



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LOS ELECTRODEPÓSITOS DE COBRE SOBRE
ÓXIDO DE TITANIO (TiO₂).**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ABRAHAM CHÁVEZ VELASCO



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña.

VOCAL: Prof. Luis Francisco Farrera Gamboa.

SECRETARIO: Prof. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía.

1er. SUPLENTE: Prof. Francisco Javier Garfias Perez

2° SUPLENTE: Prof. Bernardo Antonio Frontana Uribe

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 112, SÓTANO DEL EDIFICIO B, POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA.

DRA. AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA

ABRAHAM CHÁVEZ VELASCO

Agradecimientos.

A mis padres, mi hermana y mi difunto abuelo, quienes han sabido guiarme y apoyarme en mi vida como estudiante y que además, siempre han tenido para mí un consejo en cada decisión que he tomado en la vida, y un abrazo de alivio en cada momento difícil.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química por darme los conocimientos y herramientas necesarias para poder alcanzar el título en una gran carrera profesional como lo es la química.

A la doctora Aurora Ramos por brindarme la oportunidad y la paciencia para desarrollar exitosamente este trabajo de tesis, y darme además parte de sus conocimientos, habilidades y sobretodo su amistad.

A los miembros del laboratorio 112 de posgrado. Al doctor Mauricio Castro por su apoyo en el tiempo que trabajé en el laboratorio, a María Luisa y a Fernando de la Rosa por la amistad y apoyo que tuve de ellos.

A la Dra. Silvia Espinosa Matías y al laboratorio de microscopía electrónica de barrido por las facilidades para tomar rápidamente las imágenes de SEM.

A las personas que he conocido a lo largo de esta carrera profesional de quienes he tenido siempre su amistad y cariño.

A los miembros del jurado por sus atinadas observaciones y comentarios en este trabajo de tesis.

Abreviaturas.

n = Número de electrones.

F = Constante de Faraday.

V = Potencial.

p = momento.

λ = Magnitud de onda del electrón.

I_c = Pico catódico (I).

I_a = Pico anódico (I).

II_c = Pico catódico (II).

II_a = Pico anódico (II).

I_o = Pico de oxidación del electrodo.

E_c = Potencial de cruce.

E_n = Potencial de nucleación.

i_p = intensidad de corriente del pico (catódico o anódico).

$E_{1/2}$ = Potencial de media onda.

α_c = es el coeficiente de transferencia de carga.

n_α = es el número de electrones intercambiados en el paso lento de la reacción.

C_0 = es la concentración de analito.

D = es el coeficiente de difusión.

v = es la velocidad de barrido.

Ψ = Función voltamperométrica.

E_λ = Potencial de inversión.

t_m = Tiempo en la intensidad de corriente máxima.

N_0 = Número de sitios activos.

A = Velocidad de migración del analito.

Resumen.

1. Introducción.	2
2. Antecedentes.	5
2.1 Anodización.	5
2.2 Anodización de titanio.	8
2.2.1 Anatasa.	11
2.2.2 Rutilo.	12
2.3 Semiconductores.	13
2.3.1 Tipos de sólidos.	13
2.3.2 Teoría de bandas.	14
2.3.3 Conducción eléctrica en los semiconductores.	17
2.3.4 Semiconductores tipo n y p.	18
2.4 Electrodepósitos	22
2.4.1 Mecanismo de Electrodeposición.	25
3. Hipótesis y objetivos.	28
4. Sección experimental.	29
4.1 Especiación química del cobre.	29
4.2 Celda electroquímica.	30
4.3 Electrodo de trabajo.	31
4.4 Disoluciones de trabajo.	32
4.5 Metodología experimental.	33
5. Resultados y discusión.	35
5.1 Estudio voltamperométrico.	35
5.1.1 Medio de sulfatos.	35
5.1.1.1 Anatasa.	35
5.1.1.2 Rutilo.	36

5.1.2	Medio de cloruros	38
5.1.2.1	Rutilo.	39
5.1.2.1.1	Dominio de electroactividad en el blanco.	39
5.1.2.1.2	Descripción general del estudio voltamperométrico de reducción de cobre sobre rutilo en medio de cloruros.	40
5.1.2.1.3	Proceso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.	41
5.1.2.1.4	Estudio del coeficiente de difusión.	42
5.1.2.1.5	Estudio del potencial en función de la velocidad de barrido.	43
5.1.2.1.6	Proceso de Electrodeposición de cobre (Cu(I) a Cu(0).)	46
5.1.2.1.7	Influencia del potencial de inversión, E_λ .	46
5.1.2.1.8	Eficiencia de la reducción de Cu(I) a Cu(0).	48
5.1.2.2	Anatasa.	50
5.1.2.2.1	Dominio de electroactividad en el blanco.	50
5.1.2.2.2	Descripción general del estudio voltamperométrico de reducción del cobre sobre anatasa en medio de cloruros.	51
5.1.2.2.3	Proceso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.	52
5.1.2.2.4	Estudio del coeficiente de difusión.	53
5.1.2.2.5	Estudio del potencial en función de la velocidad de barrido.	53
5.1.2.2.6	Proceso de Electrodeposición de cobre Cu(I) a Cu(0).	56
5.1.2.2.7	Influencia del potencial de inversión, E_λ .	56
5.1.2.2.8	Eficiencia de la reducción de Cu(I) a Cu(0).	58
5.2	Cronoamperometría.	60
5.3	Microscopía electrónica de barrido.	66
6.	Conclusiones.	71
	Referencias.	75

Anexo 1.

79

Anexo 2.

82

Resumen.

Se realizó un estudio de la depositación electroquímica de cobre sobre dos diferentes sustratos de óxido de titanio. El cobre fue suministrado a partir de una disolución amoniacal $5 \times 10^{-2} \text{ MolL}^{-1}$ en un electrolito soporte de 0.1 MolL^{-1} de KCl, el pH fue controlado con KOH y HCl o H_2SO_4 dependiendo del sistema que se estudió. Los depósitos se hicieron sobre dos placas de titanio cubiertas con una capa de óxido de titanio monocristalino (rutilo y anatasa). La cubierta de los electrodos se obtuvo mediante la técnica de anodización, la cual se llevó a cabo sumergiendo el titanio en una disolución de buffer pH=7 de fosfatos, imponiendo un potencial (5 mV para anatasa y 20 mV para rutilo) durante 10 minutos para obtener una capa uniforme y monocristalina, tal y como se describe en la parte experimental. Los estudios se hicieron a través de dos técnicas electroquímicas, la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Además se hizo un estudio morfológico con microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se hicieron las pruebas voltamperométricas para dos tipos de medios, uno con sulfatos (K_2SO_4) y otro con cloruros (KCl). En el medio de sulfatos y especialmente en el electrodo de óxido de titanio rutilo, se presentó una reacción de reducción reversible a aproximadamente -0.8 V vs. SCE , la cual se da por la reducción del TiO_2 a TiOOH . Esta reacción impide la reducción de cobre sobre el electrodo. Por otro lado, el medio de cloruros mostró un mejor comportamiento ya que permite la reducción del cobre sobre la superficie de los dos electrodos. Las imágenes de SEM mostraron que tanto en el caso del rutilo como en la anatasa el depósito se lleva a cabo aunque con una eficiencia muy baja y de manera muy dispersa.

Por otro lado los transitorios de corriente normalizados no se adaptan al modelo teórico aplicado, por lo que éste no es el adecuado para describir el mecanismo de nucleación y crecimiento que sigue este sistema. El modelo aplicado no considera la reducción del TiO_2 ni la fuerte adsorción de los iones cloruro.

1. Introducción.

Con el propósito de diseñar superficies con actividad electrocatalítica específica, en este trabajo se propone realizar un depósito de cobre, a partir de un medio amoniacal, sobre sustratos de óxido de titanio.

La reacción de reducción del CO_2 es sumamente importante desde el punto de vista ambiental, energético y de recursos naturales. El CO_2 se puede reducir electroquímicamente sobre electrodos metálicos y el material que ha mostrado tener mayor actividad electrocatalítica es el cobre. Éste lo puede reducir a metano, etileno y alcoholes, a altas densidades de corriente en electrolitos acuosos. Se han enfocado los esfuerzos a producir superficies de cobre electrodepositado que tengan propiedades adsorptivas y características morfológicas que son fundamentales para la reacción de reducción del CO_2 [39].

En investigaciones anteriores desarrolladas en este grupo de trabajo [46] se observó que los depósitos de cobre sobre un sustrato de titanio muestran una morfología muy dispersa como consecuencia de una reacción paralela a la del cobre. Dicha reacción es causada por una capa pasiva que se forma en la superficie del sustrato cuando entra en contacto con una solución electrolítica. Esta capa pasiva sufre reacciones redox dando especies TiOOH , las cuales pueden competir por los sitios activos de la superficie y modifican el depósito del cobre. Debido a esto, en este trabajo se propone formar dicha capa pasiva a propósito con el objetivo de tener información de las características de los depósitos de cobre sobre las dos estructuras cristalinas del óxido de titanio, anatasa y rutilo.

El uso de semiconductores para la depositación electroquímica requiere un entendimiento de los fenómenos fisicoquímicos asociados al sistema semiconductor-electrolito [1]. Se han hecho depósitos de metales sobre diferentes sustratos y la mayoría de los estudios demuestran que

el tipo de sustrato, el pH y la composición del electrolito soporte, entre otros influyen en las características del depósito. En el caso del cobre, un medio amoniacal permite un mejor estudio de la depositación gracias a la variedad de especies de iones cúprico y cuproso. La depositación electroquímica de metales sobre semiconductores tales como el silicio [6] y los óxidos de titanio [45] juega un papel importante en la tecnología de microsistemas, estabilidad física y química de sistemas.

El mecanismo de electrodeposición de metales en sustratos de diferente naturaleza, depende fuertemente de la interacción metal-sustrato. La cinética y mecanismo de nucleación son afectadas también por las propiedades eléctricas del sustrato [3]. La complejidad de la depositación en semiconductores reside en comprender el mecanismo de formación electroquímica de una nueva fase en dichos sustratos.

El proceso de depositación de metales se usa ampliamente en la industria electrónica y conversión energética de la luz solar. Recientemente se ha enfocado el uso a la obtención de superficies estructuralmente controladas, ya que la electrodeposición permite un exacto y fácil control de las propiedades de los depósitos, y las reacciones redox de compuestos orgánicos. Para estos propósitos la depositación electroquímica es un buen método para modificar semiconductores y obtener una alta calidad de depositación [5]. Algunos estudios muestran que la depositación de metales sobre semiconductores se lleva a cabo bajo un régimen controlado por la difusión del analito y siguen un mecanismo de nucleación y crecimiento en 3D [4].

Este trabajo presenta los resultados obtenidos del estudio de la depositación de cobre sobre un semiconductor tipo n tal como el óxido de titanio. Se encontró que en medio de sulfatos el óxido de titanio sufre reacciones de reducción que dan como resultado especies $TiOOH$ las cuales impiden la depositación de cobre sobre el electrodo. Debido a esto se cambió el medio por uno de cloruros el cual disminuyó dicha reacción del electrodo, pero trajo como

consecuencia que la fuerte adsorción de los cloruros en los electrodos disminuyeran la eficiencia del depósito e incluso en el caso del rutilo impiden la depositación. Para el análisis se utilizaron métodos voltamperométricos y transitorios potencioestáticos; de estos últimos se intentó usar un modelo de crecimiento en 3D para explicar la electrocristalización obtenidos no fueron representados por el modelo. Los transitorios experimentales obtenidos no fueron representados por el modelo. Por otro lado se presenta la microscopía electrónica de barrido (SEM) que da información de la morfología de las superficies generadas tanto por la anodización, como por la depositación del metal.

2. Antecedentes.

2.1 Anodización.

Las piezas de metal en el alto vacío mantienen su estabilidad por un periodo de tiempo indefinido. La corrosión metálica se debe a las reacciones de transferencia de carga en la interfase entre el metal y el ambiente electrolítico que lo rodea [7]. Se rompen y desarrollan fisuras. Esto hace que los metales sufran fatiga y pérdida de fuerza. Para la protección de los metales ante tales fenómenos que los fragilizan se utilizan materiales de recubrimiento como la pintura, sin embargo una forma muy eficiente de proteger a los metales es la formación de una superficie de óxido de metal. [7]

Corrosión es el proceso de oxidación de un metal en su medio circundante, lo cual lleva a óxidos del metal y por lo tanto la destrucción del mismo. En el aire el metal se oxida por reacción directa con el oxígeno lo cual forma una película de óxido. En medio acuoso la oxidación del metal se lleva a cabo a través de un proceso electroquímico ya que se forma una celda galvánica y el metal se oxida.

El tratamiento de la superficie de un metal para disminuir su corrosión se puede llevar a través de uno de los siguientes métodos [10]:

- Crear en la superficie una película pasiva insoluble en agua (óxidos, fosfatos, sulfatos, tungstanatos usados por separados o en combinación).
- Cubrir la superficie con sustancias protectoras tales como aceites, grasas, pinturas, entre otros.
- Aplicar capas de metales más estables ante el medio corrosivo tales como el zinc, cobre, níquel, plomo, rodio, etc.

La protección de metales por formación de películas de óxidos ha sido desarrollada recientemente y consiste en una polarización anódica, a esta técnica se le llama anodización.

Esta técnica es aplicable solo a metales y aleaciones con capacidad de formar capas pasivas formadas por el movimiento del potencial a valores más positivos. Cuando el potencial es movido a potenciales suficientemente positivos [8].

Los óxidos de metales pueden formarse electroquímicamente o utilizando agentes oxidantes. Los inhibidores de corrosión son importantes protectores de los metales que funcionan por adsorción sobre la superficie metálica seguida de la formación de sales insolubles en agua. La capa de óxido formada sobre superficies metálicas modifica dramáticamente la reactividad del sustrato, la estructura de esa capa pasiva es esencial para entender las propiedades de los metales recubiertos y particularmente de su corrosión [9]. Cuando el metal está en contacto en la solución electrolítica la oxidación de la superficie depende en gran parte al pH de la disolución tal y como se muestra en el siguiente diagrama de Pourbaix.

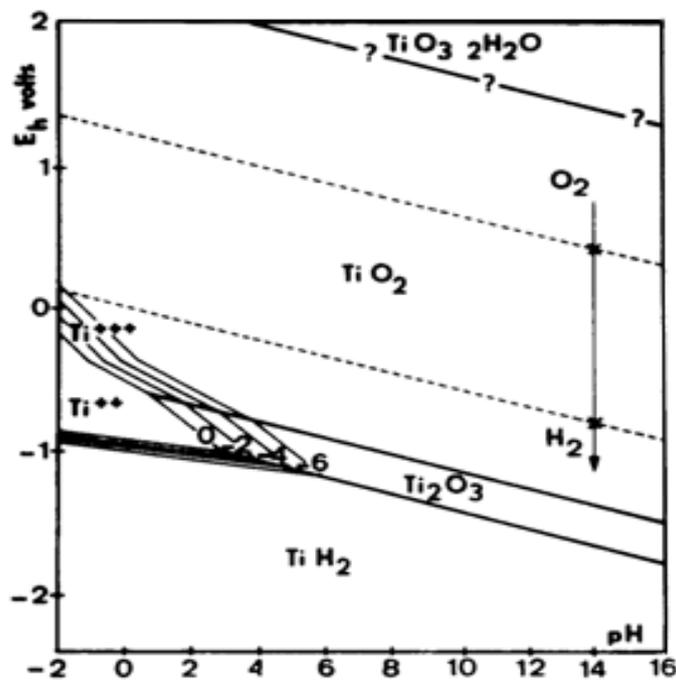


Figura 1.1. Diagrama de Pourbaix para titanio [18].

El último producto de una reacción de disolución de un metal no es necesariamente una especie iónica [10]. Como en la anodización, es un sólido formado por el óxido del metal. Los diagramas potencial-pH son muy útiles como se ve en la figura 1.1 para saber bajo qué condiciones los sólidos son termodinámicamente estables. Cuando el diagrama representa que la formación de los óxidos es favorable no quiere decir que en la práctica es posible, hay que considerar la rapidez con la que se lleva a cabo el proceso. La termodinámica define las condiciones previas y vitales para que la corrosión se lleve a cabo, sin embargo la determinación de la rapidez y el control del sistema solo puede obtenerse por el estudio de la electródica de la corrosión.

La rapidez de corrosión es directamente influenciada por la velocidad de disolución del metal por lo tanto, la corriente de corrosión es igual a la corriente de disolución.

$$I_{\text{corr}} = I_M \quad (2.1)$$

Donde:

I_M es la corriente de disolución.

I_{corr} es la corriente de corrosión.

El potencial de la celda (V) está dado por las interfases de los dos electrodos y la caída de potencial entre el electrodo y el electrolito.

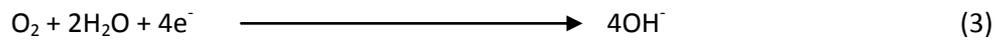
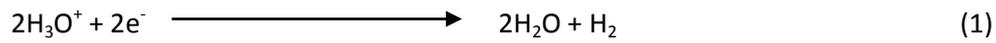
$$V = 0 = \Delta\phi_{\text{so}} + \Delta\phi_M + IR \quad (2.2)$$

$\Delta\phi_{\text{so}}$ es la diferencia de potencial entre el electrodo (ánodo) y el electrolito.

$\Delta\phi_M$ es el potencial del electrodo (cátodo).

IR es la caída de potencial en el electrolito.

Teóricamente la corrosión de un metal puede llevarse a cabo gracias a otra reacción redox con un potencial mayor, como alguna de las siguientes [8]:



La suma de las energías de Gibbs de las reacciones redox causantes de la corrosión de los metales determina la tendencia a la corrosión de la superficie metálica.

$$\Delta G = -nFV \quad (2.3)$$

Si el cambio de energía de Gibbs es negativo la reacción de oxidación del metal es espontánea. A potenciales menos negativos la corrosión ocurre hasta un potencial crítico, la densidad de corriente aumenta abruptamente y empieza el desprendimiento de oxígeno. En estas condiciones, se forma una capa delgada estable del óxido de metal, en este momento se dice que el metal está pasivado. A potenciales positivos más altos la capa de óxido se hace más densa y en ese momento se dice que el metal está anodizado, esto permite una protección más duradera contra la corrosión para ciertos materiales donde el mecanismo de corrosión produce una película y no penetra invasivamente en el seno del metal.

2.2 Anodización de titanio.

La anodización del titanio es un caso especial de tratamiento superficial mediante oxidación electroquímica. Se pueden obtener una cantidad de productos que recubren al titanio con óxidos que van desde los colores dorados, pasan por varios colores más hasta llegar al negro mate. Los colores obtenidos del recubrimiento dependen en gran parte del electrolito escogido para la anodización, generalmente se ocupa ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Recientemente se ha hecho investigación para generar procesos de anodización que permitan la obtención de superficies que contienen nanotubos, nano fibras o nano poros, esto desarrollado con diferentes fines [15].

El procedimiento común para la anodización de titanio es usualmente realizado en condiciones estacionarias bajo una corriente constante y con un potencial controlado [15]. Esta anodización se caracteriza por un sobrepotencial anódico alto y catódico bajo. Existen muchos informes de óxido de titanio en estructura porosa hechos con diferentes medios ácidos tales como el ácido fluorhídrico (HF) y otro tipo de soluciones ácidas en presencia o ausencia de ácido fluorhídrico. El control de los parámetros de anodización permite obtener una serie de estructuras en la superficie del metal tales como nanotubos en forma de conos, matrices de nanotubos altamente ordenadas, arreglos de nanotubos entre otros [16].

El mecanismo de oxidación del titanio se muestra en una curva de anodización galvanostática en ácido fosfórico (H_3PO_4) en la figura 1.2. Esta curva puede dividirse en dos regiones: la primera región está caracterizada por un crecimiento lineal y la segunda es un conjunto de valores que están alrededor de un valor promedio formando una meseta. La explicación es que la primera zona se da gracias a la formación del TiO_2 y la segunda es un proceso de rompimiento que promueve la destrucción local de la película. Fuera de esta información, el mecanismo de la formación de la superficie pasiva del titanio no es totalmente conocido [17].

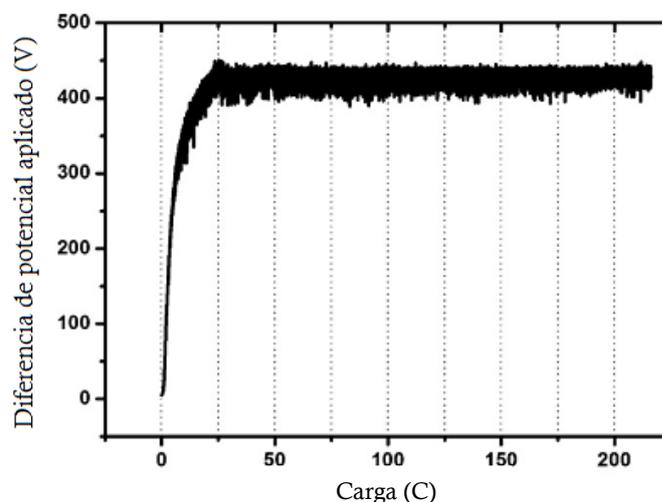


Figura 1.2. Curva de anodización galvanostática típica para titanio en ácido fosfórico. Medio: 0.3 M de H_3PO_4 , $t=20^{\circ}C$, $j=20mA/cm^2$ [16].

La superficie de óxido de titanio ha sido ampliamente estudiada desde su descubrimiento en 1972, cuando se utilizó como fotocatalizador en la reacción de hidrólisis. La mayoría de estos estudios están enfocados en la estructura termodinámicamente más estable, TiO_2 (110). Los otros tipos de estructura (011) son casi tan importantes como ésta, sin embargo son menos estudiadas. En el ejemplo de (011), que es la anatasa la estructura termina en un enlace $\text{Ti}=\text{O}$ lo cual le da propiedades foto catalíticas. Los óxidos de titanio son biocompatibles y amigables con el ambiente, químicamente inertes, no tóxicos, térmicamente estables, biológicamente inertes y pueden fácilmente ser introducidos en productos alimenticios y farmacéuticos [11].

El óxido de titanio TiO_2 existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. De éstas el rutilo es la estructura más estable en condiciones normales, a altas presiones las otras dos fases son más estables [12]. Es insoluble en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos excepto el ácido sulfúrico y clorhídrico concentrados y calientes.

El óxido de titanio ha generado gran interés porque es importante en varias aplicaciones como: purificación ambiental, purificación foto inducida de agua, celdas solares, etc. Además se ocupa como pigmento, sensor de gases, anticorrosivo, entre otros [13]. Estas propiedades varían directamente con la disposición de los átomos en cada fase de óxido de titanio. Puede ser obtenido por varios métodos tales como la depositación por vapor, métodos de sol-gel [14], entre otros, aunque una técnica que permite un mejor control en la depositación de óxidos sobre las superficies de metales es la anodización ya que pueden controlarse las propiedades de la cubierta y se obtienen películas delgadas de sólo algunas centésimas de milímetro de grosor.

2.2.1 Anatasa.

La anatasa es el segundo óxido más abundante de la forma TiO_2 , es un excelente reflector de la luz visible. A diferencia del rutilo, responde a la radiación ultravioleta, por ello muestra una intensa actividad frente a este tipo de luz [11]. Las propiedades foto catalíticas del óxido de titanio anatasa están relacionadas a su capacidad semiconductor para generar especies intermediarias tales como radicales libres, por la producción de portadores de carga bajo irradiación de luz. El óxido de titanio al ser un semiconductor tipo n, tiene el nivel de Fermi cercano a la banda de valencia como se mostrará en el siguiente capítulo, lo cual permite que la incidencia de luz al semiconductor excite un electrón y después el mismo se regresa a su estado inicial, este proceso es determinante para la fotocatalisis ya que el electrón que se excitó interactúa con centros activos tal y como se muestra en la figura 1.3. Estos agentes son fuertemente oxidantes por lo que la anatasa puede utilizarse también como degradador de sustancias orgánicas.

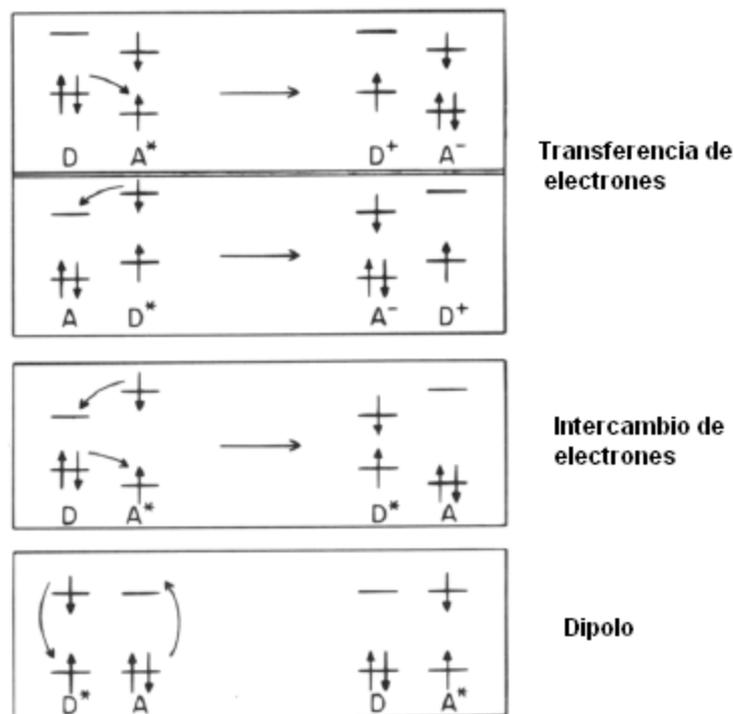


Figura 1.3. Procesos de Transferencia de electrones y de energía [17].

