



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA- ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

**MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS BASADOS EN Cu
PARA LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO₂**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

P R E S E N T A:
M.I SANDRA JAZMÍN FIGUEROA RAMÍREZ

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ,
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

COMITÉ TUTOR:

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ, INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DRA. MERCEDES T. OROPEZA GUZMÁN, INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DRA. ANA K. CUENTAS GALLEGOS, INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

TEMIXCO, MOR, JUNIO 2013



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:	Dr. Ignacio González Martínez
Secretario:	Dra. Margarita Miranda Hernández
Vocal:	Dra. Marina Elizabeth Rincón González
1^{er.} Suplente:	Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán
2^{do.} Suplente:	Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables (IER)-UNAM

TUTORA DE TESIS:

Dra. Margarita Miranda Hernández

Agradecimientos

A los miembros del jurado: **Dr. Ignacio González Martínez, Dra. Margarita Miranda Hernández, Dra. Marina Elizabeth Rincón González, Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán y Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos** por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, las asesorías, aportaciones, comentarios y sugerencias que permitieron mejorar el trabajo de tesis.

En especial a mi asesora de tesis: **Dra. Margarita Miranda Hernández** por todos sus conocimientos compartidos, enseñanzas, apoyo, confianza, amistad, disponibilidad y atención que tuvo durante todo el desarrollo de trabajo tesis.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt)** por la beca otorgada para estudios de **posgrado del programa de Doctorado en Ingeniería en Energía.**

Al **Programa Nacional de Movilidad Estudiantil**, apoyado por el **Espacio Común de Educación Superior (ECOES)** y el **Grupo Santander** por la beca otorgada para realización de una estancia de investigación en la Universidad de Guanajuato.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el apoyo complementario otorgado en la participación de los siguientes proyectos de investigación:

- 1. Nombre del Proyecto:** “Evaluación ánodos para mejorar la eficiencia energética de la electrolisis de CO₂”. Ref: IN112212.
- 2. Nombre del Proyecto:** “Reducción electroquímica de CO₂ utilizando catalizadores de partículas metálicas micro y nanoestructuradas soportadas en materiales de carbón”. Ref: IN1105509-3
- 3. Nombre del Proyecto:** “Diseño y optimización de materiales composito de carbón para su uso en dispositivos periféricos de almacenamiento electroquímico de energía”. Ref: IN110506-3

Al Instituto de Energías Renovables (IER) antes Centro de Investigación en Energía-Universidad Nacional Autónoma de México (CIE-UNAM).

Agradecimiento al apoyo técnico:

A **Dra. Marina Elizabeth Rincón González, M.C. Julio Cesar Calva Yañez** y **Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos** por proporcionarnos los nanotubos de carbono y el carbono activado DLC, respectivamente.

A **Ing. Rogelio Morán Elvira** por el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), por su trato amable y disponibilidad.

A **M.C. María Luisa Ramón García** por el análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

A **Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello** por el análisis de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

A **M.C. José Campos Álvarez** por el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y asistencia en mantenimiento de los equipos.

A **Carlos Ramírez Vázquez** por el apoyo otorgado en el soporte bibliográfico.

A **Jesús Ricardo Domínguez Cuervas** por la asistencia en mantenimiento de los equipos.

A **Patricia Arzate Segura** por su apoyo administrativo.

A **M.I Germán Alvarado Tenorio** por el análisis de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Agradecimiento al apoyo técnico de instituciones externas:

A **M.C Ana Bertha Soto Guzmán** por el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN)**.

A **Dr. René Guardián Tapia** y **Dra. Carmina Menchaca Campos** por el análisis de SEM-EDS y por el uso de la microbalanza del **Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas- Universidad Autónoma del Estado de Morelos (CIICAp-UAEM)**.

A **Q. Maria Gregora Medina Pintor** por el análisis de cromatografía de gases en la identificación de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ del **Centro de Investigaciones Químicas (CIQ-UAEM)**.

Dedicatorias

A dios y al Señor de la misericordia:

Por haberme permitido lograr una más de mis metas para mi realización personal y por todo lo que hasta hoy me han concedido. **Jesús yo confié en ti**

A mis padres:

Ma. De Lourdes Ramírez Moya y Manuel Figueroa Osorio por todo su amor, comprensión, por todo el apoyo brindado y sobre todo por compartir conmigo una etapa más en vida. Los amo y amaré toda mi vida, gracias por todo.

A mi esposo:

Juan Manuel T. Sierra Grajeda por su amor, comprensión, paciencia y apoyo durante todo este tiempo, por regalarme muchos días de felicidad, por estar siempre conmigo en cada momento de mi vida.

A mis hermanos:

Magy y Diego por darme siempre momentos de gran felicidad y por ser parte de mi vida.

A mis sobrinos:

Sebastián y Jesús que amo con todo mi corazón, gracias por regalarme día a día una sonrisa, un abrazo, un te quiero, me llenaron mi vida de mucho amor, son mis grandes tesoros que Dios que ha dado.

† En memoria de mi mamá Isabel, mi tía Lupe y mi tío Tacio. *Descansen en paz.*

ÍTACA

Constantino Cavafis

(1895-1915)

Cuando salgas en el viaje, hacia Ítaca desea que el camino sea largo, pleno de aventuras, pleno de conocimientos. A los Lestrigones y a los Cíclopes, al irritado Poseidón no temas, tales cosas en tu ruta nunca hallarás, si elevado se mantiene tu pensamiento, si una selecta emoción tu espíritu y tu cuerpo embarga.

A los Lestrigones y a los Cíclopes, y al feroz Poseidón no encontrarás, si dentro de tu alma no los llevas, si tu alma no los yergue delante de ti. Desea que el camino sea largo. Que sean muchas las mañanas estivales en que con cuánta dicha, con cuánta alegría entres a puertos nunca vistos: detente en mercados fenicios, y adquiere las bellas mercancías, ámbares y ébanos, marfiles y corales, y perfumes voluptuosos de toda clase, cuanto más abundantes puedas perfumes voluptuosos; anda a muchas ciudades Egipcias a aprender y aprender de los sabios.

Siempre en tu pensamiento ten a Ítaca. Llegar hasta allí es tu destino. Pero no apures tu viaje en absoluto. Mejor que muchos años dure: y viejo ya ancles en la isla, rico con cuanto ganaste en el camino, sin esperar que riquezas te dé Ítaca.

Ítaca te dio el bello viaje. Sin ella no hubieras salido al camino. Otras cosas no tiene ya que darte. Y si pobre la encuentras, Ítaca no te ha engañado. Sabio así como llegaste a ser, con tanta experiencia, ya habrás comprendido qué es lo que significan las Ítacas

Índice General

Lista de Símbolos y definición de términos	v
Abstract	ix
Resumen	x
Difusión del tema	xi
Introducción	xv
Justificación	xvii
Hipótesis	xvii
Presentación del trabajo escrito	xviii

Capítulo 1

Generalidades sobre la problemática ambiental del dióxido de carbono	1
Referencias	8

Capítulo 2

Carbono como material soporte de catalizadores	11
2.1 Consideraciones Teóricas	12
2.1.1 Catalizadores soportados	12
2.1.2 Materiales de carbono como soporte de catalizadores en procesos electroquímicos	14
2.1.3 Teoría de transferencia de carga	21
2.2 Evaluación de la composición química superficial y morfología de las películas de carbono	33
2.2.1 Determinación de los grupos funcionales del negro de carbón mediante espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	33
2.2.2 Morfología de las películas de negro de carbón mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	36
2.3 Caracterización electroquímica de las películas de carbón	39
2.3.1 Evaluación de película ACDLC en el sistema 1 M H₂SO₄	41
2.3.2 Evaluación voltamperométrica de los diferentes mecanismos de transferencia de carga en electrodos de películas porosas (carbono activado DLC)	43
2.3.2.1 Transferencia de carga de esfera externa en el sistema 10⁻² M K₃Fe(CN)₆, 1 M KCl	43
2.3.2.2 Transferencia de carga de esfera interna en el sistema 10⁻² M Fe₂(SO₄)₃, 1 M H₂SO₄	46
2.3.3 Evaluación de películas de nanotubos y negro de carbono en el sistema 1 M H₂SO₄	50

2.3.4	Evaluación voltamperométrica de los diferentes mecanismos de transferencia de carga en electrodos de películas de nanotubos y negro de carbono.....	55
2.3.4.1	Transferencia de carga de esfera externa en el sistema 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl.....	55
2.3.4.2	Transferencia de carga de esfera interna en el sistema 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4	61
2.3.5	Determinación del área de la película nCB.....	67
2.3.5.1	Métodos físicos.....	68
2.3.5.2	Determinación del área electroactiva mediante métodos electroquímicos.....	74
2.3.6	Estudio de la cinética de transferencia de carga mediante Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) en películas de negro de carbono.....	94
2.4	Conclusiones al capítulo	99
2.5	Referencias	100
Capítulo 3		
Preparación del material catalítico basado en cobre		
3.1	Consideraciones Teóricas	107
3.1.1	Electrodepósito de cobre.....	107
3.1.2	Fundamentos teóricos de electrocristalización.....	111
3.1.2.1	Teóricas de nucleación heterogénea.....	115
3.1.2.2	Teórica clásica.....	116
3.1.2.3	Teoría atomística.....	123
3.1.3	Descripción del Modelo de crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva utilizado en el estudio de electrocristalización.....	129
3.2	Electrodepósito de cobre en medio amoniacal sobre películas nCB	145
3.2.1	Determinación de la especie electroactiva de cobre en medio amoniacal.....	145
3.2.2	Depósito de cobre en función de la concentración, mediante voltamperometría.....	149
3.2.2.1	Estudio del primer proceso de reducción de Cu(II) en el intervalo de potencial de $-0.572 \leq E_\lambda \leq -0.322$ V.....	152
3.2.2.2	Estudio del segundo proceso de reducción en el intervalo de potencial de $-1.022 \leq E_\lambda \leq -0.572$	157
3.2.2.3	Descripción de la morfología del depósito de cobre mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	162
3.2.3	Mecanismo del electrodepósito de cobre mediante diferentes técnicas electroquímicas.....	174
3.2.3.1	Estudio de cronoamperometría.....	174
3.2.3.2	Estudio de cronocoulombimetría.....	179

3.2.4	Estudio de electrocristalización para el sistema de baja concentración de Cu(II) mediante cronopotenciometría.....	185
3.2.5	Estudio de electrocristalización para el sistemas de alta concentración de Cu(II) mediante cronoamperometría.....	193
3.2.5.1	Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente en coordenadas adimensionales, considerando un crecimiento bidimensional (2D): sistema 5×10^{-2} M Cu(II).....	195
3.2.5.2	Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente en coordenadas adimensionales, considerando un crecimiento tridimensional (3D): sistema 5×10^{-2} M Cu(II).....	197
3.2.5.3	Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente en coordenadas adimensionales, considerando un crecimiento bidimensional (2D): sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II).....	212
3.2.5.4	Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente en coordenadas adimensionales, considerando un crecimiento tridimensional (3D): 2.5×10^{-2} M Cu(II)	213
3.3	Caracterización de los materiales catalíticos de cobre para la reducción electroquímica del CO₂	230
3.3.1	Efecto del tiempo en la obtención de partículas dispersas, aglomerados y depósitos masivos mediante imágenes de SEM.....	230
3.3.2	Determinación del tamaño de cristal mediante DRX.....	235
3.3.3	Determinación de la orientación preferencial de los planos cristalográficos.....	238
3.3.4	Evaluación de la cantidad de masa de cobre mediante redisolución anódica en medio de ácido sulfúrico.....	239
3.4	Conclusiones al capítulo	246
3.5	Referencias	248
Capítulo 4		
Capacidad catalítica de partículas de cobre como electrocatalizadores en la reducción electroquímica del CO₂		
253		
4.1	Generalidades de la reducción electroquímica del CO₂	254
4.1.1	Efecto de la naturaleza del electrodo.....	254
4.1.2	Reducción del CO ₂ en el sistema de bicarbonato de potasio.....	263
4.1.2.1	Reacciones de equilibrio químico del bicarbonato de potasio en medio acuoso.....	263
4.1.2.2	Reacciones de equilibrio químico del bicarbonato de potasio en presencia de CO ₂	266
4.2	Evaluación de los electrocatalizadores de cobre en el sistema de bicarbonato de potasio en diferentes atmósferas (N₂ y CO₂)	272
4.2.1	Estudio de la estabilidad de los electrocatalizadores de cobre mediante mediciones de potencial de corriente nula.....	273

4.2.2	Estudio voltamperométrico para determinar el intervalo de potencial de reducción del CO ₂ en los diferentes electrocatalizadores de cobre.....	276
4.2.3	Respuestas electroquímicas obtenidas sobre electrodos de cobre en el sistema 0.1 M KHCO ₃ /CO ₂ mediante disco rotatorio.....	280
4.2.4	Electrólisis del CO ₂ a densidad de corriente controlada en función del tiempo y en estado estacionario.....	284
4.2.4.1	Análisis de los productos obtenidos en la electrólisis del CO ₂ mediante cromatografía de gases.....	286
4.3	Estudio comparativo del efecto del CO en la reducción electroquímica del CO₂ sobre la película nCB y catalizadores de cobre mediante voltamperometría.....	290
4.3.1	Respuesta voltamperométrica correspondiente a electrodos dispersos vs. masivos de cobre en el sistema 0.1 M KHCO ₃ / CO ₂ (g) con y sin CO(g).....	290
4.3.2	Respuestas electroquímicas de diferentes electrodos de cobre en el sistema 0.1 M KHCO ₃ en atmósferas de N ₂ (g) y CO(g).....	293
4.3.3	Evaluación voltamperométrica de la adsorción de CO en la película nCB en el sistema 0.1 M KHCO ₃ en ausencia y presencia de CO ₂ (g)/ CO(g).....	296
4.3.4	Estudio de la adsorción del CO sobre diferentes electrodos mediante la técnica de <i>stripping</i> de CO en el sistema 0.5 M H ₂ SO ₄	299
4.3.5	Estudio de la adsorción de CO sobre la película nCB y electrocatalizador de cobre en el sistema 0.1 M KHCO ₃ a diferentes pHs mediante la técnica de <i>stripping</i> de CO.....	304
4.4	Conclusiones al capítulo.....	306
4.5	Referencias.....	308
Capítulo 5		
	Conclusiones.....	311
	Perspectivas a futuro.....	313
	Anexo A.....	315
	Anexo B.....	329

Lista de Símbolos y definición de términos

\mathcal{A}	Área electroactiva (cm ²)
\mathcal{A}_{geo}	Área geométrica (cm ²)
\mathcal{A}_{μ}	Área microscópica (cm ²)
\mathcal{A}'	Área nominal (cm ²)
\mathcal{A}_{real}	Área real (cm ²)
\mathcal{A}_{BET}	Área BET (m ² /g)
A	Velocidad de nucleación (s ⁻¹)
\mathcal{A}_h	Área de la semiesfera (cm ²)
$B_{2\theta}$	Ancho del pico de difracción
C_{Red}, C_{Ox}	Concentración de la especie reducida y oxidada (mol/cm ³)
C	Concentración de la especie electroactiva (mol/cm ³)
D	Coefficiente de difusión (cm ² /s)
d	Diámetro (cm)
D^*	Flujo del agregado subcrítico al núcleo crítico
d	Tamaño del cristal (nm)
E	Potencial aplicado (V)
E_e	Potencial de equilibrio (V)
$E^{0'}$	Potencial formal (V)
E_{pc}, E_{pa}	potencial de pico catódico y anódico (V)
E_{cruz}	Potencial de sobrecruce característico de un proceso de electrocristalización (V)
E_{λ}	Potenciales de inversión (V)
$E_{1/2}$	Potencial de media onda (V)
$E^{o'}$	Potencial condicional para el par redox (V)
E^0	Potencial estándar (V)
E_{λ}^*	Potencial de formación de los primeros núcleos (V)
E_{ms}	Potencial de meseta (V)
E_{max}	Máximo de potencial (V)
f	Factor de rugosidad
h	Espesor o altura (cm)
I_p	Corriente de pico (A)
I_{pc}, I_{pa}	Corriente de pico catódica y anódica (A)
I_{max}	Máximo de corriente (A)
I_{dl}	Corriente de carga de la doble capa (A)
I_{rev}	Corriente reversible (A)
I_{lim^c}, I_{lim^a}	Corriente límite catódica y anódica (A)
I_c	Corriente de crecimiento (A)
i	Índice del plano cristalográfico
I_i	Intensidad de la muestra en el plano
j_c, j_a	Densidades de corriente catódicas y anódica (A/cm ²)
j_0	Densidad de corriente de intercambio (A/cm ²)
j_{0c}, j_{0a}	Densidad de corriente de intercambio catódica y anódica (A/cm ²)
j_L	Densidad de corriente límite (A/cm ²)

j_T	Densidad de corriente total (A/cm ²)
k^0	Constante de velocidad estándar
k_c, k_a	Constantes de velocidad catódica y anódica (cm ² /s)
k_g	Constante de velocidad de crecimiento de un núcleo
k_{ads}	Constante del proceso de adsorción
k_{des}	Constante del proceso de desorción
k	Constante relacionada con un crecimiento paralelo a la superficie del sustrato
k'	Constante relacionada con el crecimiento perpendicular a la superficie
K	Constante de velocidad de crecimiento del núcleo (mol/m ² s)
k	Constante de Boltzmann
k_h	Constante de hidrólisis que equivale a la constante de basicidad
k_w	Constante de hidrólisis del agua
k_{a_1}, k_{a_2}	Constantes de ionización o de acidez
L	Fase líquida de la gota
m	Masa de la nueva fase
M	Masa atómica de la nueva fase o peso molecular
n	Número de electrones involucrados en la reacción
N_{max}	Átomos depositados en el máximo de nucleación
N_{ms}	Átomos depositados la meseta de crecimiento
n_m	Número de moles de especie depositada
N_s	Densidad numérica de núcleos
N	Centros están aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo
N	Átomos de la solución del cristal
$N\psi_{kink}$	Enlace de la energía de átomo retorcimiento
N	Número de núcleos formados
N_0	Densidad numérica total de los sitios activos
n^*	Tamaño crítico
n_V y n_L	Número de moléculas de V y L
N	Número de picos analizados
Ox, Red	Especie oxidada y reducida
P	Presión
Q	Carga (C)
Q_T	Carga total (C)
Q_{Cl^-}	Carga de los iones cloruro (C)
Q_{dl}	Carga de la doble capa (C)
Q_{max}	Carga asociada al proceso de nucleación (C)
Q_{dl}'	Carga de la doble capa con contribución de un proceso de adsorción
Q_{ms}	Carga asociada a la meseta de crecimiento (C)
$Q_{Cu(I)_{ads}}$	Carga asociada a la adsorción del Cu(I)
Q_a y Q_c	Carga anódica y catódica (C)
R_{ct}	Resistencia de transferencia de carga (Ω)
r	Radio (cm)
r^*	Radio crítico (cm)
R_i	Coefficiente de textura del plano i
S	Área superficial de la gota

t	Tiempo (s)
t_{max}	Tiempo máximo
T	Temperatura (K)
V	Volumen de la gota (cm ³)
v	Volumen del casquete esférico (cm ³)
V_e	Volumen de la esfera (cm ³)
v	velocidad de reacción
V	Volumen (cm ³)
V_h	Volumen de la semiesfera (cm ³)
V	Fase vapor
W	Trabajo
ΔG	Potencial termodinámico del sistema total
μ_v	Potencial químico en fase vapor
μ_L	Potencial químico en fase líquida
η_c	Sobrepotencial de electrocristalización (V)
ψ_i	Energía de enlace de un átomo en la posición (i) de un cluster
ΔE_p	E_{pa}-E_{pc} (V)
ΔG	Energía de Gibbs
ΔG_v	Energía de Gibbs de formación por unidad de volumen
ΔG*_{hetero}	Trabajo de formación del núcleo crítico en la superficie
ΔG*_{homo}	Trabajo de formación del núcleo crítico en el seno de la solución
ΔG*	Energía de formación o trabajo reversible para la nucleación

Términos constantes

F	Cte. de Faraday (96500 C/mol)
N_A	Número de Avogadro (6.022×10 ²³ moléculas/mol)
k	Cte. De Scherrer (0.89)
R	Cte. de los gases (8.314 J/molK)

Abreviación **Significado**

GC	Carbono vítreo
nCB	Negro de carbono nanoestructurado
ACDLC	Carbono activado DLC
MWCNTs	Nanotubos de carbono purificados
MWCNTs*	Nanotubos de carbono sin purificados
EDX	Espectroscopía de dispersión de energía Rayos X (p.s en inglés)
AFM	Microscopía de Fuerza atómica (p.s en inglés)
FTIR	Espectroscopía infrarrojo por Transformada de Fourier (p.s en inglés)
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (p.s en inglés)
IHP	Plano interno de Helmholtz (p.s en inglés)
OHP	Plano externo de Helmholtz (p.s en inglés)
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
SCE	Electrodo de calomel saturado

Símbolos griegos

α	Coefficiente de transferencia de carga catódico (u.a)
β	Coefficiente de transferencia de carga anódico (u.a)
δ	Velocidad radial tal que su radio
γ	Tensión superficial macroscópica
η	Sobrepotencial (V)
Γ	Cantidad de especies adsorbidas (mol/cm ²)
λ	Longitud de onda de rayo X (1.54056 Å)
ν	Velocidad de barrido (V/s)
π	3.1416
θ	Ángulo de contacto (°)
θ	Ángulo en el máximo del pico
θ_{ext}	Área extendida
ρ	Densidad (g/cm ³)
τ	Tiempo de transición (s)
ν	Viscosidad cinemática (cm ² /s)
ω	Velocidad angular con la que gira el electrodo de disco o frecuencia angular (rad/s)

p.s. en inglés (por sus siglas en inglés)

Abstract

The electrochemical reduction of CO₂ is a good alternative for conversion to added-value products. The copper has shown unique catalytic properties to transform CO₂ to alcohols. However, there are problems of poisoning and decreased catalytic efficiency of the catalyst due to the formation of by products such as CO, which is adsorbed on the surface during the reduction process. In this work it proposes copper particles dispersed on carbon matrix for the reduction electrochemical of CO₂. The thesis considers three main parts:

The first part considers a family of carbon materials as nanostructured carbon blacks, activated carbon and carbon nanotube films as electrodes to be used as a matrix for catalyst support. By electrochemical techniques it was established a methodology to evaluate their stability, electroactivity of functional groups of the carbon using systems of different mechanism of charge transfer. Physical characterization was performed using scanning electron microscopy (SEM) to complement the electrochemical characterization of the carbon film electrode. Based on all characterization techniques, nanostructured carbon black electrode was chosen as the best matrix material to be used as electrocatalyst support. In addition, it proposes a methodology different to determine the electroactive area of these porous materials by electrochemical methods.

The second stage associated to the formation and growth of copper particles on the nanostructured carbon film electrodes was carried out in the electrolytic system \times CuCl₂/NH₄OH 1M, 1M KCl, pH = 10, where \times is the concentration of Cu(II). The copper electrodeposition process and electrocrystallization were described by cyclic voltammetric and chronoamperometry. The adsorption process associated to chlorides ions was defined by chronopotentiometry. Different copper electrocatalyst on carbon supported were prepared using electrolytic system 5×10^{-2} M Cu(II), by applying constant potential at 500 rpm as a function of time, the copper particles supported on nanostructured carbon: dispersed, agglomerated, and massive particles were obtained. The physical characterization of electrocatalysts was carried out by SEM and XRD to describe the morphology, crystal size and growth preferential crystal planes, respectively, and anodic stripping was evaluated the amount of copper.

The third part of this work was evaluated the effect of CO on different copper electrocatalyst in the system of 0.1 M KHCO₃ in an atmosphere of N₂, CO₂ and CO. These studies verified the hypothesis that the CO was adsorbed on carbon matrix. The catalytic activity of the reduction electrochemical of CO₂ was evaluated in the 0.1 M KHCO₃ system, all experiments were carried out by cyclic voltammetry and rotating disk electrode. The electrolysis of CO₂ was carried out in 0.1 M KHCO₃ aqueous system at pH = 6.8 by applying a pulse of constant current density with time and, the products obtained as: acetone, methanol and acetic acid were identified by gas chromatography.

Resumen

La reducción electroquímica del CO₂ es una buena alternativa para la conversión a productos de valor agregado, considerando el CO₂ como una fuente de carbono para la formación de hidrocarburos. El cobre es el único material que presenta una alta actividad electrocatalítica para la formación de alcoholes; sin embargo, los problemas de envenenamiento por CO han provocado estudios e investigación enfocada a la preparación de catalizadores de cobre mediante partículas dispersas. De esta manera, en el presente trabajo se proponen partículas de cobre dispersas soportadas en matrices de carbono para la reducción electroquímica del CO₂. El desarrollo del trabajo considera tres etapas principales:

La primera etapa consiste en seleccionar de una familia de materiales de carbono, la mejor matriz para soportar partículas metálicas de cobre. Los materiales de carbono evaluados fueron negro de carbono nanoestructurado, carbono activado y nanotubos de carbono purificados y sin purificar, con estos materiales se formaron electrodos de película. Se evalúa la estabilidad, efecto de la electroactividad de los grupos funcionales propios del material de carbono utilizando sistemas electrolíticos con pares redox de diferentes mecanismos de la transferencia de carga; las técnicas electroquímicas utilizadas fueron voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Se realiza la caracterización física de los materiales de carbono mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). De este estudio se seleccionó el negro de carbono nanoestructurado como el mejor material para ser utilizado como matriz soporte, además se proponen varias metodologías para determinar el área electroactiva de los materiales de carbono porosos mediante métodos electroquímicos.

En la segunda etapa se estudió la formación y crecimiento de partículas de cobre sobre los electrodos de película de negro de carbono en función de la concentración del sistema electrolítico amoniacal $\times\text{CuCl}_2 / 1 \text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl pH =10, donde \times se refiere a diferentes concentraciones de Cu(II). El proceso de electrodeposición y electrocristalización se describieron mediante diferentes técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría, así mismo un proceso de adsorción de los iones cloruro se define con cronocoulombimetría. Se prepararon diferentes electrocatalizadores de cobre soportados aplicando un potencial constante a 500 rpm en función del tiempo en el sistema $5 \times 10^{-2} \text{ M Cu(II)}$, lo cual permitió obtener electrodos con partículas dispersas, aglomeradas y masivas; los cuales se caracterizaron mediante SEM y difracción de rayos X (DRX) para describir la morfología, tamaño de cristal y crecimiento preferencial de los planos cristalinos y se evaluó la cantidad de cobre mediante redisolución anódica.

En la tercera etapa se evaluó el efecto de la adsorción del CO sobre diferentes electrocatalizadores de cobre en 0.1 M KHCO_3 bajo diferentes atmósferas N₂, CO₂ y CO. Estos estudios comprueban la hipótesis de que el CO se adsorbe sobre la matriz de carbono. La capacidad electrocatalítica en la reducción electroquímica del CO₂ se evaluó en el sistema 0.1 M KHCO_3 a pH=6.8. Todas las pruebas fueron realizadas mediante voltamperometría cíclica y disco rotatorio. La electrólisis del CO₂ se realizó aplicando un pulso de densidad de corriente constante en función del tiempo; el análisis de cromatografía de gases identificó como productos principales: acetona, metanol y ácido acético.

Difusión del tema

Publicaciones y participaciones durante el desarrollo de tesis:

Artículos publicados en revistas con arbitraje internacional

1. **S.J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda-Hernández. Copper electrocrystallization on carbon film electrodes couple to adsorption process. *J. Electrochem. Soc.*, (in preparation).
2. **S.J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda-Hernández. Electrochemical studies of the adsorption of CO in copper particles on carbon black nanostructured film. *J. Mater. Chem. A.*, (in preparation).
3. **S.J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda-Hernández. Evaluation of electroactive area of porous carbon film electrodes by different electrochemical techniques. *Electrochim. Acta.*, (in preparation).
4. **S.J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda-Hernández. A study Voltammetric of deposition and anodic stripping of copper on nanostructured carbon in ammonia bath. *J. Electroanal. Chem.*, (in preparation).
5. **S.J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda-Hernández. Carbon Film Electrodes as Support of Metallic Particles. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 pp. 150-166 (2012). ISSN: 1452-3981. **Factor de impacto: 2.808**
6. **S.J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda-Hernández. Study of copper electrodeposition from ammonia bath with different electrochemical techniques. *ECS Transactions*. **20**, 1, pp. 345-355 (2009). ISSN: 1938-6737 online, ISSN: 1938-5862 print. **Citas: 1**.
7. **Sandra J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda-Hernández. Copper electrodeposition on carbon film electrodes. *ECS Transaction*. **15**, 1, pp. 181-189 (2008). ISSN: 1938-6737 online, ISSN: 1938-5862 print.

Memorias en extenso congresos Internacionales

- 1. Figueroa Ramírez Sandra J.,** Mirada Hernández Margarita.
Electrodos de película de negro de carbón y su uso como matriz de partículas metálicas.
Avances de la electroquímica en Iberoamérica, Portugal y España, volumen I. XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química (GE-RSEQ), Alcalá de Henares, Madrid, España del 27 de Junio al 2 de Julio de 2010. pp 678-682. ISBN 8-48138-937-1.
- 2. S.J. Figueroa Ramírez,** A.B. Soto, C. Vázquez López, M. Miranda Hernández.
Caracterización de partículas de cobre dispersas sobre películas de nanocarbón y carbón vítreo.
10º Congreso Interamericano de Microscopía Electrónica (CIASEM) y el 1º Congreso de la Sociedad Argentina de Microscopía (SAMIC). Rosario Argentina, 25-29 de Octubre de 2009.

Memorias en extenso congresos Nacionales

- 1. S.J. Figueroa Ramírez,** M. Miranda Hernández.
Estudio de la adsorción del CO sobre electrodos de cobre.
XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Ciudad de México del 30 de Mayo al de Junio del 2011. pp. 22-32, ISBN: 978-607-02-2336-5.
- 2. S.J. Figueroa Ramírez,** A. García Osorio, M. Miranda Hernández.
Caracterización electroquímica de electrodos de película de carbón porosas.
XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Ciudad de México del 30 de Mayo al de Junio del 2011. pp 1-11. ISBN: 978-607-02-2336-5
- 3. S.J. Figueroa Ramírez,** M. Miranda Hernández.
Determinación de la cantidad de Cu electrodepositado sobre películas de negro de carbón mediante redisolución anódica.
XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la 3rd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Zacatecas, México del 31 de Mayo al 4 de Junio del 2010. pp. 1646-1654. ISBN en trámite.

-
4. **Sandra J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda Hernández.
Estudio del electrodeposito de cobre en un sistema electrolítico amoniacal con diferentes técnicas electroquímicas.
XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la 2nd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Puerto Vallarta, Jalisco del 31 de Mayo al 5 de Junio del 2009. pp. ISBN 978-970-764-739-8.
 5. **Sandra Jazmín Figueroa Ramírez**, M. Miranda Hernández.
Electrodeposito de cobre en electrodos de película de carbón.
XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1rd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Ensenada, Baja California del 1 al 6 de Junio del 2008. pp. ISBN 1094-2-0.

Participaciones en Congresos Internacionales

1. 64nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. It will take place from 8 to 13 September, 2013, Santiago de Querétaro, México.
Evaluation of electroactive area of porous carbon film electrodes.
S.J. Figueroa Ramírez, M. Miranda Hernández (aceptado).
2. 2^o Simposio Internacional sobre Energías Renovables y Sustentabilidad, del 21 al 23 de Marzo de 2013, Temixco, Morelos.
Evaluation of catalysts of reduce energy consumption in the electrochemical reduction of CO₂.
D.A. García Osorio, **S.J. Figueroa Ramírez**, M. Miranda Hernández.
3. 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 11 to 16 2011, Nigata, Japan.
Study of the adsorption of CO in different copper electrodes.
S.J. Figueroa Ramírez, M. Miranda Hernández.
4. 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 26th to October 1^{er} 2010, Nice, France.
Copper particles supported on carbon film electrode for the reduction of CO₂.
S.J. Figueroa Ramírez, M. Miranda Hernández.

-
5. XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química (GERSEQ), Alcalá de Henares, Madrid, España, del 27 de Junio al 2 de Julio de 2010. *Electrodos de película de negro de carbón y su uso como matriz de partículas metálicas.* **Figuroa Ramírez Sandra J.**, Mirada Hernández Margarita.
 6. 10º Congreso Interamericano de Microscopía Electrónica (CIASEM) y el 1º Congreso de la Sociedad Argentina de Microscopía (SAMIC) en Rosario, Argentina del 25 al 28 de Octubre del 2009. *Caracterización de partículas de cobre dispersas sobre películas de nanocarbón y carbón vítreo.* **Figuroa Ramírez Sandra J.**, Mirada Hernández Margarita.

Participaciones en Congresos Nacionales

1. XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Ciudad de México del 30 de Mayo al 2 de Junio del 2011. *Estudio de la adsorción del CO sobre electrodos de cobre.* **S.J. Figuroa Ramírez**, M. Miranda Hernández.
2. XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la 3rd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Zacatecas, México del 31 de Mayo al 4 de Junio del 2010. *Determinación de la cantidad de Cu electrodepositado sobre películas de negro de carbón mediante redisolución anódica.* **S.J. Figuroa Ramírez**, M. Miranda Hernández.
3. XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la 2nd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Puerto Vallarta, Jalisco del 31 de Mayo al 5 de Junio del 2009. *Estudio del electrodeposito de cobre en un sistema electrolítico amoniacal con diferentes técnicas electroquímicas.* **Sandra J. Figuroa Ramírez**, Margarita Miranda Hernández.
4. XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1st Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society” Ensenada, Baja California del 1 al 6 de Junio del 2008. *Electrodeposito de cobre en electrodos de película de carbón.* **Sandra Jazmín Figuroa Ramírez**, Margarita Miranda Hernández.

Introducción

En los últimos años, el acelerado crecimiento demográfico y la industrialización han causado problemas de contaminación atmosférica provocando cambios climáticos que ocurren por una exacerbada acción del efecto invernadero. Este es un fenómeno natural que ha desarrollado el planeta para mantener la vida; el cual consiste en lo siguiente: el planeta está cubierto por una capa de gases llamada *atmósfera*, la cual permite la entrada de algunos rayos solares a la Tierra; estos la calientan y son reflejados al espacio exterior. Sin embargo, debido a la atmósfera parte de ellos no escapan de la Tierra, regresándolos a la superficie terrestre y reteniendo de esta manera el calor en el planeta. Este mecanismo permite que el planeta tenga una temperatura aceptable para el desarrollo de la vida. Sin embargo, el efecto invernadero se ve acentuado por la emisión de gases denominados *Gases del Efecto Invernadero* (GEI) como el dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y hexafluoruro de azufre (SF₆), aumentando la temperatura de la Tierra.

Los procesos industriales (como la producción de cemento y acero) y el uso excesivo de los combustibles fósiles para la generación de energía y el transporte, han producido incrementos significativos de CO₂ en la atmósfera; y tanto los procesos naturales encargados de asimilarlos como el problema de deforestación han limitado la capacidad regenerativa de la atmósfera; de esta manera el CO₂ es el principal responsable del efecto invernadero, convirtiéndolo en un gas altamente contaminante para el medio ambiente y de gran interés en diferentes sectores tanto sociales, políticos y científicos [1-3].

Debido a esta problemática se han buscado diferentes alternativas para revertir los efectos nocivos del CO₂ y/o reducir las emisiones a la atmósfera. Dentro de las propuestas se plantea utilizar el CO₂ como materia prima y transformarlo mediante diferentes métodos a otro tipo de productos menos contaminantes. Uno de ellos es el método electroquímico, el cual tiene una gran variedad de posibilidades, debido a que la variable del electrodo influye directamente en la formación del tipo de producto. Considerando esto, se ha pensado en darle un valor

agregado a los productos. Por lo tanto, todos los esfuerzos de investigación tendrían que enfocarse a la cinética de la reacción para dirigir la reacción a la transformación selectiva de un producto y que sea lo más rápida posible. Actualmente está es la tendencia en los últimos años [4-6].

Dentro de esta temática se han utilizado diferentes electrodos metálicos en la reducción electroquímica del CO₂, de los cuales se han tenido problemas de envenenamiento del material catalítico debido a que es una reacción compleja que consta de diferentes multi-etapas que se llevan a cabo de manera simultánea y en las se encuentran involucrados diferentes subproductos intermediarios, tales como el hidrógeno molecular y monóxido de carbono. Razón por la cual ocurre el envenenamiento o pasivación ocasionado por la adsorción de CO en la superficie del electrodo, una manera de evitarlo es probando diferentes materiales. Considerando que el cobre es el único material que presenta una alta actividad electrocatalítica de reducción del CO₂ para la formación de *hidrocarburos* (metano, etileno, formaldehído, etc.) y *alcoholes* (metanol, etanol, propanol, entre otros) en soluciones acuosas [6]. Los estudios han estado enfocados a este material debido a que los productos formados, como el metanol puede ser utilizado como combustible.

En las últimas décadas se ha estudiado el problema de envenenamiento proponiendo materiales de cobre con diferentes morfologías (microestructuras) y orientaciones cristalográficas [7-9]. Se han utilizado diferentes electrodos de cobre en forma de malla, lámina, cilindro y diferentes soportes para partículas de cobre e incluso una mezcla de óxidos de cobre para incidir en aumentar la actividad catalítica. Así mismo, se ha estudiado la adsorción del CO sobre la superficie de cobre mediante espectroscopía infrarroja y técnicas electroquímicas [6, 10, 11]. Sin embargo, hasta el momento la problemática persiste. Con la finalidad de apoyar los estudios previos de investigación y aportar conocimientos en dicha área, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo principal:

“Caracterizar y optimizar materiales electrocatalíticos basados en partículas de cobre dispersas, aglomeradas y masivas soportadas en matrices de carbono para la reducción electroquímica del CO₂ orientada a la formación metanol”

Justificación

Considerando la problemática de envenenamiento del catalizador de cobre por el subproducto intermediario del CO en la reducción electroquímica del CO₂. En este trabajo de tesis se desarrollan nuevos catalizadores heterogéneos basados en cobre soportado sobre carbono, con la finalidad de disminuir el envenenamiento del catalizador y aumentar o mantener la actividad catalítica. Los electrocatalizadores se obtienen mediante electrodeposición y se consideran diferentes variables como: la concentración de la especie electroactiva, potencial y tiempo de depósito, para obtener una amplia variedad de morfologías, sean partículas dispersas, aglomerados y depósitos masivos de cobre soportados en carbono. Así mismo, las diferentes morfologías de cobre y las orientaciones de los planos cristalinos pueden ayudar a mantener la actividad catalítica.

Es importante mencionar que este trabajo de tesis incide en una temática actual y de remediación que contribuye a dar solución al problema ambiental asociado al gas altamente contaminante correspondiente al CO₂, el cual se basa en convertirlo a productos de valor agregado como metanol mediante métodos electroquímicos.

Hipótesis

El uso de electrocatalizadores basados en partículas de cobre soportadas sobre matrices de carbono permitirá que el CO formado durante la reacción electroquímica de reducción del CO₂, se adsorba en sitios preferenciales del carbono debido a la afinidad que presenta, evitando así el envenenamiento del cobre y aumentando la vida útil del catalizador. Esto incrementará su actividad catalítica y permitirá controlar selectivamente la formación de hidrocarburos y alcoholes.

Presentación del trabajo escrito

A continuación se describe la organización general de este trabajo, el cual se encuentra dividido en 5 capítulos y 2 anexos.

En el *capítulo 1* se describen las generalidades de la problemática actual del CO₂, considerando una revisión bibliografía exhaustiva durante el período de los últimos 7 años (2006-2012); además se resumen las diferentes acciones encaminadas a resolver el problema de la generación del CO₂. Se muestran diferentes métodos físicos, químicos, fotoquímicos y electroquímicos empleados para la eliminación y reducción CO₂ para su conversión en productos de valor agregado.

En el *capítulo 2* se presentan los fundamentos teóricos asociados al uso de materiales de carbono como matrices soporte de catalizadores. El objetivo es seleccionar al mejor material de carbono para su uso como matriz; de esta manera se realiza la caracterización electroquímica de una familia de materiales de carbono: negro de carbono nanoestructurado, carbono activado, nanotubos purificados y sin purificar. Estos materiales son utilizados como electrodos de película (CFE). Se utilizan sistemas con diferentes mecanismos de transferencia de carga para evaluar la respuesta cinética de transferencia de carga. Así mismo, se propone una metodología electroquímica para estimar el área electroactiva del electrodo de película de negro de carbono nanoestructurado (nCB).

En el *capítulo 3* se inicia con una breve introducción enfocada a los fundamentos teóricos asociados al proceso de electrocristalización. Se presentan los resultados de un estudio sistemático del electrodeposición de cobre sobre la película de carbono porosa en medio amoniacal en función de la concentración. El intervalo de potencial de depósito de cobre, la nucleación y crecimiento se describen mediante el uso de diferentes técnicas electroquímicas no estacionarias tales como: voltamperometría cíclica de potenciales de inversión, cronoamperometría, cronopotenciometría y cronocoulombimetría. La caracterización de la morfología de los depósitos de cobre soportados sobre la película nCB se describe mediante

microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente se presenta la caracterización de los electrocatalizadores de cobre mediante el análisis de redisolución anódica para determinar la cantidad de masa de cobre y se determina el tamaño del cristal y el crecimiento preferencial de los planos cristalográficos mediante difracción de rayos X.

El **capítulo 4** contiene las generalidades y fundamentos teóricos relacionados con la reducción electroquímica del CO₂. Se presentan los resultados de la evaluación de los electrocatalizadores de cobre: pruebas de estabilidad de los electrodos en el sistema de bicarbonato de potasio, la determinación del intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción electroquímica del CO₂ en cobre mediante voltamperometría cíclica, la electrólisis del CO₂ e identificación de los productos obtenidos mediante cromatografía de gases. Así mismo se presentan estudios para evaluar la adsorción de CO en diferentes electrocatalizadores, esto considerando condiciones extremas de saturación.

El **capítulo 5** contiene las conclusiones generales del trabajo y las perspectivas a futuro.

El **anexo A** describe las condiciones experimentales de manera detallada utilizadas en cada capítulo.

El **anexo B** contiene los detalles relacionados con la evaluación y estimación de algunos parámetros tales como: el potencial condicional y la evaluación del coeficiente de difusión.

Referencias

- [1] **F. Bremaunt.** “Cambio climático en México”. Instituto Nacional de Ecología. Puebla, Puebla. Abril (2007).
- [2] **K. Othmer.** Encyclopedia of Chemical Technologies, 3rd Edition, Volume 13, John Wiley and Sons New York. (1981).
- [3] <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/46/introd.html>. Instituto Nacional de Ecología. (2007)
- [4] **K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo.** New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.*, **5** 7050 (2012).
- [5] **E.E. Benson, C.P. Kubiak, A.J. Sathrum, J.M. Smieja.** Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev.*, **38** 89 (2009).
- [6] **C.G. Vayenas.** Modern Aspects of Electrochemistry Vol 42, Cap. 3, Springer Colorado, USA (2008).
- [7] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Selective Formation of C₂ Compounds from Electrochemical Reduction of CO₂ at a Series of Copper Single Crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, **106** (1) 15 (2002).
- [8] **I. Takahashi, O.Koga, N. Hoshi, Y. Hori.** Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu(S)-[*n*(111)/(111)] and Cu(S)-[*n*(110)/(100)] electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **533** (1-2) 135(2002).
- [9] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **99** (1–2) 39-47 (2003).
- [10] **B. Westerhoff, R. Holze.** In situ Infrared Spectroscopy at Electrodes: On the Adsorption of CO and CO₂ on Copper, Platinum and Gold. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.*, **97** (3) 418 (1993).
- [11] **O. Koga, S. Teruya, K. Matsuda, M. Minami, N. Hoshi, Y. Hori.** Infrared spectroscopic and voltammetric study of adsorbed CO on stepped surfaces of copper monocrystalline electrodes. *Electrochem. Acta.*, **50** 2475 (2005).

Capítulo 1

Generalidades sobre la problemática ambiental del dióxido de carbono

En el presente capítulo se describen las generalidades de la problemática actual del CO₂, considerando una revisión bibliografía exhaustiva durante el período de los últimos 7 años (2006-2012); además se resumen las diferentes acciones encaminadas a resolver el problema de la generación del CO₂. Se presenta una descripción breve sobre los diferentes métodos físicos, químicos, fotoquímicos y electroquímicos empleados para la eliminación y reducción CO₂ para su conversión en productos de valor agregado.

El planeta de manera natural se encarga de absorber el CO₂, por ejemplo los océanos capturan el dióxido de carbono de la atmósfera manteniéndolo en el fondo bajo sedimentos y en el proceso de la fotosíntesis las plantas absorben CO₂ y liberan oxígeno que los seres vivos respiran [1, 2], pero desafortunadamente estos procesos naturales están llegando a su límite. Ahora los océanos y las plantas ya no son capaces de absorber todo el CO₂ producido por el hombre y éste se acumula en la atmósfera, ocasionando el calentamiento global. En vista de esta problemática, se buscan soluciones para tratar de ayudar a la naturaleza desde dos puntos de vista; uno de ellos es mediante una **solución preventiva a largo plazo (futuro)**, con la finalidad de disminuir y evitar la acumulación de CO₂ y; el segundo punto de vista, consiste en dar una **solución inmediata**.

En la **solución preventiva** se han tomado medidas enfocadas a legislaciones o normas que se han implementado de acuerdo a las políticas de cada país, como el *protocolo Kyoto* que surgió desde 1997 con la finalidad comprometer a los países industrializados a disminuir sus emisiones en un 5%. Cerca de 100 países firmaron este acuerdo [3]; sin embargo, algunos se rehúsan a aplicarlo debido a que hay algunos procesos que inevitablemente no se pueden sustituir (por ejemplo, el proceso de fabricación de cemento), siendo las políticas económicas las que impactan directamente al país; por lo tanto, las normatividades quedan a su criterio. Finalmente no se sabe si realmente se mitigaron las emisiones de CO₂ en el mundo, debido a que no hay una medida que indique los porcentajes¹.

Particularmente, en México se implementó el programa vehicular con la finalidad de prevenir y controlar las emisiones contaminantes y de esta manera mejorar la calidad del aire. Dicho programa se basa en Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que establecen los límites máximos permisibles de los gases contaminantes: NOM-047-SEMARNAT-1999 (referente a equipamiento y protocolo de prueba para automotores a gasolina), NOM-041-SEMARNAT-2006 (límites máximos de emisión para automotores a gasolina), NOM-050-ECOL-1993

¹ Es importante mencionar que en la literatura se han reportado datos estadísticos asociados a las emisiones de CO₂ a nivel mundial y nacional, así mismo el porcentaje para cada tipo de sector (transporte, industrial, electricidad, entre otros), la finalidad de este trabajo no es mostrarlas; sin embargo, se presentan las referencias en las cuales se puede consultar esta información [4-7].

(límites máximos de emisión para automotores a gas natural, gas licuado de petróleo y otros combustibles alternos) y NOM-045-SEMARNAT-2006 (límites máximos de emisión, equipamiento y protocolo de prueba de automotores a diésel), [8]. Es importante mencionar que el incremento del número de vehículos crece año con año, como lo indican los registros en el INEGI [9]; por lo tanto no hay un control, debido a que se tiene la necesidad de transportar a las personas o productos de un lugar a otro, así como la misma ineficiencia del transporte público que provoca el uso de automóviles particulares u otros medios de transporte.

Para tratar de solucionar el problema también desde un punto de **vista preventivo** se ha propuesto el uso de combustibles alternativos que sustituyan al petróleo y carbono, como los biocombustibles: biodiésel, bio-etanol (biomasa), etanol, metanol e hidrógeno (celdas de combustible), etc., [10-16]. A pesar de ser una buena alternativa, dichos combustibles presentan algunas desventajas, por ejemplo para la producción de biocombustibles se requieren grandes extensiones de tierra de cultivo (maíz, girasol, entre otros) para poder abastecer la demanda de combustible requerida por los combustibles fósiles, además hay una competencia de los cultivos destinados a la producción de energía con los destinados al consumo humano y para la obtención de estos combustibles es necesario la quema, en la cual se generan pequeñas cantidades de CO₂. Por otro lado, los automóviles de hidrógeno están lejos de que lleguen al mercado, debido a que se requiere una infraestructura adecuada para el abastecimiento del combustible, la comercialización de las celdas de combustibles aún no son viables debido a los materiales que se utilizan, esta tecnología es de alto costo y continúa en desarrollo, así mismo el uso de estos combustibles también genera CO₂ como el caso de las celdas de combustible de metanol que aún no han sido probadas en los automóviles. Debido a estas causas es posible que el uso de los combustibles alternativos tarde algunos años en remplazar **totalmente** a los combustibles actuales; sin embargo, a pesar de algunas desventajas pueden ser una buena alternativa.

Así mismo como medida **preventiva** se han propuesto diferentes fuentes de producción de electricidad mediante energías renovables que se basan en fuentes naturales inagotables y que no generan CO₂, como son: *energía eólica* (movimiento del viento), *solar* (sistemas fotovoltaicos y fototérmicos), *geotérmica* (aprovechamiento del calor interior de la tierra), *nuclear* (energía que se libera espontáneamente o artificialmente de las reacciones nucleares),

hidroeléctrica (generada por la fuerza del movimiento del agua) y *mareomotriz* (movimiento de olas y mareas) [17-19]. De estas energías renovables algunos países ya las están utilizando como: Canadá ocupa el 59%, Brasil 80%, China 17% y Noruega el 99% de energía hidroeléctrica; Islandia el 100% de hidroeléctrica, geotérmica y H₂; España el 12% y Alemania el 7% de solar y eólica, y Nueva Zelanda el 62% de hidroeléctrica y geotérmica [20]. Es importante mencionar que estas energías no son realmente una solución, por ejemplo en un proceso antropogénico industrial es difícil sustituirlo por otro proceso o método, tal es el caso de la producción de cemento, forjamiento de los aceros, aleaciones, extracción de hierro; por lo tanto es inevitable generar CO₂, entonces surge la duda, ¿estas nuevas tecnologías de generación de electricidad son capaces de abastecer la demanda energética que requieren los procesos industriales? obviamente la respuesta es no, ya que estos procesos requieren energías tan grandes que sólo la energía actual generada mediante combustibles fósiles es la única que es capaz de abastecer dicha demanda. Sin embargo, estas nuevas fuentes de producción de energía pueden ser utilizadas en casas habitación, como es el caso de los paneles solares.

Es claro que las **medidas preventivas** descritas son a largo plazo y no brindan una solución inmediata y definitiva. Por lo tanto, el problema de las altas emisiones de CO₂ sigue existiendo. Por otro lado, el entorno científico está buscando métodos para atacar el problema y dar una solución concreta, la propuesta se sustenta en considerar al CO₂ como una fuente de carbono. Tomando en cuenta sus características fisicoquímicas, la molécula es lineal, termodinámica y cinéticamente muy estable, en la cual los átomos de oxígeno forman una base débil de Lewis y el carbono es electrófilo. Las reacciones de CO₂ están dominadas por ataques nucleófilicos al carbono, el cual resulta de la flexión del enlace O-C-O, que permite convertir el CO₂ a productos como el ácido fórmico, oxálico, metanol e hidrocarburos [21]. Se han propuesto métodos en los cuales el CO₂ es utilizado como un reactivo precursor para la formación de hidrocarburos de valor agregado o bien su simple reducción sin control de los productos formados. Debido a esta gran posibilidad de conversión, la investigación se ve estimulada a la similitud que tiene la reducción del CO₂ con la fotosíntesis. A continuación se presenta la investigación más relevante en los últimos años (2007-2012), enfocada a resolver el problema del CO₂, los métodos utilizados son los siguientes:

Métodos físicos

Estos métodos involucran únicamente capturar el CO₂ de la atmósfera, el cual se puede realizar en diferentes materiales de manera física (adsorción) o química (absorción). Diversos materiales han sido utilizados o propuestos, entre ellos se encuentran las zeolitas, materiales orgánicos (principalmente aminas), minerales, polímeros, óxidos y cerámicos (ortosilicato de litio; Li₄SiO₄; metazirconato de sodio; Na₂ZrO₃; entre otros) [22]. Sin embargo, estos materiales presentan algunas desventajas para la captura de CO₂. Por ejemplo, las zeolitas que son relativamente estables a altas temperaturas, pero no son muy buenos materiales para capturar CO₂ y, en muchos casos, es necesario el uso de altas presiones. Las aminas y membranas poliméricas pueden capturar excelentes cantidades de CO₂, aunque en ambos casos los gases de combustión tienen que ser enfriados a 200°C o bajas temperaturas, de lo contrario el material se descompone [23]. Actualmente la investigación está enfocada a desarrollar nuevos y más eficientes materiales para la captura de CO₂. Los cuales deben ser altamente selectivos al CO₂, que presenten alta capacidad absorción a altas temperaturas para retener los gases directamente de chimeneas o centros de producción del gas, sin tener que enfriarlos o al menos poder reducir la diferencia de temperatura, lo cual se verá reflejado en un ahorro energético. Así mismo, una adecuada cinética de adsorción-desorción para el CO₂, así como una buena estabilidad térmica, química y mecánica [22-24].

Reducción química

Este método se utiliza únicamente para capturar el gas contaminante, más que para formar nuevos productos de valor agregado; como es el caso de la adsorción que representa otro método de captura de gas de efecto invernadero, mediante la adsorción irreversible de CO₂ en líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolium; la adsorción es irreversible, debido a que se lleva a cabo una reducción química del CO₂ [25]. Otra manera de llevar a cabo una reducción química, se basa en el uso de un complejo metálico que es capaz de secuestrar un átomo de oxígeno del dióxido de carbono y formar monóxido de carbono, en bajas cantidades. Recientemente se han desarrollado complejos orgánicos de cobre soportados por ligandos de carbenos N-heterocíclicos. Sin embargo, la investigación acerca de la reducción de CO₂

utilizando materiales órgano-catalíticos no ha sido desarrollada ampliamente, en comparación con otro tipo de materiales basados en compuestos inorgánicos [26]. El mecanismo de captura de CO₂, se efectúa a través de la oxidación del complejo de cobre (I) con dos núcleos que generen un complejo de Cu(II), la oxidación se lleva a cabo mediante una corriente saturada de CO₂. El producto de la oxidación es un complejo trinucleico de Cu(II) que contiene dos enlaces CO₂ provenientes de los grupos oxalatos; este último complejo reacciona con una sal de sodio en acetonitrilo y precipitan oxalatos de litio, entonces el complejo de cobre (I) puede ser regenerado electroquímicamente a partir del complejo de cobre (II) [27]. El compuesto mesoporoso (alrededor de 10 nm) capaz de reducir químicamente al dióxido de carbono es el Ni/ZrO₂ modificado con partículas de samario (Sm) y cerio (Ce), donde las partículas de níquel se incorporan al samario modificando el arreglo tetragonal del óxido de zirconio [28]. Otro catalizador que contiene níquel es el Ni-MCM-41 (molécula mesoporosa), el cual mostró una alta actividad catalítica en la reducción del CO₂ para la formación de CH₄, además de brindar estabilidad al sistema [29].

Fotoreducción química

Actualmente gran parte de la investigación que se ha realizado para combatir las grandes emisiones de CO₂, se concentra en la fotoreducción química, ya que este mecanismo permite utilizar la energía solar para transformar al dióxido de carbono en productos útiles para los seres humanos. Sin embargo, se necesita del desarrollo de nuevos catalizadores sensibles a la luz solar y además deben de ser económicamente viables, para la implementación de esta metodología a gran escala. La reducción fotoelectroquímica, generalmente se lleva a cabo en disoluciones acuosas o disolventes orgánicos, bajo condiciones atmosféricas (~1 atm y 25°C). Estos sistemas generan principalmente formiato y CO; sin embargo, la velocidad de formación de los productos varía con el tipo de sistema. Los metilcarboxilatos y ácidos metil carboxílicos son productos intermediarios en la fotoelectroreducción de CO₂ [30]. El uso de catalizadores de compuestos metálicos presentan grandes ventajas, por ejemplo, a través de una correcta selección de ligandos y modificaciones a los metales, el espectro de absorción del catalizador se puede cambiar a la luz visible. Además, la absorción de luz en estos complejos es duradera, así el uso de estos catalizadores evita grandes consumos energéticos dado que el complejo metálico puede actuar como un material fotosensible. Investigadores en este campo han logrado

synthetizar eficientes materiales de renio (I) y rutenio (II) para la formación de de CO y formiato [31].

Reducción electroquímica

Este método consiste en aplicar un potencial o corriente en la superficie del electrodo (metal) para que ocurra una transferencia de electrones, a su vez el CO₂ disuelto en un electrolito acuoso u orgánico difunde hacia el electrodo para reducirse y formar diferentes productos. La reducción electroquímica muestra ser una alternativa viable y fácil de remover el CO₂ de la atmósfera y convertirlo a productos valiosos como hidrocarburos y alcoholes. Hori [32-37] es uno de los primeros científicos que empezó a explorar esta temática.

Por otro lado, comparando los métodos físicos, químicos, fotoquímicos y electroquímicos es importante destacar las desventajas que presenta cada uno de ellos y como se llevan a cabo. El método físico se basa en el uso de materiales que sean capaces secuestrar el CO₂ gaseoso; sin embargo, el inconveniente que presenta es que no todos los materiales son selectivos a la adsorción del CO₂, así mismo este método sólo lo captura y después se tienen que confinar en algún lugar a altas presiones. La reducción química consiste en secuestrar el CO₂ y químicamente formar un complejo en el cual queda atrapado el CO₂ en un medio líquido, la desventaja es el uso de complejos que algunas veces son más contaminantes que el propio CO₂, dichos complejos son caros, por lo tanto elevan el costo del método y probablemente se produce lo que se utiliza como reactivo. Por otro lado, la fotoreducción implica el uso de materiales (semiconductores) que sean sensibles a la luz solar para que ocurra la reacción de reducción y generar productos como: ácido fórmico, formaldehído, metanol, metano, etc. [38, 39]. El principal problema es que se requiere del aporte de gran cantidad de energía para que se lleve a cabo el proceso. El método electroquímico parece ser el más viable y económico debido a que las condiciones en las cuales se lleva a cabo son a temperatura ambiente, presión atmosférica, no es tan complejo como los demás métodos, el CO₂ está disuelto en un electrolito conductor ya sea acuoso u orgánico. Además este método brinda la posibilidad de utilizar una gran variedad de electrodos y electrolitos para la reducción del CO₂, ya que dependiendo de estas variables son los productos que se forman, por lo tanto, ofrece un abanico de posibilidades porque se puede dirigir la formación a un producto en específico,

ya sea formiato, formaldehído o alcoholes (etanol, metanol, etc.), metano, propano, etileno, ácido fórmico, ácido oxálico, hasta moléculas oxigenadas. La diferencia radica en que la cinética es diferente para cada material de electrodo [21, 32]; sin embargo, la problemática actual es buscar un material que impacte en el menor consumo energético y que ayude a que la cinética sea más rápida y direccionar a un producto de valor agregado, como es el metanol. En el caso de producir alcohol, se quiere impactar en el costo, comparado con el proceso industrial actual, el cual es a partir de una reacción catalítica en fase gaseosa; gases de síntesis (mezcla de CO, CO₂ e H₂) a altas presiones; el manejo de los gases a altas presiones hace caro el proceso [40].

Considerando que una gran variedad de procesos industriales se están llevando a cabo desde hace varios años debido a la necesidad de la sociedad, estos procesos no van a dejar de utilizarse de manera inmediata; por lo tanto, va a continuar la generación de cantidades altas de CO₂; así mismo la contribución de procesos simples como la degradación de materia orgánica. Entonces lo que se propone hacer para tratar de mitigar las emisiones de CO₂ es acoplar una serie de métodos, es decir instalar un dispositivo físico que capture el CO₂ de una fuente emisora (chimenea de una industria) y posteriormente introducirlo a un dispositivo electroquímico para convertirlo a productos de valor agregado, como el metanol (combustible alternativo). El metanol es un producto muy prometedor y tiene gran potencial porque pudiera desplazar a los combustibles convencionales, el cual puede utilizarse en celdas de combustible para la generación de electricidad. Actualmente se utiliza como combustible en la fórmula CAR (carreras de autos). La ventaja de este combustible es que se puede almacenar y transportar fácilmente. El metanol pudiera reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles.

Referencias

- [1] **F.J. García Breijo, J. Roselló Caselles, M.P. Santamarina Ciurana.** Introducción al funcionamiento de las plantas. Ed. Universidad Politécnica de Valencia, España (2006).
- [2] **M.E. Figueroa Clemente, S. Redondo Gómez.** Los sumideros naturales de CO₂. Una estrategia sostenible entre el cambio climático y el protocolo de Kyoto desde las perspectivas urbana y territorial. Comité Editorial de la Universidad de Sevilla, España (2007).

- [3] http://es.wikipedia.org/wiki/Protocolo_de_Kioto_sobre_el_cambio_clim%C3%A1tico
- [4] http://www.nationmaster.com/graph/env_co2_emi-environment-co2-emissions
- [5] <http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now/global-carbon-emissions.html>
- [6] <http://oica.net/category/climate-change-and-co2/>
- [7] **J.G.J. Olivers, G. Janssens-Maenhout, J.A.H.W. Peters.** Trends I global CO₂ emissions. 2012 report. Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL). Bilthoven (2012).
- [8] <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/documents/html/fuentesmoviles.html>
- [9] http://www.inegi.org.mx/sistemas/olap/Proyectos/bd/continuas/transporte/vehiculos.asp?s=est&c=13158&proy=vmrc_vehiculos
- [10] **F. Hasegawa, S. Yokoyama, K. Imou.** Methanol or ethanol produced from woody biomass: Which is more advantageous?. *Bioresour. Technol.*, **101** (1) S109 (2010).
- [11] **A. Demirbas.** Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers.Manage.*, **49** (8) 2106 (2008).
- [12] **P. Singh Nigam, A. Singh.** Production of liquid biofuels from renewable resources. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **37** (1) 52 (2011).
- [13] **D. Sáinz, P.M. Diéguez, C. Sopena, J.C. Urroz, L.M. Gandía.** Conversion of a commercial gasoline vehicle to run bi-fuel (hydrogen-gasoline). *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37** (2) 1781 (2012).
- [14] **L.F. Brown.** A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **26** (4) 381 (2001).
- [15] **D. Mori, K. Hirose.** Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **34** (10) 4569 (2009).
- [16] **K. Kendall, B.G. Mollet.** Hydrogen and Fuel Cells in Transport. *Comprehensive Renewable Energy.*, **4** 301 (2012).
- [17] **R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F.G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gómez.** Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **15** (4) 1753 (2011).
- [18] **H. Lund.** Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy.*, **32** (6) 912 (2007).
- [19] **J. González Velasco.** Energías renovables. Reverté. Barcelona (2009).
- [20] International Energy Agency (2008).
- [21] **M. Jitaru.** Electrochemical carbon dioxide reduction-Fundamental and applied topics (review). *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy.*, **42** (4) 333 (2007).
- [22] **L. Martínez de la Cruz.** Efecto de la presencia de oxígeno y vapor de agua en el proceso de captura de CO₂ en el Li₂ZrO₃. Tesis de Maestría, UNAM, México D.F (2010).
- [23] **D.A. Torres Rodríguez.** Estudio de una hidrotalcita de Mg-Al como precursor de un óxido metálico para la captura de dióxido de carbono en presencia de vapor de agua. Tesis licenciatura, UNAM, México D.F (2012).
- [24] **H. Pfeiffer, P. Bosch.** Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇). *Chem. Mater.*, **17** (7) 1704 (2005).

- [25] **L.E Barrosse-Antle, R.G. Compton.** Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *Chemical Communications.*, **25** 3744 (2009).
- [26] **L. Gu, Y. Zhang.** Unexpected CO₂ Splitting Reactions To Form CO with N-Heterocyclic Carbenes as Organocatalysts and Aromatic Aldehydes as Oxygen Acceptors. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (3) 914 (2010).
- [27] **R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A.L. Spek, E. Bouwman.** Electrocatalytic CO₂ conversion to oxalate by a copper complex. *Science.*, **327** (5963) 313 (2010).
- [28] **N. Perkas, G. Amirian, Z. Zhong, J. Teo, Y. Gofer, A. Gedanken.** Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO₂ Doped with Rare Earth Oxides. *Catal. Lett.*, **130** (3-4) 455 (2009).
- [29] **D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang.** Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts. *Appl. Catal. A: General.*, **358** (2) 110 (2009).
- [30] **K. Kalyanasundaram, M. Graetzel.** Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage. *Current Opinion in Biotechnology.*, **21** (3) 298 (2010).
- [31] **M.D Doherty, D.C.Grills, J.T. Muckerman, D.E. Polyansky, E. Fujita.** Toward more efficient photochemical CO₂ reduction: Use of scCO₂ or photogenerated hydrides. *Coordination Chemistry Reviews.*, **254** (21-22) 2472 (2010).
- [32] **C.G. Vayenas, Y. Hori.** Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. Modern Aspects of Electrochemistry Vol 42, Cap. 3, Springer Colorado, USA (2008).
- [33] **Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki,** Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem. Lett.*, **14** (11) 1695 (1985).
- [34] **Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki,** Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem. Lett.*, **15** (6) 897 (1986).
- [35] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Selective Formation of C₂ Compounds from Electrochemical Reduction of CO₂ at a Series of Copper Single Crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, **106** (1) 15 (2002).
- [36] **I. Takahashi, O.Koga, N. Hoshi, Y. Hori.** Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu(S)-[*n*(111)/(111)] and Cu(S)-[*n*(110)/(100)] electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **533** (1-2) 135 (2002).
- [37] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **199** (1-2) 39 (2003).
- [38] **A. Fujishimaa, X. Zhanga, D. A. Trykb.** Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **32** (14) 2664 (2007).
- [39] **C.A Bignozzi.** Photocatalysis. Springer New York (2011).
- [40] **G.A Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash.** Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Weinhein, Wiley-VCH. (2006).

Capítulo 2

Carbono como material soporte de catalizadores

Es este capítulo se presentan las consideraciones teóricas asociadas al uso de los materiales de carbono como soporte y los fundamentos relacionados con la cinética de transferencia de carga. Se presenta la evaluación de diferentes materiales de carbono tales como: negro de carbono nanoestructurado, carbono activado y nanotubos de carbono en forma de película, mediante diferentes técnicas electroquímicas. Con la finalidad de elegir al mejor material para ser utilizado como soporte de catalizadores. Dicho material debe ser conductor, tener poca electroactividad asociada a los grupos funcionales y poseer grandes áreas superficiales. Así mismo se presenta la caracterización físico-química de las películas de carbono mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Finalmente, se presenta una metodología para determinar el área electroactiva de los materiales porosos mediante métodos electroquímicos.

2.1 Consideraciones Teóricas

2.1.1 Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados son catalizadores heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo (generalmente metales) se depositan sobre la superficie de otro material conocido como *soporte* [1, 2]. Estos soportes, se dividen en dos grupos: a) materiales inorgánicos sea cerámicos o metálicos y b) orgánicos tanto polímeros naturales como sintéticos, los cuales deben cumplir con características especiales tales como: tamaño de partícula específico, porosidad para garantizar una adecuada distribución y dispersión del material activo; para lograr mayores áreas de reacción y promover altas velocidades de reacción; así mismo, deben garantizar una buena interacción soporte-catalizador, además de tener estabilidad térmica en un amplio intervalo de temperatura y mostrar poca actividad (inertes) en la mayoría de las reacciones del catalizador [3, 4]. Los soportes comerciales más comunes utilizados en procesos químicos son el óxido de aluminio conocido como alúmina (Al_2O_3), gel de sílice o dióxido de silicio (SiO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido férrico (Fe_2O_3), óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), zirconio (Zr); zeolitas (aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos), resinas termoestables (epoxi, poliéster, viniléster) y cerámicos [5, 6].

Específicamente en los procesos electroquímicos también existen diferentes soportes de catalizadores que son utilizados en la reducción de oxígeno, oxidación de metanol y compuestos orgánicos (cianuros, fenoles, colorantes, etc.), reducción del CO_2 , para aplicaciones en celdas de combustible, tratamiento de efluentes, generación de energía, entre otros [7-19]; en la tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos. En general, se observa que tanto el soporte como el catalizador juegan un papel importante en el tipo de reacción electroquímica e interacción catalizador-soporte [4, 7-27]. Para la reducción de oxígeno y oxidación de metanol regularmente se utiliza como soporte el carbono (negro de carbono, nanotubos, fibras, xerogeles de carbono, entre otros). En este caso, el efecto (morfología, área superficial, formas alotrópicas, entre otros) del soporte influye en las propiedades físicas (tamaño de partícula del metal, actividad catalítica debido a la interacción metal-soporte, morfología y distribución de

tamaño), aleación de catalizadores bimetálicos y dispersión del catalizador [4, 20-24]. Actualmente se están empleando materiales de carbono con mayores áreas superficiales y modificando su química superficial mediante tratamientos químicos o térmicos, para aumentar el área electroactiva, variar el tamaño de partícula del catalizador soportado y mejorar el rendimiento de la reacción global [7]. Para el caso de los procesos de degradación de compuestos orgánicos, producción de hidrógeno y reducción del CO₂ se utiliza comúnmente como soporte el óxido de titanio (TiO₂), óxido de zinc (ZnO) y carbono [16-19]. Sin embargo, debido a las tendencias del carbono, recientemente se ha utilizado el aereogel y carbono activado como soporte de hierro y óxidos de hierro para la degradación de colorantes [25-27].

Tabla 2.1. Uso de soportes de catalizadores en procesos electroquímicos.

Proceso electroquímico	Aplicación	Catalizador/soporte	Referencias
Reducción del oxígeno		Pt/C Pd/C Ru/C	[7-12]
	Celdas de combustible	Pt-Au/C Co/C	
Electro-oxidación de metanol		Pt:Ru/C	[13, 14]
Degradación de compuestos orgánicos	Tratamiento de efluentes	Pt/WC* @TiO ₂ TiO ₂ /Ti SS*/ZnO Fe/C FeO/C	[15, 16, 25-27]
Producción de hidrógeno	Generación de electricidad	Ag/TiO ₂	[17]
Reducción del CO ₂	Remediación ambiental	Pt/C-TiO ₂ Fe, Ni, Cu, Pd/C	[18, 19]

* C; carbono, WC; carburo de tungsteno (por sus siglas en inglés), SS; Acero inoxidable (por sus siglas en inglés).

En los sistemas electrocatalíticos es importante que el soporte tenga buena conductividad eléctrica, estabilidad química y que ofrezcan grandes áreas de reacción. Los materiales de carbono cumplen con las características anteriores y dependiendo de sus diferentes formas alotrópicas predomina unas más que otras, además la química superficial de los materiales de carbono tiene gran impacto en las propiedades del soporte. A continuación se describen brevemente algunos materiales de carbono, así como la importancia de sus propiedades.

2.1.2 Materiales de carbono como soporte de catalizadores en procesos electroquímicos

El carbono se encuentra en la naturaleza en diferentes formas alotrópicas: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos y carbinos (figura 2.1); la forma, estructura y composición que toman depende de las condiciones de formación. Estos materiales han atraído la atención de muchos investigadores debido al gran potencial que tienen para ser utilizados como soportes en catálisis heterogénea; en el 2006 se publicaron cerca de 1000 artículos sobre los diferentes tipos de catalizadores soportados sobre carbono [2].

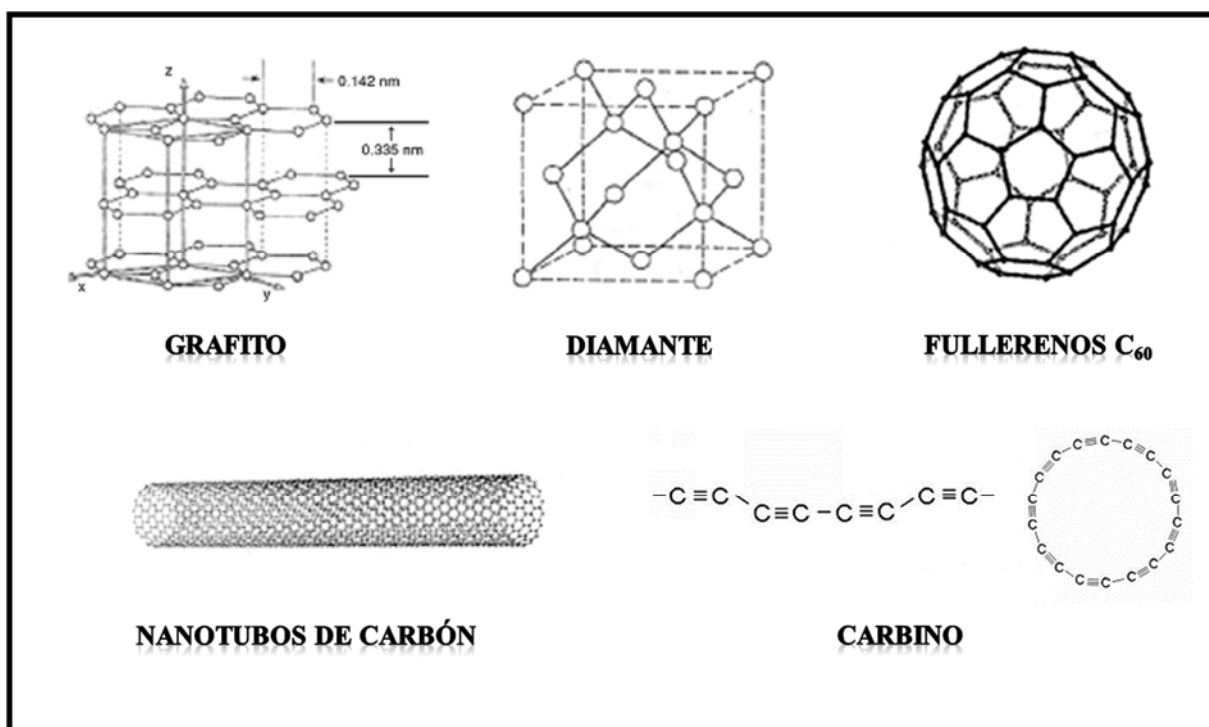


Figura 2.1. Formas alotrópicas del carbono [4].

Las formas alotrópicas del carbono y la química superficial impactan en las características de los materiales de carbono. Considerando esto, a continuación se describen de manera general las características específicas de los materiales de carbono que los distinguen y le dan ventajas sobre otros soportes tradicionales tales como [4, 28]:

1. Alta estabilidad en medios ácidos y básicos; por lo tanto resistentes a la corrosión.
2. La estructura es estable en intervalos limitados de temperatura que dependen del tipo de carbono.
3. Es posible modificar el tamaño de partícula, el área superficial y su distribución de poros en un amplio intervalo.
4. Ofrece propiedades químicas debido a la composición superficial variada, que puede ser modificada mediante tratamientos térmicos, químicos y electroquímicos.
5. Tienen una elevada conductividad eléctrica.
6. Se pueden preparar con una variedad de formas macroscópicas, por ejemplo: gránulos, polvos, fibras, telas, pastillas, discos, etc.
7. Sus desechos son de fácil tratamiento; por ejemplo, permite recuperar el metal (alto costo) soportado, simplemente quemándolo.
8. Son usualmente más económicos que los soportes catalíticos habituales.
9. Existe una amplia gama de materiales de carbono disponibles comercialmente en el mercado.

Regularmente los materiales recién sintetizados presentan superficies químicas neutras, estos materiales pueden ser empleados directamente al término de su preparación. Sin embargo, en algunos casos son sometidos a pre-tratamientos de limpieza (químicos, térmicos o electroquímicos) con la finalidad de que las impurezas no intervengan en el proceso o para modificar la química de su superficie formando grupos oxigenados y con esto mejorar el rendimiento según sea su uso [29]. Ejemplo de esto es el caso específico de la síntesis de los nanotubos de carbono; los diferentes métodos dejan impurezas metálicas del proceso, mezcla de otras formas de carbono y la superficie química es variada, por lo cual, son sometidos a tratamientos de purificación comúnmente ácidos como HNO_3 , H_2SO_4 o una mezcla de ambos [30-34], tratamientos térmicos [35] y oxidación electroquímica [36].

Esta es una ventaja que tiene el carbono sobre otros soportes, puesto que pueden ser modificados químicamente a bajo costo y obtener nuevos materiales. En particular, el **negro de carbono** es uno de los materiales manufacturados más antiguos y ha sido empleado como: agente colorante en tintas, como conductor eléctrico, en recubrimientos, uso en equipos electrónicos y como *soporte catalítico* principalmente. Se obtiene como resultado de la

combustión incompleta de los hidrocarburos como materia prima. Actualmente, casi todos los negros de carbono se fabrican mediante un proceso de horno: el hidrocarburo de alto contenido aromático se quema parcialmente mediante atomización en llama caliente por gas natural y aire precalentado; este proceso permite un control eficaz de las propiedades físicas y químicas [28, 37]. En la figura 2.2 se presenta la forma típica del negro de carbono, la cual está constituida por partículas esféricas aglomeradas y se distinguen por tres principales características [38]:

(a) *Tamaño de partícula*: el diámetro de las partículas esféricas es la propiedad fundamental que afecta principalmente la oscuridad (color) y dispersión del negro de carbono cuando se mezcla con resinas u otros compuestos químicos u orgánicos.

(b) *Estructura*: se determina por el tamaño de las partículas esféricas, pero al igual que con el tamaño de partícula, el tamaño de la estructura afecta la oscuridad y dispersión de negro de carbono.

(c) *Superficie química*: el proceso de fabricación deja varias clases de grupos oxigenados en la superficie del negro de carbono: complejos fenólicos, quinólicos, lactonas y ácidos carboxílicos absorbidos químicamente [28, 37]. La cantidad y el tipo de grupos funcionales que se encuentran en la superficie dependen del proceso de manufactura y de los diversos pre-tratamientos a los que fueron sometidos, considerando estas características se han clasificado los negros de carbono [28].

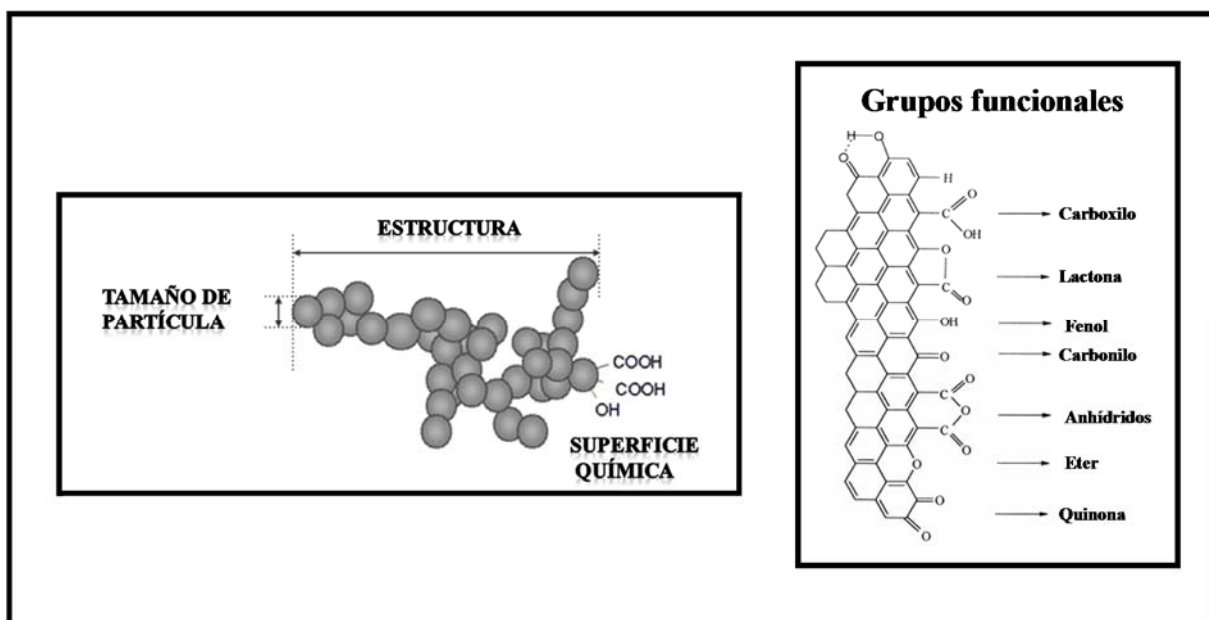


Figura 2.2. Representación del negro de carbono [38].

