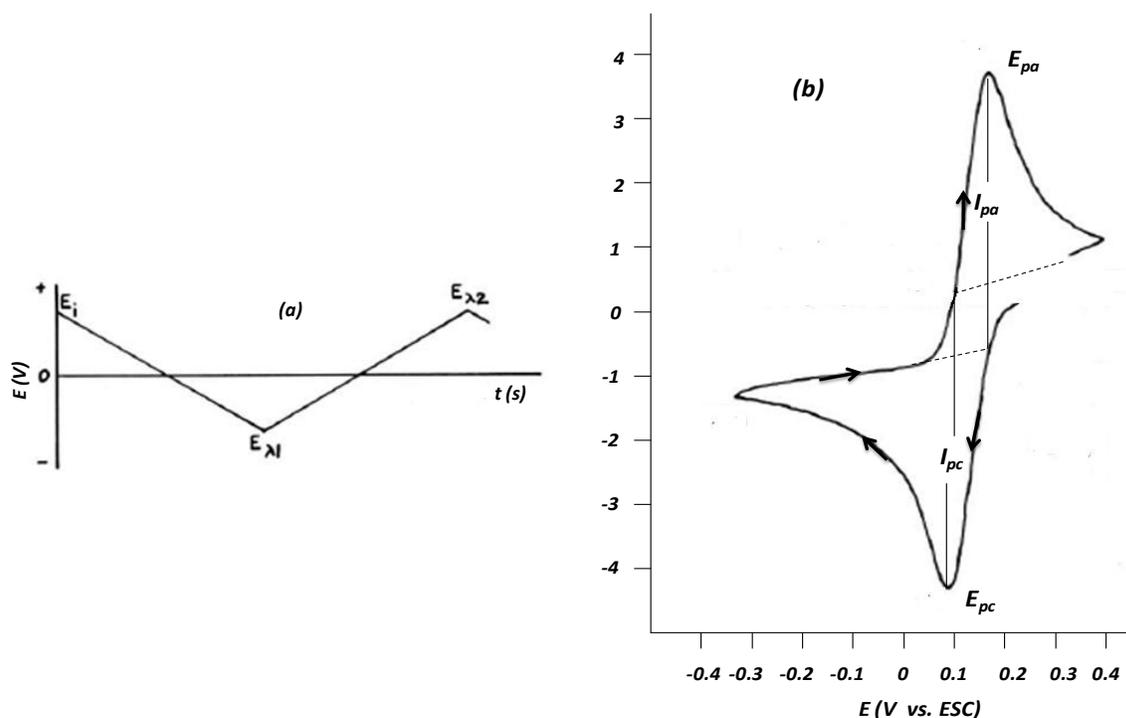


Figura A1.1. (a) Diagrama del programa de potencial aplicado en voltamperometría cíclica.

(b) Voltamperograma típico obtenido para el sistema  $Fe(CN_4)^3-/Fe(CN_4)^4+$  [2].

Debido a que la corriente eléctrica es proporcional al flujo de materia ( $J$ ) que llega al electrodo para efectuar una reacción electroquímica, la corriente que se registra estará en función de los aportes de difusión, migración y convección, de acuerdo con la ecuación:

$$i = -nFAJ \quad (4)$$

Donde A es el área del electrodo. Experimentalmente los términos de migración y convección en la ecuación (3), pueden minimizarse de manera que solo la difusión controle el transporte de masa. Por lo que en este caso, la corriente registrada estará determinada por la difusión de la especie, y será proporcional al gradiente de concentración de la especie electroactiva:

$$i = nFDA \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (5)$$

Para el caso de la reacción de transferencia electrónica, la constante de velocidad para un proceso de reducción está en función del potencial [3], y puede ser descrita teóricamente como:

$$k_{red} = k^{\circ} \exp\left(-\frac{\alpha n F (E - E^{\circ})}{RT}\right) \quad (6)$$

Donde  $k^{\circ}$  es la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones,  $n$  el número de electrones transferidos,  $E^{\circ}$  es el potencial normal de la especie, y  $E$  es el potencial aplicado.