La anatasa tiene estructura tetragonal, como se puede observar en la figura 1.4. La celda elemental contiene 4 moléculas de TiO_2 .

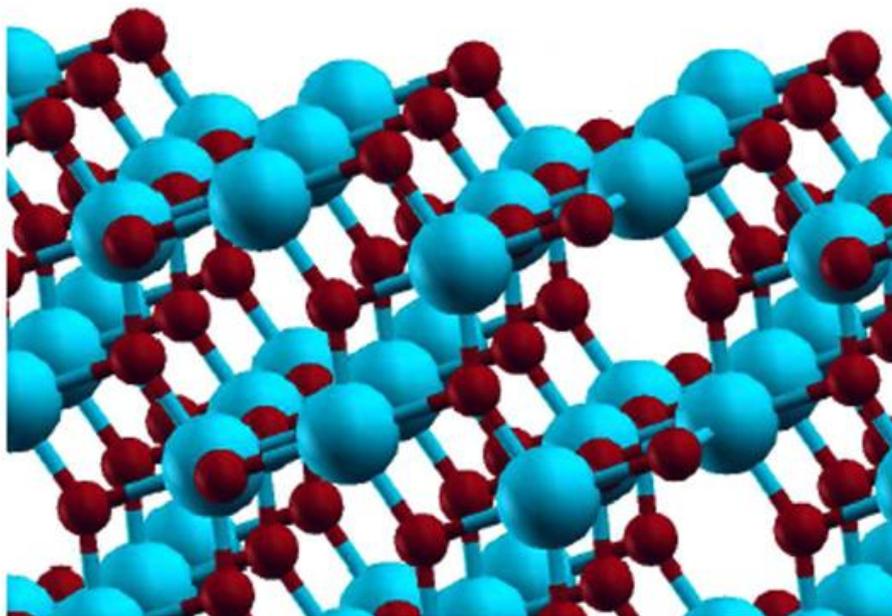


Figura 1.4. Estructura cristalina de la anatasa. Tetragonal negativa uni axial, $\epsilon=2.493$ $\omega=2.554$ $V=136.1$ Å^3 [19].

2.2.2 Rutilo.

El rutilo es la forma cristalina más abundante del óxido de titanio, tiene un amplio índice de refracción, absorbe fuertemente la luz ultravioleta, es aislante térmico cuando está puro y tiene una gran constante dieléctrica [11].

El rutilo es tetragonal e isómero de la anatasa, pero no isomorfo ya que es positivo mono axial.

La celda elemental contiene dos moléculas de TiO_2 , como puede observarse en la figura 1.5.

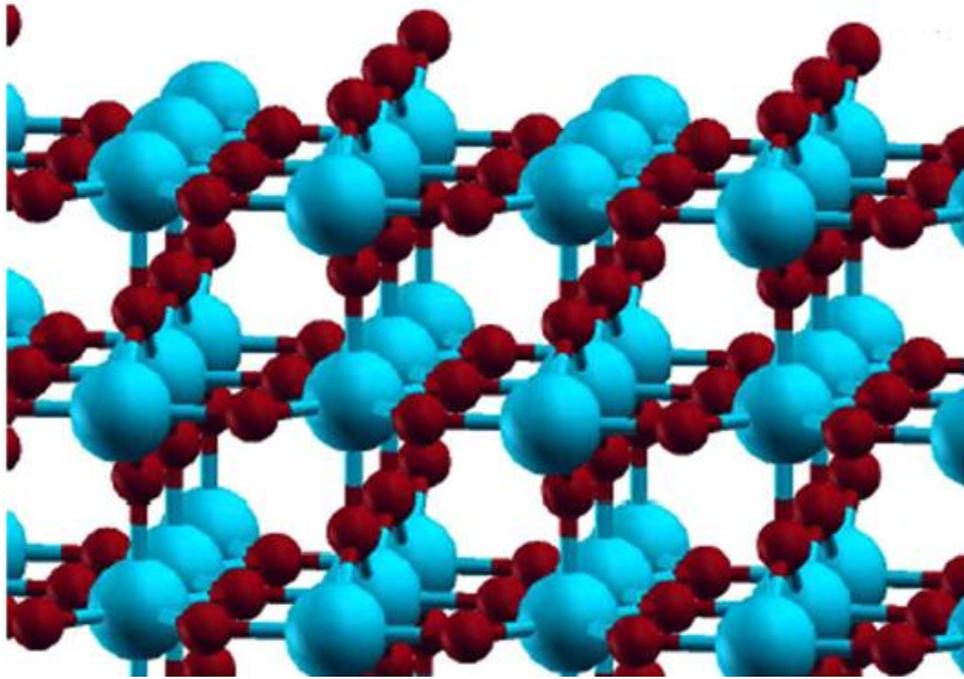


Figura 1.5. Estructura cristalina del rutilo. Tetragonal positiva uni axial, $\epsilon=2.903$, $\omega=2.616$, $V=62.4 \text{ \AA}^3$ [19].

El rutilo se puede obtener desde las fases de anatasa y brokita a una temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. También puede obtenerse desde soluciones de titanio, además se ha obtenido sintetizado a bajas temperaturas [20].

2.3 Semiconductores

2.3.1 Tipos de sólidos.

Con base en su conductividad, los sólidos se pueden dividir en tres tipos. En primer lugar los conductores, son aquellos que permiten el paso de la corriente eléctrica con solo la aplicación de potenciales ordinarios. Los aislantes no lo hacen, en estos materiales la energía necesaria

para ionizar al electrón de una de ellas y transferirlo a otra es demasiado grande como para que se lleve a cabo en condiciones normales. Cuando se aplican energías suplementarias para intentar hacer que el aislante conduzca puede llevarse a la destrucción del material. Ejemplos claros de los aislantes son el diamante y el cuarzo [22].

El tercer tipo de sólidos comprende a los semiconductores. Estos son elementos con propiedades intermedias entre conductores y semiconductores como el silicio y el germanio. Para poder entender la conductividad eléctrica en los materiales, se hace uso de un modelo conocido como teoría de bandas de energía.

2.3.2 Teoría de bandas.

Tomando como base un pequeño grupo de átomos dentro del arreglo cristalino de un sólido, se puede intentar entender el tipo de enlace y las propiedades del material. Cuando se unen dos funciones de onda de dos átomos adyacentes, una de ellas aumenta su energía mientras que la otra la disminuye. A la función que disminuyó su energía se le llama de enlace, mientras que la que aumenta de energía se llama de anti enlace. Un mol de átomos de un material generará un número de Avogadro de niveles energéticos muy cercanos entre sí de los cuales los más estables son de enlace y los más inestables de anti enlace. Si cada átomo del cristal aporta un número N de orbitales, la energía puede expresarse como sigue:

$$\epsilon_n = J + 2K \cos\left(\frac{2\pi m}{N}\right) \quad (2.4)$$

Donde:

J es la integral coulombica.

K es la integral de intercambio

N es el número de orbitales.

M es el momento oscilatorio =0, ±1, ±2, ±3...

A medida que N aumenta, la distancia entre los niveles se hace tan pequeña que la energía parece ser continúa. Este grupo de niveles se llama banda de energía.

Cada estado energético se relaciona con un momento oscilatorio. En ausencia de un campo eléctrico el número de estados en donde los electrones se mueven hacia la derecha es el mismo número de estados que permiten el movimiento a la izquierda y como consecuencia no hay flujo de corriente. Sin embargo, cuando se aplica un potencial electrostático las cargas se mueven hacia los polos correspondientes y la ocupación de los estados ya no será igual. Cuando los niveles de energía están completamente llenos la aplicación de un potencial externo no afectará y las cargas no podrán ser movidas, este es el caso de los aislantes.

Por otro lado se puede considerar que los electrones están con libertad para desplazarse en el cristal y también se considera la interacción con la red iónica cristalina. Es un problema de aplicación del problema de “la partícula en la caja” que se puede expresar como sigue [23]:

$$\varphi = e^{ikx} \quad (2.5)$$

Donde k (número de onda) es:

$$k = \frac{2\pi p}{h} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.6)$$

p y λ son el momento y la magnitud de onda del electrón. La energía potencial dentro de una caja es cero.

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{8m^2 \pi} \quad (2.7)$$

Se pueden generar esencialmente una banda continua de niveles energéticos para distintos valores de k . Al considerar la periodicidad de los iones en la red cristalina, se encuentra que la energía potencial también varía periódicamente.

Estas ecuaciones se conocen como funciones de Bloch en honor a Felix Bloch. La periodicidad introduce discontinuidades en la forma de la curva de energía porque sólo se permiten ciertas energías electrónicas y deben estar dentro de una serie de bandas energéticas. Lo anterior se ilustra en la figura 1.6, donde se representan las energías en su conjunto de "bandas".

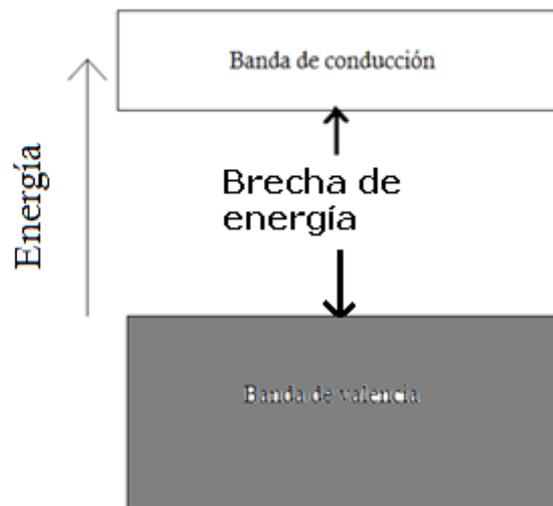


Figura 1.6. Diagrama de bandas de energía para un aislante o un semiconductor intrínseco. La banda de valencia está completamente llena y la de conducción está vacía, además están separadas por una brecha de energía [22].

La banda de energía más baja es la de valencia, y está completamente ocupada. Los electrones contenidos en esta banda no pueden participar en la conducción ya que están fuertemente asociados a los enlaces. La banda más alta está vacía o parcialmente llena dependiendo de qué

tipo de material se trate, esta se llama banda de conducción. La naturaleza de estas bandas determina las propiedades de los sólidos¹.

2.3.3 Conducción eléctrica en los semiconductores.

La conducción eléctrica de un material tiene como base desplazar cargas eléctricas, al aplicar un campo eléctrico, que se mueven a través de una banda de energía parcialmente llena. Por lo tanto la capacidad de cada material para conducir la corriente eléctrica se debe a la disponibilidad de dichas bandas.

En los materiales los electrones pueden moverse por dos mecanismos. En el primero, la banda de valencia queda parcialmente ocupada por lo que los electrones tienen la posibilidad de migrar a estados electrónicos desocupados fácilmente. En el segundo la banda de valencia está completamente llena, sin embargo la banda de conducción se superpone con la primera causando así que los electrones puedan fácilmente moverse en los estados electrónicos vacíos ocasionados por la de conducción. Así, los electrones de valencia y los estados energéticos vacíos están presentes en una gran cantidad por lo que la conductividad de ese material será la de un conductor.

La corriente eléctrica en un semiconductor intrínseco se determina por dos componentes: la corriente electrónica y la corriente generada por el movimiento de un enlace que puede romperse por efecto de una perturbación, dejando un electrón que queda libre. A este enlace de valencia incompleto se le llama hueco. Con la aplicación de un campo eléctrico las cargas negativas se moverán en contra del mismo, esto da lugar al desplazamiento de una carga positiva proveniente de los enlaces de valencia rotos. La conducción por electrones que están acoplados a dichos enlaces de valencia es llamada por huecos.

¹ Las bandas de energía y las propiedades de los semiconductores se explican de una manera rápida y sencilla en el libro "la química hacia la conquista del sol" [47]

Cuando hay una separación muy grande entre las bandas de energía, existe un gran intervalo de energías prohibidas. Al estar completamente ocupada la banda de valencia, los electrones no encuentran estados energéticos disponibles que les permitan moverse, entonces el material se comportará como un aislante.

Otros sistemas son aquellos en que la banda de conducción y la banda de valencia se encuentran separadas por una de energía denominada gap (figura 1.6) la cual es una barrera que está entre las dos primeras, este nivel de energía no es tan grande como en el caso de los aislantes y puede ser superado por excitación térmica u otros medios. Los electrones que logran ser excitados saltan a la banda de conducción que está desocupada con lo cual puede haber flujo de corriente eléctrica. Estos materiales se llaman semiconductores. Algunos ejemplos de semiconductores son: B, Si, Ge, Sn, Se, Te, I.

2.3.4 Semiconductores tipo n y p.

Los semiconductores como el germanio y el silicio se llaman intrínsecos porque están hechos de un material puro. Si a un semiconductor se le añade una impureza dentro de la red cristalina se le llama extrínseco. Existen dos posibilidades: 1) que el dopante o impureza tenga menos electrones en la capa de valencia que el portador y 2) que el dopante tenga más electrones en la capa de valencia [21].

El semiconductor con impurezas se llama extrínseco y la conductancia originada por la impureza introducida, lleva el nombre de conductividad por impurezas o extrínseca. Estos semiconductores son compuestos químicos complejos como los que se mencionan en la tabla 1.1.

Tipo.	Ejemplos.
Binarios	CuCl, CuB, AgCl, KSb, K2Sb, ZnI ₂ , ZnS, ZnSe, CdO, CdS, CdSe, CdTe,
Ternarios	CuAlS ₂ , CuInS ₂ , CuInSe, CuInTe, AgFeSe ₂ , PbBiSe ₂ , ZnGeAs ₂ , AgFeTe ₂

Tabla 1.1. Algunos ejemplos de compuestos complejos que presentan propiedades de semiconductores [21].

Quando se dopa o impurifica al semiconductor con un elemento con cinco electrones de valencia en la banda de valencia se obtiene un semiconductor tipo n (figura 1.7). Cuatro de los cinco electrones del átomo dopante se encuentran enlazados en la red cristalina a los átomos del portador y uno de ellos está débilmente ligado con el dopante, aunque a bajas temperaturas está muy cercano a él. A altas temperaturas el electrón de la impureza se desprende y puede moverse libremente por la red cristalina [21]. A temperaturas altas donde hay una buena conducción del material la cantidad de electrones desprendidos por la impureza será considerablemente mayor que la generada por la ruptura de los enlaces del semiconductor que forman electrones y huecos. Debido a lo anterior, los electrones serán predominantes en la conductividad y por lo tanto éstos se llaman portadores de carga mayoritarios y los huecos son portadores de carga minoritarios.

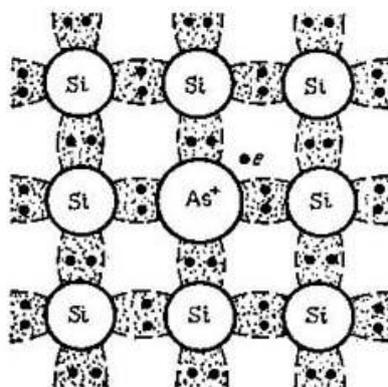


Figura 1.7. Diagrama de la red cristalina de un semiconductor con impureza donadora (tipo n) [21].

Dentro del diagrama de bandas de energía, la impureza introducida en la red del semiconductor se representa mediante la introducción también de una nueva banda dentro de la prohibida. La ionización del átomo dopante o impurificador necesita menor energía que la ruptura de los enlaces del semiconductor, por lo tanto el nivel energético del dopante debe situarse por debajo de la banda de conducción del semiconductor dentro de la banda prohibida como se muestra en la figura 1.8.

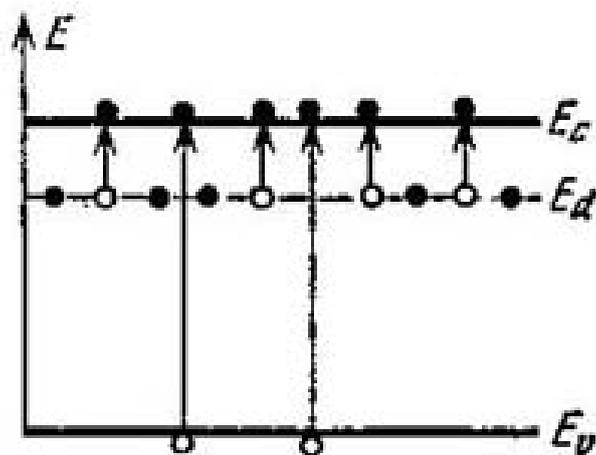


Figura 1.8. Diagrama energético de los semiconductores tipo n [21].

Por otro lado al meter una impureza que tiene menos electrones en la capa de valencia que el elemento semiconductor, por ejemplo el aluminio, un enlace en la red del semiconductor estará incompleto.

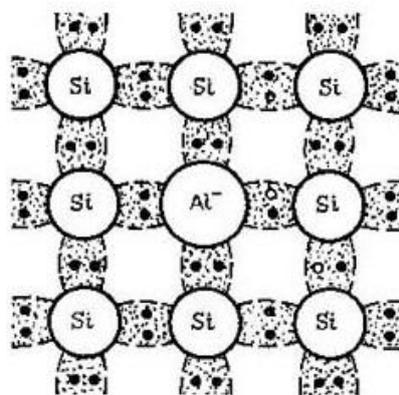


Figura 1.9. Diagrama de la red cristalina de un semiconductor con impureza aceptora (tipo p) [21].

En donde se observa el enlace incompleto entre los átomos de silicio y aluminio (figura 1.9) se encuentra un electrón libre que puede trasladarse del semiconductor (Si) hacia el hueco que deja la impureza (Al). Para que se genere un hueco, la ionización del átomo dopante debe ser mucho menos energética que la ruptura de los enlaces con el semiconductor. Gracias a esto la cantidad de huecos es mucho mayor que el número de electrones libres, y por lo tanto la conducción será por huecos. Dichos huecos son considerados los portadores de energía mayoritarios, mientras que los electrones son minoritarios, y al semiconductor con impurezas aceptoras se le denomina tipo p.

En el diagrama energético, la impureza aceptora introduce un nuevo estado energético dentro de la banda prohibida y se sitúa cerca de la banda de valencia. Cuando la impureza se ioniza, el electrón salta de la banda de valencia al nivel generado por el átomo aceptor y en la banda de valencia aparece un hueco que ahora es un portador de carga libre (figura 1.10).

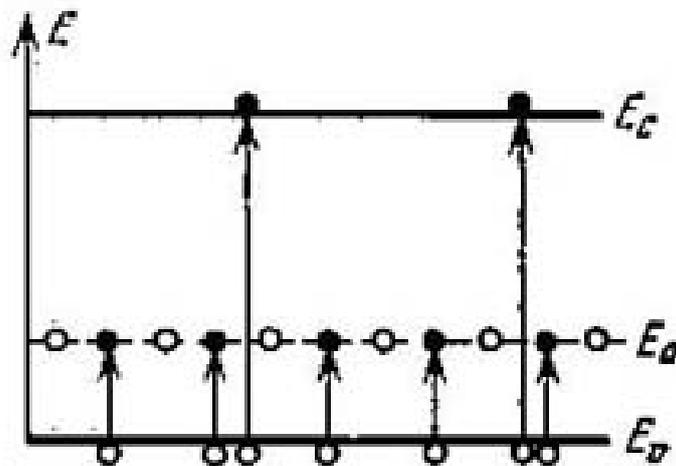


Figura 1.10. Diagrama energético de los semiconductores tipo p [21].

Por último hay semiconductores que tienen los dos tipos de dopantes, tanto donadores como aceptores. A este grupo de semiconductores se les llama compensados.

2.4 Electrodepósitos.

En una reacción electroquímica el electrodo actúa como el lugar o sustrato de la misma, además queda inalterado por lo que puede considerarse un catalizador de transferencia de carga o electrocatalizador. Sin embargo hay una diferencia sustancial entre la catálisis química y la electrocatálisis. Cuando se habla de la rapidez de reacción, en la electrocatálisis hay una diferencia con el potencial y en la catálisis química no. Otro factor importante que permite la distinción entre los dos tipos de catálisis es la presencia de especies que no reaccionan, tales como iones o moléculas de disolvente en la interfase (figura 1.11). Estas especies modifican en gran medida la rapidez de la reacción y no es adecuado despreciarlas, ya que el efecto varía mucho para diferentes sustratos. En la electrocatálisis el objetivo del electrodo es actuar como fuente de electrones y como la superficie para la adsorción de cualquier producto intermedio. De acuerdo al modelo de una red cristalina, el retículo cristalino del electrodo no se desintegra por paso de sus electrones a la disolución, ni crece por la constante adición de electrones de la disolución a la red cristalina [9].

Tanto metales como semiconductores, e incluso aislantes pueden ser ocupados como sustratos para la Electrodeposición, sin embargo el mecanismo varía entre cada uno de ellos. En superficies metálicas, la gran densidad de energía alrededor del nivel de Fermi una fácil nucleación y crecimiento. En superficies semiconductoras es más difícil que el metal a depositar se incorpore a la red cristalina, consecuencia del incremento en la banda gap. Por último los aislantes necesitan una “capa semilla” para poder incorporar metales [33].

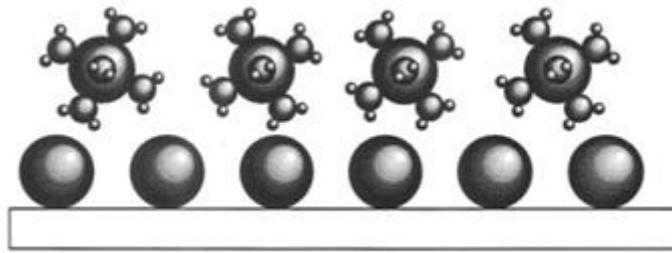


Figura 1.11. Representación gráfica de la deposición de metales sobre una superficie de diferente naturaleza que el analito [34].

Para la ciencia de los materiales, las interfases metal-óxido pueden ser encontradas en varios materiales tales como cerámicos con metales, óxidos que contienen metales, entre otros [25]. Los problemas fundamentales con esos sistemas son la fuerza de la adhesión, la estabilidad mecánica y la fractura de las superficies. Esto está directamente relacionado con la interfase entre el metal y la superficie que soporta al metal que es el óxido. La influencia de la fuerza de adhesión es mostrada en la figura 1.12 donde se presenta un diagrama de una isla de un metal soportado en una superficie de óxido y las energías que contribuyen al depósito.

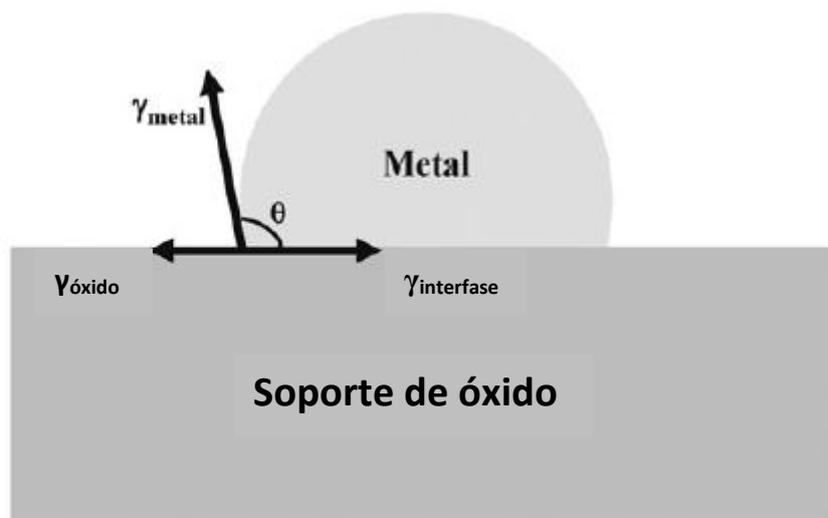


Figura 1.12. Esquema de un metal soportado en una superficie de óxido en equilibrio termodinámico [25].

El trabajo de adhesión puede referirse a tres energías diferentes: la de la interfase, la del metal y la del núcleo o un agregado de átomos. El crecimiento de los núcleos depende de la velocidad de incorporación de nuevos átomos, o sea, de la transferencia de los iones, y además puede o no depender de la difusión.

Por otro lado la aplicación química que se le ha dado a estos sistemas es la catálisis donde los metales depositados son de gran importancia para este proceso.

La electrodeposición de metales es una alternativa viable a los procesos de depositación. Las principales ventajas son que puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambientales, es un proceso muy simple y puede controlarse el grosor de las capas de depósito.

Los metales han sido depositados en muchos tipos de sustratos, los cuales incluyen conductores como el grafito [2], metales como el cobre [24] y el acero [28], películas de polímeros conductores [29], en semiconductores tales como el óxido de titanio [27], óxido de titanio y estroncio [25], silicio [27]. En medio amoniacal, la depositación de cobre ha sido de gran importancia ya que genera una diversidad de especies del ión cuproso y cúprico [2].