Considerando las características del tamaño de partícula y estructura, en la figura 2.3 se muestra la comparación de imágenes de SEM obtenidas a la misma escala y amplitud de películas de negro de carbono estándar C-SMST proporcionado por Columbian Chemicals Company (con tamaño de partícula de 90 nm y área BET de 6.6 m²/g) y Vulcan XC-72 (Química Rana) con 16 nm y 254 m²/g. Se observa que ambos materiales presentan estructuras esféricas formando cadenas y aglomerados entre ellas, para el caso del C-SMST se distinguen diferentes tamaños (figura 2.3a), mientras que el Vulcan XC-72 muestra un tamaño homogéneo (figura 2.3b). Es importante mencionar que entre más pequeño sea el tamaño de la partícula, mayor será el área expuesta

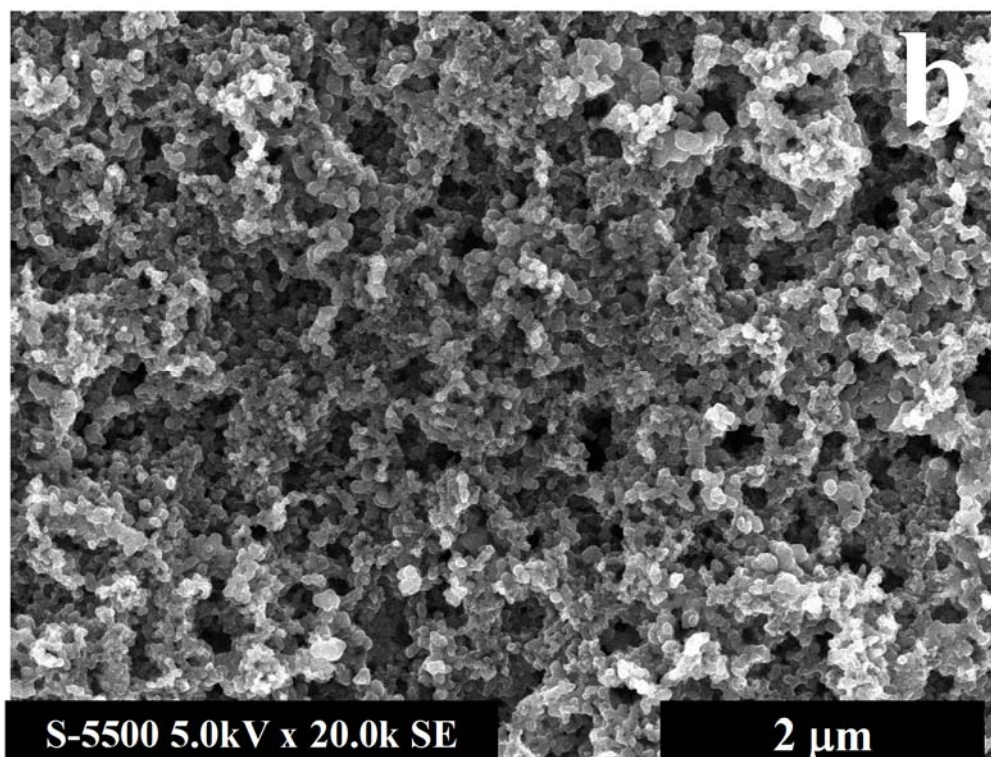
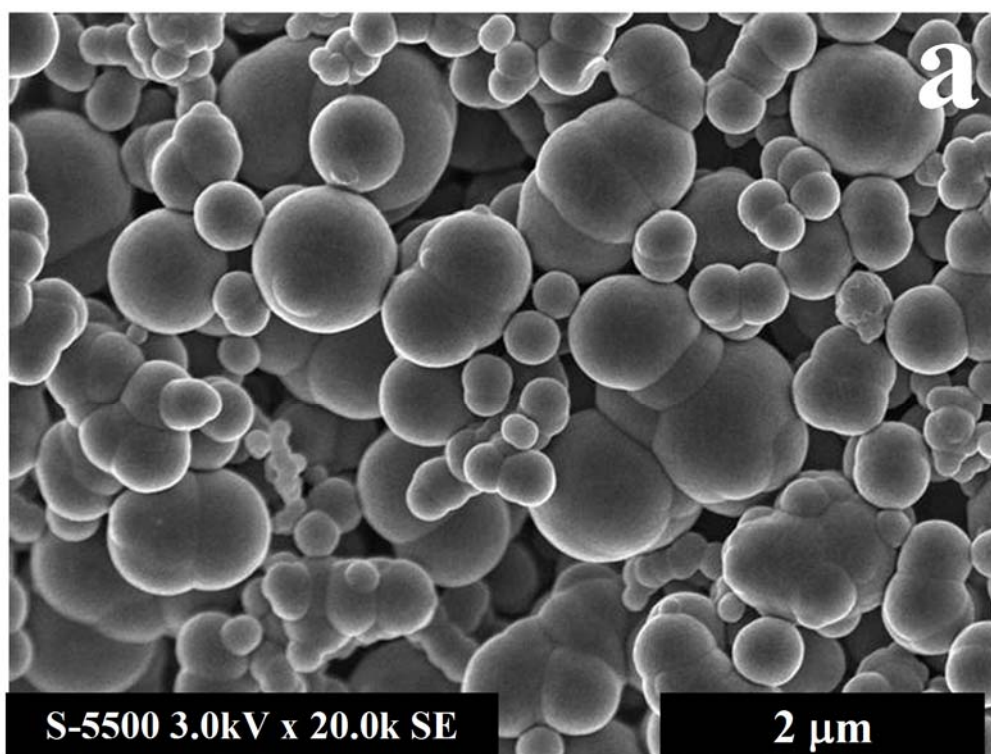


Figura 2.3. Imágenes de SEM de las películas: a) negro de carbono estándar C-SMST y b) Vulcan XC-72, a la misma escala y amplitud. En el anexo A.2.2 se detalla la preparación de las películas.

Para identificar los grupos funcionales presentes de diferentes negros de carbono, se han reportado estudios de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). A manera de ejemplificar la química superficial característica de estos materiales, en la figura 2.4 se presentan respuestas de transmitancia y/o absorbancia de FTIR típicas del negro de carbono Vulcan XC-72 comercial Cabot (figura 2.4a) reportados en la literatura [39] y la de una familia de diferentes negros de carbono comerciales CB-A, CB-B, CB-O, CB-C y CB-D de Cabot Corporation reportados en la literatura [40] y reproducidos en la figura 2.4b. Los picos de absorbancia y transmitancia se asocian a distintos grupos funcionales tales como: lactonas, quinólicos, fenólicos (indicados en la figura), la presencia de ellos dependen del proceso de fabricación.

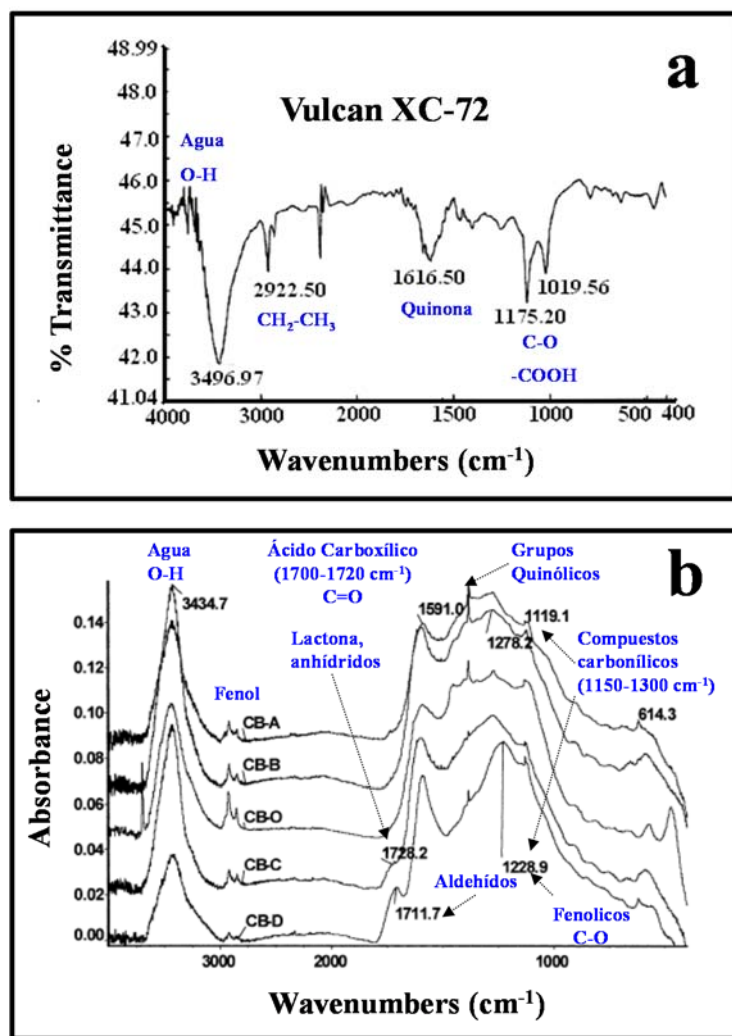


Figura 2.4. Espectros de FTIR de diferentes negros de carbono comerciales: a) Vulcan XC-72 y b) CB-A, CB-B, CB-O, CB-C y CB-D [39, 40].

De acuerdo con los espectros de la figura 2.4, es claro que el negro de carbono no es químicamente inerte debido a la gran diversidad de grupos funcionales presentes en la superficie. Este hecho tiene efecto en las interacciones con las partículas metálicas soportadas con el negro de carbono, como son en los casos de diferentes procesos catalíticos: la reducción electroquímica de oxígeno, la oxidación de metanol, entre otros [41-43].

Considerando que las características de los materiales de carbono como las formas alotrópicas, la morfología y la química superficial contribuyen en las propiedades finales del catalizador (la dispersión, tamaño de cristal y partícula del catalizador) y a su vez el rendimiento de la reacción de estudio. Es importante tener en cuenta dichas propiedades para seleccionar el mejor material soporte. En la práctica, estas características no son tomadas en cuenta, por esta razón gran parte de las publicaciones se han enfocado a la caracterización físico-química (difracción de rayos X; XRD, microscopía electrónica de transmisión; TEM, microscopía electrónica de barrido; SEM, análisis de dispersión de energía de rayos X; EDX, espectroscopía de rayos X de fotoelectrones; XPS y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier; FTIR) y electroquímica de los catalizadores soportados [8, 9, 13, 44-47]. En cuanto a la caracterización electroquímica se ha utilizado la técnica de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica para evaluar el catalizador soportado estrictamente sobre el proceso catalítico, de esta manera se determina la eficiencia o actividad catalítica del catalizador, pero no de la influencia que pudiera tener el soporte. En el caso de los materiales de carbono son sometidos a tratamiento de purificación o funcionalización para mejorar las interacciones del soporte-catalizador ya que los grupos funcionales son los responsables de este efecto, así mismo estos tratamiento permiten eliminar impurezas que pudieran afectar dicha interacción [22].

Debido a que el carbono juega un papel muy importante en los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase del electrodo (conductor eléctrico/conductor iónico), se describe en este capítulo, la metodología utilizada para la evaluación de diferentes materiales de carbono en forma de película utilizando sistemas electrolíticos de referencia, los cuales contienen especies electroactivas susceptibles de oxidar/reducir (un par redox) con transferencia de carga de diferente mecanismo: esfera interna y externa. El uso de estos sistemas permite caracterizar la respuesta electroquímica de materiales considerando la influencia de las interacciones interfaciales entre el material de electrodo y el par redox. Se evalúa la cinética de transferencia

de carga y la respuesta voltamperométrica. Y debido a que estos mecanismos fueron utilizados, a continuación se describen los principios de transferencia de carga.

2.1.3 Teoría de transferencia de carga

La electrocatálisis ocurre cuando a un mismo sobrepotencial, una determinada reacción electroquímica ocurre a velocidades diferentes (dependiendo del tipo de electrodo). Por lo tanto, la electrocatálisis depende de los fenómenos que se llevan a cabo en la interfase electrodo/electrolito. La región interfacial se caracteriza por la presencia de especies cargadas con una distribución no homogénea de cargas eléctricas que dan como resultado una diferencia de potencial entre el electrolito y el electrodo, esta zona se denomina *doble capa eléctrica*. Dependiendo del potencial eléctrico en la interfase se obtienen corrientes capacitivas (no faradaicas) o corrientes faradaicas. Las corrientes no faradaicas se producen por el arreglo físico de los iones de la doble capa, mientras que las corrientes faradaicas están dadas por la transferencia de carga debido a los procesos de oxidación/reducción de las especies electroactivas. Las corrientes faradaicas son una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre sobre la superficie del electrodo. Esta velocidad depende de dos factores: a) la velocidad con la que las especies electroactivas llegan y se alejan del electrodo desde o hacia el seno de la solución, proceso conocido como *transporte de masa* (difusión, convección y migración) y b) la velocidad a la cual los electrones se transfieren desde o hacia la superficie, proceso conocido como *transferencia de carga o electrones* [48, 49]. En donde la especie oxidada (**Ox**) se reduce por la ganancia de electrones desde el electrodo, por el contrario la segunda reacción ocurre cuando la especie reducida (**Red**) se oxida liberando electrones hacia el electrodo. Esta reacción electroquímica simple se expresa de la siguiente manera:



Considerando la reacción anterior, es importante tener en cuenta dos aspectos interesantes que están involucrados: 1) la *cinética* (velocidad con que se lleva a cabo la reacción, la cual se expresa en términos de corriente, indicando la medida de la cantidad de

materia que se transforma) y 2) la *termodinámica* (la energía “potencial” necesario para que ocurra la reacción electroquímica). Desde estos dos puntos de vista es posible entender el comportamiento de las reacciones en el electrodo y evaluar los parámetros cinéticos que involucran la velocidad y la energía con la que ocurren los procesos de oxidación/reducción.

Por otro lado, se dice que el sistema está en equilibrio cuando no existe un flujo de corriente a través de la reacción (2.1) y se caracteriza mediante la ecuación de Nernst, la cual vincula el potencial de electrodo con las concentraciones de los reactivos:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (2.2)$$

donde C_{ox} y C_{red} son las concentraciones de la especie oxidada y reducida, respectivamente y $E^{0'}$ es el potencial formal.

El potencial de equilibrio entre ambas reacciones (oxidación/reducción), la corriente parcial catódica (j_c) es igual a la corriente parcial anódica (j_a). Por lo tanto, la expresión (2.3) es igual a cero y a la magnitud de estas corrientes parciales son iguales a la densidad de corriente de intercambio (j_o), en el potencial de equilibrio:

$$j_o = j_c = -j_a \quad (2.3)$$

Esta reacción se caracteriza por un flujo de electrones a través de la interfase electrodo-electrolito en cantidades equivalentes a la velocidad de transformación de **Ox** a **Red**. Considerando la ecuación (2.1), la velocidad de la reacción se describe en términos de las constantes de velocidad catódica (k_c) y anódica (k_a), expresadas en cm/s. Así mismo, ésta reacción simboliza la ecuación cinética general para el proceso del electrodo y la corriente total involucrada en el proceso, la cual se describe de la siguiente manera:

$$j_T = j_c + j_a \quad (2.4)$$

Las densidades de corriente catódicas (j_c) y anódicas (j_a) se asocian a las constantes k_c y k_a , las cuales se expresan como:

$$j_c = -nFk_c C_{Ox} \quad (2.5)$$

$$j_a = -nFk_a C_{Red} \quad (2.6)$$

donde n , es el número de electrones involucrados en la reacción; F , constante de Faraday (96500 C/mol); C_{Ox} y C_{Red} son las concentraciones de la especie oxidada; y reducida en la superficie del electrodo respectivamente, expresada en mol/cm³.

Por otro parte, la dependencia de las constantes de velocidad k_c y k_a , con la diferencia de potencial aplicado (E) durante la transferencia electrónica, se describen como:

$$k_c = k^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} E\right) \quad (2.7)$$

$$k_a = k^0 \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} E\right) \quad (2.8)$$

donde k^0 es la constante de velocidad estándar, α y β son los coeficientes de transferencia catódicos y anódicos, respectivamente. En la mayoría de los casos se asume que α y β toman valores entre 0 y 1, generalmente de 0.5 para transferencia electrónica simple y se debe cumplir la siguiente igualdad:

$$\alpha + \beta = 1 \quad , \text{ por lo tanto: } \alpha = 1 - \beta \quad (2.9)$$

Definiendo el sobrepotencial como la desviación del potencial del equilibrio ($\eta = E - E_e$) y utilizando la definición de densidad de corriente de intercambio (ecuación 2.3) a $\eta=0$, se deduce la ecuación de Butler-Volmer [50, 51]. La cual involucra los parámetros cinéticos j_0 , α y β relacionados con la cinética de la reacción tanto catódica como anódica. Esta

ecuación expresa la velocidad de reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico, en condiciones donde no hay efecto del transporte de masa; es decir en condiciones estacionarias, donde la concentración en la superficie del electrodo es esencialmente la misma en el seno de la solución. De esta manera, la ecuación se expresa como:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_c + \mathbf{j}_a = j_0 \left[\exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.10)$$

donde \mathbf{j} , es la densidad de corriente total (A/cm^2); j_0 , la densidad de corriente de intercambio (A/cm^2); η , se define como el sobrepotencial ($E - E_e$) en V, donde E y E_e son el potencial aplicado y de equilibrio, respectivamente; T , temperatura (K); R , constante universal de los gases ($8.31 J/mol K$); α y β , coeficientes de transferencia de carga catódico y anódico (u.a), respectivamente. A partir esta ecuación es posible determinar los parámetros cinéticos, los cuales proporcionan información acerca de la rapidez (velocidad) con que se lleva a cabo la reacción (j_0) y los coeficientes de transferencia de carga (α y β) son la energía asociada a la transformación de reactivo a producto.

La ecuación de Butler-Volmer es considerada una ecuación fundamental de la cinética electroquímica, porque describe la variación de la densidad de corriente en función del sobrepotencial y de los coeficientes de transferencia de carga. Un gráfico de $\ln \mathbf{j}$ vs η muestra una relación lineal, en la cual se pueden evaluar los coeficientes de transferencia de carga mediante la pendiente (\mathbf{m}) y la densidad de corriente de intercambio a través de la ordenada al origen (\mathbf{a}) una representación gráfica de este comportamiento se muestra en la figura 2.5. Es importante mencionar que la ecuación (2.10) es válida y representa el comportamiento del proceso de activación del sistema, en donde no existe la contribución de transporte de masa, además de que las especies electroactivas involucradas en el proceso de transferencia de carga (ecuación 2.1) sean solubles. La figura 2.5 representa el comportamiento lineal de $\ln \mathbf{j}$ vs η bajo estas condiciones de control cinético.

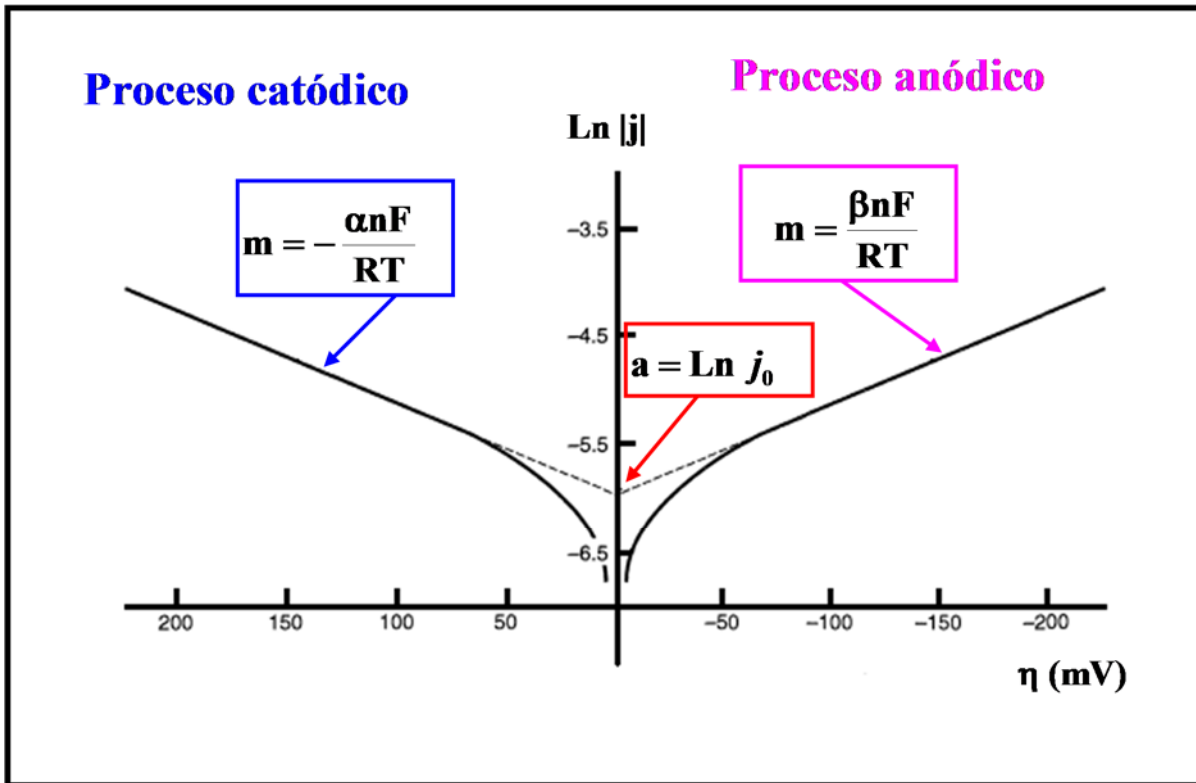


Figura 2.5. Gráfico de Tafel en coordenadas de $\text{Ln } j$ vs η para la reacción (2.1) con $\alpha=0.5$, $T=298$ K y $j_0= 10^{-6}$ A/cm² [51].

Sin embargo, en la práctica varios procesos electroquímicos están enfocados a estudiar y controlar un solo proceso que puede ser el catódico (reducción de oxígeno, CO₂, depósito metales, entre otros) o anódico (oxidación de metanol, compuestos orgánicos, procesos de corrosión, etc.) en los cuales, el interés es encontrar los parámetros cinéticos. Para esto, la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 2.10) puede aplicarse a la *aproximación de alto campo*, la cual permite evaluar de manera independiente cada proceso. En esta aproximación, se hace un gráfico $\text{Ln } j$ vs. η , en el cual se aplica a valores altos de sobrepotencial $|\eta| > (\pm 100 \text{ mV})$, donde uno de los términos exponenciales se vuelve despreciable con respecto al otro, esto permite definir los términos independientes para cada proceso catódico y anódico, de acuerdo a las ecuaciones (2.11) y (2.12):

Rama catódica:

$$\text{Ln } j = \text{Ln } j_0 - \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad |j_c| \gg |j_a| \quad (2.11)$$

Rama anódica:

$$\text{Ln } j = \text{Ln } j_0 + \frac{\beta n F}{RT} \eta \quad |j_a| \gg |j_c| \quad (2.12)$$

Estas ecuaciones (2.11 y 2.12) son conocidas como *ecuaciones de Tafel*. Y se pueden agrupar en la siguiente ecuación:

$$\text{Ln}|j| = a + m\eta \quad (2.13)$$

donde **a** es la ordenada al origen y se obtiene la j_0 y de la pendiente (**m**) se pueden obtener los valores de α y β (como se indica en las figura 2.5).

Por otro lado, a sobrepotenciales muy pequeños y cercanos al equilibrio (dentro de los ± 10 mV), la curva densidad de corriente-potencial presenta una relación lineal **j- η** , conocida como la *aproximación de bajo campo*, en la cual ambos procesos de reducción y oxidación están predominando (ecuación 2.1). Los términos exponenciales de la ecuación (2.10) pueden ser desarrollados como expansiones de Taylor y para valores pequeños, $\frac{\alpha n F}{RT} \eta$ y $\frac{\beta n F}{RT} \eta$, los primeros dos términos pueden ser combinados para obtener:

$$j \approx j_0 \frac{n F}{RT} \eta \quad \text{para} \quad \frac{\alpha n F}{RT} \ll 1 \quad (2.14)$$

Esta aproximación muestra la relación lineal de densidad de corriente-sobrepotencial, la cual es independiente del coeficiente de transferencia. La densidad de la corriente de

intercambio se determina mediante la pendiente, la cual tiene dimensiones de una resistencia conocida como *resistencia de transferencia de carga* R_{ct} [50, 51]:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFj_0} \quad (2.15)$$

Es importante mencionar que la ecuación de Butler-Volmer se aplica en condiciones ideales, donde predomina el proceso de activación y está definida para condiciones de control cinético. Sin embargo, en los procesos electroquímicos reales siempre existen otro tipo de contribuciones, de tal manera que el gráfico descrito en la figura 2.5 normalmente no se obtiene. Experimentalmente, las respuestas obtenidas son similares a las mostradas en la figura 2.6, en donde se describen pendientes constantes o iguales a cero (recuadros rojos y negros, indicados en la figura), este comportamiento se debe a contribuciones asociados al transporte de masa.

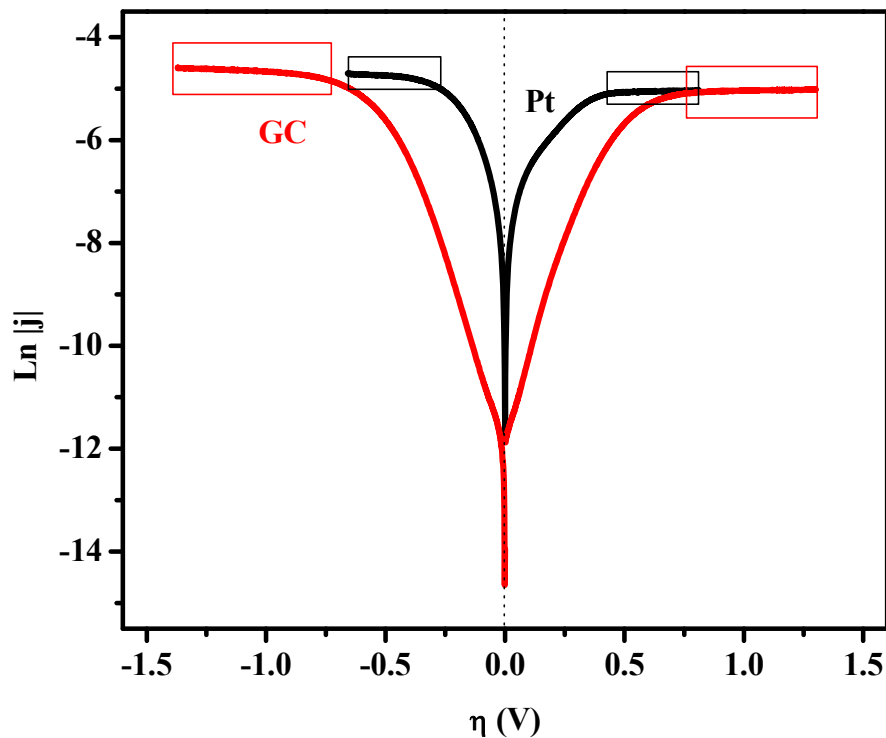


Figura 2.6. Gráficas de Tafel en coordenadas $\ln |j|$ vs η obtenidas a partir de las respuestas experimentales obtenidas para Pt y GC en el sistema 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 10^{-2} M FeSO_4 , 1 M H_2SO_4 a 5 mV/s y 2500 rpm.

El proceso de transferencia de masa asocia a la especie electroactiva que debe seguir la ruta desde el seno de la solución (donde hay probabilidad de que ocurran reacciones químicas) a la superficie mediante un proceso de transporte de masa como lo muestra la figura 2.7. Posteriormente, ocurre el proceso de transferencia de carga, el cual se puede llevar en el plano interno (IHP) o externo de Helmholtz (OHP), más adelante se explican los mecanismos. Debido a que regularmente las especies electroactivas (iones metálicos) están acompañadas por ligantes neutros (H_2O , acuo; NH_3 amino) o aniónicos (CN^- , ciano; Br^- , bromo; Cl^- cloro) formando esferas de coordinación denominados *complejos*, tales como: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(H_2O)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, la transferencia de carga es compleja. Esto provoca que el proceso no sea tan rápido y se tenga otro tipo de complicación, es decir, que el proceso de transferencia de carga puede venir acompañado e influenciado por el transporte de masa. Bajo estas circunstancias, no es posible aplicar la ecuación de Butler-Volmer de alto campo para determinar los parámetros cinéticos; sin embargo, si se llegará a aplicar, los resultados obtenidos mostrarían ambigüedad puesto que no se consideran las condiciones de control cinético.

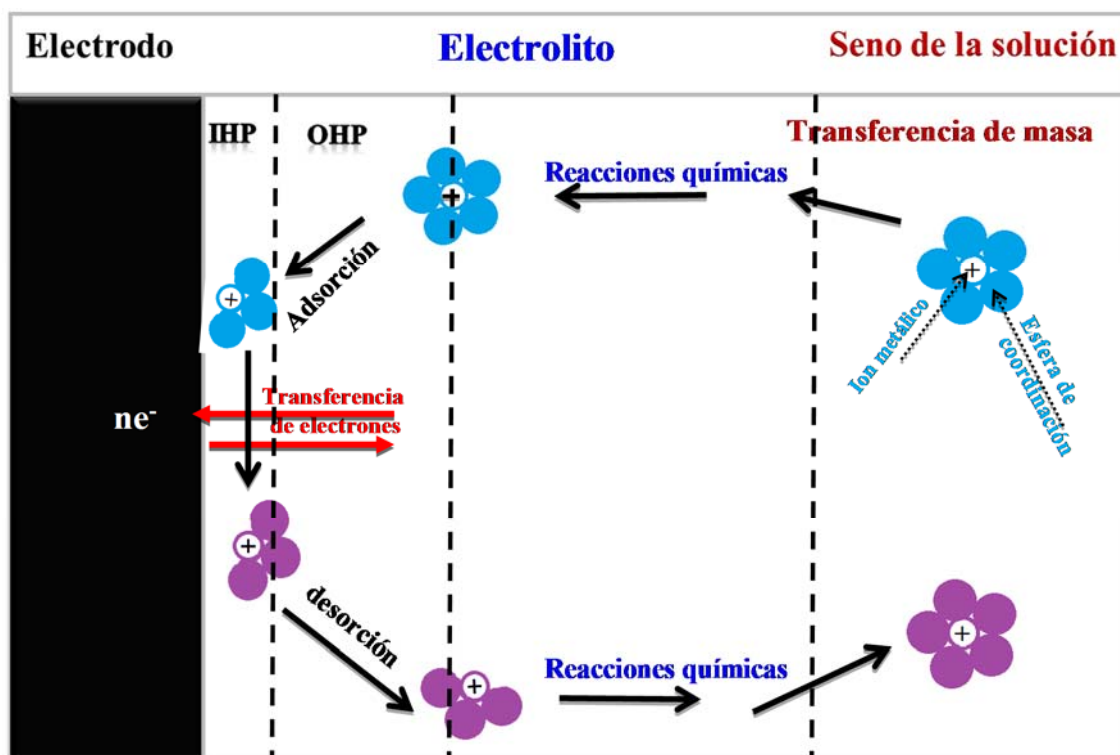


Figura 2.7. Ruta de transferencia de carga y esfera de coordinación [51].

Una manera de poder minimizar los efectos de transporte de masa es trabajando en condiciones estacionarias o convectivas. A partir de las respuestas de j vs. η se describen las densidades de corrientes límite (mesetas) correspondientes al factor limitado por transporte de masa, la cual se define por la ecuación de Levich [52]:

$$j_L = 0.62nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (2.16)$$

donde j_L , es la densidad de corriente límite de difusión (A/cm^2); C , es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3); n , es el número de electrones transferidos durante el proceso; D , el coeficiente de difusión (cm^2/s); ν , es la viscosidad cinemática (cm^2/s) para el agua es $0.01 cm^2/s$; F , ($96500 C/mol$); ω es la velocidad angular con la que gira el electrodo de disco o frecuencia angular ($\omega = 2\pi N / 60$, N es el número de rpm) expresada en rad/s.

De esta manera, estas condiciones pueden ayudar a lograr tener el control cinético. Sin embargo, la respuesta mostrada en la figura 2.6 indica que no se puede aplicar la ecuación de Butler-Volmer. Entonces, para corregir las contribuciones por transporte de masa, en la literatura se han reportado diferentes métodos. El método de Iwasita [53, 54] permite evaluar los parámetros cinéticos evitando la influencia de problemas difusionales asociados a la densidad de corriente límite para que sólo se evalúe la contribución cinética.

El método considera una reacción con una velocidad de transferencia de carga infinita. Esta reacción, es descrita en términos de corriente reversible (I_{rev}) determinada exclusivamente por los parámetros que afectan la transferencia de masa:

$$I_{rev} = \frac{I_{lim^a} \left[1 - \exp\left(\frac{-nF\eta}{RT}\right) \right]}{1 + \frac{I_{lim^a}}{I_{lim^c}} \exp\left(\frac{-nF\eta}{RT}\right)} \quad (2.17)$$

Este método utiliza la relación entre la corriente reversible y la experimental (I_{rev} e I experimental), mediante la introducción del parámetro adimensional “ u ” definido para la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR):

$$u = \frac{I_{rev}}{I} - 1 \quad (2.18)$$

Para reacciones con corriente de intercambio finita, el parámetro u se define como:

$$u = \frac{\frac{I_{lim_a}}{\mathcal{A}}}{j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \left(1 + \frac{I_{lim_a}}{I_{lim_c}} \exp\left(-\frac{n F \eta}{RT}\right)\right)} \quad (2.19)$$

donde η es el sobrepotencial y \mathcal{A} es el área del electrodo. Los parámetros I_{lim_a} y I_{lim_c} corresponden a los procesos anódicos y catódicos, respectivamente.

La corriente reversible y el parámetro u fueron calculados para los sobrepotenciales experimentales. Los parámetros cinéticos de α , β y j_0 se determinaron considerando altos sobrepotenciales:

Rama catódica:

$$-\ln u = -\ln \frac{I_{lim_c}}{\mathcal{A} j_0} + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad \text{para} \quad \eta \ll -\frac{RT}{F} = -0.0256 \quad (2.20)$$

Rama anódica:

$$-\ln u = -\ln \frac{I_{lim_a}}{\mathcal{A} j_0} + \frac{\beta n F}{RT} \eta \quad \text{para} \quad \eta \gg \frac{RT}{F} = 0.0256 \quad (2.21)$$

A partir de un gráfico de $-\ln u$ vs η se obtiene una línea recta tanto para la rama catódica como la anódica, de las cuales se pueden obtener los parámetros cinéticos, sin la contribución del transporte de masa.

Las ecuaciones (2.20) y (2.21) se pueden generalizar en la siguiente ecuación:

$$-\ln u = a + m\eta \quad (2.22)$$

donde a es la ordenada al origen, de la cual se puede obtener j_0 y de las pendientes (m) se estiman los valores de α y β .

Es importante mencionar que experimentalmente se han empleado sistemas ideales que ayudan a evaluar los procesos de transferencia de carga rápidos para electrodos planos. Considerado la ruta que debe seguir la especie electroactiva, dos mecanismos describen la pérdida de la esfera de coordinación, donde la transferencia de carga se lleva a cabo en dos sitios diferentes (plano interno o externo de Helmholtz), estos son conceptos adoptados de la teoría de la cinética y mecanismo de reacciones redox en fase homogénea [50].

El mecanismo de esfera externa en fase homogénea es la más simple de todas las reacciones redox ya que sólo ocurre la transferencia de carga entre dos reactantes, en donde la esfera de coordinación permanece intacta durante el proceso. Es decir, el oxidante y el reductor no tienen en común ningún ligando por lo que puede facilitar la transferencia electrónica. En el caso de la interfase (reacciones heterogéneas), la transferencia de electrones ocurre en el *plano externo de Helmholtz* (OHP), en donde la esfera de coordinación de la especie electroactiva no interactúa directamente con el electrodo (figura 2.8), es decir permanece intacta durante el proceso [51, 55]. Comparando ambos conceptos, es claro que en reacciones redox en fase homogénea y heterogénea no ocurren interacciones de la esfera de coordinación del reactivo o bien especie electroactiva durante la transferencia de carga. Para este caso, las reacciones con mecanismos de esfera externa son independientes del tipo de material de electrodo.

Por otro lado, el mecanismo de esfera interna en fase homogénea, la esfera de coordinación de los reactantes comparten un ligando y forman un intermediario que actúa como puente entre los dos reactantes, lo cual significa que la esfera de coordinación sufre modificaciones. De la misma manera, cuando ocurre la transferencia de electrones en la interfase, la especie electroactiva interacciona directamente con el electrodo a través de un ligando común, en otras palabras, la especie electroactiva pierde una parte de la esfera de coordinación y se mueve cerca de la superficie del electrodo (figura 2.8), procediendo a interacciones débiles o fuertes con el electrodo, esto ocurre en el *plano interno Helmholtz* (IHP). Para este caso, las reacciones con mecanismos en el plano interno, se ven altamente influenciadas por el tipo de material de electrodo [51].

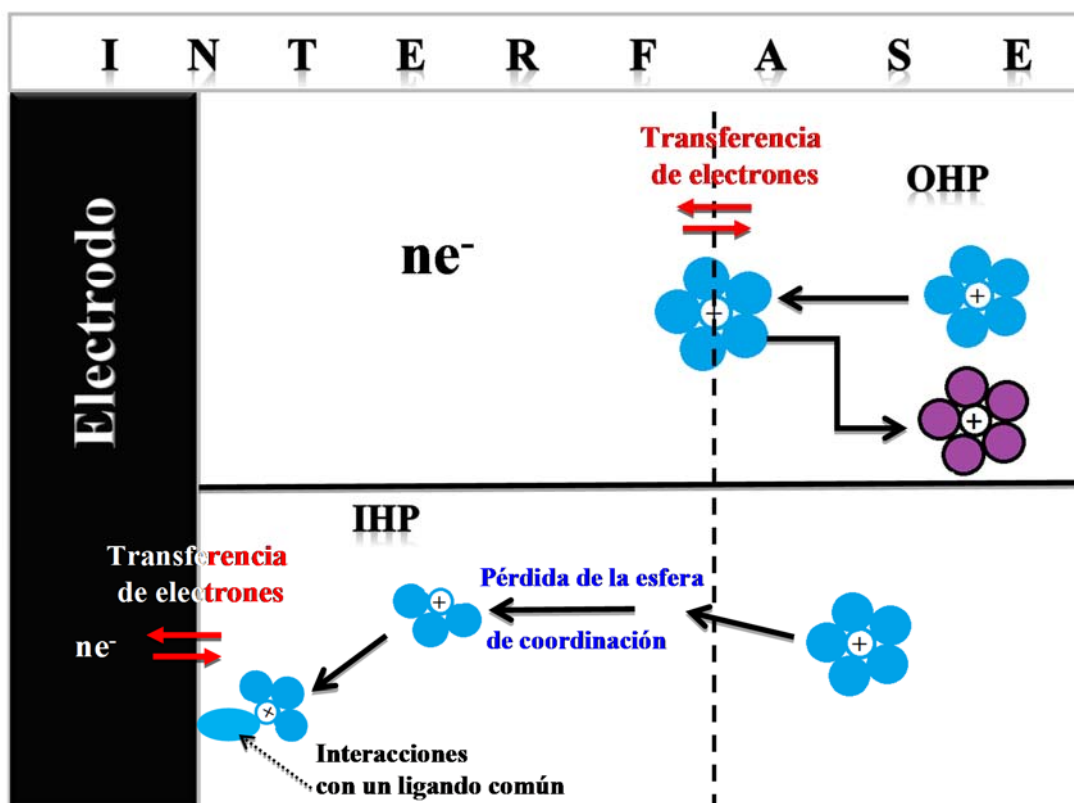


Figura 2.8. Representación esquemática de la interfase y sitios de reacción para el mecanismo de esfera externa (OHP) y esfera interna (IHP).

En las primeras secciones de este capítulo se han descrito algunos conceptos relacionados a los diferentes soportes de catalizadores utilizados en reacciones heterogéneas en procesos electroquímicos, como son los materiales de carbono y sus propiedades fisico-químicas.

Además, se han repasado los conceptos básicos de la cinética de transferencia de carga asociados a mecanismos de esfera externa e interna que han sido definidos para respuestas electroquímicas de electrodos planos como platino, oro y carbono vítreo, y para sistemas redox que son solubles. Considerando estos conceptos, en este estudio se emplean para evaluar diferentes materiales de carbono. Se emplean las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y disco rotatorio para caracterizar electroquímicamente los materiales de carbono. La estrategia de trabajo que se plantea es evaluar el comportamiento electroquímico en dos sistemas electrolíticos modelo, para describir el mecanismo de transferencia de carga tanto cualitativa como cuantitativamente. Con la finalidad de comparar y validar la metodología de estudio, se evaluaron otros materiales de carbono (carbono activado, nanotubos de carbono purificados y sin purificar) para su uso como electrodo. Así mismo se evalúa la electroactividad de los grupos funcionales en ácido sulfúrico.

Considerando que en este trabajo se utiliza el negro de carbono nanoestructurado comercial sin ningún tratamiento, se identifican los grupos funcionales que constituyen este material así como su posible influencia en la respuesta electroquímica. En la siguiente sección se presentan los resultados relacionados con la caracterización físico-química utilizando las técnicas FTIR y SEM y, electroquímica.

2.2 Evaluación de la composición química superficial y morfología de las películas de carbono

2.2.1 Determinación de los grupos funcionales del negro de carbono mediante espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Considerando que los materiales de carbono contienen diferentes grupos funcionales, los cuales dependen del proceso de fabricación, el objetivo de esta actividad es caracterizar químicamente la composición química de la película nCB, ya que cualquier respuesta electroquímica pudiera estar afectada por algún grupo funcional.

Se empleó el electrodo de película de negro de carbono (nCB), el cual se prepara a partir de una tinta que contiene polvo de negro de carbono nanoestructurado comercial sin purificar, nafion (como aglomerante) y alcohol isopropílico (como disolvente). Para describir la composición química superficial de la película y la contribución de cada uno de sus componentes (principalmente carbono y nafion) se realiza un análisis de FTIR. Se prepararon tres muestras en forma de pastillas, en dos de ellas se mezcló bromuro de potasio (KBr) con polvo negro de carbono y película nCB, respectivamente y la tercera pastilla se preparó únicamente con KBr, en la cual se colocó 1 gota de nafion y se esperó a que se secase completamente para su medición (en el anexo A.2.4.1 se describe la preparación).

En la figura 2.9 se muestra la comparación de las respuestas de transmitancia correspondientes al polvo de negro de carbono nanoestructurado (Columbian Chemicals Company), nafion (Aldrich) y la película nCB. Se muestran diferentes escalas de las respuestas de FTIR correspondientes a las vibraciones y estiramientos de bandas en el intervalo de 4000 a 2500 cm^{-1} (figura 2.9a) y de 2000 a 600 cm^{-1} (figura 2.9b) para describir detalladamente la composición química superficial del material. Se observa que la película nCB muestra la contribución de los grupos funcionales del polvo de negro de carbono correspondientes al O-H, C=O, C-O y C-H [28, 56] y que las señales del nafion CF_2 , S-O, C-O-C y C-F [57] no se describen claramente, debido a que su presencia enmascara las vibraciones de carbono como C=O, OH, C-H, por esta razón se muestra una disminución de las intensidades de transmitancia.

Con este estudio se logró describir la composición química superficial de la película nCB, la cual es muy diversa, brindando un grado de reactividad química. Así mismo, se observó que la presencia del nafion enmascara ligeramente los grupos funcionales del carbono; sin embargo, estos son los que se muestran superficialmente.

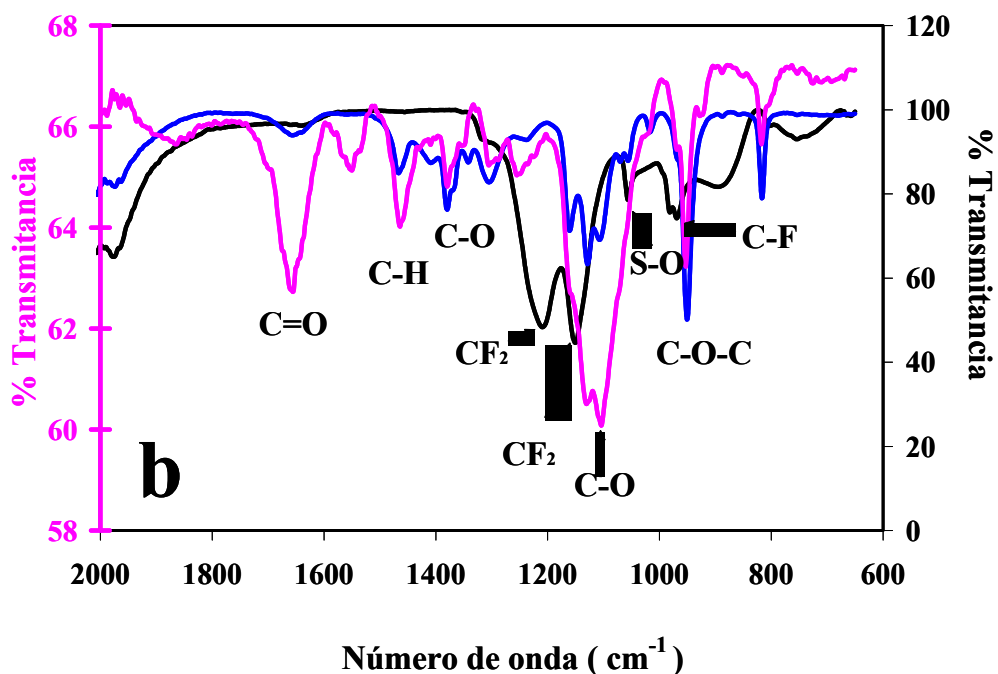
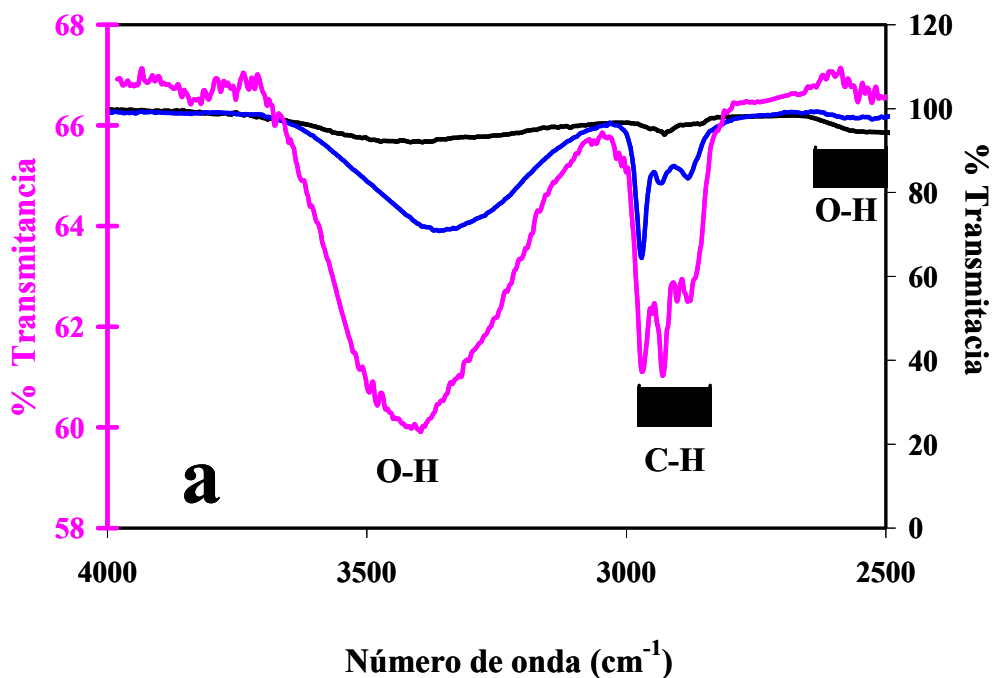


Figura 2.9. Respuestas de FTIR correspondientes al polvo de negro de carbono (línea rosa), nafion (línea negra) y la película nCB (línea azul).

2.2.2 Morfología de las películas de negro de carbono mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con la finalidad de mostrar la morfología de la película nCB soportada sobre carbono vítreo (GC) de área geométrica de 0.0701 cm^2 constante en función de la cantidad de la tinta. En la figura 2.10 se muestra la comparación de las superficies obtenidas mediante SEM y la imagen del GC. El GC muestra una superficie plana (figura 2.10a) y la película nCB con distintas cantidades de tinta correspondientes a: $0.0204 \text{ (1 } \mu\text{L)}$, $0.0612 \text{ (3 } \mu\text{L)}$ y $0.1020 \text{ mg}_{\text{carbono}} \text{ (5 } \mu\text{L)}$, respectivamente (figura 2.10b-d); se muestra una superficie porosa y homogénea con partículas esféricas aproximadas de 15 nm de diámetro con estructura de cadenas y alto grado de aglomeración.

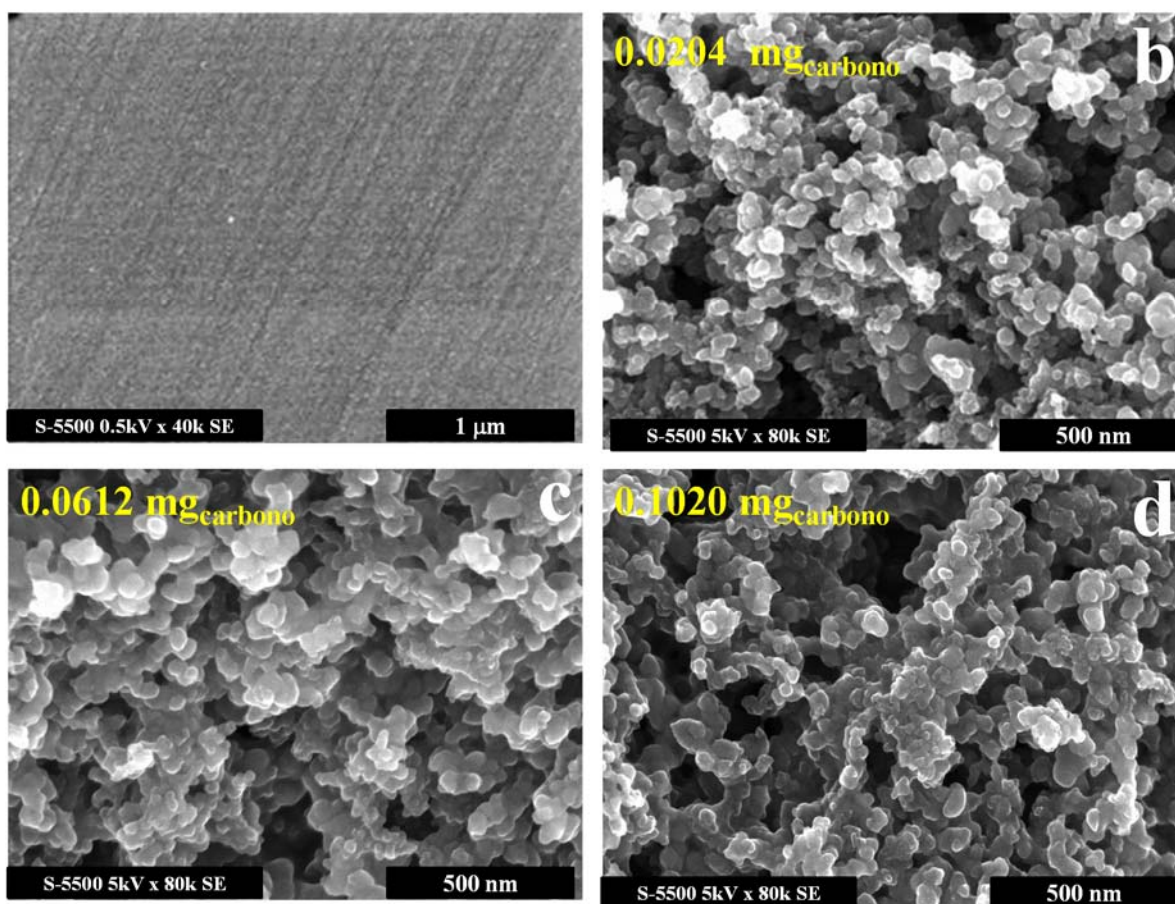


Figura 2.10. Imágenes de SEM correspondientes a los electrodos: a) carbono vítreo y b-c) película nCB con diferentes cantidades de tinta (masa de carbono) indicadas en la imagen.

En las imágenes de SEM no se aprecia ninguna diferencia del efecto de la masa de carbono (material activo). Sin embargo, es importante mencionar que estas superficies de carbono van a ser utilizadas como electrodo de trabajo, por esta razón es interesante conocer cuál es su comportamiento electroquímico. Para evaluar estas diferencias, se realizó una voltamperometría cíclica en el sistema de ferricianuro de potasio y sulfato férrico. Esta información es muy importante porque de esto van a depender las características del electrodo de trabajo que se va a utilizar en todo el estudio. Así mismo seleccionar el electrodo más propicio con la cantidad de material activo más adecuada y que cumpla con el comportamiento típico de un electrodo metálico.

La figura 2.11a-b muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas, en coordenadas A/mg_{carbono} vs. E obtenidas en los sistemas redox: a) 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl y b) 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 correspondientes a películas nCB con diferente cantidad de carbono (indicada en la figura). Para el caso de las respuestas obtenidas en 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl, se observan los procesos de reducción/oxidación de la especie electroactiva asociadas al potencial de pico catódico y anódico (E_{pc} , E_{pa}) y corrientes (I_{pc} , I_{pa}), donde la intensidad de corriente depende de la cantidad de masa. Considerando que se deposita mayor cantidad de masa en la misma área geométrica (0.0701 cm^2), lo primero que se afecta es el espesor de la película, por lo que se tienen espesores diferentes en función de la masa. El hecho de mostrar menor corriente a una masa mayor ($0.1020 \text{ mg}_{\text{carbono}}$) parecería que no se tiene acceso a toda la cantidad de masa, es decir a toda el área electroactiva. En este caso, se esperaba tener mayor área; sin embargo, las respuestas electroquímicas indican que no se tiene acceso. Para el caso de menor masa se observa mayor corriente, esto implica que la cantidad de masa contenida en la misma área geométrica está más dispersa sobre la superficie y el área vista por la interfase si es aprovechable.

Para el sistema 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 (figura 2.11b) se observan los procesos de transferencia de carga debido al par electroactivo; sin embargo, en este caso en particular se observan respuestas capacitivas. Es importante mencionar que el sistema de sulfato férrico se ha considerado como un mecanismo de esfera interna, lo cual implica que existe una interacción directa de la especie electroactiva con la superficie, de tal manera que es posible que tanto la morfología (porosidad) y la química superficial afecten la forma de las curvas. De estas dos

características, parecería que los grupos funcionales descritos en el análisis de FTIR son los responsables de la respuesta capacitiva. Teniendo en cuenta las mismas consideraciones anteriores, el efecto de la masa y espesor son los que afectan la cantidad de corriente obtenida.

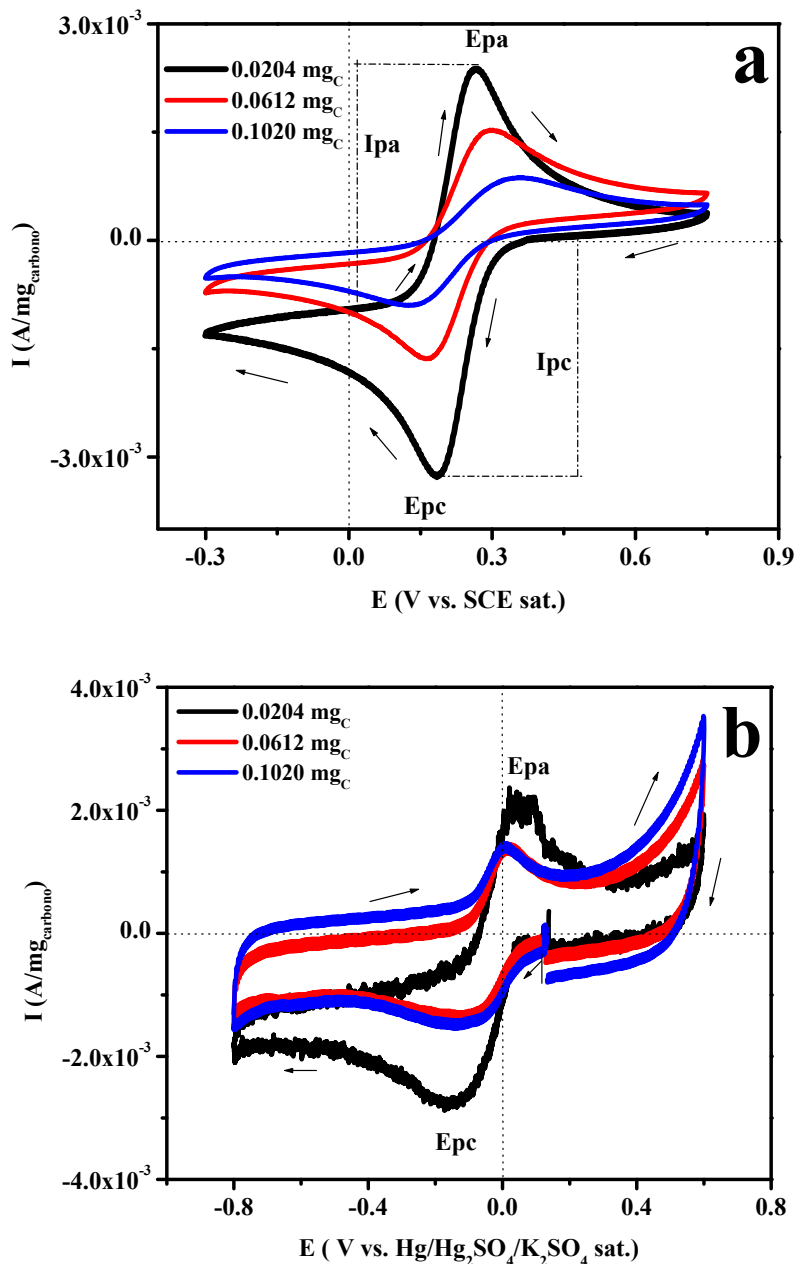


Figura 2.11. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas a 20 mV/s en los sistemas: a) 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl y b) 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 correspondientes a electrodos de película nCB con diferente cantidades de tinta indicadas en la figura.

En resumen, este estudio demostró que la cantidad de masa en la superficie es importante en la dispersión del carbono, ya que a menor cantidad de carbono mejor dispersión en el área geométrica. Por lo tanto, debido a la mayor dispersión, área y al buen comportamiento electroquímico similar a un electrodo conductor [58], se seleccionó la película con 0.0204 mg_{carbono} para utilizarse como material de electrodo en todas las pruebas electroquímicas, este mismo criterio se utilizó para evaluar todas las películas de carbono.

2.3 Caracterización electroquímica de las películas de carbono

En la sección anterior, se seleccionó el electrodo de trabajo con una composición específica. Considerando que en este estudio se va elegir el material de carbono que será utilizado como soporte de catalizadores, se caracterizan diferentes candidatos como: el negro de carbono nanoestructurado (nCB), nanotubos de carbono purificados (MWCNTs) y sin purificar (MWCNTs*), todos ellos en forma de película. Para evaluarlos se utilizan sistemas redox de respuesta conocida por su mecanismo de transferencia de carga de esfera externa (ferricianuro de potasio) e interna (sulfato férrico); se definen de esta manera porque así se comportan en la cinética de un electrodo metálico. Previo a evaluar dichos materiales, la metodología que se plantea es la siguiente: se caracteriza la morfología mediante SEM, se emplea la técnica de voltamperometría cíclica para evaluar la electroactividad de los grupos funcionales en el sistema de ácido sulfúrico y la aplicación de los mecanismos de transferencia de carga en el material de carbono activado DLC, el cual ha sido diseñado como material propicio para almacenar carga, es decir un capacitor. Este material es utilizado como un sensor que dará criterios para determinar su validez, si este material no permite la transferencia de carga, esto significa que el material está bien diseñado y que independientemente del mecanismo de esfera externa o interna, este responde como tal. Considerando la estrategia planteada se evalúan las películas nCB, MWCNTs y MWCNTs*, las cuales se comparan con los electrodos de disco como: platino (Pt) y carbono vítreo (GC). Así mismo, se evalúa el área electroactiva de las películas mediante métodos físicos y electroquímicos. Finalmente mediante la técnica de disco rotatorio se estudia la influencia en

los parámetros cinéticos empleando los mecanismos de transferencia de carga de esfera externa e interna.

Previo a mostrar las respuestas voltamperométricas, en la figura 2.12 se muestra la comparación de las imágenes de SEM de los electrodos de platino y carbono vítreo a 500 nm y el electrodo de carbono (película ACDLC) a una escala menor (200 nm), con la finalidad de apreciar mejor la morfología. El Pt y GC muestran una superficie plana y se observan ligeras líneas ocasionadas por los tratamientos mecánicos de limpieza; en el caso de la película ACDLC se observa una superficie porosa constituida por partículas individuales que se aglomeran formando cúmulos.

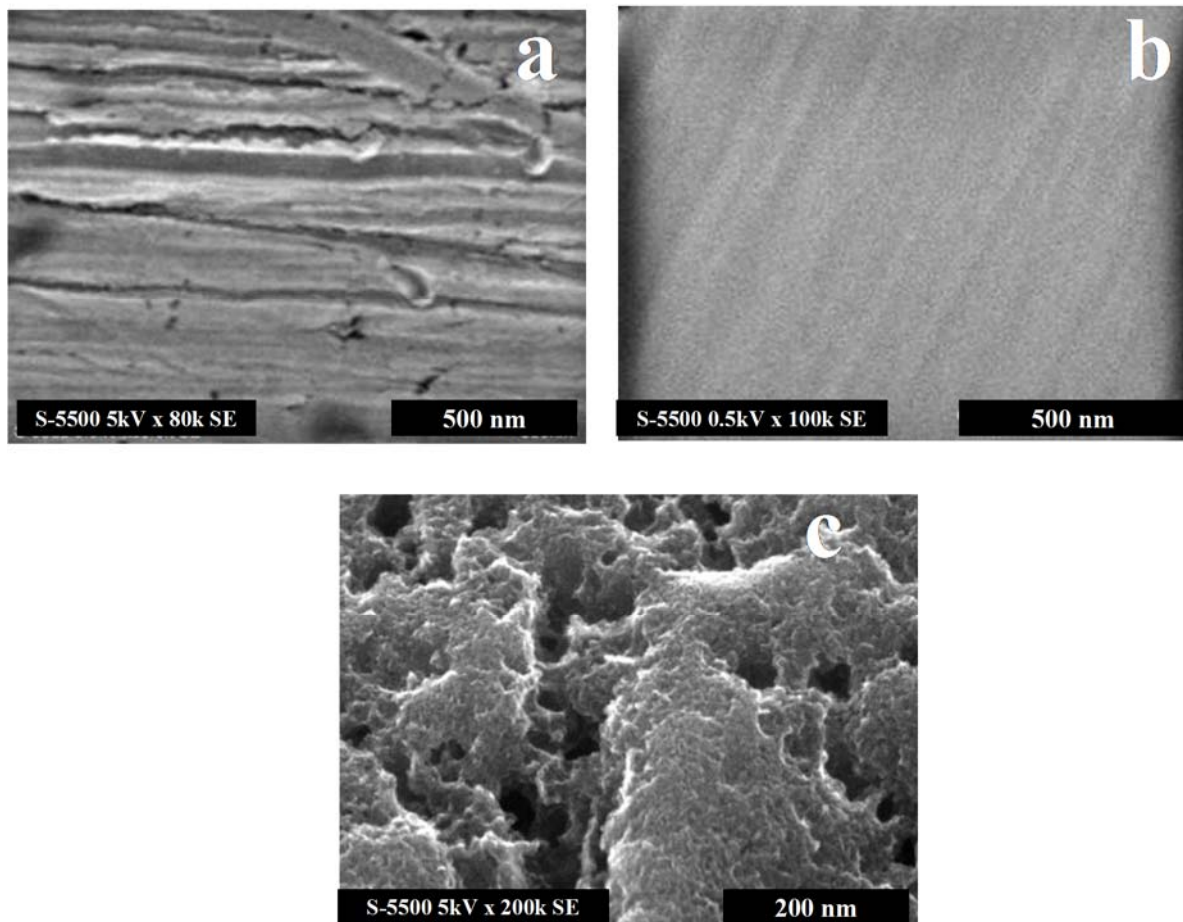


Figura 2.12. Imágenes de SEM: a) Pt, b) GC) y c) película ACDLC.

2.3.1 Evaluación de la película ACDLC en el sistema 1 M H₂SO₄

El carbono activado es un material que tiene múltiples aplicaciones y debido a la fácil modificación de la química superficial, se han diseñado materiales para usos específicos, uno de ellos es como electrodo para capacitores electroquímicos llamados de *doble capa* (DLC, por sus siglas en inglés). Este material se caracteriza por tener buena eficiencia de almacenamiento de carga debido a que presenta una elevada área superficial dada a su estructura micro y mesoporosa; además, es un material de bajo costo que se encuentra disponible comercialmente con diferentes propiedades fisicoquímicas y es muy utilizado como un material idóneo para evaluarlo, modificarlo químicamente y comparar la eficiencia de almacenamiento de carga con nuevos materiales.

Para evaluar la electroactividad de algunos grupos funcionales y la estabilidad de los materiales de carbono se utiliza el sistema de ácido sulfúrico, en el cual no existe ninguna especie electroactiva en solución. Este medio es comúnmente empleado para evaluar carbono activado y nanotubos de carbono utilizados para capacitores electroquímicos [59].

En la figura 2.13 se muestra la respuesta voltamperométrica de la película ACDLC obtenida en el sistema 1 M H₂SO₄ a 20 mV/s correspondientes a tres ciclos sucesivos. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula. En todos los casos, se presenta la respuesta capacitiva típica para este material y la corriente permanece constante en casi todo el intervalo de potencial entre -0.7 y 0.3 V vs Hg/Hg₂SO₄/ K₂SO₄ sat., esto indica que el electrodo de película ACDLC es estable. Así mismo, se describen pequeños hombros (**m₁** y **m₂**) atribuidos a grupos funcionales que contienen oxígeno [27, 60]. En trabajos recientes, se ha reportado [28, 61] que **m₁/m₂** se asocian a la reducción/oxidación de la quinona/hidroquinona, este par es responsable mayoritariamente de la respuesta pseudocapacitiva. Para ambos grupos funcionales el potencial donde se describen son muy similares entre sí (es alrededor de -0.22 V) y al mostrarse en el sistema de 1 M H₂SO₄ indican que son electroactivos. En la figura 2.13 insert se muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas a 20, 100 y 200 mV/s. En todos los casos se observa un comportamiento similar a 20 mV/s y la corriente capacitiva aumenta en función de la velocidad de barrido. Este estudio permitió determinar la presencia del par quinona/hidroquinona

presentes en la película ACDLC, la estabilidad del mismo y su comportamiento capacitivo típico. Es importante mencionar que a pesar que no existe una especie electroactiva en solución y que en los extremos de potencial ocurre el proceso de transferencia de carga asociados a la reducción/oxidación del agua y en el intervalo interno de potencial no ocurre ningún proceso; parecería que el sistema se comporta como si fuera de esfera interna puesto que permite que se manifiesten los grupos funcionales electroactivos.

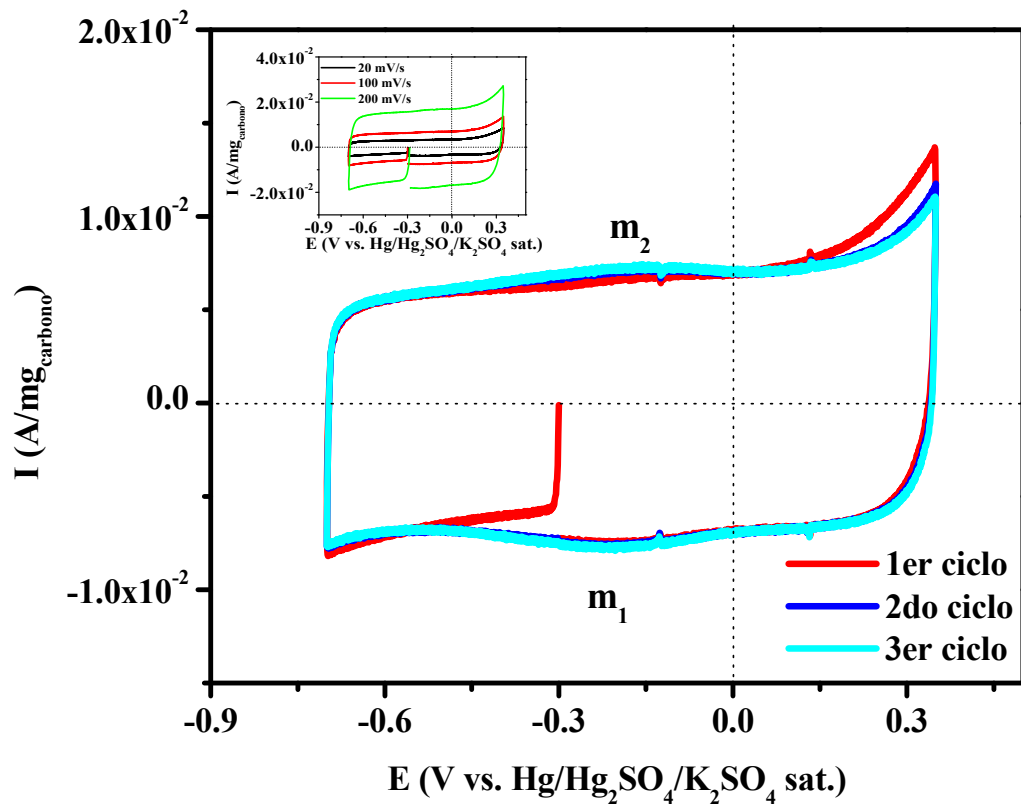


Figura 2.13. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre la película ACDLC en el sistema 1 M H₂SO₄ a 100 mV/s durante 3 ciclos. En el insert se muestran las respuestas a diferentes velocidades de barrido indicadas en la figura.

2.3.2 Evaluación voltamperométrica de los diferentes mecanismos de transferencia de carga en el electrodo de película porosa (carbono activado DLC)

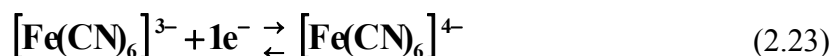
En la sección siguiente se presenta el estudio voltamperométrico empleando carbono activado DLC como material modelo para evaluar su comportamiento electroquímico y validar el uso de los diferentes mecanismos de transferencia de carga antes mencionados.

En este caso en particular, se preparó una tinta que contiene polvo de carbono activado DLC, alcohol isopropílico y nafion para la elaboración del electrodo de película de carbono activado ACDLC (ver detalles experimentales en el anexo A.2.2), el cual se utiliza como electrodo de trabajo en el sistema 10^{-2} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M KCl (conocido por su transferencia de carga de esfera externa) para evaluarlo y se compara la respuesta con electrodos conductores como el platino (Pt) y el carbono vítreo (GC). Considerando que el ACDLC se ha diseñado como material para Capacitores Electroquímicos, se espera que la respuesta electroquímica de corriente-potencial sea la típica de un capacitor, es decir rectangular simétrica que representa la acumulación de carga y la descarga, aún en presencia de especies electroactivas, es decir que la transferencia de carga sea nula.

2.3.2.1 Transferencia de carga de esfera externa en el sistema 10^{-2} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M KCl

La figura 2.14 muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas a diferentes velocidades de barrido correspondientes al Pt, GC y película ACDLC en el sistema 10^{-2} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M KCl. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema. El intervalo de potencial de trabajo es característico de cada material de electrodo. Se observa que las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre el electrodo de Pt y GC son similares, en las cuales se describe la presencia de un máximo de corriente asociado al potencial de pico catódico (**E_{pc}**) de la reducción de la especie electroactiva de ferricianuro de potasio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a ferrocianuro de potasio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, al

invertir la dirección del barrido se describe el máximo de corriente con potencial de pico anódico (**E_{pa}**) asociado al proceso de oxidación de la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ formado como producto en la interfase y regenerando la especie inicial de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, como lo indica la reacción siguiente para el sistema reversible:



En cambio, las respuestas voltamperométricas del electrodo de película ACDLC muestran un comportamiento capacitivo en casi todo el intervalo de potencial de trabajo (figura 2.14c). Se describen ligeros hombros **m₁** y **m₂**, los cuales están asociados al proceso de transferencia de carga puesto que los procesos de reducción/oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se presentan alrededor de -0.2 y 0.3 V, respectivamente similares al electrodos de disco de platino. Considerando, las respuestas obtenidas a 100 mV/s de tres ciclos sucesivos (figura 2.14c insert), se observa efectivamente el proceso de transferencia de carga, el cual es enmascarado por la respuesta capacitiva.

Con esto se demuestra, que a pesar que se encuentra una especie electroactiva en solución, la respuesta capacitiva de la película ACDLC predomina, esto quiere decir, que el material efectivamente se comporta como un material que acumula carga. La morfología (porosidad) y la composición química superficial son los responsables de dicho comportamiento; por lo tanto, este material no responde a un proceso de transferencia de esfera externa. Como en el caso de los electrodos de Pt y GC que muestran respuestas similares e independientes del tipo de electrodo. Este comportamiento es característico de un mecanismo de transferencia de carga de esfera externa, puesto que el proceso de transferencia de carga se lleva a cabo en el plano externo de Helmholtz (como lo muestra la figura 2.8)

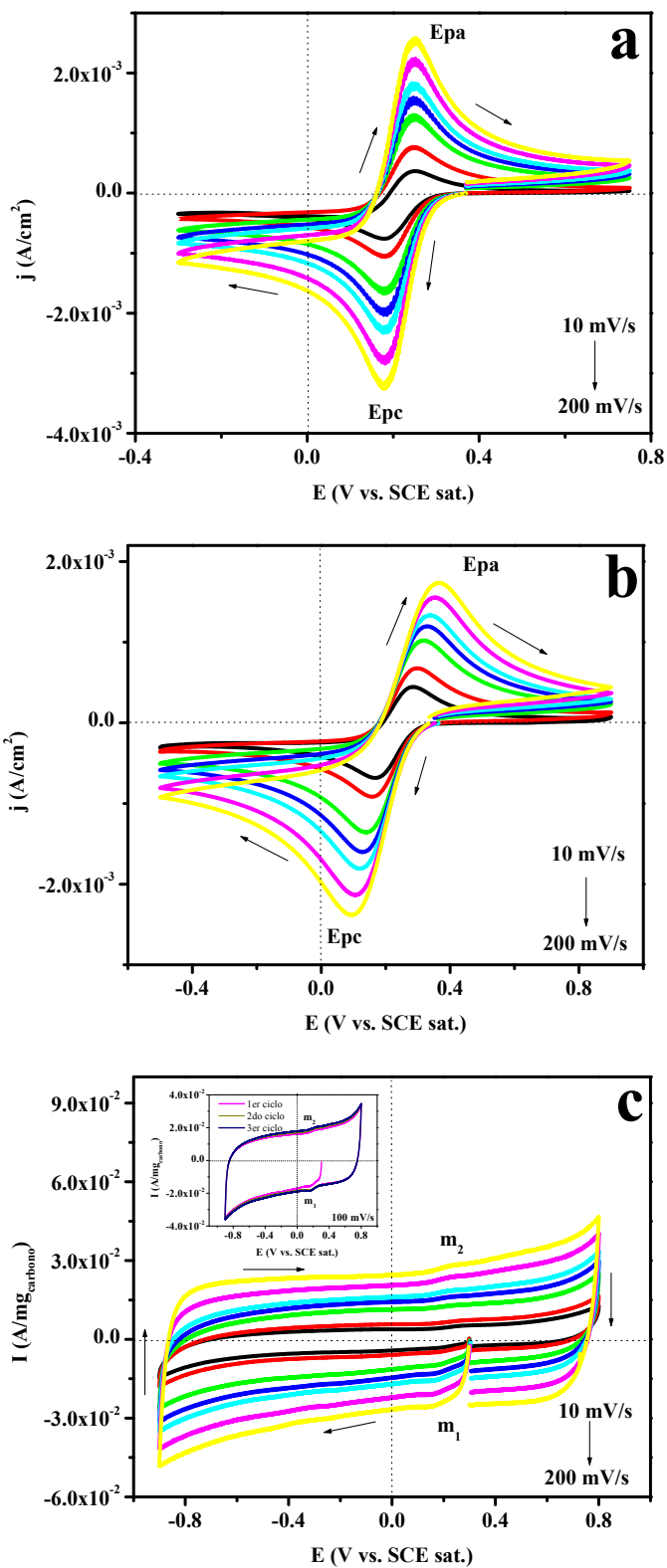
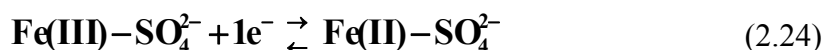


Figura 2.14. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los electrodos de: a) Pt, b) GC y c) película ACDLC en el sistema de 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 50, 75, 100, 150, 200 mV/s).

2.3.2.2 Transferencia de carga de esfera interna en el sistema 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4

Siguiendo la estrategia de trabajo, en esta sección se presenta la evaluación y comparación de las respuestas electroquímicas obtenidas sobre los electrodos de disco y la película ADLC empleando el sistema de mecanismo de transferencia de carga de esfera interna. En la figura 2.15 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los diferentes electrodos (indicados en la figura) en el sistema 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula. El intervalo de potencial de trabajo es característico de cada material. De manera general, las respuestas electroquímicas de todos los electrodos estudiados en este sistema son mecanismos de transferencia de carga de esfera interna, por lo que son dependientes del tipo de electrodo. Para los electrodos de Pt y GC se describe el proceso catódico (**Epc**) asociado a la reducción del Fe(III)-SO_4^{2-} a Fe(II)-SO_4^{2-} y al invertir el barrido se describe el proceso anódico (**Epa**) asociado a la oxidación del Fe(II)-SO_4^{2-} generado en la interfase que se oxida a Fe(III)-SO_4^{2-} . Para el caso de GC, los procesos están desplazados a potenciales más positivos y negativos que en Pt, esto indica que demandan más energía.



En el caso de la película ACDLC, se presenta un comportamiento capacitivo, además se describen dos mesetas (**m₁** y **m₂**) que se asocian posiblemente al proceso de transferencia de carga antes mencionados, donde participa la especie Fe(III)-SO_4^{2-} . Sin embargo, es importante mencionar que la corriente total de la película ACDLC tiene contribuciones de acumulación de carga y transferencia de carga a esto se le conoce como comportamiento *pseudocapacitivo*, que se muestra en la figura 2.15c. Una manera de verificar si **m₁** y **m₂** corresponden a la transferencia de carga del Fe(III)-SO_4^{2-} es evaluar la relación de la corriente de pico catódica en función de $v^{1/2}$. La relación lineal indicaría que el proceso está controlado por difusión de la especie electroactiva del seno de la solución al electrodo.

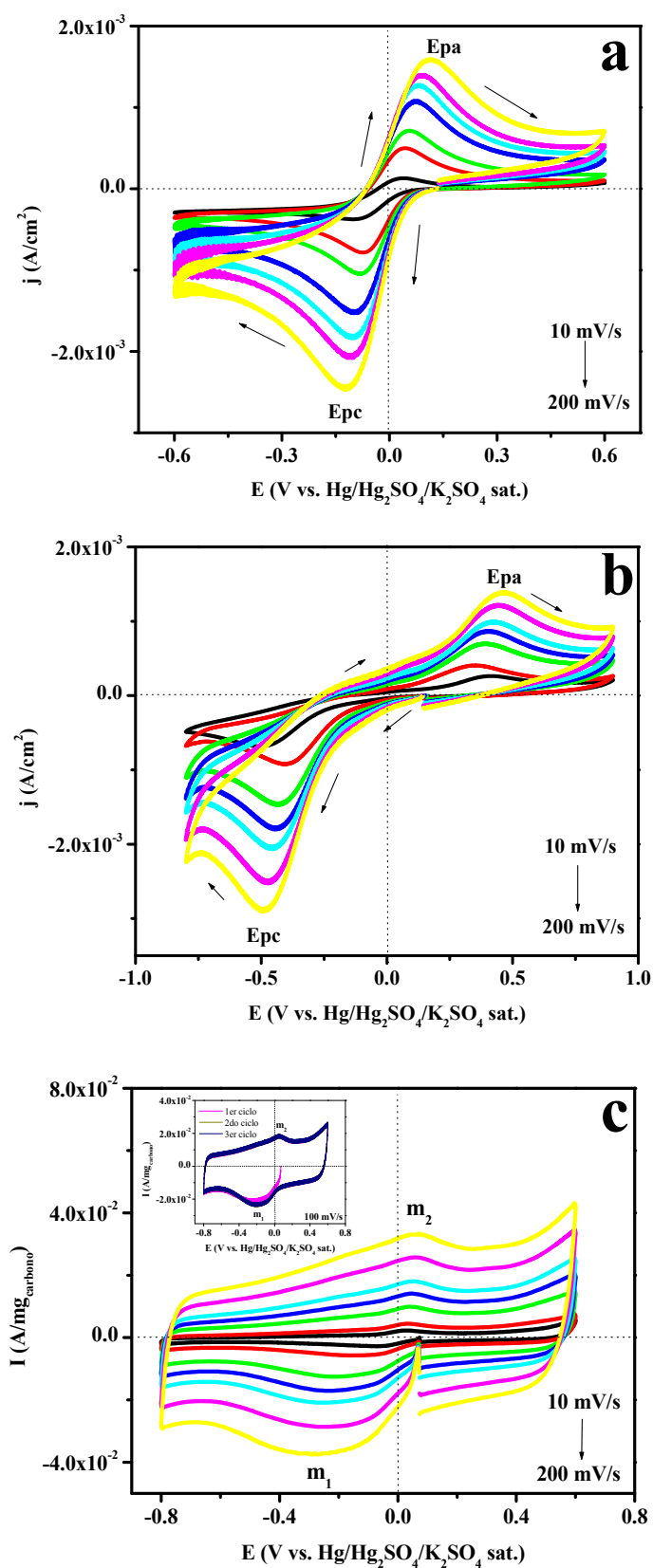


Figura 2.15. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los electrodos: a) Pt, b) GC y c) película ACDLC el sistema: 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 2.16 se muestra la relación lineal de las $-I_{pc}$ vs. $v^{1/2}$, se observan dos pendientes, las cuales muestran una ligera linealidad con pendiente 0.9867, esto indica que el proceso controlado por difusión tiene probablemente la contribución del par quinona/hidroquinona correspondientes a la superficie química del ACDLC.