El término  $\alpha$  se conoce como coeficiente de transferencia de electrones y surge debido a que solo una fracción de la energía puesta en el sistema (en forma de potencial aplicado), disminuye la barrera de energía de activación. Estos valores varían de cero a la unidad dependiendo de la forma de los diagramas de *energía vs. coordenada de reacción* para la transformación de reactivos a productos [2].

En voltamperometría cíclica los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad de las reacciones electroquímicas influyen notablemente en la forma de los voltamperogramas obtenidos [4].

Para un sistema reversible, las velocidades de transferencia electrónica a cualquier valor de potencial aplicado son significativamente mayores que las velocidades de transporte de masa, y por lo tanto el equilibrio en la capa de difusión de Nernst se mantiene siempre cerca de la superficie del electrodo.

Cuando la velocidad de transferencia electrónica es insuficiente para mantener ese estado de equilibrio, entonces la forma de los voltamperogramas cambia, figura A1.2. A bajas velocidades de barrido, la velocidad de transferencia electrónica sigue siendo mayor que la transferencia de masa, y se observa el comportamiento de un sistema reversible. Sin embargo, al aumentar la velocidad de barrido, la velocidad de transporte de masa incrementa y comienza a ser comparable con la

velocidad de transferencia electrónica. El más notable efecto de esto es el incremento en la separación de los picos. Una manera útil de estudiar los datos de la figura A1.2 es normalizando los

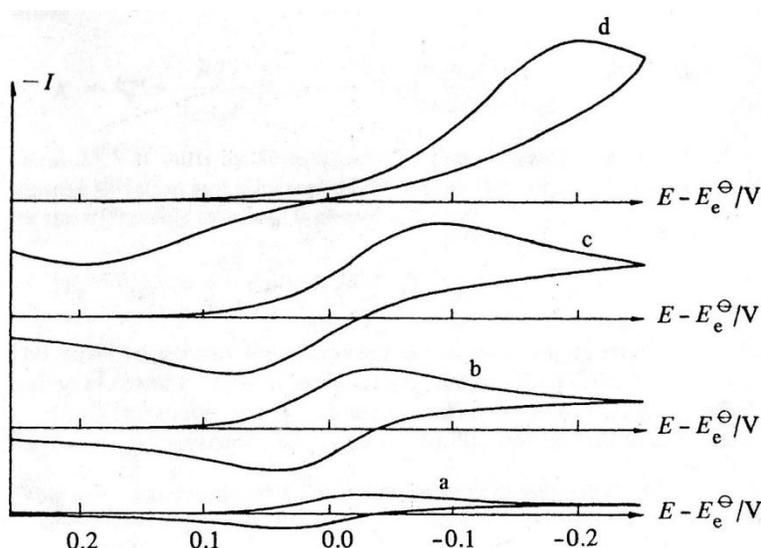


Figura A1.2. Voltamperogramas simulados para la reacción  $Ox + e \leftrightarrow Red$ , cuando  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $k^\circ = 10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Solo el  $Ox$  está inicialmente presente en la disolución. Velocidades de barrido: (a)  $0.13 \text{ V s}^{-1}$ , (b)  $1.3 \text{ V s}^{-1}$ , (c)  $4 \text{ V s}^{-1}$ , (d)  $13 \text{ V s}^{-1}$  [4].

valores de corriente [4]. Para ello podemos hacer un gráfico de  $I/v^{1/2}$  en función de  $E$ . Para sistemas reversibles, los voltamperogramas normalizados se superponen a todas las velocidades de barrido.

En la figura A1.3 se muestran los gráficos normalizados para voltamperogramas de un sistema irreversible. Se puede ver inmediatamente que además del aumento en la separación de los picos conforme aumenta la velocidad de barrido, la altura del pico se reduce ligeramente con respecto a un sistema reversible. La razón de que los picos sean más pequeños está relacionada con la forma del pico. Como el pico para un sistema irreversible es mucho más prolongado, el gradiente de concentración del  $Ox$  en la superficie se vuelve mucho más lento, y en el instante en el que la concentración en la superficie efectivamente sea cero, el flujo de  $Ox$  hacia la superficie disminuye aún más [5].