El titanio ha sido ampliamente adoptado en la industria como cátodo para depositar cobre a partir de disoluciones ácidas de sulfato de cobre porque permite la fácil separación del metal depositado de la superficie del electrodo. Muchas publicaciones se han dedicado a investigar las condiciones óptimas de operación, tales como: la temperatura, la densidad de corriente, la concentración del electrolito, el efecto de los aditivos, etc. [24].

La formación de películas continuas de cobre y aleaciones requiere un detallado entendimiento del mecanismo de nucleación y crecimiento. Es generalmente aceptado que el depósito durante la electrodeposición es influenciado tanto por el sustrato como por las condiciones del depósito (composición del baño electrolítico, el potencial aplicado, el pH, etc.) [26]. El entendimiento y el control de las condiciones de los depósitos que gobiernan la

morfología y las propiedades estructurales son de vital importancia. En los semiconductores el crecimiento del depósito es usualmente un crecimiento en 3D [26].

Como ya se mencionó, la principal fuerza que dirige la deposición de metales es la interacción metal-sustrato, pero otras interacciones pueden jugar un rol importante en el proceso. La presencia de aniones en el electrolito que se adsorben fuertemente en el electrodo, tiene particular importancia. Dependiendo de la fuerza con la que se adsorban los iones, diferentes efectos pueden ser observados. En algunos casos la deposición se ve retrasada por los iones que se adsorbieron. Por otro lado, también existe el caso contrario, donde las especies adsorbidas permiten la estabilización de las especies a depositar y en otros casos no hay efecto de los iones. Además el proceso de electrodeposición se ve afectado por la estructura cristalina del electrodo, la velocidad de barrido y otras interacciones [31]. Los iones y aditivos son frecuentemente codepositados con los átomos de cobre, lo cual afecta la velocidad de crecimiento de los cristales y la dirección cristalográfica [30]. Los iones halogenuros (F^- , Cl^- , Br^- y I^- como sales) se usan frecuentemente como electrolitos soporte. La combinación del electrolito soporte, los potenciales aplicados, el tipo de sustrato, etc., parece promover la movilidad de la superficie del electrodo. El medio de cloruros se ha puesto en el baño electrolítico para la deposición de cobre por la capacidad que tiene de impedir la inestabilidad de las capas de metal que se forman en superficies de baja polarización [32].

2.4.1 Mecanismo de electrodeposición.

Los iones están en la solución y próximos a la superficie del electrodo, estos iones tienen cierta carga y además están hidratados. Antes de que alguno de los iones entre a formar parte de la

red cristalina del electrodo debe tomar un electrón y además liberarse de todas sus moléculas de hidratación tal y como se muestra en la figura 1.13.

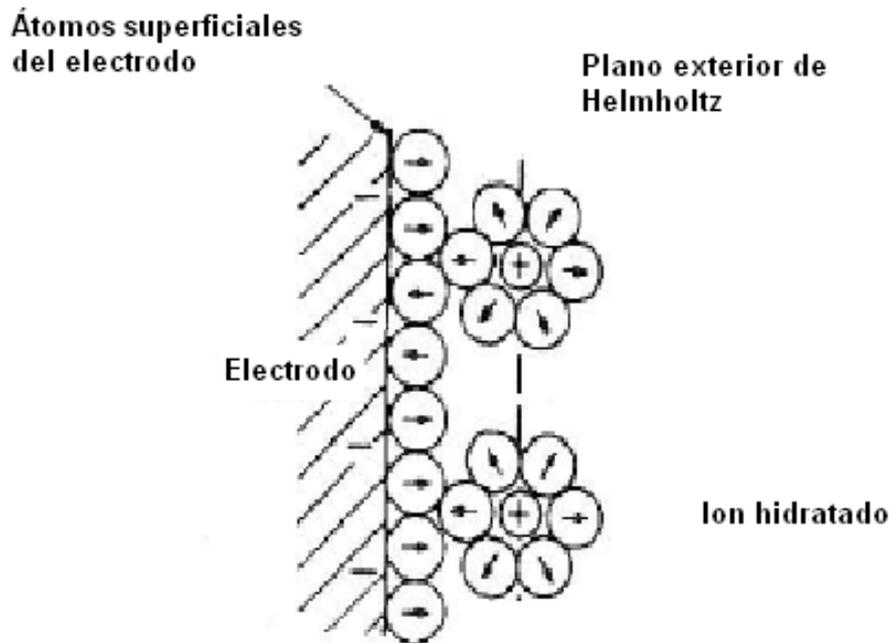


Figura 1.13. Representación gráfica del ión hidratado que está próximo a incorporarse a la red metálica [9].

El ion metálico está rodeado de moléculas de agua. Para que el proceso de reducción se lleve a cabo, el complejo del ion con el agua debe ser suficientemente deformado en especial para que el electrón por efecto túnel llegue al ión. El ion debe esperar hasta que las moléculas de agua que rodean al ion se separen lo suficiente como para que el ion se acerque y cumpla con la condición del efecto túnel. Esta condición es que una partícula que supera la barrera energética de la interfase entre la solución y el electrodo debe tener la misma energía de los dos lados de la barrera. El ion capta un electrón y es reducido, cuando el átomo llega a la superficie es depositado y devuelve el electrón a la superficie del electrodo (el cual tiene una “nube” electrónica) y entonces se considera al electrón como parte de la red cristalina.

Cuando el ion llega a la interfase, la transferencia de carga y por lo tanto la reducción del mismo se puede llevar a cabo de dos maneras básicamente. En primer lugar se puede suponer que se mueve a lo largo de la capa de Helmholtz hasta encontrar un hueco, penetra y se libera de todas las moléculas de hidratación en un solo momento. Esto es una reacción de depósito en un solo paso.

Por otro lado cabe la posibilidad de que la especie en disolución alcance un plano en la superficie del electrodo, esto es mucho más lógico que la primera propuesta ya que habrá una mayor cantidad de sitios activos en un plano que orificios, además la deformación del complejo que se hace del ion con el agua es mucho menor en un plano que en un orificio por lo que el cambio de energía es mínimo con respecto a este cambio. Cuando el ión ha alcanzado el plano, se convierte en un adión por lo que la carga es menor y aún tiene ciertas moléculas de hidratación asociadas. El adión se mueve hasta toparse con un escalón, en donde pierde una molécula de agua, después se mueve hasta encontrar un ángulo, en donde pierde las moléculas de hidratación restantes y queda incorporado a la red cristalina del electrodo [9].

3. Hipótesis y objetivos.

Hipótesis.

- Los depósitos de cobre tendrán características distintas, como el tipo y la dispersión del depósito para cada uno de los sustratos de TiO_2 rutilo y anatasa.

Objetivo general.

Estudiar el depósito electroquímico de cobre en medio amoniacal sobre óxido de titanio (TiO_2).

Objetivos particulares.

- a) Hacer el estudio electroquímico de la electrocristalización de cobre sobre óxido de titanio (TiO_2) rutilo.
- b) Hacer el estudio electroquímico de la electrocristalización de cobre sobre óxido de titanio (TiO_2) anatasa.

El estudio electroquímico abarcará experimentos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría con el fin de encontrar los potenciales de cruce (E_c) y nucleación (E_n) de la electrocristalización del cobre. Estas técnicas se usarán para identificar el depósito y proponer un mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales de cobre.

- c) Ver por microscopía electrónica de barrido (SEM) la estructura cristalina resultante del depósito y comparar con la información obtenida a partir de los estudios electroquímicos.

4. Sección experimental.

Los estudios realizados con métodos electroquímicos y ópticos se usan para proponer el mecanismo de depositación de metales y conocer los principales interferentes en estos procesos. Además las técnicas ópticas permitirán conocer las características estructurales del depósito.

Por otro lado, para que las especies químicas Cu(I) y Cu(II) se puso un medio complejante de amoniaco para que los pasos de reducción fueran evidentes en la voltamperometría cíclica.

Las diferentes estructuras cristalinas del óxido de titanio se obtuvieron por anodización, esta técnica permite obtener superficies monocristalinas y además del control estructural la superficie de óxido es muy delgada ya que esta técnica permite el control del grosor.

En este trabajo se hizo el estudio a través de dos técnicas electroquímicas, la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. La combinación de estas dos técnicas permitió conocer parcialmente las razones por las cuales no se pudo proponer un mecanismo de nucleación y crecimiento. Además se hizo un estudio morfológico con ayuda de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

4.1 Especiación química del cobre.

El amoniaco es agregado a la solución con el propósito de complejar al cobre en sus dos estados de oxidación ya que estabiliza la especie Cu (I) según las siguientes reacciones:



La especie Cu (I) es inestable en ausencia del NH_3 tal y como muestra el diagrama de pourbaix (figura 4.1). Se puede ver que entre pH 8 y 12 se encuentran las especies de cobre amoniacal en sus dos estados de oxidación y el cobre en su forma metálica, por lo que se escogió este intervalo de pH para trabajar.

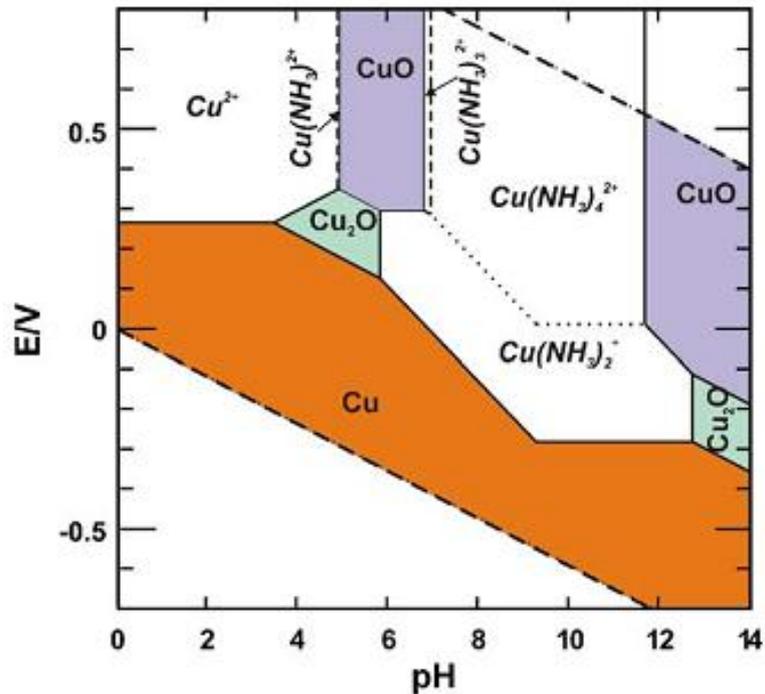


Figura 4.1. Diagrama potencial-pH para el sistema de Cobre en presencia de Amoniac. [2]

4.2 Celda electroquímica.

Para el estudio se utilizó una celda típica de tres electrodos con un electrodo de referencia saturado de calomel (SCE) que está conformado por $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ sólido/ KCl saturado ($E_{\text{sat}}^0=0.2458\text{V}$ vs. NHE). Todos los potenciales están referidos a este electrodo. El contraelectrodo fue una barra de grafito y el electrodo de trabajo fue una placa de titanio anodizada en dos formas cristalinas (anatasa y rutilo). Antes de cada experimento se hizo un

purgado de oxígeno con un flujo de nitrógeno (N_2) que se mantuvo durante 5 minutos y se detuvo en los experimentos.

Las mediciones se hicieron en un potencióstato μ Autolab Type III conectado a una computadora que recolectó la información en un programa GPES 4.9.

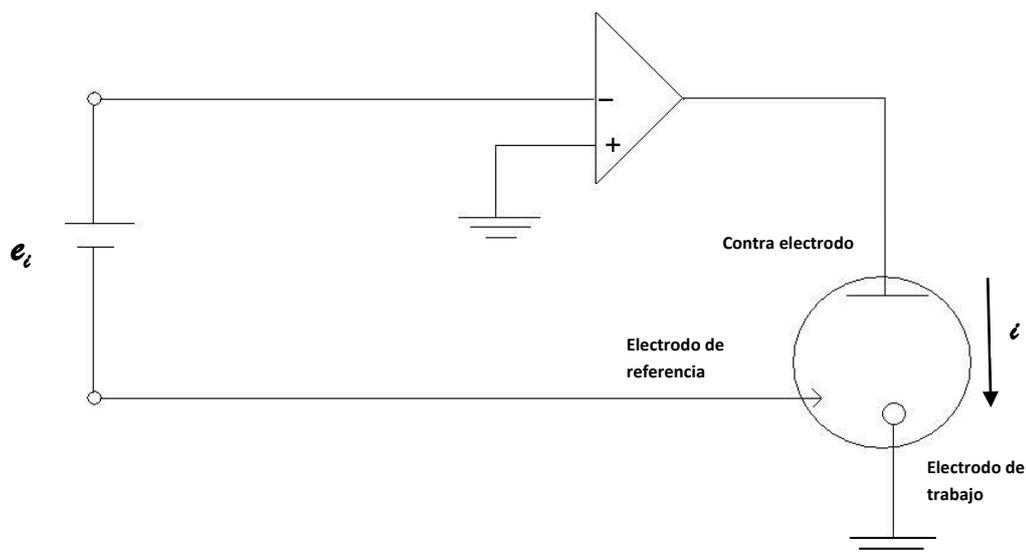


Figura 4.2. Celda típica de tres electrodos utilizada para los experimentos electroquímicos [38].

4.3 Electrodo de trabajo.

Se usaron placas de titanio marca Aldrich (99.7% de pureza) con un espesor de 0.25 mm. Estas placas se anodizaron de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Limpiar la placa de titanio con lija de carburo de silicio de 320 o mayores y enjuagar con acetona.

2. Pulir el electrodo con una suspensión de alúmina de 5 μ m.
3. Colocar los electrodos en el electrolito (10% en peso de disfosfato de sodio previamente neutralizado en sosa, 7.01<pH<7.04).
4. Conectar a la fuente de poder un ánodo que se oxidará y un cátodo que no sufrirá cambios.
5. Limpiar en un ultrasonido.
6. Aplicar diferentes potenciales para obtener la estructura cristalina del óxido de titanio que se desea. En el caso de esta tesis se utilizó 5 V (anatasa) y 25 V (rutilo).

Estos pasos están descritos con detalle en la tesis de anodización [35]. El sistema electroquímico es descrito en la figura 4.3.

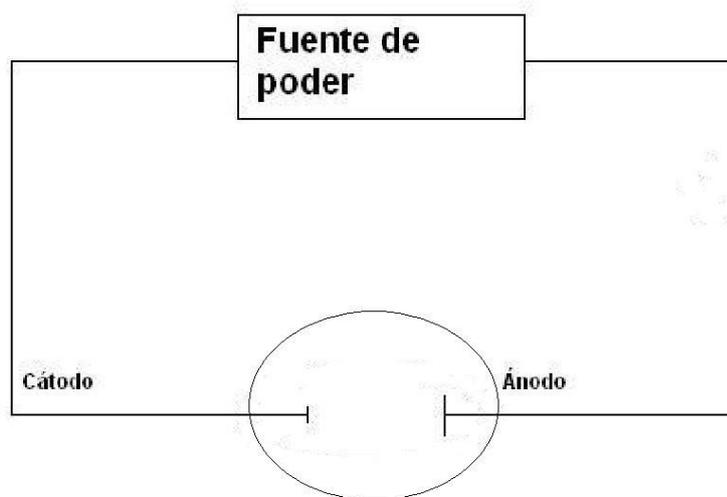


Figura 4.3. Esquema de la celda de producción [35].

4.4 Disoluciones de trabajo.

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico y fueron los siguientes:

- 5 x 10⁻²M de CuSO₄.

- 0.1 M de Na_2SO_4 o KCl (dependiendo del medio) como electrolito soporte.
- 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NH_4Cl (dependiendo el medio) como complejante.
- El pH fue regulado con H_2SO_4 o HCl concentrado (dependiendo del medio) y KOH .

4.5 Metodología experimental.

Se realizó voltamperometría cíclica con el propósito de conocer ciertos parámetros y características de las reacciones redox del cobre sobre el óxido de titanio (anexo 2), tales como:

- Adsorción de especies electroactivas.
- El coeficiente de difusión.
- Reacciones paralelas acopladas al sistema principal.
- El tipo de control cinético.
- La reversibilidad del sistema.

Por otro lado a pesar de que la cronoamperometría se usa para proponer mecanismos de electrocristalización, así como la cinética de nucleación a través de los transitorios de corriente y determinación de ciertos parámetros; en este trabajo no se determinaron ya que no se pudo adaptar el modelo a los transitorios de corriente experimentales.

Por último, se obtuvieron microfotografías a través de la microscopía electrónica de barrido con la cual se observó la morfología de los depósitos obtenidos en la anatasa y permitió corroborar que en el rutilo no hubo depósitos del metal.

En la figura 4.4 se muestra un diagrama general de la metodología experimental seguida en este trabajo.

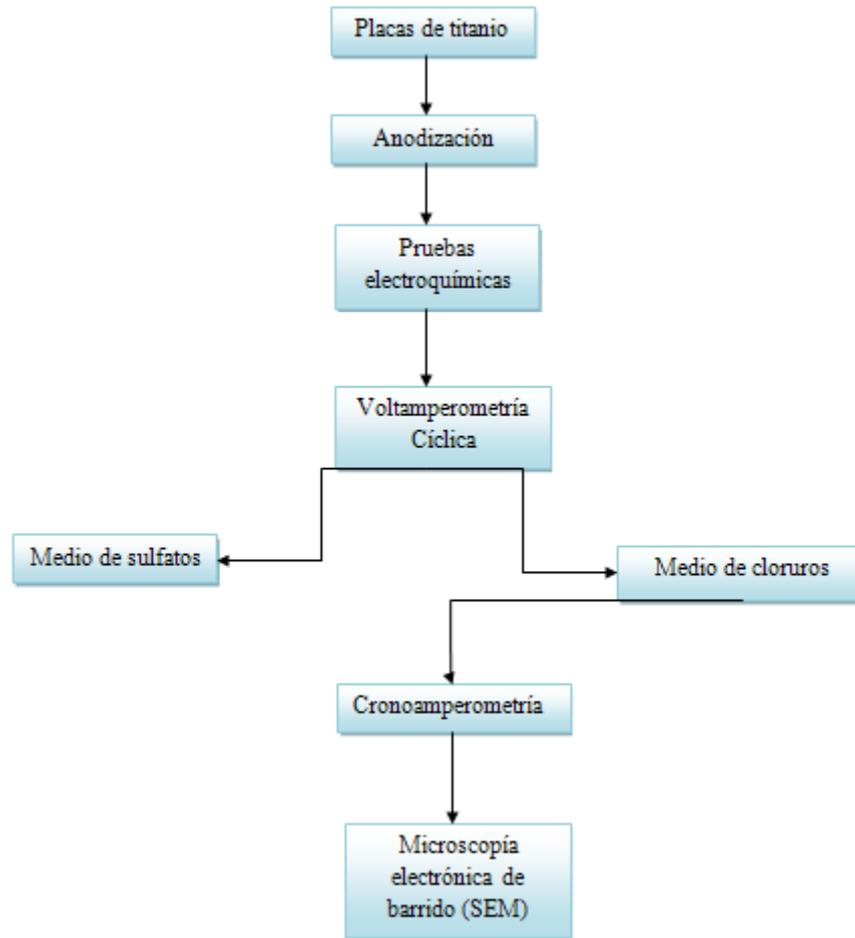


Figura 4.4. Diagrama general de la metodología experimental.

5. Resultados y discusión.

5.1 Estudio voltamperométrico.

5.1.1 Medio de sulfatos.

5.1.1.1 Anatasa.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los experimentos de voltamperometría cíclica en el sistema de CuSO_4 10^{-2} M con NH_3 1M como complejante y K_2SO_4 como electrolito soporte a pH=10.

En la figura 5.1 se muestra el voltamperograma típico obtenidos para la reducción de cobre amoniacal sobre óxido de titanio anatasa. Hay dos picos catódicos situados en -0.8 y -1.2 V vs. ESC, los cuales son causados por la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ y la de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(0)$ (Ic y IIc) respectivamente; además una reacción de oxidación (Io) que es debida a la oxidación del electrodo [36]. Ésta se discutirá en la sección de rutilo ya que es en ese electrodo donde las reacciones redox del óxido de titanio son más claras.

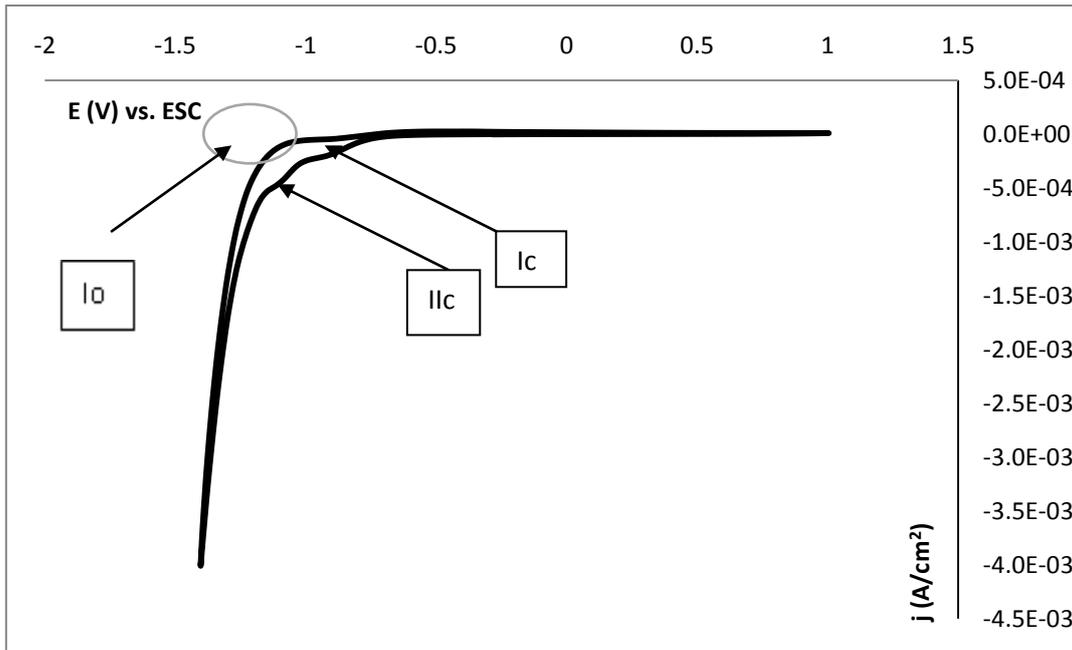


Figura 5.1. Voltamperograma cíclico del sistema CuSO_4 10^{-2} M, NH_3 1 M y K_2SO_4 0.1 M. Sobre electrodo de óxido de titanio anatasa. Velocidad de barrido 20 mV/s a pH=10.2. Barrido catódico.

5.1.1.2 Rutilo.

Se muestran los resultados obtenidos de la voltamperometría cíclica para el sistema de CuSO_4 10^{-2} M, NH_3 1M como complejante y K_2SO_4 0.1 M como electrolito soporte.

En la figura 5.2 se presenta un voltamperograma típico para la reducción de cobre sobre la superficie de óxido de titanio rutilo. Durante el barrido catódico aparece un pico de reducción en -1 V vs. ESC el cual es causado por la reducción del titanio (Ti(IV) a Ti(III)) como se muestra en la ecuación 5.1, además de la adsorción de protones en la superficie [36].



En el barrido anódico se presenta un pico en -1.2 V vs. ESC el cual pertenece a la reacción de oxidación del titanio y la desorción de los protones descrita de igual manera por la ecuación 5.1, que pone de manifiesto el fenómeno de adsorción de protones.

Estas reacciones impiden que el cobre pueda reducirse y posteriormente depositarse sobre el electrodo. Esto se sabe porque aparte de que no se ven picos característicos del cobre, no se observan potenciales de cruce ni de nucleación (ver anexo 2), los cuales indicarían la modificación de la superficie por la formación de una capa de menor energía. Esta misma reacción (5.1), hace que la superficie se vea afectada dado que la cubierta de óxido de titanio se descompone y la especie óxido hidróxido de titanio aparece. Esta última especie se vuelve parte de la solución [36].

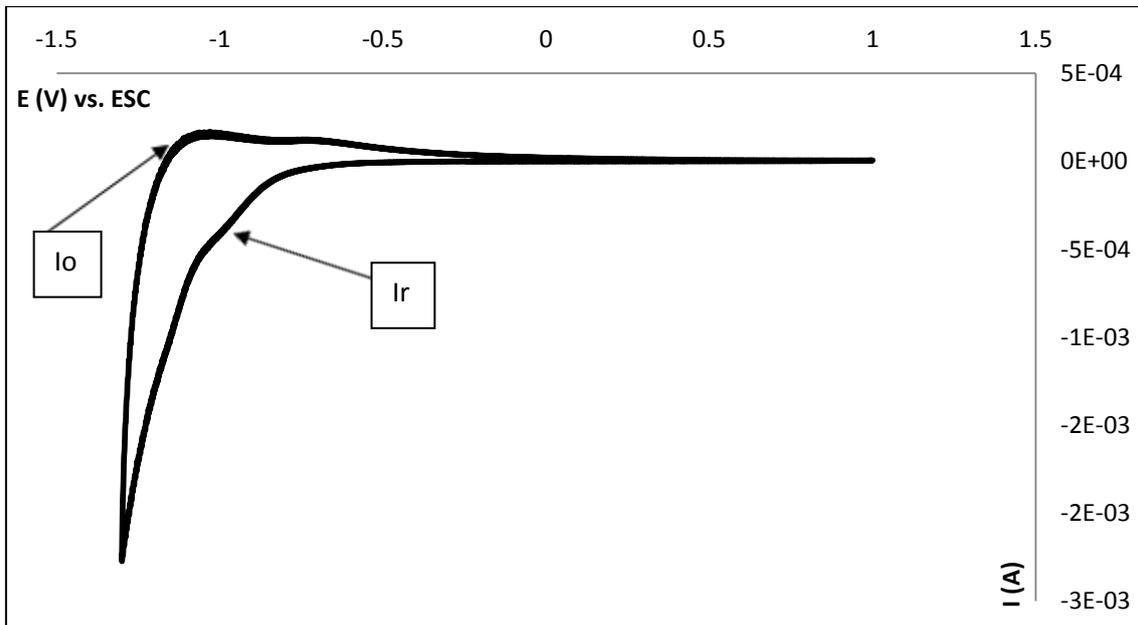


Figura 5.2. Voltamperograma cíclico del sistema CuSO_4 10^{-2} M, NH_3 1 M y K_2SO_4 0.1 M. Sobre electrodo de óxido de titanio rutilo. Velocidad de barrido 20 mV/s a pH=10.