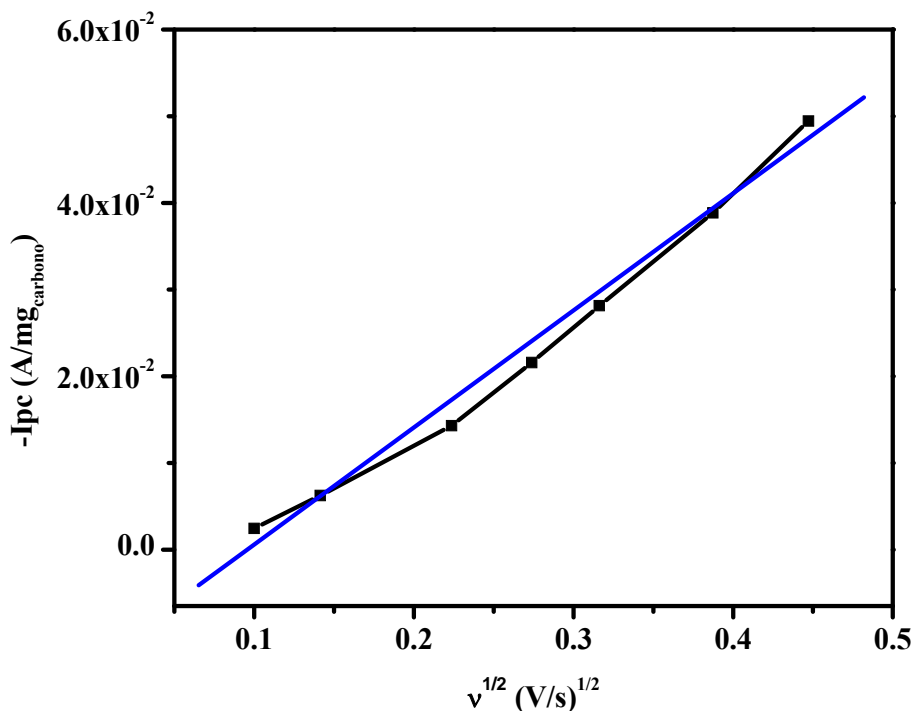


Figura 2.16. Relación de $-I_{pc}$ vs. $v^{1/2}$ obtenida de las respuestas de la figura 2.15c sobre la película ACDLC en el sistema 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 .

Entonces, con la finalidad de mostrar si efectivamente el proceso de transferencia de carga esta acoplado, en la figura 2.17 se muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas de la película ACDLC obtenidas en el sistema 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 y 1 M H_2SO_4 (indicadas en la figura) a 100 mV/s y tres ciclos sucesivos. Es claro que los hombros m_1/m_2 corresponden al par quinona/hidroquinona y los máximos M_1/M_2 corresponden a la reducción/oxidación del $Fe(III)-SO_4^{2-}$. Es importante mencionar que el proceso m_1 aparece a un potencial muy cercano a M_1 , este comportamiento puede indicar que el proceso de transferencia de carga del par $Fe(III)-SO_4^{2-}/Fe(II)-SO_4^{2-}$ puede estar combinado con el proceso de reducción/oxidación del par quinona/hidroquinona, que provoca se describa un pico ancho y no fino (como tradicionalmente se muestra en electrodos planos).

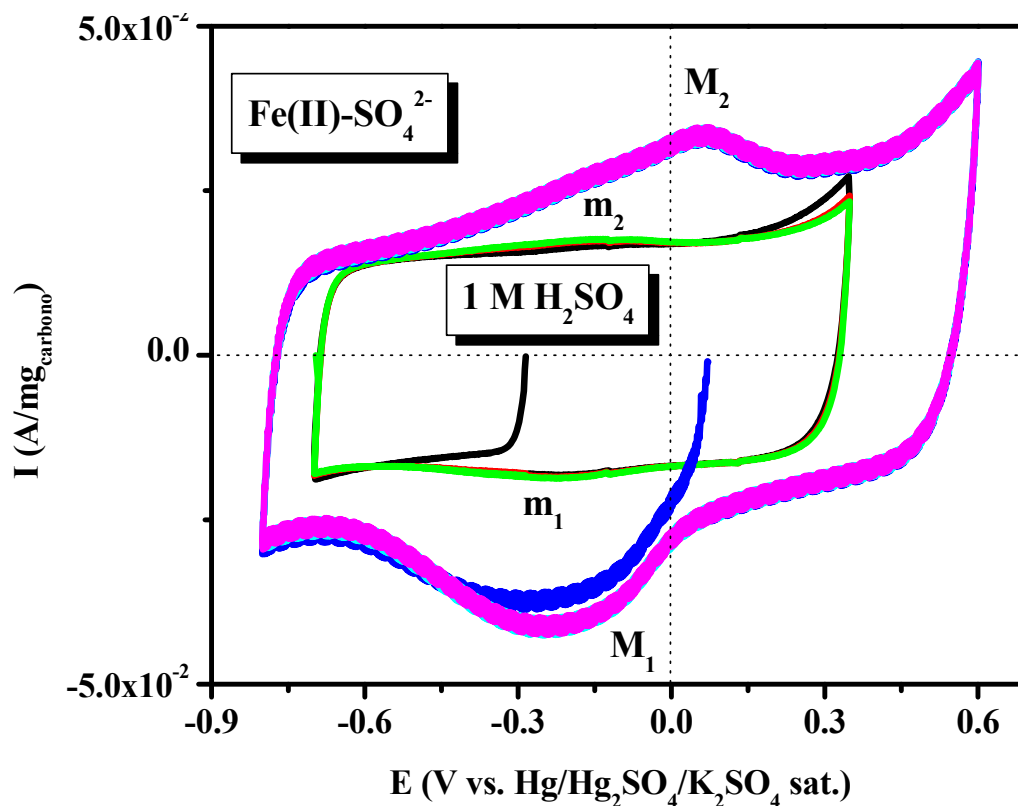


Figura 2.17. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre la película ACDLC en el sistema $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y $10^{-2} \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 100 mV/s .

El estudio anterior mostró en todos los sistemas electrolíticos el comportamiento capacitivo (acumulación de carga) esperado de la película ACDLC. En el caso del sistema de ácido sulfúrico (ausencia de especie electroactiva) se mostró la presencia de grupos funcionales electroactivos correspondientes al par quinona/hidroquinona. En el mecanismo de transferencia de carga de esfera externa se manifestaron ligeramente los procesos de transferencia de carga, el cual es enmascarado por la respuesta capacitiva predominante en todo el intervalo de potencial, por lo que el ACDLC no responde a este tipo de mecanismo debido principalmente a la química superficial y morfología del material. En cambio para el sistema de esfera interna si responde el material, tanto que se describe notablemente el proceso de transferencia de carga del $\text{Fe(III)-SO}_4^{2-}/\text{Fe(II) SO}_4^{2-}$. Además se mostró la influencia de los grupos funcionales descritos (quinona/hidroquinona) y principalmente la competencia entre la reducción de Fe(III)-SO_4^{2-} y la quinona.

En general, se puede decir que la composición química y la morfología de la película ACDLC son los responsables del comportamiento capacitivo y que independientemente del tipo de mecanismo, este acumula carga; por lo tanto, este estudio permitió evaluar su comportamiento electroquímico.

Considerando los resultados obtenidos, se propone la misma metodología para evaluar el comportamiento de películas de negro de carbono (nCB), nanotubos de carbono purificados (MWCNTs) y sin purificar (MWCNTs*). Con la finalidad de caracterizar las interfases así como su uso como soportes catalíticos utilizando los criterios de transferencia de carga, es importante mencionar que esta teoría fue hecha para electrodos sólidos y en este caso los electrodos son de otra naturaleza; sin embargo, de alguna manera se evaluaron los límites de aplicación de esta teoría. Es decir, si estos sistemas son válidos para la evaluación y caracterización interfacial de otros materiales de carbono. A continuación se presenta la evaluación voltamperométrica en medio ácido para describir la actividad de los grupos funcionales presente en los materiales de carbono (negro y nanotubos de carbono), así como su estabilidad y finalmente evaluar el comportamiento electroquímico en los diferentes mecanismos de transferencia de carga.

2.3.3 Evaluación de películas de nanotubos y negro de carbono en el sistema 1 M H₂SO₄

Previo a mostrar las respuestas voltamperométricas, se presenta una caracterización física de las superficies de los materiales de carbono mediante un análisis de SEM, con la finalidad de describir la morfología. En la figura 2.18 se muestra la comparación de las imágenes de SEM (misma escala y amplitud) correspondientes a las películas de: nCB, MWCNTs y MWCNTs*. La película nCB muestra una superficie porosa y homogénea, con un tamaño de partícula aproximado de 15 nm de diámetro. Las películas MWCNTs y MWCNTs* muestran una morfología en forma de cilindros con gran polidispersidad en el valor del diámetro. El MWCNTs presenta diámetros entre 25 y 75 nm con una longitud del orden de micras. La película MWCNTs* presenta diámetros más grandes (150 nm). Para estas

últimas películas se logran observar zonas negras correspondientes al soporte conductor de carbono vítreo (círculo punteado rojo).

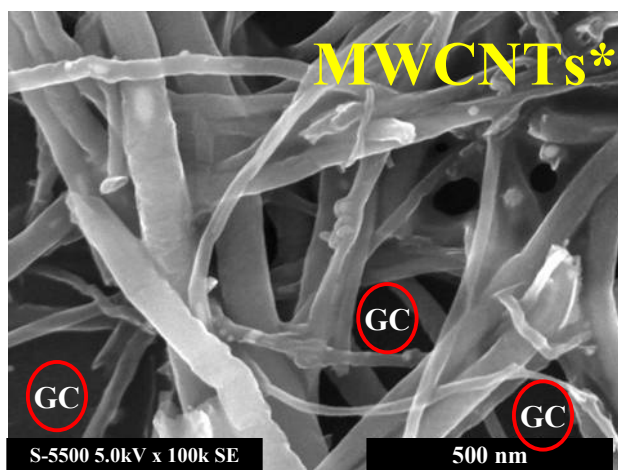
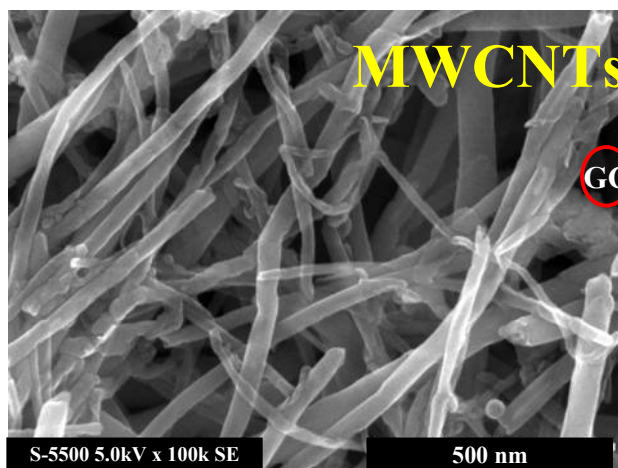
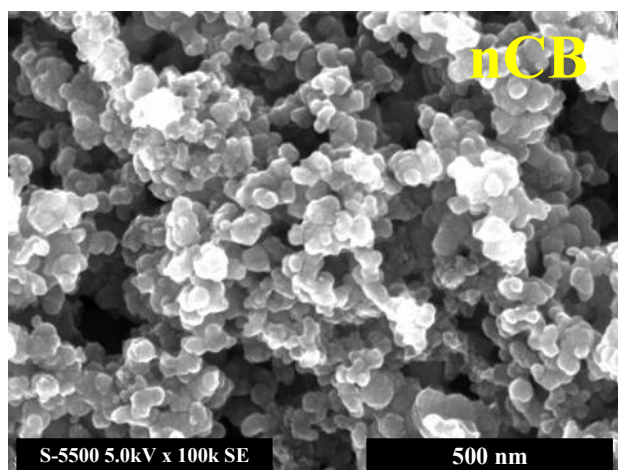


Figura 2.18. Imágenes de SEM obtenidas (a la misma escala y amplitud) de diferentes películas de carbono indicadas en la figura.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la evaluación de las interfaces en un sistema electrolítico de ácido sulfúrico en ausencia de un par redox, con la finalidad de mostrar la electroactividad de los grupos funcionales de los materiales de carbono. Se realizó un estudio voltamperométrico en el sistema 1 M H₂SO₄ a diferentes velocidades de barrido. En todos los casos, el barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema donde se utilizaron diferentes electrodos de trabajo (nCB, MWCNTs y MWCNTs*), de esta manera en la figura 2.19 se muestran las respuestas voltamperométricas correspondientes a tres ciclos sucesivos a 100 mV/s.

Para el electrodo de película nCB se observa una respuesta de corriente capacitiva en todo el intervalo de potencial de trabajo, la cual se conserva y aumenta con la velocidad de barrido (figura 2.19a insert), este comportamiento se debe a la acumulación de carga iónica en la interfase electrodo/electrolito. Es importante destacar que en la figura 2.9 correspondiente al análisis de FTIR de la película nCB, se observó la presencia de diferentes grupos funcionales, los cuales no muestran electroactividad en este sistema; sin embargo, parecería que los grupos funcionales que no son electroactivos (como el C-O) también son los responsables de la respuesta capacitiva, como en el caso de la película ACDLC.

En el caso de los electrodos de películas de nanotubos de carbono se muestran respuestas diferentes a la anterior, lo cual indica que los grupos funcionales contenidos son electroactivos. En el caso del electrodo de película MWCNTs se muestra para el primer ciclo (línea negra) un ligero hombro **m₁** asociado a la reducción de un grupo funcional en la superficie del material; posteriormente al invertir la dirección del barrido se describe un hombro de corriente (**m₂**) asociado a la oxidación posiblemente de **m₁**; continuando con el barrido se describe un máximo de corriente **m₃**. Para el segundo y tercer ciclo se aprecia una meseta **m₄** y el proceso **m₁** aparece con corriente menor, al invertir el barrido se describe **m₂** y aparece **m₅**, mientras que **m₃** desaparece conforme aumentan los ciclos. De estas respuestas se puede decir que **m₁** y **m₂** están asociados, mientras que **m₄** y **m₅** se corresponden. Considerando lo reportado en la literatura y el valor de potencial de la quinona /hidroquinona, se identifican con el par redox **m₄/m₅**; mientras que **m₁/m₂** pueden ser la reducción /oxidación de grupos oxigenados de carbono (C-

O, C=O) [28]. El proceso en m_3 , puede estar asociado a dos fenómenos: uno de ellos se debe a una especie adsorbida en la superficie, ya que conforme aumenta el número de ciclos este desaparece o bien corresponde a la especie electroactiva que proviene de m_2 ya que aparece únicamente en el primer ciclo y la corriente aumenta conforme aumenta la velocidad de barrido (figura 2.19b insert), este comportamiento con la velocidad de barrido es similar al de una especie soluble que difunde hacia el electrodo, en la literatura no se ha reportado este comportamiento. Es posible que pueda estar relacionado a un intermediario de la oxidación del C-O y C=O. Finalmente para la película MWCNTs*, la respuesta es independiente del número de ciclos; sin embargo, la corriente aumenta en función de la velocidad de barrido (figura 2.19c insert), se describen ligeros hombros m_1 y m_2 , los cuales aparece aproximadamente en -0.3 V y corresponden a la reducción/oxidación de grupos oxigenados presentes en la superficie del material, del tipo C-OH ya reportados en [62].

Los resultados obtenidos en el sistema electrolítico de 1 M H₂SO₄ en ausencia de especies electroactivas, permitieron describir la electroactividad de los materiales de carbono, para el caso de la película nCB no se manifestó la presencia de algún grupo funcional electroactivo; la respuesta capacitiva se debe a la acumulación de carga iónica en la interfase y a la química superficial. Comparando los nanotubos purificados (MWCNTs) y sin purificados (MWCNTs*), es evidente que el proceso de purificación provoca actividad electroactiva de algunos grupos funcionales. Es importante mencionar que los electrodos de película nCB y MWCNTs* mantienen un comportamiento similar en función de las diferentes velocidades de barrido, esto indica que los materiales son estables en este medio, en cambio la película MWCNTs muestra estabilidad después del segundo ciclo, ya que en el primero ocurre una limpieza superficial del material.

Este estudio demuestra que la respuesta voltamperométrica en ácido sulfúrico depende del tipo de electrodo y de la química superficial. Esto indica que los tres materiales evaluados tienen una química superficial diferente, a continuación se presenta su evaluación en los dos sistemas de transferencia de carga.

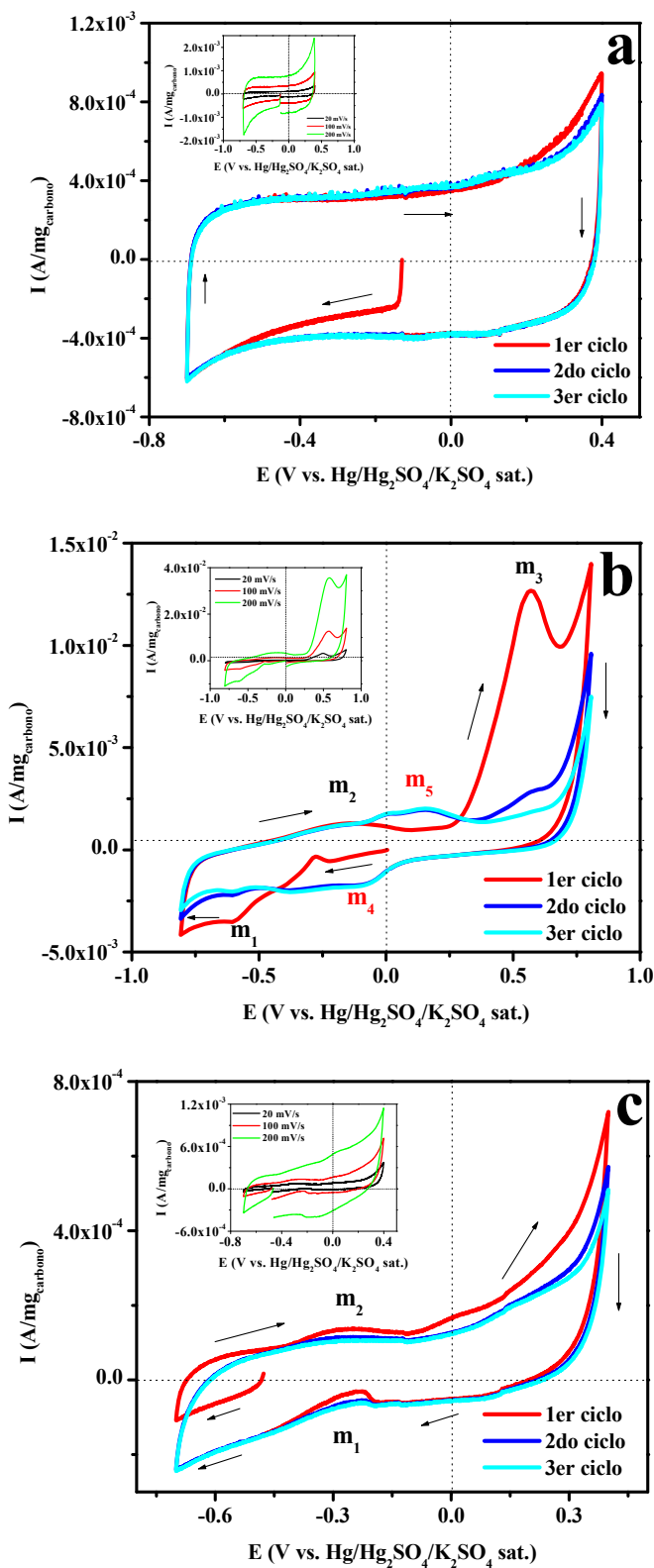


Figura 2.19. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre las películas: a) nCB, b) MWCNTs y c) MWCNTs* en el sistema 1 M H₂SO₄ a 100 mV/s. En el insert se muestran las respuestas a diferentes velocidades de barrido indicadas en la figura.

2.3.4 Evaluación voltamperométrica de los diferentes mecanismos de transferencia de carga en electrodos de películas de nanotubos y negro de carbono

2.3.4.1 Transferencia de carga de esfera externa en el sistema 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl

En esta sección se presenta la caracterización interfacial y el comportamiento electroquímico de los diferentes electrodos de película empleando el sistema de mecanismo de esfera externa. La figura 2.20a-c muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre las películas nCB (0.0204 mg_{carbono}), MWCNTs (0.0046 mg_{carbono}) y MWCNTs* (0.0072 mg_{carbono}) en el sistema 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl a diferentes velocidades de barrido (la masa de carbono de cada electrodo se muestra entre paréntesis). Para todos los casos, se observan los máximos de corriente y los potenciales de pico catódicos y anódicos (**E_{pa}**, **E_{pc}**) asociados a la reducción y la oxidación del $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$, respectivamente. Los máximos de corriente presentan una magnitud diferente y aparecen en valores de potencial similares para los electrodos de película nCB y MWCNTs, las respuestas tiene un comportamiento similar a los electrodos de disco (figura 2.14a-b), esto indica que dichos electrodos no dependen de la naturaleza del electrodo; por lo tanto, estos materiales responden al mecanismo de transferencia de carga de esfera externa. Para el caso del electrodo MWCNTs*, los máximos de corriente son de magnitud menor que el MWCNTs y mayor que nCB, y la escala de potencial está desplazada con respecto a los demás electrodos. Para este material, la respuesta voltamperométrica obtenida no muestra similitud con los electrodos porosos (nCB y MWCNTs) y planos (Pt y GC), esto indica que posiblemente la presencia de la química superficial del material sea la responsable de la alta contribución capacitiva, por esta razón el proceso de transferencia de carga de esfera externa se ve afectado. Entonces se puede decir que el material no responde al mecanismo de transferencia de carga de esfera externa rápida. La figura 2.20d muestra la comparación de las respuestas a 20 mV/s, los valores de corriente en (A/mg_{carbono}) son mayores para MWCNTs seguidos de MWCNTs* y siendo el nCB el de menor corriente.

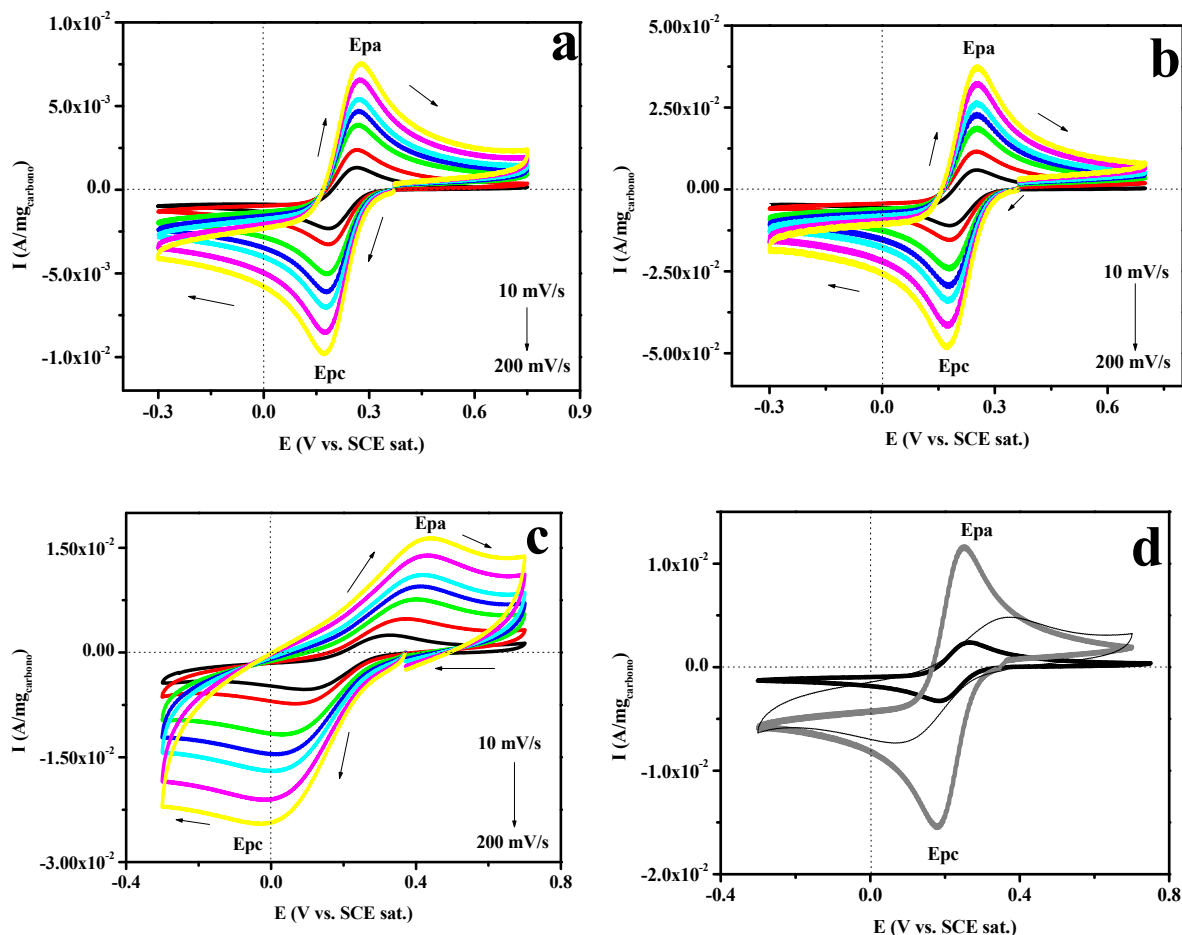


Figura 2.20. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los electrodos: a) nCB, b) MWCNTs, c) MWCNTs* en el sistema: 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl a diferentes velocidades de barrido y d) Comparación de la película nCB (línea negra gruesa), MWCNTs (línea gris gruesa) y MWCNTs*, (línea negra delgada) a 20 mV/s.

Se sabe que el parámetro voltamperométrico ΔE_p definido mediante la ecuación (2.25) permite determinar cualitativamente la rapidez de transferencia de carga [48]:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.20RT}{Fn} \quad (2.25)$$

donde R es la constante universal de los gases ideales (8.314 J/mol K), T es la temperatura absoluta (298.15 K), F la constante de Faraday (96500 C/mol) y n es el número de electrones

intercambiados en la reacción electroquímica. Para una reacción reversible de transferencia electrónica rápida se debe cumplir la siguiente igualdad, cuando $n=1$:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 0.059 \text{ (V)} \quad (2.25')$$

En la tabla 2.2 se muestran los valores obtenidos en el sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, donde el ΔE_p para la película nCB y MWCNTs son muy cercanos al orden de magnitud que indica en la ecuación anterior y comparables al Pt; la variación en la magnitud se puede deber al hecho de que tanto nCB y MWCNTs son electrodos porosos y que las condiciones energéticas son diferentes a las que muestra un electrodo sólido. Para GC y MWCNTs*, los ΔE_p son muy alejados del valor que se reporta en la ecuación 2.25', indicando que la transferencia de carga es lenta. Para el GC se han reportado valores cercanos al determinado, el cual ha sido sometido a tratamientos térmicos para que el proceso de transferencia de carga sea rápido [28]; este tipo de comportamiento se debe probablemente a que estén implicados otros procesos como las adsorción [63]. Finalmente para el MWCNTs* está involucrado la influencia de los grupos funcionales de la superficie.

Tabla 2.2. Valores de ΔE_p de los electrodos de disco y películas de carbono obtenidos de las respuestas de voltamperometría del sistema $10^{-2} \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M KCl (parámetros obtenidos a 20 mV/s).

Sistema	$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \text{ (V)}$				
	Pt	GC	nCB	MWCNTs	MWCNTs*
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0.067	0.141	0.081	0.074	0.290

Considerando la ecuación de Randles-Servick [64]:

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C A D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.26)$$

donde I_p es la corriente de pico (A), n es el número de electrones intercambiados, C es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (cm^2/s), A es el área electroactiva (cm^2) y v es la velocidad de barrido (V/s). Esta ecuación guarda una relación lineal de la corriente de pico con la velocidad de barrido para un proceso controlado por difusión. En la figura 2.21a se muestra la comparación de las corrientes de pico catódico (I_{pc} en $\text{A}/\text{mg}_{\text{carbono}}$) para los diferentes electrodos de película de carbono porosos y en la figura 2.21a insert los electrodos planos como platino y carbono vítreo (I_{pc} en A), ambos materiales en función de ($v^{1/2}$); los cuales obedecen a la ecuación de Randles-Servick para una difusión perpendicular al plano del electrodo. Es importante mencionar que las respuestas de los electrodos de disco se muestran en el insert, con la finalidad de comparar únicamente su comportamiento con respecto a los electrodos de película de carbono. Considerando que la morfología de estos electrodos es porosa, el comportamiento lineal obtenido indica que el tipo de difusión es independiente del tipo de superficies sean sólidas o mesoporosas en sistemas electrolitos con mecanismos de carga de esfera externa, puesto que no existe una interacción directa de la especie electroactiva con la superficie.

De la ecuación (2.26), se define la pendiente (m) como:

$$m = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C A D^{1/2} \quad (2.27)$$

Considerando los valores de los parámetros constantes para el sistema de ferricianuro de potasio en 1 M KCl: $n=1$, $C=1 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$, $D=7.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [65], la ecuación anterior se expresa como:

$$m = -7.43 \times 10^{-3} A \quad (2.27')$$

Esta ecuación indica la proporcionalidad entre la pendiente y el área electroactiva, la cual se asocia a la variación del área. En la figura 2.21a se muestra que las pendientes tienen diferentes valores, esto indica que el área electroactiva es diferente para cada electrodo, ya que el único parámetro que puede afectar el valor de la pendiente (**m**) sería \mathcal{A} , sí bien en esta sección no se presentan los valores, las diferencias de las pendientes implican que hay áreas electroactivas diferentes, con la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{GC} > \mathcal{A}_{Pt}; & \quad \text{área de los electrodos sólidos (cm}^2\text{);} \\ \mathcal{A}_{MWCNTs} > \mathcal{A}_{MWCNTs^*} > \mathcal{A}_{nCB} & \quad \text{área de los electrodos de película porosas (cm}^2\text{/mg}_{\text{carbono}}\text{)} \end{aligned}$$

En una sección más adelante se reporta un análisis detallado de la evaluación del área electroactiva mediante diferentes métodos.

Por otro lado, la relación de corrientes de pico (**I_{pa}/I_{pc}**) dan información sobre la eficiencia de la reacción, es decir relaciona la corriente que se utiliza en la oxidación del producto recién generado en la interfase y la cantidad de corriente utilizada en la reducción (consumo del reactivo). En el caso de los electrodos de película MWCNTs y nCB muestran una relación muy cercana a la unidad y similar al Pt y GC (figura 2.21b insert) con valores del 90%, mientras que el electrodo de MWCNTs* presenta valores aproximados de 0.80.

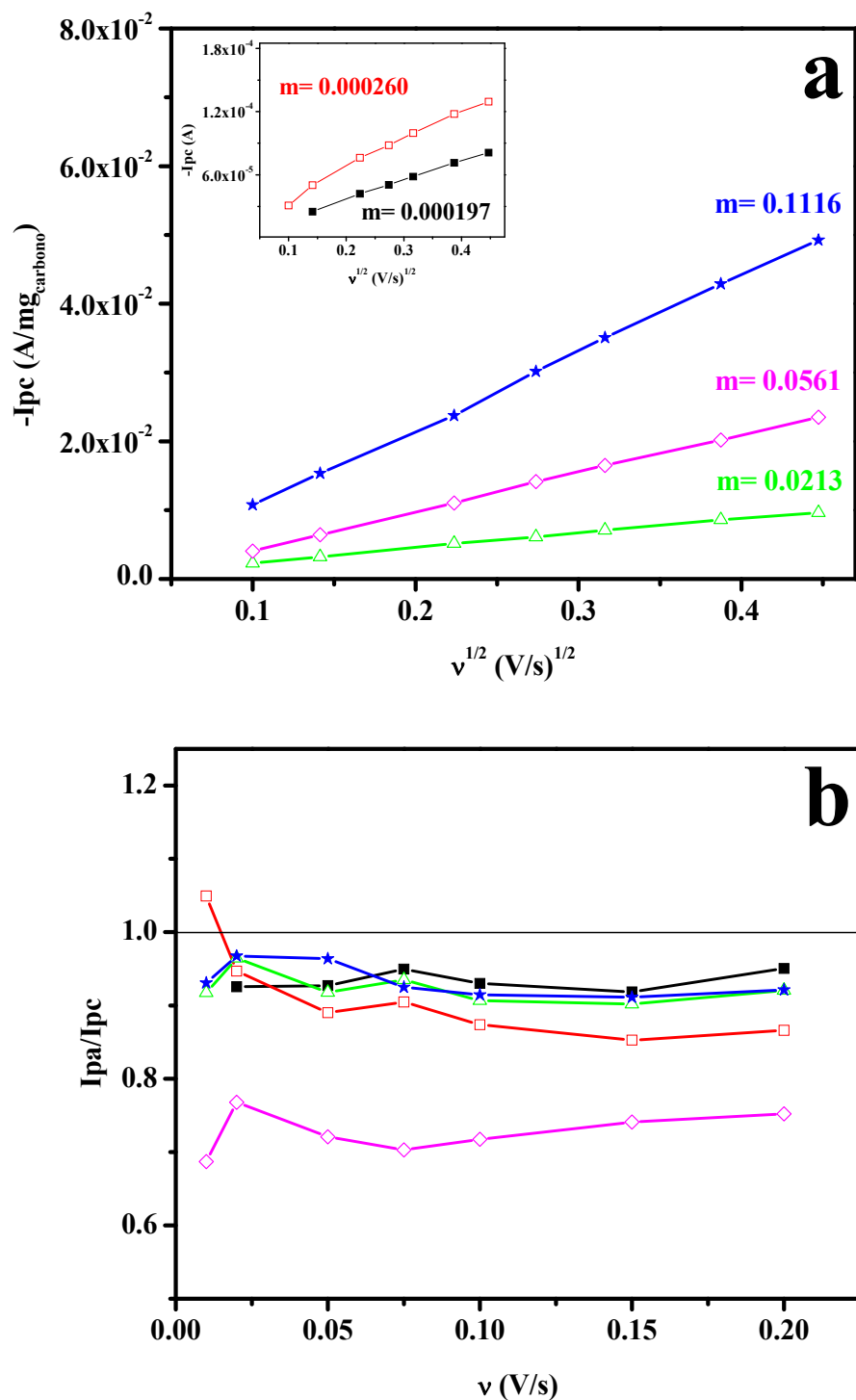


Figura 2.21. a) Corriente de pico catódica ($-I_{pc}$) vs. $v^{1/2}$ y b) I_{pa}/I_{pc} vs. v obtenida de las respuestas de las figuras 2.14 y 2.20 sobre los electrodos: nCB (\blacktriangle), MWCNTs (\blackstar) y MWCNTs* (\blacklozenge) y el insert se compara el Pt (\blacksquare), GC (\square) en el sistema 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl.

Considerando los resultados de ΔE_p , los electrodos nCB y MWCNTs pueden clasificarse como interfases que responden al mecanismo de transferencia de carga de esfera externa y rápida, similar al platino. Respecto al electrodo GC y MWCNTs*, el valor de ΔE_p indica transferencia de carga lenta. Para el GC ya se sabe y se ha reportado una transferencia de carga lenta en este sistema [66]. En el caso de MWCNTs* probablemente están asociados a la química superficial. Por otra parte, los parámetros voltamperométricos que permiten evaluar la eficiencia de reacción son la corriente de pico catódica y anódica. Los resultados de la relación de corriente de pico (I_{pa}/I_{pc}) presentan eficiencias muy similares, excepto para el MWCNTs* cuyo valor es alrededor de 70%, esto confirma que la interfase involucra interacciones que pueden deberse a la presencia de las impurezas que contienen, como ciertos grupos funcionales.

Finalmente, se recuerda que el nCB es un material comercial y se utilizó en este trabajo sin purificación (sección 2.2.1), el estudio de FTIR mostró la composición química de la superficie, destacándose la presencia de grupos carbonilos y enlaces C-F, lo que indica que tiene una superficie químicamente activa. Considerando la repuesta voltamperométrica indica que los grupos funcionales no son electroactivos y no influyen en el comportamiento electroquímico.

2.3.4.2 Transferencia de carga de esfera interna en el sistema 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4

Hasta el momento, se han caracterizado las condiciones interfaciales de los materiales en el sistema de esfera externa, en la cual no existe una interacción directa con la composición del material. Este sistema únicamente ha servido para evaluar la velocidad en la transferencia de carga en un sistema con una especie electroactiva en solución. En el sistema de esfera interna, la transferencia de carga se da en el plano interno de Helmholtz y en donde existe una interacción entre el ion electroactivo y el material de electrodo de una manera directa. El uso de este sistema es para evaluar como la transferencia de carga del ion electroactivo se ve afectada por éstas interacciones.

En la figura 2.22 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los diferentes electrodos en el sistema 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula. El intervalo de potencial de trabajo es característico de cada material. En todos los casos, se observa que los **Ep** e **Ip** se asocian a la reducción/oxidación de las especie involucrada Fe(III)-SO_4^{2-} , los cuales sufren desplazamientos de potencial y magnitudes de corriente según sea el electrodo (figura 2.22a-c).

El hecho que se observen respuestas características de cada electrodo, indica que responden al mecanismo de transferencia de carga de esfera interna y que la morfología (porosidad) y la química superficial son los responsables de los diferentes comportamientos, puesto que en este sistema se dan las interacciones directas con la superficie del electrodo.

Particularmente, la respuesta de la película nCB muestra aumentos de corriente en los extremos del intervalo de potencial establecido y la corriente adquiere un comportamiento capacitivo conforme aumenta la velocidad de barrido, esto se debe a la interacción de los grupos funcionales no electroactivos, los cuales son los responsables de la respuesta capacitiva (como se observó en la figura 2.22a). En el caso de las películas MWCNTs y MWCNTs* no muestra tanto este comportamiento; sin embargo, se sabe que estos materiales contienen grupos funcionales electroactivos, por lo tanto estos pudieran ser los responsables del tipo de comportamiento. En la figura 2.22d se comparan las respuestas obtenidas a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s es claro observar que tanto las corrientes como los potenciales de pico son característicos de cada material. La corriente del electrodo de película MWCNTs es mayor que los demás electrodos.

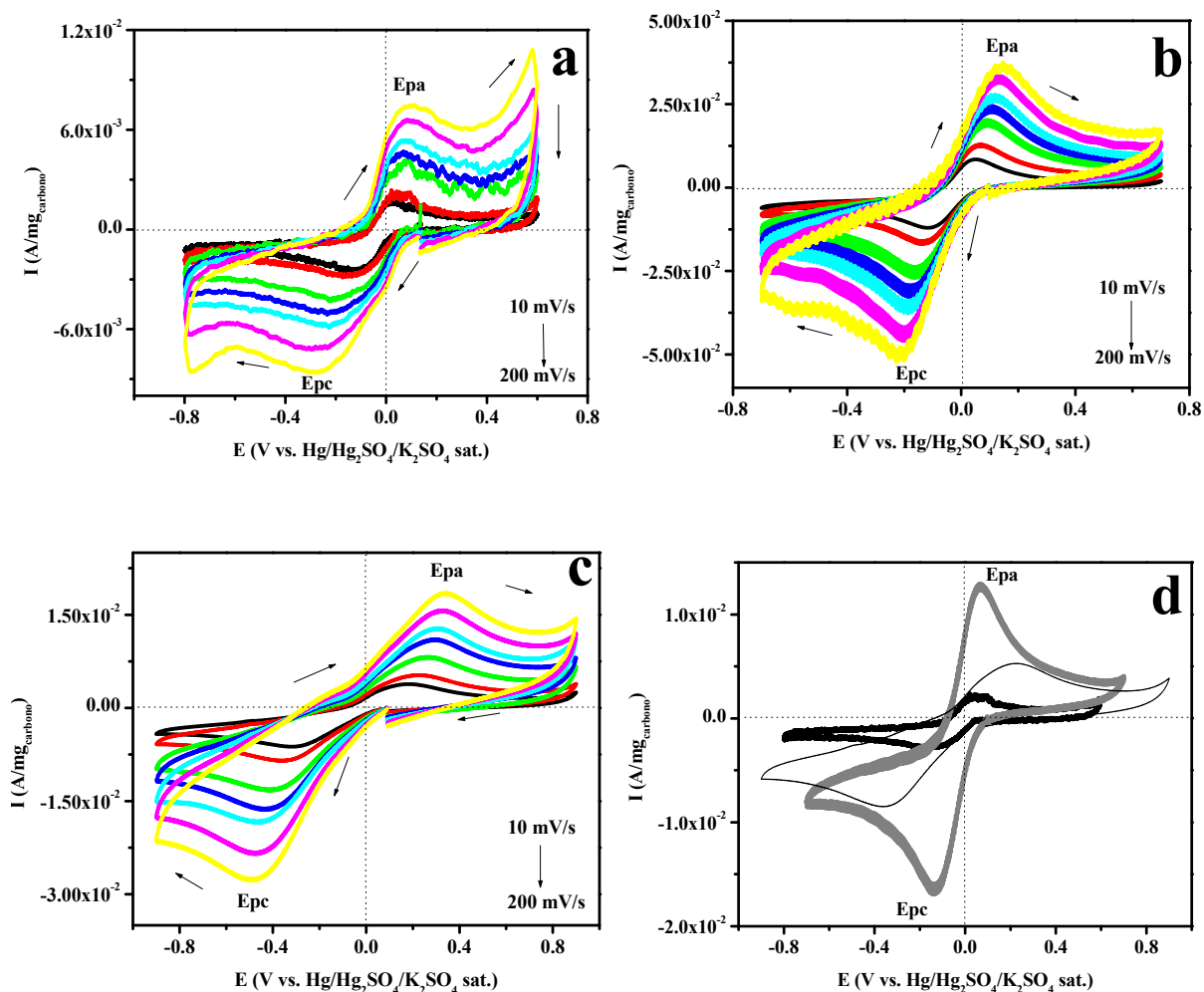


Figura 2.22. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre la película: a) nCB, b) MWCNTs, c) MWCNTs* en el sistema: 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido y d) Comparación de la película nCB (línea negra gruesa), MWCNTs, (línea gris gruesa) y MWCNTs* (línea negra delgada) a 20 mV/s.

Considerando las repuestas anteriores se evaluaron los siguientes parámetros voltamperométricos. En la tabla 2.3 se presentan los valores de ΔE_p para los diferentes electrodos de disco y película, los cuales son muy diferentes a la igualdad ($\Delta E_p=0.059$ V) que muestra la ecuación (2.25') y dependen del tipo de electrodo. En general, los valores obtenidos indican que la transferencia de carga es lenta. Esto llama la atención puesto que en este tipo de mecanismo el proceso de transferencia de carga es rápido.

Tabla 2.3. Valores de ΔE_p de los electrodos de disco y películas de carbono obtenidos de las respuestas de voltamperometría del sistema 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 (parámetros obtenidos a 20 mV/s).

Sistema	$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (V)				
	Pt	GC	nCB	MWCNTs	MWCNTs*
Fe(III)-SO ₄ ²⁻	0.129	0.743	0.176	0.204	0.581

Es importante mencionar, que las respuestas de corriente tiene otro tipo de contribuciones, como capacitivas, caídas óhmicas y contribuciones de otro tipo, no solo la transferencia de carga, es por esta razón que los valores se deben a este tipo de contribuciones. En principio no se debería evaluar el ΔE_p ; sin embargo, su valor indica lo antes mencionado y la contribución de la química superficial y la porosidad del material.

En la figura 2.23a se muestra la relación lineal de un gráfico de $-I_{pc}$ vs $v^{1/2}$, la cual obedece a la ecuación de Randles-Servick para una difusión perpendicular al plano del electrodo sólido; como en la sección anterior ya descrita, la difusión es independiente del tipo de superficies sean sólidas o porosas, en sistemas electrolitos con mecanismos de carga de esfera interna.

De la pendiente (**m**) dada por la ecuación (2.27) y sustituyendo el valor de los parámetros constantes para el sistema de sulfato férrico en ácido sulfúrico son: $n=1$, $C=1 \times 10^{-5}$ mol/cm³, $D_{Fe(III)-SO_4^{2-}} = 3.80 \times 10^{-6}$ cm²/s [67], se obtiene la siguiente relación:

$$m = -5.24 \times 10^{-3} \mathcal{A} \quad (2.27'')$$

De acuerdo a los valores de las pendientes, la relación de las áreas electroactivas es la siguiente:

$$\begin{array}{ll} \mathcal{A}_{GC} > \mathcal{A}_{Pt} ; & \text{área de los electrodos sólidos (cm}^2\text{)} \\ \mathcal{A}_{MWCNTs} > \mathcal{A}_{MWCNTs^*} > \mathcal{A}_{nCB} & \text{área de los electrodos de película porosas (cm}^2\text{/mg}_{\text{carbono}}\text{)} \end{array}$$

Con respecto a la relación de las corrientes (figura 2.23b), donde se compara las eficiencias dadas por la relación I_{pa}/I_{pc} , se observa que el electrodo GC y nCB son los que muestran el comportamiento muy extremo, es decir, para el nCB se obtienen eficiencias mayores de 1, lo que indica que existen otras contribuciones a la corriente de oxidación, mientras que GC muestra una relación menor. Lo que indica que hay poca transformación de la especie electroactiva al producto, finalmente las relaciones de corriente para las películas MWCNTs y MWCNTs* son muy comparables con la obtenida para el electrodo de Pt con eficiencia alrededor de 85 %.

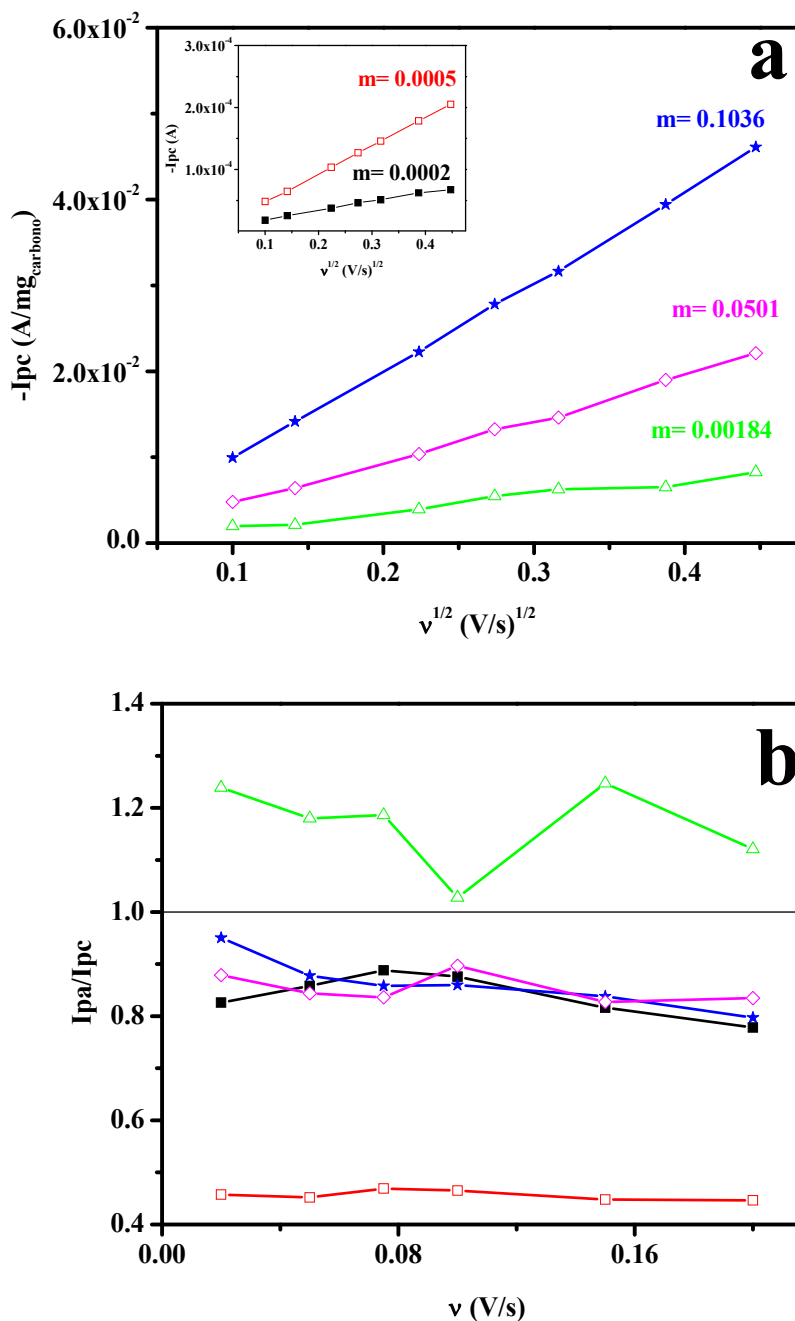


Figura 2.23. a) Corriente de pico catódico ($-I_{pc}$) vs. $v^{1/2}$ y b) I_{pa}/I_{pc} vs. v obtenida de las respuestas de las figuras 2.15 y 2.22 sobre los electrodos: nCB (\blacktriangle), MWCNTs (\blackstar) y MWCNTs* (\blacklozenge) y el insert se compara el Pt (\blacksquare), GC (\blacklozenge) en el sistema 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 .

El estudio de voltamperometría ha permitido evaluar las respuestas electroquímicas de los electrodos de película en el sistema esfera interna, en este caso los resultados muestran que todas las interfaces responden a este mecanismo, es decir; la respuesta corriente-potencial

depende del tipo de electrodo, en todos los casos la transferencia de carga es lenta debido a diferentes contribuciones (caída óhmica, capacitancia, química superficial y morfología). Por otro lado, la relación de corrientes permitió evaluar la eficiencia de la reacción y mostró que la química superficial juega un papel muy importante ya que permite mostrar el efecto de la purificación o pre-tratamientos a los que son sometidos los materiales.

En esta sección se caracterizaron distintas interfases para evaluar su respuesta en los diferentes mecanismos de transferencia de carga mediante voltamperometría cíclica; es interesante después de esta clasificación evaluar de manera cuantitativa la velocidad de transferencia de carga en los sistemas electrolíticos antes estudiados. Para este estudio únicamente se eligió el **electrodo nCB** debido a que responde a los dos mecanismos de transferencia de carga de manera rápida de la misma forma que lo hace un electrodo metálico, además los grupos funcionales que están presentes en su composición superficial no son electroactivos. Por esta razón, este electrodo promete ser un buen material de electrodo para ser utilizado como soporte de catalizadores.

Previo a mostrar la evaluación cuantitativa del electrodo de película nCB mediante la técnica de disco rotario. Es importante evaluar el área electroactiva de este material debido a que la superficie es porosa y posee mayor área de reacción; razón por la cual es de interés evaluar este parámetro.

2.3.5 Determinación del área de la película nCB

La transferencia de carga de una reacción electroquímica involucra el paso de corriente, la cual está asociada a la velocidad de una reacción electroquímica y es directamente proporcional con la corriente, que se asocia específicamente con el área expuesta, generalmente esta área se denomina el *área del electrodo*. Cuando se emplean electrodos conductores sólidos es común emplear el área geométrica y por lo tanto la corriente por unidad de área está referida como una *densidad de corriente* expresada en A/cm^2 . Sin embargo, hoy en día se están utilizando y sintetizando diferentes materiales conductores con morfologías totalmente

diferentes, como se muestran en la figura 2.18 para el caso de películas porosas. Debido a esto, no es posible considerar únicamente el área geométrica porque las películas porosas tienen mayor área dispuesta para que se lleve a cabo la reacción, razón por la que surge la necesidad de encontrar alguna metodología que permita evaluar dicha área asociada con los materiales porosos.

Es importante mencionar que actualmente existen varios trabajos en los cuales se sigue utilizando el área geométrica, área BET (más adelante se explicará) e incluso la masa del catalizador, las cuales son las que generalmente se utilizan para este tipo de materiales porosos [68-70], dichos valores muestran ambigüedad. Con la finalidad de mostrar este tipo de errores, a continuación se presenta un resumen de los métodos físicos utilizados para evaluar los materiales porosos, al final de esto, se muestra un método electroquímico que permite obtener el área electroactiva de estos materiales, dicha área es la que realmente involucra el número de sitios activos accesible en la superficie del electrodo para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga [71].

2.3.5.1 Métodos físicos

Estos métodos involucran el área física disponible para que se lleve a cabo la reacción. Para determinar dicha área en los materiales de carbono porosos, se consideran diferentes parámetros físicos obtenidos mediante las técnicas de SEM, AFM y de adsorción. A manera de mostrar cómo se obtiene el área física, se presenta la evaluación de la película nCB. En la figura 2.24a se presenta la imagen de SEM que corresponde a la morfología de la película nCB, la cual ya ha sido descrita anteriormente, así mismo se midió el tamaño de la partícula del carbono. De igual forma se determinó por SEM el espesor de la película (ver figura 2.24b) y en la figura 2.24c se muestra la imagen de AFM de 10 μm x 10 μm de la cual se obtuvo la rugosidad promedio. Los parámetros físicos obtenidos mediante estas imágenes se muestran en la tabla 2.4.

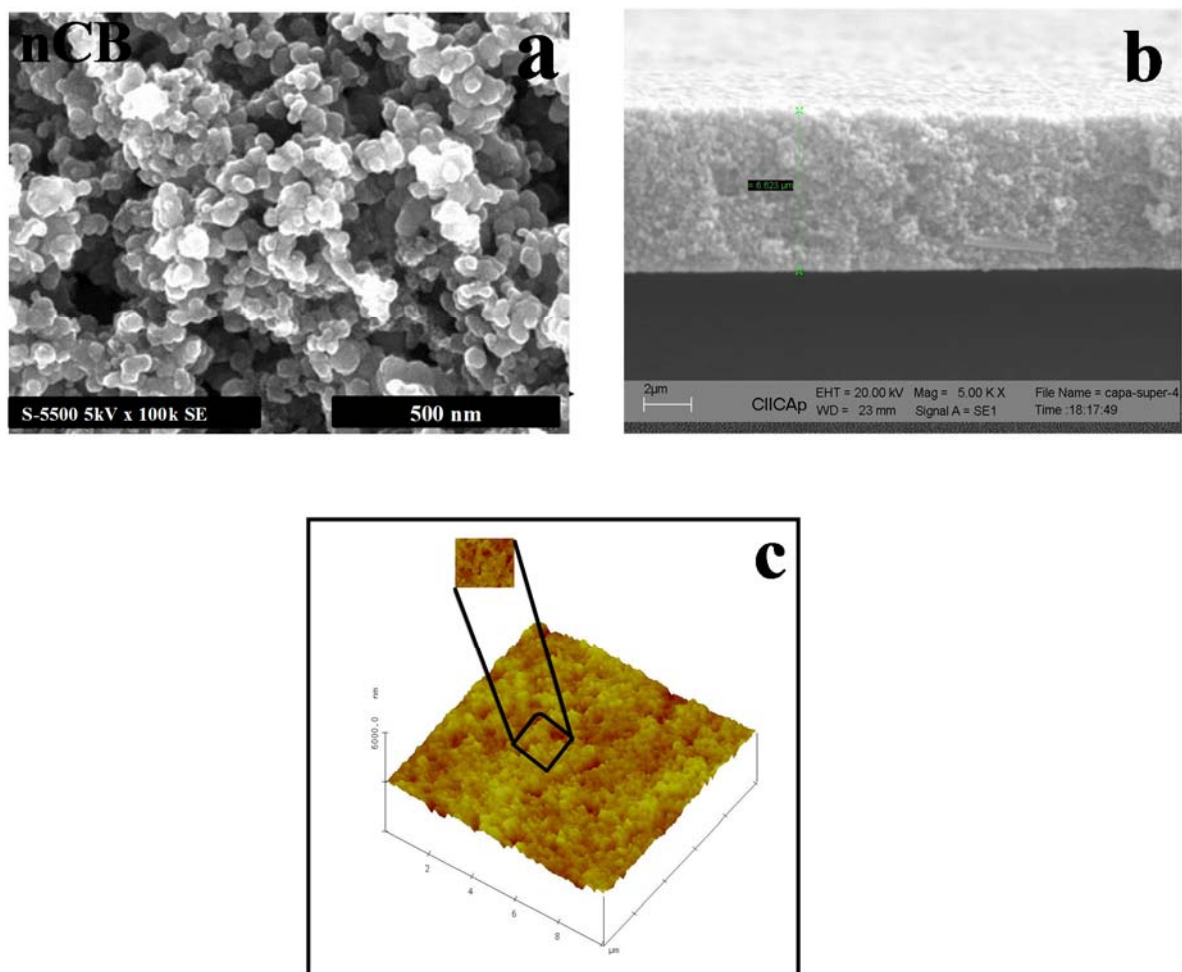


Figura 2.24. Imágenes de la película nCB obtenidas mediante: a) SEM vista frontal, b) SEM vista lateral y c) AFM.

Tabla 2.4. Parámetros físicos del electrodo de película nCB mediante métodos físicos.

Película nCB	Valores
Diámetro (d)	0.29 cm
Espesor promedio (h)	0.000647 cm
Rugosidad lineal promedio	111.88 nm
Tamaño promedio de partícula	33.38 nm

La película nCB fue soportada sobre un disco de GC con área geométrica (A_{geo}) de 0.0701 cm^2 y con un valor de diámetro reportado en la tabla 2.4 (figura 2.25, vista frontal y lateral). Por otra parte, considerando el espesor o altura (indicado en la figura 2.24b) y el

diámetro, se puede decir que macroscópicamente, la película adopta la forma de un cuerpo geométrico, es decir, la de un cilindro (figura 2.25), el cual contiene todas las partículas del negro de carbono. En estas condiciones, es posible evaluar el área real, en donde esta área considera el área nominal, la cual toma en cuenta los dos parámetros físicos mencionado.

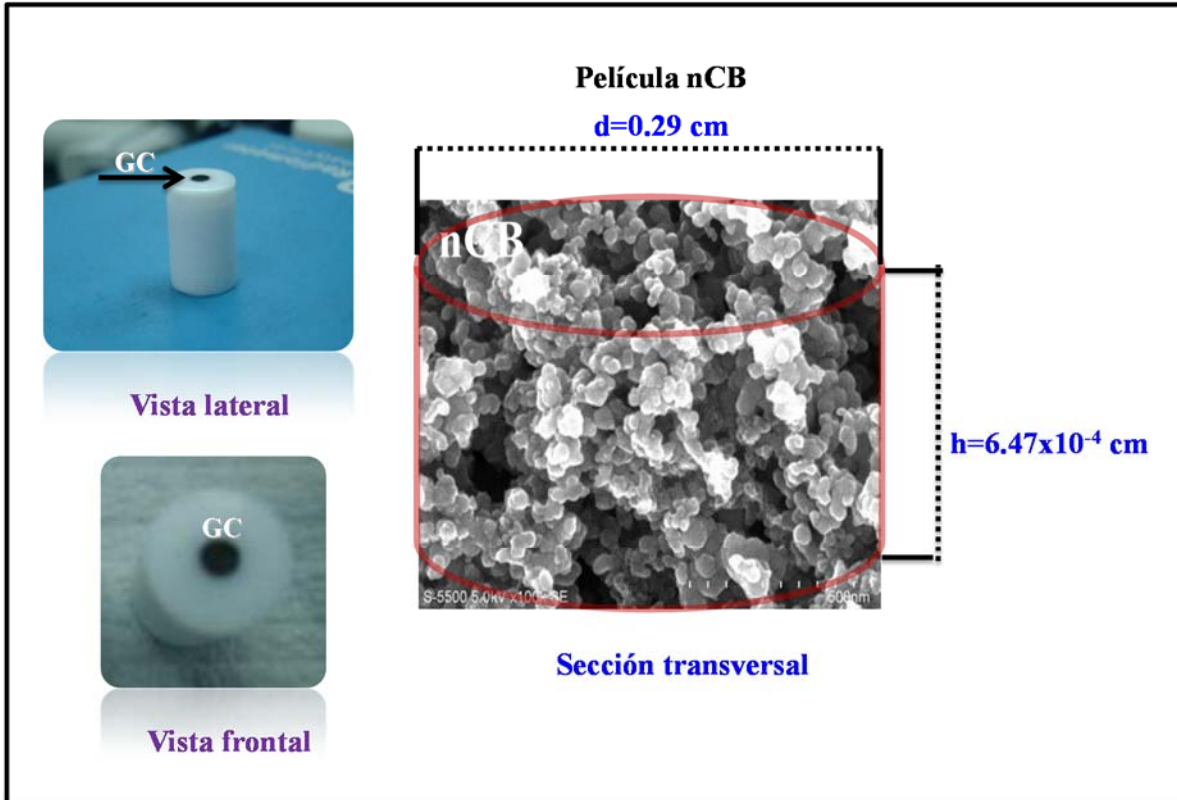


Figura 2.25. Dimensiones del electrodo de película nCB y su correspondiente imagen de SEM.

En la literatura, se ha empleado la siguiente relación para determinar el área real (\mathcal{A}_{real}) de un cilindro [72]:

$$f = \frac{\mathcal{A}_{real}}{\mathcal{A}'}; \quad \mathcal{A}_{real} = f * \mathcal{A}' \quad (2.28)$$

donde f es el factor de rugosidad. De acuerdo a las dimensiones de la película, es posible evaluar el área nominal (\mathcal{A}') definida como una sección trasversal de una superficie (ver figura

2.25), donde está involucrado el diámetro (**d**), radio (**r**) y espesor (**h**), como se presenta en la siguiente ecuación:

$$\mathcal{A}' = [(2\pi r^2)] + [(\pi \cdot d)h] \quad (2.29)$$

Por otro lado, en electroquímica también es posible concebir el área desde un punto físico, en la cual se hacen otras aproximaciones. Bard [51] considera que cuando la superficie real del electrodo no es plana, el concepto de área es complicado. En la figura 2.26 se definen dos medidas diferentes del área del electrodo. En primer lugar, se define el *área microscópica* (\mathcal{A}_μ) la cual se determina por la integración de la superficie expuesta sobre la totalidad de sus ondulaciones, grietas y asperezas, incluso a nivel atómico. Una manera fácil de evaluar el área es a partir del área geométrica (algunas veces se llama *área proyectada*). Matemáticamente es el área transversal formando la proyección de la frontera del electrodo hacia afuera en paralelo con la superficie media. El área microscópica (\mathcal{A}_μ) siempre es mayor que el área geométrica (\mathcal{A}_{geo}), considerando el factor de rugosidad (f), se expresa la siguiente relación:

$$f = \frac{\mathcal{A}_\mu}{\mathcal{A}_{geo}}; \quad \mathcal{A}_\mu = f * \mathcal{A}_{geo} \quad (2.28')$$

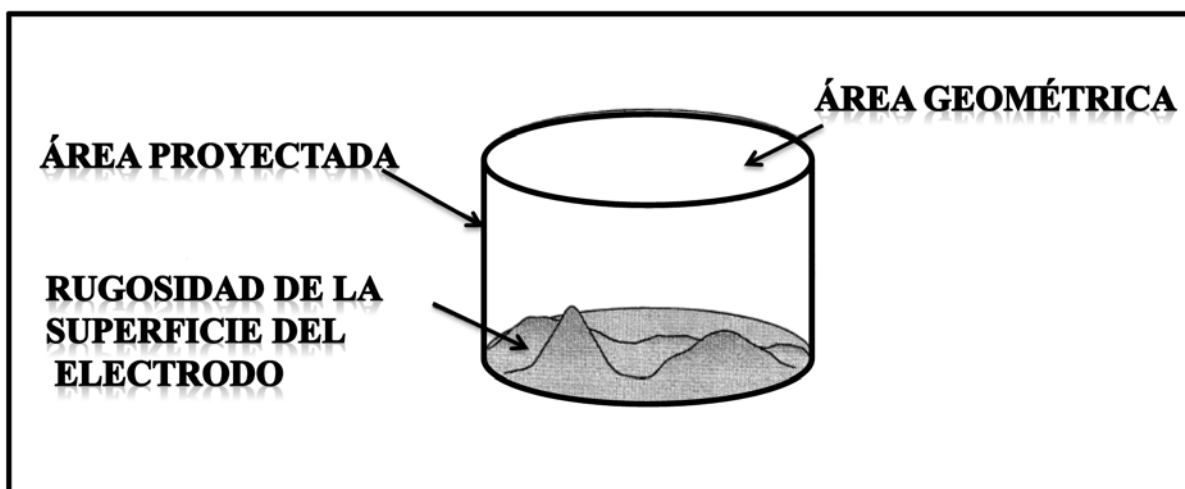


Figura 2.26. Representación de la superficie del electrodo y la proyección de la frontera hacia afuera en el paralelo con la superficie normal. La sección transversal es el área geométrica del electrodo.

Comparando las ecuaciones (2.28) y (2.28') es posible notar que a pesar de que se describen términos físicos, se consideran diferentes parámetros, para el área real se toma en cuenta el área nominal (área de un cilindro) y la microscópica (el área geométrica, es decir la únicamente la superficie). Por esta razón, el área determinada es ambigua. En este caso, no fue posible evaluar el área mediante estas metodologías debido a que no fue posible determinar el factor de rugosidad. Sin embargo, uno de los métodos más utilizados es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como *método B.E.T.* [73], el cual es utilizado para determinar áreas de un material en polvo, el cual se basa en la determinación de la cantidad de gas adsorbido (generalmente N_2), necesario para la formación de una monocapa sobre toda la superficie expuesta.

El método BET se utilizó para evaluar los materiales de carbono y las películas en polvo; la tabla 2.5 muestra los valores. Comparando los valores de las áreas se observa que en las películas son considerablemente menores que los materiales en polvo, esto se debe al nafion que provoca que las partículas se aglomeren y por lo tanto se sacrifica área.

Tabla 2.5. Áreas BET de las películas de carbono en polvo y su correspondiente área física.

Electrodo de película	Área BET (cm ² /mg)	Masa de carbono en cada electrodo (mg)	Área física (cm ²)
nCB (2332)	22	0.0204	0.44
MWCNTs (1638)	61	0.0046	0.28
MWCNTs*(533)	47	0.0072	0.34

Por otra parte, la masa de carbono en cada electrodo se obtuvo mediante una microbalanza de cuarzo, dichos valores también se presentan en la tabla 2.5. Considerando estos valores y la columna del área BET para cada material de película se estimó el área asociada a esta masa (área física) mediante la ecuación (2.30), la cual representa el área disponible en cada electrodo.

$$\mathcal{A}_{\text{física}} = \mathcal{A}_{\text{BET}} * \text{masa}_{\text{carbono}} \quad (2.30)$$

Considerando la figura 2.18 correspondiente a las imágenes de SEM de los electrodos de película de carbono, es evidente las diferencias de morfologías y porosidad de cada material; llama la atención que los valores de área física no muestran diferencias considerables. La determinación del área física no representa la porosidad de cada material, por esta razón los valores son ambiguos.

Como ya se mencionó en secciones anteriores, las reacciones electroquímicas involucran interacciones de la especie electroactiva con el área expuesta del electrodo (interfase) para llevar a cabo la transferencia de carga. Debido a esto, es necesario emplear métodos que consideren las condiciones interfaciales del proceso, específicamente el número de sitios accesible de la superficie del electrodo capaces de que ocurra la transferencia de carga a la cual se le llama *área electroactiva*. A continuación se describen las consideraciones desde el punto de vista electroquímico que se utilizan para definir este concepto.

2.3.5.2 Determinación del área electroactiva mediante métodos electroquímicos

El área electroactiva del electrodo de película nCB se evaluó utilizando dos técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica (VC) a diferentes velocidades de barrido y electrodo de disco rotatorio (DRE) a diferentes rpm. La voltamperometría cíclica es una técnica *no estacionaria*, en la cual se establece un gradiente difusional que no es constante, bajo estas condiciones la corriente obtenida se asocia a un proceso de difusión del transporte de masa. La técnica de DRE se basa en un proceso de convección del transporte de masa, donde el movimiento del electrodo de trabajo actúa como una bomba que empuja la solución hacia la superficie, provocando que se establezca el gradiente difusional constante (distancia hacia el electrodo), de aquí el término *estacionario*.

En la sección 2.3 se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido para los electrodos planos (Pt y GC) y de película de carbono (nCB, MWCNTs y MWCNTs*). La ecuación de Randles-Servick (ecuación 2.26) muestra una relación lineal entre la corriente de pico con la raíz de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Esta relación permite evaluar el área electroactiva, conociendo el coeficiente de difusión de la especie oxidada en cada uno de los sistemas: 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ /1 M KCl y 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$ /1 M H_2SO_4 , como se mencionó en la sección referida. Los valores de las áreas se muestran en la tabla 2.6.

Para el caso de la técnica de disco rotatorio, en la figura 2.27 se muestran las respuestas I vs. η obtenidas sobre los electrodos de Pt, GC y nCB en los sistemas electrolíticos del par redox: 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ / 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ en 1 M KCl. Para los tres electrodos se presentan comportamientos similares, las ramas de corriente asociados a la reducción/oxidación de la especie $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4+}$ presentan prácticamente la misma magnitud, excepto para la Pt, además el intervalo de potencial donde se presenta el control por transporte de masa (corriente límite, I_L) indicadas en la figura; son prácticamente del mismo orden para el GC y la película nCB; se puede decir que las respuestas presentadas en la figura 2.27 son independientes del tipo de electrodo. Además se observa que el punto de cruce con el eje de

potencial es el mismo para todas respuestas. Este potencial corresponde al potencial formal del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

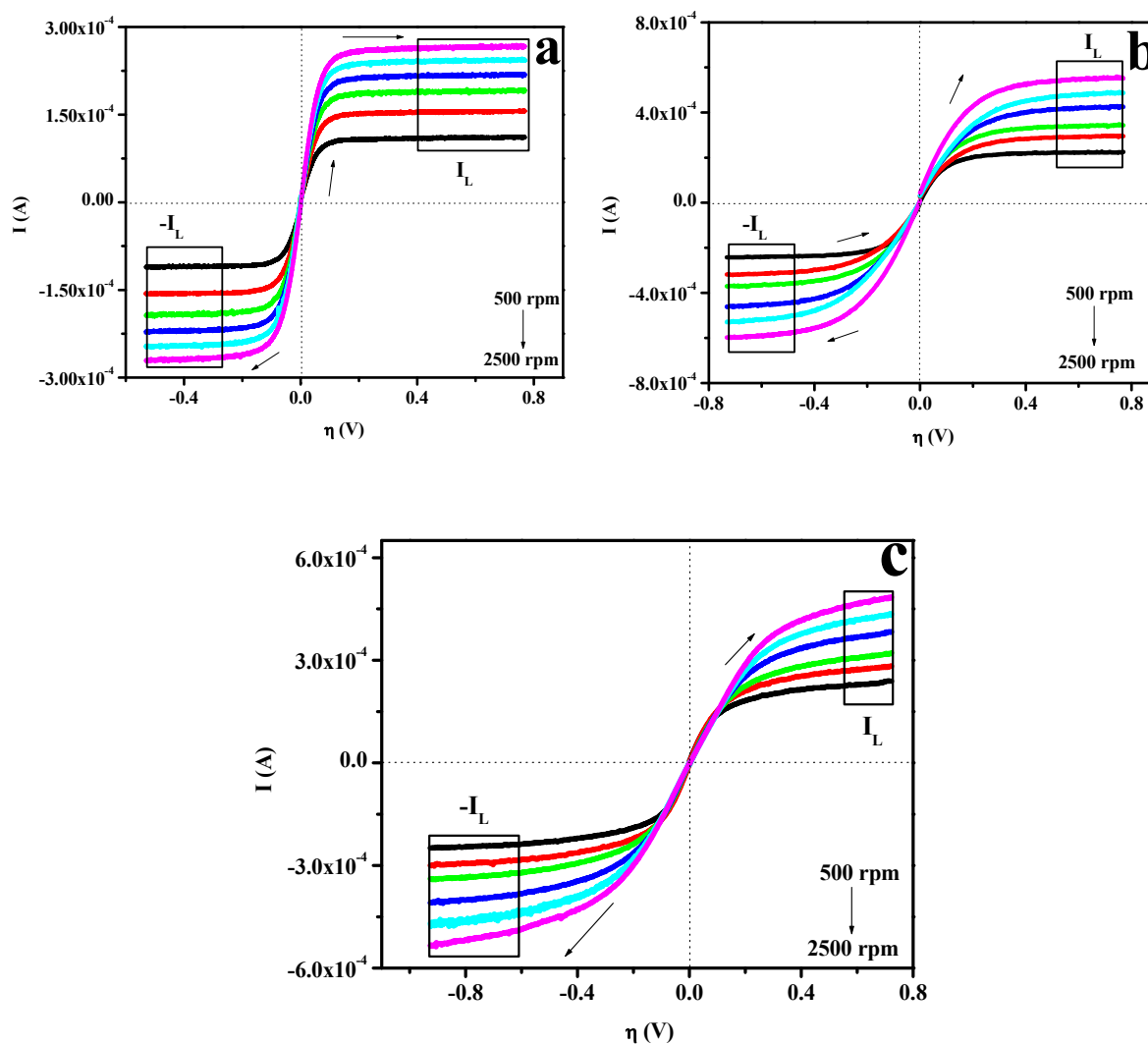


Figura 2.27. Comparación de las respuestas I - η obtenidas sobre los electrodos: a) Pt, b) GC y c) película nCB en el sistema 10^{-2} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/10^{-2}$ M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 1 M KCl a 20 mV/s y diferentes velocidades de rotación (indicadas en la figura).

Por otro lado, en la figura 2.28 se muestran las respuestas I vs. η correspondientes a los diferentes electrodos en el sistema electrolítico del par redox: 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/10^{-2}$ M FeSO_4 en 1 M H_2SO_4 . Para los tres electrodos se presentan comportamientos que dependen del tipo electrodo, las ramas de corriente asociados a la reducción/oxidación de la especie $\text{Fe}(\text{III})\text{-SO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{II})\text{-SO}_4^{2-}$ presentan prácticamente la misma magnitud para el GC y película

nCB, y el intervalo de potencial donde se presenta el control por transporte de masa (corriente límite, I_L) varía con el tipo de electrodo.

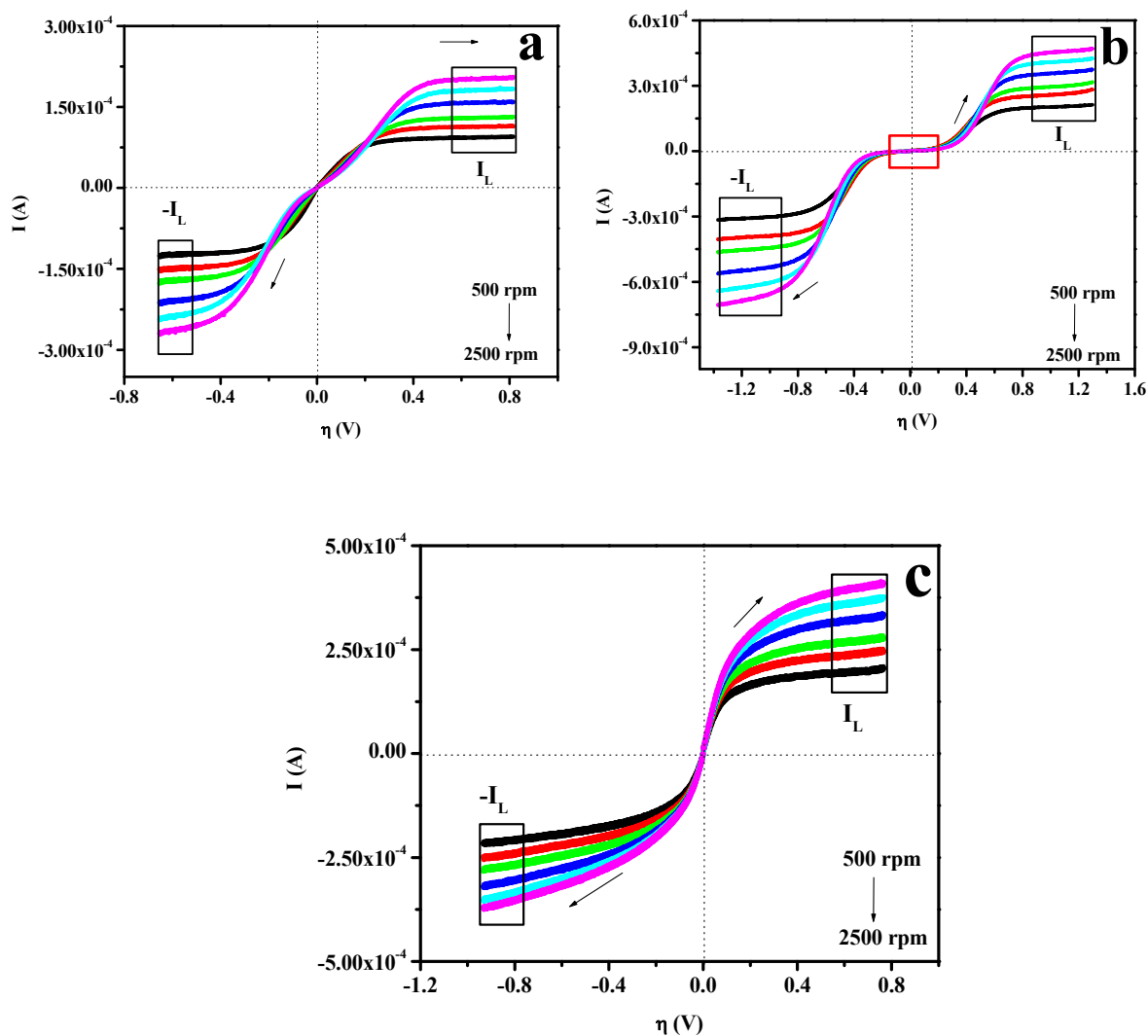


Figura 2.28. Comparación de las respuestas I - η obtenidas sobre los electrodos: a) Pt, b) GC y c) película nCB en el sistema 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ / 10^{-2} M FeSO_4 en 1 M H_2SO_4 a 20 mV/s y diferentes velocidades de rotación (indicadas en la figura).

Considerando la ecuación de Levich (2.16), la I_L presenta una relación lineal con la velocidad de rotación ($\omega^{1/2}$). De la pendiente (m) se obtiene el área electroactiva. En la tabla 2.6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2.6. Determinación del área electroactiva (cm²) mediante la técnica de voltamperometría cíclica y de disco rotatorio empleando dos sistemas electrolíticos.

Electrodo	Área electroactiva			
	\mathcal{A}			
	(cm ²)			
	Randles-Servick	Levich	Randles-Servick	Levich
	[Fe(CN) ₆] ³⁻	[Fe(CN) ₆] ^{3-/} [Fe(CN) ₆] ⁴	Fe(III)-SO ₄ ²⁻	Fe(III)-SO ₄ ^{2-/} Fe(II)-SO ₄ ²⁻
Pt/(0.031)	0.026	0.030	0.028	0.028
GC/(0.070)	0.040	0.077	0.087	0.087
nCB	0.059	0.053	0.071	0.071
MWCNTs	0.069	-	0.090	-
MWCNTs*	0.054	-	0.076	-

Recordando que en el mecanismo de transferencia de carga de esfera externa ([Fe(CN)₆]³⁻), el ion electroactivo no interactúa con la superficie del electrodo, se espera que el área electroactiva sea similar al área geométrica. Para el caso del mecanismo de transferencia de carga de esfera interna (Fe(III)-SO₄²⁻), la especie electroactiva interactúa a través de un ligando común con el electrodo, por lo cual se espera que el área electroactiva sea mayor al área geométrica.

En este caso, en la tabla 2.6 se observa que el área electroactiva evaluada para todos los electrodos presenta valores muy similares al área geométrica (indicada entre paréntesis) independientemente del mecanismo de transferencia de carga y de las técnicas electroquímicas. Es importante resaltar que los electrodos de película de carbono son materiales porosos y presentan una disponibilidad de área de reacción mayor que los electrodos Pt y GC; sin embargo presentan un valor de área muy similar al área geométrica del colector de corriente GC, esto

indica que no toda el área del carbono es aprovechada, debido a que el tamaño de los iones impiden su difusión hacia la porosidad y únicamente se refleja la interacción interfacial en la superficie, además cabe recordar que el proceso difusional que se considera en la ecuación de Randles-Servick y Levich es perpendicular al plano del electrodo. Entonces a través de los poros no se está dando este proceso. Por lo tanto, ésta metodología no es adecuada para evaluar el área electroactiva de las matrices de carbono.

Por otra parte, considerando la cantidad de material de carbono utilizada para la preparación de los electrodos de película, la cual se asocia al material activo, se utilizó dicho valor de cada uno de los electrodos de película para normalizar las corrientes obtenidas de las respuestas de voltamperometría cíclica (A/mg_{carbono}), con ellas se estableció la relación de I_{pc} vs $v^{1/2}$ y se obtuvo el área asociada a la cantidad de masa activa del electrodo. En la tabla 2.7 se muestran los resultados obtenidos para las películas de carbono.

Tabla 2.7. Evaluación del área mediante la ecuación Randles-Servick, de las respuestas voltamperométrica (sección 2.3, figuras 2.20 y 2.22), considerando la masa de carbono presente en el electrodo de película en unidades cm^2/mg_{carbono} (área normalizada).

Electrodo	Área normalizada { \mathcal{A}' } (cm^2/mg_{carbono})	
	[Fe(CN) ₆] ³⁻	Fe(III)-SO ₄ ²⁻
nCB	2.866	3.508
MWCNTs	15.024	23.303
MWCNTs*	3.203	11.742

De manera general, se observa que los valores obtenidos son muy diferentes entre los materiales de carbono y dependen del sistema electrolítico. Para el caso de la película nCB las diferencias son mínimas al compararse entre los diferentes electrolitos. Los valores

correspondientes para MWCNTs y MWCNTs* muestran de 8 a 10 unidades de diferencia entre cada electrodo; es decir, el material MWCNTs siempre presenta áreas mayores que su correspondiente material sin purificar. En el proceso de purificado se eliminan impurezas propias de la síntesis de los materiales tales como: carbono amorfo, material catalítico de la síntesis (generalmente hierro), además se homogeniza la composición química, es claro que el material sin purificar presenta una composición química heterogénea superficial. Considerando el aspecto físico de las películas de carbono parecería que estos valores reflejan ésta característica; sin embargo, es contradictorio a lo discutido anteriormente en la tabla 2.6, en donde se establece que el tamaño de los iones no penetran toda la superficie porosa del material, por lo que ésta área normalizada nuevamente no representa el área electroactiva puesto que se considera que toda la masa involucrada en el proceso de transferencia de carga es activa; por lo tanto los valores obtenidos son subestimados y si son utilizados para determinar los parámetros cinéticos, se tendrían valores irreales.