Probablemente la característica más marcada de los voltamperogramas para sistemas totalmente irreversibles es la total ausencia de un pico de reversa. Sin embargo, esta característica por si sola, no implica necesariamente un proceso de transferencia electrónica irreversible. Puede ser que exista la presencia de alguna reacción química acoplada al proceso de reducción [4].

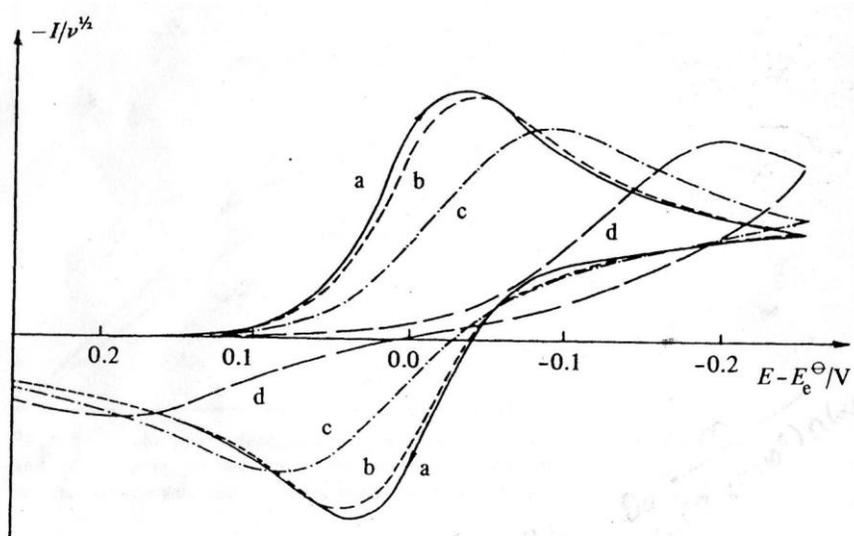


Figura A1.3 Voltamperogramas normalizados. Parámetros de la figura A1.2 [6].

De los estudios de voltamperometría cíclica se pueden obtener información acerca de la reacción electroquímica en estudio. La densidad de corriente de pico para un sistema reversible está descrita por la ecuación de Randles-Sevcik [6]. Para un sistema irreversible, la densidad de corriente de pico a 25°C está descrita por:

$$I_p = (-2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{\frac{1}{2}} C_0 D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Donde  $I_p$ , es la densidad de corriente del pico ( $\text{A cm}^{-2}$ ),  $D$  el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $v$  es la velocidad de barrido ( $\text{V s}^{-1}$ ),  $n$  el número de electrones involucrados en el proceso,  $C_0$  la concentración de la especie en el seno de la disolución ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia de carga, y el parámetro  $n_\alpha$  es el número de electrones implicados en la etapa determinante de la velocidad del proceso.

Así pues, para un sistema totalmente irreversible,  $I_p$  también es proporcional a la concentración y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [6]. Sin embargo, ahora el potencial de pico,  $E_p$ , ya no es independiente de la velocidad de barrido, como se muestra en la ecuación (8):

$$E_p = E^\ominus - \frac{RT}{\alpha_c n_\alpha F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k^2} \right) + \ln \left( \frac{\alpha_c n_\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (8)$$

Así, el valor de  $E_p$  para una reducción se desplaza  $30/\alpha_c n_\alpha$  mV por cada incremento en diez de la velocidad de barrido. A partir de la expresión que relaciona  $I_p$  con  $E_p$ :

$$I_p = 0.227nFAC_0k^\circ \exp\left[-\left(\frac{\alpha_c n_\alpha}{RT}\right)(E_p - E^\circ)\right] \quad (9)$$

Y representando  $\ln I_p$  vs.  $E_p - E^\circ$  para diferentes velocidades de barrido de potencial, se obtendría un línea recta de pendiente  $-(\alpha_c n_\alpha F/RT)$  y de ordenada al origen proporcional a  $k^\circ$ .