Las reacciones redox causadas por el óxido de titanio, impiden que la reducción de cobre se lleve a cabo. Como puede verse en la figura 5.2, en el rutilo el pico de reducción Ir, está justo

en el intervalo de potencial donde deben aparecer los picos catódicos del cobre e impide el estudio adecuado de esta reacción. En el caso de la anatasa, el cobre puede depositarse ya que la reducción del Ti(IV) no es muy cuantitativa, y esto permite ver claramente los dos procesos del cobre como se mostró en la figura 5.1.

La influencia de los iones en la disolución es determinante en el comportamiento de los depósitos de metales [37]. En este caso los sulfatos generan reacciones redox sobre el electrodo indicadas en la figura 5.2, estas impiden la reducción del cobre. Para eliminar este interferente se optó por cambiar la disolución por un medio que contiene cloruros, estos tienen una fuerte adsorción sobre la superficie del electrodo [37], sin embargo, como se podrá ver más adelante, el ambiente de cloruros permitirá que el electrodo no sufra reacciones como en el medio de sulfatos.

5.1.2 Medio de cloruros.

Este estudio electroquímico se hizo en una celda típica de tres electrodos. Como contra electrodo (CE) se utilizó grafito, el electrodo de trabajo (WE) fue una placa de titanio con superficie de óxido de titanio (TiO_2) en las mismas dos formas cristalinas usadas en el medio de sulfatos y un área superficial de 1 cm^2 . Además se usó como electrodo de referencia (RE) un electrodo saturado de Calomel cuyo potencial es de 0.241 V vs. ENH.

La disolución electrolítica fue preparada con sulfato de cobre (CuSO_4) 0.01 M, amoníaco (NH_3) 1 M como complejante y 0.1 M de KCl como electrolito soporte. Todos los reactivos fueron de grado analítico y el agua destilada.

El pH de la disolución fue regulado con KOH y HCl. Para las pruebas con rutilo el pH fue de 10, mientras que para la anatasa fue de 10.3. Estos valores fueron elegidos de acuerdo al diagrama de Pourbaix (figura 4.1), donde se puede observar las especies de Cu(I) y Cu(II) complejadas

con amonio, y donde además, el Cu(I) se estabiliza por la propia formación del complejo. Todos los experimentos se hicieron con un purgado inicial de oxígeno con un flujo de nitrógeno que se mantuvo durante 5 minutos y se detuvo durante los experimentos. La temperatura fue la ambiente y se expuso la celda a la luz blanca de laboratorio.

5.1.2.1 Rutilo.

5.1.2.1.1 Dominio de electro actividad en el blanco.

Se estudió el electrolito soporte en el intervalo del potencial de trabajo y de esta manera poder descartar cualquier tipo de reacción del electrodo. Los experimentos se hicieron con un barrido catódico.

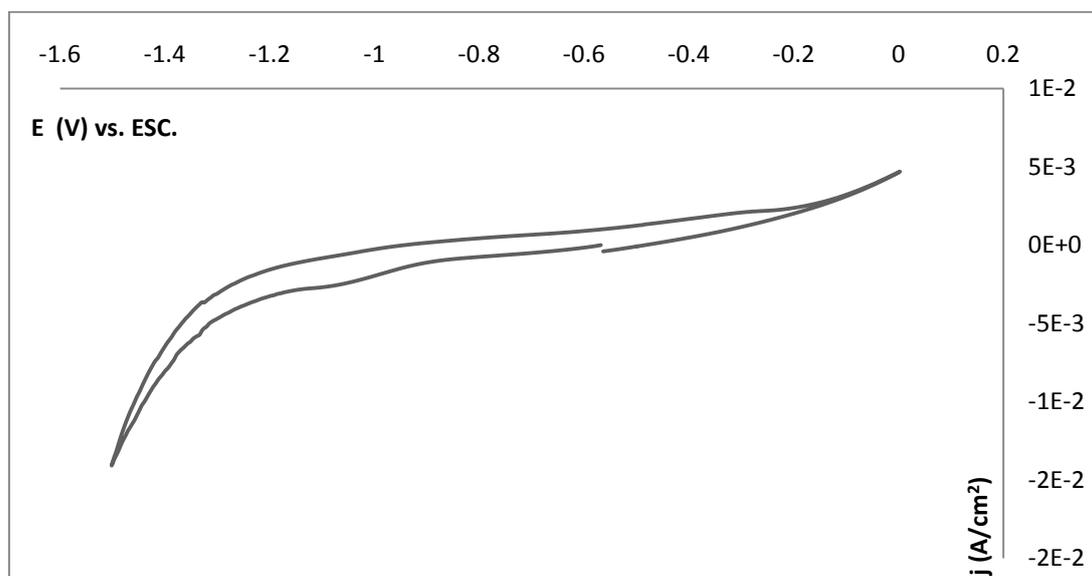


Figura 5.3. Voltamperograma cíclico para el blanco del medio de cloruros. KCl 0.1M, NH₃ 1M. Velocidad de barrido 20 mV/s, pH=10 sobre rutilo, luz blanca de laboratorio. Barrido catódico.

La reacción redox observada en el medio de sulfatos [37] sobre el electrodo de óxido de titanio rutilo no se presentan en el medio de cloruros [36] tal y como se ve en la figura 5.3. Con base en este blanco se hicieron los cálculos que se presentarán en el análisis.

5.1.2.1.2 Descripción general del estudio voltamperométrico de reducción de cobre sobre rutilo en medio de cloruros.

Los experimentos se realizaron a pH=10 en una solución electrolítica compuesta con CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M, y NH_3 1M, sobre un electrodo de titanio previamente con una capa de óxido de titanio rutilo.

En la figura 5.4 se muestran los voltamperogramas típicos obtenidos para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. En la zona catódica aparecen dos reacciones de reducción, la primera marcada como I_c es el paso de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. El segundo pico II_c es la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a Cu^0 .

En la parte anódica del voltamperograma se observa un pequeño pico I_a el cual está asociado a las dos reacciones de reducción de la parte catódica. La magnitud de la densidad de corriente del pico I_a es mucho menor a cualquiera de las magnitudes correspondientes a los picos I_c y II_c . Este comportamiento se observa en sistemas irreversibles.

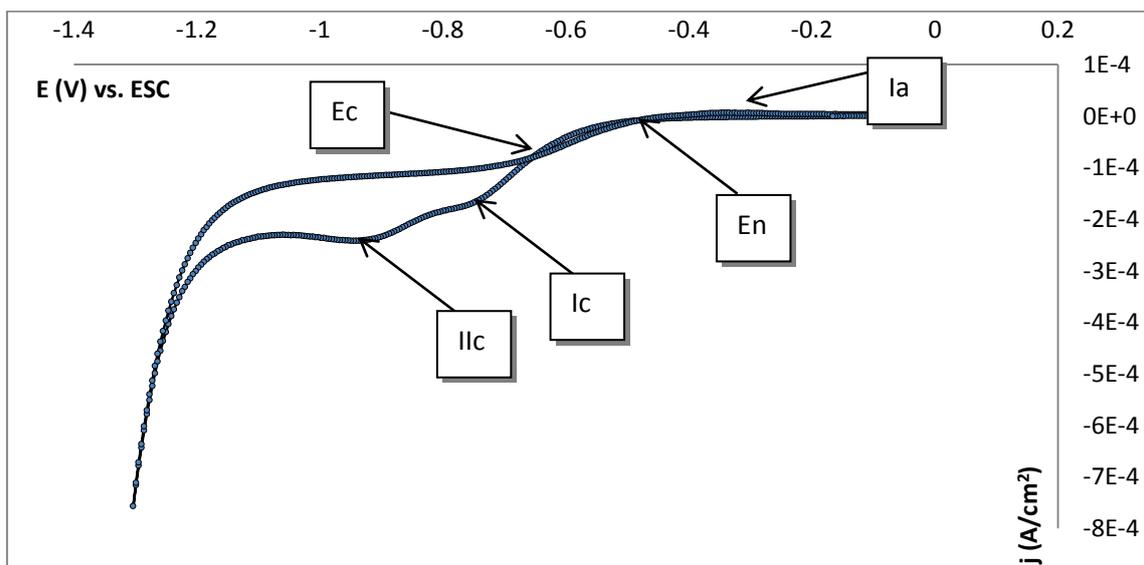


Figura 5.4. Voltamperograma cíclico típico sobre el electrodo TiO_2 rutilo. pH=10. Velocidad de barrido 20 mV/s, 5×10^{-2} M CuSO_4 , 0.1 M KCl y 1 M NH_3 .

Existen dos reacciones de reducción asociadas a una sola reacción de oxidación del cobre sobre el óxido de titanio, por esta razón se decidió hacer el estudio de cada una de las reacciones por separado.

5.1.2.1.3 Proceso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los estudios de voltamperometría cíclica a velocidades de 20, 100 y 150 mV/s (figura 5.5). Puede observarse que la separación de los picos es muy grande, además, la intensidad de corriente del pico anódico es muy pequeño en comparación con el pico catódico. Reafirma que el sistema se comporta como irreversible (ver anexo 2).

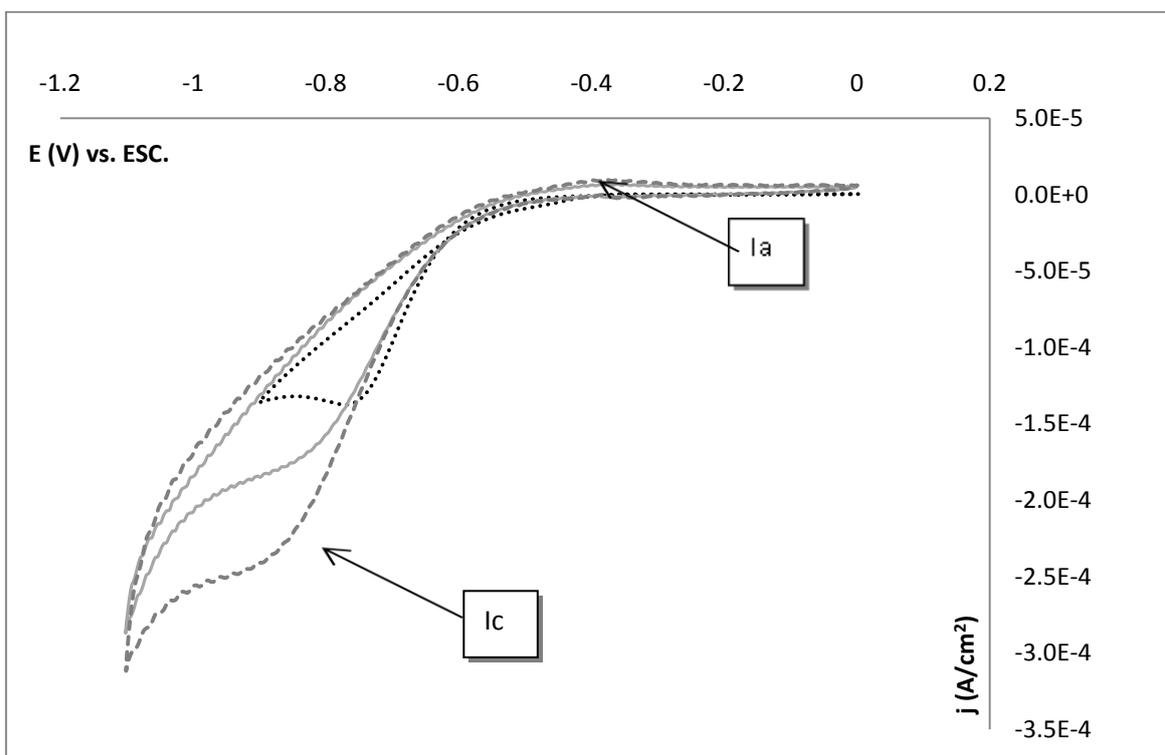


Figura 5.5. Voltamperograma típico para el estudio de la reacción de reducción de $\text{Cu}(\text{II})$ a $\text{Cu}(\text{I})$. CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M y NH_3 1M, $\text{pH}=10$. Velocidades de barrido 20, 100 y 150 mV/s. Barrido catódico.

5.1.2.1.4 Estudio del coeficiente de difusión.

Puede observarse en la figura 5.5 un proceso irreversible ya que el pico catódico I_c y I_{lc} , así como el pico anódico I_a están separados más de 56 mV [38], además la intensidad de corriente del proceso catódico es mucho mayor que la del proceso anódico, lo que indica una reacción irreversible.

Se utilizó la ecuación de Randles-Sevcik para calcular el coeficiente de difusión de la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y se correlacionó a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 15, 20, 50, 100 y 150 mV/s). Dicha ecuación relaciona la intensidad de corriente pico con la velocidad de barrido, como se puede ver en la ecuación 5.2.

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

Donde:

I_p es la intensidad de corriente pico en A/cm^2 .

n es el número de electrones intercambiados en la reacción.

α_c es el coeficiente de transferencia de carga.

n_α es el número de electrones intercambiados en el paso lento de la reacción.

C_0 es la concentración de analito.

D es el coeficiente de difusión.

v es la velocidad de barrido.

Para calcular el coeficiente de difusión se necesita conocer el término $\alpha_c n_\alpha$ el cual puede ser calculado de acuerdo a la ecuación 5.3.

$$\left| E_p - E_{1/2} \right| = \frac{0.048}{\alpha_c n_\alpha} \quad (5.3)$$

Donde E_p es el potencial de pico, mientras que $E_{1/2}$ es el potencial de media onda. Se obtuvieron los resultados a diferentes velocidades de barrido y se encontró el coeficiente de difusión. En la tabla 5.1 se muestra el valor calculado del mismo. El coeficiente de correlación

de la línea recta que se hizo con los datos de corriente pico contra velocidad de barrido es muy cercano a uno por lo que aplica usar el modelo de Randles Sevcik para el cálculo del coeficiente de difusión.

Ecuación j_p [A/cm ²] vs. $V^{1/2}$ [V/s].	Coefficiente de correlación	$\alpha_c n_\alpha$	D [cm ² /s]
$i_p = 8E^{-05} V^{1/2} + 3E^{-05}$	0.9812	0.0306	0.399×10^{-7}
Reportado [1]: $D = 0.6 \times 10^{-5}$ [cm ² /s]			

Tabla 5.1. Coeficiente de difusión de la especie $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 5×10^{-2} M. pH=10, calculados a partir de la correlación de i_p vs. $V^{1/2}$.

Como puede verse en la tabla 5.1, el coeficiente de difusión es dos órdenes de magnitud más bajo que el reportado para un electrodo de carbón vítreo. Esto puede deberse a algunos factores como las condiciones experimentales, puede ser que la superficie del semiconductor tenga rearrreglos los cuales modificarían constantemente el área activa. Por otro lado, esta área también se ve modificada por los iones cloruro los cuales son adsorbidos en la superficie del electrodo [37].

5.1.2.1.5 Estudio del potencial en función de la velocidad de barrido.

Con el fin de saber si hay reacciones acopladas a la del cobre o existe una adsorción de alguna especie electroactiva, se hicieron experimentos para poder relacionar el pico de reducción a diferentes velocidades de barrido. Se puede apreciar de la figura 5.6 que el gráfico del potencial contra el logaritmo de la velocidad tiende a decrecer. Esta tendencia del potencial a disminuir con respecto al logaritmo de la velocidad indica la presencia de una reacción acoplada posterior a la transferencia de electrones o bien una adsorción débil de alguna especie electroactiva.

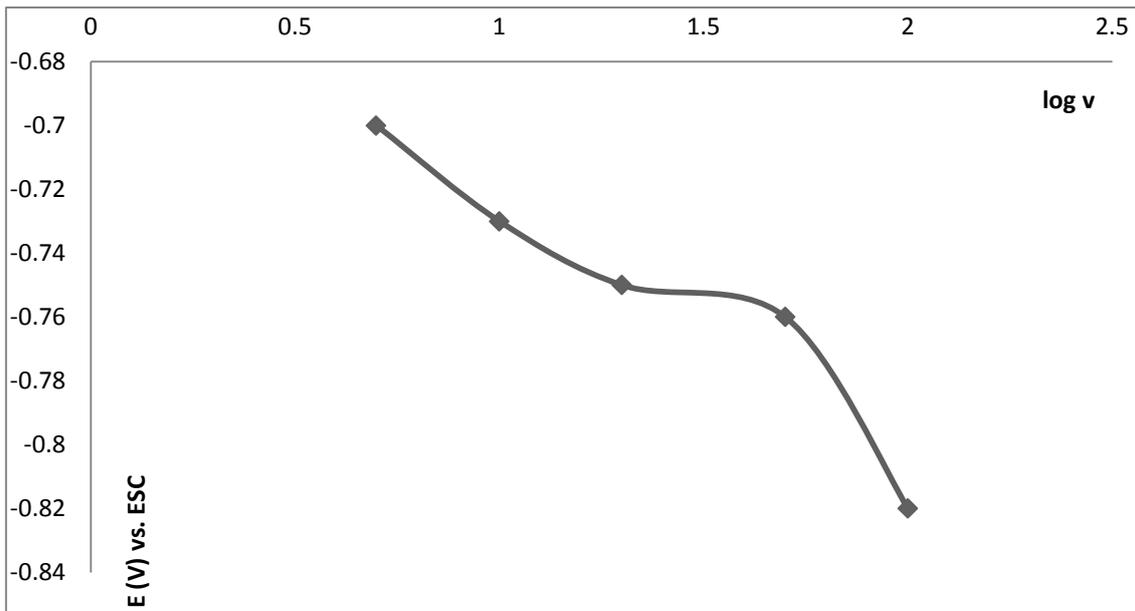


Figura 5.6. Gráfico de la relación entre el potencial pico catódico y el logaritmo de la velocidad en los experimentos de voltamperometría para la reducción de Cu(II) a Cu(I). El electrodo fue una placa de titanio anodizada en forma cristalina de rutilo. El pH=10, CuSO_4 5×10^{-2} , KCl 0.1M y NH_3 1M.

Para saber si lo que está afectando al proceso de reducción de cobre es la adsorción débil o una reacción acoplada se necesita hacer un gráfico donde se hace una relación entre i_{pa}/i_{pc} y el logaritmo de la velocidad como se muestra en la figura 5.7.

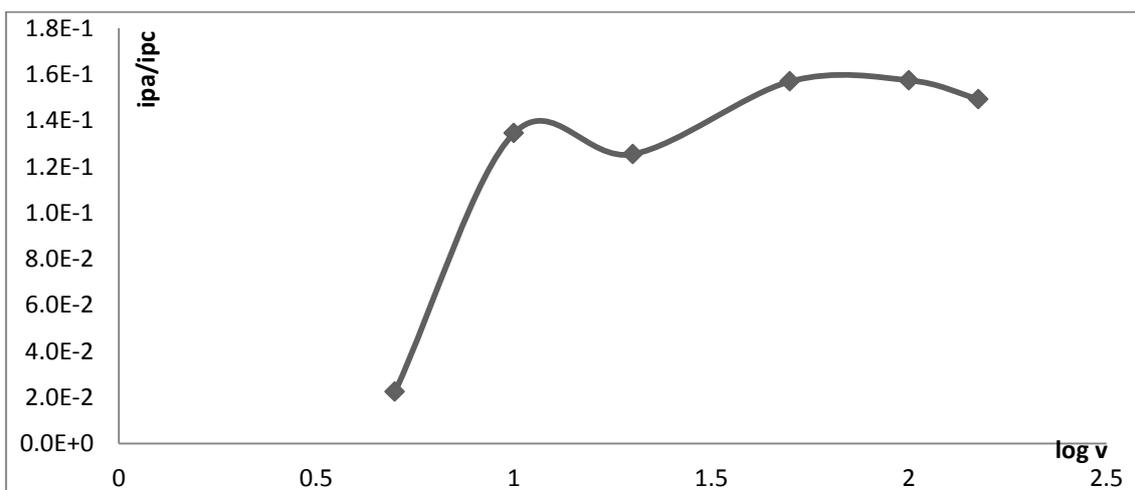


Figura 5.7. Gráfico que relaciona las corrientes pico (i_{pa}/i_{pc}) en función del logaritmo de la velocidad de barrido. Electrodo de titanio anodizado, rutilo. CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M, NH_3 1M. pH=10.

Un criterio que habla de la posibilidad de encontrarse ante una reacción química acoplada es que el radio de las corrientes pico anódica y catódica (i_{pa}/i_{pc}) sea mayor que la unidad y aumente conforme lo hace la velocidad de barrido, con un valor más cercano a 1 a velocidades menores [44]. De la gráfica de la figura 5.8 se observa que dicha relación es mucho menor que 1 aunque aumenta al aumentar la velocidad de barrido.

Para seguir con este análisis, y poder discriminar el proceso que ocurre, se necesita hacer el estudio de la función voltamperométrica contra la velocidad de barrido [39]. La ecuación es la siguiente (ecuación 5.4):

$$\Psi_p = \frac{i_p}{nFD^{1/2}AC_0(nFv/RT)^{1/2}} \quad (5.4)$$

Donde:

i_p es la intensidad de corriente pico en amperes, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, A es el área activa del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C_0 es la concentración en mol/cm³, v es la velocidad de barrido de potencial, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Puesto que todos los parámetros son constantes, el problema de la función voltamperométrica se vuelve fácil de resolver ya que es suficiente con una gráfica que relacione $i_p v^{1/2}$ vs. $v^{1/2}$, en donde al primer término se le denomina función corriente.

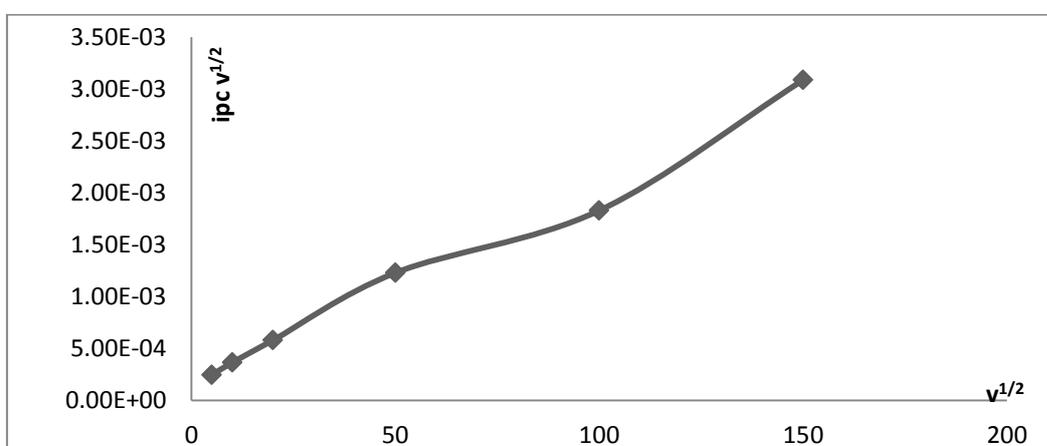


Figura 5.8. Gráfico de la función voltamperométrica en función de la velocidad de barrido con los datos del pico de reducción del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

La forma del gráfico mostrado en la figura 5.8 pertenece a un mecanismo en el cual no hay reacciones interferentes. Cuando la función voltamperométrica aumenta con respecto a la velocidad se puede hablar de la adsorción de una especie electro activa [40]. En este caso al haber cloruros en disolución, estos se adsorben fuertemente que intervienen en la depositación del cobre.

5.1.2.1.6 Proceso de Electrodepositación de cobre (Cu(I) a Cu(0)).

En la figura 5.10 se presentaron los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido. En ellos pueden observarse dos procesos catódicos Ic y IIc los cuales corresponden a las reacciones (4.1) y (4.2) respectivamente. Además hay sobrecruces que indican procesos de nucleación y crecimiento.

5.1.2.1.7 Influencia del potencial de inversión, E_{λ} .

El estudio cinético de la depositación del cobre sobre el electrodo de titanio anodizado se hizo con los voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 20 mV/s y un pH=10, como se muestran en la figura 5.9. El principal propósito de estos estudios es encontrar evidencias del proceso de depósito de cobre. Variando el potencial de inversión catódica se esperan encontrar las señales características del potencial de cruce y de nucleación.