Con la finalidad de mostrar el efecto del área determinada en la magnitud de corriente correspondiente a las respuestas voltamperométricas obtenidas en el sistema 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ / 1 M KCl, en la figura 2.29 se muestra la comparación de los electrodos de disco (Pt y GC) y película de carbono en diferentes coordenadas de corriente, considerando la masa de carbono, el área normalizada (tabla 2.7) y BET (ver tabla 2.5). En la figura 2.29a se observa la comparación en magnitud de corriente, en donde se sabe que indirectamente la magnitud de la corriente obtenida está asociada con el área electroactiva; es decir, a mayor corriente mayor área de reacción; en este caso se observa que la película MWCNTS>nCB>GC>MWCNTS*>Pt. Por otro lado, cuando se considera la masa de carbono, el área normalizada y BET, se observa que dependiendo del valor se modifica la corriente, esto indica que el área obtenida es subestimada, puesto que no refleja el comportamiento de la figura 2.29b. Lo que se esperaba era que al dividir la corriente entre estos valores, la corriente fuera independiente del valor y las respuestas fueran muy similar entre ellas.

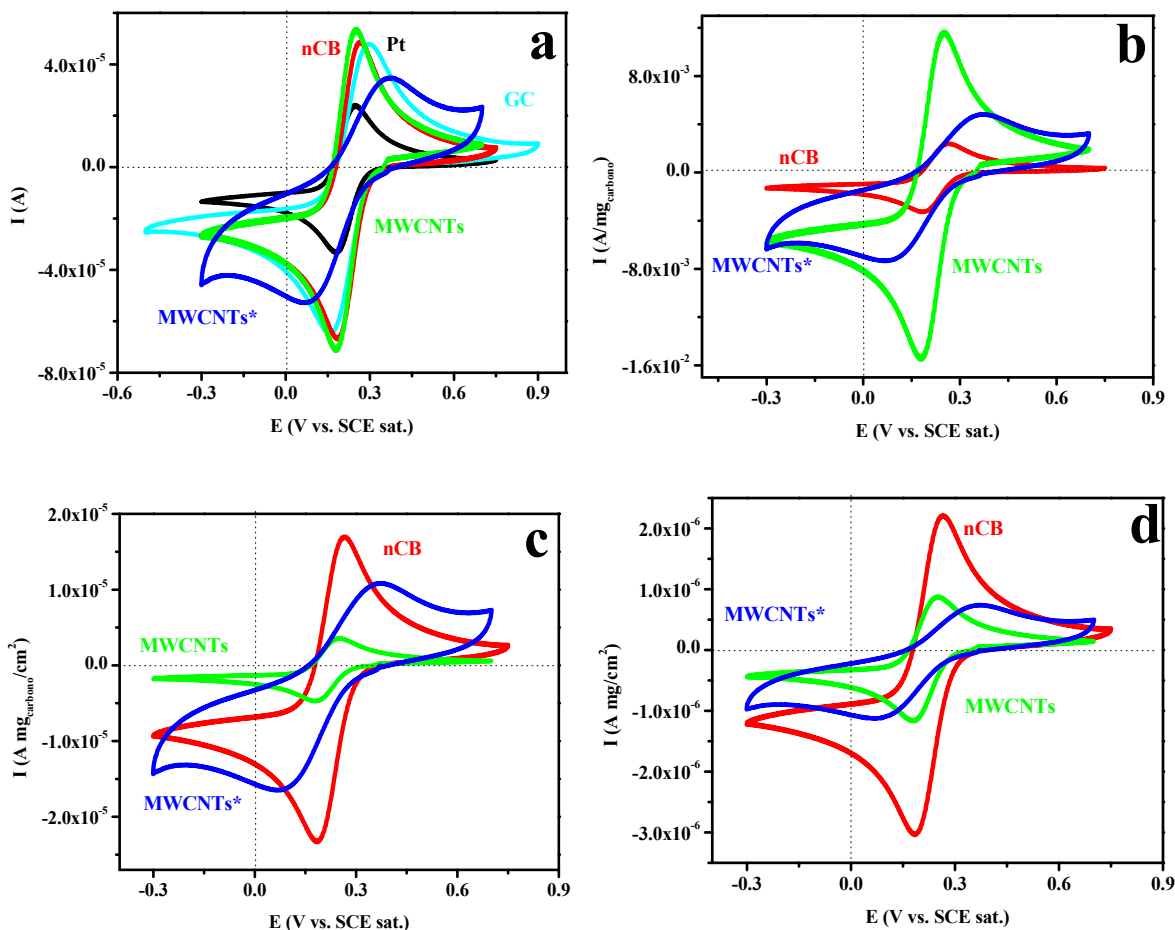


Figura 2.29 Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre las películas de carbono (indicadas en la figura) en el sistema 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ / 1 M KCl, a 20 mV/s en coordenadas a) corriente, considerando b) masa de carbono ($A/mg_{carbono}$), b) el área normalizada ($A mg_{carbono}/cm^2$) y c) el área BET (A/cm^2).

En cambio cuando se divide la corriente entre el área geométrica correspondiente a cada electrodo, la densidad de corriente es adimensional, de tal manera que ya no depende del área si no de las condiciones energéticas, como en el caso de la figura 2.29a-b para los diferentes electrodos de disco y película en los sistemas 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ / 1 M KCl y b) 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 . Se observa que todos los electrodos independientemente de la morfología plana o porosa, las densidades de corriente son muy similares, excepto para el MWCNTs* que tiene contribuciones capacitivas. El hecho que el área electroactiva de los electrodos de película sea muy similar al área geométrica indica que dicha área es la que refleja por la reacción electroquímica, esto quiere decir que los iones no penetran en la porosidad del

carbón debido a su tamaño, razón por la cual no permite determinar adecuadamente el área electroactiva, únicamente se está determinando el área superficial. Para descartar este hecho, se realizó el estudio en condiciones estacionarias utilizando la técnica de disco rotatorio, en donde se asegura que la especie electroactiva es constante en la interfase y se observó nuevamente que se continúa reflejando el área geometría, esto demuestra que no hay difusión a través de los poros de la película (ver tabla 2.6).

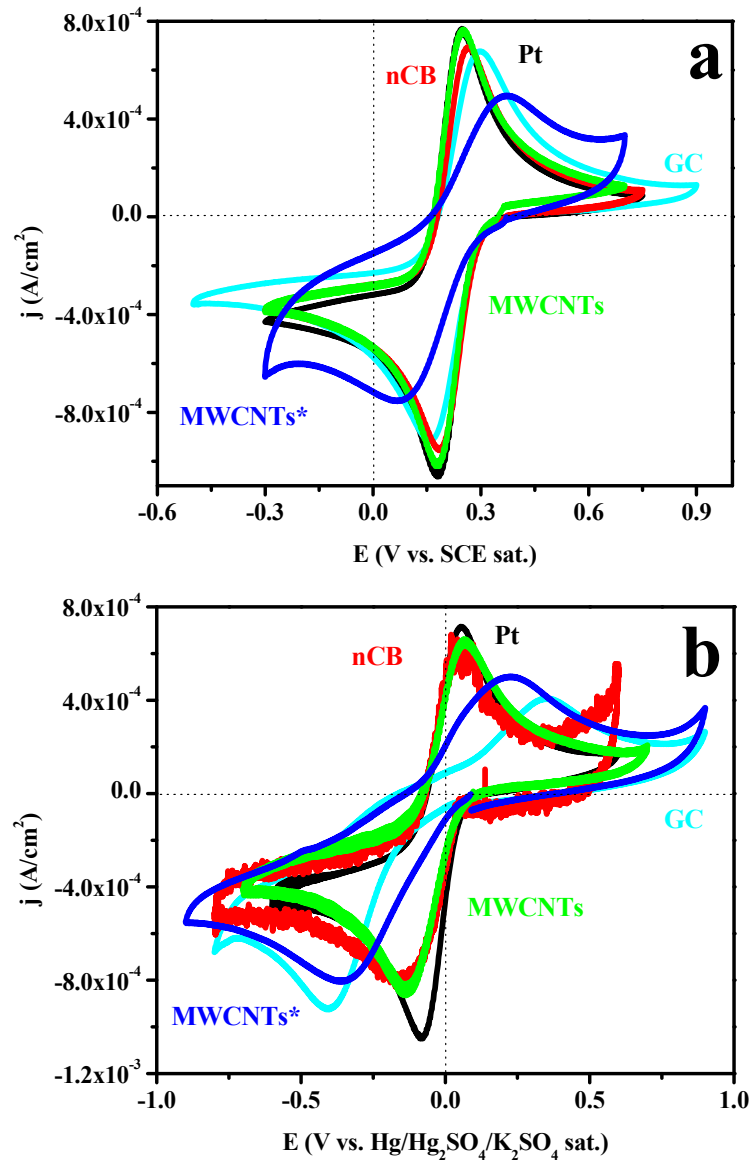


Figura 2.30 Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre las películas de carbono (indicadas en la figura) en el sistema a) 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ / 1 M KCl y b) 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 .

Por otro lado, en la literatura se ha reportado otra manera de evaluar el área electroactiva considerando un proceso no faradaico; es decir, donde no hay un proceso de transferencia de carga. Por ejemplo, en el caso de los capacitores electroquímicos se utilizan sistemas reversibles donde se obtienen respuestas de corriente simétricas correspondientes a la corriente catódica y anódica (I_c e I_a). A partir de un gráfico de $\Delta I = I_a - I_c$ vs v se tiene una línea recta, cuya pendiente corresponde a la capacitancia de la doble capa del material. Considerando este valor y utilizando la siguiente ecuación es posible evaluar el área electroactiva [74]:

$$\frac{C}{\mathcal{A}} = \frac{\epsilon_0^* \epsilon_r}{d} \quad (2.31)$$

donde C es la capacitancia (F), \mathcal{A} es el área del electrodo, ϵ_0^* es la permitividad en el vacío, ϵ_r es la constante dieléctrica del sistema electrolítico y d es el espesor de la doble capa.

Despejando la ecuación anterior se tiene que:

$$\mathcal{A} = \frac{Cd}{\epsilon_0^* \epsilon_r} \quad (2.31')$$

Considerando lo descrito anteriormente y las respuestas voltamperométricas obtenida de la película nCB en el sistema de 1 M H₂SO₄ (figura 2. 19) a diferentes velocidades de barrido, en donde se obtiene respuestas de corriente simétricas del proceso de carga y descarga de la doble capa, se eligieron dos potenciales (-0.3 y 0.1 V) para estimar ΔI . A partir de un gráfico de ΔI vs v , se evaluó la capacitancia (F). Tomando en cuenta este valor y la ecuación anterior cuyos valores corresponden a: ϵ_0^* de 8.854×10^{-12} F/m, ϵ_r de 10 y d es $= 10 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10}$ m; se evaluó el área electroactiva de la película nCB, en la tabla 2.8 se muestran los valores considerando la corriente (A).

Tabla 2.8. Evaluación del área electroactiva mediante la ecuación 2.31 y considerando las respuestas voltamperométricas (figuras 2.19), considerando la corriente (A)

E (V)	Área electroactiva (cm ²)
-0.3	0.108
0.1	0.172

Comparando las áreas electroactivas obtenidas con los diferentes sistemas de mecanismo de transferencia de carga (tabla 2.6) con los correspondientes valores de la tabla anterior, se observa que estos valores son el doble de magnitud que aquellas de la tabla 2.8, en el caso con el sistema de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ las áreas son menores, esto se debe a que el ion es una molécula muy grande que no tiene acceso a la porosidad de la película. Por otra parte, comparando los sistemas de sulfato férrico y/o ferroso con el sistema de H_2SO_4 se tiene como ion común a los iones SO_4^{2-} , en este caso posiblemente la presencia de H^+ (tamaño de catión más pequeño que los Fe^{2+} y Fe^{3+}), tenga acceso a la porosidad de la película nCB, por esta razón el área obtenida mediante el método capacitivo presenta una magnitud mayor. Por lo tanto, el valor del área electroactiva depende del tipo de ion presente en el sistema electrolítico para evaluarla.

Debido a que el tamaño del ion fue una variable crítica para evaluar el área electroactiva, se proponen otras metodologías en las cuales se consideran iones más pequeños que garanticen la accesibilidad a toda la matriz porosa.

Una de ellas fue empleando el electrodeposito (considerando que el ion electroactivo tendría acceso a los poros de la película) o promoviendo un proceso de adsorción. En este último caso, se ha reportado que el ion cloruro es susceptible de adsorberse sobre la superficie de cualquier material [75-77] y mediante la evaluación de la carga del proceso se estima el área involucrada. La cronocoulombimetría es una técnica no estacionaria que permite evaluar la carga. Mediante la ecuación de Cottrell integrada (ecuación 2.34a) se evalúa el comportamiento carga-tiempo [78, 79]. Para aplicar esta técnica debe estar involucrado un proceso de

transferencia de carga y acoplado un proceso de adsorción. Para estos fines se consideró el sistema electrolítico 1 M NH_4OH a $\text{pH}=10$ en presencia y ausencia del ion cloruro.

Con la finalidad de comprobar que en este sistema existe el proceso de transferencia de carga acoplado al proceso de adsorción, en la figura 2.31 se muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas a 20 mV/s correspondientes al electrodo de película nCB en el intervalo de potencial de -1.022 a 0.5 V, en los sistemas antes mencionados. En todos los casos, se observa un comportamiento capacitivo en el intervalo de potencial establecido; sin embargo, la magnitud de corriente es mayor en presencia de iones cloruro, esto demuestra el proceso de adsorción. Conforme se realiza el barrido de potencial, la corriente aumenta paulatinamente y en los límites de potencial se observan aumentos de corriente asociados a los procesos de transferencia de carga de la reducción/oxidación del agua en medios alcalinos. La evolución de hidrógeno es expresada por la ecuación (2.32) y a potenciales más positivos la evolución de oxígeno por la ecuación (2.33). Se demuestra que en este sistema existe un proceso de transferencia de carga, que se vuelve predominante a partir de -0.3 V para la reducción y de 0.3 V para la oxidación del agua (indicados en la figura, cuadro rojo).

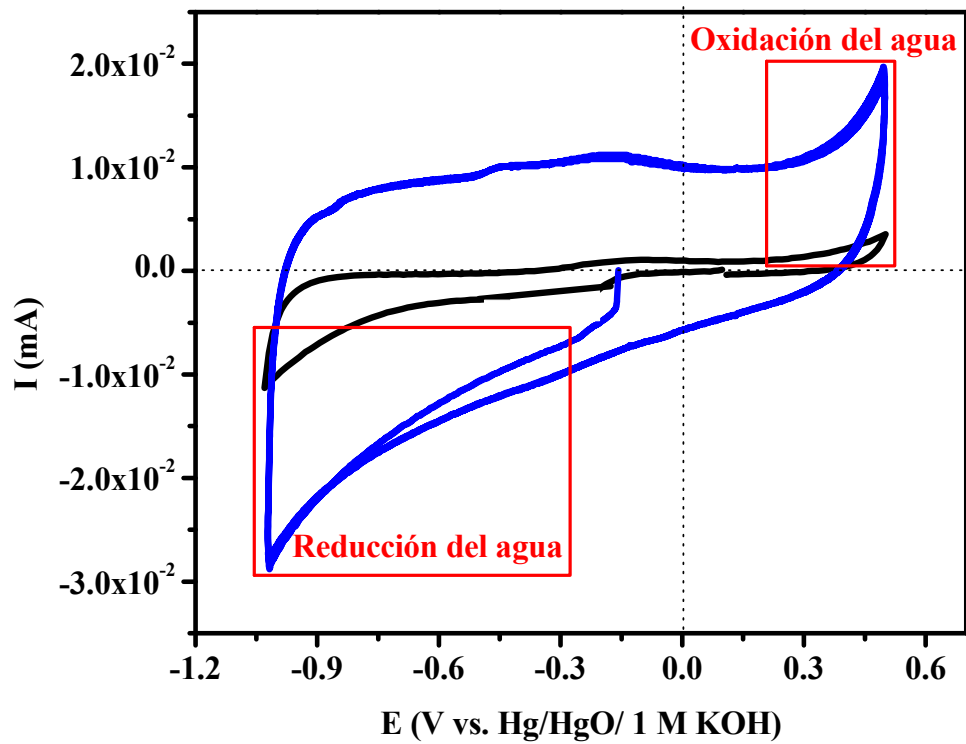
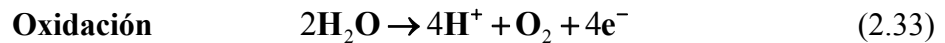
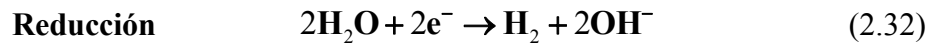


Figura 2.31. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas en la película nCB, en 1 M NH₄OH a pH=10 (línea negra) y 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10 (línea azul), en el intervalo de potencial de -1.022 a 0.5 V vs Hg/HgO, 1 M KOH a 20 mV/s. El barrido se inició a partir del potencial de corriente nula ~ -0.15 V para ambos sistemas.



Considerando la respuesta voltamperométrica de la figura 2.31, se seleccionó el intervalo de potencial de -1.022 a -0.322 V correspondiente al proceso de reducción, para aplicar pulsos de potencial durante 30s. En la figura 2.31a se muestran las respuestas carga-tiempo (Q vs. t), donde se observa que la carga aumenta en función del potencial aplicado. Comparando estas respuestas con las obtenidas en ausencia del ion cloruro (1 M NH₄OH pH=10, figura 2.31b), se observa una variación muy significativa de la carga para el sistema con cloruros, esto confirma nuevamente la existencia de un proceso de adsorción de los iones cloruros, los cuales son responsables de la magnitud de la carga que se mide.

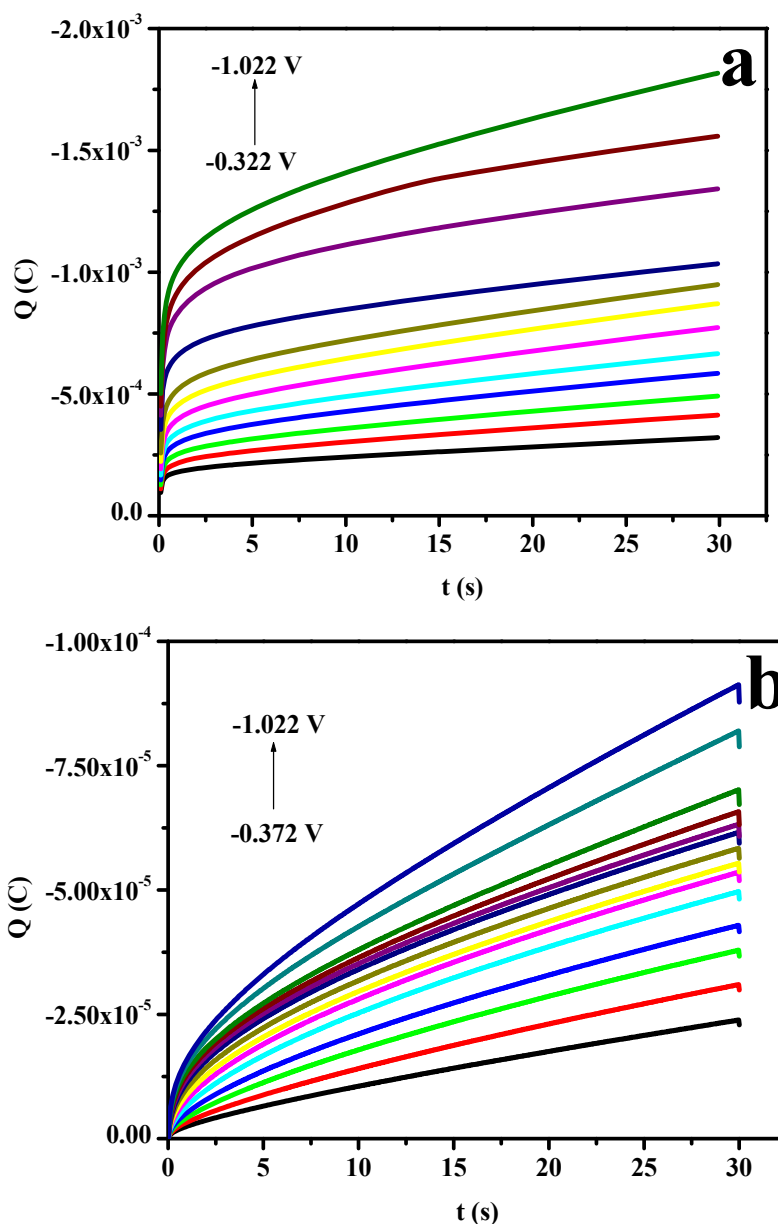


Figura 2.32. Transitorios de carga obtenidos en el electrolito: a) 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10 y b) 1 M NH₄OH a pH=10 sobre el electrodo de película nCB al aplicar un intervalo de potencial (indicado en la figura) durante 30s.

Mediante la ecuación de Cottrell integrada, se evalúa el comportamiento carga-tiempo del electrolito, en este caso se utiliza para el sistema 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10.

$$Q_T = \frac{2nFAC\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + Q_{Cl^-} \quad (2.34a)$$

donde Q_T , representa la cantidad de carga (C) del electrolito que pasa en un tiempo (t) al aplicar un pulso de potencial constante (E), Q_{Cl^-} es la cantidad de especie de iones cloruro adsorbidos y los parámetros: n , F , C y \mathcal{A} , ya han sido descritos anteriormente.

Así mismo, la ecuación 2.34b es aplicable al electrolito en ausencia de los iones cloruro (1 M NH_4OH a $pH=10$):

$$Q_{NH_4OH} = \frac{2nF\mathcal{A}C\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + Q_{dl} \quad (2.34b)$$

donde Q_{NH_4OH} es la cantidad de carga (C) del electrolito 1 M NH_4OH a $pH=10$ y Q_{dl} es la carga de la doble capa del electrolito libre de los iones cloruro.

A partir de las ecuaciones anteriores es posible evaluar el área electroactiva de la película nCB. Considerando la ecuación 2.34a y la figura 2.32a se hace un gráfico en coordenadas Q_T vs. $t^{1/2}$ cuya relación es lineal; la ordenada al origen corresponde a la Q_{Cl^-} y pendiente se define como (figura 2.33a):

$$m_1 = \frac{2nF\mathcal{A}_1C\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad (2.34a')$$

Para el caso, del sistema en ausencia de los iones cloruro (figura 2.32b), un gráfico en coordenadas Q_{NH_4OH} vs. $t^{1/2}$ presenta también una relación lineal (figura 2.33b), en este caso la ordenada origen corresponde a Q_{dl} y la pendiente se define con la siguiente ecuación:

$$m_2 = \frac{2nF\mathcal{A}_2C\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad (2.34b')$$

Tanto m_1 como m_2 tienen en común los términos constantes de n , F , D y π , entonces se tiene que:

$$q = \frac{2nFC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}$$

Por lo tanto: $m_1 = qA_1$ y $m_2 = qA_2$

Es importante mencionar que el proceso de transferencia de carga en ambos sistemas está asociado a la reducción del agua, cuyas constantes n , C y D corresponden a este proceso. En este caso, no fue posible realizar el ajuste no lineal para determinar el área electroactiva (A) debido a que no se tiene el coeficiente de difusión del agua. Sin embargo, las pendientes (ecuaciones 2.34a' y 2.34b') obtenidas de la relación lineal mediante el método gráfico permiten evaluar de manera indirecta el comportamiento del área electroactiva, ya que los términos involucrados en la ecuación son constantes, por lo cual, cualquier variación de la pendiente (m) está asociado al área electroactiva.

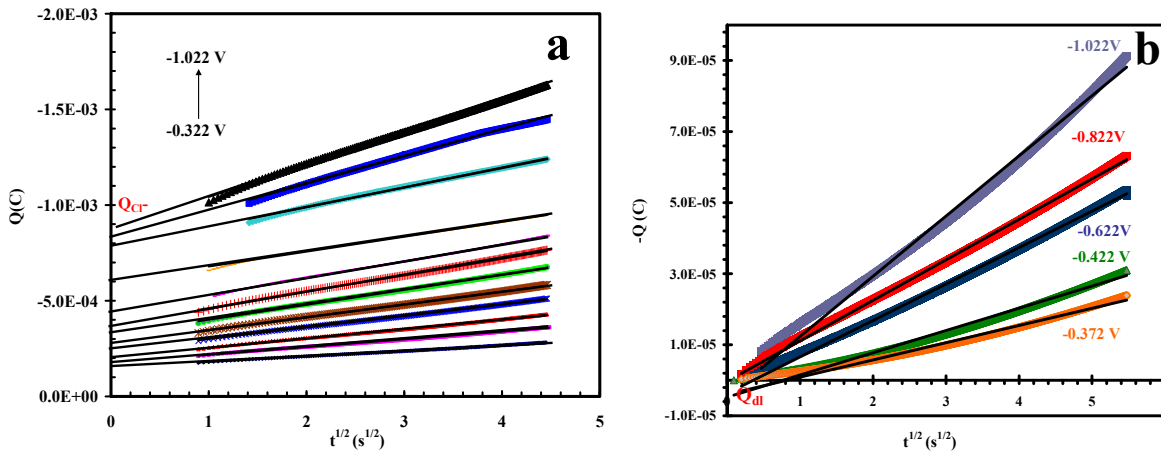


Figura 2.33. Transitorios de carga en coordenadas Q vs. $t^{1/2}$ correspondientes al: a) electrolito en presencia de cloruros 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $pH=10$ y b) en ausencia de cloruros, obtenidos sobre electrodos de película de carbono en el intervalo de potencial indicado en la figura.

En la tabla 2.9 se muestra la comparación de los valores de la pendiente obtenidos en los dos sistemas electrolíticos. Se observa que el valor de la pendiente es un orden de magnitud mayor en presencia de los iones cloruro (m_2). Particularmente, para el caso del sistema 1 M NH_4OH a $pH=10$ se observa que la pendiente cambia en función del potencial aplicando, esto indica que el área va aumentando debido a que cada vez más se promueve la reducción del agua. Sin embargo, en el intervalo de potencial de -0.722 V a -0.922 V, los valores no cambian significativamente, lo que permite considerar que representan el área comprometida, en donde

se lleva a cabo la reacción de reducción. Cuando se aplican potenciales mayores de -0.922 V se promueve la franca evolución de hidrógeno, por esta razón el área aumenta de 1.08 hasta 1.69.

Tabla 2.9. Comparación de los valores de la pendiente obtenidos del método gráfico asociados al proceso de transferencia de carga para el electrolito en ausencia y presencia de los iones cloruros.

E (V)	1 M NH ₄ OH a	1 M NH ₄ OH, 1 M KCl a	m_{Cl^-} 10 ⁵
	pH=10	pH=10	
	m_1 10 ⁵	m_2 10 ⁵	
-0.322	0.28	2.88	2.6
-0.372	0.48	4.05	3.57
-0.422	0.63	4.92	4.29
-0.472	0.76	5.97	5.21
-0.522	0.85	6.71	5.86
-0.572	0.97	7.79	6.82
-0.622	1.03	8.64	8.54
-0.672	1.04	8.81	7.77
-0.722	1.08	-	
-0.772	1.12	-	
-0.822	1.14	-	
-0.872	1.18	-	
-0.922	1.26	10.8	9.54
-0.972	1.49	14.3	12.8
-1.022	1.69	16.9	15.2

Para el sistema con cloruros se observa el mismo comportamiento; sin embargo, es importante mencionar que en este caso se encuentra acoplado el proceso de transferencia de carga (reducción del agua) y la adsorción de iones cloruro. Por lo tanto, el valor de la pendiente (m_2) asociado al área electroactiva corresponde al área total involucrada en los dos procesos.

Considerando los valores de las pendientes se tiene que $m_2 > m_1$, lo cual indica que $A_2 > A_1$. De la diferencia de los valores de m_2 y m_1 se obtiene la pendiente asociada al área correspondiente a la adsorción de los iones cloruros denominada como m_{Cl^-} , la cual está en función del potencial (como se muestra en la tabla 2.9). Se observa que el m_{Cl^-} es del mismo orden que el sistema 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10 y el comportamiento es similar en presencia y ausencia de los iones cloruro. La tendencia de m_{Cl^-} indica que conforme el potencial

es más negativo el proceso de adsorción de los iones cloruros se favorece, este hecho demuestra que en todo el intervalo de trabajo está presente este proceso. El hecho que el m_{Cl^-} sea mayor que m_1 indica que posiblemente los iones cloruro penetran a más sitios de la matriz porosa de carbono, mientras que m_1 pudiera reflejar los sitios más externos asociados al área superficial involucrada en el proceso difusional lineal perpendicular al plano del electrodo.

En conclusión, con esta metodología se estimó de manera indirecta el comportamiento del área total de la película nCB, además fue posible demostrar que el proceso de adsorción de los iones cloruro predomina en todo el intervalo de trabajo. Es importante mencionar que con esta metodología no se obtuvo un valor exacto del área electroactiva; sin embargo, se logró evaluar la influencia del proceso de adsorción en el sistema.

Por otro lado, se había mencionado que mediante un proceso de electrodeposición es posible estimar el área electroactiva. Se propone este mismo sistema pero en presencia de una especie electroactiva (ion cobre), para esto se emplea la técnica de cronoamperometría; es decir, se impone un pulso de potencial constante y se mide como respuesta la corriente en función del tiempo (en el capítulo 3 se presenta un estudio detallado). La estrategia de trabajo es la siguiente: a partir de un electrodeposición de cobre se obtienen imágenes de SEM, en las cuales se estimar el diámetro promedio de las partículas de cobre para evaluar el área que ocupan en la película nCB.

En la figura 2.34 se muestran imágenes de SEM del depósito de cobre correspondiente a partículas dispersas obtenidas sobre la película nCB utilizando el sistema 5×10^{-2} M $CuCl_2$, 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $pH=10$ al aplicar pulsos de potencial de -0.672 V durante 10s y -0.772 V durante 30s y a 500 rpm. Tomando en cuenta que la geometría de las partículas de cobre son semiesferas, se evaluó el área de una semiesfera ($2\pi r^2$) cuyo radio promedio se midió con el software Imagen (indicada en la tabla 2.10). Así mismo, se cuantificó el número de semiesferas de cobre. A partir de este valor se determinó el área que ocupan. Considerando la carga asociada al crecimiento (Q_c) obtenida a partir de los transitorios de corriente y aplicando

la ley de Faraday se estimó el área que ocupan las semiesferas de cobre sobre la película nCB (ver tabla 2.10).

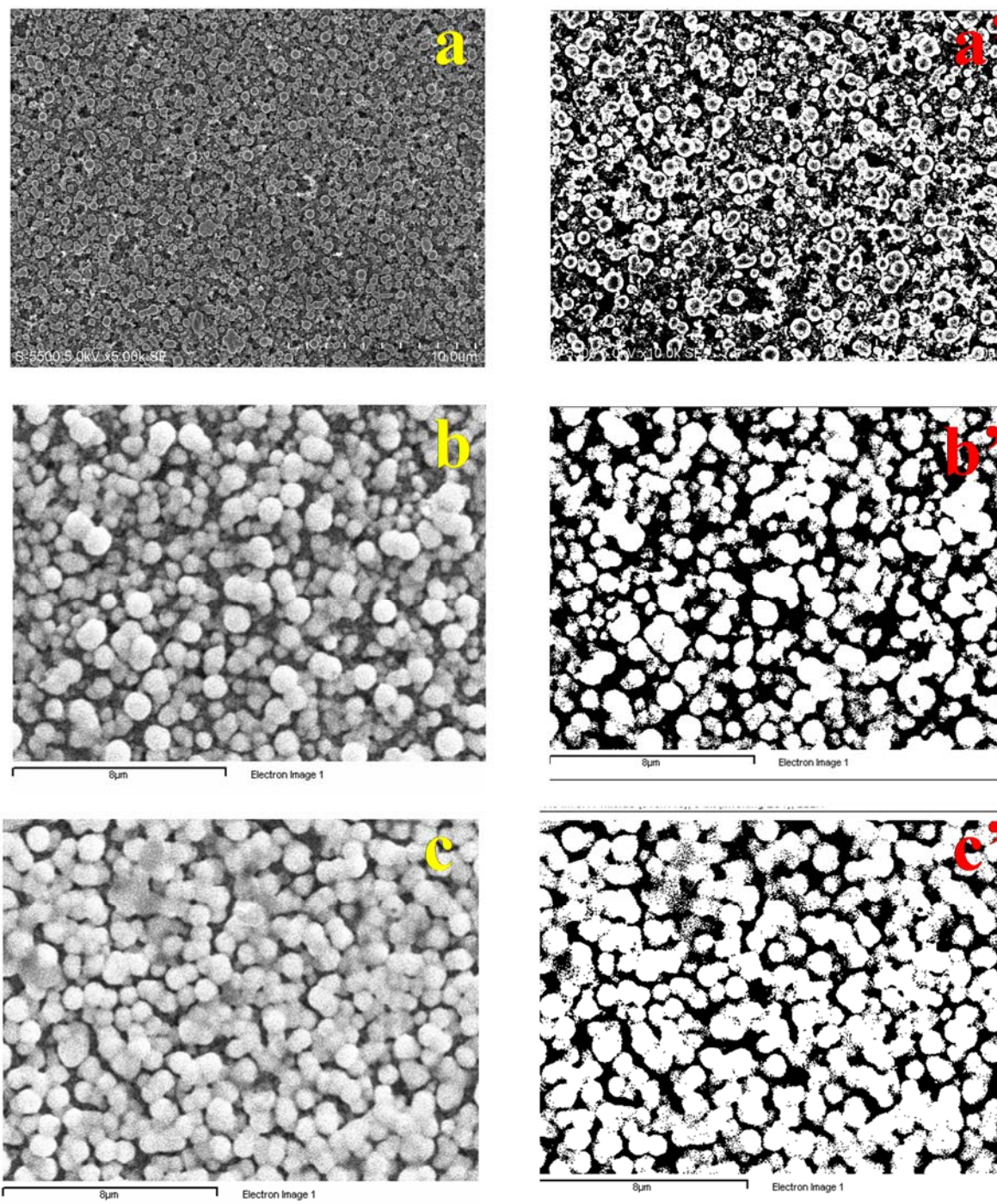


Figura 2.34. Imágenes de SEM de los depósitos de cobre obtenidas sobre la película nCB, al aplicar un pulso constante: a) -0.672 V durante 30s, b) -0.772 V, 20s, 500 rpm y c) -0.772 V, 30s, 500 rpm. Imágenes a', b' y c' analizadas con el software ImagenJ.

En la tabla 2.10 se observa que el área electroactiva aumenta en función del potencial, el tiempo de depósito y en condiciones estacionarias (agitación del electrodo), esto se debe al tamaño y área de la semiesfera que es ocupada sobre la matriz de la película nCB. Es importante mencionar que la especie electroactiva de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ es de esfera externa, al igual que él $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; comparando los resultados obtenidos del área electroactiva, se observa que con el depósito de cobre se obtienen mayores área, esto indicaría que el ion tiene acceso a los poros de la película, razón por la cual surge el interés de saber si el cobre es capaz de penetrar a través de la matriz de carbono; es decir, si en el interior de los poros se depositó cobre. Con la finalidad de demostrar lo mencionado anteriormente se realizó una redisolución anódica del depósito de cobre sobre la matriz de carbono en el sistema de ácido sulfúrico utilizando la técnica de voltamperometría cíclica durante 3 ciclos sucesivos.

Tabla 2.10. Evaluación del área electroactiva mediante electrodeposición de cobre.

Condiciones del depósito de cobre sobre la película nCB en el sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 , 1 M NH_4OH , 1 M KCl a pH =10	Diámetro promedio de la semiesfera (μm)	Área promedio de la semiesfera (cm^2)	Área electroactiva (cm^2)
-0.672 V, 30s	0.15	1.42×10^{-15}	0.44
-0.772 V, 20s, 500 rpm	0.38	8.91×10^{-17}	11.90
-0.772 V, 30s, 500 rpm	0.40	1.02×10^{-16}	26.94

En la figura 2.35 se muestran las respuestas obtenidas de la redisolución anódica del electrodo de cobre $\text{Cu}^{30}/\text{nCB}$ a 500 rpm correspondiente a la figura 2.34c (30 representa el tiempo de depósito, en el anexo A.3.1.1 se detalla la preparación del electrodo) en el sistema $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ a pH=3. El barrido se inició en dirección positiva con respecto al potencial de depósito de -0.772 a 0.6 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat., a una velocidad de barrido de 5 mV/s. durante 3 ciclos sucesivos. En la figura 2.35a, se muestra la respuesta de redisolución anódica obtenida durante el primer ciclo y en la figura 2.35b corresponden al segundo (línea negra) y tercer ciclo (línea roja). En los tres ciclos se describe un máximo de corriente y potencial de pico catódico (E_{pa1}) asociado a la oxidación del cobre metálico, es claro observar que conforme

aumenta el número de ciclos el máximo de corriente disminuye y se desplaza a potenciales más negativos (como se indica en la figura) debido a que se continúa disolviendo cobre de diferentes sitios depositados sobre la película porosa. Con esto se demuestra que el cobre sí se deposita en los poros de la película. Además, tomando en cuenta la consideración anterior, se determinó el área de los tres ciclos correspondientes a 26.57, 0.22 y 0.16 cm². Es claro que en el primer ciclo se obtiene la mayor área puesto que se asocia al área superficial que ocupa el cobre.

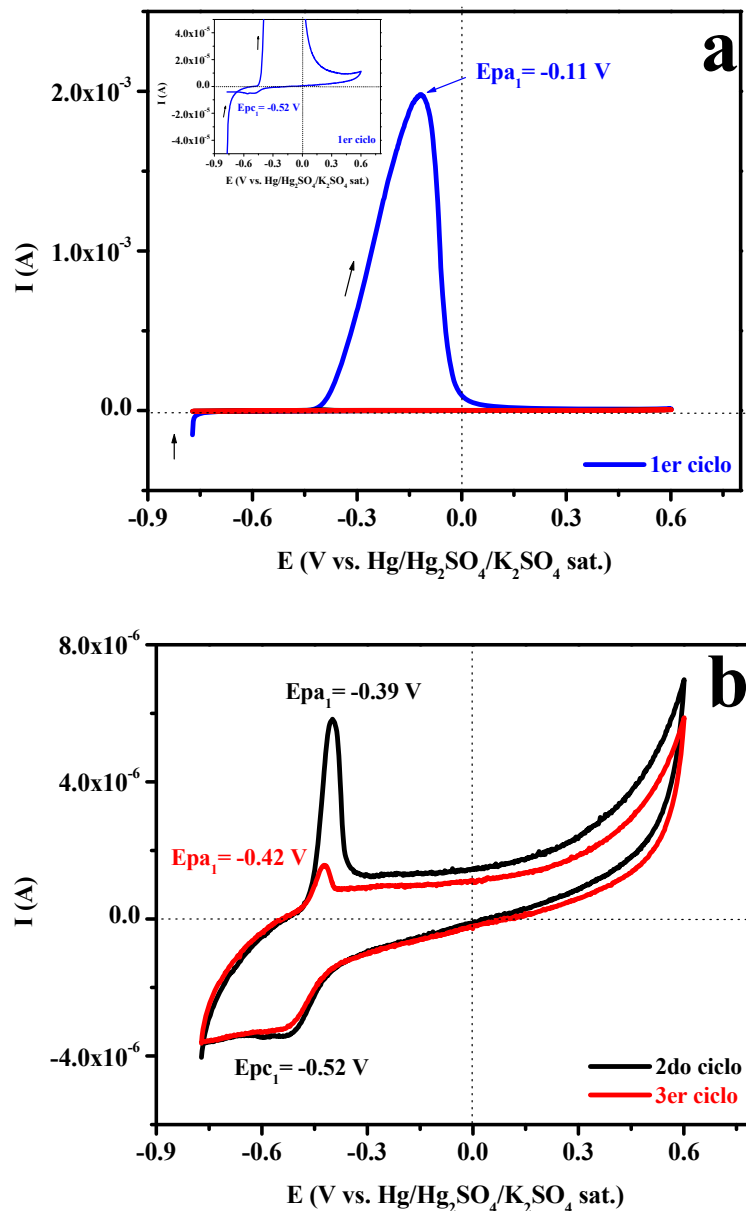


Figura 2.35. Redisolución anódica obtenida a 5 mV/s sobre el electrodo de cobre Cu³⁰/nCB para: a) el primer ciclo y b) segundo y tercer ciclo en el sistema 0.1 M K₂SO₄/H₂SO₄ a pH=3.

En resumen, se puede decir que la determinación del área electroactiva depende del tamaño de los iones y la interacción interfacial. De este estudio se obtuvo el área electroactiva de **26.94 cm²** mediante electrodeposición. Es importante mencionar que debido a que el proceso de difusión se da en la interfase y no a través de los poros, el área electroactiva que se utilizará en los próximos estudios corresponde a **0.0635 cm²**, ya que esta área representa los sitios donde se lleva a cabo la transferencia de carga.

2.3.6 Estudio de la cinética de transferencia de carga mediante Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) en películas de negro de carbono

En los catalizadores soportados es de gran importancia la matriz soporte, puesto que brinda una mejor dispersión y mayores áreas de reacción del catalizador [4, 24, 25]. Otra de las ventajas de la matriz es que algunas veces participa en la reacción de dos maneras: una de ellas es que puede adsorber algún intermediario de la reacción o tener un efecto cinético junto con el material catalítico [4, 21, 80]. Por esta razón, esta actividad tiene como objetivo evaluar la cinética y el comportamiento del soporte de película nCB en sistemas con diferentes mecanismos de transferencia de carga. Se compara con el material de carbono vítreo (GC) puesto que es el colector de corriente donde se soporta la película; además para mostrar que la respuesta corresponde a la película y que no interviene el comportamiento del GC. También se compara con el platino (Pt) puesto que es un material utilizado como modelo y porque los sistemas que se utilizan en este estudio siempre están referidos a este material [55]. Es importante mencionar que los modelos que describen la cinética electroquímica se aplican para electrodos planos, en este caso la matriz de carbono es porosa, por consiguiente es necesario saber si los modelos pueden aplicarse a este tipo de materiales.

Los parámetros que se evalúan son la densidad de corriente de intercambio (j_0) que mide la velocidad de la reacción en el equilibrio y los coeficientes de transferencia de carga (α y β) que brindan información acerca de la energía necesaria para la transferencia de la carga.

El estudio cinético se realiza mediante la técnica de disco rotatorio a una velocidad de rotación constante de 2500 rpm (condiciones de estado estacionario) utilizando los electrolitos 10^{-2} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/10^{-2}$ M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 1 M KCl y 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/10^{-2}$ M FeSO_4 en 1 M H_2SO_4 a la velocidad de barrido de 5 mV/s. En todos los casos el barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema. Los electrodos de trabajo son: disco de platino (A_{geo} , 0.0314 cm²) y carbono vítreo (A_{geo} , 0.0701 cm²) y la película nCB, en la cual se considera el área electroactiva determinada en la tabla 2.6 indicada para cada sistema.

En la figura 2.36a-b se muestran las respuestas en coordenadas de j vs. η obtenidas en los diferentes sistemas electrolíticos para cada uno de los electrodos evaluados. Se observa claramente la zona de control cinético (cuadro negro) y la zona de densidad de corriente límite, j_L debida al control por transporte de masa (cuadros de color). En la figura 2.36a'-b' se presentan en coordenadas $\ln |j|$ vs η . Comparando las respuestas obtenidas con la mostrada en figura 2.36a' (recuadro rosa, insert) para casos ideales, se observa que la forma de las respuestas logarítmicas vs η son diferentes, en donde una amplia zona de sobrepotencial predomina el proceso por control mixto (transferencia de carga y transporte de masa), entonces bajo estas condiciones las respuestas experimentales no pueden ser analizadas mediante la ecuación de Butler Volmer.

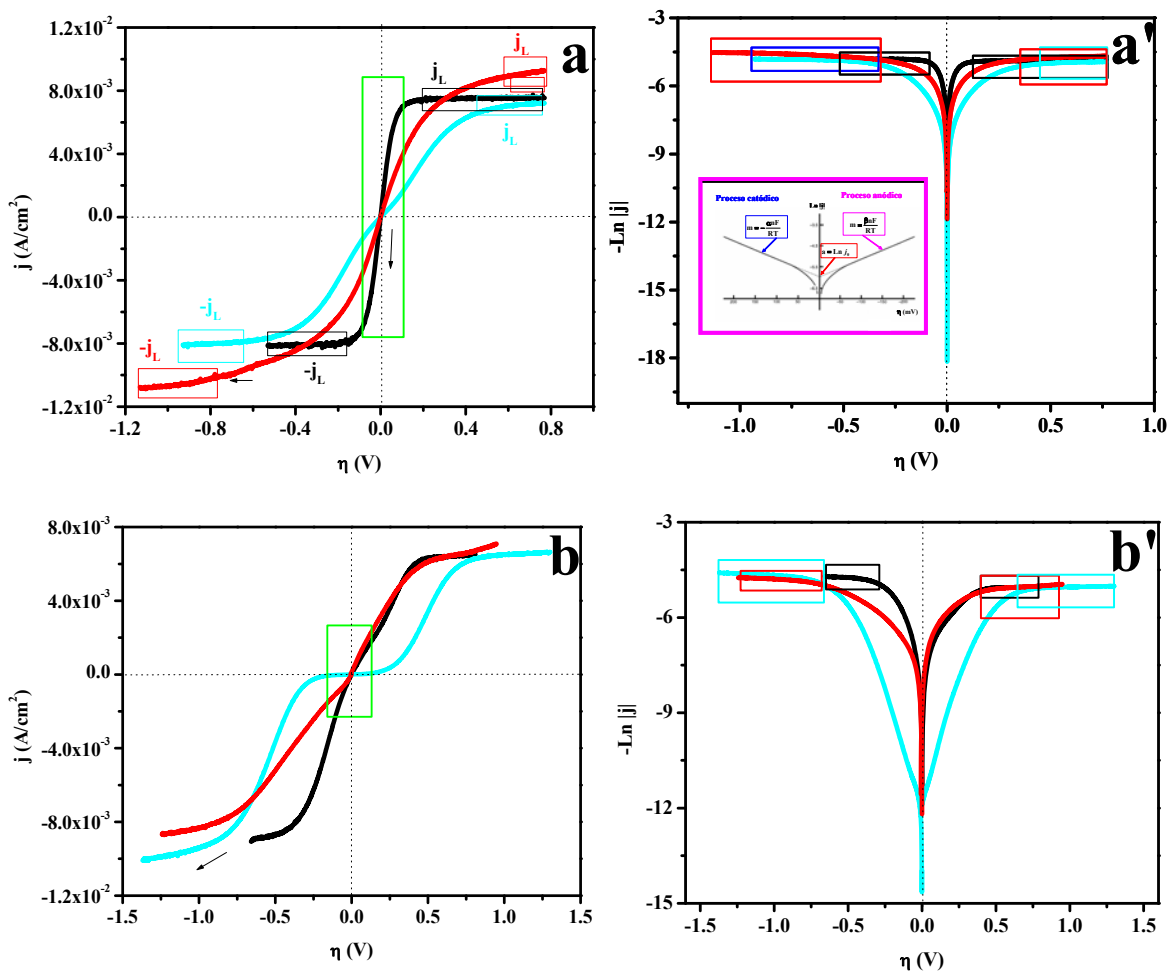


Figura 2.36. Comparación de las respuestas j vs. η obtenidas en los sistemas: a) 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ / 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ en 1 M KCl y b) 10^{-2} M $Fe_2(SO_4)_3$ / 10^{-2} M $FeSO_4$ en 1 M H_2SO_4 utilizando los diferentes electrodos: Pt (línea negra), GC (línea azul) y nCB (línea roja), a 2500 rpm y 5 mv/s. En las figuras a' y b' se muestran en coordenadas $\ln |j|$ vs. η .

Debido a que se tiene la contribución de transporte de masa, en la literatura se han reportado modelos que corrigen la caída óhmica asociada a esta contribución, uno de estos métodos es descrito por Iwasita [53]. La aproximación de este modelo ya se presentó y discutió en la sección 2.13. Considerando las respuestas experimentales de los dos sistemas de transferencia de carga (figura 2.36) y las ecuaciones (2.17) y (2.18), se obtienen las respuestas corregidas en coordenadas $-\ln u$ vs η y se presentan en la figura 2.37. Se muestra como ejemplo la respuesta de la película nCB del sistema 10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ / 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ en 1 M KCl en coordenadas $-\ln |u|$ vs. η . A partir de las ecuaciones (2.20) y (2.21) y considerando la figura

2.37, se determinaron los parámetros cinéticos (α , β y j_0), a partir de los valores de la pendiente (m) y la ordenada al origen (a), en la tabla 2.11 se muestran los valores obtenidos.

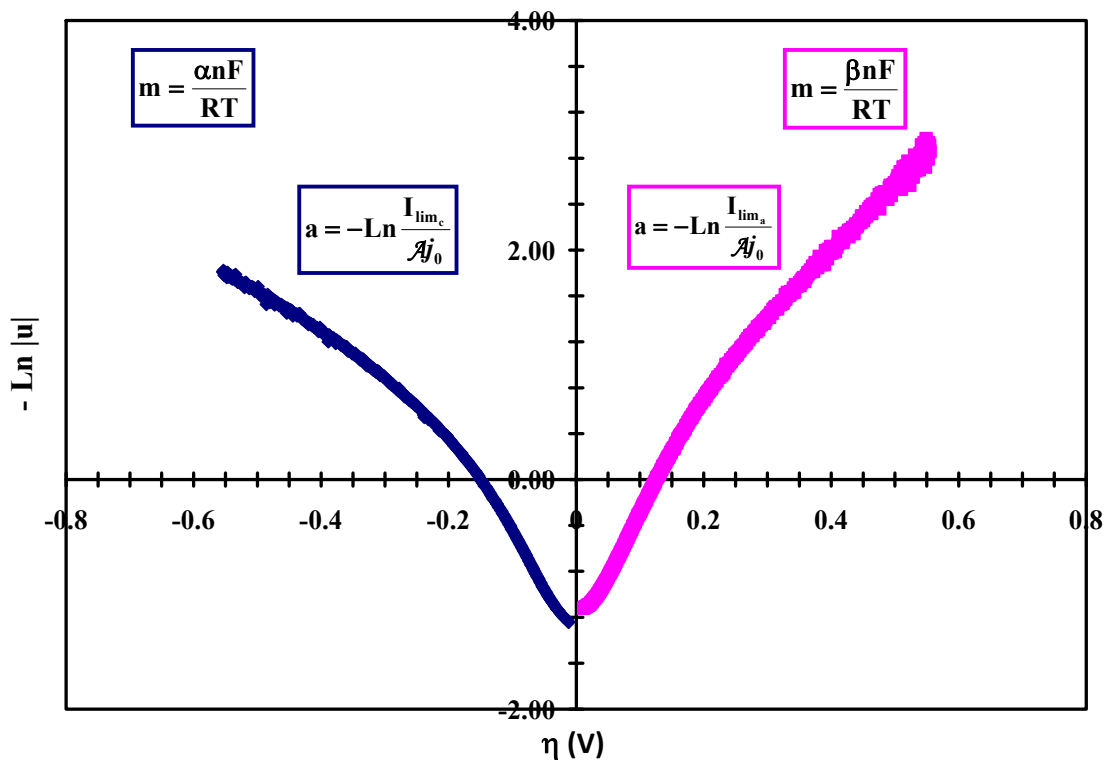


Figura 2.37. Respuesta $-\text{Ln } |u|$ vs. η obtenida del sistema 10^{-2} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/10^{-2}$ M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 1 M KCl para el electrodo de película nCB.

Es importante mencionar que el coeficiente de transferencia de carga α representa la fracción de energía impuesta por el potencial aplicado, el cual se usa para cambiar la energía de la barrera de energía libre para la reacción de reducción, el coeficiente β es la fracción de energía análoga para la barrera de oxidación y la densidad de corriente (j_0) representa la velocidad de intercambio del electrón en el equilibrio, donde el equilibrio significa que en algún momento los eventos de la reducción y oxidación se llevan a la misma velocidad.

En la tabla 2.11 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos de disco y película nCB en los dos sistemas electrolíticos. Se observa que los coeficientes de transferencia de carga (α y β) obtenidos para la película nCB en sistemas con diferente mecanismo de transferencia de carga difieren de los correspondientes valores del GC, esto

indica que estos parámetros reflejan el comportamiento cinético de la película, es decir no hay contribución del colector de corriente. Por otra parte, la magnitud de los parámetros correspondientes a la película nCB son considerablemente menores que el Pt y GC. Los coeficientes de transferencia de carga indican que en el electrodo de película se favorece la transferencia de carga.

Para el sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ que presenta un mecanismo de transferencia de carga de esfera externa, se esperaría que los valores de j_0 fueran constantes debido a que no dependen del tipo de electrodo; sin embargo, estos valores cambian principalmente en los materiales de carbono, esto indica que presentan otro tipo de contribuciones (capacitivas) que provocan este comportamiento, posiblemente a la manifestación de los grupos funcionales presentes de manera intrínseca en los materiales de carbono.

Para el caso del sistema $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})\text{-SO}_4^{2-}$, la j_0 es del mismo orden de magnitud para todos los electrodos. Comparando los materiales de carbono como el GC y la película nCB, se observa que la velocidad con la que se lleva a cabo la reacción es más lenta en el GC, estas diferencias se debe a la química superficial que presenta cada uno de ellos, que provoca distintas interacciones.

Tabla 2.11 Valores de los parámetros cinéticos evaluados de las respuestas de disco rotatorio empleando el método de Iwasita.

Sistema	Electrodo	Parámetros cinéticos		
		α	β	j_0 (A/cm ²)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	Pt	0.51	0.32	3.21×10^{-2}
	GC	0.25	0.26	9.32×10^{-4}
	nCB	0.14	0.19	3.93×10^{-3}
Fe(III)/Fe(II) SO ₄ ²⁻	Pt	0.28	0.30	8.01×10^{-4}
	GC	0.14	0.16	5.50×10^{-4}
	nCB	0.14	0.23	9.00×10^{-4}

Con este estudio se concluye, que la película nCB responde a los diferentes mecanismos de transferencia de carga (esfera externa o interna), cuya caracterización electroquímica y evaluación de la cinética mostraron que este material puede ser utilizado como soporte de catalizadores, debido a que presenta respuestas similares a un electrodo conductor.

2.4 Conclusiones al capítulo

El objetivo de este capítulo fue evaluar diferentes materiales de carbono para su uso como material soporte, para lograr este propósito se realizaron diferentes actividades:

Se seleccionaron sistemas electrolíticos de diferentes mecanismos de transferencia de carga (esfera externa e interna) para evaluar electrodos de película de carbono. Para validar su uso, se utilizó un electrodo de película porosa diseñado para obtener una respuesta electroquímica única, como es la acumulación de carga, tal es el caso del carbono activado DLC. Los resultados obtenidos de la película DLC mostraron que sí responde como un capacitor independiente del mecanismo de transferencia de carga, por lo tanto se validaron los sistemas utilizados. Además se observó que en el sistema de ácido sulfúrico, la composición química es muy importante ya que los grupos funcionales presentes son los que le brindan las propiedades capacitivas al material de carbono.

Mediante un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido se caracterizó la respuesta de los materiales de carbono como: el negro de carbono, nanotubos funcionalizados y sin funcionalizar en los dos sistemas de mecanismos de transferencia de carga. Considerando el parámetro voltamperométrico (ΔE_p) se observó que los electrodos nCB y MWCNTs pueden clasificarse como interfases que responden al mecanismo de transferencia de carga de esfera externa y rápida, similar al platino. En el caso del mecanismo de esfera interna, todos los materiales responden. Es importante mencionar que en el sistema de 1 M H₂SO₄ se describió la electroactividad de los materiales de carbono, para el caso de la película nCB no se manifestó la presencia de algún grupo funcional electroactivo; la respuesta capacitiva se debe a la acumulación de carga iónica en la interfase y a la química superficial. Comparando

los nanotubos purificados (MWCNTs) y sin purificar (MWCNTs*), es evidente que el proceso de purificación provoca actividad electroactiva de algunos grupos funcionales. Considerando este estudio, se eligió la película nCB debido a que presentó un comportamiento muy similar al Pt y no presenta grupos funcionales electroactivos.

Por otro lado, para determinar el área electroactiva mediante métodos electroquímico, se observó que el área depende del tamaño de los iones y la interacción interfacial. Además que el proceso de difusión se lleva cabo en la interfase y no a través de los poros de la matriz, por esta razón se consideró el valor promedio de **0.0636 cm²** obtenido de los diferentes mecanismos de transferencia de carga para utilizarse como área electroactiva.

En la respuesta cinética, la película nCB mostró que se favorece la transferencia de carga. Considerando que el área electroactiva es similar al área geométrica en los sistemas de diferente mecanismo de transferencia de carga, se obtuvo que la velocidad de la reacción en el equilibrio (j_0) para el sistema de mecanismo de esfera externa es más rápida que el GC, pero menor que el Pt. Para el caso del sistema de esfera interna la j_0 es mayor para la película nCB que el Pt y GC, el hecho que se lleve a cabo más rápida la reacción sobre la película pudiera asociarse a la composición química del carbono. Así mismo, este comportamiento pudiera ayudar a que al ser utilizada la matriz de carbono como soporte de partículas de cobre en la reducción electroquímica del CO₂, el CO formado durante la reacción se adsorba sobre el carbono.

2.5 Referencias

- [1] **A. Doménech-Carbó.** *Electrochemistry of Porous Materials.* CRC Press, United States of American (2009).
- [2] **E. Furimsky.** *Carbons and Carbon-Supported, Catalysts Hydroprocessing.*, RSC Catalysis Series, Cambridge (2008).
- [3] **P. Kim, Y. Kim, C. Kim, H. Kim, Y. Park, J. H. Lee, I. K. Song, J. Yi.** Synthesis and Characterization of Mesoporous Alumina as a Catalyst Support for Hydrodechlorination of 1, 2-Dichloropropane: Effect of Catalyst Preparation Method. *Catal. Lett.*, **89** (3) 185 (2003).

- [4] **P. Serp, J.L. Figueiredo.** *Carbon Materials for catalysis.* John Wiley & Sons, Inc., New Jersey y Canada (2009).
- [5] **A. Alouche.** Preparation and Characterization of Copper and/or Cerium Catalysts Supported on Alumina or Ceria. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering.*, **2** (2) 111 (2008).
- [6] **L. Lloyd.** *Handbook of Industrial Catalysts. Fundamental and Applied Catalysis.* Springer, New York London. Capítulo 1 (2011).
- [7] **J. Zhang.** *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications.* London, Springer, Capítulo 14 (2008).
- [8] **J. Moreira, P. del Angel, A.L. Ocampo, P.J. Sebastian, J.A. Montoya, R.H.** Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **29** (9) 915 (2004).
- [9] **A.L. Ocampo, M. Miranda-Hernández, J. Morgado, J.A. Montoya, P.J. Sebastian.** Characterization and evaluation of Pt-Ru catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes by electrochemical impedance. *J. Power Sources.*, **160** (2) 915 (2006).
- [10] **G. Selvarani, S. Vinod Selvaganesh, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. K. Shukla.** Pt–Au/C cathode with enhanced oxygen-reduction activity in PEFCs. *Bull. Mater. Sci.*, **246–247** (2) 126 (2013).
- [11] **W. Meiri, Z. Huamin, Z. Hexiang, M. Yuanwei.** Cobalt oxyphosphide as oxygen reduction electrocatalyst in proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **36** (1) 720 (2011).
- [12] **N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard.** Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode. *Energy Conversion and Management.*, **49** (9) 2461 (2008).
- [13] **J.R.C. Salgado, F. Alcaide, G. Álvarez, L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. Pastor.** Pt-Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources.*, **195** (13) 4022 (2010).
- [14] **X. Chenbin, S. Meiqin, K. Lingzhi, M. Chun-an.** Novel core–shellPt/WC@TiO₂ electro-catalyst for methanol oxidation. *Mater. Lett.*, **91** 183 (2013).
- [15] **Y.B. Xie, X.Z. Li.** Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO₂–Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes. *Mate. Chem. Phys.*, **95** (1) 39 (2006).
- [16] **T.T. Vu, L. Del Río, T. Valdés-Solís, G. Marbán.** Stainless steel wire mesh-supported ZnO for the catalytic photodegradation of methylene blue under ultraviolet irradiation. *J. Hazard. Mater.* **246–247** 126 (2013).
- [17] **N. Alenzi, W.S. Liao, P.S. Cremer, V. Sánchez-Torres, T.K. Wood, C. Ehlig-Economides, Z. Cheng.** Photoelectrochemical hydrogen production from water/methanol decomposition using Ag/TiO₂ nanocomposite thin films. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **35** (21) 11768 (2010).
- [18] **N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, B.H. Dennis, F.M. MacDonnell, D. J. Boston, K. Rajeshwar.** Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Pt/C-TiO₂ Nanocomposite Cathode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15** (1) B5 (2012).
- [19] **T. Yamamoto, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Okawac.** Electrochemical Reduction of CO₂ in the Micropores of Activated Carbon Fibers. *J. Electrochem. Soc.*, **147** (9) 3393 (2000).

- [20] **C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro.** Influence of support's oxygen functionalization on the activity of Pt/carbon xerogels catalysts for methanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37** (8) 7180 (2012).
- [21] **V. Raghuvver, A. Manthiram.** Mesoporous Carbons with Controlled Porosity as an Electrocatalytic Support for Methanol Oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, **152** (8) A1504 (2005).
- [22] **Y. Cheng Liu, X. Ping Qiu, Y. Qing Huang, W. Tao Zhu.** Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts. *Carbon.*, **40** (13) 2375 (2002).
- [23] **V. Rao, P.A. Simonov, E.R. Savinova, G.V. Plaksin, S.V. Cherepanova, G.N. Kryukova, U. Stimming.** The influence of carbon support porosity on the activity of PtRu/Sibunit anode catalysts for methanol oxidation. *J. Power Sources.*, **145** (2) 178 (2005).
- [24] **D. Sebastián, I. Suelves, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro.** The effect of carbon nanofiber properties as support for PtRu nanoparticles on the electrooxidation of alcohols. *Appl. Catal., B.*, **132-133** 13 (2013).
- [25] **J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira.** Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Appl. Catal., B.*, **75** (3-4) 312 (2007).
- [26] **F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira.** Influence of the Particle Size of Activated Carbons on Their Performance as Fe Supports for Developing Fenton-like Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** (27) 9218 (2012).
- [27] **C.S. Castro, M.C. Guerreiro, L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, A.S. Anastácio, M. Nazzarro.** Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Appl. Catal. A.*, **367** (1-2) 53 (2009).
- [28] **K. Kinoshita.** *Carbon, Electrochemical and Physicochemical properties.* John Wiley & Sons, New York (1988).
- [29] **A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski Jr., D. A. Schiraldi.** Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon.*, **45** (7) 1506 (2007).
- [30] **X.L. Chen, W.S. Li, C.L. Tan, Y.Z. Wu.** Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment. *J. Power Sources.*, **184** (2) 668 (2008).
- [31] **P. Papakonstantinou, R. Kern, J. Irvine, E. McAdams, J. McLaughlin, T. McNally.** Fundamental Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Electrodes. *Fuller. Nanotub. Carbon. Nanostruct.*, **13** (1) 275 (2005).
- [32] **J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y.S. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon.** Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science.*, **282** (5386), 95 (1998).
- [33] **C. Yang, X. Hu, D. Wang, C. Dai, L. Zhang, H. Jin, S. Agathopoulos.** Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as PtRu catalyst supports for methanol electrooxidation. *J. Power Sources.*, **160** (1) 187 (2006).
- [34] **Z.C. Wang, D.D. Zhao, G.Y. Zhao, H.L. Li.** Ultrasonic assisted polyol synthesis of highly dispersed Pt/MWCNT electrocatalyst for methanol oxidation. *J. Solid State Electrochem.*, **13** (3) 371 (2009).
- [35] **J. Li, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan.** Novel Three-Dimensional Electrodes: Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Ensembles. *J. Phys. Chem. B.*, **106** (36) 9299 (2002).

- [36] **C.M. Liu, H.B. Cao, Y.P. Lui, H.B. Xu, Y. Zhang.** The effect of electrolytic oxidation on the electrochemical properties of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon.*, **44** (14) 2919 (2006).
- [37] **H.O. Pierson.** *Handbook of Carbon, Graphite, diamonds and fullerenes. Properties, processing and applications.* Noyes Publications, United States of American. Cap. 10, pp.226-229 (1993).
- [38] <http://www.carbonblack.jp/en/cb/index.html>.
- [39] **J.M. Peña, N.S. Allen, M. Edge, C.M. Liauw, B. Valange, F. Santamaría.** The use of microwave and FTIR spectroscopy for the characterisation of carbon blacks modified with stabilisers. *Polym. Degrad. Stab.*, **74** (1) 1 (2004).
- [40] **N. Lakshmi, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan.** Functionalization of various carbons for proton exchange membrane fuel cell electrodes: analysis and characterization. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (13) 2785 (2006).
- [41] **E. Antolini.** Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental.*, **88** (1-2) 1 (2009).
- [42] **Z. Fu, W. Li, W. Zhang, F. Sun, Z. Zhou, X. Xiang.** Preparation and activity of carbon-supported porous platinum as electrocatalyst for methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy.*, **35** (15) 8101 (2010).
- [43] **G.F. Alvarez, M. Mamlouk, S.M. Senthil Kumar, K. Scott.** Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells. *J. Appl Electrochem.*, **41** (8) 925 (2011).
- [44] **Z. Liu, L. Hong, S.W. Tay.** Preparation and characterization of carbon-supported Pt, PtSnO₂ and PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells. *Mater. Chem. Phys.*, **105** (2-3) 222 (2007).
- [45] **T. Ming-Chi, Y. Tsung-Kuang, J. Zhen-Yu, T. Chuen-Horng.** Physical and electrochemical characterization of platinum and platinum–ruthenium treated carbon nanotubes directly grown on carbon cloth. *Carbon.*, **45** (2) 383 (2007).
- [46] **C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, M. Pasquali.** Electro-deposition on carbon black and carbon nanotubes of Pt nanostructured catalysts for methanol oxidation. *J. Power Sources.*, **183** (1-2) 84 (2008).
- [47] **W. Saban.** Synthesis, characterization and physicochemical properties of platinum nanoparticles on ordered mesoporous carbon. PhD thesis of the University of Western Cape of the South Africa (2011).
- [48] **R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson.** *Instrumental Methods in Electrochemistry.* Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton, Ellis Horwood, Chischester (1985).
- [49] **F. Scholz.** *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications.* Springer, Greifswald, Germany (2010).
- [50] **N. Alonso-Vante.** *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones.* Vol. 1a. Buenos Aires (2003).
- [51] **A.J. Bard, L.R. Faulkner.** *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons, Inc., United States of America (2001).
- [52] **J. Wang.** *Analytical Electrochemistry.* Second edition. Wiley-VCH, New York (2001).

- [53] **A.F. Gil Méndez.** ¿Son los parámetros electrocinéticos, constantes con la composición química? Influencia de la especiación química en los parámetros electrocinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II) en H₂SO₄. Tesis de Doctorado de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D.F (1997).
- [54] **T. Iwasita, W. Schmickler.** The kinetic parameters of the Fe(CN)₆^{3-/4-} Redox System. *J. Electrochem. Soc.*, **130** (10) 2026 (1983).
- [55] **L.M. Torres, A.F. Gil, L. Galicia, I. González.** Understanding the Difference between Inner- and Outer-Sphere Mechanisms: An Electrochemical Experiment. *J. Chem. Educ.*, **73** (8) 808 (1996).
- [56] **R.T. Conley.** *Espectroscopia Infrarroja*, Alhambra, Madrid, España (1979).
- [57] **Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, Q. Xin.** FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane. *J. Membr. Sci.*, **233** (1-2) 39 (2004).
- [58] **P.T. Kissinger.** Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, **60** (9) 702 (1983).
- [59] **B.E. Conway.** *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. New York: Plenum, (1999).
- [60] **P.Z. Cheng, H. Teng.** Electrochemical responses from surface oxides present on HNO₃-treated carbons. *Carbon.*, **41** (11) 2057 (2003).
- [61] **H.A. Andreas, B.E. Conway.** Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs. *Electrochim. Acta.*, **51** (28) 6510 (2006).
- [62] **H. Pan, C. K. Poh, Y. P. Feng, J. Lin.** Supercapacitor Electrodes from Tubes-in-Tube Carbon Nanostructures. *Chem. Mater.*, **19** (25) 6120 (2007).
- [63] **P. Chen, R.L. McCreery.** Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification. *Anal. Chem.*, **68** (22) 3958 (1996).
- [64] **W. Plieth.** *Electrochemistry for Materials Science*. Elsevier, Hungria (2008)
- [65] **C.G. Zozki.** *Handbook of Electrochemistry*. Ed. Elsevier, New Mexico State University, Cap.19, pp 845 (2007).
- [66] **D.T. Fagan, I.F. Hu, T. Kuwana.** Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes. *Anal. Chem.*, **57** (14) 2759 (1985).
- [67] **A.F. Gil, L. Galicia, I. González.** Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe(III)-sulfate complexes. *J. Electroanal. Chem.*, **417** (1-2) 129 (1996).
- [68] **M. Jin, H. Ma.** Catalytic Activity of Porous Pd-Ni Thin Foam towards Electrooxidation of Methanol. *J. New. Mater. Electrochem. Syst.*, **16** (1) 001 (2013).
- [69] **D.A. Baeza Rostro.** Propiedades electroquímicas de materiales híbridos basados en nanocarbones y polioxometalatos. Tesis de Maestría de Centro de Investigación en Energía. UNAM, Temixco, Mor, México (2009).
- [70] **L.Z. Fan, Y.S. Hu, J. Maier, P. Adelhelm, B. Smarsly, M. Antonietti.** High Electroactivity of Polyaniline in Supercapacitors by Using a Hierarchically Porous Carbon Monolith as a Support. *Adv. Funct.Mater.*, **17** (16) 3083 (2007).
- [71] **S. Trasatti, O.A. Petrii.** Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure & Appl. Chem.*, **63** (5) 711 (1991).
- [72] **A.G. Rodríguez Hernández.** *Estudio de la interacción de bacterias implicadas en la formación de placa dento-bacterina con superficies de titanio comercialmente puro in vitro y su asociación con la peri-implantitis*. Tesis de Doctorado de la Universitat Politècnica de Catalunya, España (2009).

- [73] **S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes.** Characterization of Porous Solid and Powders: Surface, Area, Pore size and Density. Klumer Academic Publishers, The Netherlands (2004).
- [74] **O. Martínez Álvarez.** Evaluación y caracterización de electrodos de pasta de carbón como almacenadores de energía. (Capacitores y pseudocapacitores electroquímicos). CIE-UNAM, Temixco, Morelos, México. (2004)
- [75] **A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González.** Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media. *J. Electrochem. Soc.*, **148** (4) C315 (2001).
- [76] **G. Horányi, E.M. Rizmayer.** A study of the adsorption of chloride ions at ruthenium electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **181** (1–2) 199 (1984).
- [77] **N. Li, J. Lipkowski.** Chronocoulometric studies of chloride adsorption at the Pt(111) electrode surface. *J. Electroanal. Chem.*, **491** (1-2) 95 (2000).
- [78] **F.C. Anson.** Innovations in the Study of Adsorbed Reactants by Chronocoulometry. *Anal. Chem.*, **38** (1) 54 (1966).
- [79] **A.J. Bard.** *Electroanalytical Chemistry*. Vol. 1. Marcel Dekker Inc., New York: (1966).
- [80] **T. Smolinka, M. Heinen, Y.X. Chen, Z. Jusys, W. Lehnert, R.J. Behm.** CO₂ reduction on Pt electrocatalysts and its impact on H₂ oxidation in CO₂ containing fuel cell feed gas – A combined in situ infrared spectroscopy, mass spectrometry and fuel cell performance study. *Electrochim. Acta.*, **50** (25–26) 5189 (2005).

Capítulo 3

Preparación del material catalítico basado en Cobre

Considerando que en la primera etapa del proyecto de investigación se eligió la película nCB para utilizarla como soporte de catalizadores. El presente capítulo se enfoca a la preparación de los electrocatalizadores de cobre con partículas dispersas, aglomeradas y masivas soportadas sobre la película de carbono. En la primera parte, se presentan los fundamentos teóricos de electrocristalización con la finalidad de entender el mecanismo de nucleación y crecimiento del cobre. Posteriormente, se presenta un estudio sistemático del electrodeposición de cobre sobre la película nCB en medio amoniacal mediante diferentes técnicas electroquímicas para describir las etapas y el potencial donde se lleva a cabo el depósito de cobre en función de la concentración de Cu(II) y el mecanismo del electrodeposición de cobre. Considerando los estudios de voltamperometría cíclica y SEM se establecieron las condiciones de potencial, tiempo y la concentración del electrolito para obtener los diferentes electrocatalizadores de cobre. Así mismo se muestra la caracterización física de los electrocatalizadores mediante SEM y DRX para describir la morfología, tamaño de cristal y crecimiento preferencial de los planos cristalinos, respectivamente y la evaluación de la cantidad de cobre depositado mediante redisolución anódica, la cual es importante porque se asocia con la actividad catalítica del proceso de reducción.

3.1 Consideraciones Teóricas

3.1.1 Electrodeposición de cobre

El depósito electroquímico de metales da lugar a la formación de una nueva fase, la cual ocurre bajo la influencia de un campo eléctrico durante un tiempo definido, en una solución acuosa que contiene iones metálicos disueltos en una solución con conductividad iónica [1]. Las variables como: la naturaleza y estado superficial del electrodo (sustrato), concentración de los iones metálicos, pH del electrolito, potencial o corriente aplicada, tiempo de depósito, flujo, temperatura y aditivos influyen en la morfología (diferentes formas de crecimiento como: esférica, cilíndrica, cónica, piramidal, etc.), en el tamaño, orientación del cristal y la dispersión del electrodeposición [2-3].

En particular, el electrodeposición de cobre es uno de los procesos electroquímicos más antiguos y más investigados debido a sus aplicaciones en la industria electrónica para la fabricación de componentes eléctricos (cables, tarjetas electrónicas, alambres que transportan energía y transmiten información) y sus aplicaciones como catalizadores o como material de electrodo para dispositivos electroquímicos: como celdas de combustible, baterías y sensores químicos [4-8]. El depósito de cobre ha sido estudiado sobre diferentes sustratos tales como: cobre poli y monocristalino [9, 10], sputtered TiN (nitruro de titanio) [11], acero inoxidable [12], tungsteno [2], diamante dopado con boro [13] y materiales de carbono como: vítreo [2, 14-16], grafito pirolítico altamente orientado [17, 18] y fibras de carbono [19].

Es común utilizar aditivos en los electrodeposiciones de cobre cuando se utilizan diferentes tipos de sustratos con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas, como: la adherencia, brillo, dispersión y control de la morfología [20, 21]. Por ejemplo, en la industria de electrorefinación del cobre se ha utilizado como aditivos: la tiourea conocida como *tiocianato de amonio* $(\text{NH}_2)_2\text{SCS}$, que actúa como agente brillante y permite controlar el crecimiento del depósito [22]; la cola animal para el control del tamaño de grano, brillo y dureza; y los iones cloruro en baños de ácido sulfúrico para cambiar las orientaciones cristalográficas, la morfología, el brillo y el control de los depósitos [23, 24]. Además, es importante mencionar

que la cinética de los depósitos depende del pH y de la concentración de las especies electroactivas complejadas.

En general, los electrodepósitos de cobre se pueden clasificar en tres sistemas químicos, siendo el pH uno de los factores más importantes para la formación de los complejos de cobre [15], estos sistemas se describen a continuación:

1) Sulfato de cobre en medio ácido. En la literatura se ha reportado que el electrodepósito de cobre sobre carbono vítreo en el sistema de CuSO₄ en medio de H₂SO₄ a pH= 1, 2 y 3 se llevaba a cabo en una sola etapa [15], la cual se expresa con la siguiente reacción:



Varios trabajos han reportado que el electrodepósito de cobre en este medio puede ocurrir en dos etapas consecutivas, la primera de ellas es a través de un intermediario soluble, como el caso del Cu⁺; sin embargo, mediante un estudio de voltamperometría no ha sido posible describir esta reacción debido a su rapidez [19, 24-26]. Siendo una de las razones por la cual no es posible controlar el crecimiento metálico bajo estas condiciones experimentales. De esta manera, la reacción (3.1) también es considerada como rápida, por esta razón no es posible controlar el crecimiento del cobre metálico en estas condiciones de trabajo.

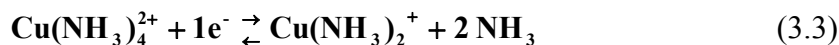
Así mismo, se ha reportado este estudio sobre electrodos de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) sobre sustratos de n-silicio (1 0 0) en el sistema CuSO₄ en medio de sulfato de sodio (Na₂SO₄) y ácido bórico (H₃BO₃) a pH 3, donde la transferencia de carga también es rápida como en los sistemas antes mencionados y la velocidad de crecimiento es controlada por el transporte de masa [27].

Por otro lado, es importante mencionar que en medio ácido ocurre la reacción secundaria simultánea de la reducción de los protones descrita por la ecuación (3.2) durante el proceso del electrodepósito de cobre.



Dicha reacción electroquímica ocurre normalmente durante el electrodeposición de metales en medios acuosos. Varios autores han discutido algunos efectos del hidrógeno en las características físicas del depósito como la fragilización [28], modificación de la morfología del depósito y de hecho en algunos casos es utilizada para formar películas porosas que puedan ser utilizadas en dispositivos electroquímicos [7, 8]. En este caso, dicha reacción podría causar un gran problema en el depósito, impidiendo controlar el tamaño y crecimiento de los núcleos de cobre y el desprendimiento de los núcleos formados.

2) Complejos de cobre en medio amoniacal. En estas condiciones, el ion cúprico (Cu^{2+}) en presencia con el medio electrolítico amoniacal (NH_3) forma el ion complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ conocido como tetra-amin de Cu(II) de color azul oscuro. En la literatura se ha reportado que el electrodeposición de cobre sobre carbono vítreo se lleva a cabo en dos etapas expresadas por las siguientes reacciones:



Algunos estudios han mostrado la influencia de los aniones como los iones cloruros y nitratos en el electrodeposición de cobre sobre carbono vítreo en medio amoniacal a $\text{pH}=10.5$ [29]. Bajo estas condiciones, la primera etapa está controlada por la difusión de la especie electroactiva de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, mientras que la segunda etapa (ecuación 3.4) está influenciada por los iones cloruros y nitratos, esto de alguna manera ayuda a controlar el depósito de cobre.

Así mismo, se ha estudiado el electrodeposición de cobre en sistemas amoniacales sobre electrodos de carbono vítreo a $\text{pH}=4, 6$ y 8 [16]. Para $\text{pH}=4$, se forma el acuocomplejo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y se ha demostrado que la reducción de cobre se lleva a cabo en dos etapas: 1) la reducción del $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, donde este último complejo, se desprotona

químicamente para formar $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y Cu^0 ; y 2) se reduce el $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ a cobre metálico. A pH= 6 el depósito de cobre se lleva a cabo en tres etapas: 1) la reducción del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, 2) reducción de este acuocomplejo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ a Cu^0 y 3) se reduce el $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a Cu^0 . Finalmente a pH=8, la reducción del cobre se asocia a las dos etapas descritas por las ecuaciones (3.3) y (3.4). Bajo estas condiciones es importante mencionar que el pH influye en el tamaño del depósito, adherencia, homogeneidad y el crecimiento del cobre.

3) Soluciones de cobre con EDTA (ácido etilendiaminotetraacético, $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{10}$). El EDTA es un agente quelante, el cual forma complejos 1:1 fuertes con la mayoría de los iones metálicos. Para referirse al EDTA y a sus iones, se emplean habitualmente las abreviaciones H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , entre otros. En este caso, el EDTA en presencia del Cu(II) forma diferentes complejos como CuY^{2-} , CuY^{4-} , CuHY^- , CuH_2Y y CuOHY^{3-} [30], la estabilidad depende del intervalo de pH. En el caso del EDTA-Cu(II) es estable en el intervalo de $2 < \text{pH} < 14$. Cabe mencionar que este complejo en medio ácido se ha utilizado en la industria minera como una alternativa para recuperar el cobre (que se encuentra en baja concentración) como una impureza con el zinc y estaño mediante un depósito electroquímico. Siendo además muy utilizado para obtener buenos depósitos [31].

Como se mencionó anteriormente, el acabado final del cobre electrodepositado depende de muchas variables. Sin embargo, es importante conocer la formación de los primeros cristales que forman la fase del depósito final, ya que las propiedades y características de los depósitos dependen de esta información. El estudio de la cinética de formación de los núcleos y cristales iniciales sobre un sustrato se llama *electrocristalización*, en la cual se determina el tipo de nucleación y crecimiento. Esto permite un mejor control en las propiedades físicas (tamaño de partícula, morfología, dispersión y adherencia), así como de las propiedades fisicoquímicas del depósito. Actualmente uno de los grandes retos es establecer las condiciones experimentales para la obtención de partículas dispersas de diferente tamaño desde micro a nanoestructuradas, para diferentes aplicaciones.

En particular, en este trabajo se pretende establecer una metodología para la formación de partículas de cobre dispersas sobre matrices de carbono mediante electrodeposición, por lo tanto es importante conocer los principios básicos de electrocristalización. A continuación se da una breve descripción de los fundamentos de electrocristalización.

3.1.2 Fundamentos teóricos de electrocristalización

La electrocristalización de metales involucra el proceso de nucleación y crecimiento de un cristal para la formación de una nueva fase, en un sistema electroquímico bajo la influencia de un campo eléctrico que implica la transferencia de carga en la interfase (electrodo/electrolito). Cuando ocurre este proceso, los núcleos aparecen en algunos sitios del sustrato y después crecen mediante la incorporación de otros iones desde la solución [32, 33].