En la tabla 1, se presenta una comparación entre los sistemas reversibles e irreversibles en función de los parámetros que se pueden obtener.

Tabla 1. Pruebas diagnósticas para sistemas reversibles e irreversibles en voltamperometría cíclica [4]

Sistemas reversibles	Sistemas irreversibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n}</math> (mV)</li> <li>• <math> E_p - E_{p/2}  = \frac{59}{n}</math> (mV)</li> <li>• <math>\left \frac{i_{pa}}{i_{pc}}\right  = 1</math></li> <li>• <math>I_p \propto v^{1/2}</math></li> <li>• <math>E_p</math> es independiente de <math>v</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>puede no existir pico de reversa</i></li> <li>• <math> E_p - E_{p/2}  = 48/\alpha_c n_\alpha</math></li> <li>• <math>I_p \propto v^{1/2}</math></li> <li>• <math>E_p</math> se desplaza <math>-\frac{30}{\alpha_c n_\alpha}</math> <i>por cada incremento en diez de <math>v</math></i></li> </ul>

A pesar de estas diferencias, es bastante común que para ciertos procesos se observe un comportamiento reversible a bajas velocidades de barrido, y un comportamiento irreversible a velocidades de barrido altas. El comportamiento de estos procesos se describe como *cuasi reversible*, y ocurre cuando la velocidad relativa de la transferencia electrónica con respecto al transporte de masa es insuficiente para mantener el equilibrio de Nernst cerca de la superficie del electrodo, Matsuda y Ayabe sugirieron que los valores de  $k^\circ$  podrían ser un buen indicativo del tipo de sistema que se tiene [5].

- Sistema reversible (Nernst):  $k^\circ \geq 0.3 v^{1/2}$  (cm s<sup>-1</sup>).
- Sistema cuasi reversible:  $0.3 v^{1/2} \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$  (cm s<sup>-1</sup>).
- Sistema totalmente irreversible:  $k^\circ \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$  (cm s<sup>-1</sup>)

## Referencias

1. P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *Journal of the Chemical Education*, 60, 9, 702, (1983).
2. G. Mabbott, *Journal of the Chemical Education*, 60, 9, 697, (1983).
3. A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, USA (2001).
4. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, England (2001).
5. J.M. Pingarrón, P. Sánchez, *Química Electroanalítica, Fundamentos y Aplicaciones*, Síntesis, Madrid (1999).
6. C. Hamann, A. Hamnett, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Germany (2007).

## 8.2. Anexo 2

### Descripción de los modelos teóricos de electrocristalización

A pesar de que no existe un completo entendimiento de los procesos de electrocristalización, se han desarrollado una serie de modelos que permiten describir satisfactoriamente cada una de las etapas de crecimiento y formación electroquímica de una nueva fase sobre una superficie.

Para tener una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar durante el electrodeposito de nuevas fases, es fundamental tomar en cuenta la aplicación a sistemas reales, usando técnicas modernas de análisis de superficie apoyadas en teorías que describan su comportamiento. El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente representa la ruta estándar para determinar los parámetros asociados a la formación del núcleo, como son la densidad de sitios activos,  $N_0$ , y la velocidad de nucleación,  $A$ .

Para simplificar el proceso de electrocristalización, los modelos teóricos que se han desarrollado hacen uso del concepto de *etapa determinante de la velocidad*. Puede ser que la etapa determinante del proceso sea la formación de los núcleos críticos, o la transferencia de masa por difusión de la especie a depositar [1].

En cualquiera de los dos casos, se considera la geometría que adoptan los núcleos al crecer, ya sea un crecimiento en 2D o 3D. En el crecimiento en 2D, los núcleos se forman como centros discretos y crecen de manera lateral a través de la superficie. Para el caso de un crecimiento en 3D, adicionalmente al crecimiento lateral, se da un crecimiento perpendicular a la superficie del electrodo.