La reducción del cobre de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(0)$ que corresponde a la zona del pico IIc de la figura 5.9, es en donde se centrará el estudio del depósito. Hay que considerar que la superficie del electrodo es de diferente naturaleza que la especie electroactiva de cobre, por lo que la depositación del cobre tiene características especiales. El depósito de la primera capa de un material, en este caso cobre, sobre otro de diferente naturaleza (TiO_2 rutilo) requiere de una gran energía. Sin embargo, la subsecuente depositación requiere una menor energía. Lo

anterior proporciona voltamperogramas donde existen sobrecruces a los cuales se les denomina potencial de cruce (E_c) y potencial de nucleación (E_n). Dichos sobrecruces aparecen por la aplicación de un potencial suficientemente negativo como para que lleguen a observarse los procesos de reducción que generan los picos I_c y I_{lc} .

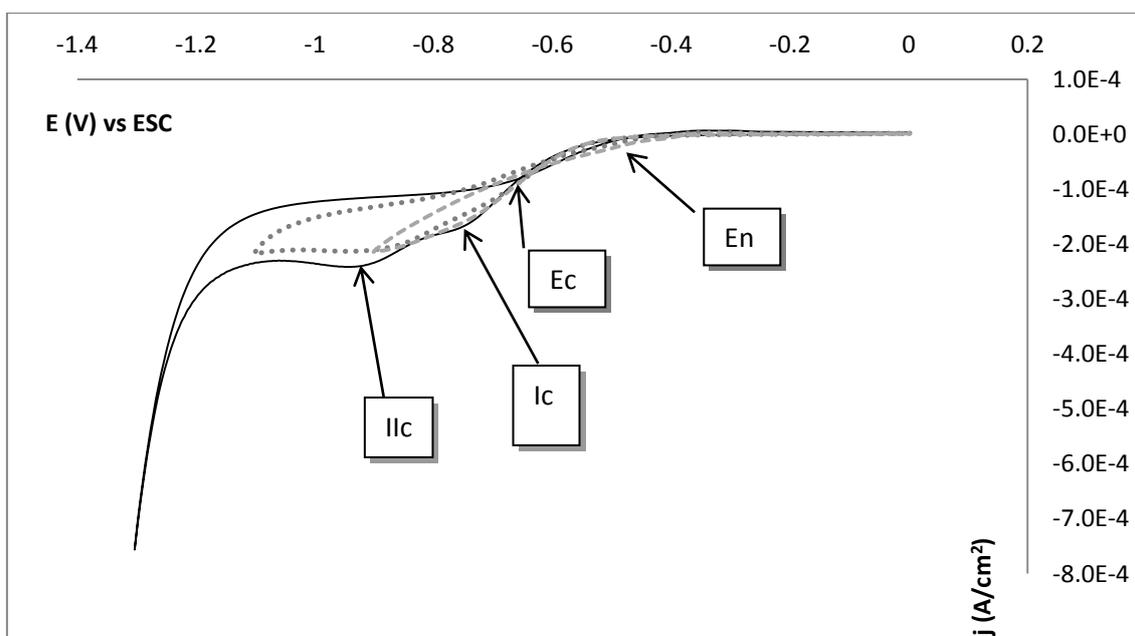


Figura 5.9. Voltamperogramas cíclicos para el sistema de CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M y NH_3 1M a pH = 10, sobre óxido de titanio rutilo a diferentes potenciales de inversión y velocidad de barrido de 20 mV/s. Aparecen de forma evidente los potenciales de cruce.

El potencial de cruce E_c no varió dramáticamente con respecto al potencial de inversión, tal como se muestra en la tabla 5.2. El ión metálico el potencial de cruce es independiente del potencial de inversión [2].

Por otro lado, cuando el potencial de cruce se mantiene constante con respecto al potencial de inversión, puede relacionarse directamente con el potencial termodinámico de la reacción. El valor del potencial termodinámico para la reacción 4.2 es de -0.3219 V vs. ENH, fue calculado con la ecuación de Nernst tal y como se muestra en la ecuación 5.5. El valor obtenido en los experimentos no es muy cercano al calculado tal y como se muestra en la tabla 5.2. Esto

debido a que el potencial reportado se estableció para la cristalización del cobre sobre grafito, y en el caso de la presente investigación, el sustrato es el óxido de titanio [36]. La naturaleza del sustrato establece una energía diferente para el depósito de cobre, pero de cualquier forma, se pudo identificar el fenómeno de depósito.

$$E = E^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} = -0.322 \text{ V} \quad (5.5)$$

Velocidad de barrido (mV/s).	Intervalo del potencial de inversión (V vs ESC).	Potencial de cruce (V vs ENH).
20	(-1.5, -0.8)	-0.488

Tabla 5.2. Efecto del potencial de inversión sobre los potenciales de cruce a diferentes velocidades de barrido para el sistema de cobre amoniacal sobre la superficie de óxido de titanio rutilo.

5.1.2.1.8 Eficiencia de la reducción de Cu(I) a Cu(0).

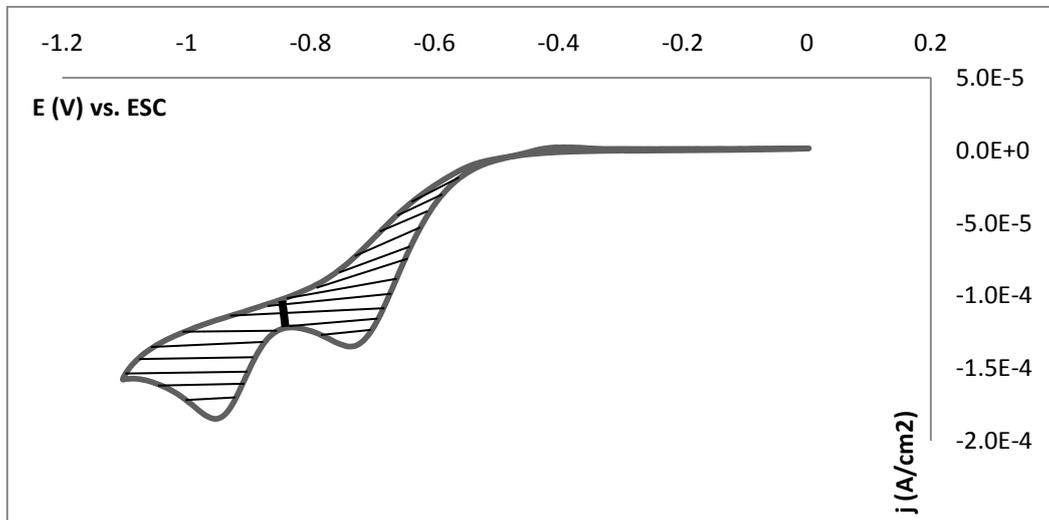
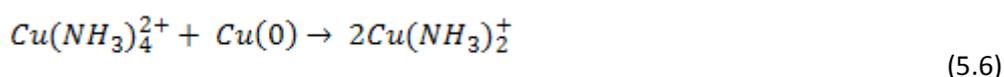


Figura 5.10. Integración de las áreas generadas por los picos de las reacciones redox para la obtención de las cargas.

La figura 5.11 muestra la relación de cargas para los procesos anódico (Q_a) y catódico (Q_c) contra el potencial de inversión E_λ a las condiciones ya mencionadas en el apartado 5.1.2. Las

cargas pueden ser obtenidas por la integración de las áreas generadas por los picos de las reacciones redox que se llevaron a cabo en la voltamperometría (Ic, Ilc y Ia) como se muestra en la figura 5.10. El estudio de la eficiencia de reducción del Cu(I) a Cu(0) permite conocer la estabilidad de los depósitos de cobre sobre el semiconductor. Pueden observarse eficiencias de la reducción menores al 3% (figura 5.11), a consecuencia de reacciones secundarias y posiblemente de especies electroactivas adsorbidas sobre el electrodo tales como los iones cloruro. Además de las reacciones paralelas y la adsorción de iones, las bajas recuperaciones en las caras se debe a la reacción de desproporción del cobre [39] (ecuación 5.6).



La reacción de desproporción ocasiona que la recuperación de carga sea baja, sin embargo, existe una importante contribución debida a la propia reacción del sustrato. Como ya se discutió en el apartado 5.1.1.2, las superficies de óxido de titanio generan especies TiOOH después de la reducción del Ti(IV), lo que desestabiliza al depósito de cobre y contribuye a que la relación de cargas sea mucho menor.

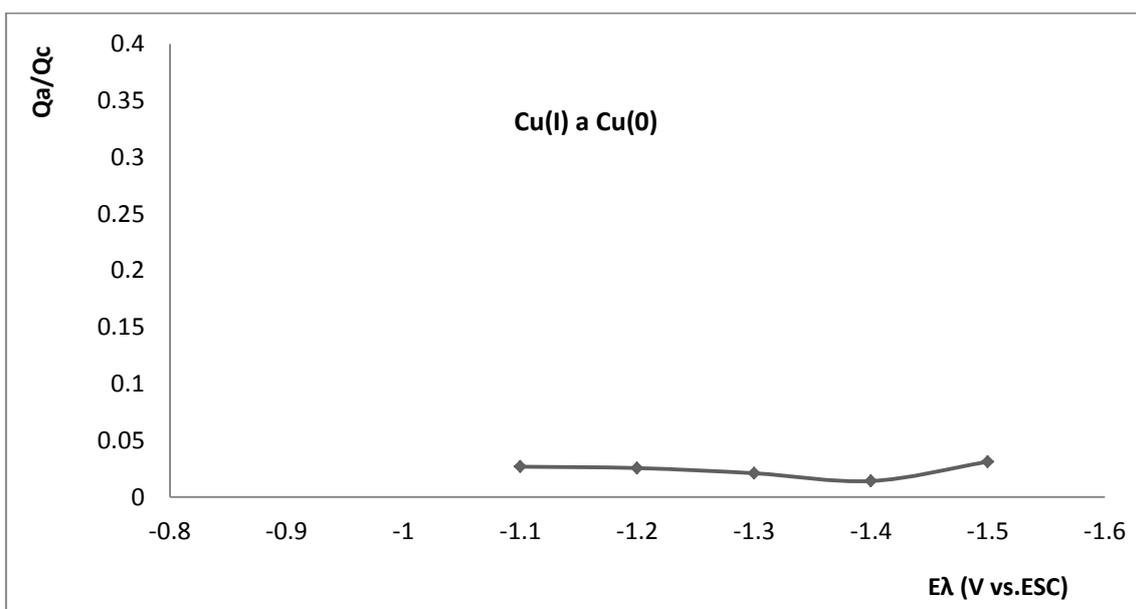


Figura 5.11. Relación entre cargas asociadas a los picos de oxidación (Qa) y reducción (Qc) a diferentes valores de potencial de inversión (E_λ). A velocidad de barrido de 20mV/s.

5.1.2.2 Anatasa.

5.1.2.2.1 Dominio de electro actividad en el blanco.

Se estudió el electrolito soporte en el intervalo del potencial de trabajo para descartar cualquier tipo de reacción del electrodo. Los experimentos se hicieron con barrido catódico (figura 5.12).

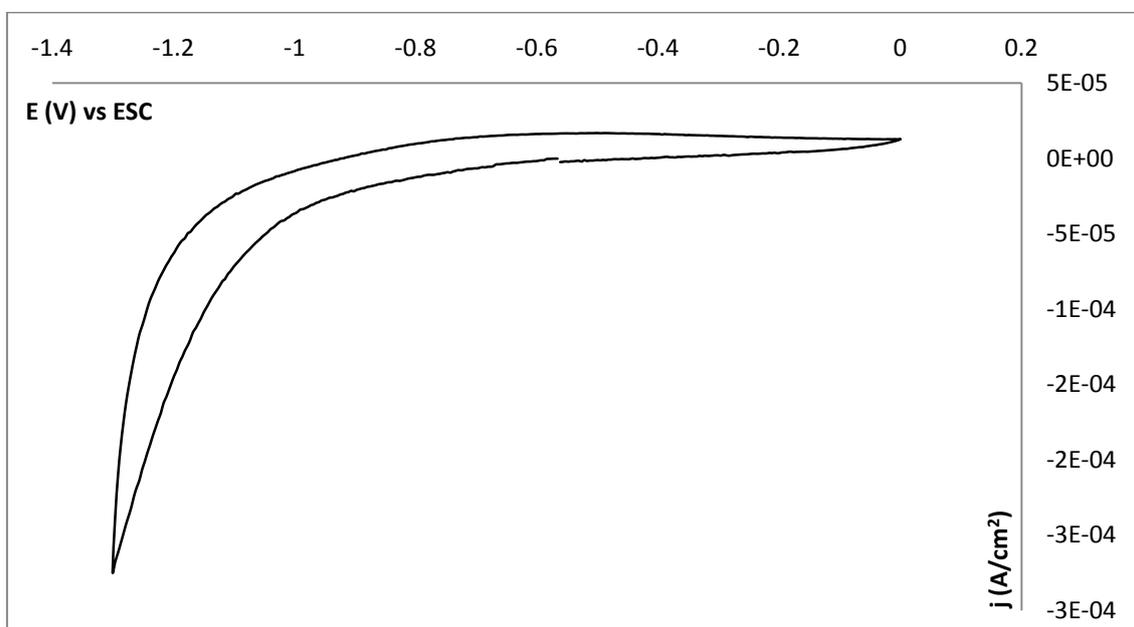


Figura 5.12. Voltamperograma cíclico para el blanco del medio de cloruros. KCl 0.1M, NH₃ 1M. Velocidad de barrido 20 mV/s, pH=10.2 sobre anatasa, luz blanca de laboratorio. Barrido catódico.

Como se pudo ver en la sección 5.1.2.1, las reacciones redox observadas en el medio de sulfatos sobre el rutilo no se observaron en el de cloruros. En el caso de la anatasa, como se muestra en la fogura 5.12, las reacciones tampoco se llevan a cabo.

5.1.2.2 Descripción general del estudio voltamperométrico de reducción del cobre sobre anatasa en medio de cloruros.

Los experimentos se realizaron a un pH=10.3 en una solución electrolítica compuesta por CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M, NH_3 1M, sobre el electrodo de titanio previamente anodizado con una capa de óxido de titanio anatasa.

En la figura 5.13 se muestran los voltamperogramas típicos obtenidos para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. En la zona catódica aparecen dos reacciones de reducción, la primera marcada como I_c es el paso de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. El segundo pico II_c es la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(0)$.

En la parte anódica del voltamperograma se observa un pequeño pico I_a , el cual está asociado a las dos reacciones de reducción de la parte catódica del voltamperograma. La magnitud de la densidad de corriente del pico I_a es mucho menor a cualquiera de las magnitudes correspondientes a los picos I_c y II_c . Este comportamiento se observa en sistemas irreversibles.

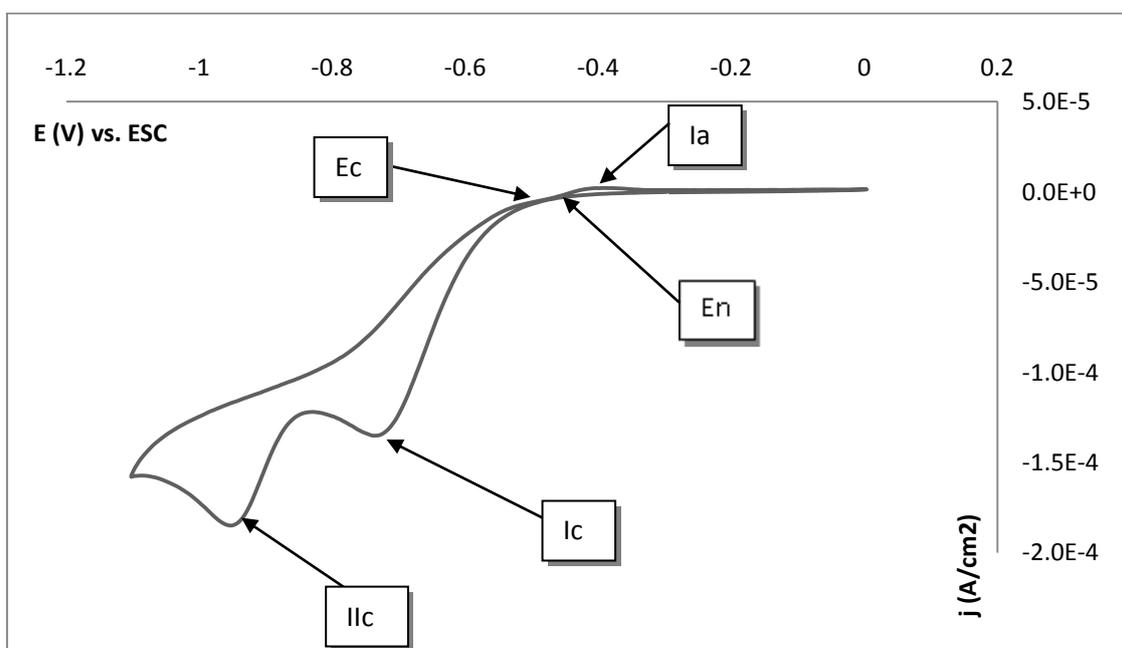


Figura 5.13. Voltamperograma cíclico típico sobre el electrodo TiO_2 anatasa. pH=10.3. Velocidad de barrido 20 mV/s, 5×10^{-2} M CuSO_4 , 0.1 M K_2SO_4 y 1 M NH_3 .

Existen dos reacciones de reducción asociadas a una sola reacción de oxidación del cobre sobre el óxido de titanio, por esta razón se decidió hacer el estudio de cada una de las reacciones por separado.

5.1.2.2.3 Proceso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los estudios de voltamperometría cíclica a velocidades de 5, 100 y 150 mV/s (figura 5.14). Puede observarse que la separación de los picos es muy grande, además la intensidad de corriente del pico anódico es muy pequeña en comparación con la catódica. Esto reafirma que el sistema se comporta como irreversible.

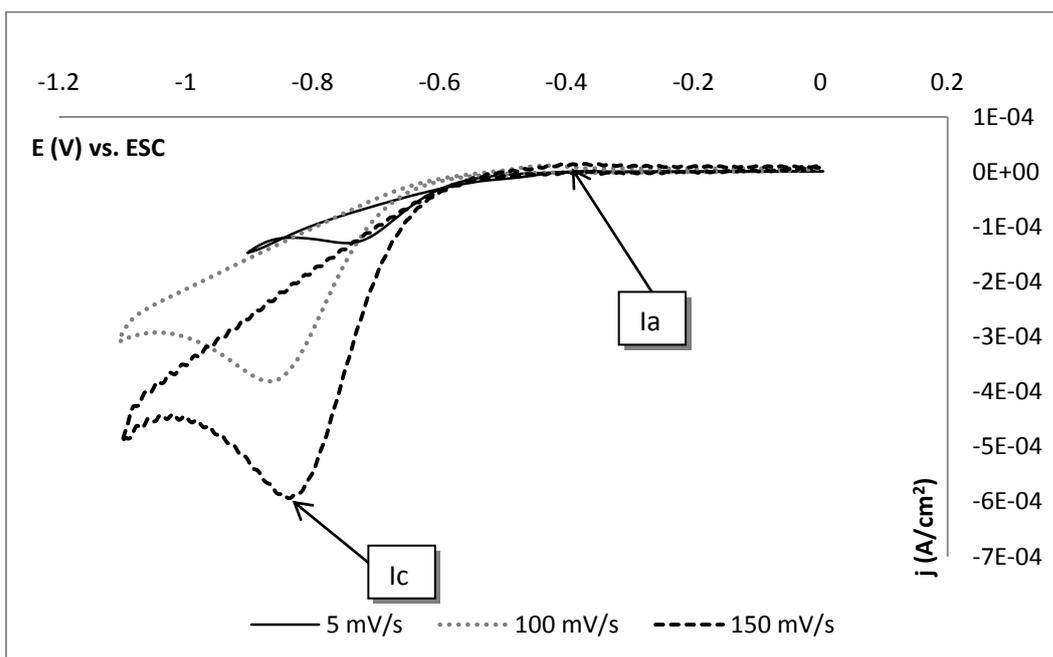


Figura 5.14. Voltamperograma típico para el estudio de la reacción de reducción de Cu(II) a Cu(I). CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M y NH_3 1M, pH=10. Velocidades de barrido 20, 100 y 150 mV/s. Barrido catódico.

5.1.2.2.4 Estudio del coeficiente de difusión.

Puede observarse en la figura 5.14 un proceso irreversible, ya que el pico catódico I_c y el anódico I_a están separados más de 56 mV [38]. Además la intensidad de corriente del proceso catódico es mucho mayor que la del proceso anódico, lo que indica una reacción irreversible.

Se utilizó la ecuación de Randles Sevcik para calcular el coeficiente de difusión de la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, considerando que por lo menos para el proceso catódico se puede aproximar dicha ecuación al comportamiento de la presente reacción, y se correlacionó a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100 y 150 mV/s).

En la tabla 5.3 se muestran los resultados del cálculo del coeficiente de difusión. El coeficiente de correlación tiene una muy buena aproximación a la recta, por lo que aplica el modelo de Randles Sevcik para el cálculo del coeficiente de difusión.

Ecuación j_p [A/cm ²] vs. $V^{1/2}$ [V/s].	Coeficiente de correlación	$\alpha_c n_\alpha$	D [cm ² /s]
$I_p = 8E-05v^{1/2} + 3E-05$	0.9812	0.0306	0.286×10^{-7}
Reportado[1]: $D = 0.6 \times 10^{-5}$ [cm ² /s]			

Tabla 5.3. Coeficiente de difusión de la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 5×10^{-2} M. pH=10 velocidad de barrido de 20 mV/s.

5.1.2.2.5 Estudio del potencial en función de la velocidad de barrido.

Con el fin de saber si hay reacciones acopladas a la del cobre o existe una adsorción de una especie electroactiva se hicieron experimentos para poder relacionar el pico de reducción a diferentes velocidades de barrido. Se puede apreciar en la figura 5.15 una relación que no es lineal con respecto al logaritmo de la velocidad. Sin embargo, tiene una tendencia

descendente, lo que indica una reacción posterior a la reducción del cobre, o bien, la adsorción de una especie electroactiva [45].

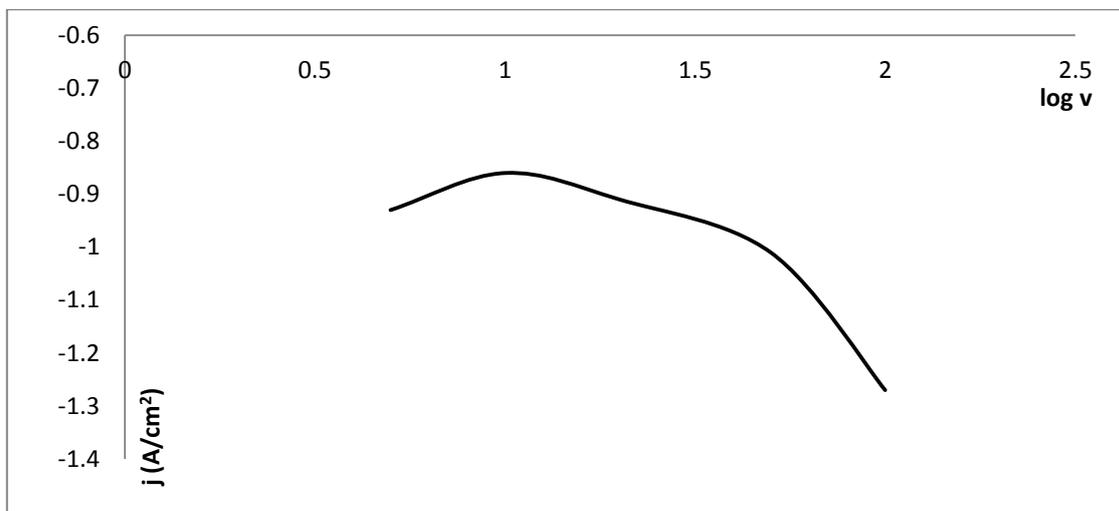


Figura 5.15. Gráfico de la relación entre el potencial pico catódico y el logaritmo de la velocidad en los experimentos de voltamperometría para la reducción de Cu(II) a Cu(I). El electrodo fue una placa de titanio anodizada en forma cristalina de anatasa. El pH=10, CuSO_4 5×10^{-2} , KCl 0.1M y NH_3 1M.

Para descartar una reacción acoplada o la adsorción de una especie electroactiva, se hizo un gráfico que relaciona i_{pa}/i_{pc} y el logaritmo de la velocidad, como se muestra en la figura 5.16.