Con la finalidad de describir y entender las etapas sucesivas en el proceso de la electrocristalización. Se considera la siguiente reacción electroquímica simple:



En la figura 3.1 se muestra la ruta del proceso de electrocristalización y a continuación se describen las etapas asociadas:

- 1) El ion metálico solvatado (**Ox**) difunde desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.
- 2) Pérdida parcial o total de la esfera de solvatación del ion, en la cual se puede presentar la adsorción específica sobre el electrodo.
- 3) Reacción del electrodo, ocurre la *transferencia de carga* en la interfase para formar la especie (**Red**).
- 4) Diferentes estados de solvatación del ad-átomo metálico.
- 5) El ad-átomo formado difunde superficialmente a lo largo de la superficie del electrodo (metal o sustrato de diferente naturaleza) para formar grupos de átomos.

- 6) Los grupos de átomos de tamaño crítico se denominan *clusters*, inicia la formación de núcleos o cristales (nucleación) mediante la unión de ellos.
- 7) Los núcleos o cristales son centros de crecimiento de la nueva fase, los cuales pueden crecer en dirección paralela a la superficie del sustrato, crecimiento bidimensional (2D) o bien dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato, crecimiento tridimensional (3D), cada uno desarrolla características morfológicas propias del sustrato.

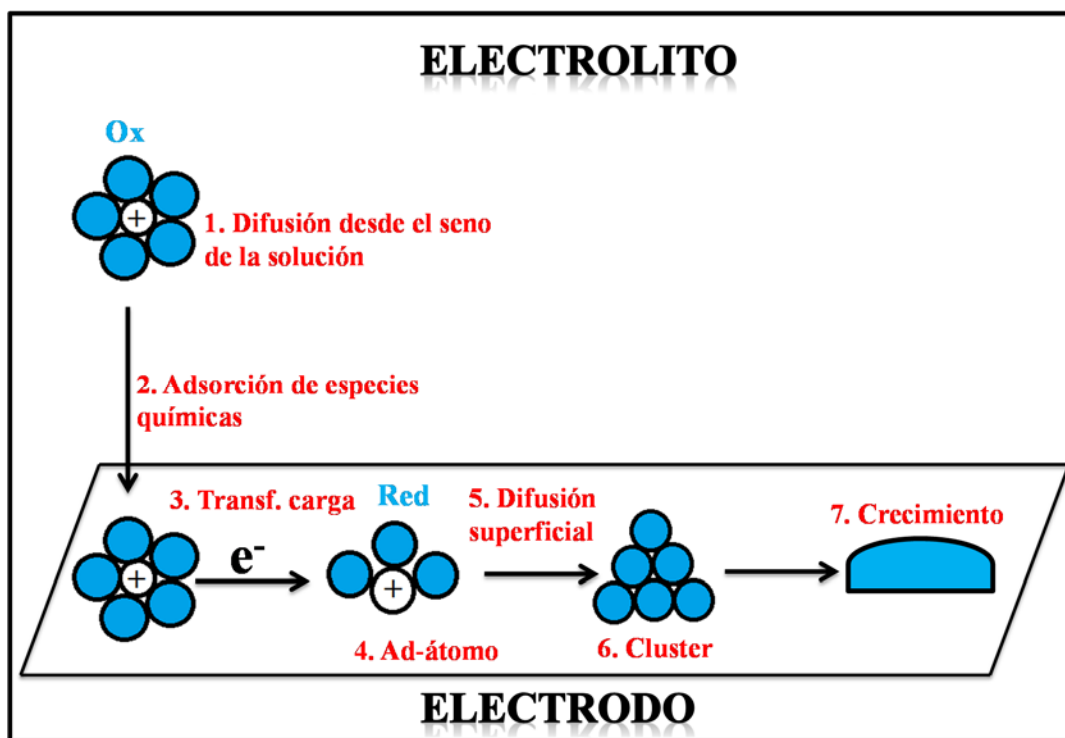


Figura 3.1. Etapas del proceso de electrocristalización del ion metálico [34].

En la formación de una nueva fase el sustrato también juega un papel muy importante; desde el punto de vista microscópico, la presencia de irregularidades como las mostradas en la figura 3.2 condiciona la incorporación de la nueva fase. Considerando el sitio con un solo punto de contacto superficial ($m=1$), donde el ion de la nueva fase interactúa y se encuentra en un estado de átomo adsorbido o ad-átomo, en este caso la probabilidad de transformarse en un átomo metálico energéticamente es baja. A estas condiciones de $m=1$ se le conoce como *número de coordinación 1* y se refiere al único punto de contacto entre el ion y el sustrato. Conforme va aumentando el número de coordinación, las posibilidades de incorporarse a una

nueva fase aumenta, tal es el caso de $m=5$ en donde el ion solvatado se encuentra rodeado por el mayor número posible de otros átomos del sustrato, ya sea de la misma o de diferente naturaleza (átomos del mismo o diferente metal).

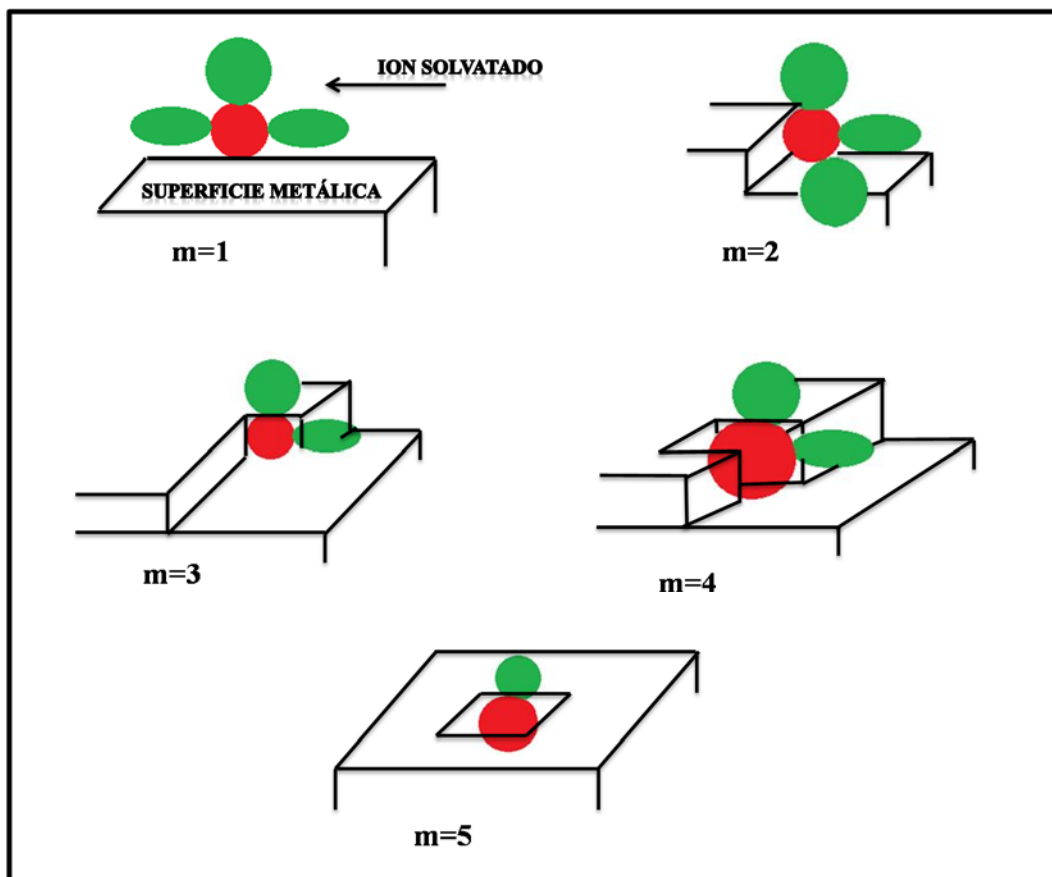


Figura 3.2. Representación de la incorporación de ion solvatado sobre las diferentes irregularidades de la superficie metálica; en donde los valores de (m) representan el punto de contacto entre el ion solvatado y la superficie [35].

Para alcanzar la posición más estable, el átomo tiene que seguir una serie de pasos secuenciales, como son: desprenderse de su esfera de solvatación, partiendo desde la posición inicial en que está adsorbido, hasta alcanzar una posición más estable. Como se muestra en la figura 3.3, el átomo realiza movimientos (dependiendo de la ruta) hasta provocar la pérdida de la esfera de solvatación; en ese momento la carga del átomo será prácticamente nula y quedará incorporada a la red del sustrato. Así mismo, es importante observar que el proceso de depósito puede ser a través de una incorporación directa o a través de una especie adsorbida [21, 32, 34].

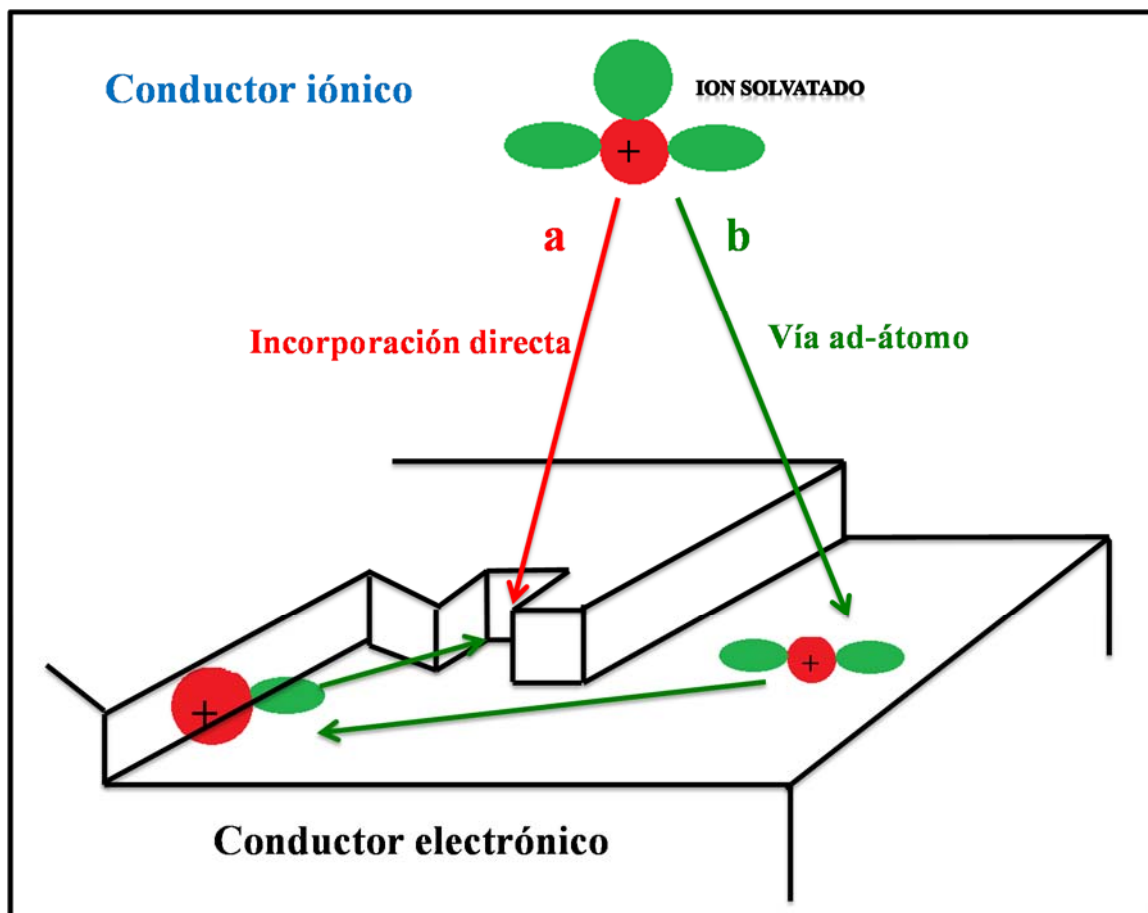


Figura 3.3. Representación de las etapas de electrodeposición, donde se presentan los pasos sucesivos en la pérdida de la esfera de coordinación, hasta la incorporación. Ruta: a) incorporación directa a la red del conductor electrónico y b) descarga del ion seguida de la difusión superficial a la posición de incorporación [34].

El crecimiento del depósito sigue las irregularidades existentes en los planos del sustrato y de esta manera el crecimiento masivo se da siguiendo la topografía.

Anteriormente se describieron los conceptos básicos de electrocristalización y las etapas iniciales que ocurren para la formación de una nueva fase sobre un sustrato de naturaleza diferente, es importante mencionar que estas etapas son complejas. Sin embargo, existen formalismos teóricos que detallan la formación de una nueva fase, la cual ha sido tratada por dos teorías principales: clásica y atomística. Estas teorías tienen la finalidad de explicar cómo se forman las fases y para esto surge el concepto de formación de núcleos y energías

relacionadas para el crecimiento de ellos. A continuación se describen las teorías propuestas para conocer la formación de núcleos.

3.1.2.1 Teorías de nucleación heterogénea

El concepto de nucleación heterogénea desde el punto de vista de un sistema electroquímico, consiste en aplicar una perturbación externa (potencial o corriente) a la interfase (electrodo/electrolito) para formar y crecer núcleos sobre una superficie conductora. Para entender este proceso, en la literatura se ha reportado la teoría clásica y atomística, las cuales se basan en el concepto de supersaturación (en el caso de nucleación electrolítica se refiere directamente al sobrepotencial) y el trabajo necesario para la formación de núcleos estables.

La diferencia fundamental entre estas teorías, se refiere a que la teoría clásica utiliza parámetros macroscópicos en su desarrollo, en las cuales considera condiciones energéticas de interacción del ion a depositarse sobre el sustrato (fase heterogénea), es decir energías de formación y crecimiento, tanto que surge el concepto de tensión superficial. Mientras que en la teoría atomística se caracteriza al complejo crítico conocido como un conglomerado a través de la energía de interacción entre los elementos que lo constituyen. El complejo crítico es un núcleo, para el cual la probabilidad de que se le una un átomo es menor que $\frac{1}{2}$. Sin embargo, la unión de un nuevo átomo convierte al núcleo crítico (de tamaño mínimo requerido para continuar el crecimiento espontáneo) en estable, por lo que la probabilidad de que se le una un nuevo átomo es mayor de $\frac{1}{2}$. Por estas características la teoría atomística parece ser más adecuada para el estudio de la electronucleación, sobre todo a altas sobresaturaciones, donde los núcleos críticos constan de unos cuantos átomos (por ejemplo, 1 a 10 átomos e inclusive 0, donde un sitio activo hace las veces de núcleo crítico) y es muy arriesgado, en este caso hablar del concepto de la tensión superficial. Sin embargo, a bajas sobresaturaciones las teorías pueden coincidir.

Los mecanismos detallados de la nucleación heterogénea admiten dos posibilidades: la nucleación directa por la unión de monómeros desde el seno de la disolución al núcleo crítico (ver ruta de la figura 3.3a); como su incorporación a través de intermediarios previamente adsorbidos (ver ruta de la figura 3.3b). Únicamente el primero de estos dos mecanismos mostrará una dependencia de la velocidad de nucleación del estado estacionario con la concentración [34, 36]. Ambas teorías asociadas a la nucleación heterogénea, se detallan brevemente a continuación:

3.1.2.2 Teoría clásica

El modelo clásico supone que una nueva fase, que difiere de la fase en estructura y en composición, se construye de átomo en átomo, por transferencia de los que son activados térmicamente para que crucen la interfase. Durante la nucleación, hay un cambio de energía libre, el cual está dado como un decrecimiento de la energía libre por unidad de volumen, debido a la transferencia de material desde una fase menos estable a una más estable y a un incremento de energía libre interfacial debido al aumento de área en la interfase entre los cristales [37].

El potencial termodinámico del sistema total compuesto por el vapor (**V**) y la gota líquida (**L**) se expresa por la relación:

$$\delta G = \mu_v dn_v + \mu_L dn_L + \gamma dS \quad (3.6)$$

donde n_v y n_L denotan el número de moléculas de **V** y **L**; μ_v y μ_L son los potenciales químicos referidos a una molécula de la fase voluminosa a temperatura y presión dadas y **S** es el área superficial de la gota.

De la ecuación (3.6), la energía de Gibbs de formación de un núcleo se puede describir como:

$$\Delta G = \delta G_{\text{volumen}} + \delta G_{\text{superficie}} \quad (3.7)$$

donde:

$$\delta G_{\text{volumen}} = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta G_v \quad (3.8)$$

ΔG_v siendo la energía de Gibbs de formación de la fase voluminosa por unidad de volumen, y

$$\delta G_{\text{superficie}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (3.9)$$

$\delta G_{\text{volumen}}$, es siempre una cantidad negativa; no es otra cosa sino la tendencia a ocurrir la transformación de fase y la manera termodinámica de decir que la nueva fase es estable con respecto a la fase inicial. Por otro lado, la contribución superficial, $\delta G_{\text{superficie}}$ es positiva porque de lo contrario, el área interfacial tendería a maximizarse, lo que equivaldría a diluir la fase nueva en la fase inicial.

Diferenciando la ecuación (3.7) con respecto a (r) e igualando a cero resulta:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{r^*} = 4\pi(r^*)^2 \Delta G_v + 8\pi(r^*)\gamma = 0 \quad (3.10)$$

de donde se determina que r^* es:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.11)$$

A r^* , se le conoce como el *radio crítico*. Los conglomerados de átomos o moléculas (estructuras estables, conocidas como núcleos) con un radio de curvatura menor que r^* tenderán a minimizar su energía apareciendo en la fase inicial, mientras que los conglomerados mayores tendrán a crecer espontáneamente. Un conglomerado de radio r^* se denomina *núcleo crítico*. El trabajo requerido para formar un conglomerado de tamaño crítico de la fase sobresaturada se puede obtener de la ecuación (3.10), integrando desde $r=0$ a $r=r^*$;

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = \left(\frac{16\pi}{3}\right) \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} = \left(\frac{\gamma}{3}\right) 4\pi(r^*)^2 \quad (3.12)$$

En donde, se ha nombrado a ΔG^*_{homo} (en fase homogénea, es decir el trabajo de formación del núcleo crítico en el seno de la solución) para recalcar que se trata del trabajo de formación del núcleo crítico en el seno de la solución.

Considerando la deposición de una fase líquida en la interfase sólido/solución. La superficie del líquido hace contacto con la superficie sólida con un ángulo característico (θ), conocido como *ángulo de contacto* y definido como el ángulo entre los planos tangentes al líquido y al sólido a lo largo de la línea de contacto, como se muestra en la figura 3.4.

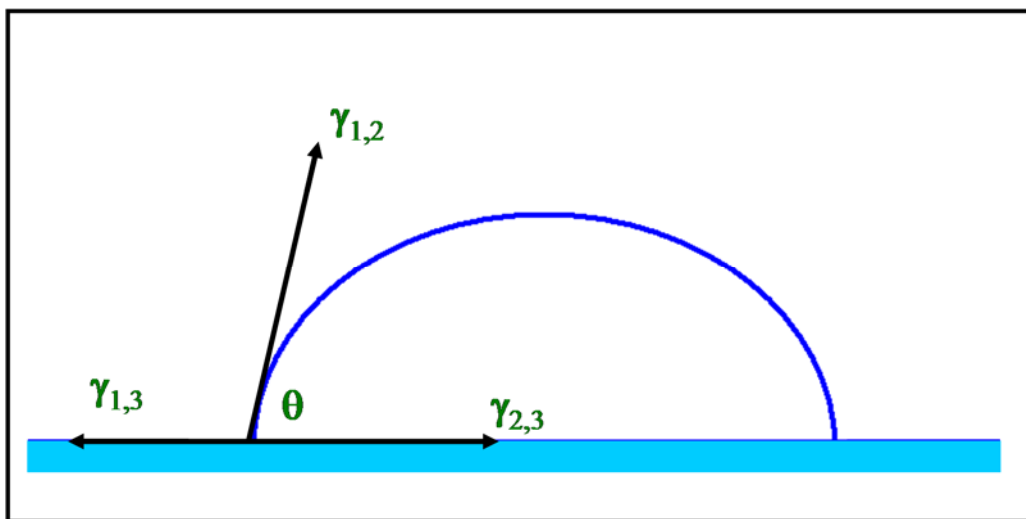


Figura 3.4. Modelo de una gota líquida en contacto con la superficie de un sólido.

Existen tres fuerzas de tensión superficial en cualquier punto de la línea de equilibrio entre las tres fases: la tensión superficial $\gamma_{1,2}$ entre el líquido depositado y la solución dirigida al ángulo de contacto (θ), la tensión superficial $\gamma_{1,3}$ entre el sólido y la solución dirigida en dirección del plano y la tensión superficial $\gamma_{2,3}$ debida a la interfase entre el sólido y líquido, también sobre el plano pero en sentido contrario a $\gamma_{1,3}$. Para mantener el equilibrio, el sólido reaccionará con una fuerza adicional dirigida hacia su interior, perpendicular a su superficie. La condición de equilibrio se puede expresar por la ecuación de Young,

$$\gamma_{2,3} - \gamma_{1,2} \cos \theta - \gamma_{1,3} = 0 \quad (3.13)$$

Una segunda relación entre las tres tensiones superficiales se obtiene considerando el trabajo $W_{2,3}$ necesario para separar una unidad de área de la interfase sólido/solución a través de la ecuación de Dupré; la conservación de la energía requiere que:

$$\gamma_{2,3} + W_{2,3} = \gamma_{1,3} + \gamma_{1,2} \quad (3.14)$$

Restando las ecuaciones (3.13) y (3.14) se tiene:

$$W_{2,3} = \gamma_{1,2} (1 + \cos \theta) \quad (3.15)$$

El trabajo $W_{2,3}$ es máximo cuando $\theta=0^\circ$ y el líquido moja totalmente al sólido y $W_{2,3}$ es cero cuando $\theta=180^\circ$ y el líquido no moja al sólido. Por lo tanto, el ángulo de contacto constituye una buena medida de la energía de interacción entre las fases. El trabajo de formación de una gota sobre una superficie se puede escribir como:

$$\Delta G = \Delta G_v \mathbf{V} + \gamma_{1,2} \mathbf{S}_{1,2} + \gamma_{2,3} \mathbf{S}_{2,3} + \gamma_{1,3} \mathbf{S}_{1,3} \quad (3.16)$$

donde \mathbf{V} es el volumen de la gota y $S_{1,2}$, $S_{2,3}$ y $S_{1,3}$ son las áreas superficiales de las diferentes interfases formadas. Para calcular el trabajo de formación del núcleo crítico se necesita conocer la relación $\phi(\theta)$ del volumen del casquete esférico en contacto con el sólido, v , al de la esfera con el mismo radio de curvatura, V_e (volumen de la esfera), en equilibrio con la solución sobresaturada. El trabajo de formación del núcleo crítico en la superficie ($\Delta G^*_{\text{hetero}}$, heterogéneo) vendrá dado entonces por el de la esfera con el mismo radio de curvatura, ecuación (3.12) multiplicado por $\phi(\theta)$:

$$\Delta G^*_{\text{hetero}} = \Delta G^*_{\text{homo}} \phi(\theta) = \left(\frac{16\pi}{3} \right) \frac{\gamma_{1,3}^3}{\Delta G_v^2} \phi(\theta) \quad (3.17)$$

El volumen del casquete esférico se define como:

$$v = \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\pi r^3}{3} \quad (3.18)$$

y el volumen de la esfera como:

$$V_e = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (3.19)$$

Se puede obtener $\phi(\theta)$:

$$\phi(\theta) = \frac{v}{V_e} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (3.20)$$

Debido a que $0 \leq \phi(\theta) \leq 1$, la nucleación en la interfase siempre requiere menos energía que la nucleación en el seno de la fase inicial. Para la descripción de las transformaciones de fase bajo condiciones electroquímicas, es de interés establecer la influencia del sobrepotencial sobre la formación de los núcleos. En estas condiciones, la energía de Gibbs de formación del material en la interfase, ΔG_v , surge de la transferencia de carga de las especies iónicas a través

de la doble capa, por lo que se puede definir en términos del producto de la carga neta de formación de conglomerados y el sobrepotencial aplicado:

$$\Delta G_v = -\frac{nF\eta\rho}{M} \quad (3.21)$$

donde ρ es la densidad del depósito, M es el peso molecular de la especie depositante y η es el sobrepotencial. En estos términos, la energía libre de formación de un núcleo crítico sobre un electrodo se puede expresar como:

$$\Delta G^*_{\text{hetero}} = \left(\frac{16\pi}{3}\right) \frac{\gamma^3 M}{(\rho n F \eta)^2} \phi(\theta) \quad (3.22)$$

Donde para simplificar la notación se ha escrito γ en vez de $\gamma_{1,3}$. De esta expresión se obtiene que:

$$r^* = \frac{2\gamma M}{\rho n F |\eta|} \quad (3.23)$$

Por otro lado, la expresión para la velocidad de nucleación heterogénea (\mathbf{A}), utilizando la teoría clásica es:

$$\mathbf{A} = \Gamma D^* \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.24)$$

donde cada término de la ecuación se define como:

1. Γ es el factor de Zeldovich [38, 39], el cual depende de la forma de la geometría del clusters o núcleo mediante la siguiente expresión:

$$\Gamma = \left(\frac{\Delta G^*}{3\pi k T n^{*2}}\right)^{1/2} \quad (3.25)$$

donde n^* es el tamaño crítico.

2. D^* es el flujo del agregado subcrítico al núcleo crítico a lo largo de las coordenadas de tamaño del modelo cinético. Para el tipo de nucleación se puede relacionar la D^* con la velocidad de reducción de los iones metálicos sobre el agregado crítico de tal manera que:

$$D^* = K' C^{(1-\beta)} \exp\left(\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \quad (3.26)$$

donde K' es la constante independiente de la concentración y del potencial, la cual contiene el área del agregado crítico así como su población, β es el coeficiente de transferencia y η es el sobrepotencial.

3. ΔG^* está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^*_{\text{hetero}} = \left(\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}\right)\phi(\theta) \quad (3.22')$$

donde γ es la tensión superficial del núcleo con su fase madre, ΔG_v es la energía libre de Gibbs de formación de la nueva fase por unidad de volumen y $\phi(\theta)$ es una función del ángulo de contacto entre el núcleo y el sustrato.

4. k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. El término pre-exponencial es dependiente de la concentración a través de D^* .

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación (3.24) y desarrollando se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \ln \mathbf{A}}{\partial \frac{1}{\eta^2}} = \frac{-16\pi\gamma^3 M^2 \phi(\theta)}{3(\rho n F)^2 k T} \quad (3.27)$$

De un gráfico de $\ln \mathbf{A}$ vs. $1/\eta^2$ se tiene una relación lineal, en la cual se puede conocer el tamaño crítico del núcleo, además es aplicable para todos los casos de nucleación en función de las condiciones energéticas. Una discusión amplia de esta teoría se puede encontrar en la literatura [40].

3.1.2.3 Teoría atomística

En el caso de la teoría atomística las consideraciones son cinéticas, como la velocidad en que crece y nuclean los núcleos. Es importante mencionar que esta teoría hace mención desde la primera fase donde se forma el núcleo sobre la superficie de naturaleza diferente. Las etapas de la transformación de la fase electroquímica están asociadas a procesos de nucleación bidimensional y tridimensional, tanto la velocidad y el número de núcleos que son formados dependen fuertemente del sobrepotencial.

El enfoque atomístico para el cálculo de la dependencia de la velocidad de nucleación en la sobresaturación fue sugerido por primera vez por Walton; y posteriormente se desarrolló por Stoyanov la teoría general de nucleación basado en el modelo de Becker y Doering. En este enfoque el valor de la energía de formación, la $\Delta G(\mathbf{N})$, puede calcularse utilizando las energías de enlace de ψ_i , el cual representa la energía de enlace de un átomo en la posición (i) de un clúster, incluyendo la interacción entre el átomo y el sustrato [41].

El exceso de energía está dado por la diferencia de la energía de enlace del clúster incluyendo las interacciones con el sustrato $\sum \psi_i$ y que \mathbf{N} átomos de la solución del cristal $\mathbf{N}\psi_{\text{kink}}$ (es el enlace de la energía de átomo retorcimiento), el cual es igual al promedio de la unión de átomo en el cristal de la solución). El exceso de energía $\mathbf{N}\psi_{\text{kink}} - \sum \psi_i$, es obviamente conectada con la zona no saturada lazos de los átomos en la superficie del clúster y puede ser identificado como una energía superficial.

El término adicional de energía está relacionado con una posible disposición de una red atómica regular. La tensión interna del clúster puede incluirse en la determinación de los valores individuales de cada átomo ψ_i , o puede ser representado por la sumatoria de un conjunto de átomos (\mathbf{N}), en donde la energía de deformación promedio por grupo átomo se expresa como:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_j \exp\left(-\frac{(\mathbf{N}_{\text{crit}} \psi_{\text{kink}} - \sum \psi_i)}{\mathbf{kT}}\right) \exp\left(\frac{(\mathbf{N}_{\text{crit}} + \beta^*) \mathbf{n} e |\eta|}{\mathbf{kT}}\right) \exp\left(-\frac{\mathbf{N}_{\text{crit}} \xi}{\mathbf{kT}}\right) \quad (3.28)$$

Con esta información, se puede estimar el trabajo de formación del núcleo si se conoce algún sobrepotencial específico. Debido a las características del electrodepósito, esta teoría se aplica para el análisis de los parámetros cinéticos de nucleación de este estudio. Una discusión más amplia sobre esta teórica se puede encontrar en la referencia [37].

El estudio de la electrocristalización ofrece una especial ventaja en relación al estudio de la transformación de fases. Esta ventaja es la habilidad para controlar adecuadamente el grado de saturación aplicado al sistema, controlando el potencial eléctrico, es decir, el sobrepotencial impuesto sobre el sustrato en el que se va a llevar a cabo el depósito.

Existen diversas técnicas electroquímicas que permiten conocer varios aspectos del proceso de electrocristalización de cristales, entre estas están: cronoamperometría y cronopotenciometría. Específicamente, debido a la alta sensibilidad del proceso de nucleación con los cambios en el área y por lo tanto en la corriente del proceso, la cronoamperometría permite determinar parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento de una nueva fase [15, 27, 42, 43].

En la literatura se pueden encontrar diferentes modelos que predicen cual es el comportamiento de la corriente como función del tiempo, cuando se impone al electrodo de trabajo un potencial lo suficientemente catódico para promover un depósito; existiendo un modelo para cada etapa limitante del proceso global y de la geometría de los núcleos formados en sus etapas iniciales (ver figura 3.5). La elección del modelo teórico depende fundamentalmente de la comparación de los transitorios experimentales con los transitorios teóricos predichos por el modelo en cuestión. Es usual en los estudios de cinética de nucleación, comparar los transitorios de corriente experimentales con las representaciones teóricas de **I-t** ya reportadas en la literatura, por esta razón, generalmente se realiza una colección de transitorios de corriente para diferentes pulsos de potencial impuesto. El análisis de estos transitorios por diferentes modelos permite identificar los diferentes tipos de crecimiento bidimensional (2D) o tridimensional (3D), y nucleación instantánea o progresiva; así como otras etapas, las cuales controlan o determinan los procesos de nucleación tales como la incorporación de átomos al núcleo o difusión de la especie electroactiva, entre otras [44].

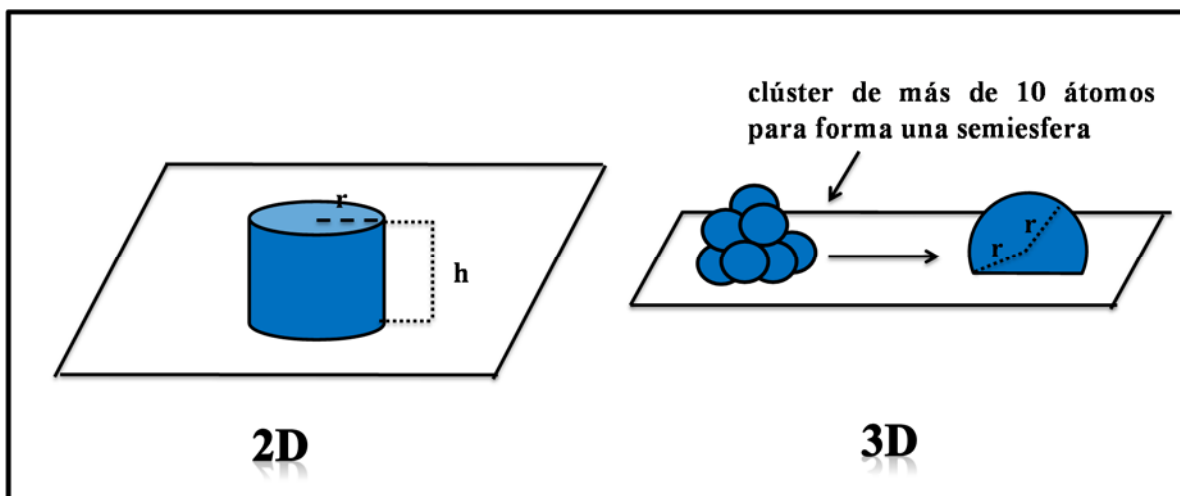


Figura 3.5. Representación de la geometría de los núcleos formados en sus etapas iniciales para un crecimiento bidimensional y tridimensional.

Es importante mencionar, que en cualquier tipo de crecimiento siempre existe un paso previo que es la nucleación o formación de núcleos superficiales. Fleischman y Thirsk presentaron la ley de velocidad de nucleación. La ley de nucleación dice que los núcleos se

forman de acuerdo a la siguiente expresión en la que se asume la probabilidad de la formación de núcleos en los sitios superficiales [45].

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-\mathbf{A}t)) \quad (3.29)$$

donde t es el tiempo tomado como $t=0$ desde que se aplicó el potencial donde se produce la nucleación, N es el número de núcleos formados, N_0 es el número total de los sitios activos, esto es el mayor número posible de núcleos que se pueden formar en la superficie y \mathbf{A} es la constante de velocidad de nucleación por sitio que se pueden formar en la superficie que es dependiente del potencial. De acuerdo a la ley de velocidad de nucleación existen dos casos limitantes para tiempos cortos que es la nucleación instantánea y progresiva (ver figura 3.6). Entonces, derivando la ecuación (3.29) con respecto al tiempo se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \mathbf{A}N_0 \exp(-\mathbf{A}t) \quad (3.30)$$

Si \mathbf{A} es muy grande $\mathbf{A}t \rightarrow \infty$, entonces:

$$\delta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t = 0 \end{cases}$$

donde: $\delta(t)$ es la Delta de Dirac [46].

Cuyos casos límite son:

$$\text{a) Si } \mathbf{A}t \rightarrow \infty, \quad \frac{dN}{dt} = N_0 \delta(t) \quad \Rightarrow \quad N = N_0 \quad \text{Nucleación progresiva} \quad (3.31)$$

$$\text{a) Si } \mathbf{A}t \rightarrow 0, \quad \frac{dN}{dt} = N_0 \mathbf{A} \quad \Rightarrow \quad N = \mathbf{A}N_0 t \quad \text{Nucleación progresiva} \quad (3.32)$$

De esta manera, se describe la diferencia entre los tipos de nucleación desde el punto de vista de densidad de sitios dispuestos para la nucleación con respecto al tiempo. Por lo tanto, la nucleación instantánea puede considerar N_0 sitios de nucleación independientes del tiempo en condiciones tales que no exista traslapamiento de las capas de difusión hemiesféricas (tiempos muy cortos), es decir una velocidad de nucleación muy grande. Al considerar que la velocidad de nucleación es pequeña se describe la nucleación progresiva para la densidad de sitios activos en función del tiempo.

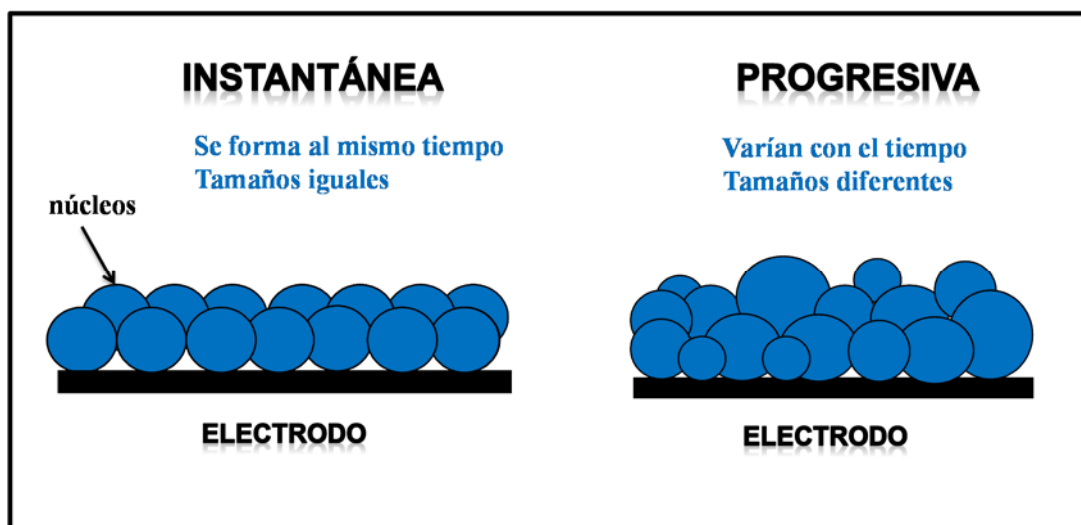


Figura 3.6. Representación esquemática del proceso de nucleación instantánea y progresiva de núcleos formados durante electrodeposición de metales.

A continuación se describen brevemente las bases fundamentales del modelo para un crecimiento tridimensional limitado por la difusión de la especie electroactiva a la interfase del electrodo. La respuesta transitoria de corriente se caracteriza por la presencia de un máximo de corriente, como se muestra en la figura 3.7. En la figura se muestra un conjunto de transitorios obtenidos después de imponer un pulso de potencial constante durante un cierto tiempo. Al inicio del transitorio se observa un incremento súbito de la corriente de caída rápida, la cual corresponde a la carga de la doble capa, posteriormente se presenta un aumento de corriente hasta llegar a un máximo. El incremento de corriente antes del máximo se debe a un aumento del área del electrodo debido al crecimiento independiente de cada núcleo en tamaño y al incremento del número de núcleos. Durante este estado de crecimiento del depósito, los núcleos desarrollan zonas de difusión alrededor de ellos que se traslapan entre ellas y generan zonas de

difusión lineales, entonces la corriente decae y el transitorio se aproxima a la correspondiente difusión lineal del área total del electrodo. La descripción anterior es una manera sencilla de asociar la nucleación y crecimiento con la respuesta transitoria de la corriente y corresponde a un crecimiento tridimensional (3D) limitado por difusión de la especie electroactiva, este modelo es el que comúnmente se reporta en la literatura [47, 48].

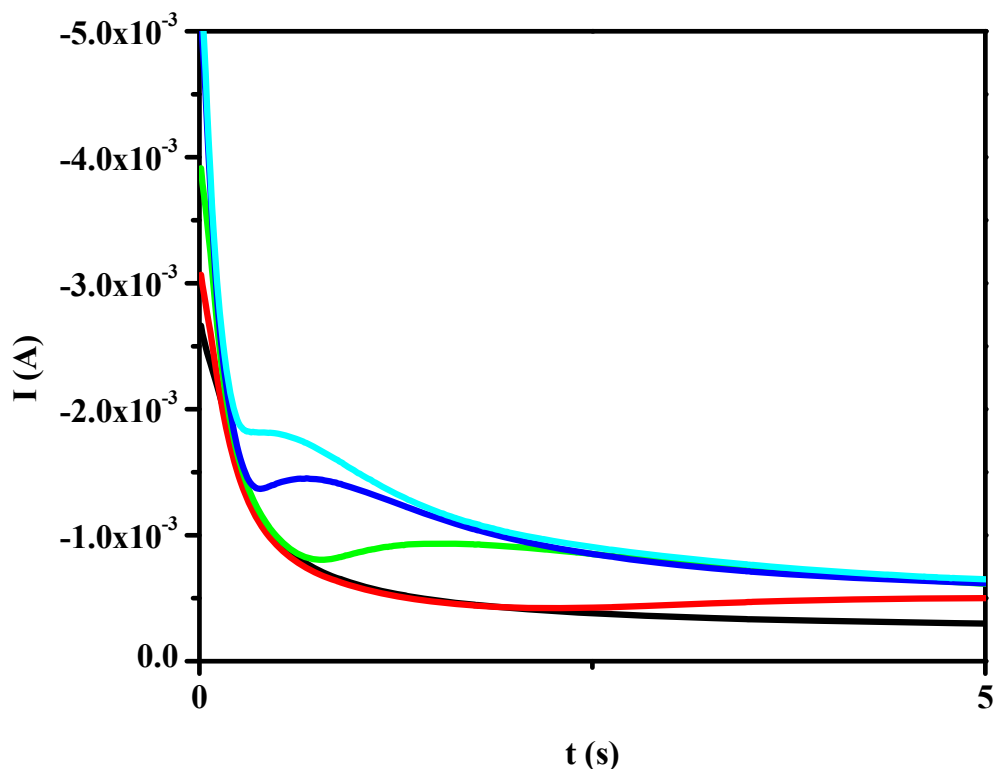


Figura 3.7. Transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre un electrodo de película nCB en el sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$.

Este modelo se describe en detalle debido a que es el que mejor se aplica al electrodeposición de cobre de cobre sobre las películas nCB.

3.1.3. Descripción del modelo teórico de crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva utilizado en el estudio de electrocristalización

Descripción de la ley de crecimiento y formación de un núcleo: Después de imponer la perturbación de potencial, los núcleos se forman como centros discretos y crecen lateralmente a través de la superficie. La velocidad de crecimiento es proporcional al área sobre la cual ocurre el depósito. Además, el área de crecimiento podría ser modificada por el traslape de núcleos adyacentes. La corriente (i) para la formación de un núcleo se expresa mediante:

$$i = nFK\mathcal{A} \quad (3.33)$$

donde K es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$), n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday y \mathcal{A} es el área electroactiva (que crece conforme el tiempo transcurre). Esta corriente también representa la velocidad de cambio de la carga acumulada de la nueva fase con el tiempo sobre la superficie, considerando la ley de Faraday conduce a:

$$\frac{i}{nF} = \mathbf{v} = \frac{dn_m}{dt} \quad \text{Ley de Faraday} \quad (3.34)$$

n_m en este caso es el número de moles de especie depositada y \mathbf{v} es la velocidad de reacción.

$$\frac{i}{nF} = \mathbf{v} = \frac{dn_m}{dt} = \frac{d\left(\frac{m}{M}\right)}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M} \frac{d(V\rho)}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (3.35)$$

donde m , M , V y ρ son la masa, la masa atómica, el volumen y la densidad respectivamente de la nueva fase. La corriente se tiene:

$$i = nF \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (3.36)$$

La derivada temporal del volumen puede ser expandida usando la regla de la cadena con respecto al radio (r):

$$V = V(r(t)) \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{dV}{dt} \right) = \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (3.38)$$

Igualando las ecuaciones (3.33) y (3.36), sustituyendo en la ecuación (3.38) se tiene:

$$\left(\frac{dr}{dt} \right) = \frac{K \mathcal{A} M}{\rho \left(\frac{dV}{dr} \right)} \quad \text{Caso general} \quad (3.39)$$

Consideración para el crecimiento de un núcleo con geometría semiesférica: La ecuación anterior, por sustitución de \mathcal{A} y V para el modelo considerando una semiesfera (ver figura 3.8), proporciona la variación temporal del radio del núcleo. Considerando para la formación de un núcleo semiesférico aislado de radio (r) bajo las condiciones de crecimiento periférico, se tiene que el área (\mathcal{A}_h) y el volumen (V_h) se definen como:

$$\mathcal{A}_h = 2\pi r^2 \quad (3.40)$$

$$V_h = \frac{2\pi r^3}{3} \quad (3.41)$$

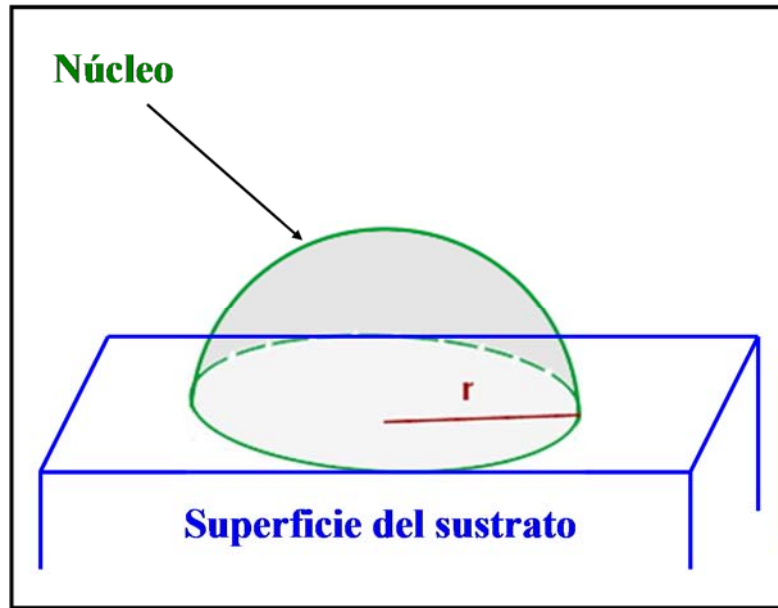


Figura 3.8. Modelo para el crecimiento de un núcleo semiesférico aislado.

Sustituyendo \mathcal{A}_c y \mathbf{V}_h en la ecuación (3.39) se tiene:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{K 2\pi r^2 M}{\rho \left(\frac{d\left(\frac{2\pi r^3}{3}\right)}{dr}\right)} = \frac{MK}{\rho} \quad (3.42)$$

Integrando la ecuación (3.42), sin límites, se tiene que:

$$\int dr = \int \frac{MK}{\rho} dt \Rightarrow r = \frac{MK}{\rho} t + C \quad (3.43)$$

y para las condiciones iniciales de $t=0$ y $r=0$ se tiene que $C=0$, por lo tanto el radio del núcleo crece con el tiempo de la forma:

$$r = \frac{KM}{\rho} t \quad (3.44)$$

Esto quiere decir que el área del núcleo se modifica con el tiempo: sustituyendo la ecuación (3.43) en la ecuación (3.40), se obtiene el área de un núcleo semiesférico:

$$\mathcal{A}_h = 2\pi \left(\frac{KM}{\rho} t \right)^2 \quad (3.45)$$

Sustituyendo la ecuación (3.45) en la ecuación (3.33), se determina la corriente debido al crecimiento de un **núcleo hemiesférico aislado** como una función del tiempo:

$$i = 2\pi nFK \left(\frac{KM}{\rho} \right)^2 t^2 \quad (3.46)$$

En la ecuación anterior se ha considerado el crecimiento de un núcleo; sin embargo, a un tiempo dado, un gran número de núcleos existirán sobre la superficie macroscópica de un sustrato real, por lo tanto es necesario introducir en el modelo la dependencia temporal de la población de núcleos. En el caso más simple (nucleación instantánea), se asume que para $t > 0$ existe un total de N_0 núcleos y que no se establece ningún nuevo centro de crecimiento después de imponer la perturbación, entonces la corriente total es simplemente:

Las ecuaciones para cada tipo de nucleación **sin permitir traslape son** [45]:

$$i = 2\pi nFK^3 N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t^2 \quad \text{Nucleación instantánea} \quad (3.47)$$

El modelo más realista supone que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente (**nucleación progresiva**) y que por lo tanto los nuevos centros de crecimiento

(núcleos) deberán incrementarse exponencialmente con el tiempo en una forma expresada por la ecuación (3.29). Para tiempos pequeños se expresa por la ecuación (3.32). Debido a que la nucleación y crecimiento ocurren simultáneamente, entonces la corriente total al tiempo t , después de comenzar el depósito se puede expresar como:

$$i = \int_0^t i(u) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad (3.48)$$

Donde $i(u)$ es la corriente de crecimiento local de los núcleos y esta dada por la ecuación (3.46), dN/dt por la ecuación (3.32), con la sustitución de $t=(t-u)$ y u (edad de los núcleos). Se sustituye las ecuaciones (3.47) y (3.32) en (3.48) se tiene:

$$i = \frac{2}{3} \pi n F K^3 A N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t^3 \quad \text{Nucleación progresiva} \quad (3.49)$$

Difusión como etapa limitante

A continuación se considerará el caso en el que la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a la interfase electrodo/electrolito es la etapa más lenta y los núcleos formados crecen en forma tridimensional [49]:

A grandes sobrepotenciales la densidad de corriente en un electrodo esférico de radio constante (r_0) está dado por la suma de dos términos:

$$i(t) = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{nFDC}{r_0} \quad (3.50)$$

donde D y C son el coeficiente de difusión y la concentración en el seno de la solución de la especie depositante. Si r_0 es pequeño, el primer término en la ecuación (3.50) puede ser despreciado y la densidad de corriente en un centro de crecimiento esférico microscópico puede, describirse como:

$$i(t) \approx \frac{nFDC}{r(t)} \quad (3.51)$$

Hill, Schiffrin y Thompson [50] derivaron los dos casos límites de nucleación instantánea y progresiva, en donde la corriente instantánea está relacionada con la velocidad de cambio en volumen de los centros de crecimiento (ecuación 3.33) y debido al tamaño pequeño del núcleo, su crecimiento es descrito por difusión esférica localizada. De este modo la corriente de **un núcleo semiesférico aislada** está dada por:

$$i(\mathbf{1}, t) = \frac{nF\pi(2DC)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad \text{Nucleación instantánea} \quad (3.52)$$

donde $i(\mathbf{1}, t)$ es la corriente debida a un núcleo en función del tiempo. A bajos sobrepotenciales, la concentración superficial de la especie electroactiva es significativamente mayor que cero y la ecuación (3.50) se transforma en:

$$i(t) = \frac{nFD[C - C^0]}{r_0} \quad (3.53)$$

y debido a que la relación de C^0/C (supersaturación) se asume que está determinada por la ecuación de Nernst, entonces se obtiene la expresión más general:

$$i(\mathbf{1}, t) = \frac{nF\pi(2DC)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right) \right)^{3/2} t^{1/2} \quad (3.54)$$

donde η es el sobrepotencial es igual al potencial de equilibrio menos el potencial impuesto al electrodo de trabajo. De manera general, un gran número de núcleos son formados sobre la

superficie del electrodo y la interacción de sus campos de difusión conduce a un problema intratable para el cual únicamente tratamientos aproximados han sido intentados.

A tiempos muy cortos, la interacción de los campos de difusión es despreciable. Esto es, que se considera que un núcleo crece independientemente de los otros, y antes del máximo de corriente, la corriente total puede ser identificada con la suma de corrientes individuales. Por ejemplo:

$$i(N, t) = \sum_1^N i(j, t) \quad (3.55)$$

donde $i(j, t)$; j es la corriente en un núcleo, t es la edad y N es el número total de núcleos. Si la nucleación inicial es instantánea, todos los núcleos son de la misma edad y crecen con la misma velocidad. Por lo tanto, la ecuación (3.54) se simplifica como:

$$i(N, t) = Ni(l, t) = i(l, t) = \frac{nF\pi(2DC)^{3/2}NM^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (3.56)$$

En el caso de la **nucleación progresiva** se tiene:

$$i(t) = \frac{2nFAN_0\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (3.57)$$

y en el caso general se tiene:

$$i(t) = \frac{2nFAN_0\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{3/2} \quad (3.58)$$

donde \mathbf{A} es la constante de velocidad de nucleación del estado por sitio y \mathbf{N}_0 es la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo. El producto de $\mathbf{A}\mathbf{N}_0$ define la velocidad de nucleación del estado estacionario \mathbf{i}_{st} . En estos casos el criterio de diagnóstico es la dependencia temporal de la densidad de corriente a tiempos cortos. La densidad de corriente es proporcional a $t^{1/2}$ para una nucleación instantánea y $t^{3/2}$ si es progresiva. En la práctica, los transitorios experimentales son frecuentemente distorsionados a tiempos cortos por la carga de la doble capa y por la formación de ad-átomos. Por lo tanto, un análisis del mecanismo de nucleación mediante \mathbf{j} vs. $t^{1/2}$ ó \mathbf{j} vs. $t^{3/2}$ no es adecuado para diagnosticar el tipo de nucleación y crecimiento.

Efecto del traslape de los campos de difusión

Scharifker y colaboradores [47] han desarrollado formalismos teóricos que describen las características principales de los transitorios de corriente-tiempo que involucran una nucleación en tres dimensiones limitada por la difusión de la especie electroactiva, considerando el traslape de las zonas de difusión alrededor de los núcleos de crecimiento. La parte creciente del transitorio de corriente se asocia a la formación de los núcleos y su crecimiento. Sin embargo, las expresiones que consideran tanto el crecimiento, la caída y el máximo de corriente se deducen al considerar zonas de difusión que se generan alrededor de cada núcleo formado (figura 3.9), donde los puntos representan al centro de nucleación y el círculo a su alrededor son las zonas de difusión.

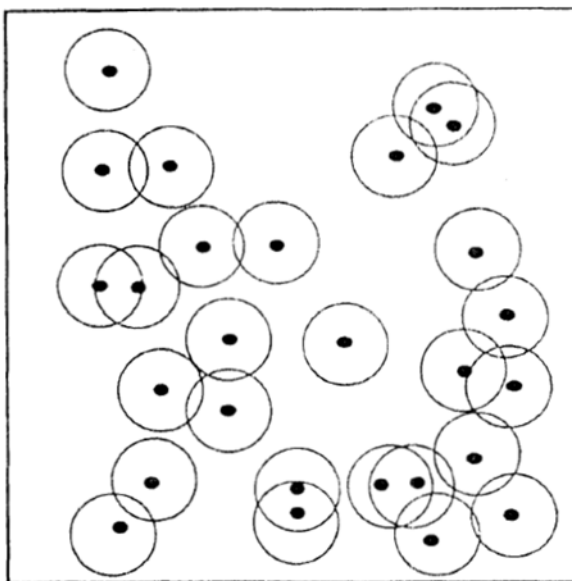


Figura 3.9. Representación de un plano (del electrodo) con núcleos hemisféricos (puntos negros) aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo, los círculos alrededor de los núcleos representan sus zonas de difusión.

Benjamín Scharifker y Graham Hills [47] consideran un conjunto de núcleos hemisféricos distribuidos aleatoriamente sobre la superficie del electrodo y crecen bajo control de difusión. En la figura 3.9, los círculos representan para cada núcleo la zona difusional hemisférica que rodea a cada núcleo creciendo a una velocidad radial tal que su radio (δ) se describe como una función del tiempo como:

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (3.59)$$

donde k es una constante determinada por las condiciones del experimento. A tiempos cortos (antes del traslape de las zonas de difusión) la densidad de corriente estará dada (en el caso instantáneo) por la ecuación (3.55), pero a medida que el radio de las zonas de difusión crezcan y se traslapen, la reposición de materia en el plano cerca de la superficie del electrodo estará restringida y la única fuente de especie es aquella que llega al electrodo de manera perpendicular como se muestra en la siguiente figura 3.10:

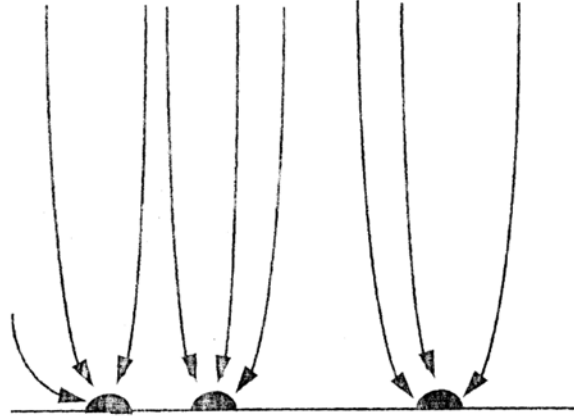


Figura 3.10. Representación esquemática del crecimiento de zonas de difusión (líneas discontinuas) y su eventual traslape. Las flechas indican la dirección de los campos de difusión durante el crecimiento de los núcleos (puntos negros).

El flujo de difusión correspondiente y la corriente pueden entonces ser expresadas en términos de difusión linear semi-infinita a la fracción del área del electrodo dentro del perímetro circular de las zonas de difusión creciente. El área plana de una sola zona de difusión está descrita por:

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt \quad (3.60)$$

Si inmediatamente después de $t=0$, N centros fueron instantáneamente nucleados por unidad de área, entonces, al tiempo posterior t , la fracción del área cubierta por zonas de difusión (θ_{ext}), sin tomar en cuenta el traslape de estas zonas estará dada por:

$$\theta_{ext}(t) = N\pi kDt \quad (3.61)$$

Si los N centros están aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo, la fracción real del área cubierta (θ) puede ser relacionada con θ_{ext} a través del teorema de Avrami (ecuación 3.62):

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ext}) \quad (3.62)$$

que para este caso en particular es igual a:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad (3.63)$$

y la densidad del flujo radial a través de límites de las zonas de difusión estará dada por el flujo de difusión plana, equivalente a un electrodo de área fraccional θ . La conservación de la masa requiere que la cantidad de materia entrante a las zonas de difusión sea igual a la cantidad incorporada dentro del núcleo creciente y la densidad de corriente de toda el área del electrodo es por lo tanto [51]:

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad \text{Nucleación instantánea} \quad (3.64)$$

La constante k está relacionada con un crecimiento paralelo a la superficie del sustrato, definida como:

$$k = \left[\frac{8\pi CM}{\rho} \right]^{1/2} \quad (3.65)$$

Para la nucleación progresiva, $N(t) = \mathbf{A}N_0t$, y:

$$\theta_{\text{ext}}(t) = \int_0^1 \mathbf{A}N_0\pi k' Dtdt = \frac{\mathbf{A}N_0\pi k' Dt^2}{2} \quad (3.66)$$

De donde se obtiene, la ecuación para la nucleación:

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-\mathbf{A}N_0\pi k' Dt^2}{2}\right) \right] \quad \text{Nucleación progresiva} \quad (3.67)$$

Donde la constante k' se define por la ecuación (3.68) para un crecimiento perpendicular a la superficie:

$$k' = \frac{4}{3} \left[\frac{8\pi CM}{\rho} \right]^{1/2} \quad (3.68)$$

en donde M , ρ son el peso molecular y la densidad del depósito.

Los transitorios de corriente vs tiempo predichos por las ecuaciones (3.64) y (3.67) están ilustrados en la figura 3.11. A tiempos cortos, los transitorios se aproximan a aquellos predichos por el crecimiento de núcleos no interactuantes, mientras que a tiempos y sobrepotenciales grandes se aproximan a la forma límite dada por la ecuación de Cottrell (difusión semi-infinita hacia una superficie plana):

$$I(t) = \frac{nFD^{1/2} \mathcal{A}C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.69)$$

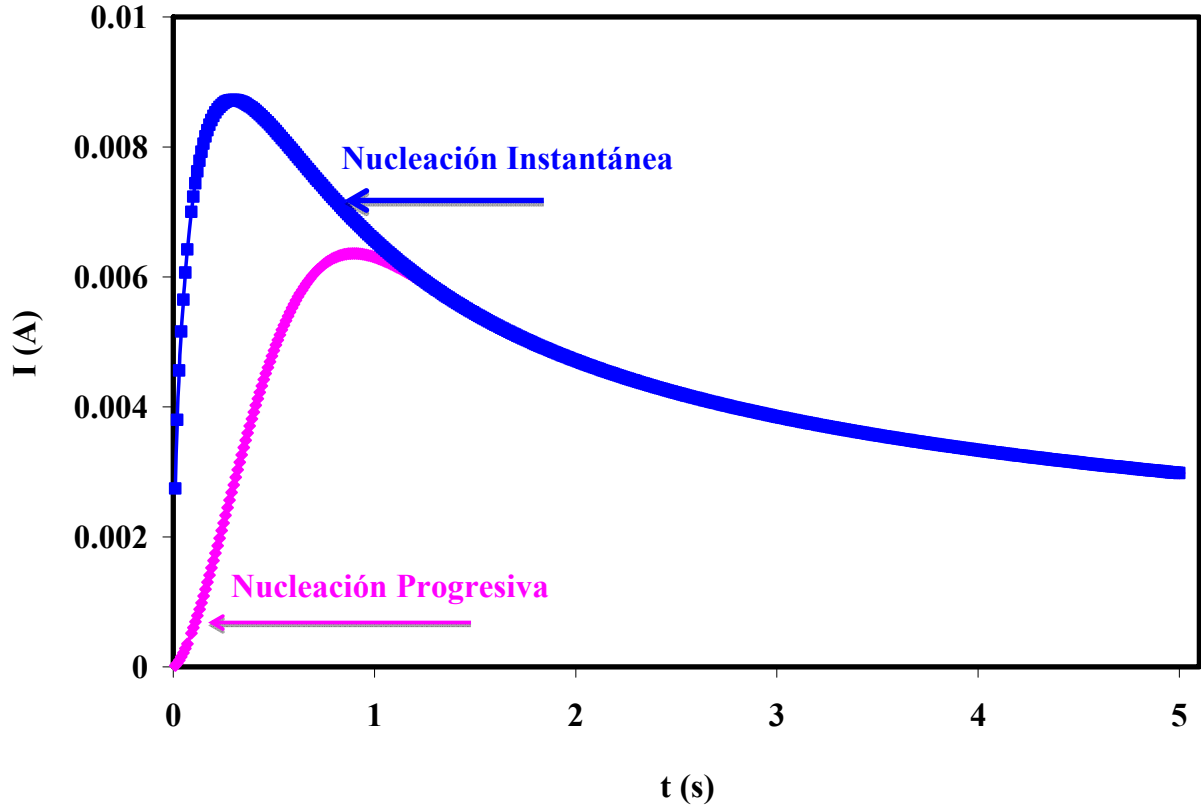


Figura 3.11. Transitorios de corriente calculados a partir de las ecuaciones (3.64) y (3.67), para el crecimiento 3D bajo control difusional para una nucleación instantánea y progresiva. Considerando para un depósito de cobre, cuyas variables son $C=2.5 \times 10^{-5}$ mol/cm³, $M=63.54$ g/mol, $\rho= 8.96$ g/cm³, $D= 6 \times 10^{-6}$ cm²/s [29], $N_0=3.34 \times 10^6$ cm⁻², $A= 1.037$ s⁻¹.

Alternativamente el transitorio experimental puede ser presentado en una forma adimensional, mediante el gráfico $(I/I_{\max})^2$ vs. (t/t_{\max}) y comparando con las gráficas teóricas de las ecuaciones (3.70) y (3.71) para las nucleación instantánea y progresiva respectivamente [37]. En la figura 3.12 se muestra el gráfico adimensional teórico para la nucleación instantánea y progresiva.

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right] \right\}^2 \quad (3.70)$$

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1.2254\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (3.71)$$

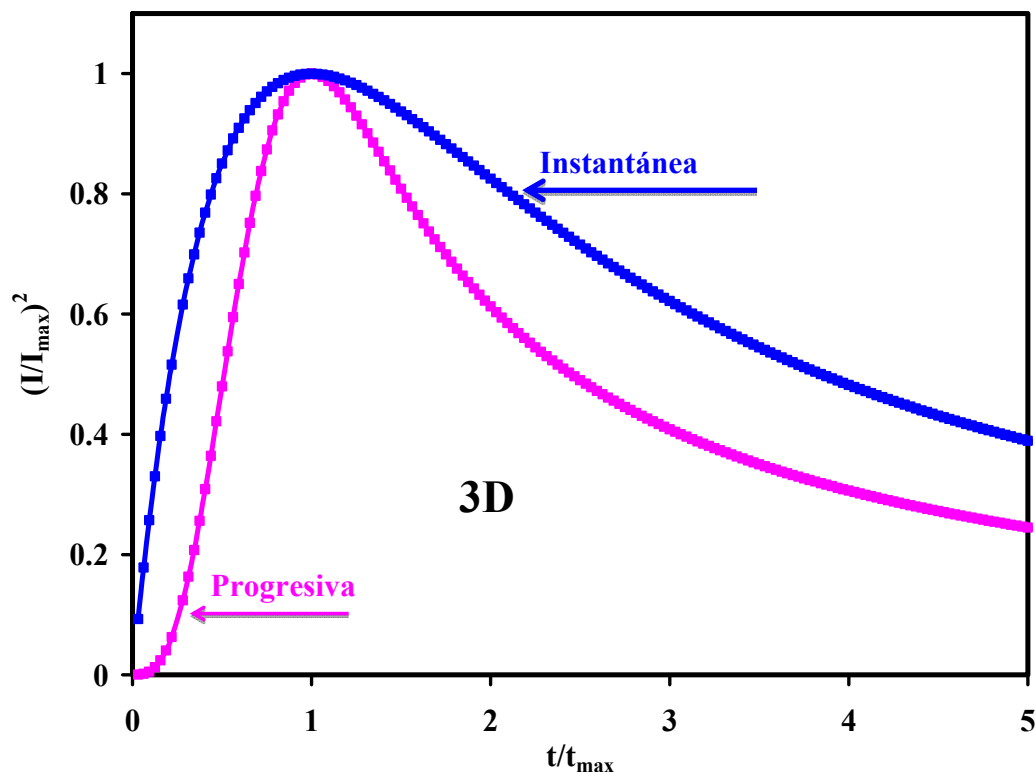


Figura 3.12. Gráficos teóricos adimensionales (I/I_{\max}) vs. (t/t_{\max}) para una nucleación instantánea y progresiva (indicadas en la figura).

Estas ecuaciones representan a todo el transitorio y son independientes del coeficiente de difusión de la especie electroactiva a depositar. La densidad numérica de núcleos observada a tiempos grandes N_s puede ser determinada por la nucleación progresiva mediante la ecuación:

$$N_s = \left(\frac{\mathbf{A}N_0}{2k'D}\right)^{1/2} \quad (3.72)$$

Un parámetro importante relacionado con la formación de la fase electroquímica es la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo (N_0). Esta cantidad está

relacionada con la velocidad de nucleación del estado estacionario i_{st} y con el número máximo N_s de núcleos que pueden ser formados sobre el sustrato a ciertas condiciones experimentales dadas.

Por lo tanto Scharifker y Mostany sugieren un método para encontrar N_0 y A . La formulación teórica considera que la nucleación de la fase depositada procede inicialmente a una velocidad A (s^{-1}) sobre una densidad numérica inicial de sitios activos N_0 (cm^{-2}). La velocidad a la cual aparecen núcleos sobre la superficie disminuye continuamente, debido a la disminución del área o del número de sitios disponibles para la nucleación. Los núcleos crecen en tres dimensiones a una velocidad determinada por la incorporación de nuevos átomos, dictada por la velocidad de transporte de masa al electrodo. Cada núcleo genera alrededor de sí un campo difusional hemisférico y alrededor de cada núcleo existe una zona circular en la superficie del sustrato dentro de la cual el proceso de nucleación se encuentra inhibido, debido a la disminución de la concentración del material depositante en la solución que se encuentra en contacto directo con la interfase. El proceso difusional presenta cambios graduales en su simetría, de esférica a plana (figura 3.13)

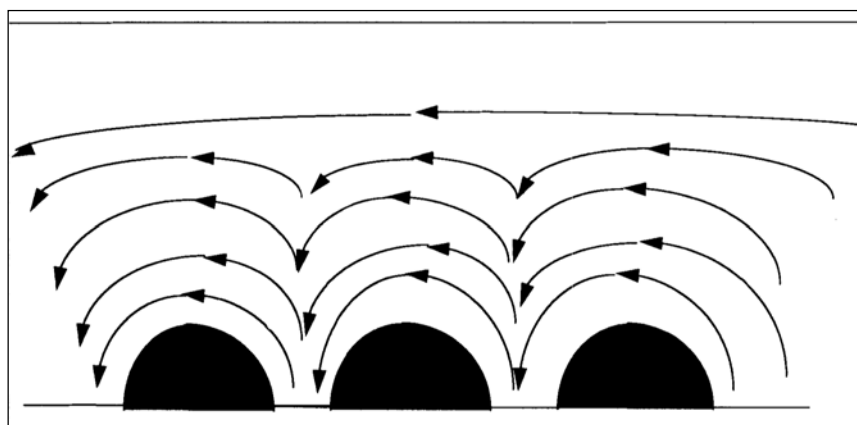


Figura 3.13. Representación del proceso difusional y sus cambios graduales de simetría de esférica a plana.

El problema fundamental radica en la cuantificación del transporte de masa tomando en cuenta los campos difusionales hemisféricos. Para simplificar el cálculo, las expresiones de transporte de masa en coordenadas esféricas alrededor de cada núcleo se transforman en lineales, definiendo un área plana equivalente hacia la cual difunden literalmente la misma

cantidad de materia que sería transferida por difusión hemisférica al núcleo, como se observa en la figura 3.14:

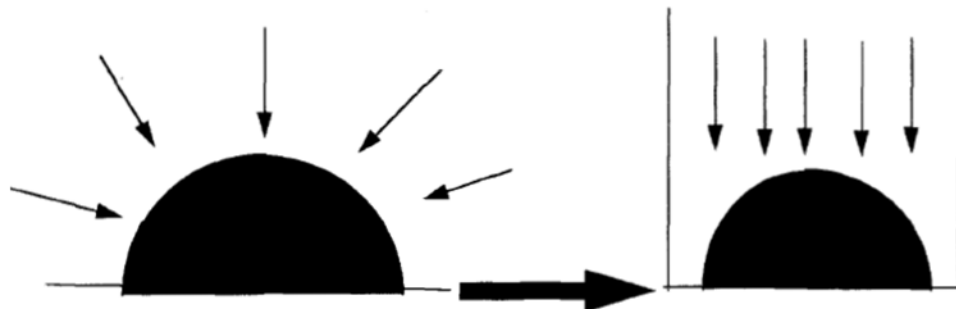


Figura 3.14. Transformación del transporte de masa hemisférico en transporte lineal equivalente a un área plana.

Empleando el método de Evans para contar las superposiciones, el cual es equivalente al de Avrami [52], se obtuvo la siguiente expresión para la densidad de corriente:

$$I = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A} \right] \right\} \right] \quad (3.73)$$

El transitorio de corriente teórico obtenido mediante este formalismo tiene una forma característica, con un incremento en la velocidad de formación del depósito hasta cierto máximo y luego una caída asintótica de la corriente de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

Es muy importante mencionar que en la literatura se han reportado estudios de electrocristalización empleando el modelo señalado anteriormente, los cuales se han aplicado a electrodos planos (platino, carbono vítreo, etc.). En este trabajo se emplea la teoría atomística para el estudio de electrocristalización de cobre sobre electrodos de película de carbono porosa. Cabe mencionar que estudios sobre soportes porosos no se ha reportado, por lo que en este estudio también se evalúan las posibilidades de aplicación del modelo y si los resultados son capaces de representar el electrodeposición de cobre bajo estas condiciones de estudio.

3.2 Electrodeposición de cobre en medio amoniacal sobre películas nCB

3.2.1 Determinación de la especie electroactiva de cobre en medio amoniacal

Con la finalidad de identificar la especie electroactiva estable en el electrolítico 5×10^{-2} M CuCl_2 , 1 M KCl , 1 M NH_4OH a $\text{pH}=10$ utilizado para el electrodeposición de cobre, se realizó un estudio espectrofotométrico UV-Visible durante un período de tres semanas; los espectros se obtuvieron en el espectrofotómetro UV-3101PC, Shimadzu. La figura 3.15 muestra la absorbancia en función de la longitud de onda, se observa un máximo en 600 nm, el cual presenta ligeros cambios de absorbancia en función del tiempo.

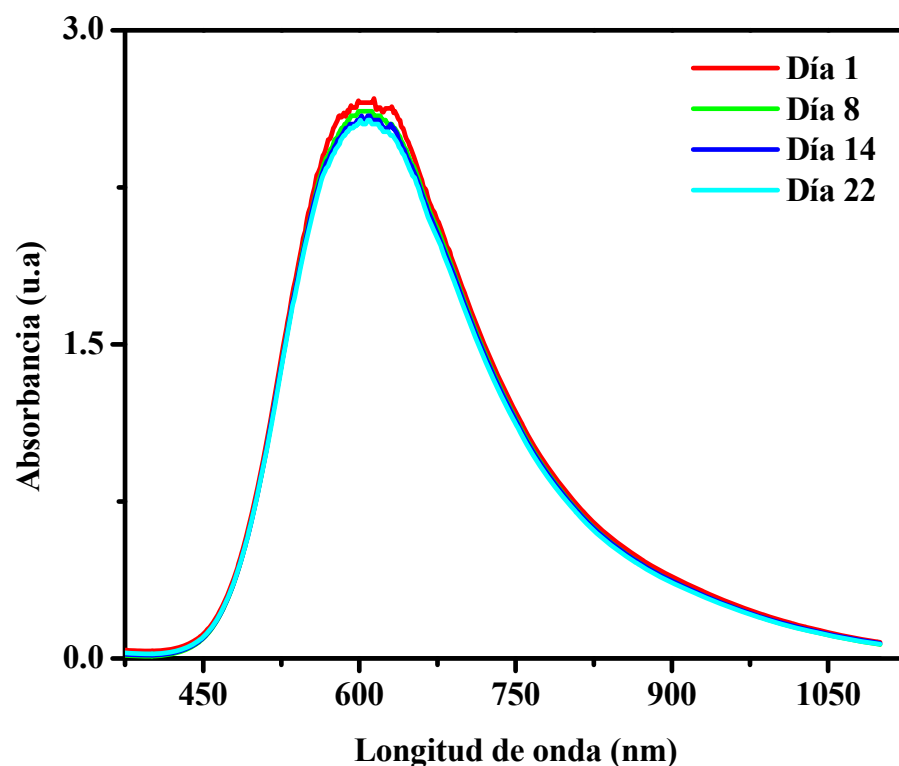
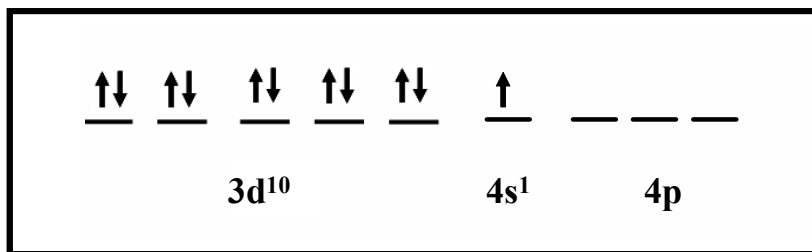


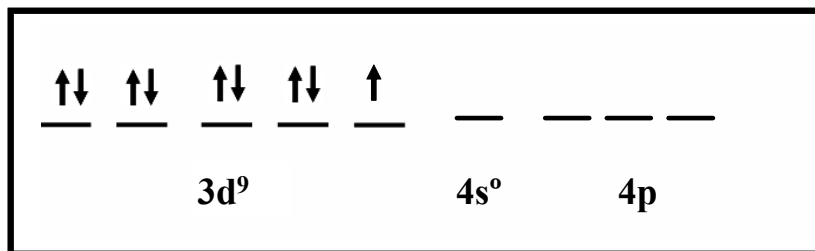
Figura 3.15. Espectro UV-Visible de la absorbancia en función de la longitud de onda obtenido del baño electrolítico 5×10^{-2} M CuCl_2 , 1 M KCl , 1 M NH_4OH a pH 10.

En la literatura se ha reportado que el complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [54], se identifica como un pico máximo en 600 nm. Comparándolo con la figura 3.15, se puede decir que la especie electroactiva en el sistema electrolítico es el complejo de tetramin de cobre (II).

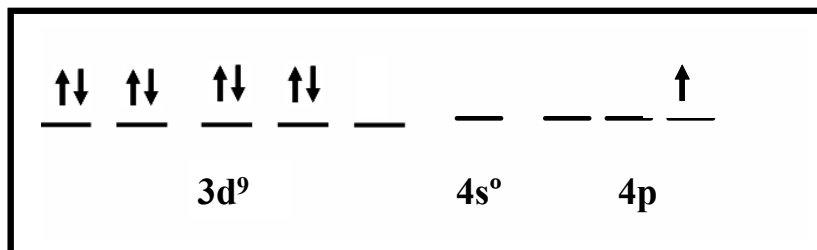
Por otra parte, es importante mencionar que la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ presenta una geometría plana cuadrada, en el que cuatro moléculas de amoníaco (NH_3) se enlazan al ion Cu^{2+} . Considerando la teoría del campo de los ligantes su hibridación es sp^2d , hecho que permite justificar su estabilidad; ya que según esta teoría de los electrones de valencia del ión central metálico, se combina o hibrida para poder formar enlaces con los ligandos amino. Una manera muy simple de explicar esto es considerar la configuración electrónica del cobre metálico; es decir, la del átomo neutro, Cu^0 : $[\text{Ar}]^{18} 4s^1 3d^{10} 4p^0$, considerando los electrones de valencia únicamente se tiene [55]:



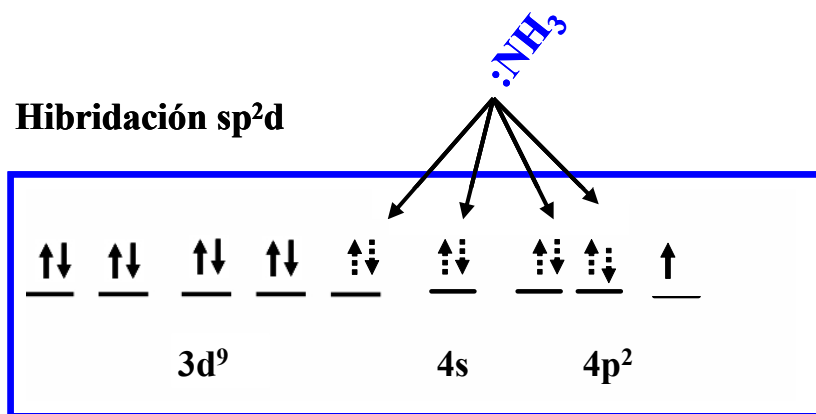
Por otro lado, la configuración electrónica del ion Cu^{2+} en el estado fundamental: $[\text{Ar}]^{18} 4s^0 3d^9 4p^0$, de igual manera que el caso anterior una representación de los últimos orbitales sería:



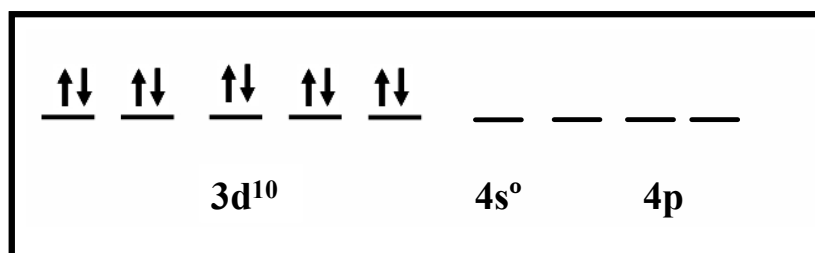
Para que el complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ tenga dicha geometría, se toma en cuenta la configuración electrónica del ion Cu^{2+} en estado excitado con un orbital 3d libre, que junto con el 4s y dos de los orbitales 4p, origina cuatro orbitales sp^2d [55].



tal que los orbitales **sp²d** tienen energías similares y forman un híbrido, que permite al ión central de Cu^{2+} formar complejos. En el caso del complejo tetramin se presenta una hibridación **sp²d** que le permite al ion $\text{Cu}(\text{II})$ la “entrada de cuatro aminos”:



Finalmente ya que en este trabajo se realizará el electrodepósito de cobre a partir de $\text{Cu}(\text{II})$, es importante considerar al ion $\text{Cu}(\text{I})$ que puede presentarse como un complejo, así que para Cu^+ su configuración electrónica es: $[\text{Ar}]^{18} 4\text{s}^0 3\text{d}^{10} 4\text{p}^0$ y se representa como:



en este caso la capa d está completa y únicamente queda la posibilidad de una hibridación sp (un orbital s y uno p) para formar complejos estables con ligando como el aminor, por lo tanto la estructura que forma es lineal (figura 3.16):

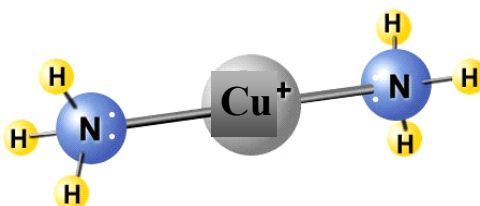
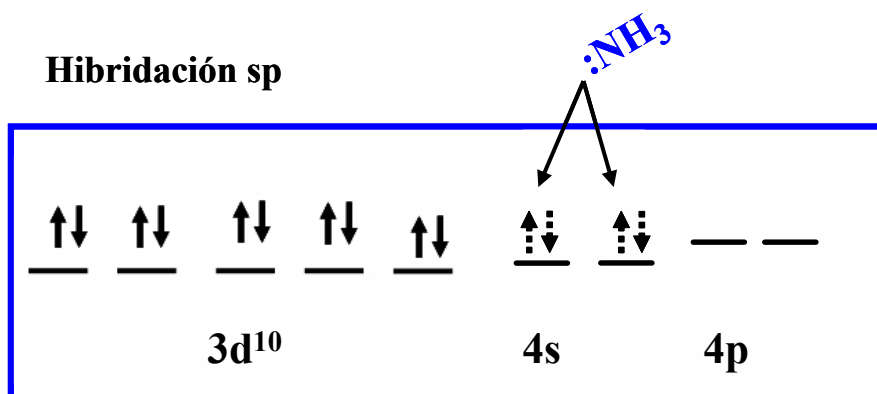


Figura 3.16. Estructura molecular del ion di-amin de cobre, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

De manera general, se puede decir que Cu(II) que proviene de la sal CuCl_2 en medio amoniacal 1 M NH_4OH a $\text{pH}=10$, se encuentra formando el complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, el cual es estable debido al tipo de hibridación que presenta, además el Cu(I) forma el complejo estable $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, es muy importante considerar esta información dado que en el proceso de reducción

del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ pudiera formarse el complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, esto indicaría que la reducción del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a Cu^0 involucraría dos etapas:



Con el objetivo de describir el mecanismo del proceso de electrodeposición de cobre a partir del complejo antes mencionado, se lleva a cabo un estudio detallado utilizando diferentes técnicas electroquímicas, a continuación se describen los resultados.