Otro aspecto que es tomado en cuenta es el fenómeno de traslape. Independientemente del tipo de crecimiento, se llega a un momento durante el proceso en que los centros de crecimiento vecinos se traslaparán. Para este caso, se ha utilizado el teorema de Avrami para demostrar que si ocurre un traslape aleatorio entre los núcleos [2]:

$$S = 1 - \exp(-S_x) \quad (1)$$

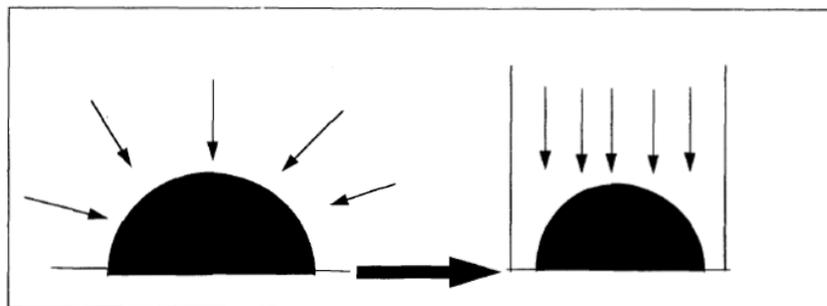
Donde  $S$  representa la fracción de área cubierta por centros de crecimiento, y  $S_x$  la fracción de área expandida por el traslape. Esta ecuación nos indica que conforme los núcleos crecen, los centros adyacentes entran en contacto disminuyendo el área de formación de un nuevo núcleo, provocando que estos se colapsen formando un área expandida.

Otros aspectos han sido considerados en las formulaciones teóricas de la electrocristalización como son: la difusión de ad-átomos sobre la superficie para su incorporación a la red cristalina, o la aplicación de condiciones hidrodinámicas al proceso de nucleación, es decir, condiciones estacionarias de difusión [3].

La elección del modelo se asocia generalmente a la forma que presentan los transitorios de corriente experimentales y a las condiciones experimentales a las que se trabaja.

Algunos ejemplos de los modelos que involucran como etapa determinante la formación del núcleo involucran el crecimiento en 2D y 3D limitados por la incorporación de ad-átomos [4, 5]. Sin embargo han ido en desuso debido a que en numerosos casos, la electrodeposición de metales ocurre a través de una nucleación múltiple seguida de un crecimiento en 3D controlado por difusión del la especie a depositar [1].

Existen en la actualidad algunos modelos que son aplicables al crecimiento en 3D de nuevas fases, limitado por la difusión en estado no estacionario. Los modelos desarrollados por Scharifker y Mostany [6], Sluyters-Rehbach y colaboradores [7], Heerman y Tarallo [8], y Mirkin y Nilov [9], los cuales difieren en ligeras asunciones, utilizan la ecuación de Cottrell para describir el flujo total hacia la superficie plana del electrodo [3]. El modelo descrito por Scharifker se encuentra asociado con la carga de la doble capa y a la difusión hemiesférica. En esta etapa los núcleos desarrollan zonas de difusión cerca de ellos, y conforme las zonas de difusión se van traslapando, la transferencia de masa hemiesférica cambia a transferencia de masa lineal, por lo que la corriente disminuye, y el transitorio de corriente se aproxima a difusión lineal (figura A2.1).



*Figura A2.1. Transformación del transporte de masa hemiesférico en transporte lineal equivalente a un área plana.*

El modelo propuesto por Scharifker y Mostany [6] que describe la variación de la densidad de corriente,  $J$ , se indica con la ecuación:

$$j_{3D-dc}(t) = \frac{zFD^{3/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left( 1 - \exp \left\{ -N_0\pi k'D \left[ t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (2)$$

Con:

$$k' = (8\pi CM/\rho)^{1/2} \quad (3)$$

Donde  $z$  es el número de electrones intercambiados,  $C_0$  es la concentración de la especie a depositar en el seno de la disolución ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $A$  es la velocidad de nucleación ( $\text{s}^{-1}$ ),  $N_0$  es la densidad de saturación de los núcleos ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $t$  es el tiempo (s),  $M$  y  $\rho$  son la masa molar y la densidad de las especies depositadas.