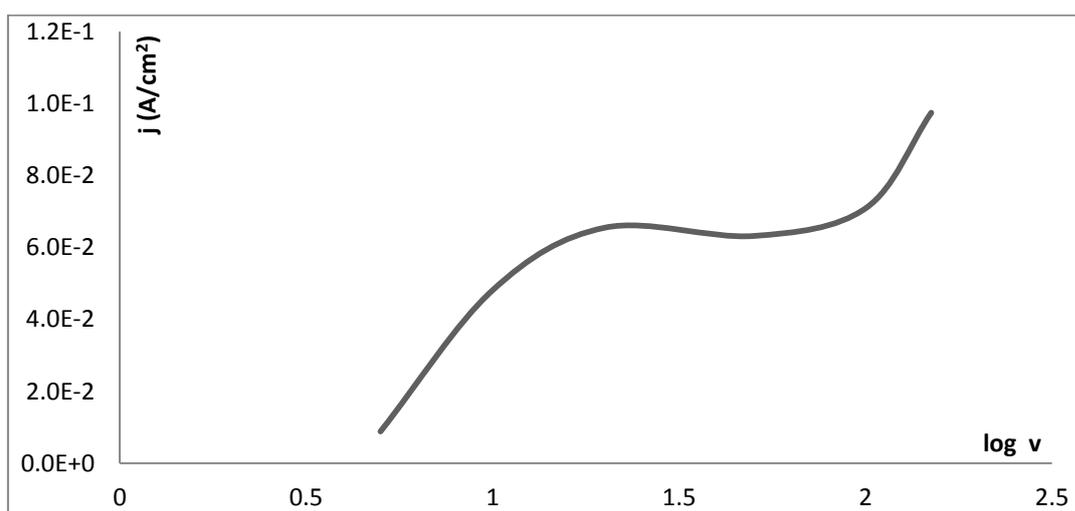


Figura 5.16. Gráfico que relaciona las corrientes pico (i_{pa}/i_{pc}) en función del logaritmo de la velocidad de barrido. Electrodo de titanio anodizado, rutilo. CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M, NH_3 1M. pH=10.

El criterio que habla de la posibilidad de encontrarse ante una reacción electroquímica acoplada es que el ratio de las corrientes pico anódica y catódica (i_{pa}/i_{pc}) sea mayor a la unidad y aumente conforme lo hace la velocidad de barrido, con un valor más cercano a 1 a velocidades menores [44]. De la gráfica 5.16 se observa que dicha relación es menor que 1, y aumenta al aumentar la velocidad de barrido.

Para seguir con este análisis se ocupó de nuevo la ecuación 5.4 que es la función voltamperométrica relacionada contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (figura 5.17).

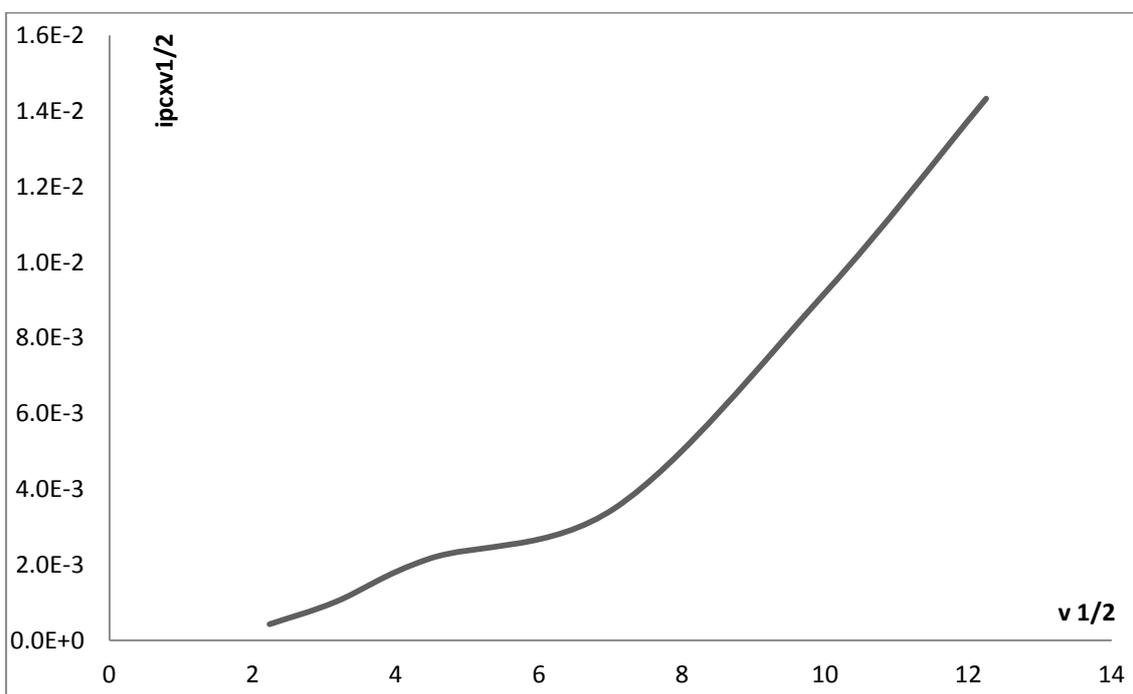


Figura 5.17. Gráfico de la función voltamperométrica en función de la velocidad de barrido con los datos del pico de reducción del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

La forma del gráfico 5.17 corresponde a un mecanismo de depositación en el cual no hay reacciones interferentes. Cuando la función voltamperométrica aumenta con respecto a la velocidad se puede hablar de la adsorción de una especie electroactiva [40]. Como en el caso del rutilo, al haber cloruros en disolución, estos se adsorben fuertemente en el electrodo e intervienen en la depositación del cobre.

5.1.2.2.6 Proceso de Electrodeposición de cobre (Cu(I) a Cu(0)).

En la figura 5.14 se presentaron los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido. En ellos pueden observarse dos procesos catódicos I_c y II_c los cuales corresponden a las reacciones (4.1) y (4.2) respectivamente. Además hay sobrecruces que indican procesos de nucleación y crecimiento, por lo que a continuación se discutirá la influencia del potencial de inversión en los procesos de reacción del cobre.

5.1.2.2.7 Influencia del potencial de inversión, E_λ.

El estudio cinético de la depositación del cobre sobre el electrodo de titanio anodizado (anatasa) se hizo con los voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 20 mV/s y un pH=10.3, como se muestran en la figura 5.18. El principal propósito de este estudio fue encontrar evidencias del proceso de depósito de cobre. Variando el potencial de inversión catódica se esperan encontrar las señales características de potencial de cruce y nucleación.

La reducción del cobre de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(0)$, que corresponde a la zona del pico II_c de la figura 5.18, es en donde se centrará el estudio del depósito. Hay que considerar que la superficie del electrodo es de diferente naturaleza que la especie de cobre, por lo que la depositación del cobre tiene características especiales. El depósito de la primera capa de un material, en este caso el cobre, sobre otro de distinta naturaleza (TiO_2) anatasa requiere de una gran energía. Sin embargo, la subsecuente depositación requiere una mucha menor. Lo anterior proporciona voltamperogramas donde existen sobrecruces, a los cuales se les denomina potencial de cruce (E_c) y potencial de nucleación (E_n). Dichos sobrecruces aparecen por la aplicación de un potencial suficientemente negativo como para que lleguen a observarse los procesos de reducción que generan los picos I_c y II_c.

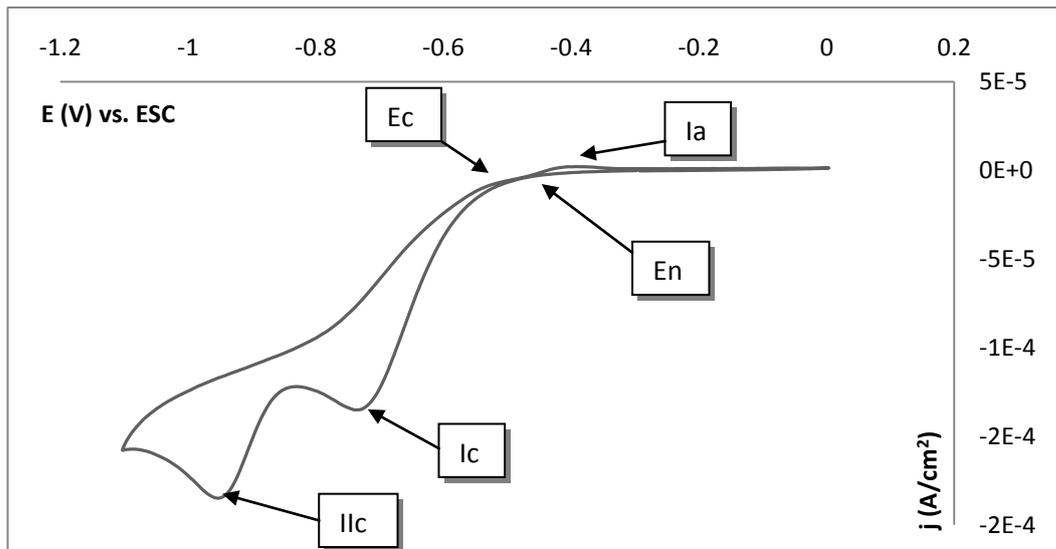


Figura 5.18. Voltamperogramas cíclicos para el sistema de CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M y NH_3 1M a $\text{pH} = 10$, sobre óxido de titanio anatasa a diferentes potenciales de inversión y velocidad de barrido de 20 mV/s. Aparecen de forma evidente los potenciales de cruce.

El potencial de cruce E_c no varió dramáticamente con respecto al potencial de inversión. Tal como se muestra en la tabla 5.4. Se ha propuesto que en sistemas donde el control cinético se da por la transferencia de carga entre la superficie del electrodo y el ión metálico, el potencial de cruce es independiente del potencial de inversión [2]. Por otro lado, si el potencial de cruce se mantiene constante con respecto al potencial de inversión, puede relacionarse con el potencial termodinámico de la reacción. Como ya se analizó, el potencial termodinámico de la ecuación 4.2 es de -0.3219 V vs. ENH, calculado en la ecuación 5.5.

El valor obtenido en los experimentos no es muy cercano al calculado tal y como se muestra en la tabla 5.4. Esto es debido a que el potencial reportado se estableció para la cristalización de cobre sobre grafito, y en el caso de la presente investigación, el sustrato es de óxido de titanio [36]. La naturaleza del sustrato establece una energía diferente para el depósito de cobre, pero de cualquier forma, se pudo identificar el fenómeno de depósito.

Velocidad de barrido (mV/s).	Intervalo del potencial de inversión (V vs ESC).	Potencial de cruce (V vs ENH).
20	(-1.2, -0.8)	-0.539

Tabla 5.4. Efecto del potencial de inversión sobre los potenciales de cruce a diferentes velocidades de barrido para el sistema de cobre amoniacal sobre la superficie de óxido de titanio anatasa.

5.1.2.2.8 Eficiencia de la reducción de Cu(I) a Cu(0).

La figura 5.19 muestra la relación de cargas para los procesos anódico (Q_a) y catódico (Q_c) contra el potencial de inversión E_λ a las condiciones ya mencionadas en el apartado 5.1.2. Las cargas pueden ser obtenidas por la integración de las áreas generadas por los picos de las reacciones redox que se llevaron a cabo en la voltamperometría (I_c , I_{lc} y I_a). El estudio de la eficiencia de reducción del Cu(I) a Cu(0) permite conocer la estabilidad de los depósitos de cobre sobre el semiconductor. Pueden observarse eficiencias de la reducción menores al 5% (figura 5.19) a consecuencia de reacciones secundarias, y posiblemente de especies electroactivas adsorbidas sobre el electrodo, tales como los iones cloruro. Además de las reacciones paralelas y la adsorción de iones, las bajas recuperaciones en las cargas se debe a la reacción de desproporción del cobre [39] (ecuación 5.6).

Como ya se analizó, la reacción de desproporción (ecuación 5.6) tiene una gran influencia en la baja recuperación de carga. Sin embargo, la propia reacción del sustrato contribuye a que la relación de cargas sea mucho menor. La superficie anodizada de titanio genera especies $TiOOH$ y desestabiliza al depósito de cobre.

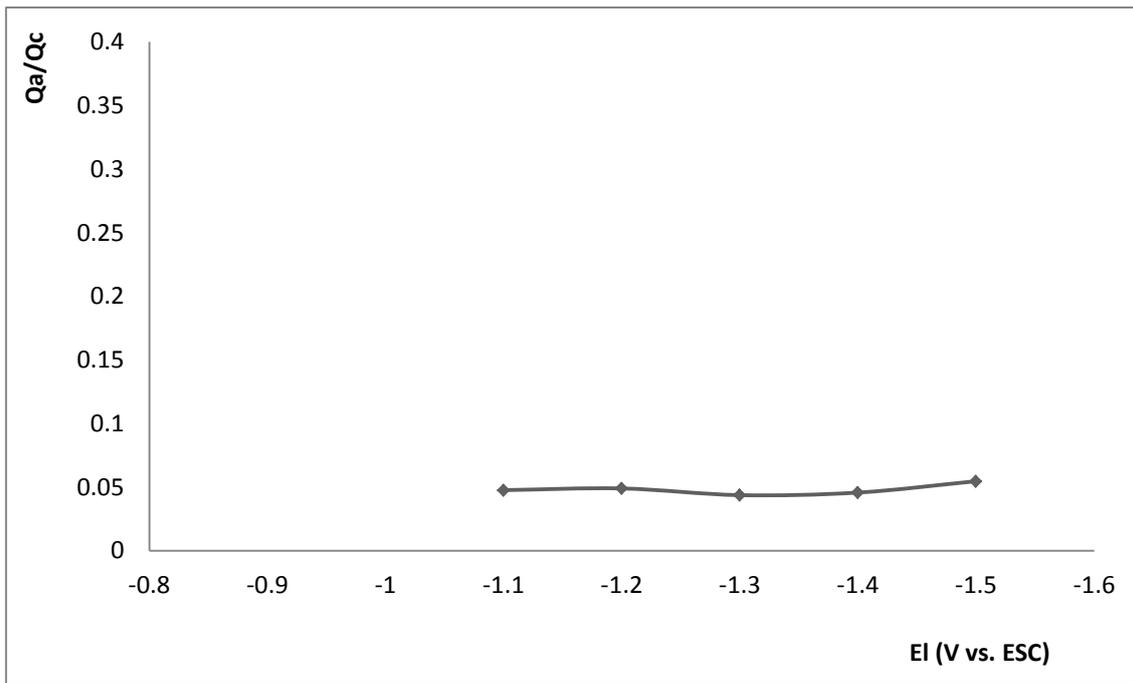


Figura 5.19. Relación entre cargas asociadas a los picos de oxidación (Q_a) y reducción (Q_c) de las reacciones sobre TiO_2 anatasa a diferentes valores de potencial de inversión (E_λ). A velocidad de barrido de 20mV/s.

5.2 Cronoamperometría.

Con el propósito de caracterizar a las primeras etapas del desarrollo de una nueva capa sobre un electrodo se midieron los parámetros asociados a la nucleación y crecimiento del metal. A continuación se presentan los resultados obtenidos de los estudios hechos con cronoamperometría. Tienen la finalidad de estudiar el mecanismo de nucleación y crecimiento del cobre sobre el óxido de titanio.

Los estudios de cronoamperometría se hicieron con el mismo sistema electroquímico con el que se hizo la voltamperometría (apartado 5.1.2). Se escogió el pulso de potencial con los datos obtenidos de los voltamperogramas a las condiciones en donde se observó la reducción del cobre sobre los dos tipos de superficies. Como ya se analizó, el pH adecuado para la anatasa fue de 10.3, mientras que para el rutilo fue de 10, el pH fue regulado con hidróxido de potasio y ácido clorhídrico. Se uso un purgado inicial de oxígeno con un flujo de nitrógeno que se detuvo durante el experimento. El intervalo de potenciales que se aplicó para esta prueba fue de -1.2 a -0.7 V vs. ESC, que corresponde al segundo pico de reducción (IIc), para los dos tipos de electrodo (ver figuras 5.9 y 5.18) que corresponde al segundo pico de reducción (IIc), la duración del pulso (t_i) fue de 10 segundos y después se aplicó el pulso de 0.0 V vs. ESC durante el mismo tiempo de duración.

En los cronoamperogramas de la figura 5.21 se presentan los transitorios de corriente experimentales para la zona de reducción del cobre (I) a cobre metálico sobre el sustrato de óxido de titanio rutilo (5.21-a) y anatasa (5.21-b). Ocurre un cambio súbito de corriente en los primeros segundos del experimento hasta alcanzar un máximo y después decrece en muy poco tiempo que corresponde a la carga de la doble capa, después disminuye de manera paulatina hasta que se mantiene constante.

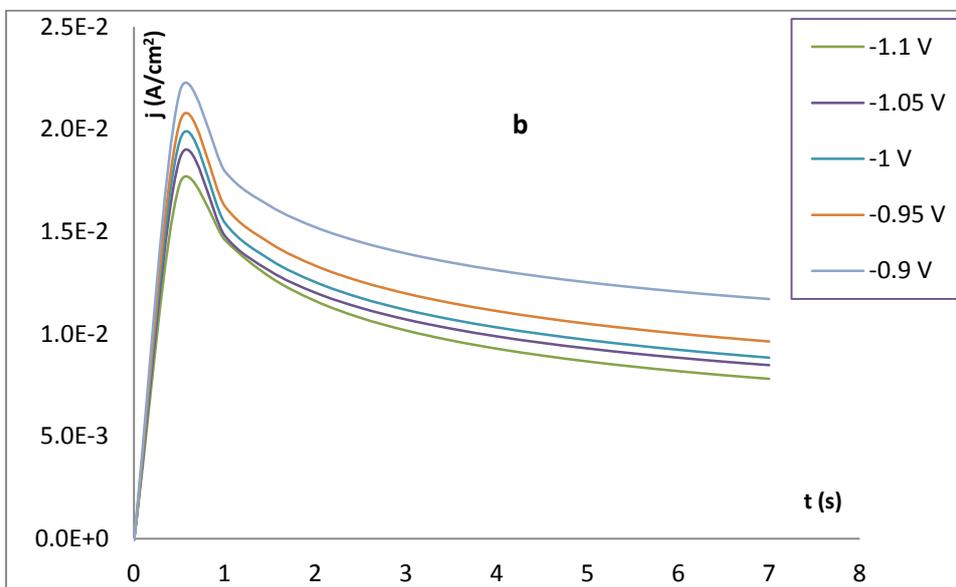
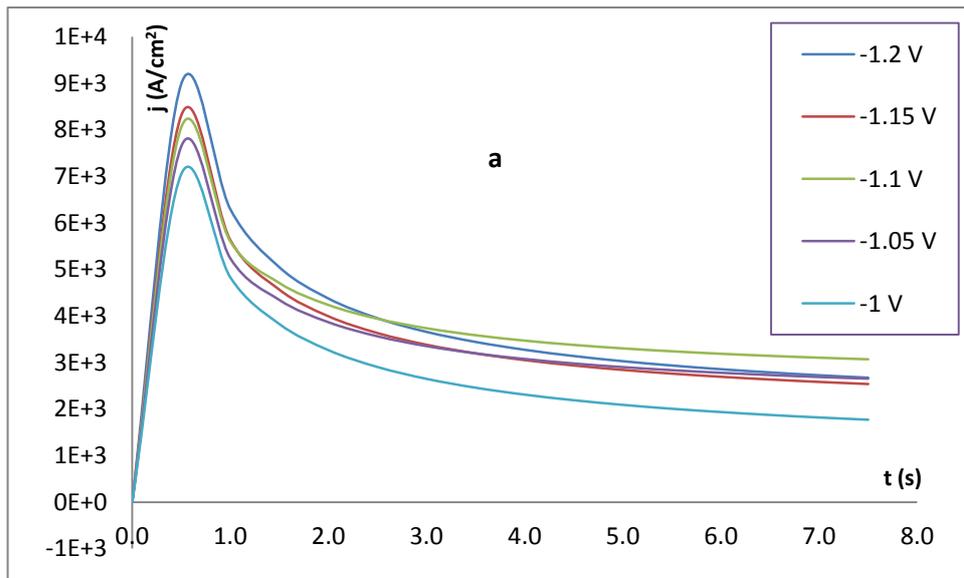


Figura 5.21. Transitorios de corriente experimentales para diferentes pulsos de potencial para la depositación de cobre sobre óxido de titanio, a) rutilo pH = 10 y b) anatasa pH = 10.3. Disolución de CuSO_4 5×10^{-2} M, KCl 0.1 M y NH_3 1M.

Se propuso como primera aproximación el modelo en tres dimensiones de Scharifker y Monstany [41]. Este modelo permite clasificar de manera sencilla al tipo de depositación a través de un análisis de gráficos adimensionales los cuales se presentan en la figura 5.22. Se compararon los transitorios de corriente (normalizados por los máximos de corriente y el

tiempo de estos) con los casos límite de este modelo que son la deposición instantánea y progresiva.

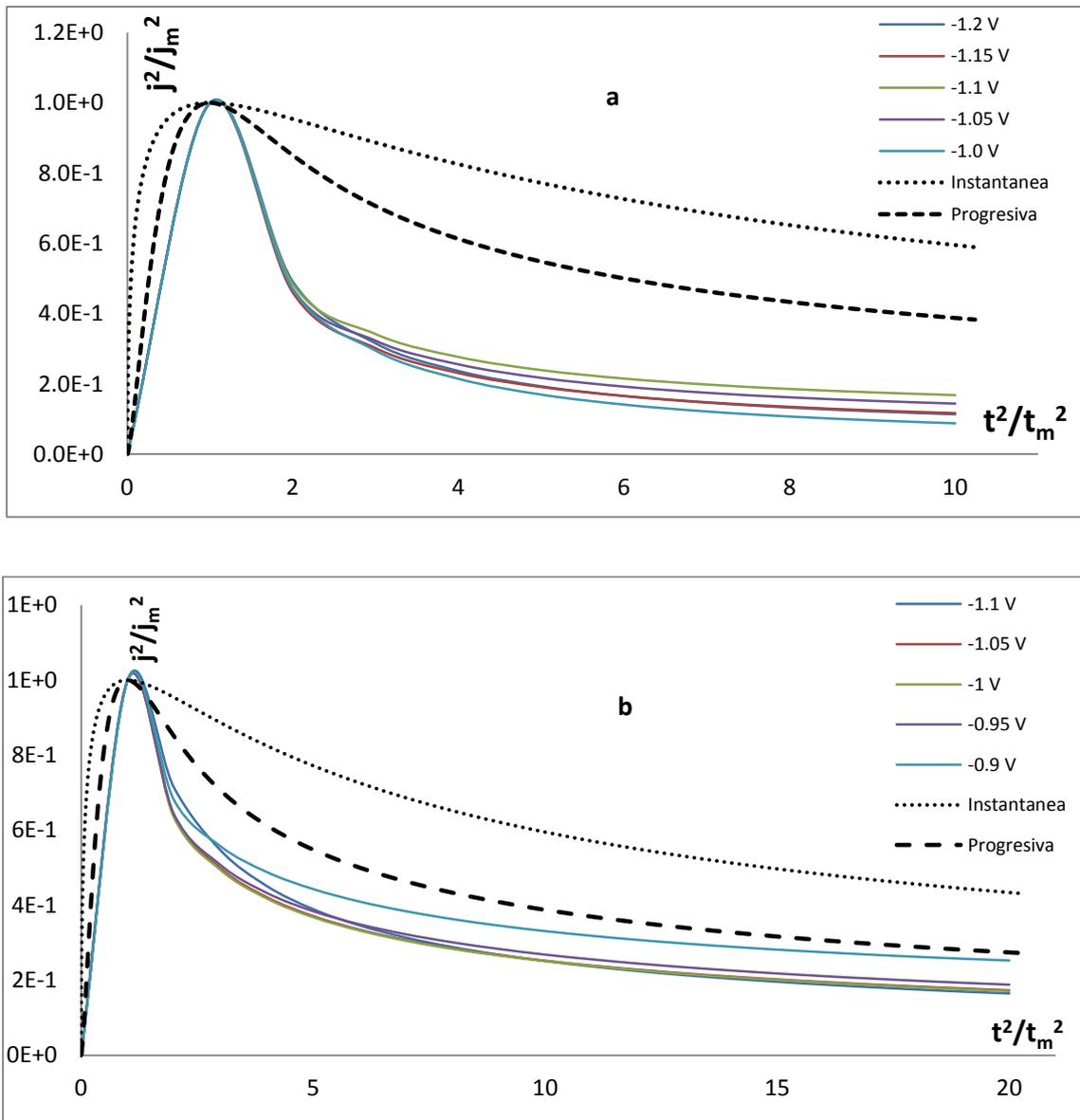


Figura 5.22. Gráficos adimensionales para los transitorios de corriente teóricos en los casos límite de nucleación instantánea y progresiva y su comparación con los experimentales obtenidos para el electrodo de óxido de titanio rutilo (2a) y anatasa (2b),

La comparación entre los transitorios de corriente de los dos electrodos con las formas teóricas de los casos límite del tipo de nucleación hace evidente que el modelo aplicado falla

para los resultados obtenidos a valores de $t/t_m > 1$. Los motivos por los cuales los transitorios de corriente no se aproximan a los teóricos es que puede haber especies adsorbidas que compiten por los sitios activos que están en la superficie del electrodo o reacciones paralelas a la de depositación del metal [31].

En la figura 5.22a se observa que los transitorios de corriente normalizados no se adaptan al modelo de nucleación y crecimiento en 3D propuesto por Scharifker y Monstany. Esto probablemente debido a la tendencia de los cloruros a ser adsorbidos en los sitios activos, que genera a su vez una competencia entre la adsorción de dichos iones y los iones de Cu (I). Además, los cloruros tienen la capacidad de adsorberse en la primera capa de cobre que pudo depositarse sobre el óxido de titanio [37].

Por otro lado se puede observar (figura 5.22) que al valor aproximado de tres en el eje $(t_{max}/t)^2$ un aumento en la corriente lo que indica una reacción paralela a la reducción del cobre. Dicha reacción es causada por la reducción del propio electrodo donde el Ti(IV) se reduce a Ti(III) y da especies TiOOH. Esta reacción se manifestó en los voltamperogramas cíclicos en ambiente de sulfatos, donde la magnitud de la corriente fue mayor que la de las reacciones del cobre. La reducción del titanio también afecta a la depositación del cobre y tiene como consecuencia que el modelo de Scharifker para la nucleación y crecimiento en 3D no sea aplicable.