3.2.2 Depósito de cobre en función de la concentración mediante voltamperometría

En la figura 3.17a se muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre la película nCB en el sistema $\times\text{M CuCl}_2/1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a 20 mV/s , donde \times representa diferentes concentraciones de $\text{Cu}(\text{II})$, indicadas en la figura; en el intervalo de potencial de -1.022 a $0.5\text{ V vs. Hg/HgO}/1\text{ M KOH}$ a 20 mV/s . Para todos los casos, el barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema. Se describe el proceso de reducción del cobre en dos etapas denotadas por los máximos de corriente y potenciales de pico catódico (**E_{pc1}** y **E_{pc2}**) y al invertir la dirección del barrido se describe el proceso de oxidación del cobre metálico expresado por los máximos de corriente y potenciales de pico anódico (**E_{pa1}**, **E_{pa2}**), en algunos casos aparece un potencial extra **E_{pa1}**?. Es importante destacar que en los sistemas de $5 \times 10^{-2}\text{ M CuCl}_2$ y $2.5 \times 10^{-2}\text{ M CuCl}_2$ se presenta el sobrecruce de potencial característico de un proceso de electrocristalización (**E_{cruz}**), mientras que a menor concentración ($5 \times 10^{-3}\text{ M CuCl}_2$) no se observa; esto posiblemente se deba a la baja concentración del sistema y la competencia entre la corriente faradaica y la capacitiva (en la próxima sección se describe detalladamente cada proceso).

Es importante considerar que el sustrato nCB es una película porosa y con el propósito de comparar el efecto del sustrato, la figura 3.17b muestra las respuestas correspondientes a la baja concentración de Cu(II) obtenidas sobre la película nCB y carbono vítreo (GC) como superficie control de morfología lisa. De manera general se observa mayor corriente en el electrodo de GC, las respuestas son similares y se describen los diferentes procesos de reducción y oxidación del cobre recién depositado en diferentes zonas de potencial (indicados en la figura). Los potenciales **E_{pc1}** y **E_{pc2}** asociados a las diferentes etapas de reducción del Cu(II) son más negativos para el carbono vítreo, esto quiere decir que el depósito de cobre se favorece energéticamente en el electrodo de película nCB porque se describe a menor energía (potenciales de pico más positivos). Así mismo, no se observa el sobrecruce característico del proceso de electrocristalización en el electrodo GC.

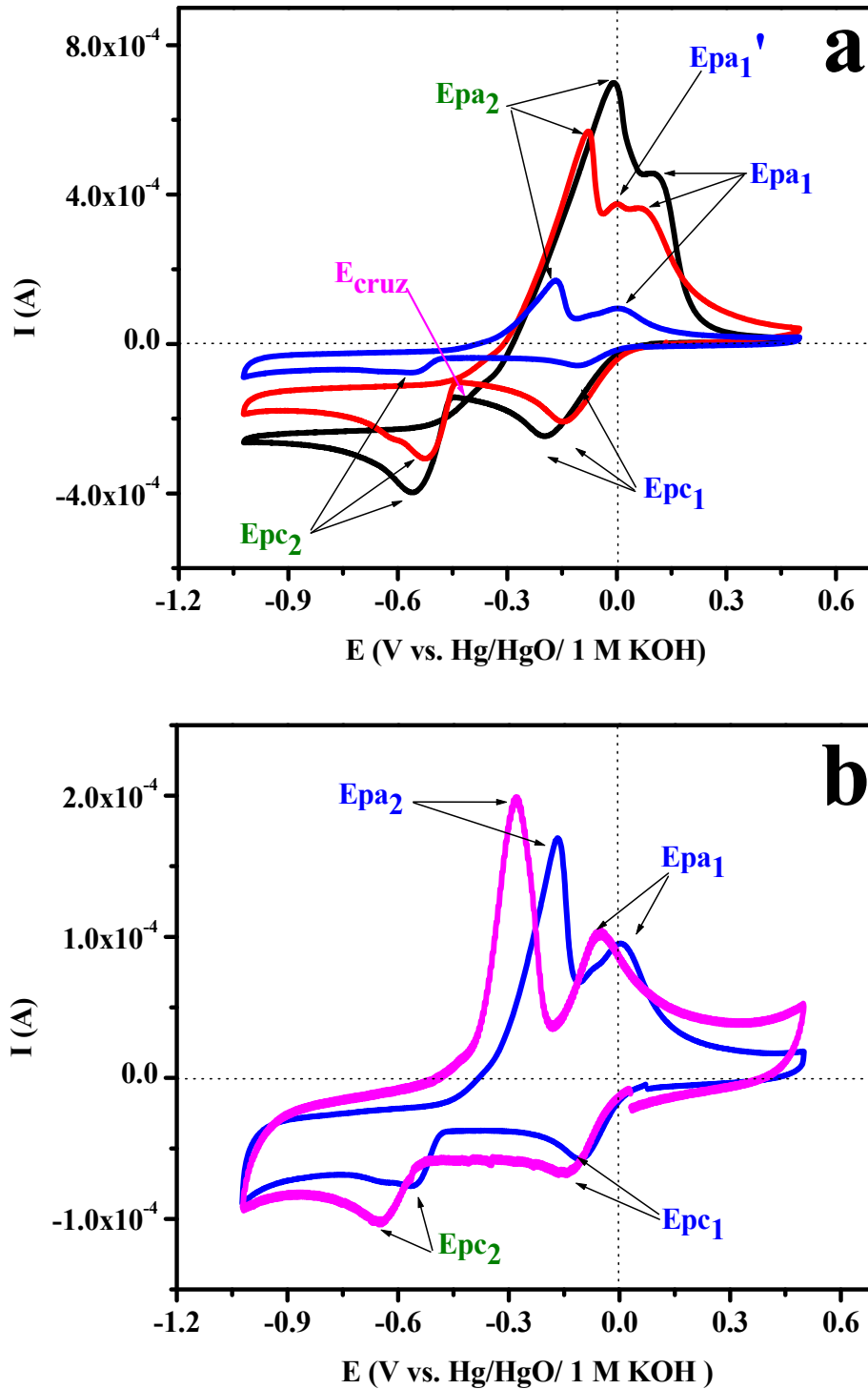


Figura 3.17. a) Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre el electrodo de película nCB en el sistema amoniacal de diferente concentración de Cu(II) : 5×10^{-2} M (línea negra), 2.5×10^{-2} M (línea roja) y 5×10^{-3} M (línea azul) y b) comparación del electrodo de película nCB vs. GC (línea rosa) en el sistema 5×10^{-3} M CuCl_2 a 20 mV/s.

Considerando que el proceso de reducción de Cu(II) se lleva a cabo en dos etapas en intervalos de potencial definidos y con la finalidad de describir de manera detallada cada una de ellas, se realiza un estudio mediante voltamperometría cíclica de potenciales de inversión (E_{λ}).

3.2.2.1 Estudio del primer proceso de reducción de Cu(II) en el intervalo de potencial de $-0.572 \text{ V} \leq E_{\lambda} \leq -0.322 \text{ V}$

La figura 3.18 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas al aplicar diferentes límites de potencial E_{λ} en intervalos de 50 mV sobre el electrodo de película nCB en los sistemas $\times \text{M CuCl}_2$, 1 M NH_4OH , 1M KCl a pH =10, donde \times representa diferentes concentraciones de Cu(II), indicadas en la figura. En todos los casos, al abrir la ventana de potencial a E_{λ} más negativos se describe el proceso de reducción E_{pc1} y la corriente asociada aumenta en función de la concentración de Cu(II); al invertir la dirección del barrido se describe el proceso de oxidación E_{pa1} y la magnitud de su respuesta de corriente también está en función de la concentración de Cu(II). Es importante mencionar que a medida que la concentración disminuye, la respuesta voltamperométrica presenta una contribución capacitiva en los extremos del potencial, esta probablemente se deba a la superficie porosa. En este caso en particular, no se corrigió la caída óhmica debido a que se pretende analizar las respuestas bajo estas condiciones.

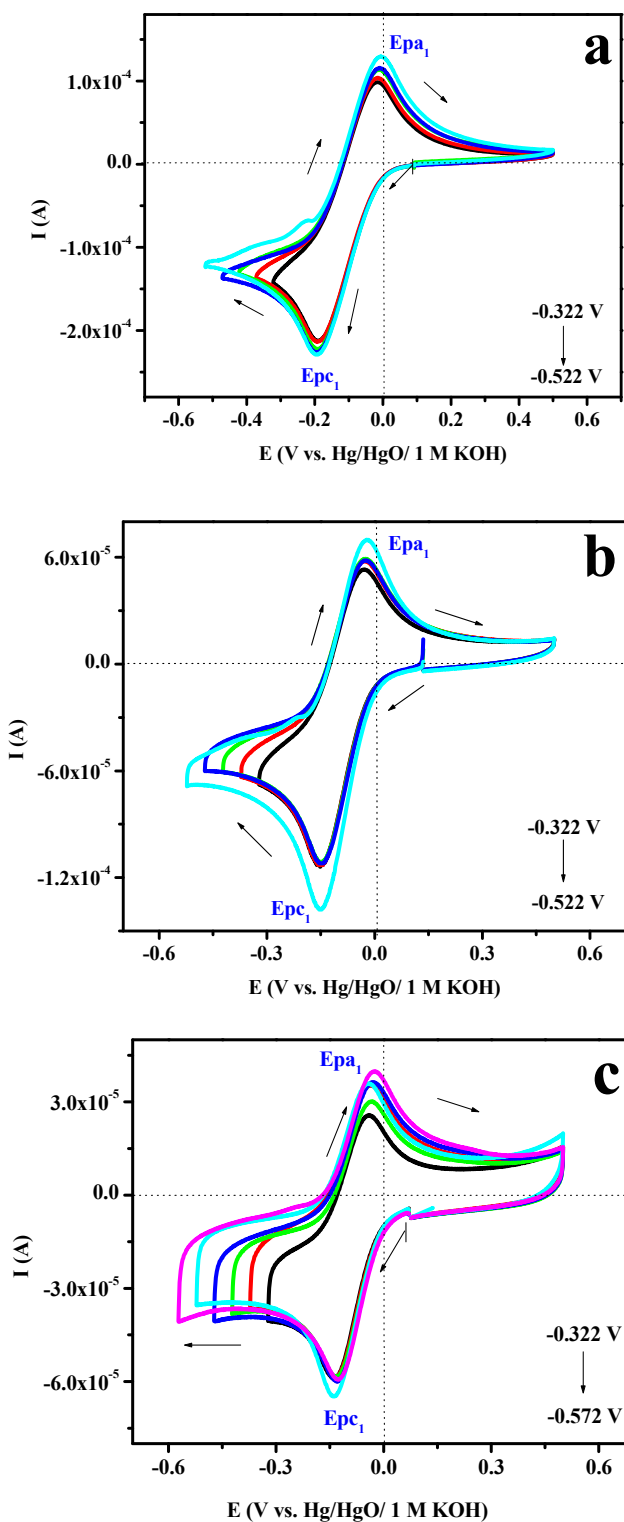


Figura 3.18. Respuestas voltamperométricas obtenidas a 20 mV/s en el intervalo $-0.572 \text{ V} \leq E_{\lambda} \leq -0.322 \text{ V}$ sobre la película nCB en los sistemas: a) $5 \times 10^{-2} \text{ M}$, b) $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ y c) $5 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)/1 M NH}_4\text{OH, 1 M KCl}$ a pH = 10.

En la figura 3.19 se muestra un análisis de E_{pc1} , ΔE_{pc} y $E_{1/2}$ en función de E_{λ} para obtener información que describe el proceso de reducción estudiado. El parámetro E_{pc1} vs. E_{λ} (figura 3.19a) se observa que para cada concentración se tiene un valor característico constante en todo el intervalo de E_{λ} , así mismo para concentraciones altas E_{pc1} se mueve a potenciales más negativos mientras que para la baja concentración su valor es más positivo. Mientras que E_{pa1} presenta un comportamiento contrario, es decir a menor concentración el valor es más negativo y para altas concentraciones es más positivo. Generalmente mediante la ΔE_p se determina si un proceso es de transferencia electrónica rápida de acuerdo a la siguiente igualdad para el paso de un electrón:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.059}{n} (V) \quad (3.74)$$

En la figura 3.19b se observa que la ΔE_p correspondiente a las altas concentraciones de Cu(II) difiere de la igualdad de la ecuación (3.74), lo que indica que el proceso de reducción/oxidación en E_{pc1}/E_{pa1} no es de transferencia de carga rápida. Para el sistema 5×10^{-3} M Cu(II) parecería que es rápida porque se aproxima al valor de 0.059 V con una $\Delta E_p \approx 0.038$ V.

El hecho que ΔE_p para concentraciones altas refleje una cinética o contribuciones diferentes, implicaría que posiblemente involucren especies electroactivas distintas con respecto al sistema de baja concentración. Para verificar esta hipótesis, se evalúa el potencial de media onda ($E_{1/2}$) que se define como:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc1} + E_{pa1}}{2} \quad (3.75)$$

La ecuación anterior anula la caída óhmica y permite determinar si la especie electroactiva es la misma en el sistema. En la figura 3.19c se observa para las tres concentraciones de Cu(II) que el potencial $E_{1/2}$ es similar (la diferencia entre ellos es de 15 mV), no cambia considerablemente, esto confirma que la especie electroactiva es la misma para los tres sistemas electrolíticos. Por otra parte, la figura 3.19d corresponde a la relación de Q_a/Q_c vs. E_λ , se observa que la relación de cargas está alrededor de 0.3 a 0.45, estos valores se han reportado cuando se tienen especies solubles involucradas en la transferencia de carga [29].

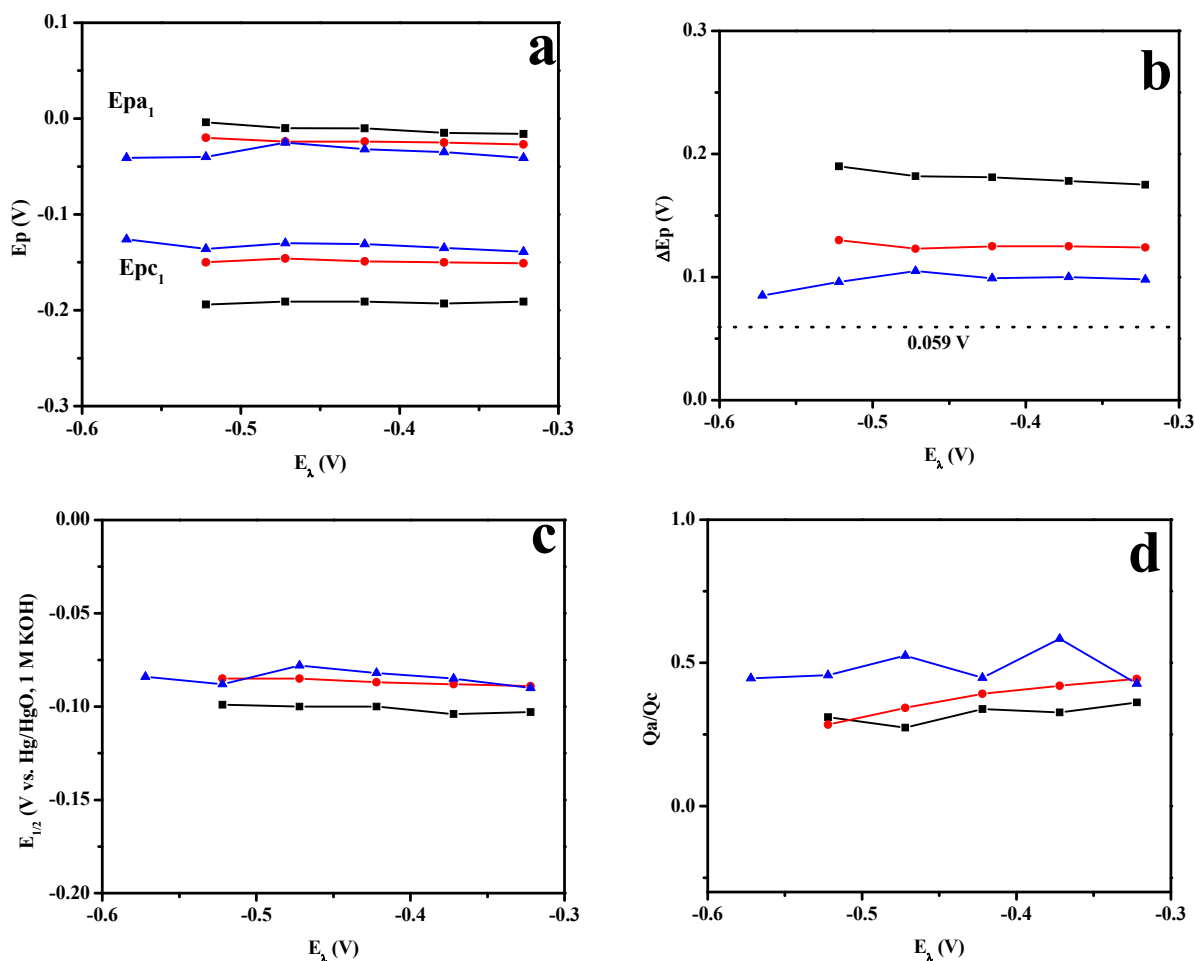
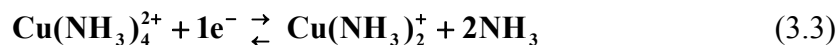


Figura 3.19. Potencial de pico catódico (E_{pc1}), de cruce (E_{cruz}), de media onda ($E_{1/2}$) y la relación de cargas Q_a/Q_c obtenidas de las respuestas voltamperométricas del primer proceso del depósito de cobre en función del potencial de inversión (E_λ) para los sistemas $5 \times 10^{-2} \text{ M CuCl}_2$ (—■—), $2.5 \times 10^{-2} \text{ M CuCl}_2$ (—●—) y $5 \times 10^{-3} \text{ M CuCl}_2$ (—▲—) / $1 \text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$ obtenidos a 20 mV/s .

Los resultados anteriores reflejan que el proceso de reducción/oxidación involucra especies solubles en todos los sistemas y la cinética de transferencia de carga depende de la concentración. Del estudio espectrofotométrico UV-Visible, se identificó la especie electroactiva $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ reportada en la literatura [54], la reacción que se describe para el primer proceso del electrodepósito de cobre es descrita anteriormente con la ecuación (3.3) [29, 52, 56, 57]:



y la ecuación de Nernst para este sistema se describe como:

$$E'_1 = E^0_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^2} \quad (3.76)$$

donde E'_1 representa el potencial condicional del par $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ en medio amoniacal para esta reacción y $E^0_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}$ es el potencial estándar del par Cu(II)/Cu(I). Sin considerar su esfera de coordinación, en este caso el cobre se encuentra formando complejos solubles con el amoníaco y bajo las condiciones de diferente concentración y pH es necesario evaluar el potencial condicional de estas especies debido a que no se encuentra reportado en la literatura porque es específico para cada estudio. En el anexo B se detalla la metodología para evaluar los potenciales condicionales de este trabajo reportado en [58], los valores termodinámicos de las constantes de equilibrio de los complejos de cobre se reportan en [54]. El valor de potencial condicional es:

$$E^0_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} = -0.172 \text{ V vs Hg/HgO/ 1 M KOH}$$

El potencial condicional es similar para las tres concentraciones de Cu(II). En la literatura se reporta que este potencial es similar al $E_{1/2}$ [29], en este caso considerando los valores de la figura 3.19c, se observa que no son similares, lo cual puede estar asociado al efecto considerable de la caída óhmica. Sin embargo, la forma en que se calcula el potencial de media onda (como una semisuma de potenciales de pico), dicho efecto se anula. Entonces la variación del potencial de media onda para los tres sistemas pudiera deberse al efecto difusional sobre la superficie porosa.

3.2.2.2 Estudio del segundo proceso de reducción en el intervalo de potencial de $-1.022 \text{ V} \leq E_{\lambda} \leq -0.572 \text{ V}$

En la figura 3.20 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre la película nCB para los tres sistemas de concentración de Cu(II), al aplicar diferentes límites de potencial (indicados en la figura) a 20 mV/s. En todos los casos, se describe un segundo proceso de reducción E_{pc2} , el cual se asocia a la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a Cu^0 (cuya forma manifiesta el control difusional) y al invertir la dirección del barrido de potencial se describe un sobrecruce (E_{cruz}) característico de un proceso de electrocristalización sobre un sustrato de naturaleza diferente al metal que se forma. Este potencial de cruce no se observa en el sistema de baja concentración $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Cu(II) debido a que la concentración del complejo de Cu(II) es muy baja y a la competencia entre la corriente faradaica y la capacitiva, por lo que no es posible detectar E_{cruz} . Continuando con el barrido se observan diferentes máximos de corriente asociados a potenciales de pico anódico (E_{pa2} y E_{pa2}') correspondientes al proceso de oxidación del cobre recién depositado, el cual se oxida formando diferentes especies de Cu(I) como se ha reportado en [54, 53, 59, 60]. Es importante mencionar que se describen diferentes picos de oxidación dependiendo de la concentración del sistema de cobre.

Es importante mencionar que todas las respuestas obtenidas son reproducibles puesto que los procesos de Cu(II) a Cu(I) y de Cu(I) a Cu^0 son los mismos conforme E_{λ} ; sin embargo, para el segundo proceso se observa que el E_{pc2} se desplaza a potenciales más positivos, esto se debe

a que se utilizó la misma película nCB para cada concentración. A medida que la ventana de potencial es más grande, parecería que el cobre que se depositó no se disuelve al invertir el potencial de barrido, por lo que hay cobre dentro de los poros de la película, que provoca que energéticamente le cueste menos energía, por esta razón el desplazamiento de potencial.

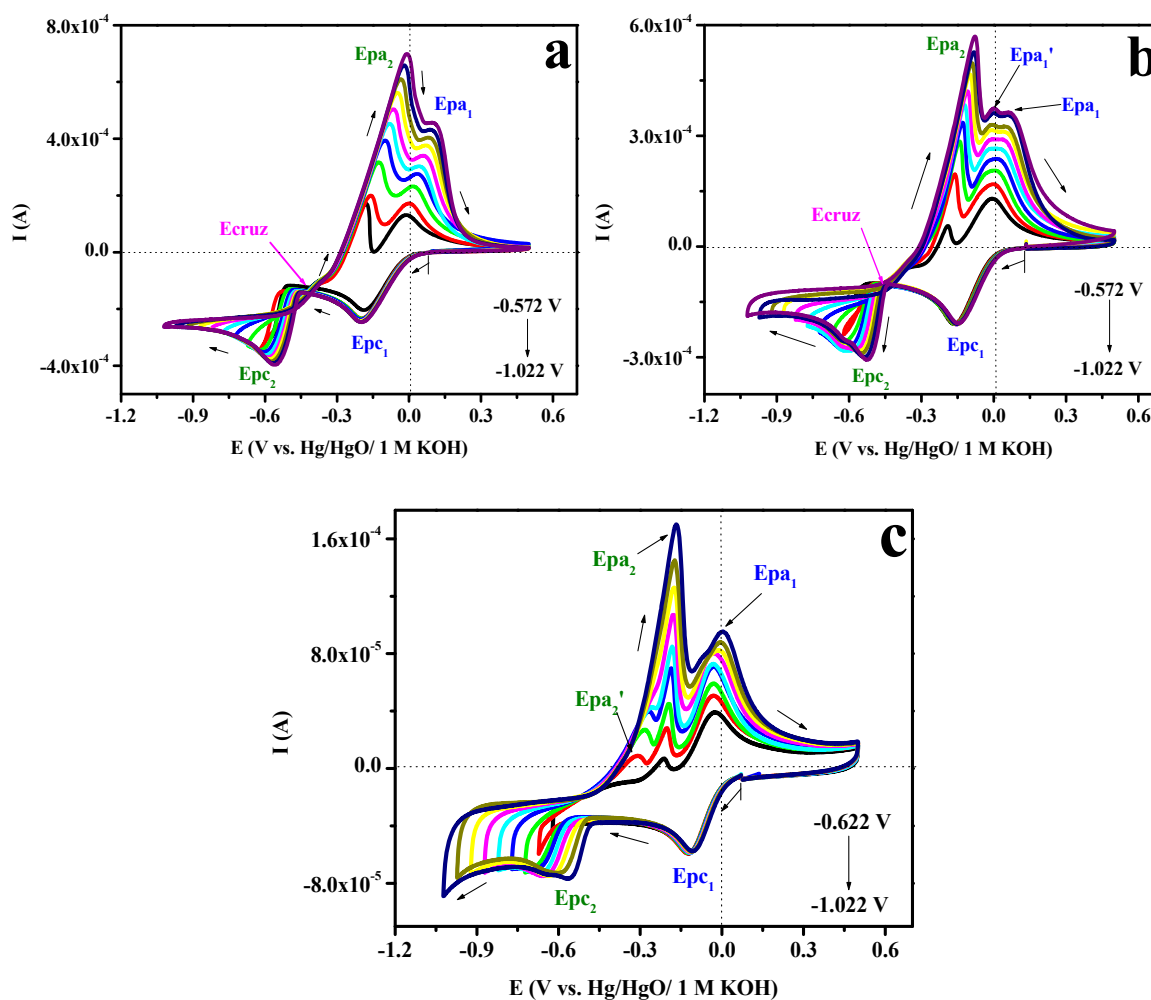


Figura 3.20. Respuestas voltamperométricas obtenidas a 20 mV/s, en el intervalo $-1.022 \text{ V} \leq E_{\lambda} \leq -0.572 \text{ V}$ sobre la película nCB en los sistemas: a) $5 \times 10^{-2} \text{ M}$, b) $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ y c) $5 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II) / 1 M NH}_4\text{OH, 1 M KCl a pH = 10}$.

Considerando las respuestas anteriores, se definen los parámetros: E_{cruz} el cual se asocia a la energía necesaria para formar los primeros núcleos sobre un sustrato de naturaleza diferente, también se ha reportado que se puede asociar al potencial condicional del sistema [29, 61, 62]. En la figura 3.21a se presenta la relación de E_{cruz} vs. E_{λ} obtenida para los dos sistemas 5×10^{-2}

M y 2.5×10^{-2} M Cu(II), se observa que el E_{cruz} para ambos sistemas no varía considerablemente en función del potencial de inversión y además este valor es muy similar al potencial condicional (E_2') del par $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}(0)$, el cual teóricamente equivale a -0.417 vs. Hg/HgO/1 M KOH obtenido de la ecuación (3.79) y es similar al reportado en [29].

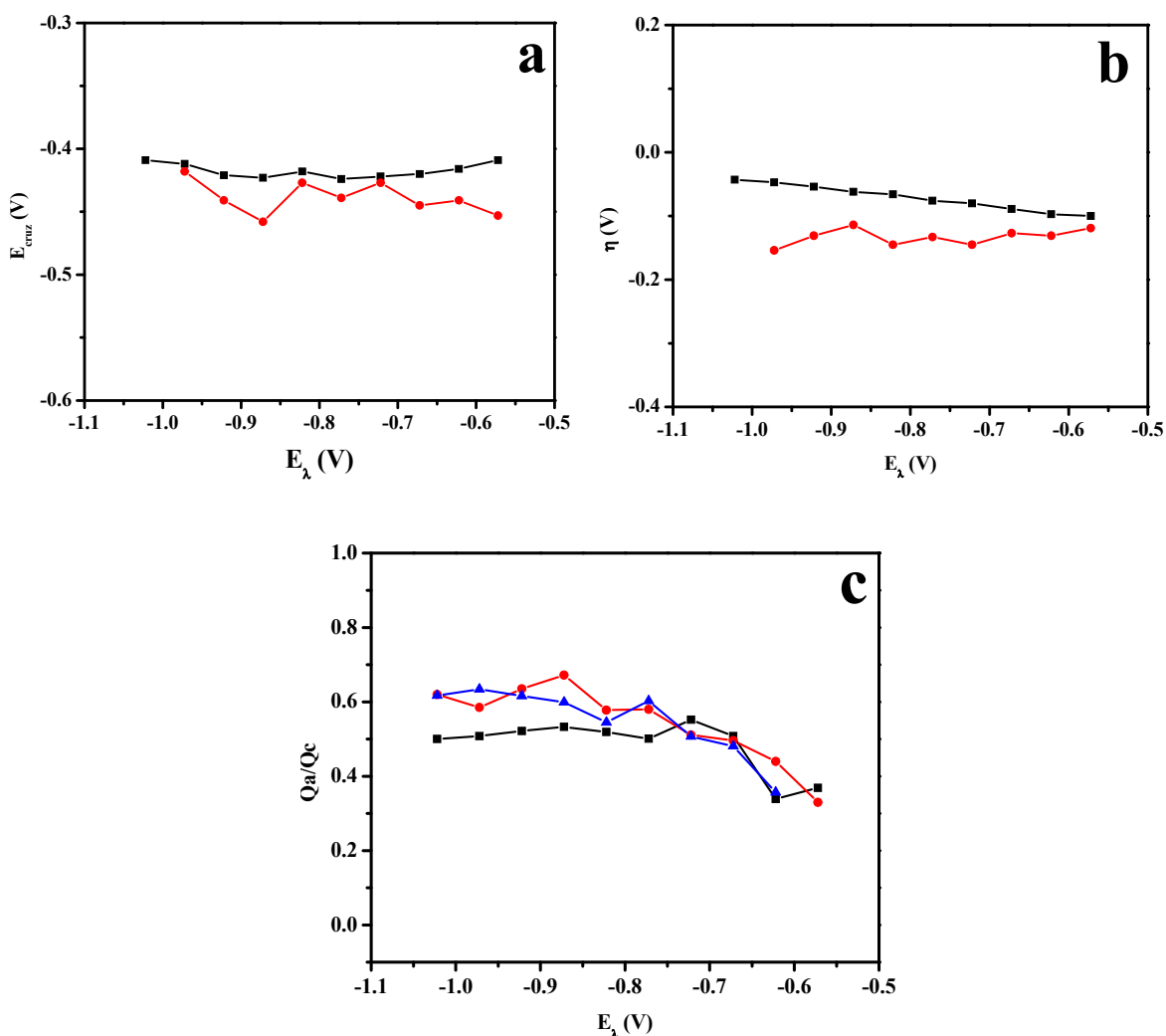


Figura 3.21. Potencial de cruce (E_{cruz}), sobrepotencial de electrocristalización (η) y relación de Q_a/Q_c obtenidas de las respuestas voltamperométricas del segundo proceso del depósito de cobre en función del potencial de inversión (E_λ) para los sistemas 5×10^{-2} M CuCl₂ (—■—), 2.5×10^{-2} M CuCl₂ (—●—) y 5×10^{-3} M CuCl₂ (—▲—)/ 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH = 10 obtenidos a 20 mV/s.

Por otro lado, es importante mencionar que a pesar de las limitaciones experimentales de la técnica de voltamperometría para diferenciar en la corriente residual las contribuciones capacitivas y faradaicas, se podría hacer una estimación cualitativa del sobrepotencial de

electrocristalización (η_c). Para esto es necesario conocer el potencial E_λ donde se inicia la formación de los primeros núcleos de cobre sobre la película nCB. En este caso se identifica con el E_λ^* correspondiente, en el cual aparece una corriente de oxidación diferenciable de la corriente residual y que se asocia a la disolución del cobre depositado en el barrido directo. Entonces el sobrepotencial de electrocristalización puede ser estimado como:

$$\eta_c = E_\lambda^* - E_{\text{cruz}} \quad (3.77)$$

En la figura 3.21b se muestra el comportamiento del η_c en función de E_λ para las altas concentraciones de Cu(II) en solución. El sobrepotencial de electrocristalización es menor conforme la concentración de la especie electroactiva es mayor. En la literatura poco se ha discutido en relación al η_c ; sin embargo, si el mecanismo de electrocristalización fuera independiente de la concentración [58], se esperaría que η_c fuera constante para todas las concentraciones de Cu(II). En este caso, no es así por lo que η_c depende de la concentración de cobre sobre las películas nCB, lo que indica que el mecanismo de electrocristalización sería diferente para cada concentración.

Por otra parte, en la figura 3.21c se muestra la relación de las cargas Q_a/Q_c vs. E_λ , las cuales fueron obtenidas individualmente, considerando el área bajo la curva de las respuestas catódicas, anódicas y la velocidad de barrido (20 mV/s). Se observa para todas las concentraciones una eficiencia baja (35 a 65%). Generalmente, cuando en el depósito de un metal están presentes varias etapas, es decir, la transferencia de carga es sucesiva, regularmente hay pocas eficiencias debido a la siguiente reacción de desproporción:



Finalmente, considerando el segundo proceso, la reacción del depósito de cobre se describe como la siguiente ecuación descrita anteriormente:



y la ecuación de Nernst que asocia el potencial condicional del sistema se definen como:

$$E'_2 = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}^0}^{0'} + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (3.79)$$

Donde E'_2 representa el potencial condicional del par $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}^0$, cuyo valor corresponde a (ver anexo B):

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}^0}^{0'} = -0.417 \text{ vs Hg/HgO/ 1 M KOH}$$

Del estudio voltamperométrico para el depósito de cobre sobre películas nCB a diferentes concentraciones, los parámetros E_{pc} , $E_{1/2}$, ΔE_p , E_{cruz} y η_c en función de E_λ , permitieron confirmar que el electrodeposición de cobre en medio amoniacal se lleva a cabo en dos etapas, la especie electroactiva involucrada es la misma para todos los casos, la transferencia de carga de la primera etapa es lenta o involucra otras contribuciones. El E_{cruz} se asoció al potencial condicional del sistema el cual es muy similar al teórico y varía ligeramente en función de la concentración, el análisis de η_c establece que el mecanismo de electrocristalización depende de la concentración de Cu(II), más adelante se corroborará esta hipótesis. La relación de cargas Q_a/Q_c muestran eficiencias bajas (40-65%), debido a la etapa de desproporción en la que están involucradas la especies Cu(I) [29]. También se estableció el intervalo de potencial del depósito de cobre, el cual está en función de la concentración.

Concentración Cu(II)/M	Intervalo de potencial (V)
5×10^{-2}	-0.572 a -1.022
2.5×10^{-2}	-0.572 a -1.022
5×10^{-3}	-0.622 a -1.022

Un aspecto interesante del estudio fue describir el proceso del depósito de cobre sobre electrodos porosos mediante voltamperometría y el análisis de los parámetros correspondientes permitieron establecer que el proceso de reducción del Cu(II) se ve energéticamente favorecido en este sustrato cuando se compara con un electrodo plano como es el carbono vítreo, así mismo las etapas involucradas son muy similares a lo reportado en la literatura, con otro tipo de sustratos en medio amoniacal [16, 29], esto indica que la porosidad del sustrato no afecta el mecanismo del depósito de cobre. Por lo tanto, los fundamentos de la voltamperometría son aplicables a este tipo de sustratos porosos.

En general, el estudio del depósito de cobre mediante voltamperometría se ha reportado en electrodos planos como: carbono vítreo, platino, oro, etc. [29], las condiciones de frontera y principios de aplicación de voltamperometría permiten describir las etapas y mecanismos que están involucrados mediante el análisis de los parámetros voltamperométricos, es decir, se asume que la difusión de la especie electroactiva hacia la interfase del electrodo es lineal y perpendicular al plano, debido al comportamiento similar a un electrodo plano.

3.2.2.3 Descripción de la morfología del depósito de cobre mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Uno de los objetivos de este trabajo es lograr el depósito de partículas dispersas sobre la matriz de carbono que serán utilizados como material catalítico. Se sabe que considerando las variables de potencial, composición química de los baños y tiempo, se puede controlar la formación de partículas y la morfología del depósito, así mismo en la literatura se reporta que esto se puede lograr mediante el uso de aditivos. Es importante mencionar que en este estudio se emplea una matriz porosa de carbono como sustrato (ver imagen figura 2.10, sección 2.2.2) y regularmente se realizan los depósitos en superficies conductoras lisas; por esta razón es necesario establecer las condiciones óptimas considerando este tipo de material.

El estudio voltamperométrico permitió definir los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de cobre en baños amoniacales de diferente concentración, así mismo considerando las cargas asociadas al proceso de oxidación que representa la cantidad de cobre depositado (evaluadas en la sección anterior). En la figura 3.22 se muestra la cantidad de masa depositada de cobre en función de E_λ desde -0.322 hasta -1.022 V para las tres concentraciones de Cu(II)/ 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10. Para todos los casos, se observa claramente una meseta (línea horizontal) alrededor del intervalo de potencial de -0.322 a -0.622 V, posteriormente se llega a un potencial tal que la masa de cobre aumenta drásticamente (línea inclinada); y esto está asociado al franco depósito de cobre. La zona en donde inicia el depósito está representada por la intersección entre estas líneas (círculo rojo), la cual depende de la concentración.

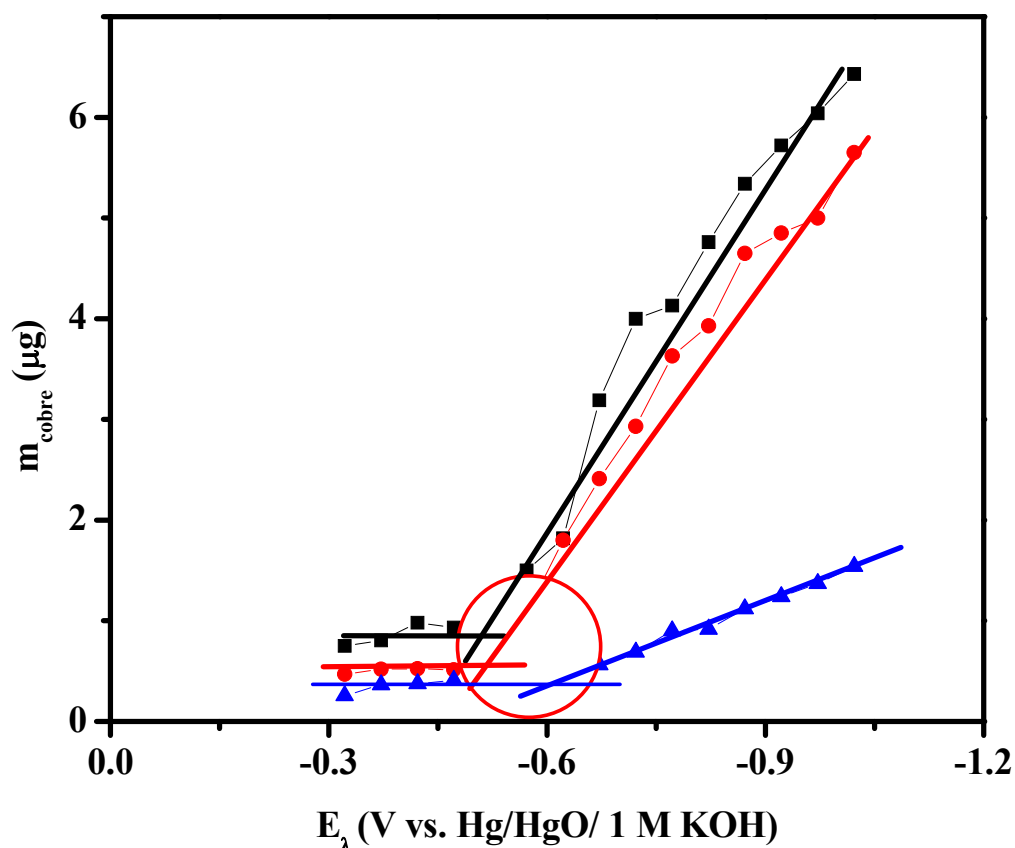


Figura 3.22. Cantidad de masa de cobre en función de E_λ obtenidos para los sistemas: 5×10^{-2} M (—■—), 2.5×10^{-2} M (—●—) y 5×10^{-3} M Cu(II) (—▲—)/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10.

La figura 3.22 permite seleccionar las variables de potencial y concentración para lograr la formación de partículas de cobre dispersas sin utilizar aditivos y mediante un estudio de SEM se evalúa el efecto de las variables en los depósitos. Considerando las respuestas voltamperométricas de la figura 3.17b asociadas al efecto del sustrato. En la figura 3.23 se muestra la comparación del depósito de cobre obtenido sobre el electrodo GC (electrodo liso, con área 0.180 cm^2) y la película nCB (porosa) en el sistema $5 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}$ al aplicar un pulso de potencial constante de -0.622 V (el de menor energía para el sistema) durante 30s (la nomenclatura empleada es $\text{Cu}^{30}/\text{nCB}$ y Cu^{30}/GC , donde el superíndice 30 representa el tiempo de depósito, nCB y GC la matriz soporte (ver figura 3.23 insert). Para el caso de la película nCB, el proceso de $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$ está limitado por la difusión y para el GC está controlado. De acuerdo a la figura 3.17b parecería que dicho potencial no corresponde al mismo potencial de electrocristalización, el GC se relaciona con la zona de control difusional y para la película nCB el potencial se asocia a la zona limitada por la difusión. En la figura se observa claramente que tanto el sustrato como el potencial juegan un papel muy importante en la morfología; el cobre depositado sobre GC forma aglomerados de diferentes tamaños (17 nm a 120.7 nm), mientras que en la película nCB no es posible apreciar el depósito; sin embargo, comparando la película nCB con y sin depósito (figura 3.23 insert) parecería que el cobre adopta la morfología de la matriz porosa y tiene tamaños similares a las partículas de carbono expuestas sobre la superficie de la película porosa.

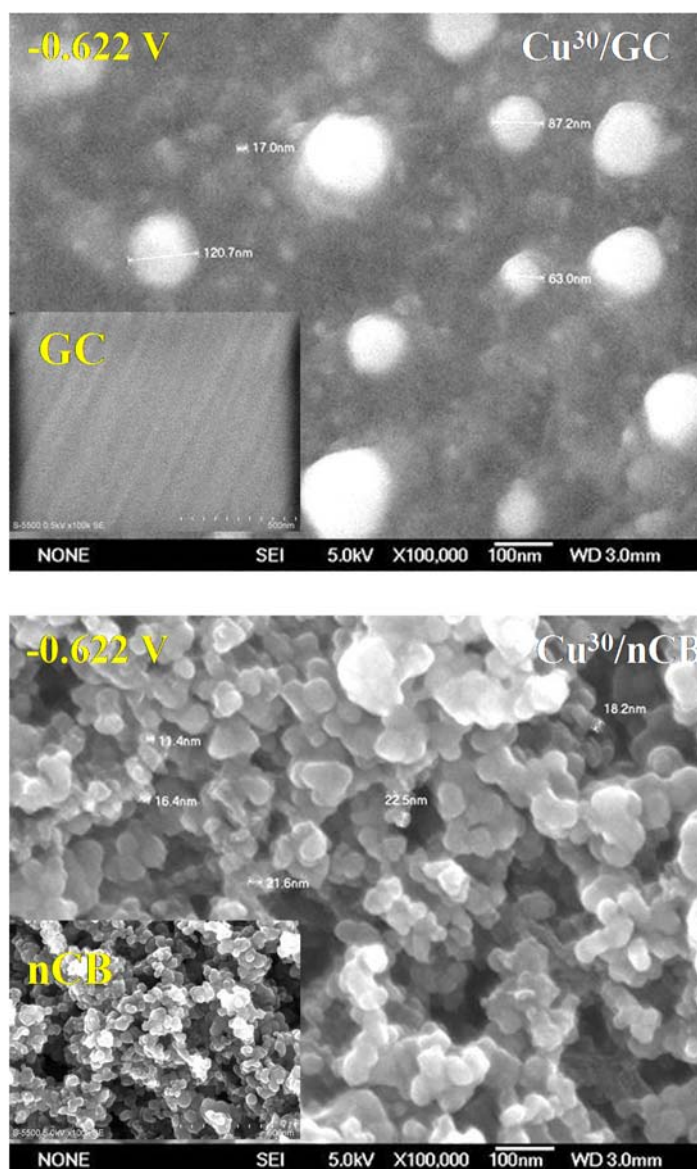


Figura 3.23. Imágenes de SEM de las partículas de cobre obtenidas en el sistema de $5 \times 10^{-3}\text{ M CuCl}_2/1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH}=10$, al aplicar un pulso de potencial constante de -0.622 V durante 30s sobre los electrodos de GC (área geométrica 0.180 cm^2) y película nCB.

Con el propósito de saber si verdaderamente hay cobre depositado sobre la matriz y si es capaz de posarse dentro de los poros. Se consideran condiciones mínimas de energía, es decir, el potencial mínimo donde inicia el depósito de cobre -0.622 V (ver figura 3.22, círculo rojo), el cual corresponde a la zona de control mixto y donde el proceso está controlado por difusión, de acuerdo con el estudio de voltamperometría. Bajo estas condiciones se deposita cobre utilizando las diferentes concentraciones de $\text{Cu(II)}/1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH}=10$ al aplicar el potencial antes mencionado durante 30s.

En la figura 3.24 se muestra la comparación de las imágenes de SEM del depósito de cobre obtenidas sobre la película nCB. Se seleccionaron diferentes zonas indicadas en la figura, las cuales corresponden a poros o huecos dentro de la película, mediante un análisis de EDS (espectroscopía de energía de rayos X dispersa) se determinó semi-cualitativamente la cantidad de cobre depositado. Para todas las concentraciones, se observó una cantidad muy pequeña de cobre (indicada en la figura), con esto se confirma que efectivamente hay cobre sobre la película nCB y que se deposita dentro de los poros a estas condiciones de mínima energía. Por lo tanto, se espera que a condiciones energéticas mayores, el depósito se favorezca también en los poros. Es importante recordar que en el capítulo 2, se mostró que en condiciones de alta concentración de cobre efectivamente se deposita cobre sobre los diferentes sitios de película porosa (sección 2.3.5)

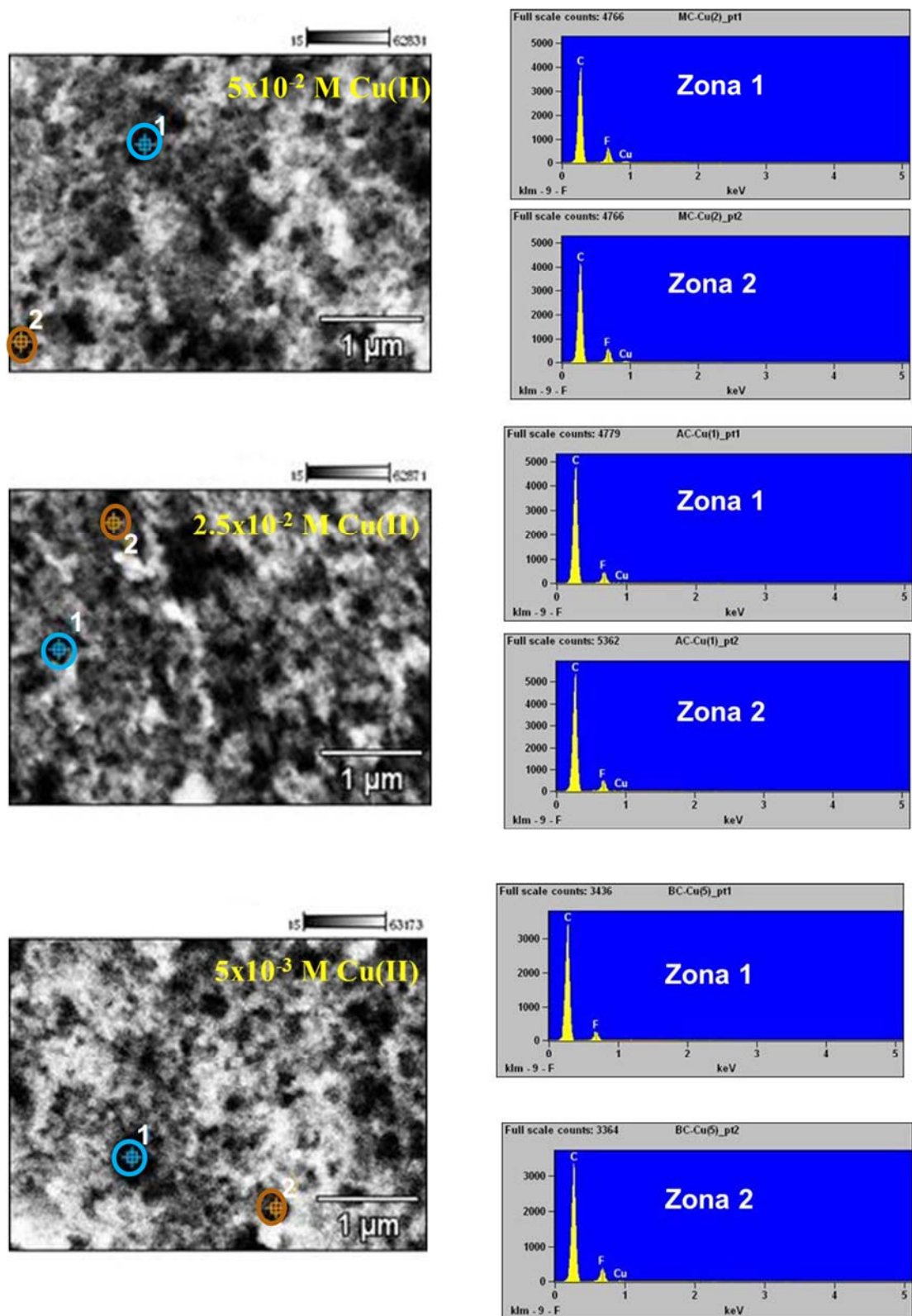


Figura 3.24. Imágenes de SEM de las partículas de cobre obtenidas sobre las películas nCB/GC (0.180 cm²), al aplicar un pulso de potencial constante de -0.622 V durante 30s en los diferentes sistemas de cobre (indicados en la figura) y análisis EDS.

Considerando que el objetivo es buscar las mejores condiciones para obtener partículas de cobre dispersas, se estudia el efecto de la concentración en el tamaño de las partículas de cobre, para esto se selecciona un valor de potencial energéticamente mayor con valor de -0.972 V aplicado durante 30s. En la figura 3.25 se muestran las imágenes de SEM (en aumentos de 20 y 40K) del depósito; las imágenes correspondientes a 20K muestran efectivamente una variación del tamaño de las partículas en función de la concentración. Por otra parte, en las imágenes a 40k se midieron al azar algunas partículas, para el sistema de 5×10^{-2} M Cu(II) los tamaños se encuentran en el intervalo de 0.10 a 0.38 μm , es decir es muy heterogéneo, para la concentración de 2.5×10^{-2} M Cu(II) se observan tamaños de 0.07 a 0.34 μm y finalmente para 5×10^{-3} M Cu(II), las partículas son de un tamaño entre 0.06 y 0.17 μm , en este caso la distribución de tamaño es más homogénea. Es importante destacar que con el análisis de EDS se determinó que en las condiciones de mínima energía, el cobre se deposita en los huecos de la película, por lo tanto aunque no se realizó dicho análisis en estas condiciones, físicamente se observa que el cobre se deposita en algunos sitios dentro de la película.

Este estudio ha permitido determinar dos aspectos muy importantes, uno de ellos es que se pueden obtener partículas de cobre dispersas con tamaños variados en orden de décimas de micrómetros, los cuales depende de la concentración del sistema de cobre y que bajo estas condiciones las partículas no se colapsan, es decir no se aglomeran a tiempos de depósitos cortos de 30s y a un potencial límite extremo (muy energético) en las tres concentraciones evaluadas. Además, es importante mencionar que la reacción de reducción del agua no está presente en el proceso de electrodeposición del cobre.



Figura 3.25. Imágenes de SEM (en aumentos de 20 y 40K) de los depósitos cobre obtenidas sobre la película nCB/GC (0.0701cm^2), al aplicar un pulso de potencial constante de -0.972 V durante 30s en los diferentes sistemas de cobre (indicados en la figura).

El análisis anterior, permitió determinar que es posible obtener partículas de cobre en cualquier concentración; sin embargo, otro parámetro importante es la combinación del potencial y tiempo de depósito. Con la finalidad de acotar el intervalo de potencial y estudiar su efecto en la obtención de partículas de cobre se consideró el sistema de alta concentración de Cu(II) debido a que en estas condiciones es posible asegurar el depósito en un amplio intervalo de potencial y además con las dos variables mencionadas inicialmente se pueden encontrar las condiciones en las cuales se puede variar el tamaño de cobre. La figura 3.26 muestra la comparación de las imágenes de SEM obtenidas a 10K de aumento, para la formación de cobre a partir del sistema 5×10^{-2} M Cu(II)/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10, al aplicar pulsos de potencial de -0.772 V y -0.972 V durante un pulso de tiempo de 180s. Este aumento representa una vista panorámica, al potencial de -0.772 V y se observa la formación de aglomerados de cobre (no se observa la morfología esférica como se mostró en la figura 3.25) que conforme aumenta el potencial a -0.972 V el cobre recubre la superficie de carbono en forma de rama de un helecho y por consecuencia se pierde la morfología esférica. En este caso, es muy importante elegir el potencial adecuado de depósito, puesto que de esta variable depende la formación de partículas dispersas.

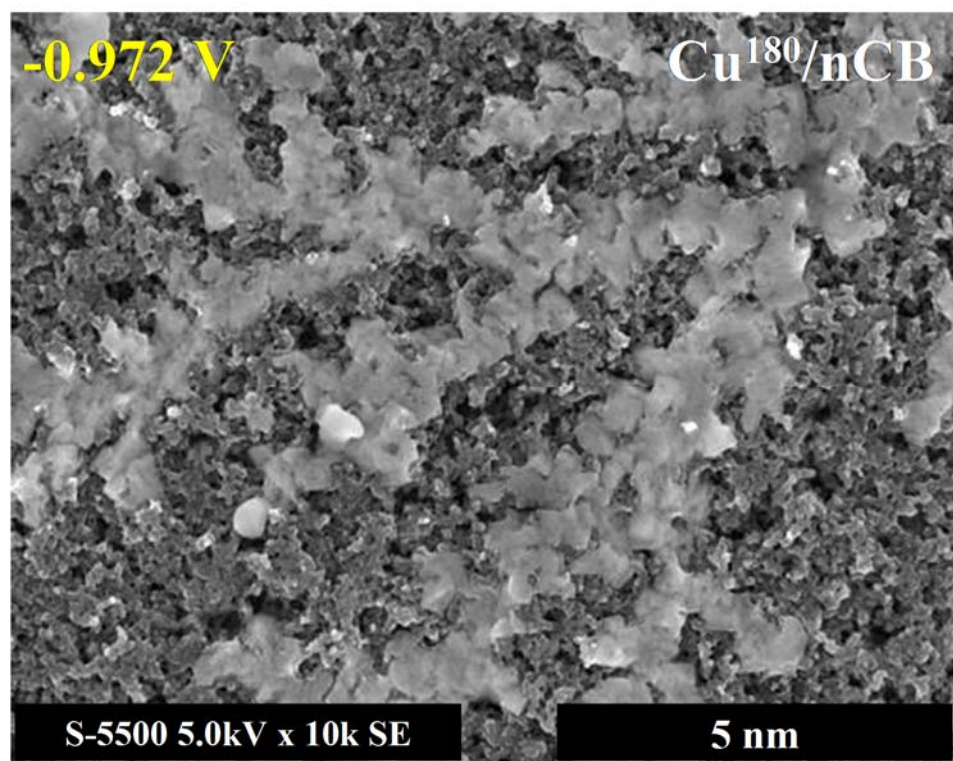
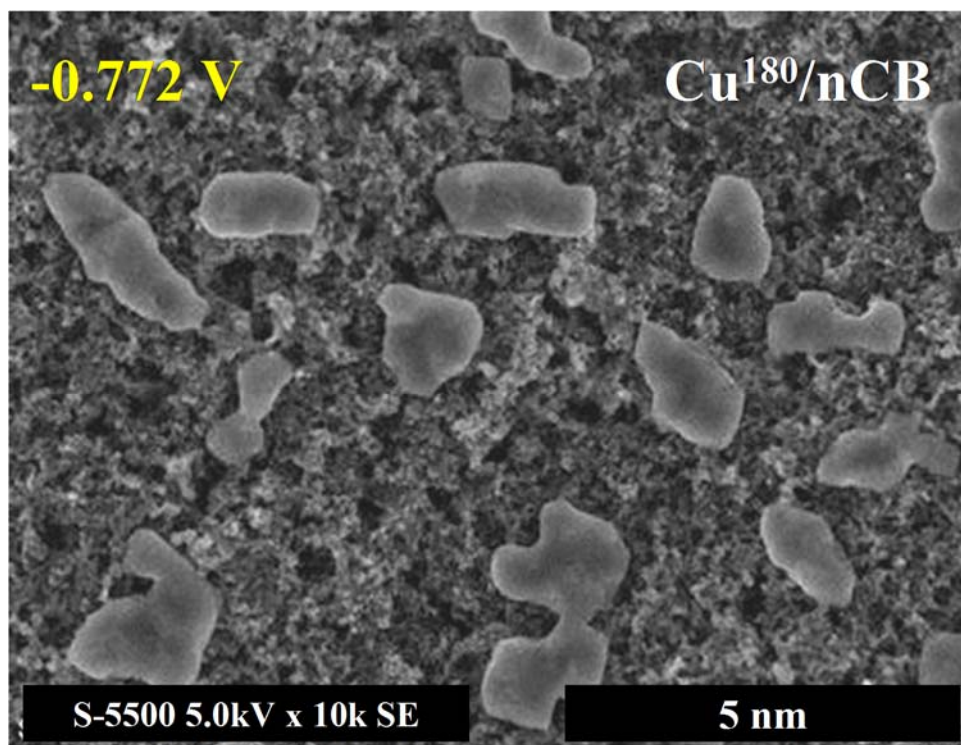


Figura 3.26. Imágenes de SEM del depósito de cobre obtenidas sobre el electrodo de película nCB en el sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, durante 180s, al aplicar diferentes potenciales indicados en la figura.

Considerando los resultados de la figura 3.26, se eligió el potencial de -0.772 V para estudiar el efecto del tiempo en la obtención de la partícula de cobre. En la figura 3.27 se muestran las imágenes de SEM del depósito de cobre obtenidas en el 5×10^{-2} M Cu(II)/ 1 M NH₄OH, 1 M KCl, al aplicar el potencial constante mencionado anteriormente, durante 30, 180 y 30s. En general, se observa el cambio del tamaño de las partículas, la morfología y dispersión de cobre, debido a que en función del tiempo ocurren diferentes eventos. A tiempos de 30s el cobre se deposita y cubre las partículas de carbono expuestas sobre toda la superficie de la película, en la cual se observan menos espacios entre los poros. A tiempo de 180s se inicia la formación de aglomerados debido a que se deposita mayor cantidad de cobre, los cuales se observan dispersos sobre la matriz de carbono; finalmente, a tiempos de 300s, se define mejor la presencia de aglomerados debido al aumento de la cantidad de cobre y al tiempo de depósito, en este caso los aglomerados se encuentran más cercanos unos con otros, pero aun así se observan dispersos sobre la película de carbono porosa. De acuerdo a este estudio es importante mencionar que el tiempo también juega un papel importante para optimizar las condiciones de depósito.

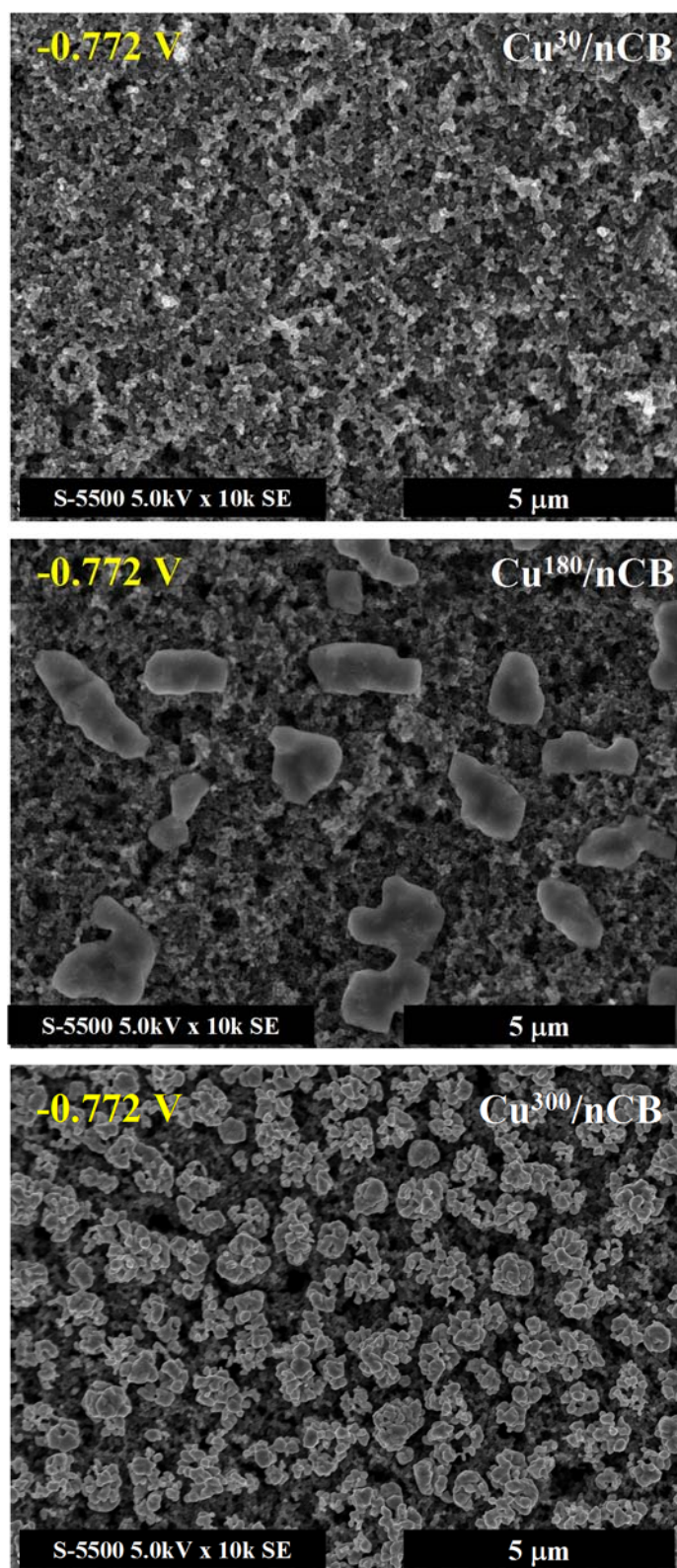


Figura 3.27. Imágenes de SEM de las partículas de cobre obtenidas sobre la nCB en el sistema $5 \times 10^{-2} \text{ M CuCl}_2 / 1 \text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, al aplicar un pulso de potencial constante de -0.772 V a diferentes tiempos de depósito (indicados en la figura).

El estudio de SEM mostró de manera práctica que controlando las variables de concentración, tiempo y potencial es posible obtener las partículas de cobre dispersas con diferente tamaño sobre la matriz de carbono en las tres concentraciones; las variables de potencial y el tiempo permiten modificar la morfología y dispersión de las partículas. Es importante mencionar que bajo las condiciones límite, es decir a alta concentración se puede aplicar cualquier intervalo de potencial a tiempos cortos para obtener las partículas dispersas. Se debe considerar que a tiempos mayores se obtienen aglomerados, de tal manera que pudiera representar una desventaja puesto que se pierde la forma esférica del cobre. Un aspecto interesante en este estudio es que no se emplearon aditivos para lograr el objetivo planteado.

Hasta este momento se ha logrado describir la influencia de diferentes variables en la formación de partículas de cobre; sin embargo, es necesario conocer la cinética de crecimiento de los núcleos de cobre para obtener criterios que ayuden a optimizar el proceso de depósito. Esto es posible a partir de un estudio de electrocristalización donde se obtiene información sobre los parámetros cinéticos (velocidad de nucleación, número de sitios activos) y permite determinar el tipo de nucleación y crecimiento del cobre.

3.2.3 Mecanismo del electrodepósito de cobre mediante diferentes técnicas electroquímicas

3.2.3.1 Estudio de cronoamperometría

La cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada en estudios de electrodepósito de metales para describir las respuestas transitorias de corriente asociada al proceso de electrocristalización.

En la figura 3.28 se muestra la comparación de los transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre el electrodo de película nCB en los sistemas: 5×10^{-2} M, 2.5×10^{-2} M, 5×10^{-3} M Cu(II)/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10 (indicados en la figura), al aplicar diferentes pulsos de potencial durante 30s (alta concentración) y 5s (media y baja concentración). Como ejemplo, en la figura 3.28a-b se muestran los transitorios de corriente experimentales obtenidos para las altas concentraciones, se describe a tiempos cortos un aumento súbito de corriente que decae asintóticamente asociado a la corriente de carga de la doble capa (I_{dl}), la cual se presenta en tiempos de microsegundos [63-65]; en este caso particular se presenta en tiempos entre 0.3s y 2s típicos para cada concentración (indicados en el círculo verde), así mismo el tiempo en que se presenta disminuye conforme el potencial aplicado es más negativo, esto debido a que el proceso de nucleación y crecimiento del cobre se hace más evidente, el cual se describe por un máximo de corriente (I_{max}). Cabe mencionar que el tiempo en que aparece la carga de la doble carga sigue siendo muy grande para considerarse como tal; este comportamiento indica que existe la contribución de alguna especie del medio electrolítico, por esta razón la I_{dl} se denomina I_{dl}' .

Para el caso de la baja concentración de cobre (figura 3.28c) se muestra una respuesta transitoria totalmente diferente a los casos anteriores, puesto que únicamente se describe el comportamiento asintótico de la respuesta de corriente y no se observa el máximo de corriente típico asociado al proceso de electrocristalización. En principio esto indicaría que no existe un proceso de depósito de cobre en esta concentración; sin embargo, las imágenes de SEM (figura 3.25) y de voltamperometría (figura 3.20) muestran lo contrario, puesto que en SEM se observan las partículas de cobre depositadas y en voltamperometría a pesar de que no se observa el sobrecruce característico de un proceso de electrocristalización debido a la baja concentración, se describe el E_{pc2} asociado al depósito, entonces ¿Qué es lo que está sucediendo en la baja concentración y por qué no se observa el I_{max} ?

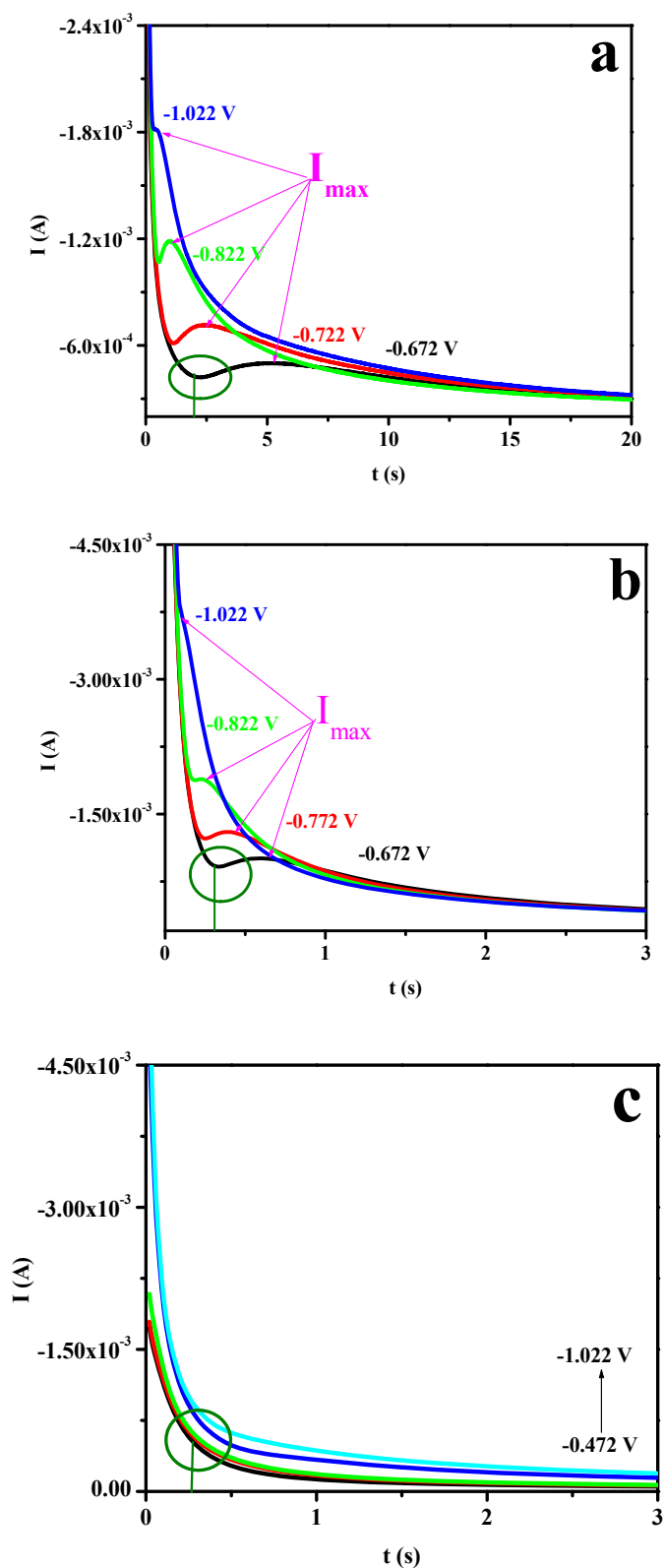


Figura 3.28. Comparación de los transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre la película nCB en los sistemas: a) 5×10^{-2} M, b) 2.5×10^{-2} M y c) 5×10^{-3} M Cu(II)/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10.

Para poder explicar las respuestas transitorias de la figura 3.28c, es importante considerar que en ausencia de un proceso de nucleación y crecimiento, la respuesta al aplicar un potencial constante en función del tiempo, se representa por un transitorio de corriente donde se alcanza el estado estacionario para un transporte de masa controlada por difusión y la capa de difusión crece con el tiempo hasta alcanzar un valor constante, la cual es descrita por la ecuación Cottrell [66]:

$$I(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.80)$$

En donde la relación de I vs. $1/\sqrt{t}$ es una línea recta que pasa por el origen, entonces dándole valores a los parámetros de n , F , D y C que ya han sido descritos anteriormente ($n= 2$, $F= 96500$ C/mol, $C= 5 \times 10^{-6}$ mol/cm³ y $D_{Cu(II)}=1.47 \times 10^{-5}$ cm²/s (obtenido experimentalmente mediante el cronoamperometría, en el anexo B se detalla el procedimiento) y haciendo un gráfico en las mismas coordenadas como lo muestra la figura 3.29a, se observa que es una línea recta para una especie en solución y que llega a la interfase por un proceso controlado por difusión. Considerando los datos experimentales de la concentración 5×10^{-3} M Cu(II)/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10 en las mismas coordenadas, se observa un comportamiento totalmente diferente (figura 3.29b), esto indica que el proceso no es difusional y que no corresponde a una especie en solución, dado que muestra varias pendientes (mostradas en la figura). Esto indicaría que se tiene un proceso acoplado al depósito y nucleación del cobre.

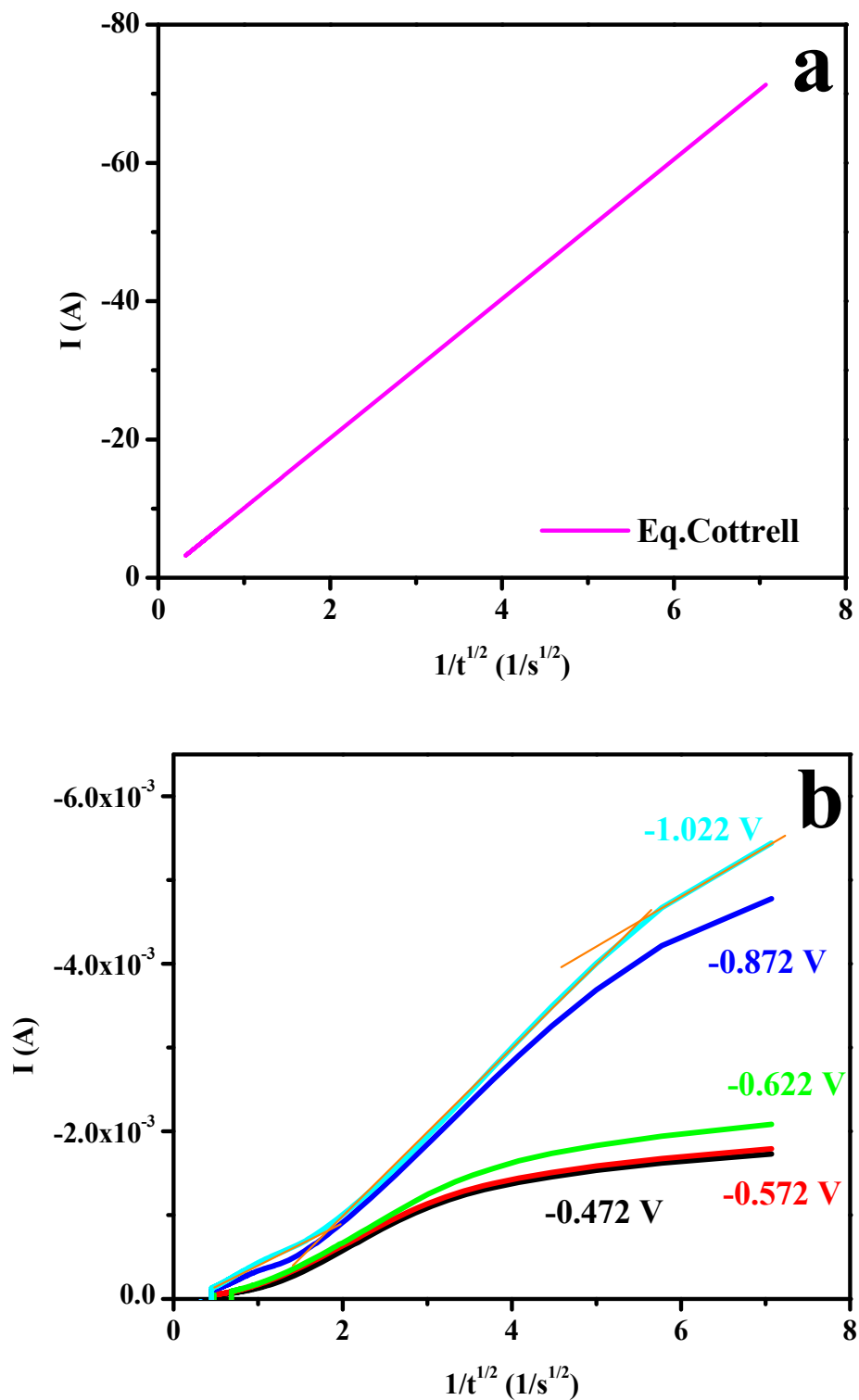


Figura 3.29. a) Transitorios de corriente teóricos obtenidos mediante la ecuación de Cottrell y b) transitorios experimentales obtenidos sobre la película nCB en el sistema 5×10^{-3} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a pH =10 en coordenadas de I vs. $1/t^{1/2}$.

Por otra parte en el capítulo 2 sección 2.3.5.2, el electrolito soporte 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$, fue considerado para adsorber los iones cloruro sobre la matriz de carbono y se determinó la cantidad de carga asociada a la adsorción de los iones cloruro. La voltamperometría describió que el mecanismo del depósito de cobre se lleva a cabo en dos etapas sucesivas, una de ellas involucra el paso del Cu(II) a Cu(I) , donde el Cu(I) se encuentra formando un complejo soluble, en la literatura se reporta que este tipo de complejo puede presentar un proceso de adsorción. De esta manera es importante saber quién es el responsable del proceso acoplado, principalmente en el sistema de baja concentración, ya que en estas condiciones es en donde predomina más el efecto. A continuación se presenta el estudio de cronocoulombimetría para determinar que especie es susceptible de adsorberse y proponer el mecanismo del electrodeposición de cobre.

3.2.3.2 Estudio de cronocoulombimetría

La cronocoulombimetría es una técnica electroquímica no estacionaria, en la cual se mide la cantidad de carga que fluye a través de la interfase electrodo/electrolito y es obtenida al aplicar un potencial constante, donde hay paso de corriente a otro valor de potencial en el que fluye la corriente faradaica (proceso donde hay transferencia de carga) en función del tiempo. Esta técnica se ha utilizado para cuantificar especies electroactivas adsorbidas sobre la superficie del electrodo. En este caso en particular, se emplea para determinar si la especie electroactiva Cu(I) o los iones cloruro son los responsables del proceso acoplado. Para lograr el objetivo se estudia de manera independiente el sistema en presencia de la especie electroactiva y el electrolito soporte.

En la figura 3.30a-b se muestran los transitorios de carga obtenidos sobre la película nCB para el electrolito soporte: 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$ y el sistema en presencia de la especie electroactiva (5×10^{-3} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$) respectivamente; al aplicar diferentes pulsos de potencial constante en el intervalo de -0.322 a -1.022 V (que involucra las etapas del electrodeposición de cobre) durante 30s (indicados en la figura).

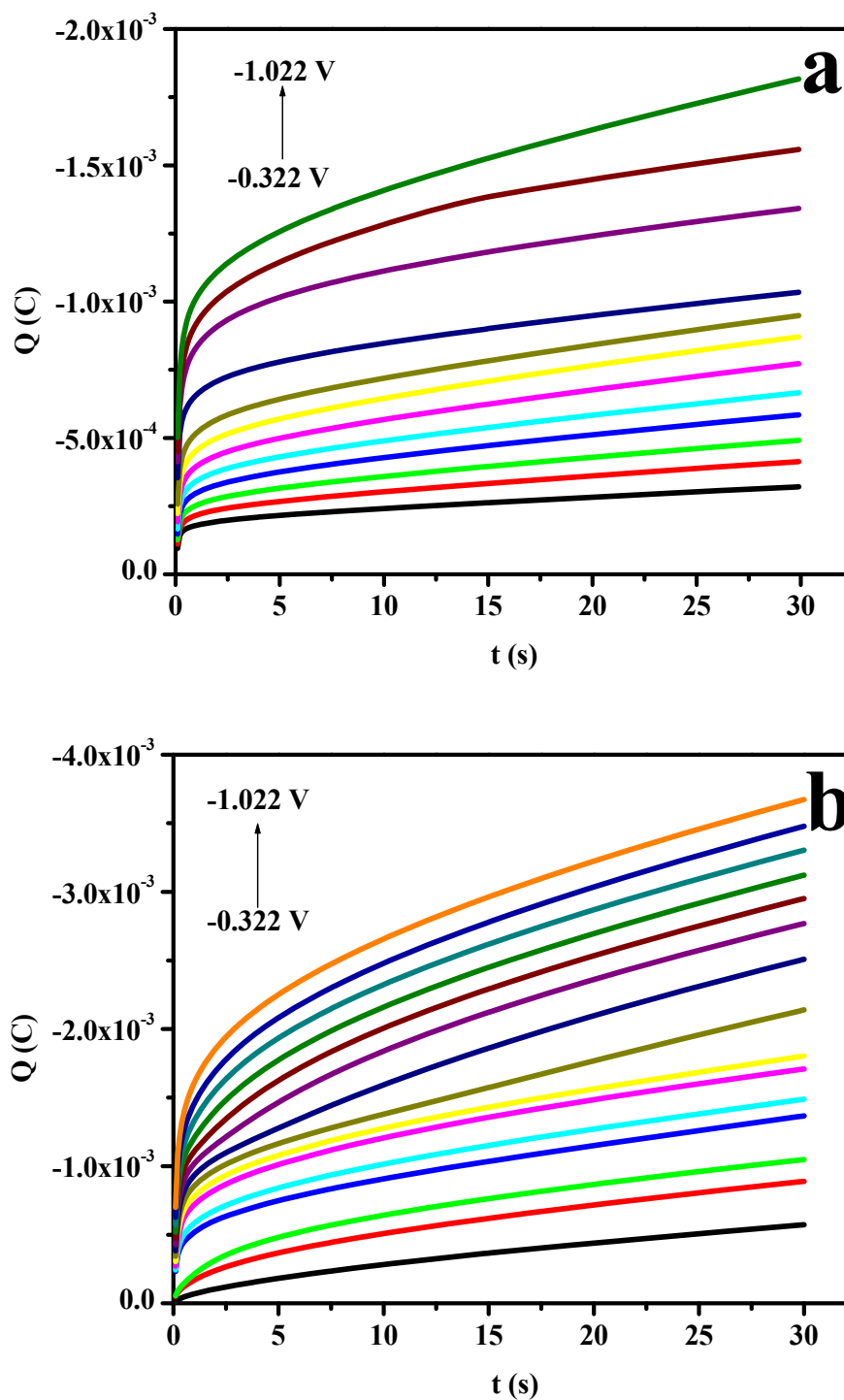


Figura 3.30. Transitorios de carga experimentales obtenidos sobre el electrodos de película nCB en el sistema: a) 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$ y b) 5×10^{-3} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, al aplicar diferentes pulsos de potenciales (indicados en la figura) durante 30s.

La ecuación de Cottrell integrada se utiliza para evaluar el comportamiento carga-tiempo del electrolito soporte [67, 68], la cual se describe mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{es} = \frac{2nFAC\sqrt{Dt}}{\sqrt{t}} + Q_{dl}' \quad (3.81)$$

Cuyos términos de la ecuación ya han sido descritos anteriormente en (capítulo 2, sección 2.3.5.2). A partir de un gráfico en coordenadas de Q_{es} vs. $t^{1/2}$ se obtiene una línea recta con ordenada al origen correspondiente a Q_{dl}' .