Con este modelo se pueden encontrar los valores de  $N_0$  y  $A$  de manera independiente mediante el análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente. El transitorio de corriente teórico que se obtiene a partir de dicha ecuación presenta una forma característica que se muestra en la figura A2.2), donde es posible observar los efectos de  $A$  y  $N_0$ , y el incremento en la velocidad de formación del depósito hasta alcanzar un máximo, seguido de una caída hacia una asíntota de acuerdo a la ecuación de Cottrell [3].

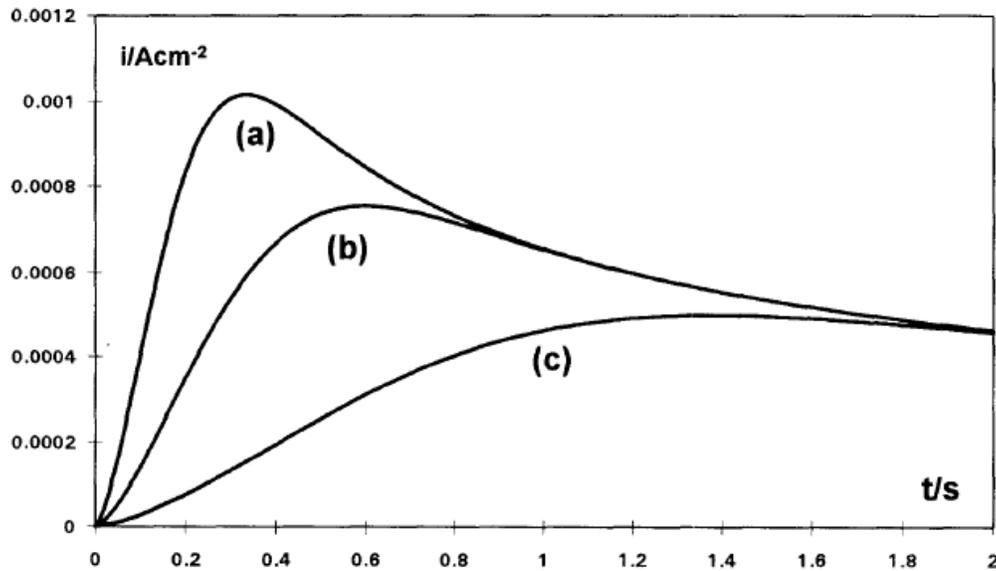


Figura A2.2. Transitorios potencioestáticos de corriente generados con la ecuación (2) que describen el proceso de nucleación 3D limitado por difusión con diferentes valores de  $A$  y  $N_0$ : (a)  $A = 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $N_0 = 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ , (b)  $A = 0.8 \text{ s}^{-1}$ ,  $N_0 = 8 \times 10^6$ , y (c)  $A = 0.3 \text{ s}^{-1}$ ,  $N_0 = 4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  [10]

Este modelo también puede aplicarse a transitorios de corriente como los que muestra la figura A2.3. De acuerdo con Palomar- Pardavé [1], los transitorios de corriente como los de la figura A2.3 se presentan cuando la nueva fase se forma por nucleación múltiple con crecimiento en 3D controlado por la transferencia de masa, y con la presencia de otro proceso faradaico que ocurre simultáneamente sobre la superficie de la nueva fase.