En la figura 5.22 b, se presentan los gráficos adimensionales para el análisis de los transitorios de corriente normalizados para el electrodo de óxido de titanio anatasa. Puede observarse de nuevo que el modelo aplicado no es adecuado, posiblemente causa de la misma adsorción de los cloruros ya descrita. Estos iones como ya se mencionó se adsorben fuertemente sobre las superficies y dejan inaccesibles los sitios activos donde el cobre podría ser adsorbido y posteriormente depositado.

En el caso de la anatasa no se observa la reacción de reducción del titanio que existió para el caso del rutilo, esto trae como consecuencia que los transitorios de corriente se acerquen más a los gráficos teóricos de nucleación instantánea y progresiva, sin embargo, aunque hay una mejor aproximación, los resultados no se acercan completamente al modelo.

Tanto para el rutilo como para la anatasa los transitorios de corriente normalizados no se adaptan al modelo aplicado ya que existen las reacciones de la reducción del óxido de titanio a especies de Ti (III) y la adsorción de iones cloruro sobre la superficie.

Heerman y Tarallo [42], propusieron que el modelo de Scharifker y Monstany no puede ser usado para describir transitorios de corriente experimentales obtenidos a altos valores de N_0 y bajos de A (ver anexo 1). De aquí que la expresión final de la densidad de corriente propuesta por estos autores debe ser modificada para poder adecuar dichos transitorios al modelo y a partir de esto calcular de manera correcta los valores de los parámetros cinéticos [42].

Cuando existen reacciones paralelas a la de interés, la densidad de la corriente debe expresarse como una función compuesta por todos los procesos electroquímicos que ocurren en el momento de la depositación (ver anexo 1). Estudios hechos por Lipkowski et al. [43] muestran que la depositación de cobre en un sustrato metálico como el oro genera la codepositación de cloruros y da como resultado que se forme una bicapa en forma de sándwich donde el cobre queda entre el sustrato de oro y los iones cloruro codepositados. En este mismo orden de ideas, podemos suponer que en el sistema del presente estudio también se podría estar observando este proceso. Se propone entonces que la adsorción de los iones cloruro no solamente se lleva a cabo sobre el sustrato de TiO_2 , sino que además, la primera capa de cobre depositada sobre el electrodo también promueve la posterior adsorción de más iones cloruro.

Por otro lado los iones cloruro que se adsorben en la superficie tienen la capacidad de catalizar la reacción $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, además de formar un complejo CuCl , que es una especie sólida y se deposita sobre el sustrato [31].

Esto llevaría a pensar que el crecimiento del metal no sería en tres dimensiones, sino en capas de sándwich muy complejas del tipo: TiO_2 -cloruros-cobre- CuCl -cloruros-cobre- CuCl .

Estudios hechos por Stickney et al. [32], demuestran que la cobertura de plomo sobre un electrodo de platino, disminuye en presencia de iones cloruro y también de iones bromuro, incluso en concentraciones pequeñas de dichos iones. Esto demuestra que el cloruro afecta directamente al mecanismo de Electrodeposición del cobre, debido a una capa de CuCl que ya se mencionó.

5.3 Microscopía electrónica de barrido.

Con el propósito de analizar las características morfológicas de los depósitos de cobre sobre el óxido de titanio en sus dos estructuras cristalinas (rutilo y anatasa) se utilizó microscopía electrónica de barrido. Además se hizo el mismo estudio sobre los mismos electrodos sin depósitos.

En el caso de los electrodos sin depósito (figura 5.23) pueden observarse superficies formadas por el óxido de titanio en sus dos formas cristalinas (a) rutilo y b) anatasa), Los dos electrodos presentan una morfología muy parecida ya que las superficies son lisas, esto es a causa del pulido hecho al titanio antes de su anodización. Las manchas oscuras que pueden verse en la microscopía corresponden a iones de fosforo, que quedaron adsorbidos sobre el electrodo después de la anodización del titanio (ver sección 5.3).

Por otro lado en las figuras 5.24 a y 5.24 b se presentan las imágenes correspondientes a los mismos electrodos después de haber aplicado el pulso potencioestático de -1.2 V vs. SCE para el caso del rutilo y de -0.9 V vs. SCE para el caso de la anatasa de acuerdo a las figuras 5.4 y 5.13 respectivamente que muestran la voltemperometría hecha sobre dichos electrodos. Los gráficos de voltemperometría muestran el pico de reducción de Cu(I) a Cu(0) a los potenciales mencionados. Puede observarse que en el caso del rutilo (figura 5.24 a) el cobre se deposita en forma de protuberancias (clusters) prácticamente esféricas. Estas protuberancias están colocadas de tal manera que forman ramificaciones. Estas ramificaciones pueden deberse a una adsorción preferente de los iones cloruro sobre el electrodo, esto hace que el cobre sólo tenga algunos sitios activos donde depositarse. Por otro lado, el cobre es depositado sólo sobre el óxido de titanio, por lo que la reacción de reducción del rutilo es un interferente grande en la cristalización del cobre. Como puede verse en la figura 5.25, hay zonas donde el óxido de titanio se redujo dejando al descubierto grandes islas de titanio metálico.

Por otro lado, en la figura 5.24 b, puede observarse que el depósito de cobre sobre anatasa, aunque es más disperso, también es más homogéneo. Esto indica que la adsorción de cloruros sobre el electrodo no es preferencial, entonces, el cobre y los cloruros compiten por todos los sitios activos. La reacción de reducción del óxido de titanio no se lleva a cabo en el caso de la anatasa, por lo que no se observan islas de titanio metálico. Posiblemente la ausencia de esta reacción permita que el depósito, como ya se mencionó, sea más homogéneo.

Los primeros pasos de la depositación de cobre sobre óxido de titanio traen como consecuencia en el caso del rutilo la destrucción de la capa de óxido. Esto impide que el depósito no sea homogéneo y por lo mismo se forman ramificaciones. También, el depósito de cobre en la anatasa probablemente tiene una mayor estabilidad energética y es más homogéneo. Esto traería como consecuencia que en algún momento dado en que se probara alguno de estos electrodos modificados como catalizador, el más adecuado sería el electrodo de óxido de titanio anatasa cubierto con los depósitos de cobre.

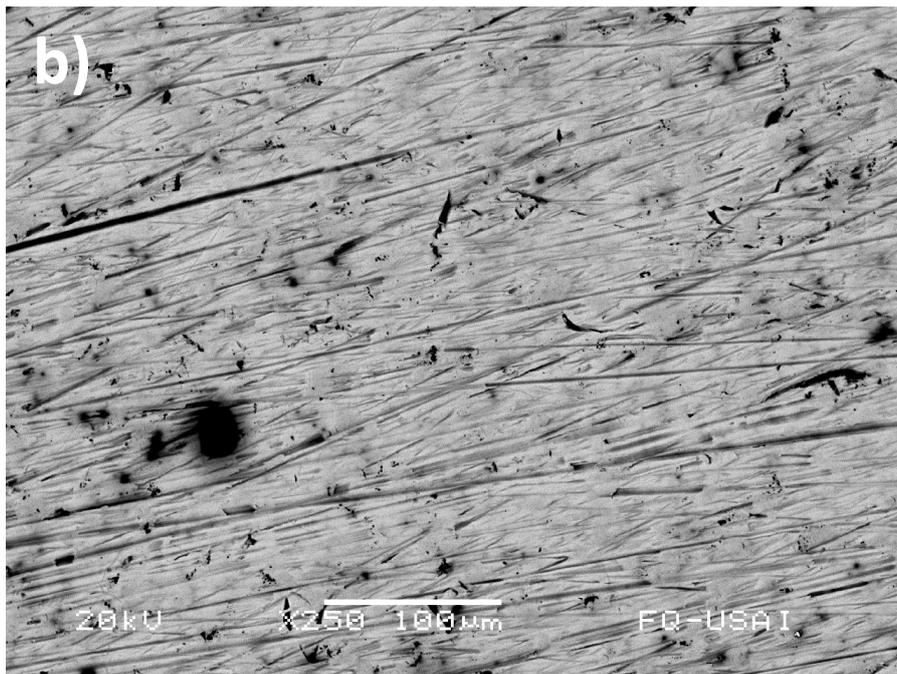
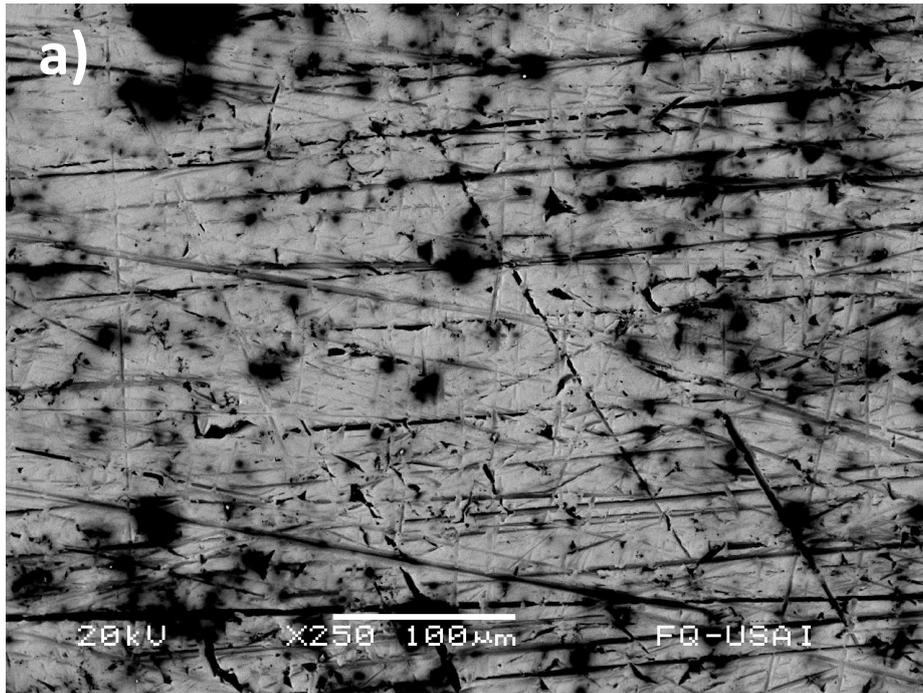


Figura 5.23. Imágenes SEM, resolución del sistema de 60 eV, a una ampliación X250. A) electrodo de óxido de titanio rutilo, b) electrodo de óxido de titanio anatasa. Las manchas oscuras son iones de fósforo en diferentes estados de oxidación, producto del electrolito usado para la anodización del titanio (sección 5.3)

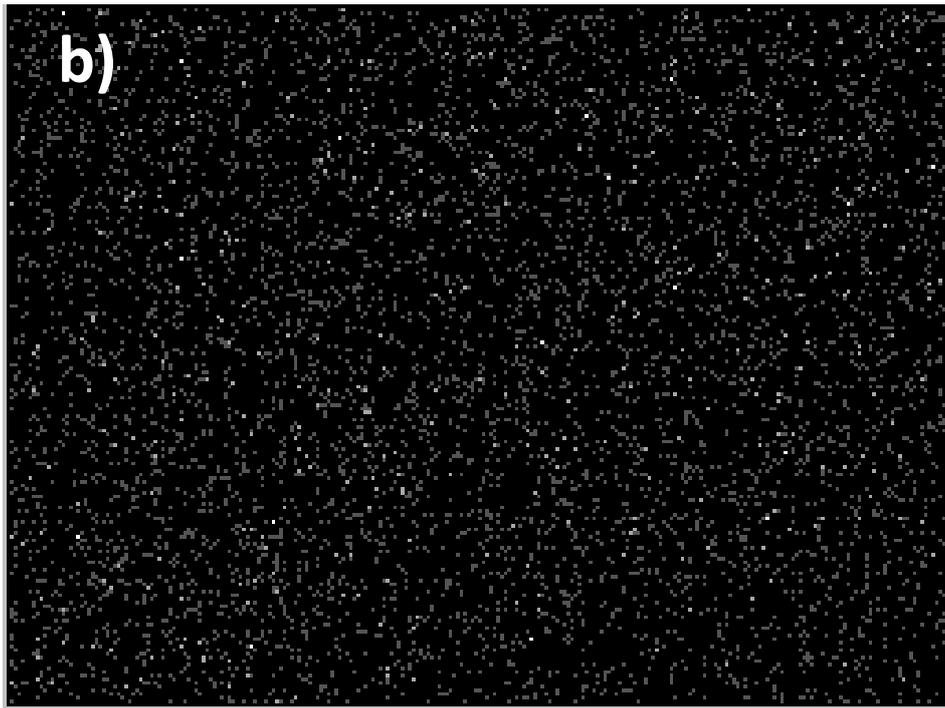
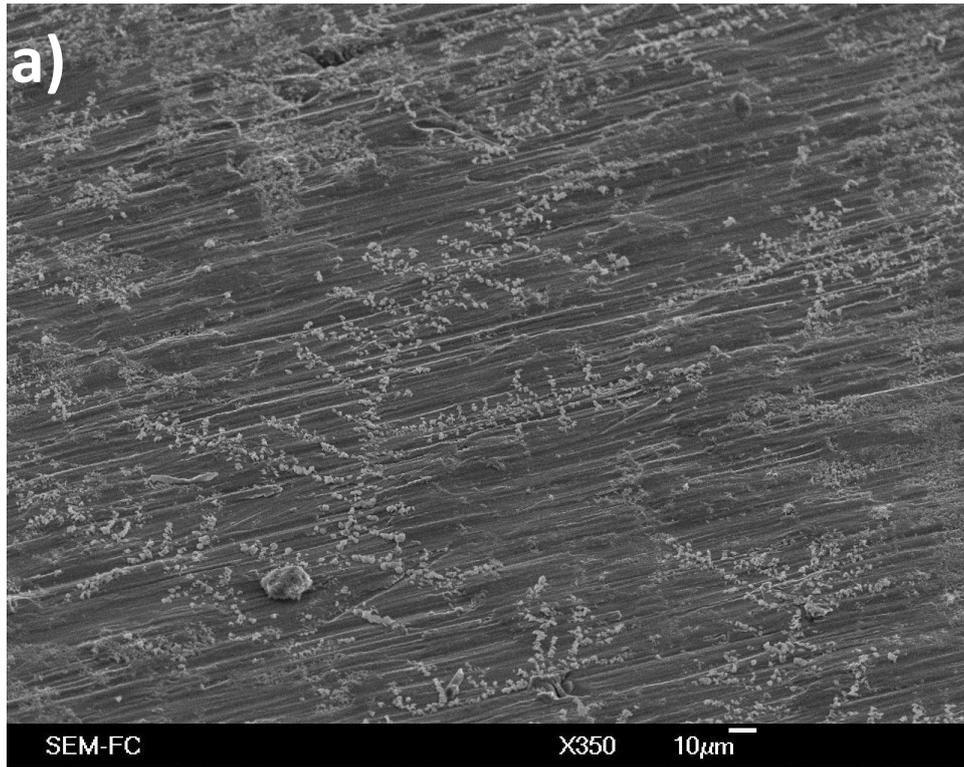


Figura 5.24. Imágenes SEM para el depósito de cobre sobre TiO_2 , resolución del sistema de 60 eV, a una ampliación x350. A) electrodo de óxido de titanio rutilo, b) electrodo de óxido de titanio anatasa.

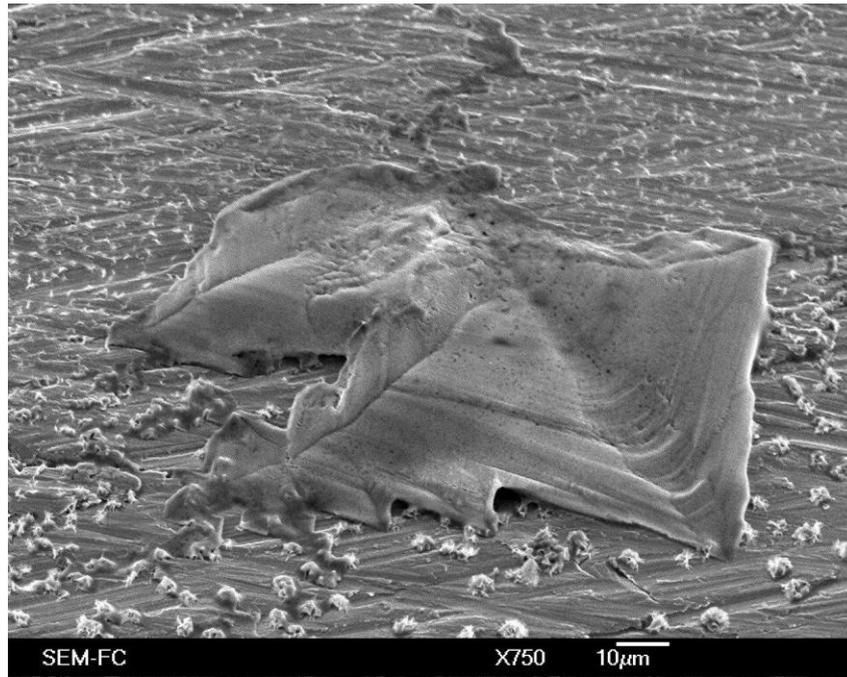


Figura 5.25. Depósito de cobre sobre TiO_2 rutilo. Se observa claramente una isla de titanio metálico formada por la reducción del TiO_2 rutilo durante el pulso potencioestático en la depositación del cobre sobre el electrodo. El cobre está disperso en los alrededores en forma de protuberancias (clusters) más o menos esféricas.

6. Conclusiones.

El estudio del proceso de depositación de cobre sobre óxido de titanio presenta una serie de problemas que fueron tratados a lo largo de este trabajo y que son determinantes ya que dan ciertas propiedades al depósito.

La depositación sobre semiconductores ha sido un tema recurrido en los años más recientes [45]. Y es que el tipo de superficies semiconductoras juega un papel crucial en la depositación de metales. La fuerza de adhesión entre el sustrato semiconductor y el metal hace que la cinética de nucleación y crecimiento sea muy diferente a la de los electrodos conductores. A pesar de ser un tema recurrente en años recientes, no hay suficientes estudios de la cinética de nucleación y crecimiento en el óxido de titanio, debido a la gran complejidad que presentan las propiedades semiconductoras y las características de electrocristalización a ser representadas todas por un mismo modelo. La mayor parte de estos modelos se queda en la parte de las propiedades semiconductoras.

Tal y como se señaló en este trabajo y en la literatura consultada, las condiciones a las que se efectúan los experimentos (pH, electrolito soporte, temperatura, etc.) determinan muchas de las características de los electrodepositos.

El estudio de la electrodepositación de cobre realizado en este trabajo se realizó bajo diferentes condiciones experimentales. Por una parte se usaron dos electrolitos soporte (SO_4^{2-} y Cl^-), debido a que con el primero la depositación de cobre sobre el óxido de titanio no se lleva a cabo. Se utilizaron técnicas electroquímicas tales como la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría para evaluar el efecto del sustrato sobre la reducción de cobre. Además se hizo un análisis morfológico de los depósitos con ayuda de la microscopía electrónica de barrido. Con los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- La superficie del óxido de titanio se ve seriamente afectada por el electrolito soporte. En este caso un ambiente de sulfatos ocasiona una reacción redox sobre el propio óxido y da como resultado especies TiOOH las cuales se vuelven parte de la disolución e impiden la depositación de cobre.
- Por otro lado el uso de un medio de cloruros impidió que la reacción de reducción del óxido de titanio se llevara a cabo y permitió que se observaran fácilmente las reacciones de reducción del cobre. Sin embargo, a pesar de que el medio de cloruros impide que el rutilo tenga reacciones redox, estos cloruros se adsorben fuertemente sobre el sustrato y disminuyen la eficiencia del depósito.
- La reducción del cobre amoniacal sobre la superficie de titanio se lleva a cabo en dos pasos. En el primer paso el $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se reduce y libera dos moléculas de amoníaco dando como resultado la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. En el segundo paso la especie recién formada ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$) se reduce una vez más y al liberar las últimas dos moléculas de amoníaco se forma la especie $\text{Cu}(0)$. A partir de los voltamperogramas cíclicos se puede determinar que este es un sistema irreversible, donde solo se observan reducciones, y una mínima, si no es que nula, oxidación de las especies de cobre. También se puede decir que hay un control difusional de la llegada de la especie $\text{Cu}(\text{II})$ amoniacal a la interfase, por lo que se obtuvieron los coeficientes de difusión correspondientes.
- Tanto en el caso del rutilo como en la anatasa se encontró que el proceso de reducción de cobre se ve afectado por la adsorción de cloruros sobre la superficie del electrodo. Esto quiere decir que la reacción redox del óxido de titanio aunque tiene efecto sobre el depósito de cobre no afecta de igual manera en comparación con la adsorción de iones cloruro. Esta adsorción disminuye la eficiencia de la depositación de cobre de manera dramática.

- A partir del estudio de los potenciales de inversión, se pudo asociar un potencial termodinámico al proceso de Cu(I) a Cu(0). Para el caso del rutilo, el valor de dicho potencial es: -0.488 V. Para anatasa, el potencial es de: -0.539 V. El valor del potencial termodinámico varió a causa de las reacciones del óxido de titanio y la adsorción de cloruros sobre la superficie como ya se discutió.
- Se hizo el estudio del coeficiente de difusión de la especie Cu(II) y se encontraron los valores de $0.399 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $0.286 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el rutilo y la anatasa respectivamente. El coeficiente reportado no coincide con los encontrados en este trabajo, probablemente por haber sido afectados por la reacción paralela del electrodo y la presencia de cloruros en el medio.
- Tanto en el caso del rutilo como en la anatasa, la relación de picos (i_{pa}/i_{pc}) vs. $\log V$ decreció con el aumento de $\log V$, esto indicó la presencia de una reacción química acoplada o de una especie electroactiva. La posibilidad de que la influencia de una reacción redox acoplada fuera determinante en la depositación de metal fue eliminada al hacer la variación de la función voltamperométrica contra $V^{1/2}$. La función voltamperométrica fue ascendente lo que indica que la adsorción de los cloruros afecta la depositación de cobre.
- Con la relación de cargas catódica y anódica de los picos de reducción y oxidación se cuantificó la eficiencia del depósito sobre el óxido de titanio para las dos formas cristalinas (rutilo y anatasa). En el caso del rutilo la eficiencia fue del 3%, mientras que para la anatasa fue del 5%. Esencialmente tres factores afectaron la eficiencia del depósito, por un lado la reacción del electrodo ya mencionada y la adsorción de cloruros sobre la superficie de óxido de titanio y por otro lado la reacción de desproporción de los iones de cobre (ecuación 5.6).

- Por otro lado el modelo aplicado en el estudio cronoamperométrico no permitió proponer un mecanismo de depositación en 3D. Los transitorios de corriente normalizados no describieron de forma adecuada a los experimentales. La adsorción de los iones cloruro, y posiblemente la reacción redox del óxido de titanio, tendrían que incluirse en una ecuación general para describir al sistema de manera más completa. Esta es una propuesta de estudio para probar más adelante.
- Los depósitos de cobre sobre el óxido de titanio tienen la morfología diferente para cada una de las estructuras cristalinas (rutilo y anatasa). Por una parte en el rutilo, el cobre toma estructuras en forma de ramificaciones. Posiblemente esta formación es causada por la reacción de reducción del sustrato, así como la fuerte adsorción de los iones cloruro. Por otra parte, la anatasa presenta depósitos más dispersos pero más homogéneos. Además no se observan efectos de reacciones sobre el óxido de titanio, sin embargo la dispersión de los depósitos también muestra el efecto de la adsorción de cloruros en la superficie. De estos dos electrodos modificados por los depósitos de un metal (cobre), en este caso la anatasa sería la mejor opción para utilizarse como catalizador.

7. Referencias.

1. J. A. Turner. *Journal of chemical education*. **60**. Pp. 327. (1983).
2. D. Grujicic, B. Pesic. *Electrochimica Acta*. **50**. Pp. 4426. (2005).
3. R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov. *Electrochimica Acta*. **45**. Pp. 3255. (2000).
4. B. Rashkova, B. Guel, R. T. PoÈ tzsckke, G. Staikov and W. J. Lorenz. *Electrochimica Acta*. **43**. Pp. 3021. (1998).
5. P. Garrido, E. Gomez, E. Vallés. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **441**. Pp. 147. (1998).
6. C. Ehlers, U. Konig, G. Staikov, J. W. Schultze. *Electrochimica Acta*. **47**. Pp. 379. (2001).
7. J Robbins. *Iones en solución: introducción a la electroquímica*. Pp. 120-122. Editorial el manual moderno. (1978).
8. P. Marcus and V. Maurice. *Interfacial electrochemistry*. Pp. 541-557. Editorial Andrezej Wieckowski.
9. J. O'm. Bockris, A. K. Reddy. *Electroquímica moderna. Volumen 2*. Pp. 1333-1360. Editorial reverté. (1979).
10. V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky. *Journal of physics and chemistry of solids*. **62**. Pp. 887. (2001).
11. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza. *Journal of solid state chemistry*. **169**. Pp. 176. (2002).
12. B. R, Sankapal, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui. *Applied surface science*. **239**. Pp. 165. (2004).
13. D. Mardare, G. I. Rusu. *Material science and engineering*. **515**. Pp. 68. (2000).
14. J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki. *Journal of Electroanalytical chemistry*. **621**. Pp. 254. (2008).