En presencia de la adsorción de la especie electroactiva Cu(I), la ecuación (3.82) presenta un término adicional, Γ ; el cual corresponde a la cantidad de especies adsorbidas del complejo de cobre Cu(I) en mol/cm²:

$$Q = \frac{2nFAC\sqrt{Dt}}{\sqrt{t}} + Q_{dl}' + nFAC\Gamma_{Cu(I)} \quad (3.82)$$

Considerando los transitorios experimentales obtenidos en el sistema en presencia de la especie electroactiva (figura 3.30b), se construye un gráfico en coordenadas Q vs. $t^{1/2}$ (figura 3.31) y se obtiene una línea recta con ordenada al origen Q' , la cual se describe por la siguiente ecuación:

$$Q' = Q_{dl}' + nFAC\Gamma_{Cu(I)} \quad (3.83)$$

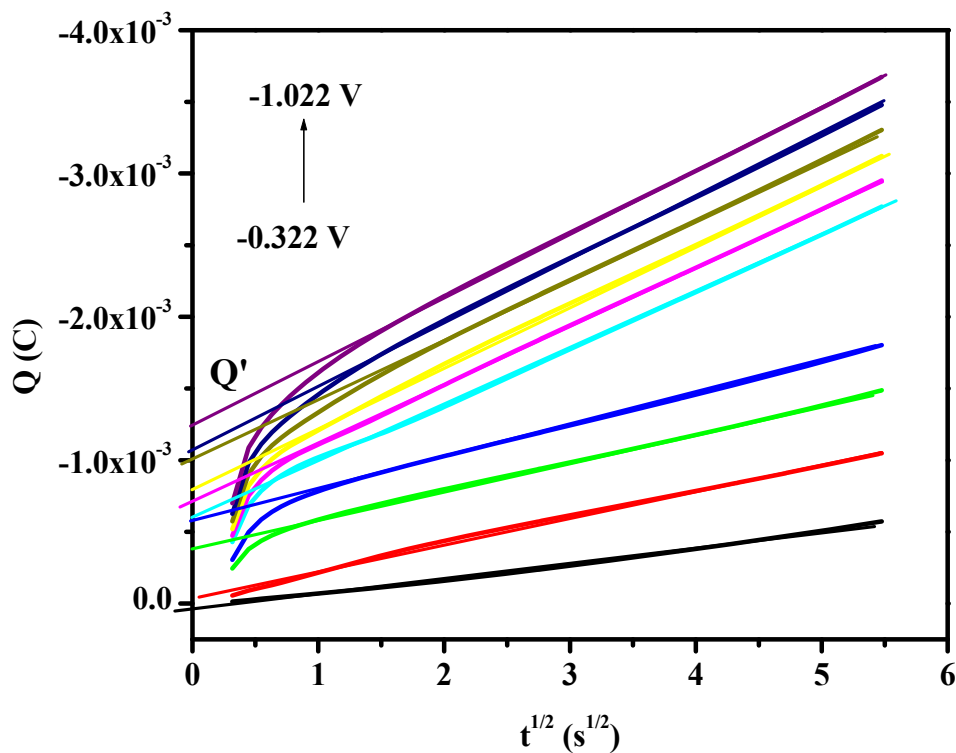


Figura 3.31. Transitorios de carga en coordenadas de Q vs. $t^{1/2}$ correspondientes al sistema de cobre obtenidos sobre electrodos de película nCB al aplicar diferentes potenciales, para evaluar Q' .

A partir de Q' es posible estimar la cantidad de especies adsorbidas $Q_{\text{Cu(I)}_{\text{ads}}}$ o $\Gamma_{\text{Cu(I)}}$ [67, 68]. Por lo tanto, considerando las ecuaciones (3.81), (3.82) y (3.84) se determina la carga de la especies adsorbidas de Cu(I), la cual se define como:

$$Q_{\text{Cu(I)}_{\text{ads}}} = Q' - Q_{\text{dl}}' \quad (3.84)$$

Así mismo, de la ecuación (3.85) se puede determinar la cantidad de especies adsorbidas (mol/cm^2) correspondientes al complejo Cu(I):

$$\Gamma_{\text{Cu(I)}} = \frac{Q_{\text{Cu(I)}_{\text{ads}}}}{nF\mathcal{A}} \quad (3.85)$$

En este caso particular, se requiere determinar la cantidad de especies adsorbidas ($Q_{\text{Cu(I)ads}}$); para esto se determinó Q_{Cl^-} de la ecuación (3.81), la cual corresponde a Q_{Cl^-} asociada a la contribución de los iones cloruro del electrolito soporte (1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$), cuyos valores ya fueron evaluados anteriormente (en el capítulo 2, sección 2.3.5.2). Considerando estos valores y Q' (obtenidos de la figura 3.31) y a partir de la ecuación (3.84) se determinaron los valores de $Q_{\text{Cu(I)ads}}$, en la figura 3.32 se muestra la comparación de las cargas en función del potencial aplicado (E) en el intervalo de potencial desde -0.322 a -1.022 V. La $Q_{\text{Cu(I)ads}}$ presenta una ligera adsorción en el intervalo de -0.322 a -0.6 V donde está presente la especie soluble Cu(I) asociada a la primera etapa del electrodepósito (ver recuadro indicado en la figura) y a partir de -0.6 V empieza a caer ligeramente la densidad de carga asociada al depósito de cobre metálico (segunda etapa de Cu(I) a Cu^0). Es importante destacar, que en el sistema 5×10^{-3} M Cu(II) , se observó que la especie Cu(I) sólo se adsorbe en el intervalo de potencial mencionado anteriormente, mientras que en todo el intervalo de potencial predomina la carga de los iones cloruros y que Q_{Cl^-} siempre es mayor que $Q_{\text{Cu(I)ads}}$. Considerando esto, se recuerda que el sistema de 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$ es utilizado como electrolito soporte para las concentraciones de 5×10^{-2} y 2.5×10^{-2} M Cu(II) , entonces se asume que el proceso de adsorción de los iones cloruros está presente en el electrodepósito de cobre para las diferentes concentraciones.

Otro aspecto interesante es en el comportamiento de la figura 3.31, en la cual se observa a tiempos cortos que existe un proceso de adsorción que desvía ligeramente el comportamiento lineal de Q vs $t^{1/2}$, esto pudiera estar asociado a la matriz porosa.

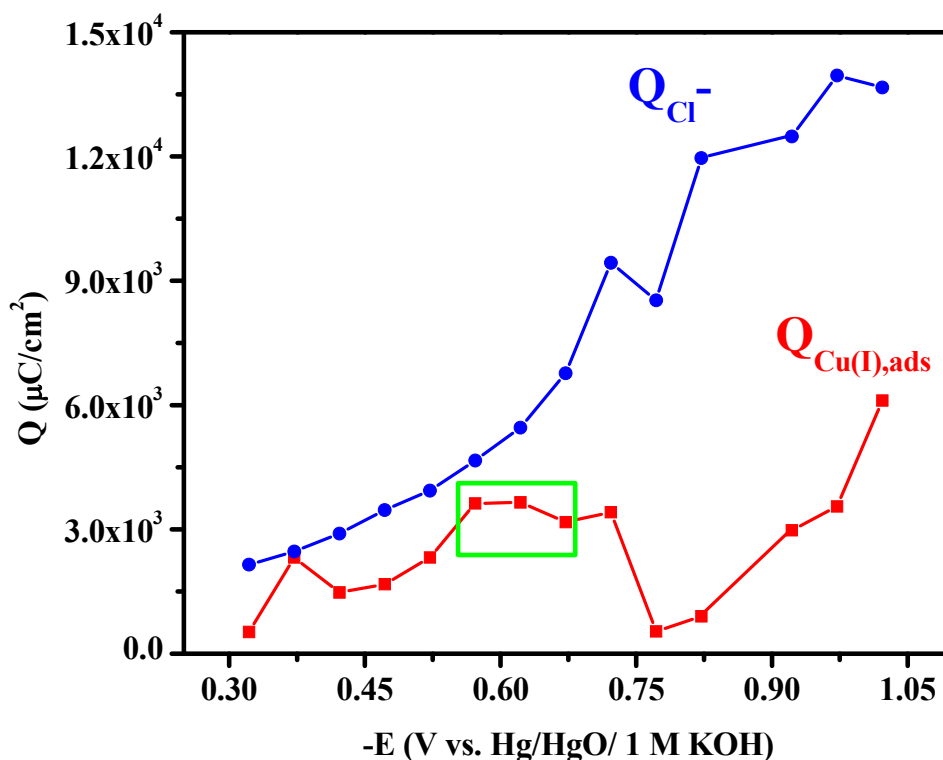
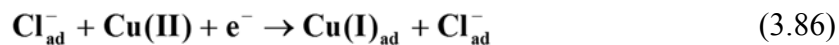


Figura 3.32. Comparación de la densidad de carga Q_{Cl^-} y $Q_{Cu(I),ads}$ en función del E . Se consideró el área electroactiva de 0.0635 cm^2 obtenida en el capítulo 2.

Con este estudio se demostró que los iones cloruros son los responsables del proceso acoplado de adsorción, por esta razón los desplazamientos en tiempo de las respuestas de cronoamperometría para los tres sistemas de cobre (figura 3.28), además se describe la influencia de la adsorción del Cu(I) con el potencial. Considerando lo descrito anteriormente, se propone el mecanismo del electrodepósito de cobre con reacción acoplada asociada a la contribución de los iones cloruro, la cual se puede describir por las siguientes reacciones (3.86) y (3.87):



Así mismo, la influencia de los iones cloruro se acentúa más en el sistema de baja concentración de Cu(II), por esta razón no se describieron los máximos de corriente asociada al proceso de electrocristalización (ver figura 3.28).

Por otro lado, para optimizar el depósito de cobre en los tres sistemas electrolíticos es importante conocer la cinética de crecimiento de los núcleos, así como determinar el tipo de nucleación y crecimiento. Es importante recordar que los estudios de electrocristalización se realizan mediante la técnica de cronoamperometría, para esto es necesario tener el máximo de corriente (I_{\max}) y tiempo máximo (t_{\max}). En los sistemas de alta concentración de cobre se describieron estos máximos, mientras que en el sistema de baja concentración no se observaron por la influencia de la adsorción de los iones cloruro, por lo que no es posible estudiar el proceso de electrocristalización mediante esta técnica. Sin embargo, existen otras técnicas como la cronopotenciometría que permite estudiar el proceso de electrocristalización y cuantificar el número de átomos y monocapas depositadas para estimar el tipo de crecimiento. A continuación se presentan los estudios de electrocristalización para el sistema de baja concentración de cobre mediante cronopotenciometría y posteriormente el estudio de las altas concentraciones de Cu(II) mediante cronoamperometría.

3.2.4 Estudio de electrocristalización para el sistema de baja concentración de Cu(II) mediante la técnica de cronopotenciometría

Esta técnica electroquímica no estacionaria, consiste en perturbar el sistema mediante un pulso de corriente constante y se mide como respuesta el potencial en función del tiempo. El proceso de electrocristalización puede estudiarse mediante los tiempos de transición de las curvas de potencial-tiempo.

De acuerdo con la respuesta voltamperométrica del sistema de baja concentración de cobre (5×10^{-3} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$), figura 3.20c; se seleccionó el intervalo de corriente $\pm 66.7 \leq I \leq \pm 37.1 \mu\text{A}$ para aplicar pulsos dobles de la misma magnitud pero de signo contrario ($\pm I$) durante 60s. En la figura 3.33 se presentan las respuestas transitorias obtenidas sobre la película nCB, donde se observan importantes cambios de pendiente relacionados a tiempos de transición (τ), tanto para el pulso de corriente directo ($-I$) como el inverso ($+I$), los cuales se asocian a diferentes procesos. Para el pulso directo se presentan varios eventos asociados a la reducción de cobre (τ_1 y τ_2) y la evolución de hidrógeno (τ_3); al invertir el pulso se observa la oxidación en más de una etapa del cobre recién depositado (τ_4 a τ_6); estas respuestas están de acuerdo con lo ya mencionado en el estudio de voltamperometría cíclica. Es importante mencionar que la forma de los cronopotenciogramas se ve afectada posiblemente por la porosidad de la película nCB, la baja concentración de cobre y por la adsorción de iones cloruros que no permiten definir adecuadamente las mesetas asociadas a cada etapa del proceso de depósito de cobre.

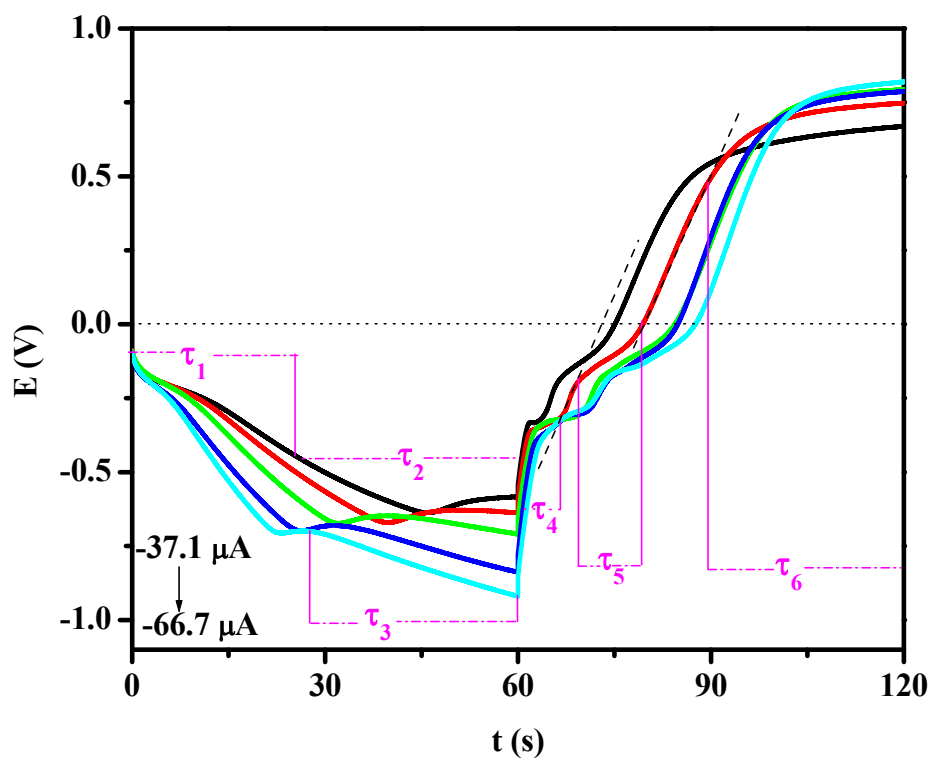


Figura 3.33. Curvas de potencial-tiempo obtenidas sobre el electrodo de película nCB en el sistema 5×10^{-3} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, al aplicar pulsos dobles de corriente (indicados en la figura).

Considerando que en las respuestas del pulso directo se presentan las etapas de reducción del cobre, a manera de ejemplo, en la figura 3.34a-b se muestran las respuestas para los pulsos extremos de -37.1 y $-66.7 \mu\text{A}$.

Es importante mencionar que en cronopotenciometría se obtiene un estudio completo que describe todos los eventos que ocurren. Las respuestas se obtuvieron a partir de potencial de corriente nula, lo cual permite observar los procesos iniciales, que no se definen de manera tan evidente por voltamperometría de potenciales de inversión y de cronocoulombimetría donde su potencial de inicio fue a partir de -0.322 V. Por lo tanto, para el proceso que se lleva a cabo en τ_1 correspondiente a la primera etapa de reducción del cobre: Cu(II) a la especie soluble Cu(I) en el intervalo desde -0.087 y -0.54 V, ya descrito mediante voltamperometría de potenciales de inversión. Se describe desde el inicio la adsorción de los iones cloruro, por esta razón se observan varios cambios de pendiente. La carga Q_{T1} asociada a este proceso, se evaluó con los respectivos tiempos de transición y las corrientes aplicadas. Se determinó un valor promedio de $1.85 \times 10^4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, el cual representa la cantidad de carga para transformar Cu(II) a Cu(I) y la contribución asociada a la adsorción de los iones cloruro. Al compararlas con las obtenidas en cronocoulombimetría (ver figura 3.32), se observa un valor mayor debido a las dos contribuciones.

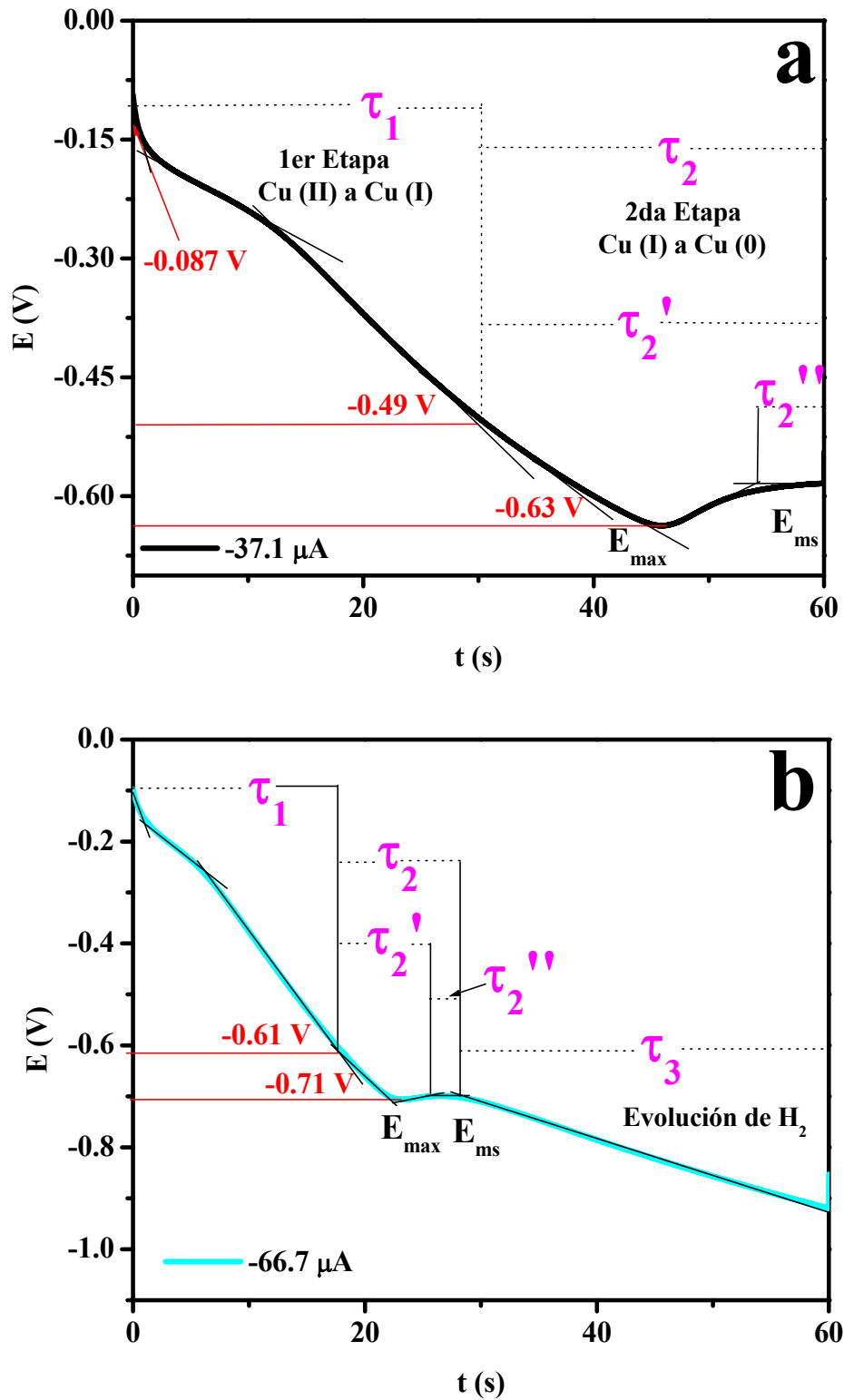


Figura 3.34. Curvas de potencial-tiempo obtenidas sobre el electrodo de película nCB en el sistema $5 \times 10^{-3}\text{ M CuCl}_2/1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, al aplicar pulsos dobles de corriente. En la figura se muestra únicamente el pulso directo (proceso de reducción).

El tiempo de transición τ_2 representa la segunda reducción: Cu(I) a Cu⁰ en el intervalo de potencial desde -0.49 a -0.71 V, como se mencionó en el estudio de voltamperometría. Las respuestas se definen por un potencial máximo (E_{\max}) asociado con τ_2' y un potencial de meseta (E_{ms}) correspondiente con τ_2'' . Es importante mencionar que Hills y colaboradores [69, 70] reportan las respuestas de cronopotenciometría asociadas a la formación de una nueva fase, las cuales se caracterizan por un máximo de potencial E_{\max} dado por las condiciones energéticas necesarias para poder crecer los primeros núcleos del metal a depositar sobre el sustrato, lo que se conoce como *proceso de nucleación*. Posteriormente ocurre el crecimiento de los núcleos recién formados sobre una superficie del mismo metal, debido a que se sigue reduciendo el ion metálico, las condiciones energéticas son diferentes. Por esta razón el potencial decae a un valor constante, el cual se describe por una meseta de potencial E_{ms} que sería similar al potencial formal del Cu(I)/Cu⁰.

La carga total del proceso en τ_2 se expresa como Q_{T2} y considera la sumatoria de la carga Q_{\max} asociada con E_{\max} del proceso de nucleación para τ_2' en el intervalo de potencial desde -0.49 a -0.71 V; mientras que Q_{ms} representa la carga E_{ms} correspondiente a la meseta de crecimiento del cobre para τ_2'' identificada entre el potencial de -0.58 y -0.69 V (ver tabla 3.1). Considerando las cargas (Q_{\max} y Q_{ms}) y empleando la ley de Faraday se determinó el número átomos de cobre y monocapas depositadas en el máximo de nucleación (N_{\max}) y en la meseta de crecimiento (N_{ms}). Es importante mencionar que una monocapa se refiere al espesor mínimo formado a partir de una película de átomos de cobre sobre la superficie de electrodo, en donde los centros de crecimiento se expanden y se colapsan.

Para estimar el número de átomos involucrados en la etapa de nucleación y crecimiento se considera lo siguiente: en la figura 3.35 se muestra una imagen de SEM obtenida sobre la película nCB al aplicar un pulso de potencial constante de -0.972 V durante 30s en el sistema de 5×10^{-3} M CuCl₂/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10, el propósito de esta imagen es mostrar que la geometría de las partículas de cobre son semiesféricas. Considerando el radio atómico del Cu⁰ de 1.28×10^{-8} cm, se estimó el área de una semiesfera de 1.029×10^{-15} cm². Por lo tanto

para formar una monocapa de átomos de cobre considerando el área geométrica (0.0635cm^2) se requiere 6.17×10^{13} átomos. De la tabla 3.1, con los valores de Q_{max} , Q_{ms} y la ley de Faraday se estima el número de átomos de cobre depositados y a partir del área de una semiesfera se evalúa el área que ocupan todos ellas.

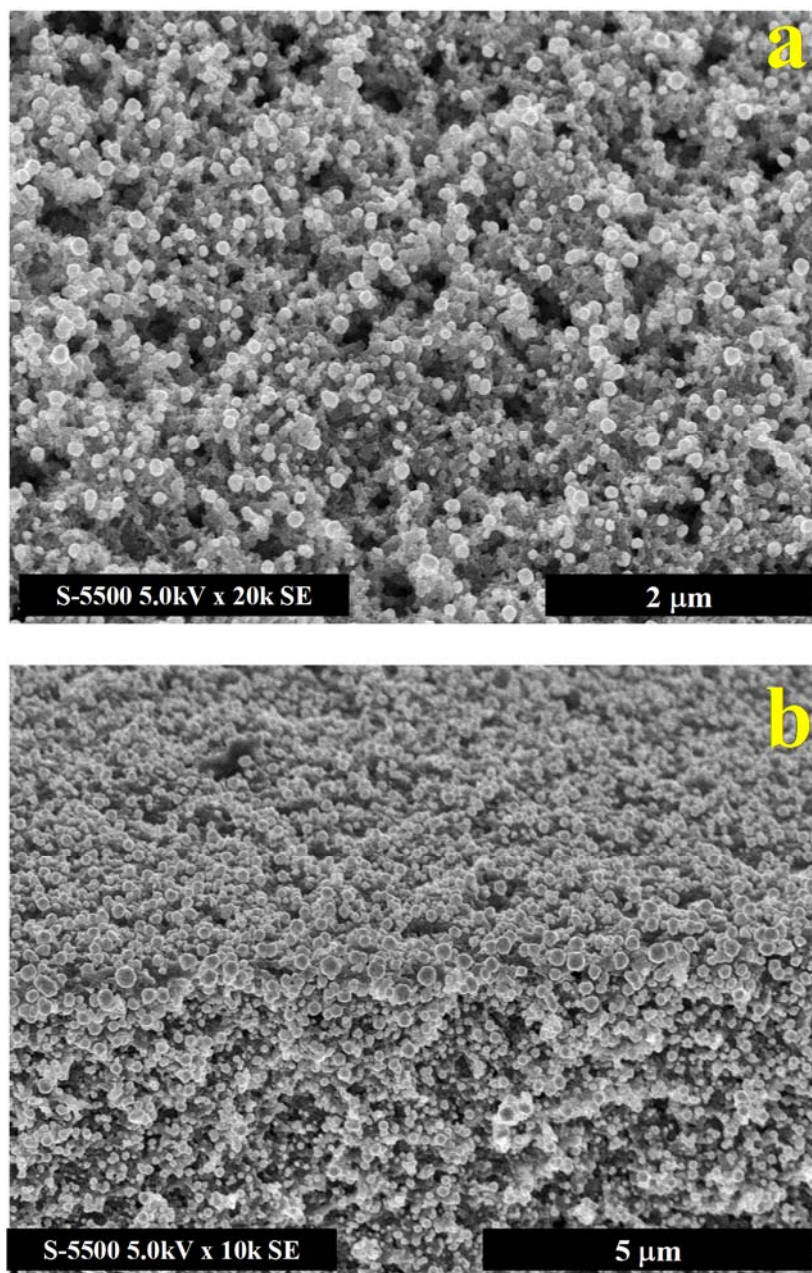


Figura 3.35. Imágenes de SEM en aumentos de 20k y 10k obtenidos del depósito de cobre soportado sobre la película nCB en el sistema 5×10^{-3} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$ al aplicar un pulso constante de -0.972 V durante 30s.

En la tabla 3.1 se observa que los valores de E_{\max} son más negativos que el valor de potencial condicional del sistema ($E_2' = -0.40$ V vs Hg/HgO, 1 M KOH), esto indica que el depósito de los primeros núcleos de cobre requiere mayor energía para que se lleven a cabo el proceso, este desplazamiento de potencial puede deberse a la baja concentración del Cu(II), a la efecto del soporte o a la adsorción de los iones cloruro. Así mismo se observa que E_{\max} es ligeramente más negativo conforme la magnitud de la corriente impuesta crece. Por otro lado, se observa que Q_{\max} es siempre mayor que Q_{ms} , es decir que el número de átomos nucleados (N_{\max}) son mayores que los que crecen (N_{ms}), esto se debe a que la reacción de evolución de hidrógeno (figura 3.34b, τ_3) se hace más importante conforme aumenta la magnitud del pulso de corriente, lo que limita el crecimiento de los núcleos. Con estos resultados se demuestra que si existe un proceso de nucleación y crecimiento en el sistema de 5×10^{-3} M Cu(II); sin embargo, es importante resaltar que tanto N_{\max} y N_{ms} son prácticamente constantes e independientes de corriente aplicada, se esperaría que aumentarían conforme la corriente se incrementa. Es importante recordar que el depósito de cobre en medio amoniacal se lleva a cabo en dos etapas y se ha reportado que a bajas concentraciones los complejos tienden a ser más estables, específicamente el Cu(I), debido a esto es posible que este complejo limite la etapa de nucleación y crecimiento [54].

Tabla 3.1. Número de átomos depositados de cobre y monocapas formadas en función del pulso de corriente directo para el sistema 5×10^{-3} M Cu(II), considerando el área geométrica y electroactiva.

I	E_{\max}	Q_{T3}	Q_{\max}	Q_{ms}	N_{\max}	N_{ms}	Monocapas	
							max	ms
($-\mu\text{A}$)	(V)	(μC) 10^{-2}			No. Átomos 10^{-15}		Área electroactiva 0.0635 cm^2	
37.1	-0.63	9.79	7.63	2.17	2.38	0.676	38.57	10.96
44.5	-0.67	13.8	8.00	5.84	2.50	1.820	40.46	29.53
51.9	-0.67	9.90	4.00	2.27	1.25	0.708	20.21	11.47
59.3	-0.69	8.94	6.79	2.15	2.12	0.670	34.34	10.86
66.7	-0.70	6.94	5.31	1.63	1.66	0.510	26.85	8.26

Considerando los átomos nucleados, crecidos y el área electroactiva del electrodo (0.0635 cm^2) se obtiene el número de monocapas atómicas ocupadas sobre toda la superficie como si fuera un electrodo plano. En la tabla 3.1 se reporta el número de monocapas correspondientes a la nucleación y crecimiento, las cuales indican que hay más de una monocapa de átomos. Considerando que una partícula de cobre está constituida de varios átomos de cobre. En la figura 3.36 se muestra una imagen de SEM de electrones secundarios electrodispersos correspondiente a un depósito en $5 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}$ bajo potencial controlado, con la finalidad de mostrar la dispersión de las partículas de cobre sobre la matriz. Se observa la composición abundante del carbono y distribución homogénea de las partículas de cobre sobre la matriz.

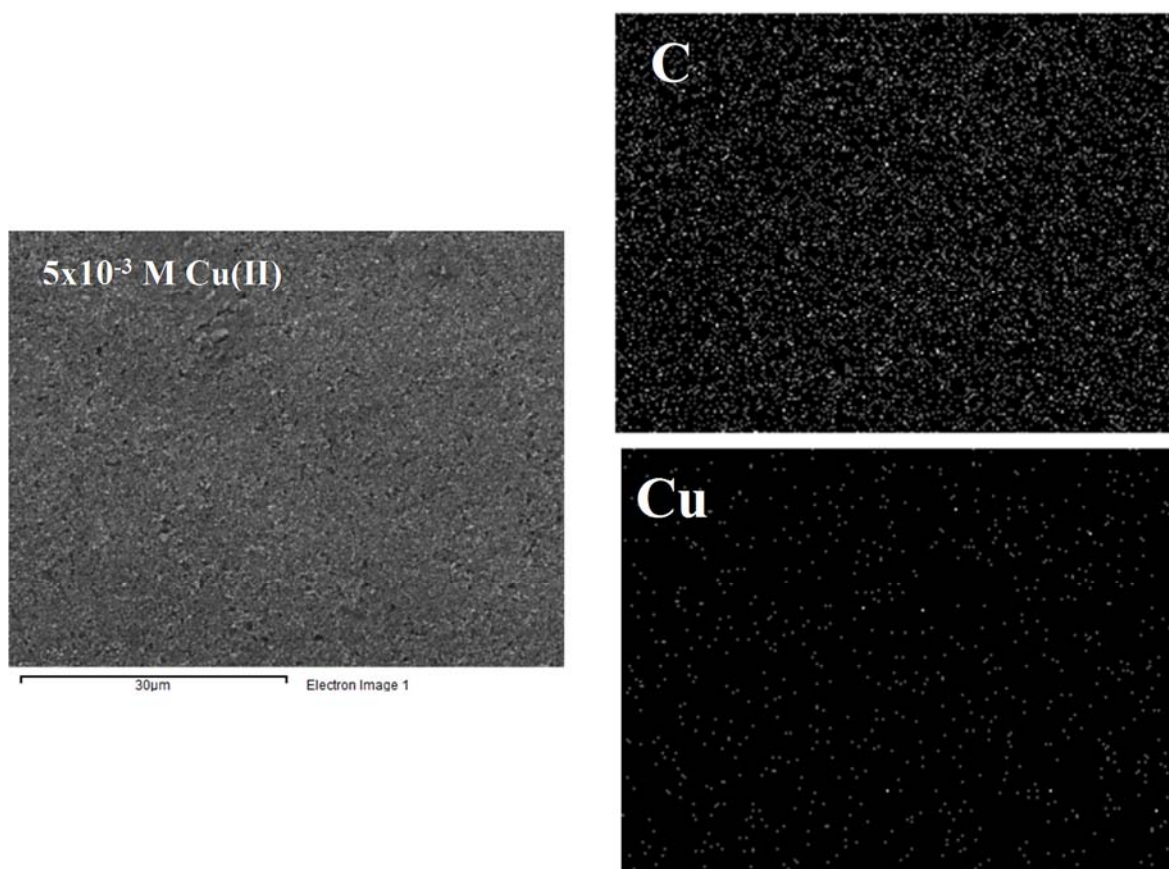


Figura 3.36. Imágenes de SEM (electrones electrodispersos) obtenidas sobre el electrodo de película nCB, al aplicar un potencial constante de -0.972 V durante 30 s , en el sistema $5 \times 10^{-3} \text{ M CuCl}_2 / 1 \text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$.

El estudio de cronopotenciometría permitió evaluar el proceso de electrocristalización para la formación de núcleos de cobre en el sistema de baja concentración (5×10^{-3} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$), donde se determinó el número de monocapas atómicas y la dispersión del cobre sobre la matriz de carbono. Es importante mencionar que en este estudio no es posible determinar el tipo de nucleación y crecimiento del cobre y los parámetros cinéticos.

3.2.5 Estudio de electrocristalización para los sistemas de alta concentración de Cu(II) mediante cronoamperometría

En el caso de los sistemas de alta concentración (5×10^{-2} y 2.5×10^{-2} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$), es importante mencionar que las respuestas transitorias mostradas en la figura 3.37a-b, presentan el aumento súbito de corriente que decae asintóticamente y el máximo de corriente (anteriormente se detallaron estas respuestas). Considerando la descripción de las respuestas experimentales es posible estudiar el proceso de electrocristalización mediante modelos teóricos; ya sea para un crecimiento 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a la red del sustrato o 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva. Una manera de poder describir la etapa limitante y determinar el tipo de nucleación y crecimiento del cobre en los sistemas de alta concentración, es comparando las respuestas experimentales con las correspondientes respuestas teóricas a partir de dichos modelos, para seleccionar el modelo adecuado que permita evaluar los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento. A continuación se presenta el estudio de electrocristalización aplicando los modelos teóricos.

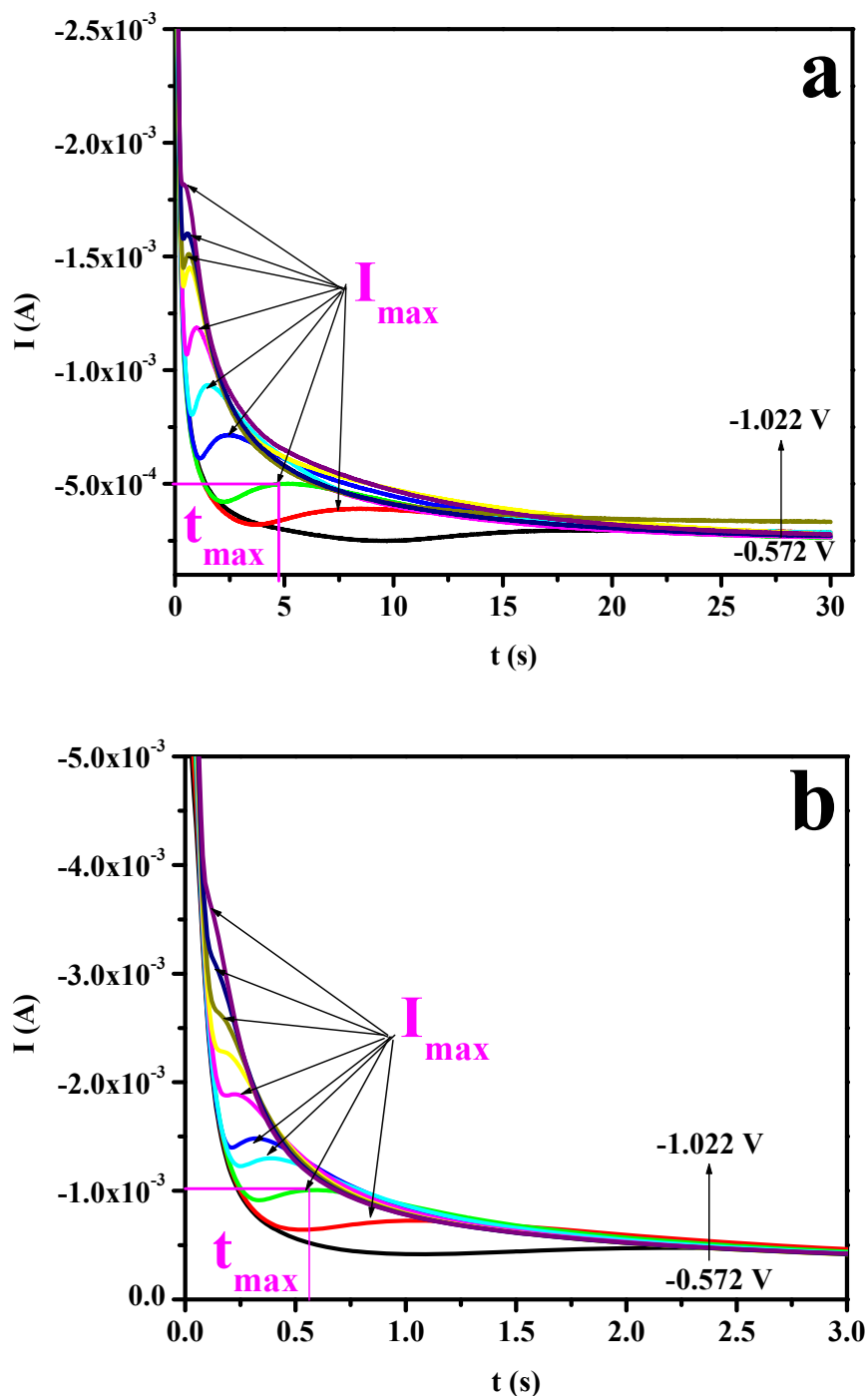


Figura 3.37. Transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre electrodo de película nCB en los sistemas: a) 5×10^{-2} M y b) 2.5×10^{-2} M $\text{CuCl}_2/1$ M NH_4OH , 1 M KCl a pH =10, al aplicar pulsos de potencial constante (indicados en la figura) durante 30 y 5s, respectivamente.

3.2.5.1 Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente en coordenadas adimensionales, considerando un crecimiento bidimensional (2D): sistema de 5×10^{-2} M Cu(II)

Con la finalidad de determinar el tipo de nucleación y crecimiento del cobre, se utiliza el modelo teórico propuesto por Bewick [32, 71, 72], que describe la cinética de formación de etapas iniciales de un crecimiento 2D, donde la etapa determinante en el proceso de electrocristalización es la incorporación de ad-átomos a los núcleos en formación, tomando en cuenta el traslape de los núcleos. Este modelo considera dos límites de nucleación instantánea y progresiva, respectivamente, los cuales se describen a continuación:

$$I = \frac{2\pi n F M h N_0 k_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0 M^2 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (3.88)$$

$$I = \frac{\pi n F M h \mathbf{A} N_0 k_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi \mathbf{A} N_0 M^2 k_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (3.89)$$

donde N_0 es la densidad numérica de sitios activos, k_g es la constante de velocidad de crecimiento de un núcleo, \mathbf{A} es la velocidad de nucleación, M es la masa molar, ρ es la densidad del material depositado, n , es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y h es la altura de la monocapa.

Simplificando las ecuaciones (3.88) y (3.89), en coordenadas adimensionales I/I_{\max} vs. t/t_{\max} , donde I_{\max} es la corriente máxima y t_{\max} es el tiempo máximo, es posible diagnosticar el tipo de nucleación de los transitorios de corriente experimentales con los teóricos. Las ecuaciones adimensionales (3.90) y (3.91) son descritas para determinar el tipo de nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t^2 - t_{\max}^2}{t_{\max}^2} \right) \right] \quad (3.90)$$

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{t^3 - t_{\max}^3}{t_{\max}^3} \right) \right] \quad (3.91)$$

Considerando las ecuaciones descritas anteriormente y los valores de I_{\max} y t_{\max} correspondientes al máximo mostrado en las respuestas de cronoamperometría obtenidas en el sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$ (figura 3.37a). En la figura 3.38 se muestra la comparación de las respuestas adimensionales teóricas para el crecimiento bidimensional (2D) para los casos de nucleación instantánea y progresiva en coordenadas adimensionales I/I_{\max} vs. t/t_{\max} con los correspondientes datos experimentales. Se observa que los datos experimentales caen fuera de los casos límite de nucleación. Por lo tanto, el crecimiento de cobre sobre la película nCB no corresponde al crecimiento 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a la red del sustrato; por consiguiente se procede hacer un análisis adimensional para un crecimiento 3D.

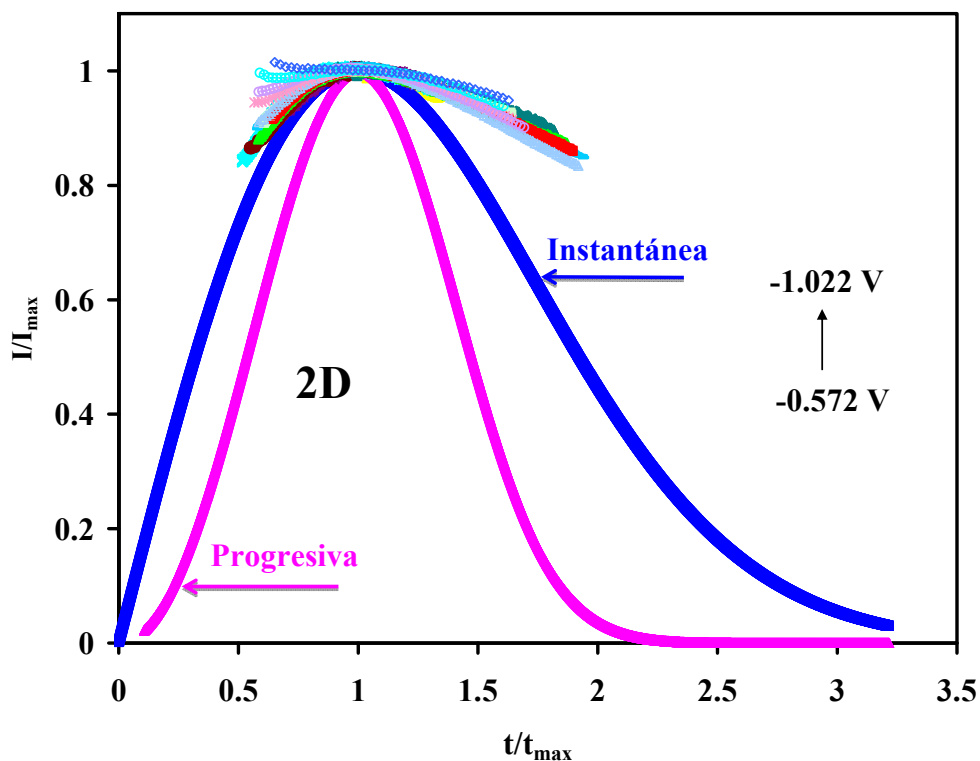


Figura 3.38. Comparación de las respuestas adimensionales teóricas para un crecimiento bidimensional (2D) controlado por la incorporación de ad-átomos para la nucleación instantánea y progresiva con los correspondientes datos experimentales del sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$.

3.2.5.2 Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente obtenidos en coordenadas adimensionales, considerando un crecimiento tridimensional (3D): sistema de 5×10^{-2} M Cu(II)

Considerando los modelos descritos por Hills-Scharifker y Scharifker-Mostany [47, 48, 73] para un crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva del seno de la solución hacia la interfase como la etapa más lenta del proceso, tomando en cuenta el traslape de zonas de difusión.

En la sección 3.1.3 se describió a detalle el modelo de Hills-Scharifker para el crecimiento 3D de núcleos semiesféricos controlado por difusión esférica que considera el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos. A manera de recordatorio se

muestran las ecuaciones (3.64) y (3.67) para la nucleación instantánea y progresiva; y las ecuaciones adimensionales (3.70) y (3.71) que describen el tipo de nucleación.

$$I = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (3.64)$$

$$I = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{A}N_0\pi k' Dt^2}{2}\right) \right] \quad (3.67)$$

donde n , F , D , C , \mathbf{A} , N_0 , k y k' ya han sido descritos anteriormente.

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right] \right\}^2 \quad (3.70)$$

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (3.71)$$

Con la finalidad de describir el tipo de nucleación y crecimiento del cobre en el sistema de alta concentración, se hace un análisis diagnóstico utilizando las ecuaciones (3.70) y (3.71). En la figura 3.39 se muestra la comparación de las respuestas adimensionales teóricas para un crecimiento 3D para los casos límite de nucleación instantánea y progresiva con los correspondientes datos experimentales del sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH}=10$, en coordenadas $(I/I_{\max})^2$ vs. (t/t_{\max}) . Se observa que el crecimiento de cobre sobre la película nCB corresponde a un crecimiento 3D; sin embargo, la nucleación no es instantánea ni progresiva puesto que los transitorios experimentales caen dentro de los casos límites. Entonces para este caso se utiliza el modelo descrito por Scharifker-Mostany [48], el cual está representado por la ecuación general (3.73) descrita anteriormente, a manera de recordarla se muestra a continuación:

$$I_{3D} = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left\{ -No\pi kD \left[t - \left(\frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \right] \quad (3.73)$$

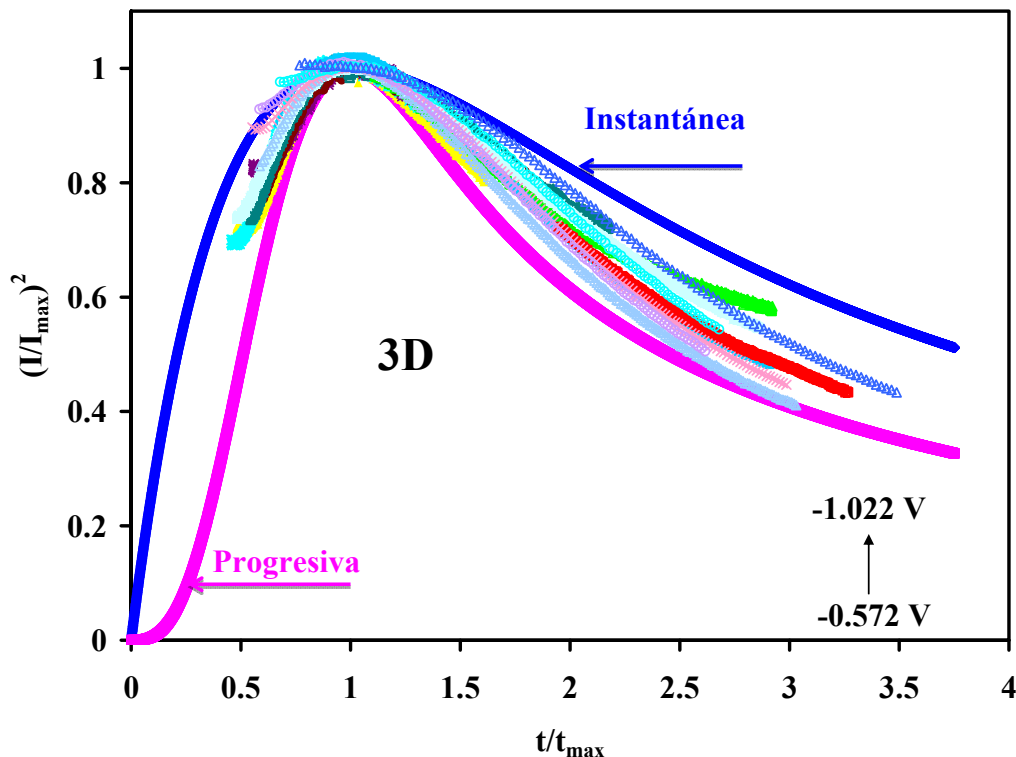


Figura 3.39. Comparación de las respuestas adimensionales teóricas para la nucleación instantánea y progresiva del crecimiento 3D con los correspondientes datos experimentales del sistema $5 \times 10^{-2}\text{ M CuCl}_2/1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$.

En las secciones anteriores se describió que la etapa de adsorción de los iones cloruro interfiere en el proceso de reducción del cobre. Por lo tanto para el estudio de electrocristalización, la densidad de corriente total (j_T) de los transitorios experimentales obtenidos del sistema $5 \times 10^{-2}\text{ M Cu(II)}$ contiene dos contribuciones: la densidad de corriente de la carga de la doble capa asociada a la adsorción de los iones cloruros ($j_{dl}' = j_{CF}$) y al crecimiento 3D limitado por difusión de la especie electroactiva descrito por el modelo de Scharifker-Mostany para los casos límites de nucleación instantánea y progresiva descrita por la ecuación general (j_{3D}):

$$j_T = j_{Cl^-} + j_{3D} \quad (3.92)$$

La densidad de corriente de adsorción de cloruros se describe por el modelo de adsorción-desorción tipo de Langmuir propuesto por Hölzle [74-76] para evaluar la carga de la doble capa, en este caso se recuerda que la $j_{dl}' = j_{Cl^-}$, por lo tanto la ecuación se expresa como:

$$j_{Cl^-} = k_{ads} \exp(-k_{des} t) \quad (3.93)$$

donde k_{ads} y k_{des} son constantes que se asocian al proceso de adsorción y desorción. Mediante estos valores se puede conocer la carga total del proceso de adsorción de los iones cloruro $Q_{ads_{Cl^-}}$, la cual puede ser obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$k_{ads} = k_{des} Q_{ads_{Cl^-}} \quad (3.94)$$

Considerando las ecuaciones (3.73) y (3.93), la densidad de corriente total se expresa como:

$$j_T = (k_{ads} \exp(-k_{des} t) + \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left\{ -No\pi kD \left[t - \left(\frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \right]) \quad (3.95)$$

En su forma parametrizada se expresa como:

$$V_2 = (P_1 * (\exp(-P_2 * V_1))) + (P_3 * (P_4^{(0.5)}) / (V_1^{(0.5)}) * (1 - \exp(-(P_4 * P_5 * P_6) * (V_1 - ((1 - \exp(-P_7 * V_1)) / P_7)))) \quad (3.96)$$

La ecuación anterior se utiliza para realizar el ajuste no lineal de los transitorios de corriente experimentales de la figura 3.37a, donde el tiempo y la densidad de corriente se

representan por: $V_1 = t = (\text{s})$ y $V_2 = j = \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$. Los términos de la ecuación (3.95) se definen en su forma parametrizada en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Términos parametrizados de la ecuación (3.95) para un crecimiento 3D para los casos límite de nucleación instantánea y progresiva.

$P_1 =$	k_{ads}
$P_2 =$	k_{des}
$P_3 =$	$\frac{nFC}{\sqrt{\pi}} = 5.44 \frac{\text{C}}{\text{cm}^3}$
$P_4 =$	$D = 1.47 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
$P_5 =$	$\pi k = 0.29$
$P_6 =$	$N_0 = \text{cm}^{-2}$
$P_7 =$	$A = \text{s}^{-1}$

donde P_3 y P_4 involucra términos constantes correspondientes a: $n=2$, $F= 96500 \text{ C/mol}$, $C=5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ y $\rho=8.96 \text{ g/cm}^3$ (densidad del material de cobre depositado). El parámetro P_4 involucra el término k , el cual se determina mediante la ecuación (3.65).

Es muy importante mencionar que el proceso de electrocristalización del cobre corresponde a un crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva descrito por la ecuación general (3.73). Para obtener los parámetros cinéticos de crecimiento (velocidad de nucleación y número de sitios activos), es importante tener en cuenta que la ecuación involucra dos parámetros muy importantes como la **densidad de corriente (j)** y el **coeficiente de difusión (D)**. En el capítulo 2 se determinó el área electroactiva de **0.0635 cm²**, dicho valor se utilizó para dividir la corriente y obtenerla en densidad (A/cm²). El coeficiente de difusión (**D**) se determinó experimentalmente mediante la técnica de cronoamperometría en estado estacionario y no estacionario, cuyo valor promedio es de **1.47 × 10⁻⁵ cm²/s** (en el anexo B, se

detalla el cálculo). Es importante mencionar que anteriormente se había considerado el área electroactiva de **26.94 cm²** obtenida mediante el electrodeposición de cobre; sin embargo, considerando esta área el coeficiente de difusión estaba en el orden de 10^{-11} cm²/s, dicho valor era muy pequeño comparado con el de la literatura, cuyo valor para especies divalentes es del orden de 10^{-6} [77]. Así mismo, *A. Ramos et al*, han reportado un valor de **6×10⁻⁶ cm²/s** cuyas condiciones experimentales son similares a este estudio, excepto que ellos utilizan como electrodo de trabajo el carbono vítreo y en este caso es una película nCB (material poroso). *Grujicic et al*, reportan también un coeficiente de difusión entre 10^{-5} y 10^{-6} bajo diferentes condiciones, como se muestra en la tabla 3.3. Es importante mencionar que el **D** no puede estar afectado por el tipo de material (morfología). Por lo tanto, cuando se determina el **D** utilizando el área electroactiva de **26.94 cm²**, el valor no representa realmente el coeficiente de difusión.

Tabla 3.3. Valores del coeficiente de difusión del Cu(II) en medio amoniacal mediante diferentes técnicas electroquímicas.

Condiciones experimentales	D_{Cu(II)} (cm²/s)	Técnica electroquímica
Electrodo de trabajo: GC (0.16 cm ²) Electrolito: 5 × 10 ⁻² M Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ , 1 M NH ₃ a pH 10.5 Electrodo de trabajo: GC (0.442 cm ²) Electrolito: CuSO ₄ , 1 M (NH ₄)SO ₄ , el pH se ajusto con NH ₄ OH y H ₂ SO ₄	6x10⁻⁶ cm²/s	Disco rotatorio [29] Voltamperometría cíclica [16]

Table 2
Diffusion coefficients calculated from cyclic voltammograms according to Eqs. (19) and (20)

pH	Species	10 ⁵ D (cm ² s ⁻¹)		
		0.001 M	0.005 M	0.01 M
4	Cu ²⁺	0.60 × 10 ⁻⁵	0.37 × 10 ⁻⁵	0.32 × 10 ⁻⁵
6	Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	0.86 × 10 ⁻⁵	0.44 × 10 ⁻⁵	0.37 × 10 ⁻⁵
6	Cu(NH ₃) ₂ ⁺	1.18 × 10 ⁻⁵	0.28 × 10 ⁻⁵	0.34 × 10 ⁻⁵
8	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	2.09 × 10 ⁻⁵	0.60 × 10 ⁻⁵	0.59 × 10 ⁻⁵
8	Cu(NH ₃) ₂ ⁺	2.68 × 10 ⁻⁵	0.77 × 10 ⁻⁵	0.64 × 10 ⁻⁵

Peaks used for calculations are: at pH 4 peak IIc (Fig. 2a), at pH 6 peaks Ic and IIIc (Fig. 5a) and at pH 8 peaks Ic and IIc (Fig. 7a).

Table 3
Copper diffusion coefficients calculated from chronoamperograms according to the Cottrell equation (14)

[Cu ²⁺] (M)	10 ⁵ D (cm ² s ⁻¹)		
	pH=4	pH=6	pH=8
0.001	1.37	1.99	2.71
0.005	0.77	1.02	1.5
0.01	0.65	0.94	1.4

De igual manera, es importante mencionar que el considerar el área electroactiva similar al área geométrica indica como ya se había mencionado en el capítulo anterior que no se está llevando que el proceso de difusión a través de los poros, de tal manera que el comportamiento es similar a un electrodo plano como el Pt, GC, Au, entre otros; en los cuales se establece el gradiente difusional perpendicular al plano del electrodo y por eso llega el ion directamente a la superficie [78].

Retomando la ecuación (3.96) se realiza el ajuste no lineal mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt, considerando los transitorios experimentales en coordenadas de densidad de corriente, tomando en cuenta el área electroactiva de **0.0635 cm²** y el coeficiente de difusión del complejo de cobre de **1.47×10⁻⁵ cm²/s**. A partir de estos valores, se toman los parámetros de inicio, los cuales están descritos en la tabla 3.2. Es importante mencionar que el coeficiente de difusión se dejó variar durante el ajuste no lineal.

En la tabla 3.3 se muestran los resultados del ajuste no lineal de cada término de j_T . Los términos constantes involucrados en P_3 y P_5 se mantuvieron constantes en todos los casos. Lo cual de alguna manera válida la aplicación del modelo. Más adelante se describe el comportamiento de los parámetros involucrados en la j_T .

Tabla 3.3. Parámetros estimados del ajuste no lineal de los transitorios de corriente experimentales del sistema 5×10^{-2} M Cu(II), estimados del ajuste no lineal utilizando la ecuación (3.96), $j_T = j_{Cl^-} + j_{3D}$.

-E (V)	$P_1 = k_{ads}$ 10^2	$P_2 = k_{des}$	$P_3 = \frac{nF C}{\sqrt{\pi}} = 5.44 \frac{C}{cm^2}$	$P_4 = 1.47 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ 10^5	$P_5 = \pi k = 0.29$	$P_6 = N_0 = cm^{-2}$ 10^{-5}	$P_7 = A = s^{-1}$
0.572	3.04	1.21	5.32	1.57	0.30	0.01	1.04
0.602	2.24	0.79	5.44	1.51	0.30	0.01	0.04
0.612	2.38	0.90	5.44	1.54	0.30	0.01	0.04
0.622	4.07	2.39	5.44	1.47	0.30	0.19	0.03
0.672	4.26	3.10	5.44	1.20	0.30	0.45	0.07
0.722	5.25	4.25	5.44	1.33	0.30	0.63	0.32
0.772	5.91	5.03	5.44	1.24	0.30	0.92	1.13
0.822	7.03	6.10	5.44	1.17	0.30	1.22	2.49
0.872	7.89	7.82	5.44	1.33	0.30	1.57	3.00
0.922	7.53	7.07	5.44	1.21	0.30	1.56	4.04
0.972	7.94	7.62	5.44	1.39	0.30	1.46	3.85
1.022	8.18	7.75	5.44	1.47	0.30	1.39	5.11

En la figura 3.40 se muestra a manera de ejemplo la comparación de algunos transitorios de densidad de corriente experimentales (línea azul) y los obtenidos en el ajuste no lineal (línea rosa), es importante mencionar que para todos los casos el ajuste presentó una varianza $\sim 99\%$, lo cual indica un buen ajuste. En este caso se observa que los transitorios teóricos a potenciales menores no se ajusta adecuadamente a los transitorios experimentales.

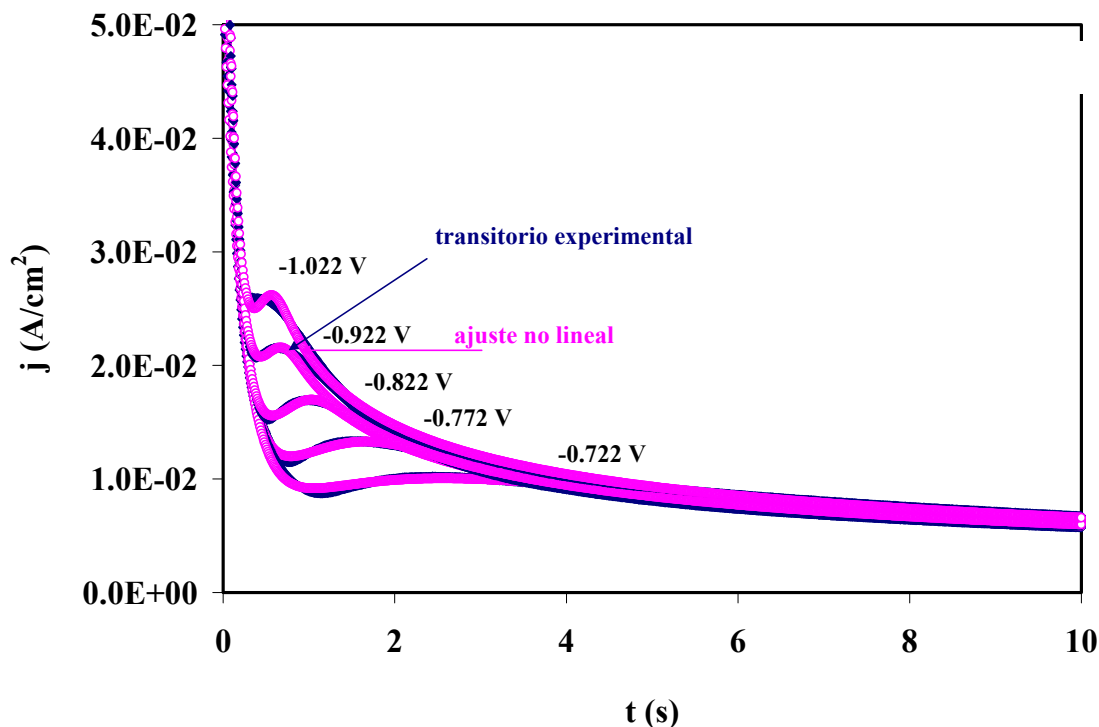


Figura 3.40. Comparación de los transitorios de corriente experimentales con los obtenidos del ajustes no lineales, correspondientes al sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$.

Por otro lado, en la figura 3.41 se muestra la comparación de los transitorios experimentales con los teóricos obtenidos mediante el ajuste no lineal y la de-convolución de cada término asociado a la corriente total (j_T), es decir, las contribuciones individuales de; j_{Cl^-} (adsorción de los iones cloruro) y j_{3D} (crecimiento 3D limitado para el caso de nucleación progresiva e instantánea). A manera de ejemplo, se muestran los transitorios correspondientes a los obtenidos aplicar potenciales extremos de -0.722 V y -1.022 V (indicados en la figura), respectivamente. En general, se observa para ambos casos, que se definen muy bien las contribuciones individuales de la j_T , se muestra que la nucleación de cobre se ve influenciada por el proceso de adsorción de los iones cloruro, desde los primeros instantes del pulso de potencial, esto indica que tanto el crecimiento del depósito del metal como la adsorción del ion cloruro se llevan a cabo de manera simultánea.

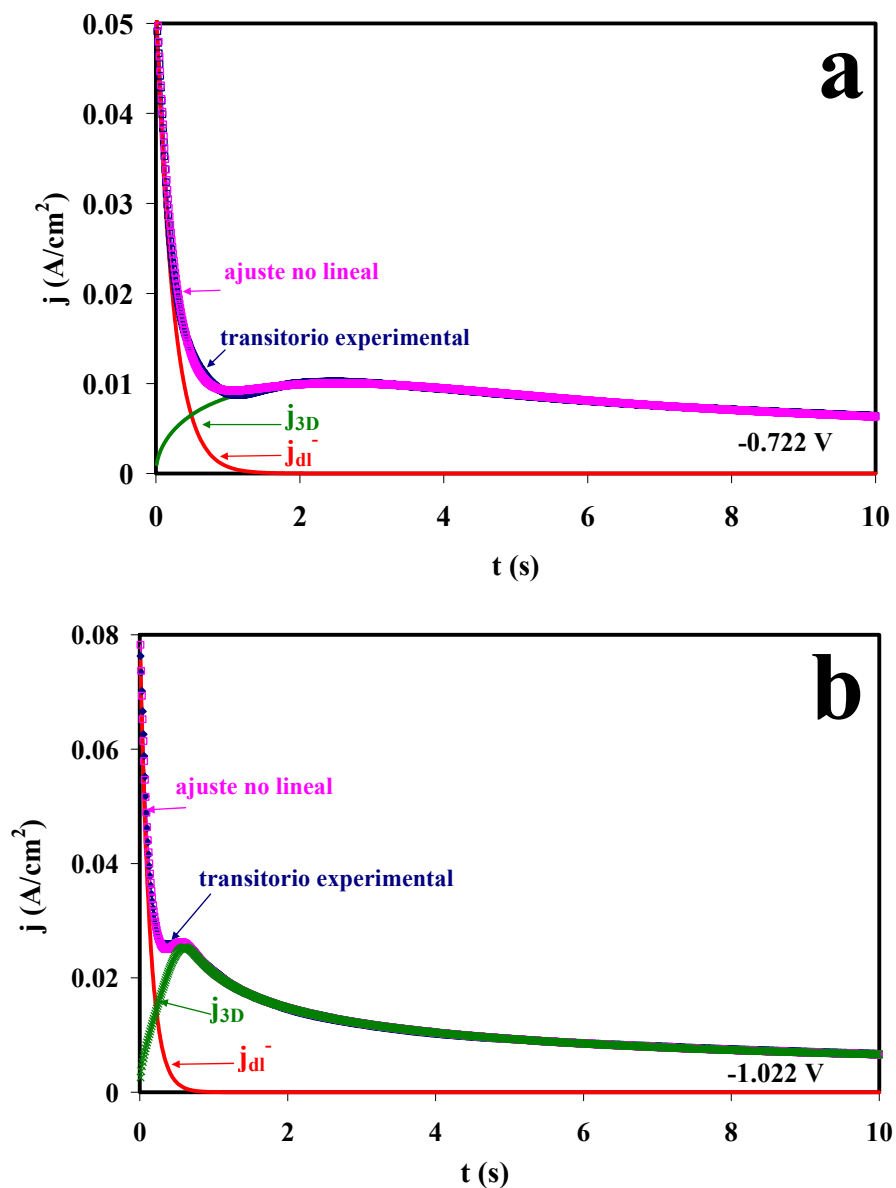


Figura 3.41. De-convolución de cada término asociado a la densidad de corriente total j_T (indicados en la figura) obtenidos del ajuste no lineal, sobre el electrodo de película nCB en el sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$ al aplicar un potencial de: a) -0.722 V y b) -1.022 V.

En la tabla 3.4 se muestran los valores obtenidos del proceso de adsorción y desorción, así como la carga asociada a la adsorción de los iones cloruro. Se observa k_{ads} y k_{des} aumentan en función del potencial y que la $Q_{\text{ads-Cl}^-}$ está en el mismo intervalo de cargas que el estudio de cronocoulombimetría.

Tabla 3.4. Parámetros k_{ads} y k_{des} del proceso de adsorción y desorción correspondiente a la contribución de la \dot{J}_{Cl^-} y la carga asociada al ion cloruro en función del potencial obtenidos de los transitorios de corriente experimentales del sistema 5×10^{-2} M Cu(II), estimados del ajuste no lineal utilizando la ecuación (3.96).

-E (V)	k_{ads} 10^2	k_{des}	$Q_{ads-Cl^-} = k_{ads}/k_{des}$ ($\mu C/cm^2$) 10^{-4}
0.572	3.04	1.21	2.51
0.602	2.24	0.79	2.84
0.612	2.38	0.90	2.64
0.622	4.07	2.39	1.70
0.672	4.26	3.10	1.37
0.722	5.25	4.25	1.24
0.772	5.91	5.03	1.17
0.822	7.03	6.10	1.15
0.872	7.89	7.82	1.01
0.922	7.53	7.07	1.07
0.972	7.94	7.62	1.04
1.022	8.18	7.75	1.06

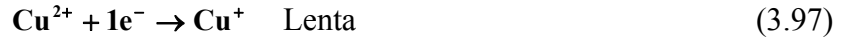
Por otro lado, en la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos del ajuste no lineal correspondientes a los parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento del cobre. Considerando los resultados del ajuste no lineal correspondiente a los parámetros P_3 y P_4 asociados a parámetros constantes se determinó D y N_0 , respectivamente. Se observa que D en función del potencial aplicado se mantiene constante y es del orden de 10^{-5} , este valor es similar al reportado en la literatura [15, 29] y al determinado experimentalmente (anexo B).

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos de nucleación con crecimiento 3D, correspondientes al sistema 5×10^{-2} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, al aplicar diferentes pulsos de potencial durante un tiempo de pulso de 30s.

-E (V)	D (cm²/s) 10⁵	N₀ (cm⁻²) 10⁻⁵	N_s (cm⁻²) 10⁻³	A (s⁻¹)
0.572	1.57	0.008	56.81	1.039
0.622	1.50	0.008	0.117	0.030
0.672	1.55	0.009	0.126	0.069
0.722	1.45	0.189	0.154	0.320
0.772	1.20	0.451	0.363	1.126
0.822	1.33	0.634	0.924	2.490
0.872	1.24	0.917	2.085	2.997
0.922	1.17	1.219	3.574	4.040
0.972	1.32	1.574	4.456	3.857
1.022	1.21	1.564	5.156	5.107

Con respecto a los parámetros cinéticos, se observa que el número de sitios activos (N_0), la velocidad de nucleación (A) y la densidad de sitios de saturación (N_s) aumentan en función del potencial. Tomando en cuenta que el término de N_0 representa la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo y N_0 se relaciona con el número máximo de núcleos (N_s) que pueden ser formados sobre el sustrato. Se puede decir que el hecho que $N_s > N_0$, indica que las zonas de exclusión de nucleación crecen alrededor de un núcleo estable, por lo tanto los sitios activos que se encuentran en dicha zona no están disponibles para la formación de núcleos y por lo que N_s es mayor que N_0 . Es importante mencionar que el comportamiento de N_0 y A es el descrito y esperado como lo predice la ecuación general y es similar al comportamiento típico de un proceso de electrocristalización obtenido sobre un electrodo plano.

Por otro lado, en la literatura se ha reportado que el depósito de cobre se lleva a cabo en dos etapas, incluso en medio de sulfatos. Milchev ha propuesto que la reacción de transferencia de electrones de Cu(II) a Cu(I) se lleva a cabo antes y simultáneamente con el proceso de formación de núcleos [24, 78]. Esta consideración se ha aplicado con éxito para la idea de que el proceso de reducción tiene lugar de la siguiente manera:



Debido a que la reacción (3.97) es lenta, podría permitir la acumulación de Cu(I) en la interfase, sí el proceso de nucleación y crecimiento de los cluster del cobre no es lo suficientemente rápido. La corriente asociada a la ecuación (3.97) es descrita por la ecuación de transferencia de carga (ecuación 3.99), donde \mathbf{a}_R y \mathbf{b}_R son las constantes asociadas a la reacción de transferencia de carga [78]:

$$\mathbf{j}_{er} = \mathbf{a}_R \exp(\mathbf{b}_R t) \quad (3.99)$$

Entonces considerado está contribución, la adsorción de los iones cloruro y el proceso de 3D de nucleación limitado por la difusión de la especie electroactiva para los caso límites de nucleación progresiva e instantánea; la densidad de corriente toral (\mathbf{j}_T) obtenida para el electrodeposito de cobre en el sistema 5×10^{-2} M $\text{CuCl}_2/1$ M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, se describe como:

$$\mathbf{j}_T = \mathbf{j}_{ad} + \mathbf{j}_{3D} + \mathbf{j}_{er} \quad (3.100)$$

Considerando las ecuaciones (3.73), (3.93) y (3.99) se expresa como:

$$\mathbf{j}_T = (\mathbf{k}_{ads} \exp(-\mathbf{k}_{des} t) + \frac{\mathbf{nFD}^{1/2}\mathbf{C}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left\{ -\mathbf{No}\pi\mathbf{kD} \left[t - \left(\frac{1 - \exp(-\mathbf{A}t)}{\mathbf{A}} \right) \right] \right\} \right] + \mathbf{a}_R \exp(-\mathbf{b}_R t) \quad (3.101)$$

y en su forma parametrizada:

$$\mathbf{V}_2 = (\mathbf{P}_1 * (\exp(-\mathbf{P}_2 * \mathbf{V}_1))) + ((\mathbf{P}_3)/\mathbf{V}_1^{(0.5)}) * (1 - \exp(-(\mathbf{P}_4) * (\mathbf{V}_1 - ((1 - \exp(-\mathbf{P}_5 * \mathbf{V}_1))/\mathbf{P}_5)))) + (\mathbf{P}_6 * (\exp(-\mathbf{P}_7 * \mathbf{V}_1))) \quad (3.102)$$

En la tabla 3.6 se describe cada uno de los términos de la ecuación (3.102). Donde \mathbf{P}_3 y \mathbf{P}_4 involucran términos constantes (descritos anteriormente). De la misma manera que el caso

anterior, se hace un ajuste no lineal de los transitorios experimentales de la figura 3.37b, utilizando el algoritmo de Levenberg-Maequardt.

Tabla 3.6. Términos parametrizados de la ecuación (3.101) para un crecimiento 3D para los casos límite de nucleación instantánea y progresiva, considerando la adsorción de los iones cloruro y el proceso de transferencia de carga.

$P_1 =$	k_{ads}
$P_2 =$	k_{des}
$P_3 =$	$\frac{nFD^{1/2}C}{\sqrt{\pi}}$
$P_4 =$	$N_0\pi kD$
$P_5 =$	\mathbf{A}
$P_6 =$	\mathbf{a}_R
$P_7 =$	\mathbf{b}_R

En la figura 3.42 se muestra a manera de ejemplo la comparación de algunos transitorios de densidad de corriente experimentales (línea azul) y los obtenidos en el ajuste no lineal (línea rosa), es importante mencionar que para todos los casos el ajuste presentó una varianza ~98.7%, lo cual muestra tener un buen ajuste. Sin embargo, se observa que no todos los transitorios experimentales se ajustan adecuadamente a los teóricos. Esto indica que la contribución del proceso de transferencia de carga del Cu(II)/Cu(I) no está influenciado en el proceso de electrocristalización.

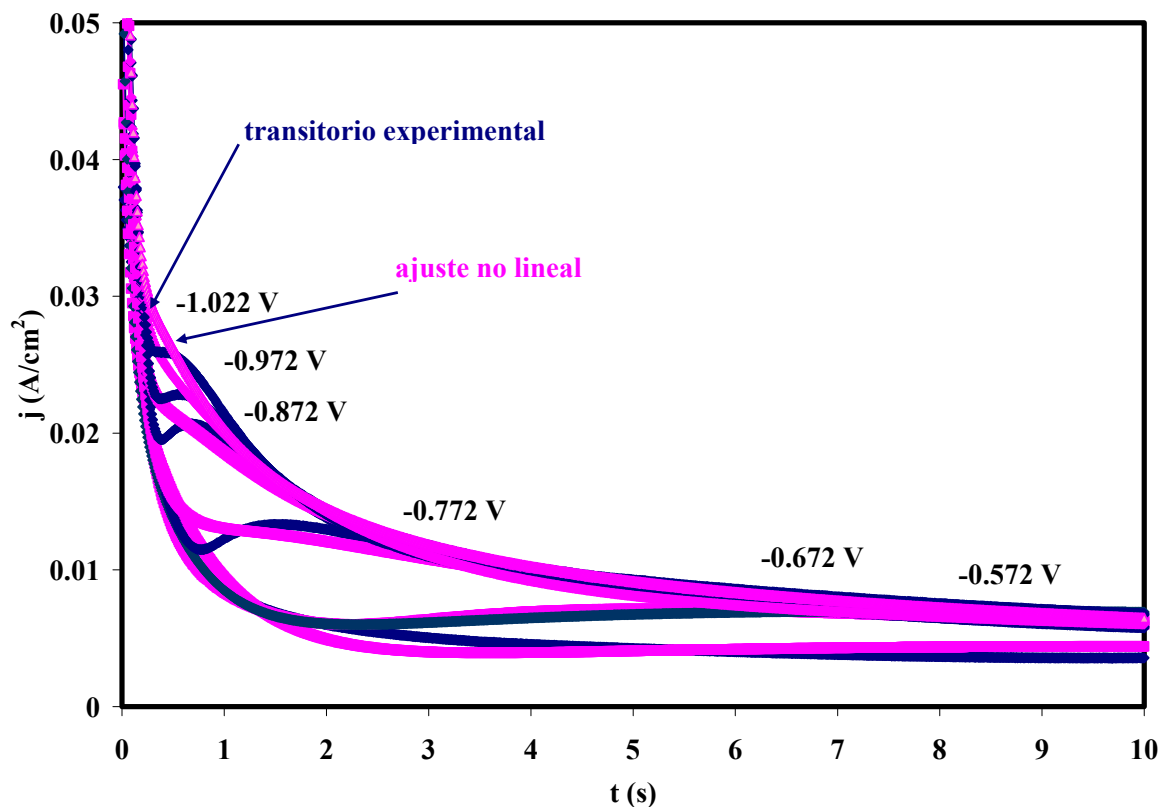


Figura 3.42. Comparación de los transitorios de corriente experimentales con los obtenidos de los ajustes no lineales, correspondientes al sistema $5 \times 10^{-2} \text{ M CuCl}_2 / 1 \text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$.

Sin embargo, a manera de mostrar el comportamiento de los parámetros obtenidos del ajuste no lineal, en la tabla 3.7 se presentan los resultados correspondientes a las tres contribuciones asociadas a la densidad de corriente total. Se observa que los parámetros k_{ads} , k_{des} , N_0 , \mathbf{A} , \mathbf{a}_R y \mathbf{a}_R aumentan en función del potencial; sin embargo, los valores de la velocidad de nucleación son muy grandes y no son típicos de un proceso de electrocristalización, así como \mathbf{a}_R que se mantiene constante en todo el potencial. Considerando la figura anterior y la tabla 3.7 es claro que el proceso de transferencia de carga de Cu(II) a Cu(I) no está involucrado en el proceso nucleación y crecimiento del cobre.

Tabla 3.7. Parámetros estimados del ajuste no lineal de los transitorios de corriente experimentales del sistema 5×10^{-2} M Cu(II), estimados del ajuste no lineal utilizando la ecuación (3.100), $j_T = j_{dl}' + j_{3D} + j_{er}$.

-E (V)	j_{dl}'		j_{3D}			j_{er}	
	k_{ads} 10^2	k_{des}	D (cm ² /s) 10^5	N_0 (cm ⁻²) 10^{-5}	\mathbf{A} (s ⁻¹)	a_R (A) 10^2	a_R (s ⁻¹)
0.572	2.71	1.32	1.31	0.32	42.70	2.16	14.26
0.622	2.69	1.54	1.96	0.22	55.37	3.03	14.26
0.672	2.60	1.75	2.53	0.21	61.06	3.17	14.26
0.722	2.94	2.80	1.51	0.11	68.53	3.93	14.27
0.772	3.41	4.14	1.29	2.68	78.43	3.86	14.27
0.822	2.76	5.11	1.17	5.62	78.81	5.72	14.27
0.872	1.78	6.14	1.35	6.60	79.60	7.48	14.27
0.922	1.34	6.72	1.22	9.55	89.73	7.53	14.27
0.972	1.58	7.34	1.28	9.90	88.67	7.33	14.27
1.022	0.85	12.74	1.42	11.3	91.15	8.94	14.27

3.2.5.3 Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente en coordenadas adimensionales, considerando un crecimiento bidimensional (2D): sistema de 2.5×10^{-2} M Cu(II)

El análisis diagnóstico de los transitorios de corriente para describir el tipo de crecimiento se realizó primeramente considerando las ecuaciones descritas por el modelo teórico 2D de Bewick [32, 71, 72] y los valores de I_{max} y t_{max} correspondientes a los obtenidos de los transitorios de corriente de la figura 3.37b. En la figura 3.43 se muestra la comparación de las respuestas adimensionales teóricas para el crecimiento bidimensional (2D) para los casos de nucleación instantánea y progresiva en coordenadas adimensionales I/I_{max} vs. t/t_{max} , con los datos experimentales. Se observa que los respuestas experimentales caen fuera de los casos límite de nucleación instantánea y progresiva, por lo tanto el crecimiento de cobre sobre la película nCB no corresponde al modelo 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a la red

del sustrato, por consiguiente se procede hacer un análisis diagnóstico mediante un crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva hacia el seno del sustrato.

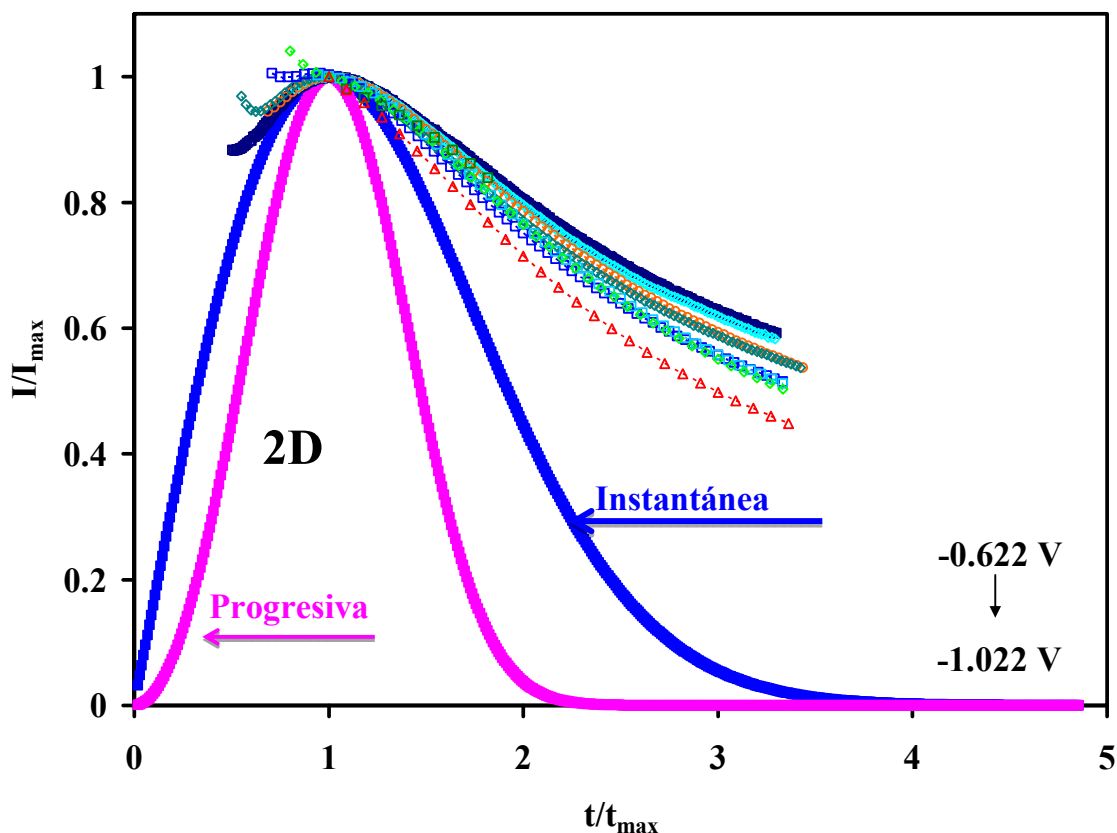


Figura 3.43. Comparación de las respuestas adimensionales teóricas para un crecimiento 2D controlado por la incorporación de ad-átomos para la nucleación instantánea y progresiva con los correspondientes datos experimentales del sistema $2.5 \times 10^{-2}\text{ M CuCl}_2 / 1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$.