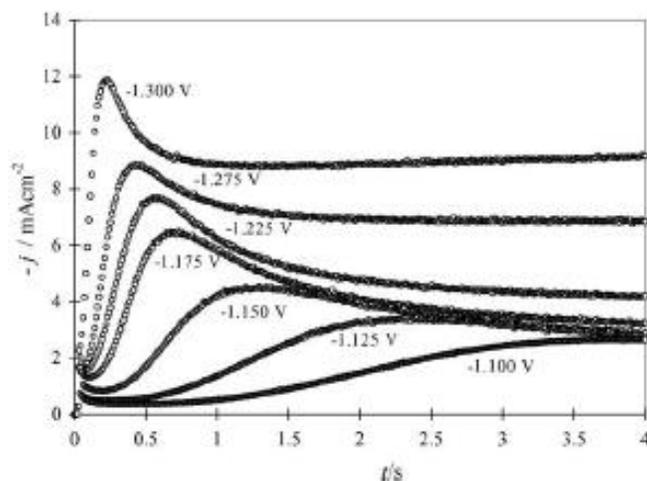


Figura A2.3. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante la electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo de una disolución acuosa que contiene 3.5 mM  $\text{CoCl}_2$  + 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 4.5) [1]

Este tipo de transitorios se han presentado en estudios de electrodeposición de cobalto negro en presencia de nitratos [11-13] en donde se observa simultáneamente una reacción de reducción de nitratos. Adicionalmente, la reducción de nitratos se presentó en estudios de electrodeposición de cobre [14]. La influencia de la reducción de protones en la formación de electrodepositos de cobalto también ha sido estudiada [1].

Para este tipo de sistemas, se propone la deconvolución de la corriente en términos de la ecuación (4). Esta propuesta involucra la presencia simultánea de la nucleación múltiple en 3D controlada por la difusión de los iones a depositar,  $j_{3D-dc}$ , ecuación (2), con una reacción simultánea de reducción sobre la superficie,  $j_{RS}$  [11]:

$$j_{total}(t) = j_{3D-dc}(t) + j_{RS}(t) \quad (4)$$

Nótese que cuando no existe la reacción de reducción adicional, entonces la ecuación (4) se reduce al caso de la nucleación múltiple con crecimiento hemiesférico en 3D limitado por la transferencia de masa descrito por Scharifker y Mostany.

La ecuación (4) puede parametrizarse de la siguiente manera:

$$j_{total}(t) = (P_1 + P_4 t^{-1/2}) \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (5)$$

Donde:

$$P_1 = \left( \frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} Z_{RS} F K_{RS} \quad (6)$$

$$P_2 = N_0 \pi k' D \quad (7)$$

$$P_3 = A \quad (8)$$

$$P_4 = \frac{z F D^{1/2} C_0}{\pi^{1/2}} \quad (9)$$

$F$  es la constante de Faraday,  $Z_{RS} F$  es la carga molar transferida durante la reacción de reducción simultánea,  $K_{RS}$  es la constante de velocidad de la reacción simultánea,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie. Los parámetros cinéticos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  permiten obtener los valores de  $A$  y  $N_0$  de manera independiente, y pueden ser obtenidos como resultado del mejor ajuste de la curva a través de una regresión no lineal de la ecuación (4) a los datos experimentales.

## Referencias

1. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochimica Acta*, 50, 47 (2005).
2. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochimica Acta*, 45, 2559 (2000).
3. M.E. Hyde, O.V. Klymenko, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 534, 13 (2002).
4. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, *J. Electrochem. Commun.*, 2, 448 (2000).
5. R.D. Armstrong, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2200 (1962).
6. B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 177, 13 (1984).
7. M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 236, 1 (1987).
8. L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470, 70 (1999).

9. M.V. Mirkin, A.P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.*, 283, 35 (1990).
10. M. Palomar-Pardavé, *Determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones amoniacaes*, Tesis Maestría en Ciencias Químicas, UAM-I, México (1995).
11. E. Barrera, M. Palomar-Pardavé, N. Batina, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 147, (5), 1787 (2000).
12. M. Aguilar-Sánchez, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez Silva, E. Barrera, *J. Electroanal. Chem.*, 647, 128 (2010).
13. A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardavé, I. González, *Electrochimica Acta*, 41, 16, 2647 (1996).
14. A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 148, (4), C315 (2001).