15. X. Yu, Y. Li, W. Wlodarski, S. Kandasamyc, K. Kalantar-zadeh. *Sensors and actuators B chemical*. **130**. Pp. 25. (2008).
16. M. de Souza Sikora, A. Viana Rosario, E. Chaves Pereira, C. O. Paiva-Santos. *Electrochimica acta*. **56**. Pp. 3122. (2011).
17. A. L. Linsebigler, G. Lu and John T. Yates Jr. *Chem review*. **95**. Pp. 735. (1995).
18. W. Pauli. *The characterization of particulate debris obtained from failed orthopedic implants*. Capitulo 5. San José university. (2000).
19. J. Scaranto, S. Giorgianni. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. **858**. Pp. 72. (2008).
20. N.Y. Shishkin, I. M. Zharsky, V. G. Lugin, V. G. Zarapin. *Sensors and Actuators B*. **48**. Pp. 403. (1998).
21. K. V. Shalimova. *Física de los semiconductores*. Pp. 13-21. Editorial Moscú. (1975).
22. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Química inorgánica: principios y estructura* 4^a edición. Pp. 284-291. Editorial Oxford. (2005).
23. Keith J. Laidler y John H. Meiser. *Fisicoquímica* 1^a edición. Pp. 780-785. Editorial CECSA. (2005).
24. Simona Varvara, Liana Muresan, I. C. Popescu, G. Maurin. **75**. Pp. 147. (2004).
25. Q. Fu, T. Wagner. *Surface science reports*. **62**. Pp. 431. (2007).
26. M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul. *Materials chemistry and physics*. 115. Pp. 385. (2009).
27. M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul. *Materials letters*. **64**. Pp. 2403. (2010).
28. Pablo de Jesus Cava Ruiz. *Estudio del electrodeposito de cobre amoniaco sobre acero*. *Tesis de licenciatura*. UNAM. México (2006).

29. A. Leone, W. Marino, and B. R. Scharifker. *Electrodeposition and Electrochemical Behavior of Palladium particles at Polyaniline and Polypyrrole Films*. Pp. 438-443. (1992). Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar.
30. H. D. Abruña, J. M. Feliu, J. D. Brock, L. J. Buller, E. Herrero, J. Li, R. Gómez and A. Finnefrock. *Electrochimica acta*. **43**. Pp. 2899. (1998).
31. T. Daenen, F. Lapicque. *Electrochimica acta*. **44**. Pp. 323. (1998).
32. J. Yu Kim, Y.-G. Kim, J. L. Stickney. *Journal of electroanalytical chemistry*. 621. Pp. 205. (2008).
33. C. Ehlers, U. Konig, G. Staikov, J. W. Schultze. *Electrochimica Acta*. **47**. Pp. 379. (2001).
34. R. Gómez, H. S. Yee, G. M. Bommarito, J. M. Feliu, H. D. Abruña. *Surface Science*. **335**. Pp. 101. (1995).
35. A. L. Carrera Sánchez. Anodización de titanio. Tesis de licenciatura. UNAM. (1996).
36. A. V. Rosario, M. C. Santos, L. H. Mascaro, L. O. S. Bolhuoes, E. C. Pereira. *Thin solid films*. **518**. (2009).
37. A. Ramos, M. Miranda Hernández, I. Gonzalez. *Journal of electrochemical society*. 148. Pp. 315. (2001).
38. Allen J. Bard y Larry R. Faulner. John Wiley and sons. *Electrochemical methods*. Fundamentals and applications. Pp. 213-229. Inc. (1980).
39. A. Ramos, Estudio de las primeras etapas de electrorreducción de CO₂ sobre superficies electrocatalíticas de cobre producidas por electrodeposición, Tesis Doctorado, UNAM, México (2004).
40. J.M. Pingarrón, P. Sánchez, Química Electroanalítica, Fundamentos y Aplicaciones, Síntesis, Madrid (1999).
41. B. R. Scharifker, J. Monstany. *J. Eletroanal. Chem*. **177**. Pp. 13. (1984).
42. L. Heerman, A. Tarallo. *Electrochemistry communications*. **2**. Pp. 85. (2000).

43. S. Wu, J. Lipkowski, T. Tyliszczak and A. P. Hitchcock. *Progress in surface science*. **50**. Pp. 227. (1995).
44. Bryant Rossiter, John F. Hamilton. *Electrochemical methods*. Pp. 311. Wiley-Interscience. (1986).
45. U. Diebold. *Surface science reports*. **48** Pp. 53. (2003).
46. F. De la Rosa, Estudio de los electrodepósitos de cobre amoniacal sobre titanio. Tesis licenciatura. UNAM, México (2010).
47. M. Rius de Riepen, C. M. Castro Acuña. *La química hacia la conquista del sol*. Pp. 33-60. Fondo de cultura económica. (2009)

Anexo 1.

Descripción de modelos teóricos para la depositación de metales en superficies y efecto de procesos paralelos.

Los procesos de formación de una nueva fase son asuntos de interés común, así como el conocimiento de la cinética de dichos procesos y el mecanismo con el que se lleva a cabo. Generalmente la formación de dichas fases se lleva a cabo por mecanismos de nucleación y crecimiento. Bajo condiciones termodinámicas, la transformación de una nueva fase se lleva a cabo cuando los átomos o moléculas depositados forman cúmulos, los cuales participan como centros de crecimiento. En términos generales el crecimiento de núcleos puede clasificarse en dos categorías por la velocidad en que se incorporan a la nueva fase, estos son control por transferencia de carga o control por la difusión de las especies [2].

Muchas descripciones de transitorios de corriente potencioestáticos ocurren durante la nucleación en 3D con crecimiento bajo control por difusión. Las formulaciones difieren de las aproximaciones y métodos usados para obtener dichas descripciones. Ellas están basadas en comparaciones con modelos físicos. La determinación de los parámetros cinéticos describen al proceso de electrocristalización de manera exacta a través de una representación teórica de los transitorios de corriente.

El estudio de los procesos de depositación electroquímica tridimensional usualmente se basa en la determinación de la cantidad de cristales en la superficie del electrodo. El resultado es producto de la velocidad de nucleación (A) y la cantidad de sitios activos (N_0). La determinación de estos valores permite correlacionar al sobrepotencial con la cinética de nucleación [3]. Scharifker y Monstany et al. [3], desarrollaron un método para prever los

transitorios de corriente, con el propósito de calcular los parámetros mencionados. El modelo considera que la depositación se lleva a cabo de manera aleatoria en un cierto número de sitios activos donde se permite la nucleación. Además el control e la cinética de la reacción es por la transferencia de masa entre el electrodo y la disolución. La expresión de la densidad de corriente que representa lo antes descrito es la siguiente.

$$I = (zFD^{1/2}c/\pi^{1/2}t^{1/2})(1 - \exp(-N_0\pi kD[t - (1 - e^{-At})/A])) \quad (1)$$

Donde z es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, c es la concentración del analito (mol cm^{-3}), t es el tiempo (s), N_0 es la densidad de sitios activos, k es la constante de velocidad de la reacción, D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) y A es la velocidad de nucleación por sitio activo (s^{-1}).

La ecuación descrita pasa a través de un máximo situado en i_m que se da al tiempo t_m . Esta expresión puede ser representada por un gráfico adimensional i^2/i_{max}^2 vs. t/t_{max} tal y como se muestra en la siguiente figura.

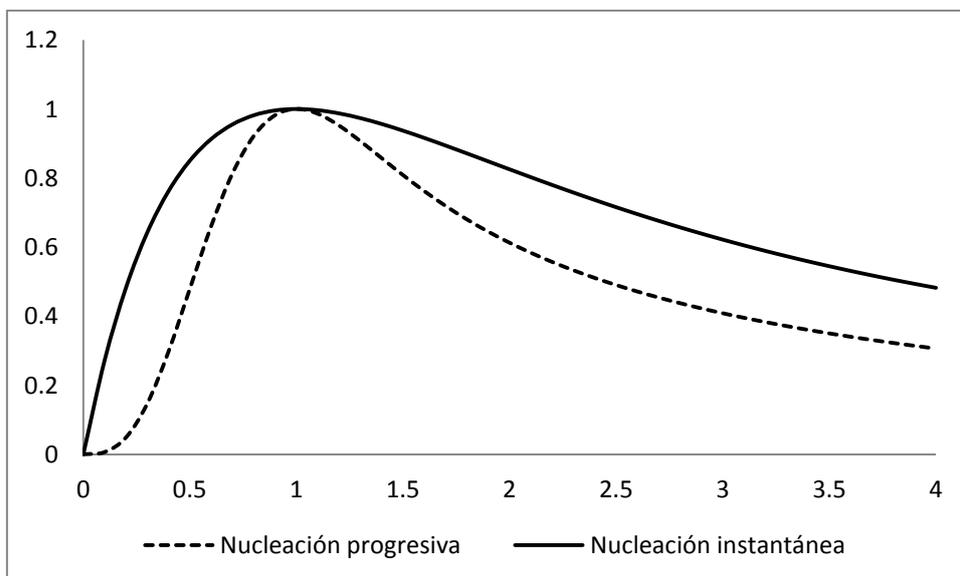


Figura 1. Gráficos dimensionales de los transitorios de corriente para nucleación instantánea y progresiva.

Es aceptado que tiempos cortos el crecimiento de un núcleo depositado es controlado por la difusión hemisférica. Después eventualmente el crecimiento alrededor de los núcleos se controlará por la difusión lineal a lo largo de la superficie del electrodo. Las interacciones que ocurren durante la transición entre tiempos largos y cortos es la diferencia más importante que ocasiona problemas matemáticos complejos para la aplicación de un modelo, algunos de estos modelos aplican el teorema de Avrami para ajustar o proyectar al plano de difusión a una difusión en dos dimensiones [1]. Las propiedades de los electrodepósitos se ven afectadas de manera significativa por reacciones secundarias y disminuyen la eficiencia del proceso de depositación, estas reacciones son indeseables y en muchos casos son inevitables, ejemplos claros son la reducción del ión nitrato, la reacción de reducción de hidrógeno, entre otras [3].

Los procesos simultáneos a las reacciones de reducción de los metales traen como consecuencia modificaciones en las ecuaciones matemáticas, las cuales pueden combinarse para expresar de forma completa todos los fenómenos que se llevan a cabo en el electrodo. Por ejemplo, Palomar-Pardavé, Scharifker y colaboradores et al. [3] que proponen que la corriente total es igual a la suma de densidades de corriente causadas por las reacciones de la depositación de cobalto y la reducción de los protones.

$$j(t) = j_{3D-dc}(t) + j_{PR}(t) \quad (2)$$

Referencias.

1. Benjamín R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, and I. González. *Journal of electrochemical society*. **146**. Pp. 1005. (1999).
2. D. Mazaira, C. Borrás, J. Mostany, B. R. Scharifker. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **631**. Pp. 22. (2009).
3. M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo. *Electrochimica acta*. **50**. Pp. 4736. (2005).

Anexo 2.

Comportamiento de sistemas reversibles e irreversibles en voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es un experimento simple que se ha vuelto muy popular en la investigación química, permite obtener información acerca de reacciones redox de manera rápida y sencilla. La parte experimental para la voltamperometría moderna es una celda de tres electrodos, donde hay un electrodo de referencia, un contra electrodo y un electrodo de trabajo [2]. Los electrodos son sumergidos en la disolución electrolítica y todos los potenciales redox que se miden son con respecto al electrodo de referencia.

Algunos parámetros importantes que pueden obtenerse de la técnica son:

- Potenciales anódico (E_a) y catódico (E_c).
- Intensidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c).
- Potencial de medio pico ($E_{p/2}$).
- Potencial de media onda ($E_{1/2}$).

El potencial redox condicional de una reacción puede calcularse según la siguiente ecuación.

$$E^{o'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1)$$

En la voltamperometría se aplica un potencial a un pequeño electrodo de trabajo, el cual se varía en forma lineal con el tiempo empezando en un potencial en el que no ocurre ninguna reacción (E_i) en dicho electrodo y se mueve hacia potenciales donde la oxidación o de reducción del electrolito en solución ocurre. Después de que el barrido atraviesa por la región

en que las reacciones toman lugar llega a un potencial límite ($E_{\lambda 1}$) conocido como potencial de inversión, el barrido es alternado hasta otro límite ($E_{\lambda 2}$) y los intermediarios o productos que se formaron durante el primer escaneo pueden ser detectados.

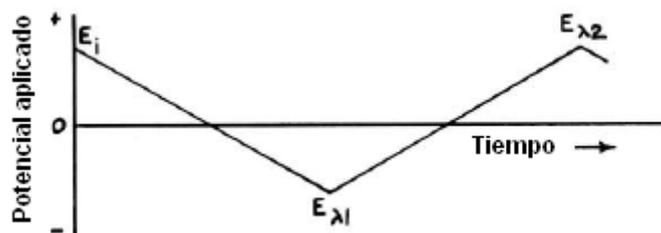
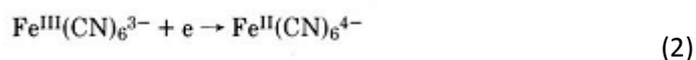


Figura 1. Variación del potencial aplicado con respecto al tiempo en la voltamperometría cíclica.

Esta técnica permite conocer de forma directa los potenciales redox de especies que sean estables en el tiempo que dura el experimento. En la figura 1A se muestra un voltamperograma típico para el sistema redox del O_2 .

En la figura 1 se muestra un voltamperograma cíclico para un sistema reversible como el $K_3Fe(CN)_6$, 1M de KNO_3 como electrolito soporte, todo sobre un electrodo de platino. El barrido empieza en 0.8 V y se hace en dirección negativa. Cuando el potencial es suficientemente negativo reduce al ferricianuro como se ve en la ecuación 1 y la corriente se empieza a incrementar rápidamente hasta llegar a un máximo, este es un pico catódico.



Después de ese punto la corriente decae con la misma rapidez con la que se había incrementado gracias al agotamiento de la especie oxidada. Entonces la dirección del barrido se invierte y de nuevo se llega a un punto donde la especie que se redujo se vuelve a oxidar, esto causa una corriente anódica. Cuando el potencial regresa a 0.8 V, el ciclo se completa [3].

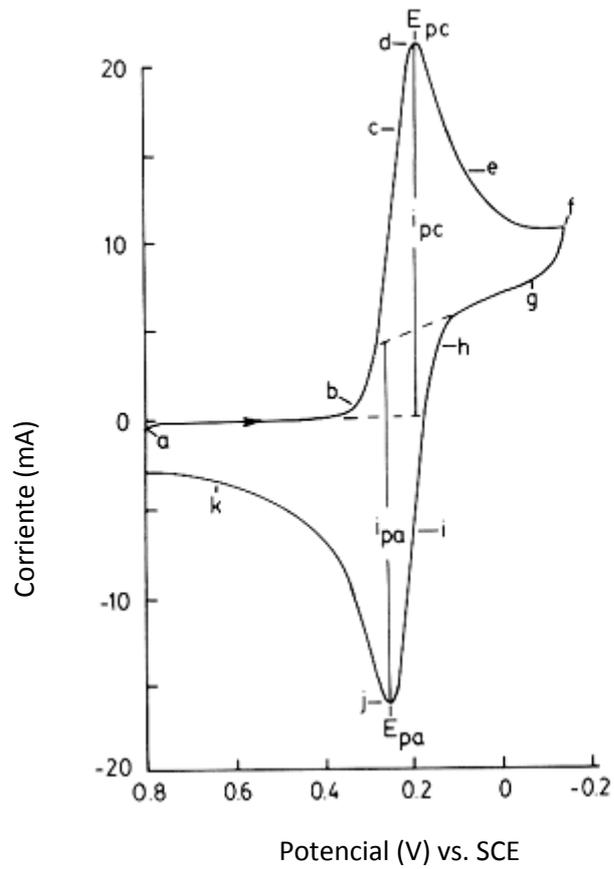


Figura 2. Voltamperograma cíclico de un sistema redox reversible

La reducción del oxígeno es un claro ejemplo de una reacción reversible, en este tipo de sistemas se caracterizan porque la transferencia del electrón desde la superficie del electrodo hasta la especie electrolítica es muy rápida. Las condiciones de reversibilidad se enumeran en la tabla 1.

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 57/n \text{ mV}$
$E_{p/2} - E_{pc} = 56.5/n \text{ mV}$
Sigue la ecuación $i_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$
$E_{1/2}$ debe estar exactamente entre los picos de oxidación y reducción.
$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$
$ E_p - E_{p/2} = \frac{59}{n} \text{ mV}$

Tabla 1. Parámetros que describen a los sistemas reversibles.

Puede no haber pico en el barrido inverso.
$ E_{p/2} - E_{pc} = 48.8/\alpha_c n_{\alpha} \text{ mV}$
$I_p \propto v^{1/2}$
E_p se desplaza en $\frac{30}{\alpha_c n_{\alpha}}$ por cada incremento de 10 en la velocidad de barrido.

Tabla 2. Parámetros que describen a los sistemas irreversibles.

Estas condiciones no deben variar con respecto a la velocidad de barrido ni a la concentración del analito.

Otra característica de los sistemas reversibles es la dependencia del tamaño de los picos con la velocidad de barrido tal como indica la siguiente ecuación:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (3)$$

Donde:

A = Área del electrodo en cm².

C₀ = Concentración del analito moles/cm³.

n = Número de electrones intercambiados en la reacción redox.

v = velocidad de barrido en V/seg.

En la figura 3 se muestra la función voltamperométrica (Ψ), la cual se hace tomando en cuenta la variación del potencial pico E_p y la corriente pico i_p con la velocidad de barrido, tanto para una reacción de transferencia electrónica heterogénea reversible, como para una irreversible que tengan acopladas varias reacciones químicas paralelas. La ecuación que representa a la función voltamperométrica (Ψ) es:

$$\Psi_p = \frac{i_p}{n F A D^{1/2} C^* (n F v / RT)^{1/2}} \quad (4)$$

Todos los valores de esa ecuación son constantes, por lo tanto, los gráficos ya mencionados se obtienen al presentar $i_p v^{1/2}$ vs v a esto se le llama función corriente. De esta manera la función voltamperométrica depende de la velocidad de barrido (v), en los casos a y b, donde no hay reacciones químicas acopladas se obtienen rectas horizontales. Los casos a), b), e) y f) se obtienen con el potencial de media onda por la dificultad de obtener un potencial y una corriente pico. Las reacciones paralelas generadas en la superficie del electrodo, diferentes a la

de interés hacen que la función voltamperométrica disminuya en su valor. Por otro lado, la adsorción de especies electroactivas pueden ser detectadas ya que hacen que el valor de la función voltamperométrica aumente rápidamente con respecto a la velocidad de barrido.

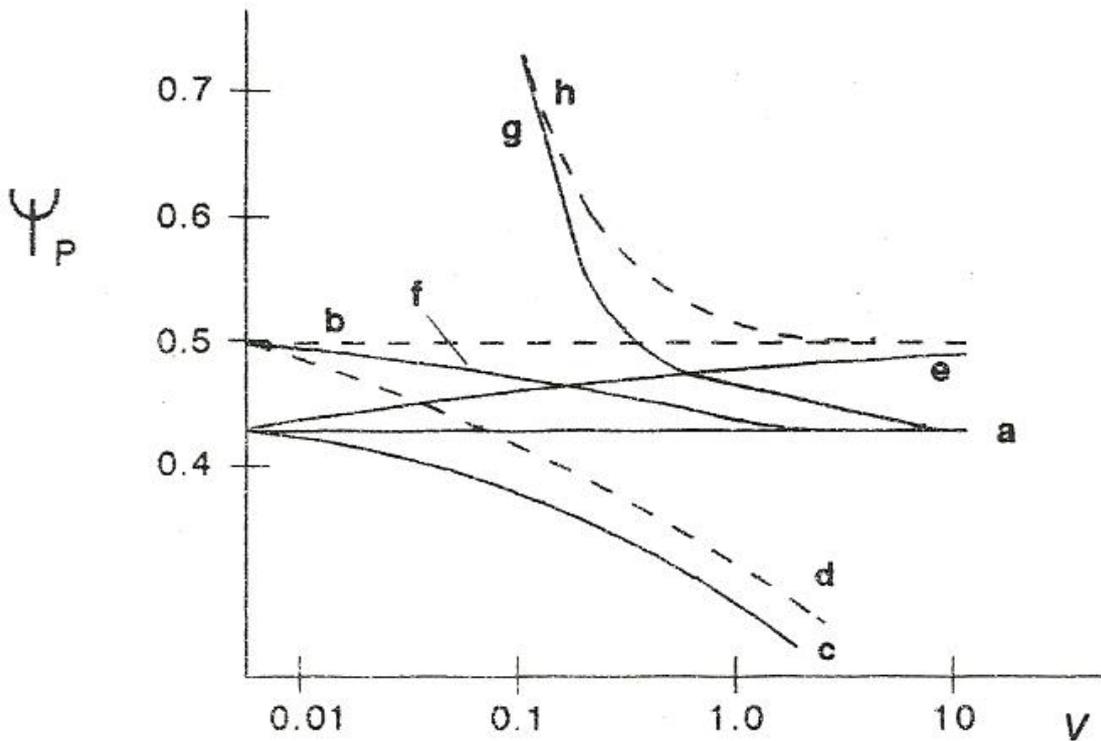


Figura 3. Función voltamperométrica donde: a, b y f representa la función sin ser afectada. G, d, c y h) representan a la función afectada por una reacción química acoplada a la reacción redox principal y e) cuando la función es afectada por la adsorción de una especie electroactiva sobre el electrodo.

Cuando los barridos potenciales anódico y catódico dan como resultado la misma respuesta surgen sobrecruces en los voltamperogramas cíclicos. Estos sobrecruces se denominan potencial de cruce (E_c). Estos cruces se muestran en la figura 4.

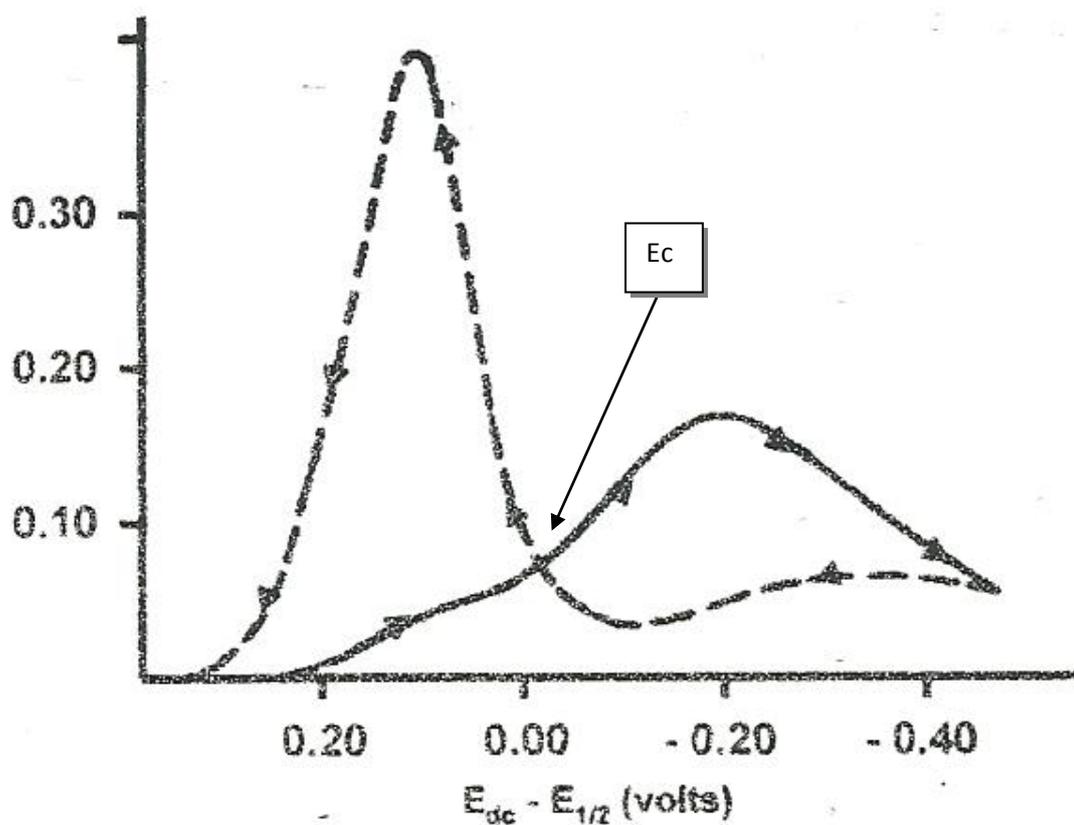


Figura 4. Potencial de cruce para un sistema de deposición de especies sobre un electrodo.

Referencias.

1. Dennis H. Evans, Kathleen M. O'Connell, Raloh A. Petersen and Michael J. Kelly. *Journal of chemical education*. **60**. Pp. 290. (1983).
2. G. A. Mabboil. *Journal of chemical education*. **60**. Pp. 697. (1983).
3. P. T. Kissinger, W. R. Heineman. *Journal of chemical education*. **60**. Pp. 702. (1983).
4. Peter T. Kissinger, Willam R. Heineman. Marcel Dekker. *Laboratory techniques in Electroanalytical Chemistry*. Pp. 78-94. INC. (1984).