3.2.5.4 Análisis diagnóstico de los transitorios de corriente en coordenadas adimensionales, considerando un Crecimiento tridimensional (3D): sistema de $2.5 \times 10^{-2}\text{ M Cu(II)}$

En la figura 3.44 se muestra la comparación de las respuestas adimensionales teóricas para un crecimiento 3D para una nucleación instantánea y progresiva (ecuaciones 3.70 y 3.71) con los correspondientes datos experimentales del sistema $2.5 \times 10^{-2}\text{ M CuCl}_2 / 1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, en coordenadas $(I/I_{\max})^2$ vs. (t/t_{\max}) . Se observa que el crecimiento de cobre sigue la respuesta predicha para una nucleación del tipo 3D progresiva controlada por la difusión de la especie electroactiva. Es importante mencionar que las respuestas obtenidas al aplicar potenciales en el intervalo de potencial de -0.622 a -0.722 V , sus correspondientes

adimensionales caen en la respuesta adimensional teórica para una nucleación progresiva (línea rosa) y para los potenciales negativamente mayores de -0.772 V, los transitorios experimentales caen fuera de los límites de la nucleación progresiva, esto indicaría que no corresponden a este tipo de nucleación y crecimiento o que posiblemente exista otra contribución. Sin embargo, se considera que todos los transitorios experimentales se encuentran en este tipo de nucleación para poder evaluar los parámetros cinéticos.

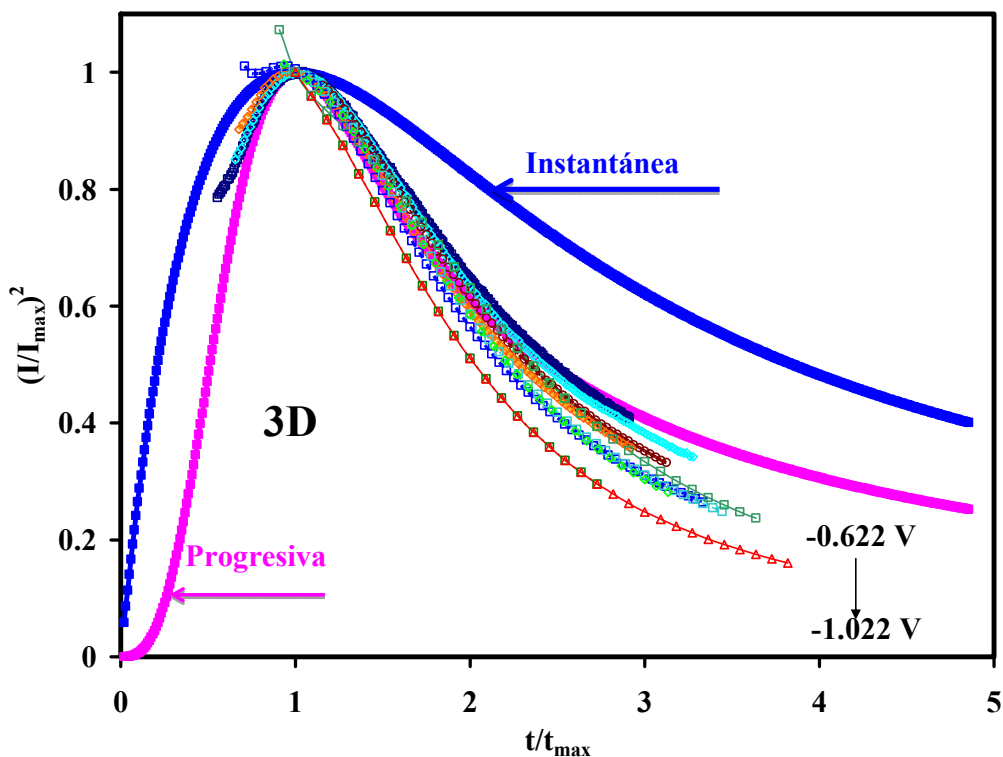


Figura 3.44. Comparación de las respuestas adimensionales teóricas para la nucleación instantánea y progresiva del crecimiento 3D con los correspondientes datos experimentales del sistema 2.5×10^{-2} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$.

La densidad de corriente total (j_T) de los transitorios experimentales asociados al proceso de reducción del cobre para el sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II) , corresponden a la sumatoria de la densidad de corriente asociada a la contribución de los iones cloruros j_{Cl^-} y el proceso de nucleación progresiva y crecimiento 3D ($j_{3\text{Dprog}}$) descrita por la ecuación (3.67). Por lo tanto, la ecuación j_T se expresa por la sumatoria de las dos contribuciones a la densidad de corriente

total, la correspondiente a los términos involucrados y en su forma parametrizada (ecuaciones 3.103-3.105)

$$\mathbf{j}_T = \mathbf{j}_{Cr} + \mathbf{j}_{3Dprog} \quad (3.103)$$

$$\mathbf{j}_T = (\mathbf{k}_{ads} \exp(-\mathbf{k}_{des} \mathbf{t}) + \left(\frac{\mathbf{nFD}^{1/2} \mathbf{C}}{\pi^{1/2} \mathbf{t}^{1/2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-\mathbf{AN}_0 \pi \mathbf{k}' \mathbf{Dt}^2}{2} \right) \right] \right)) \quad (3.104)$$

$$\mathbf{V}_2 = (\mathbf{P}_1 * (\text{EXP}(-\mathbf{P}_2 * \mathbf{V}_1))) + (((\mathbf{P}_3 * \mathbf{P}_4) / (\mathbf{V}_1)^{0.5})) * (1 - \text{EXP}(((-\mathbf{P}_5 * \mathbf{P}_6 * \mathbf{P}_7 * \mathbf{P}_8 * \mathbf{V}_1^2) / (2)))) \quad (3.105)$$

De la misma manera que el caso anterior, la ecuación parametrizada (3.105) se utiliza para realizar el ajuste no lineal empleando los transitorios de corriente experimentales de la figura 3.37b, donde el tiempo y la densidad de corriente se representan por: $\mathbf{V}_1 = \mathbf{t} = (\mathbf{s})$ y $\mathbf{V}_2 = \mathbf{j} = \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{cm}^2}$. Por otra parte, los términos de la ecuación (3.104) se definen en su forma parametrizada en la tabla 3.8 y se expresa en la ecuación (3.105). El ajuste no lineal se realizó mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

Tabla 3.8. Términos parametrizados de la ecuación (3.104) para un crecimiento 3D, nucleación progresiva.

$P_1 =$	k_{ads}
$P_2 =$	k_{des}
$P_3 =$	$\frac{nFDC}{\sqrt{\pi}} = 2.722 \frac{C}{cm^3}$
$P_4 =$	$\sqrt{D} = 0.0038 \frac{cm}{s^{1/2}}$
$P_5 =$	$A = s^{-1}$
$P_6 =$	$N_0 = cm^{-2}$
$P_7 =$	$\pi k = 0.28$
$P_8 =$	$D = 1.47 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$

donde P_3 y P_7 son términos constantes, cuyos valores corresponden a: $n=2$, $F=96500$ C/mol, $C=2.5 \times 10^{-5}$ mol/cm³ y $\rho=8.96$ g/cm³ (densidad del material de cobre depositado). Los demás términos de la ecuación se dejaron variar durante el ajuste no lineal, incluso D .

En la tabla 3.9 se muestran los valores de cada uno de los términos de la j_T , obtenidos del ajuste no lineal. Los términos P_3 , P_4 y P_7 y P_8 , se mantienen constantes, tal como se esperaba y con esto se valida la aplicación del modelo. Así mismo, es importante notar que el coeficiente de difusión D , se mantiene constante en el orden de 10^{-5} , el cual es muy similar al que se determinó en el sistema de 5×10^{-2} M Cu(II). Más adelante se describe el comportamiento de los parámetros involucrados en j_{Cl^-} y j_{3Dprog} .

Tabla 3.9. Parámetros estimados del ajuste no lineal de los transitorios de corriente experimentales del sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II), estimados del ajuste no lineal utilizando la ecuación (3.103), $j_T = j_{dl} + j_{3Dprog}$

$-E$ (V)	$P_1 = k_{ads}$	$P_2 = k_{des}$	$P_3 = \frac{nFDc}{\sqrt{\pi}} = 2.722 \frac{C}{cm^2}$	$P_4 = \sqrt{D} = 0.0038 \frac{cm}{s^{1/2}}$	$P_5 = A = s^{-1}$	$P_6 = N_0 = cm^{-2}$ 10^{-6}	$P_7 = \pi k = 0.2796$	$P_8 = 1.47 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ 10^5
0.572	0.10	9.42	3.00	0.0038	0.60	3.34	0.21	1.50
0.622	0.10	9.43	3.00	0.0038	0.49	3.34	0.23	1.50
0.672	0.11	11.68	3.03	0.0038	1.42	3.34	0.21	1.50
0.722	0.15	14.92	3.08	0.0038	3.50	3.34	0.22	1.50
0.772	0.13	13.40	3.04	0.0038	3.09	3.34	0.21	1.50
0.822	0.12	13.01	3.06	0.0038	2.71	3.34	0.21	1.50
0.872	0.15	14.70	2.69	0.0048	3.81	3.34	0.28	1.50
0.922	0.16	15.77	2.58	0.0048	5.05	3.34	0.34	1.50
0.972	0.16	16.29	3.14	0.0038	2.11	3.34	1.21	1.50
1.022	0.17	15.43	3.15	0.0038	2.01	3.34	1.27	1.50

En la figura 3.45 se muestra la comparación de algunos transitorios de densidad de corriente experimentales (línea azul) y los obtenidos en el ajuste no lineal (línea rosa), para todos los casos el ajuste presentó una varianza $\sim 99\%$, lo cual muestra tener un buen ajuste.

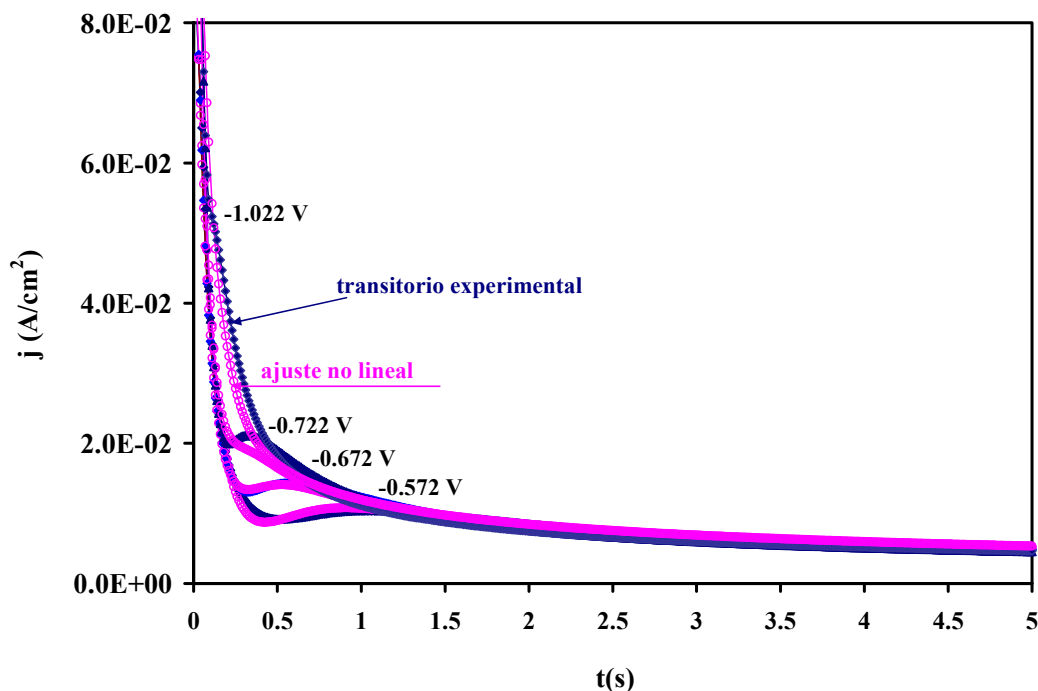


Figura 3.45. Comparación de algunos transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre el electrodo de película nCB en el sistema 2.5×10^{-2} M CuCl_2 /1 M NH_4OH , 1 M KCl a pH =10, al aplicar diferentes pulsos de potencial (indicados en la figura), con los transitorios obtenidos del ajuste no lineal de la ecuación a ecuación (3.103), $\mathbf{j_T = j_{dl} + j_{3Dprog}}$.

En la figura 3.46 se muestra la de-convolución de cada término asociado a la corriente total ($\mathbf{j_T}$), es decir las contribuciones individuales de: $\mathbf{j_{Cl^-}}$ y $\mathbf{j_{3Dprog}}$. Se muestran los transitorios correspondientes a potencial extremos de -0.572 V y -1.022 V (indicados en la figura). En el caso del potencial de menor energía correspondiente a -0.572 V se observa que $\mathbf{j_{Cl^-}}$ se manifiesta y coincide con el experimental en los primeros segundos y que se tiene contribuciones muy importantes hasta 0.54s, mientras que la $\mathbf{j_{3Dprog}}$ interseca en 0.33s (ver recuadro), en este punto se presenta la contribución de ambos procesos, posteriormente a partir de 0.56s sólo predomina la corriente asociada al crecimiento 3D progresivo. Es importante mencionar que ambos procesos se lleva de manera instantánea, ya que cuando crece la densidad de corriente $\mathbf{j_{3Dprog}}$ se tiene una gran contribución de $\mathbf{j_{Cl^-}}$. Para el potencial con mayor energía de -1.022 V, el proceso $\mathbf{j_{3Dprog}}$ está totalmente en mascarado por la presencia de la adsorción

de los iones cloruro, por esta razón a este potencial no se define el máximo en el transitorio experimental (línea azul). De-convolucionar las contribuciones de la j_T es de gran interés puesto que permite analizar por separado cada término y analizar su influencia en el proceso de nucleación.

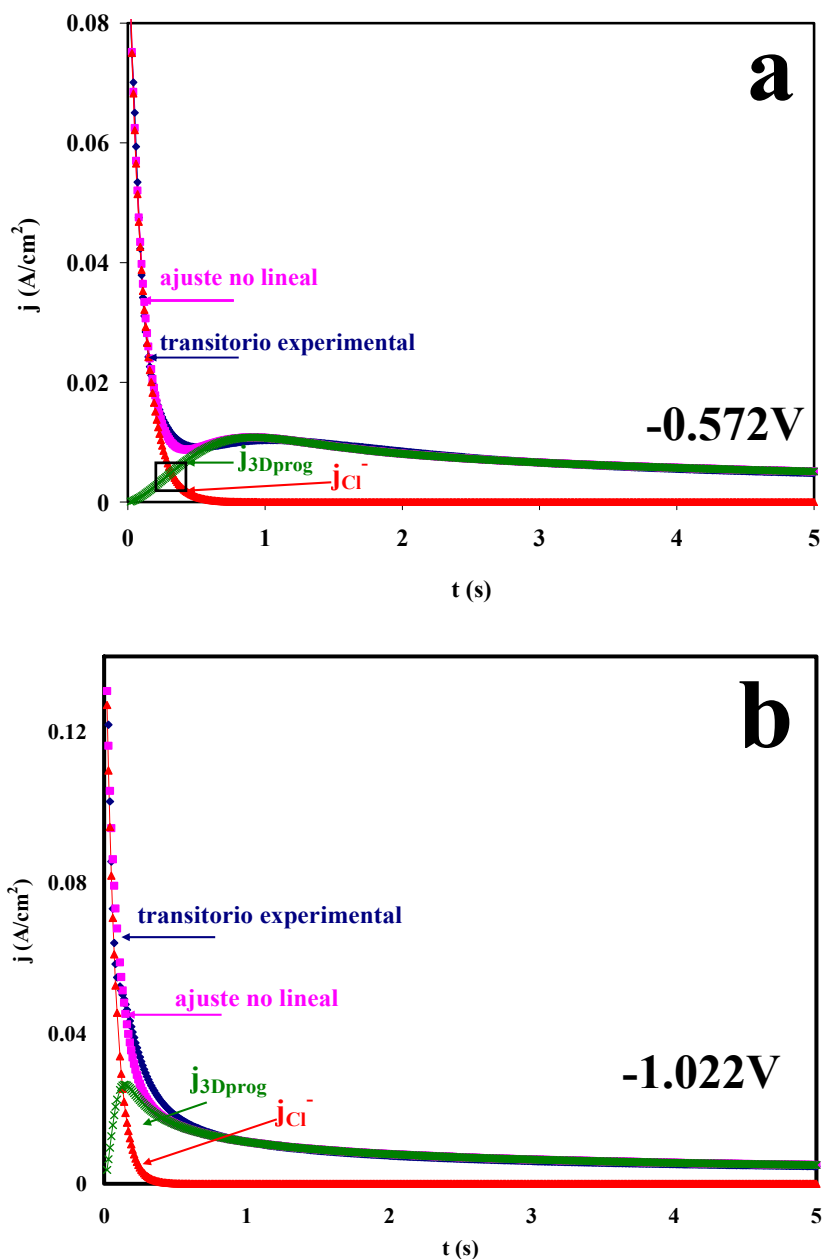


Figura 3.46. De-convolución de cada término asociado a la densidad de corriente total $j_T = j_{Cl^-} + j_{3Dprog}$ (indicados en la figura) obtenidos del ajuste no lineal, sobre el electrodo de película nCB en el sistema $2.5 \times 10^{-2} M CuCl_2 / 1 M NH_4OH$, $1 M KCl$ a $pH = 10$ al aplicar un potencial constante.

De la misma manera que el caso anterior, en la tabla 3.10 se muestra la contribución de la él j_{Cl^-} y la carga asociada al ion cloruro (Q_{ads-Cl^-}) en función del potencial aplicado. Se observa que los valores de k_{ads} y k_{des} cambian ligeramente en función del potencial y la Q_{ads-Cl^-} se mantiene constante, además que los valores son similares a los obtenidos por cronocolumbimetría. Esto indica que la adsorción de los cloruros está presente siempre en j_{3Dprog} .

Tabla 3.10. Parámetros k_{ads} y k_{des} asociados al proceso de adsorción y desorción considerando la contribución de la j_{Cl^-} y la carga asociada al ion cloruro en función del potencial obtenidos de los transitorios de corriente experimentales del sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II), estimados del ajuste no lineal utilizando la ecuación (3.103), $j_T = j_{Cl^-} + j_{3Dprog}$.

E (V)	k_{ads}	k_{des}	Q_{adsCl^-} ($\mu C/cm^2$) 10^{-4}
-0.572	0.10	9.42	1.06
-0.622	0.10	9.43	1.06
-0.672	0.11	11.68	0.94
-0.722	0.15	14.92	1.01
-0.772	0.13	13.40	0.97
-0.822	0.12	13.01	0.92
-0.872	0.15	14.70	1.02
-0.922	0.16	15.76	1.02
-0.972	0.16	16.29	0.98
-1.022	0.170	15.43	1.10

Por otro lado, en la tabla 3.11 se muestran los resultados obtenidos del ajuste no lineal correspondientes a los parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento del cobre. Como ya se había mencionado anteriormente, **D** se mantiene constante en función del potencial. Llama la atención que la densidad numérica de sitios activos (**N₀**) sea constante y que **A** muestre un comportamiento caótico con el potencial, entonces esto indica que la ecuación para la nucleación progresiva no describe adecuadamente el proceso de electrocristalización; sin embargo, los ajustes y la de-convolución muestran que son adecuados. Entonces, ¿qué fenómeno no se considera en esta ecuación?

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos de nucleación con crecimiento 3D correspondiente a los transitorios de corriente experimentales del sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II) en función del potencial, estimados del ajuste no lineal utilizando la ecuación (3.103), $\mathbf{j}_T = \mathbf{j}_{CT} + \mathbf{j}_{3Dprog}$.

-E (V)	D (cm²/s) 10⁵	N₀ (cm⁻²) 10⁻⁶	A (s⁻¹)
0.572	1.50	3.34	0.53
0.622	1.50	3.34	0.49
0.672	1.50	3.34	1.42
0.722	1.50	3.34	3.50
0.772	1.50	3.34	3.09
0.822	1.50	3.34	2.71
0.872	1.50	3.34	3.81
0.922	1.50	3.34	5.05
0.972	1.50	3.34	2.11
1.022	1.50	3.34	2.01

Para entender lo que está sucediendo con el comportamiento de los parámetros, es importante recordar que la ecuación (3.67) tiene dos términos involucrados, el primero relaciona la cantidad de depósito con el proceso difusional (comportamiento de Cottrell) y el segundo indica la fracción cubierta por zonas de difusión sin considerar el traslape o solapamiento entre las zonas de crecimiento de los núcleos, es decir, se consideran núcleos que crecen de manera individual y aislada sin interactuar, con diferentes tiempos de vida (edad) y tamaño; generando alrededor de cada uno de ellos una zona de difusión (como se muestra en la

figura 3.47). Dado los resultados obtenidos, entonces no es adecuado considerar que los núcleos crecen de forma aislada y que no interactúan entre ellos. Por lo tanto es necesario incluir otras consideraciones tales como el traslape de las zonas difusionales que cada núcleo genera entre otros.

$$j_{3Dprog} = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-AN_0\pi k'Dt^2}{2}\right) \right] \quad (3.67)$$

↓
↓

1er término
2do término

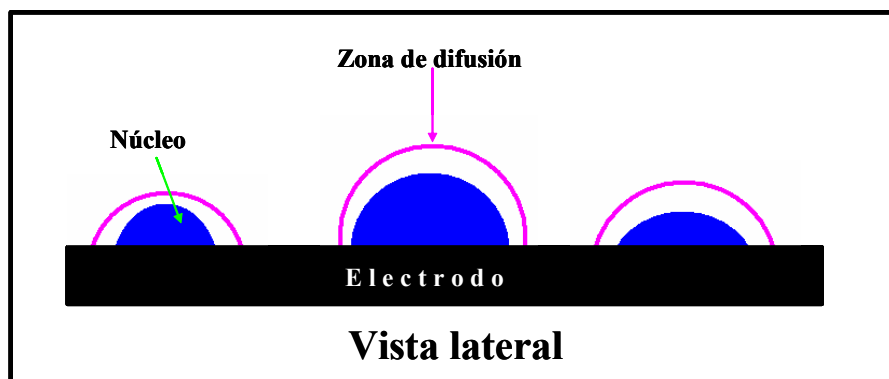
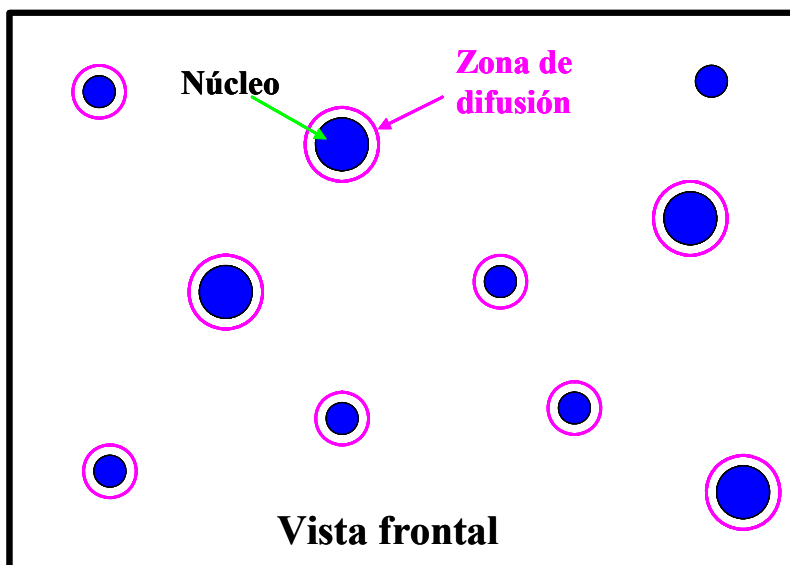



Figura 3.47. Representación del crecimiento 3D progresivo limitado por la difusión de la especie electroactiva, vista frontal y lateral (indicadas en la figura).

El modelo descrito por Scharifker-Mostany para el crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva, considera que a tiempos cortos de depósito, el crecimiento de un núcleo es hemisférico, donde se generan zonas difusionales también hemisféricas; a tiempos mayores el flujo difusivo y la corriente de crecimiento puede ser expresada en términos de una difusión lineal semi-infinita. Esta ecuación se conoce como la general (3.73) y presenta tres términos representados en la figura 3.48: el primero involucra la cantidad de depósito con el proceso difusional. El segundo, considera cuatro aspectos muy importantes: a) los núcleos no crecen aislados o de manera independiente, b) existen interacciones entre las zonas de difusión cuando crecen los núcleos, c) las zonas de difusión que se forman se traslapan por lo que existe interacción entre cada núcleo y d) el proceso difusional cambia de una difusión semiesférica a perpendicular a la superficie del electrodo. Finalmente el tercer término representa el área de recubrimiento expandida, la cual va aumentando por el crecimiento de los núcleos, por lo que hay un cambio en el área.

$$j_{3D} = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \left(\frac{1 - \exp(At)}{A} \right) \right] \right\} \right] \quad (3.73)$$



1er término 2do término 3er término

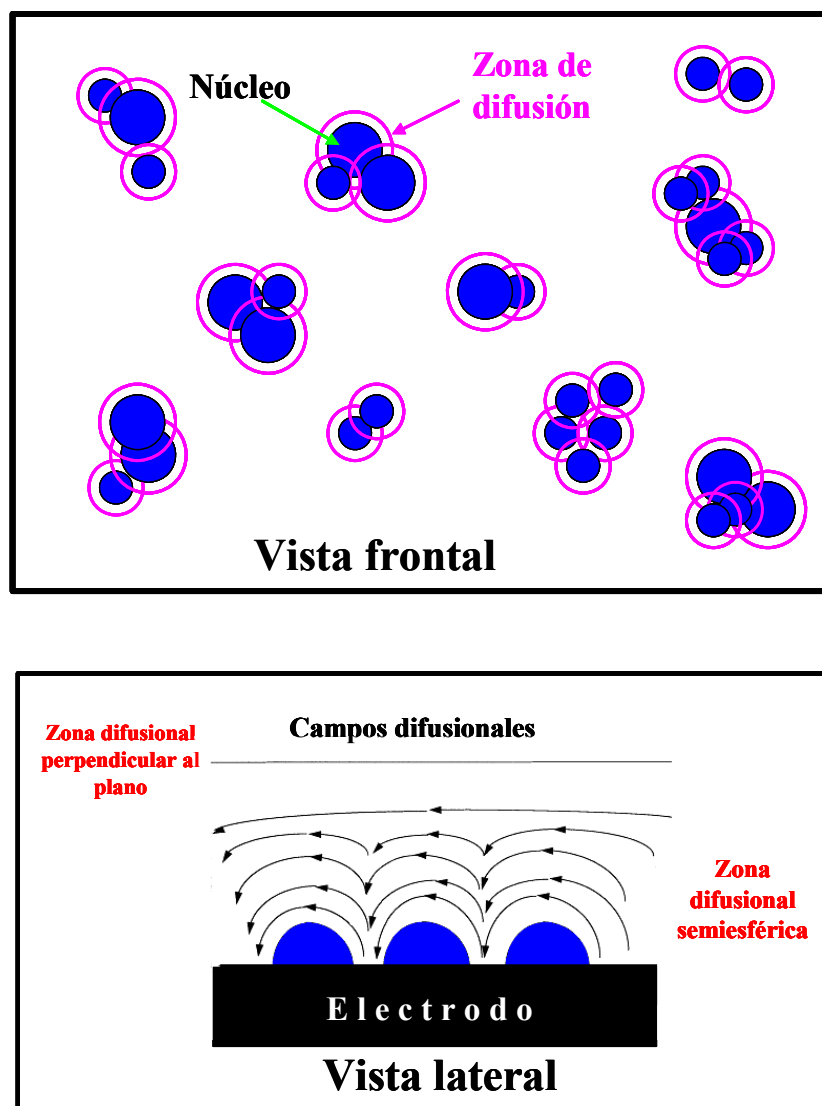


Figura 3.48. Representación de la ecuación general para un crecimiento 3D limitado por la especie electroactiva, vista frontal y lateral (indicadas en la figura).

Considerando la explicación anterior, se evalúan los transitorios experimentales del sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II) tomando en cuenta que en la j_T está involucrado el crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva (ecuación general) y la adsorción de los iones cloruro. En las siguientes ecuaciones se representan la j_T en su forma desarrollada y parametrizada, a partir de estas ecuaciones se realiza el ajuste no-lineal de los transitorios de corriente experimentales de la figura 3.37b para obtener los parámetros de electrocristalización:

$$j_T = j_{dl}' + j_{3D} \quad (3.92)$$

$$j_T = (k_{ads} \exp(-k_{des} t) + \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left\{ -No\pi kD \left[t - \left(\frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \right]) \quad (3.95)$$

$$V_2 = (P_1 * (\exp(-P_2 * V_1))) + (P_3 * (P_4^{(0.5)}) / (V_1^{(0.5)}) * (1 - \exp(-(P_4 * P_5 * P_6) * (V_1 - ((1 - \exp(-P_7 * V_1)) / P_7)))) \quad (3.96)$$

Los parámetros de la ecuación (3.101) ya fueron descritos anteriormente en la tabla 3.2. De la misma manera que el caso anterior, se realiza el ajuste no lineal de los transitorios de corriente experimentales usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. En la tabla 3.12 se muestran los valores de cada término de la j_T obtenidos del ajuste no lineal, los términos involucrados en los parámetros P_3 y P_5 se mantienen constantes, los cuales permiten validar el ajuste. Más adelante se discute el comportamiento de los parámetros.

Tabla 3.12. Parámetros estimados del ajuste no lineal de los transitorios de corriente experimentales del sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II), estimados del ajuste no lineal de la ecuación (3.96), $j_T = j_{dl}' + j_{3D} + j_{er}$

-E (V)	$P_1 = k_{ads}$	$P_2 = k_{des}$	$P_3 = \frac{nFC}{\sqrt{\pi}} = 2.722 \frac{C}{cm^3}$	$P_4 = D = 1.45 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ 10^5	$P_5 = \pi k = 0.2097$	$P_6 = No = cm^{-2}$ 10^{-6}	$P_7 = A = s^{-1}$
0.572	0.10	10.17	2.72	1.50	0.21	3.34	1.04
0.622	0.10	9.94	2.89	1.50	0.20	2.67	1.07
0.672	0.10	10.21	2.83	1.50	0.20	3.34	1.04
0.722	0.11	12.29	2.89	1.50	0.21	6.03	1.22
0.772	0.10	10.37	2.88	1.50	0.21	3.34	2.04
0.822	0.15	14.39	2.90	1.50	0.22	6.03	2.22
0.872	0.13	15.58	2.99	1.50	0.26	6.03	2.22
0.922	0.14	14.21	2.86	1.50	0.25	6.03	3.22
0.972	0.15	14.21	2.83	1.50	0.29	6.03	3.22
1.022	0.16	14.06	2.96	1.50	0.32	6.03	4.22

En la figura 3.49 se muestra a manera de ejemplo la comparación de algunos transitorios de corriente experimentales (línea azul) y los obtenidos en el ajuste no lineal (línea rosa). Para todos los casos el ajuste presentó una varianza $\sim 99.4224\%$, lo cual muestra tener un buen ajuste.

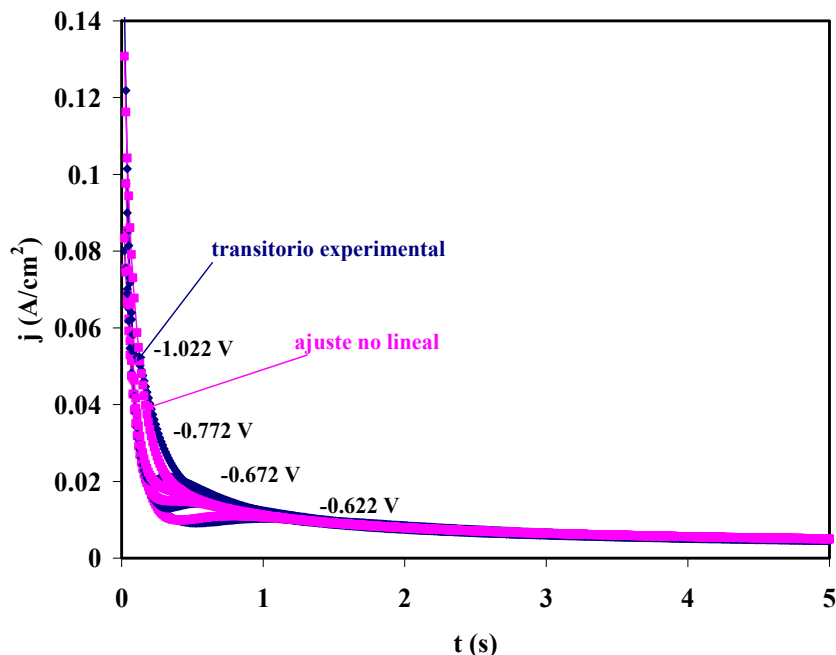


Figura 3.49. Comparación de algunos transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre electrodos de película nCB en el sistema $2.5 \times 10^{-2}\text{ M CuCl}_2/1\text{ M NH}_4\text{OH}$, 1 M KCl a $\text{pH} = 10$ al aplicar pulsos de potencial (indicados en la figura) con los transitorios obtenidos del ajuste no lineal de la ecuación (3.100).

En la figura 3.50 se muestra de-convolución de cada término asociado a la densidad de corriente total (j_T), es decir, la j_{Cl^-} y $j_{3\text{D}}$ para dos potenciales aplicados extremos (indicados en la figura). En la figura 3.51a se muestra la de-convolución del transitorio correspondientes a potencial de -0.622 V , se observa que al potencial de menor energía la contribución de j_{Cl^-} manifiesta y coincide con el experimental en los primeros segundos y que se tiene contribuciones muy importantes hasta 0.3 s (ver recuadro) con $j_{3\text{D}}$ y se hace importante hasta 0.5 s , pero esta presente desde que empiezan a crecer los núcleos, por lo que está de manera simultánea con la corriente asociada al crecimiento 3D. Para el potencial con mayor energía de -1.022 V (figura 3.50b), el proceso $j_{3\text{D}}$ está totalmente en mascarado por la presencia de la

adsorción de los iones cloruro hasta en el máximo de nucleación, posteriormente es menos evidente. De-convolucionar la respuesta permitió analizar la influencia de los iones cloruro en el proceso de nucleación del cobre.

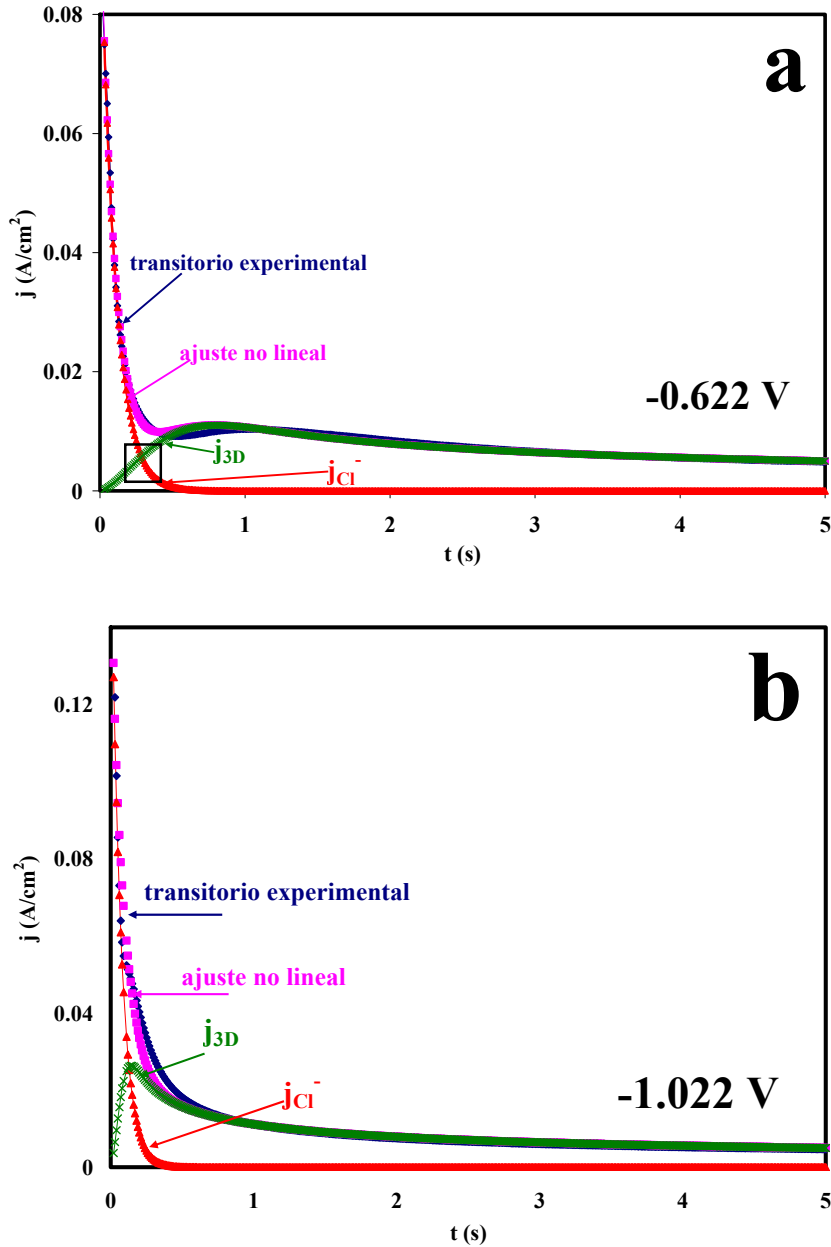


Figura 3.50. De-convolución de cada término asociado a la densidad de corriente total $j_T = j_{Cl^-} + j_{3D}$ (indicados en la figura) obtenidos del ajuste no lineal, sobre el electrodo de película nCB en el sistema 2.5×10^{-2} M $CuCl_2$ /1 M NH_4OH , 1 M KCl a pH =10, al aplicar un potencial constante.

En la tabla 3.13 se muestra las contribuciones asociadas a cada término correspondiente a la j_T . En general, se observa que los términos asociados a j_{Cl^-} aumentan paulatinamente en función del potencial. La Q_{adsCl^-} también tiene el mismo comportamiento; cuyos valores son muy similares a los de cronocoulombimetría. Esto demuestra que está presente la adsorción de los iones cloruro en el proceso de electrocristalización del cobre. Los parámetros cinéticos N_0 y A asociados a j_{3D} aumentan conforme el potencial es más negativo. El comportamiento de N_0 es el descrito y esperado como lo predice la ecuación general y es similar al comportamiento típico de un proceso de electrocristalización obtenido sobre un electrodo plano; sin embargo, el comportamiento de A no lo es.

Tabla 3.13. Parámetros estimados del ajuste no lineal de los transitorios de corriente experimentales del sistema 2.5×10^{-2} M Cu(II), estimados del ajuste no lineal de la ecuación (3.95), $j_T = j_{dl} + j_{3D}$

-E (V)	j_{Cl^-}			j_{3D}		
	k_{ads}	k_{des}	Q_{adsCl^-} ($\mu C/cm^2$) 10^{-4}	D (cm^2/s) 10^5	N_0 (cm^{-2}) 10^{-6}	A (s^{-1})
0.572	0.10	10.17	0.98	1.50	3.34	1.04
0.622	0.10	9.94	1.01	1.50	2.67	1.07
0.672	0.10	10.21	0.98	1.50	3.34	1.04
0.722	0.11	12.29	0.90	1.50	6.03	1.22
0.772	0.10	10.37	0.96	1.50	3.34	2.04
0.822	0.15	14.39	1.04	1.50	6.03	2.22
0.872	0.13	15.58	0.83	1.50	6.03	2.22
0.922	0.14	14.21	0.98	1.50	6.03	3.22
0.972	0.15	14.21	1.06	1.50	6.03	3.22
1.022	0.16	14.06	1.14	1.50	6.03	4.22

Es importante mencionar que los modelos teóricos de electrocristalización han sido utilizados para describir el tipo de nucleación y crecimiento de iones metálicos (paladio, plata, oro, incluso cobre, entre otros) soportados sobre sustratos planos; por ejemplo, el carbono vítreo [15, 16, 24, 29, 34, 58]. Donde los fundamentos básicos del modelo consideran la difusión perpendicular al plano del electrodo. En este caso, el modelo fue utilizado sobre una superficie

porosa, en la cual se demostró que solamente ocurre el proceso de difusión en la interfase, tal y como ocurre en los electrodos planos.

Con este estudio se concluye que a pesar que el modelo 3D crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva para los casos límites de nucleación instantánea y progresiva describe el proceso de electrocristalización de cobre para los sistemas de alta concentración. Los parámetros cinéticos representan físicamente el comportamiento del depósito.

Sin embargo, para tener un mejor estimado de los parámetros cinéticos utilizando este tipo de sustratos se sugiere como un trabajo a futuro estudiar el proceso de difusión de la especie electroactiva sobre superficies porosas y de esta manera modificar los modelos de electrocristalización. Esta temática es muy importante porque actualmente, se están llevando a cabo depósito de metales sobre superficies porosas y no hay trabajos publicados que evalúen la cinética de nucleación y crecimiento sobre este tipo de sustratos. Esta parte es fundamental puesto que brinda información sobre el tipo de nucleación y crecimiento del depósito así como los parámetros de velocidad de nucleación y sitios activos, esto de alguna manera ayuda a mejorar las condiciones del depósito y tener un mayor control sobre él y de esta manera optimizar el proceso de electrodeposición.

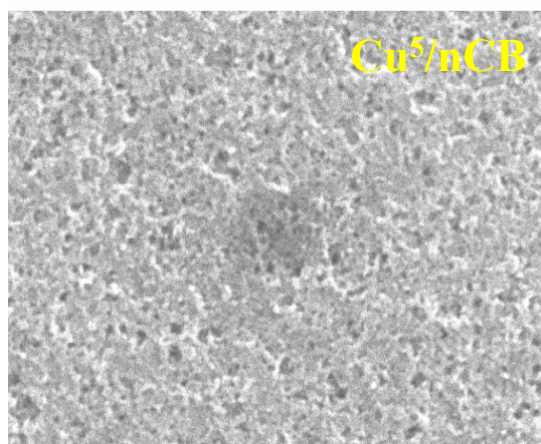
Por otro lado, en la literatura la reducción electroquímica del CO_2 se lleva a cabo en electrodos masivos de cobre, la hipótesis que se estableció en este trabajo fue preparar partículas dispersas sobre la matriz de carbono, con la finalidad de evitar el envenenamiento por CO formado como subproducto. En la sección anterior se presentó el estudio sistemático del electrodeposición de cobre y se demostró que considerando las variables de concentración, tiempo y potencial es posible obtener depósitos con diferentes características. En esta sección se muestra la caracterización física de los catalizadores de cobre que serán utilizados en la reducción electroquímica del CO_2 en este trabajo.

Mediante imágenes de SEM se muestra las condiciones de tiempo para obtener partículas dispersas, aglomerados y depósitos masivos de diferente morfología. Con DRX y con SEM se determinan los tamaños de las partículas depositadas y finalmente con la técnica electroquímica de redisolución anódica se evalúa la cantidad de catalizador en cada material, esto es muy importante debido a que la capacidad catalítica del material depende de la masa.

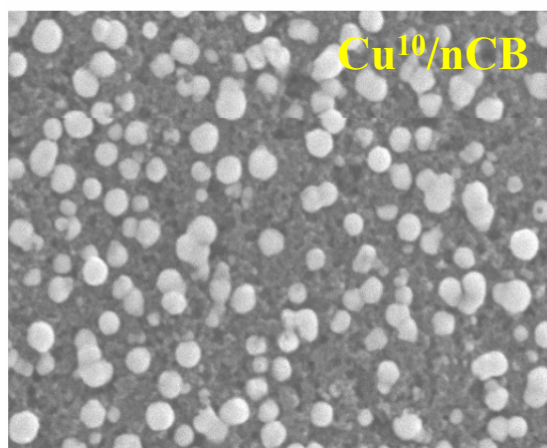
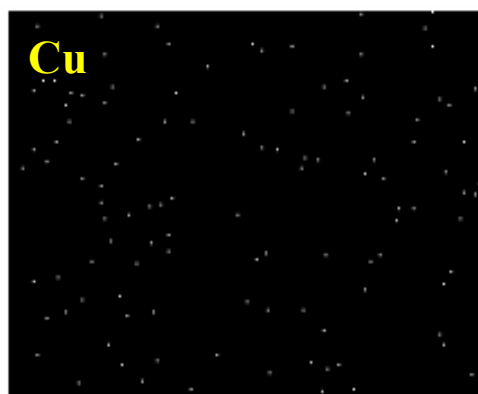
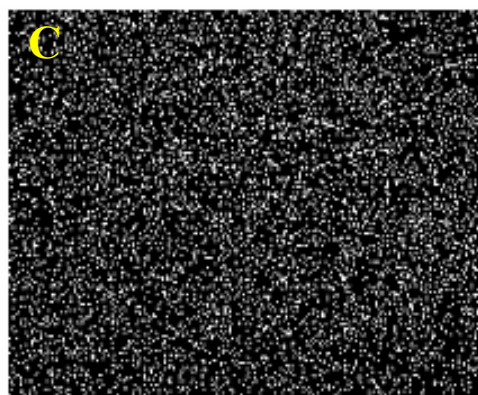
3.3 Caracterización de los materiales catalíticos de cobre para la reducción electroquímica del CO₂

3.3.1 Efecto del tiempo en la obtención de partículas dispersas, aglomeradas y depósitos masivos mediante imágenes de SEM

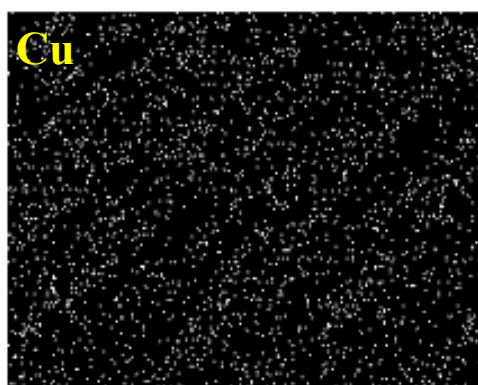
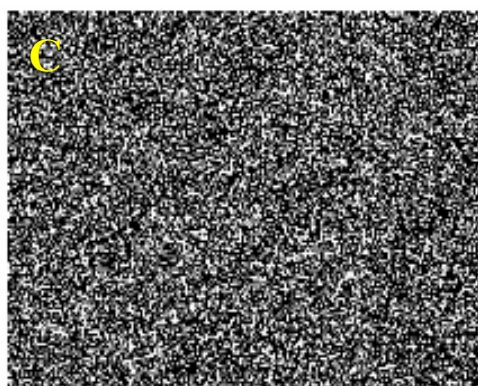
El efecto del tiempo en diferentes depósitos de cobre se realizó considerando una concentración constante de 5×10^{-2} M CuCl₂ / 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10, a potencial de -0.772 V y 500 rpm. Con la finalidad de conocer la dispersión de las partículas de cobre (Cu) sobre el soporte de carbono (C); cuando el intervalo de tiempo de depósito es de 5 a 60s, se realizó un mapeo químico elemental de cada elemento mediante microscopía electrónica de barrido de electrones electrodispersos acoplado al EDX. En la figura 3.51 se muestra la comparación de una familia de imágenes de los depósitos de cobre (Cu^x/nCB), donde x representa el tiempo de depósito; se observa que conforme aumenta el tiempo de depósito se va cubriendo la superficie de la matriz de carbono por partículas de cobre, las cuales se dispersan sobre ella. A un tiempo de 60s se observa poca dispersión y el inicio de saturación de la superficie porosa de la película nCB, entonces se puede decir que este tiempo es el máximo que permite obtener partículas dispersadas.

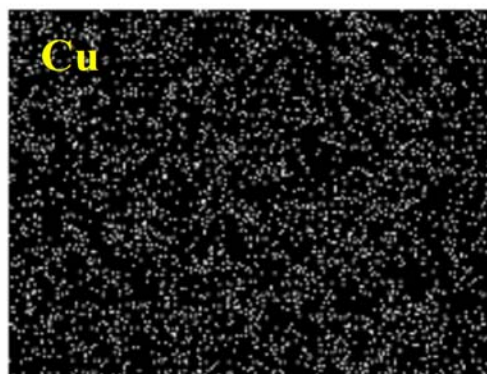
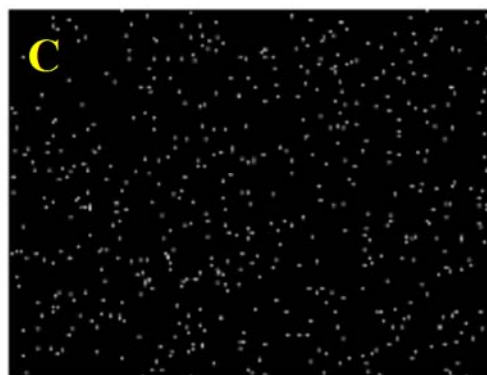
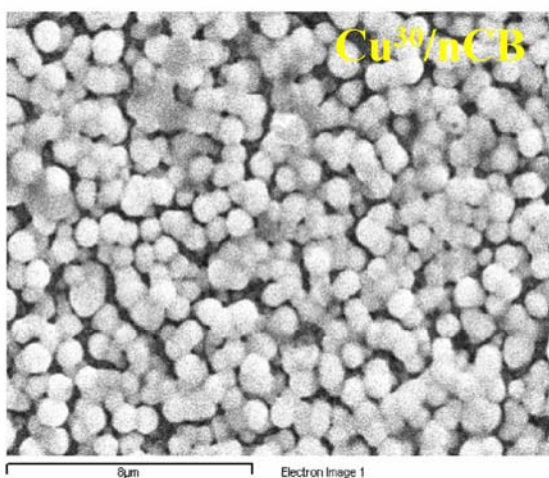
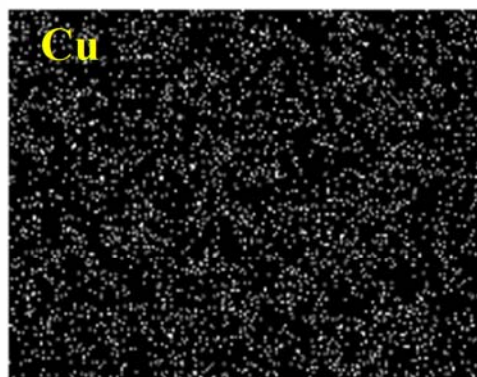
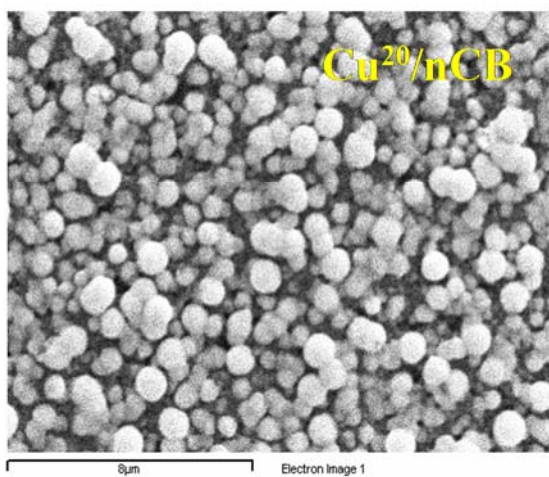


8 μm Electron Image 1



50 μm Electron Image 1





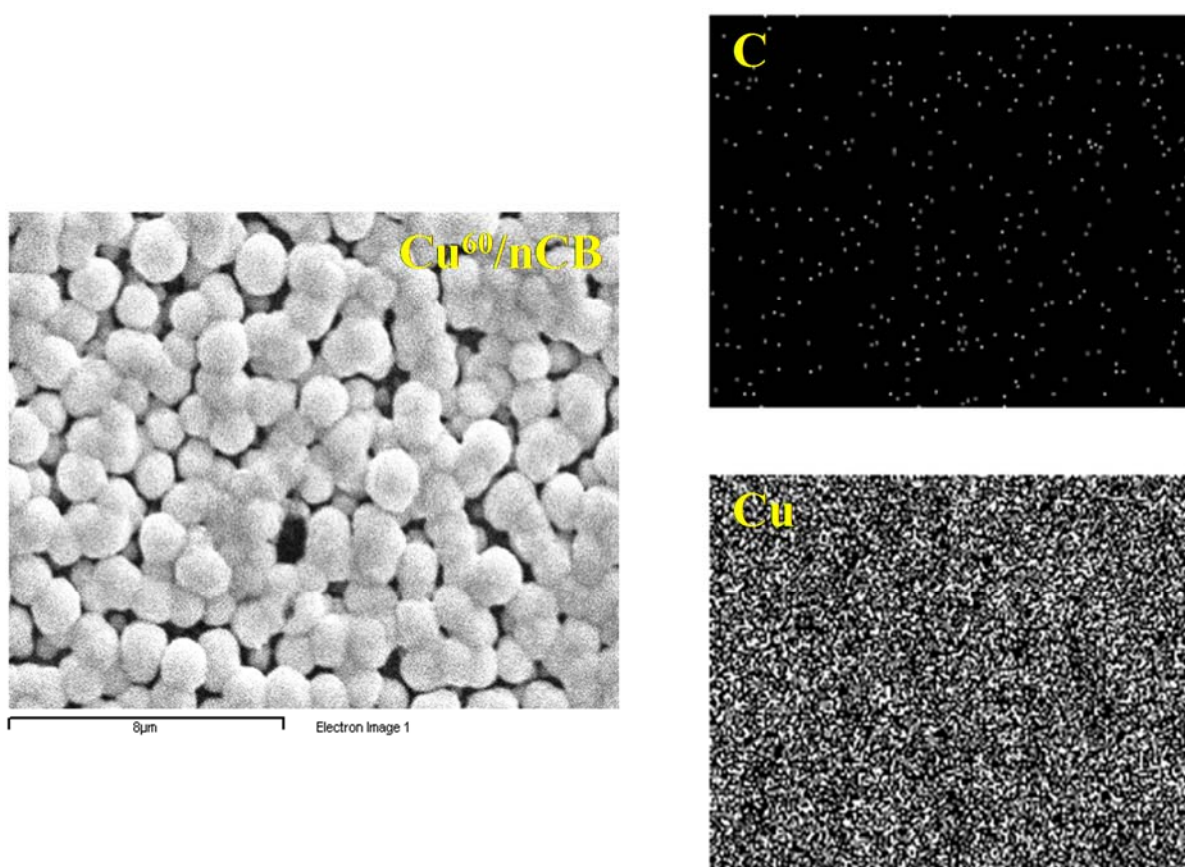


Figura 3.51. Imágenes de SEM de electrones electrodispersos acoplado al EDX correspondientes al mapeo químico elemental de los diferentes electrodos de cobre (indicados en la figura).

En el intervalo de tiempo de 90 hasta 300s, se observa la formación de aglomerados y la evolución a depósitos masivos. En la figura 3.52 se muestran algunas imágenes de SEM a 5K correspondientes a diferentes electrodos de cobre que muestran esta transición. A 100 s se observan el inicio de la formación de aglomerados y para los tiempos de 150 y 300s se observa la formación de depósitos masivos, los cuales presentan diferente morfología.

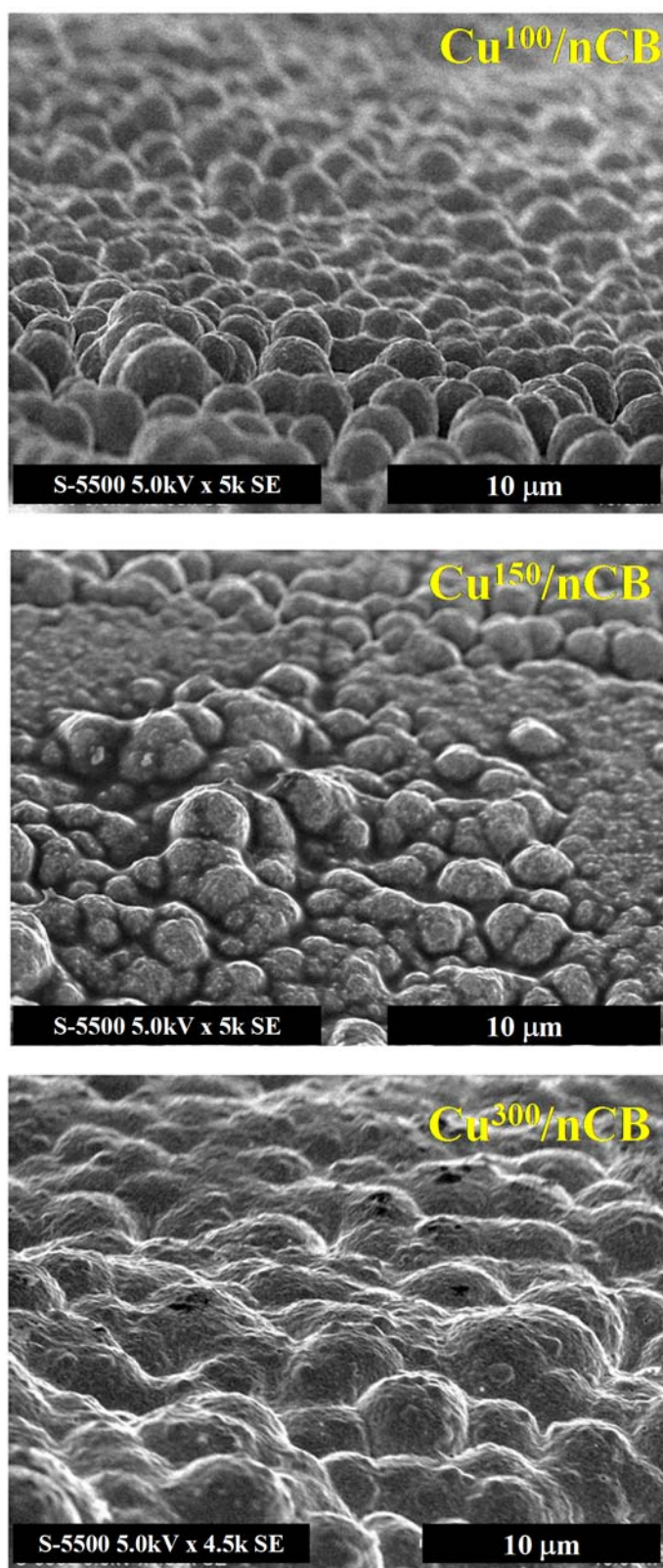


Figura 3.52. Imágenes de SEM obtenidas sobre diferentes electrodos de cobre (indicados en la figura).

Otra característica importante que se debe conocer de los electrocatalizadores de cobre es conocer si el material es nano y policristalino y la orientación preferencial de los planos.

3.3.2 Determinación del tamaño de cristal mediante DRX

En la figura 3.53 se presentan la comparación de los patrones de difracción de rayos X obtenidos entre 20 y 80° (2θ) para los electrocatalizadores de cobre (Cu^x/nCB , donde x representa el tiempo) obtenidos en función del tiempo de depósito, la película nCB y el electrodo de disco de cobre (indicados en la figura). Se muestra de manera independientemente los espectros de difracción de la película nCB y al electrodo de disco de cobre, así mismo se muestran las señales correspondientes a los patrones estándares PDF#26-1077 (líneas negras) y PDF#4-836 (líneas azules), respectivamente. El espectro del disco de cobre presenta dos picos de difracción correspondiente a los planos (1 1 1) y (2 0 0), los cuales indican la presencia de estructuras cúbicas centrada en las caras (fcc) y para la película nCB se observan dos picos anchos aproximadamente en $25(2\theta)$ y $42(2\theta)$ correspondientes al carbono. Comparando las señales de los diferentes electrocatalizadores de cobre se observa que a medida que aumenta la masa de cobre, la intensidad incrementa y es más fina (como es el caso del electrodo $\text{Cu}^{300}/\text{nCB}$), lo cual indica que el material es cristalino. Para el caso del electrodo Cu^5/nCB se observa una respuesta ancha similar a la película nCB, esto indica una cantidad muy pequeña de cobre, por esta razón se traslapada la señal del carbono con el cobre. Para el electrodo $\text{Cu}^{300}/\text{nCB}$ ya no se observa de manera relevante la presencia de la señal de la película nCB.

Comparando los electrocatalizadores de cobre con el electrodo de disco y con los patrones estándares del cobre y carbono. Se observa que el electrodo Cu^D presenta dos planos asociados a (1 1 1) y (2 0 0) en 43.297 y 50.433 en 2θ , respectivamente (como ya se había mencionado anteriormente); en el caso de los Cu^x/nCB se describe a tiempos mayores de 100s un tercer plano correspondiente a (2 2 0) en $74.130(2\theta)$. Así mismo se observa que los picos del **disco de cobre** son muy finos y de mayor intensidad que los electrocatalizadores de cobre, esto se debe a que existe únicamente cobre en la superficie. Es importante mencionar que en algunos casos, los picos anchos se asocian al tamaño del cristal.

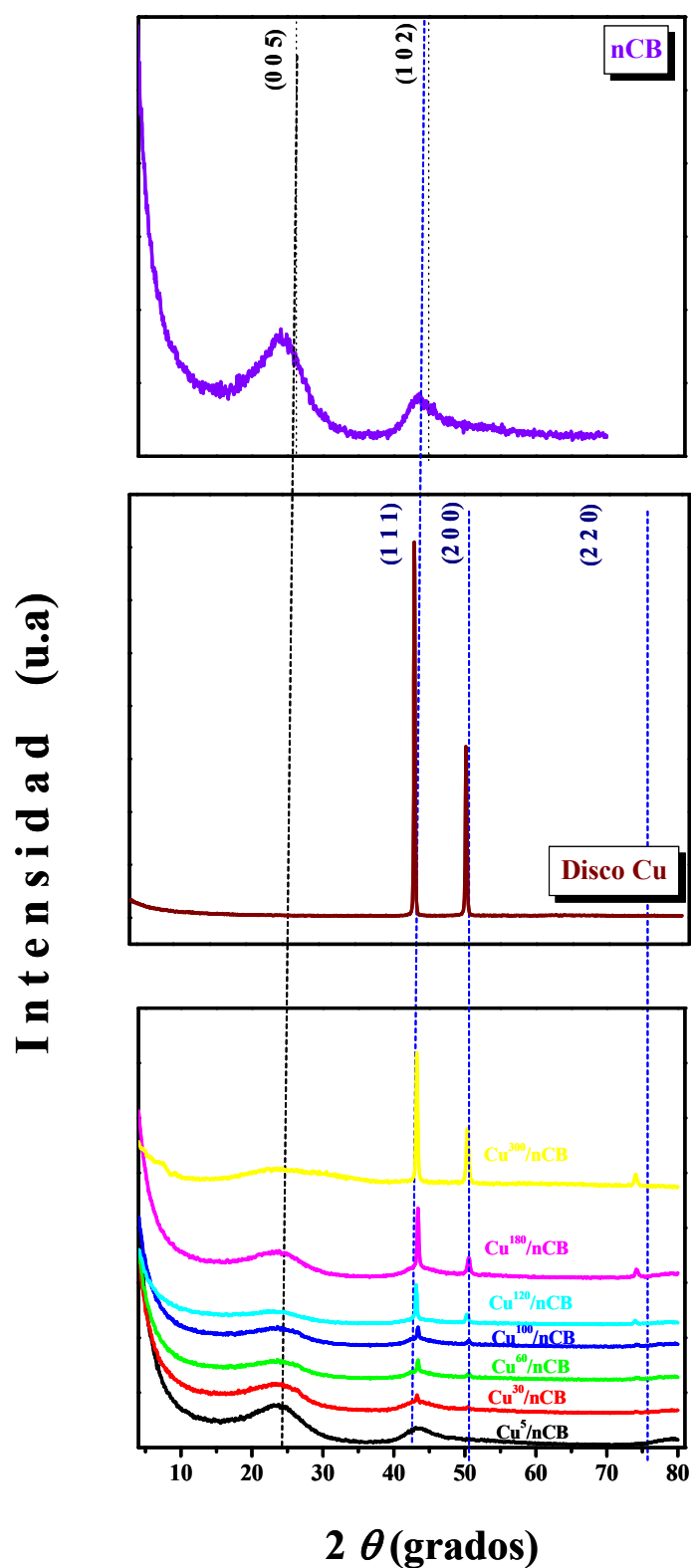


Figura 3.53. Espectro de difracción de rayos X obtenidos sobre la película nCB, electrodo de disco de cobre y los diferentes electrocatalizadores de cobre (indicados en la figura).

Considerando la respuesta de la figura 3.53 y aplicando la ecuación de Scherrer [79] se determinó el tamaño del cristal de los electrodos:

$$d = \frac{k\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (3.106)$$

donde k es la constante de Scherrer, que en este caso toma un valor promedio de 0.9, λ es la longitud de onda de rayo X (1.54056 Å), θ es el ángulo en el máximo del pico y $B_{2\theta}$ es el ancho del pico de difracción (1 1 1) de la estructura cúbica de cara centrada del cobre, el cual corresponde al de mayor intensidad; es importante mencionar que no existe interferencia de la señal de difracción asociada a la película nCB.

En la tabla 3.14 se muestra el tamaño de cristal para los diferentes electrocatalizadores y disco de cobre; se observa que el tamaño de cristal para el electrodo **Cu⁵/nCB** es pequeño (0.83 nm), en cambio para los electrodos de **Cu³⁰/nCB** a **Cu¹²⁰/nCB**, el tamaño del cristal es independiente del tiempo de depósito. Para el electrodo **Cu³⁰⁰/nCB** el tamaño de cristal es muy cercano al disco de cobre. Cabe mencionar que todos los materiales están en el orden de nanómetros.

Considerando el estudio de SEM y DRX se describió la posibilidad de obtener partículas dispersas y hasta depósitos masivos con tamaño del orden de nanómetros a micrómetros, considerando únicamente como variable el tiempo de depósito, para potencial y concentración constante.

Tabla 3.14. Tamaño de cristal de los depósitos de cobre mediante DRX

Electrodo	Tamaño de cristal (nm)
Cu ⁵ /nCB	0.83
Cu ³⁰ /nCB	15.58
Cu ⁶⁰ /nCB	16.49
Cu ¹⁰⁰ /nCB	15.31
Cu ¹²⁰ /nCB	16.69
Cu ³⁰⁰ /nCB	32.67
Disco de cobre	25.91

3.3.3 Determinación de la orientación preferencial de los planos cristalográficos

Otra manera de evaluar los electrocatalizadores, es conociendo la orientación preferencial de los planos cristalográficos (h k l), esto se puede determinar mediante la siguiente ecuación [80]:

$$R_i = \frac{\frac{I_i}{I_{oi}}}{\frac{1}{N} \sum_i \frac{I_i}{I_{oi}}} \quad (3.107)$$

donde i representa el índice del plano cristalográfico (h k l), R_i es el coeficiente de textura del plano i , I_i es la intensidad de la muestra en el plano i , I_{oi} es la intensidad del pico i para una muestra de igual composición y estructura sin orientación preferencial (considerando el PDF 040839 del cobre) y N es el número de picos analizados.

Considerando la ecuación anterior y tomando en cuenta los siguientes criterios se puede determinar si existe orientación preferencial en los electrodos:

Sí $R_i < 1$, no existe orientación preferencial

Sí $R_i > 1$, existe orientación preferencial

En la tabla 3.15 se muestran los resultados del crecimiento preferencial de los diferentes electrocatalizadores y disco de cobre obtenidos mediante la ecuación anterior. Se observa que los electrocatalizadores de cobre de $\text{Cu}^{60}/\text{nCB}$ a $\text{Cu}^{300}/\text{nCB}$ tienen crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (1 1 0), mientras que los planos (2 0 0) y en algunos casos el plano (2 2 0) no se favorece el orientación. Para los electrodos $\text{Cu}^{30}/\text{nCB}$ el crecimiento es únicamente en el planos (1 1 0) y para el Cu^D no tiene un crecimiento preferencial en los planos (1 1 0) y (2 0 0).

En resumen, este estudio permitió comparar los electrodos de disco de cobre (superficie lisa) con los electrocatalizadores (superficies con semiesférica), en los cuales, estos últimos electrodos obtenidos mediante electrodeposición presentan un crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (1 1 0). Esta caracterización es de interés puesto que en la literatura se ha reportado que dependiendo de las orientaciones cristalográficas es la formación de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ [82-84].

Tabla 3.15. Orientación preferencial de los electrocatalizadores y disco de cobre

Electrodo	R_i		
	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 2 0)
Cu ⁵ /nCB	-	-	-
Cu ³⁰ /nCB	1.00	-	-
Cu ⁶⁰ /nCB	1.13	0.87	-
Cu ¹⁰⁰ /nCB	1.26	0.91	0.83
Cu ¹²⁰ /nCB	1.49	0.76	0.75
Cu ³⁰⁰ /nCB	1.56	0.68	0.76
Disco de cobre	1.01	0.99	-

3.3.4 Evaluación de la cantidad de masa de cobre mediante redisolución anódica en medio de ácido sulfúrico

Cuando el material es empleado como catalizador, es necesario conocer la cantidad de masa para asociarla con la eficiencia y/o capacidad catalítica; en este caso en particular, el material catalítico de cobre que se utilizará en la reducción electroquímica del CO₂ se preparó por electrodeposición. En electroquímica una de las maneras para determinar la cantidad de material depositado es mediante la redisolución anódica [84, 85]. A continuación se describen los resultados obtenidos en estas actividades.

En la figura 3.54 se muestra a manera de recordatorio, la respuesta voltamperométrica obtenida sobre la película nCB a la concentración de 5×10^{-2} M Cu(II) / 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10, en el intervalo de potencial de -1.022 a 0.5 V a 20 mV/s, con la finalidad de mostrar específicamente el proceso de oxidación de cobre. Se observa la formación de dos máximos (**Ep₁**, **Ep₂**) asociados a diferentes óxidos que se forman a partir del cobre metálico recién depositado en el barrido directo. En la literatura se ha reportado la formación de óxido cuproso (Cu₂O) y cúprico (CuO), de acuerdo a las siguientes reacciones [21, 29, 54]:

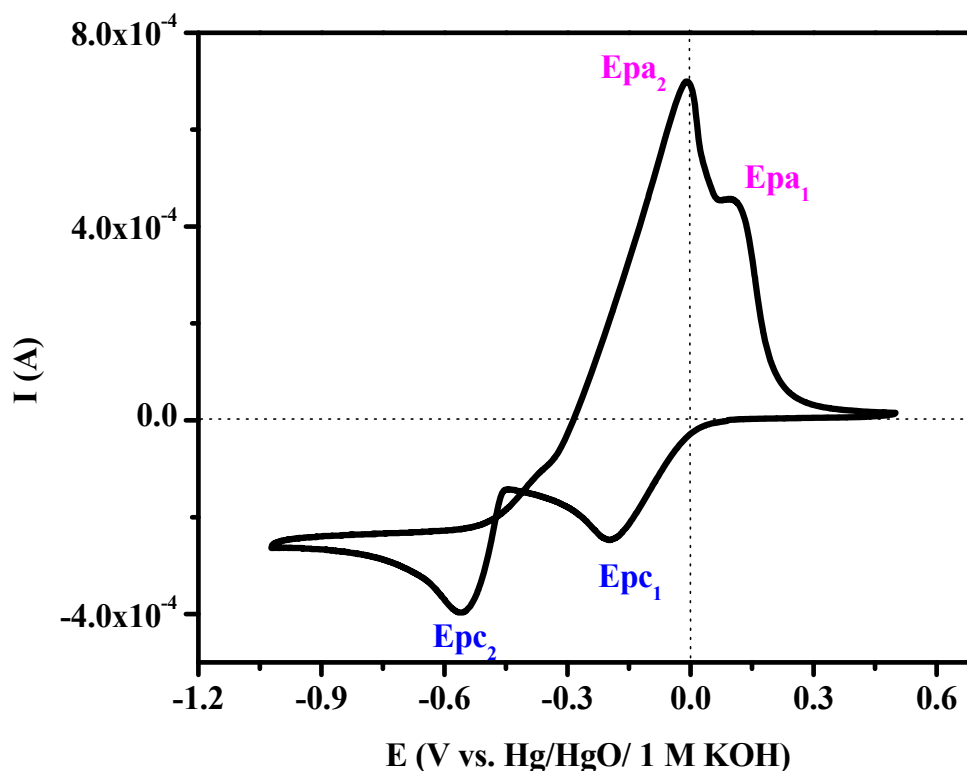
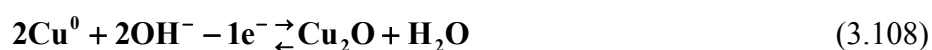


Figura 3.54. Respuesta voltamperométrica obtenidas a 20mV/s, en el intervalo de -1.022 a 0.5 V sobre la película nCB en el sistema 5×10^{-2} M Cu(II)/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10.

De la respuesta voltamperométrica de la figura 3.54, no es fácil cuantificar la cantidad de cobre metálico, debido a que no es posible determinar el intervalo de potencial donde inicia y termina la formación de cada óxido, además que en cada proceso involucra diferente número de electrones para la oxidación.

Se ha reportado que en el sistema de sulfato de cobre en medio ácido, la disolución del cobre, se define por un solo máximo asociado a una etapa de oxidación, la cual es representada por la siguiente ecuación:



De esta manera el Cu metálico se oxida a Cu^{2+} soluble sin pasar por los óxidos.

Antes de discutir los resultados de la redisolución anódica en el electrolito anteriormente especificado, es importante describir la respuesta del electrodepósito de cobre en el sistema de sulfato de cobre, con la finalidad de describir los procesos que se llevan a cabo; en la figura 3.55 se muestra la respuesta de voltamperométrica obtenida sobre la película nCB en el sistema $5 \times 10^{-2} \text{M CuSO}_4$, $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ a $\text{pH}=3$. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula a una velocidad de barrido de 20 mV/s . Se observa un máximo de corriente y potencial de pico catódico (Epc_1) asociado a la reducción del Cu^{2+} a Cu^0 y al invertir la dirección del barrido se presenta la respuesta de corriente máxima y potencial de pico anódico (Epa_1 , pico fino) asociada a la oxidación del cobre recién depositado, la cual se describe por la reacción (3.106). El pico fino de oxidación es característico de la disolución de un metal, donde se forma la especie soluble, en este caso el ion correspondiente es Cu^{2+} [15, 86]. Es importante mencionar que debido a que el proceso reducción/oxidación involucra el paso de $2e^-$, es de esperarse que la misma cantidad que se reduce sea la misma que se oxida. De acuerdo a la figura 3.55 parecería que es más la cantidad de cobre que se oxida que la que se reduce. Una manera de poder saber la cantidad, es evaluando la carga asociada a cada proceso. La cual se evaluó a partir del área bajo la curva y considerando la velocidad de barrido. Se obtuvo $6.30 \times 10^{-6} \text{ C}$ y $4.03 \times 10^{-6} \text{ C}$ para el proceso de oxidación y reducción, respectivamente. Esto muestra es más fácil reducir el cobre que oxidarlo.

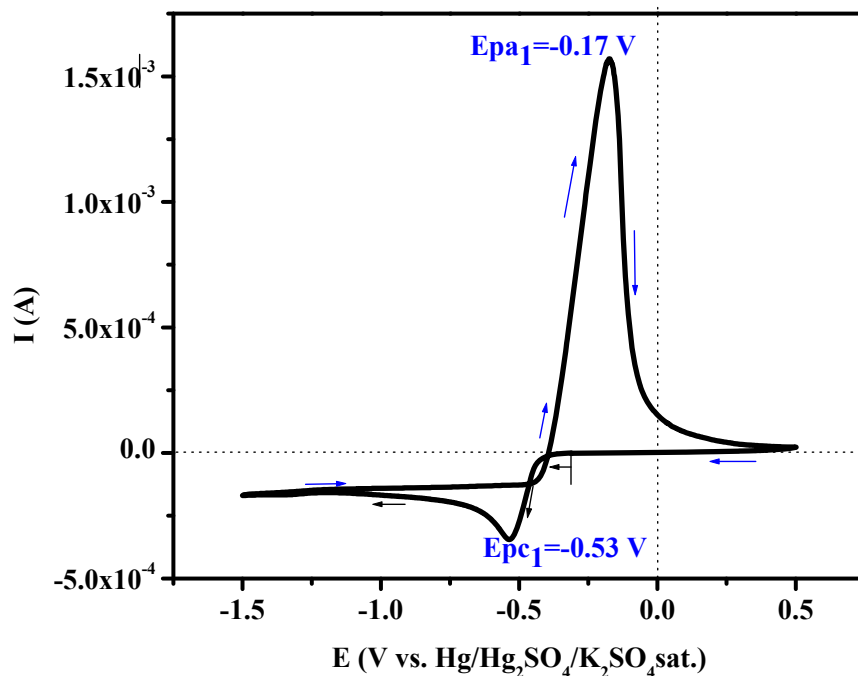


Figura 3.55. Respuesta voltamperométrica obtenidas sobre electrodo de película nCB en el sistema de 5×10^{-2} M CuSO_4 , 0.1 M K_2SO_4 a pH=3, a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Considerando lo anterior, a continuación se presenta la evaluación de la cantidad de material catalítico de cobre, la nomenclatura empleada para cada electrodo es Cu^x/nCB , donde x representa el tiempo de depósito. Es importante recordar que los depósitos se obtuvieron utilizando el electrolito de 5×10^{-2} M $\text{CuCl}_2/1$ M NH_4OH , 1 M KCl a pH =10, aplicando un potencial constante de -0.772 V, tiempos de depósito de 5s hasta 300s y con la finalidad de asegurar el depósito se agita el electrodo de trabajo a 500 rpm. La redisolución anódica se lleva a cabo en el electrolito soporte de 0.1 M $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ a pH=3, se realiza un barrido de potencial en dirección positiva y se determina la carga asociada al proceso de oxidación y mediante las leyes de Faraday se cuantifica la cantidad de masa depositada sobre el electrodo.

En la figura 3.56 se muestran las respuestas obtenidas de la redisolución anódica de los diferentes electrodos de cobre (Cu^x/nCB , x representa el tiempo de depósito) en el sistema antes mencionado (indicados en la figura); para todos los casos el barrido se inició en dirección

positiva con respecto al potencial de depósito de -0.772 a 0.6 V vs. Hg/Hg₂SO₄/ K₂SO₄ sat., a una velocidad de barrido de 5 mV/s. Se describe para todos los casos un máximo de corriente y potencial de pico catódico (**Epa₁**) asociado a la oxidación del cobre metálico, es claro observar que conforme aumenta el tiempo de depósito los máximos de corriente son mayores y se desplazan a potenciales más positivos (como se indica en la figura), lo cual indica que a mayor cantidad de cobre se requiere mayor energía para disolver el cobre metálico.

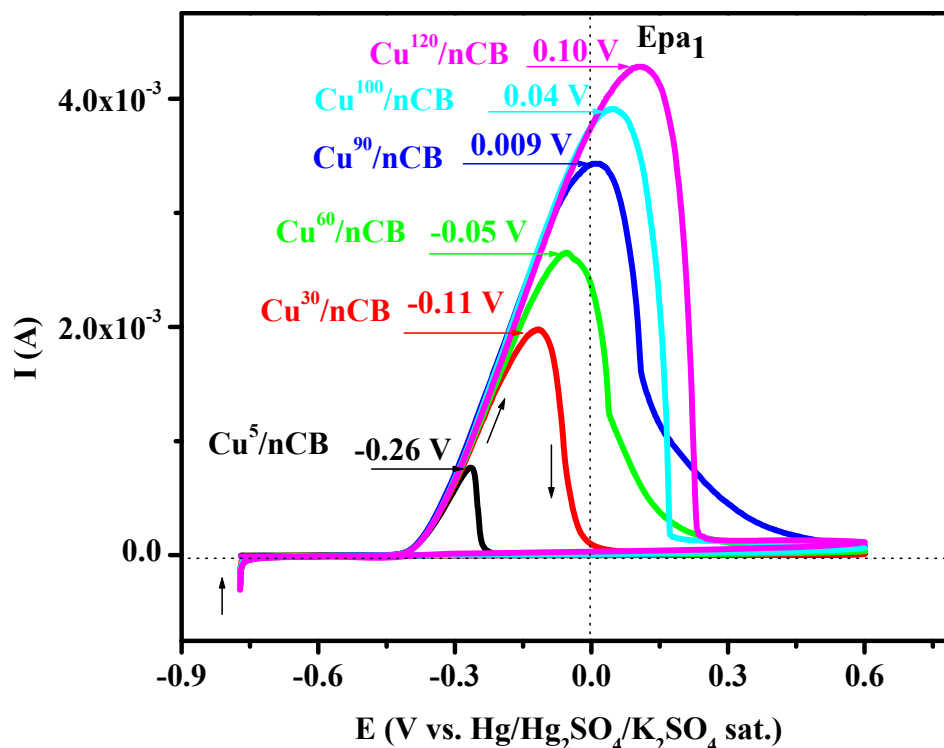


Figura 3.56 Respuestas de redisolución anódica obtenidas a 5 mV/s sobre los electrodos de película de carbono con diferentes tiempos de depósito en el sistema 0.1 M K₂SO₄ a pH=3.

En este caso, se realizaron tres ciclos sucesivos. Considerando la respuesta de la figura 3.56 se evaluó la carga asociada al proceso de oxidación/reducción del cobre; en la tabla 3.16 se muestran los valores. En la figura 3.57a, se muestra a manera de ejemplo, las respuestas de redisolución anódica obtenida del electrodo de cobre (Cu⁹⁰/nCB) correspondientes al primer ciclo y la figura 3.57b corresponden al segundo (línea negra) y tercer ciclo (línea roja), en donde se observa que las respuestas depende del número de ciclos y además se sigue presentando el máximo de corriente fino pero ligeramente desplazado (negativamente) debido a que cuando se

tiene menor cantidad de cobre se requiere menor energía para oxidarlo. Considerando las respuestas de los segundos y terceros ciclos, es evidente que se continúa disolviendo cobre de diferentes sitios depositados sobre la película, lo cual es lógico debido a que la película es porosa.

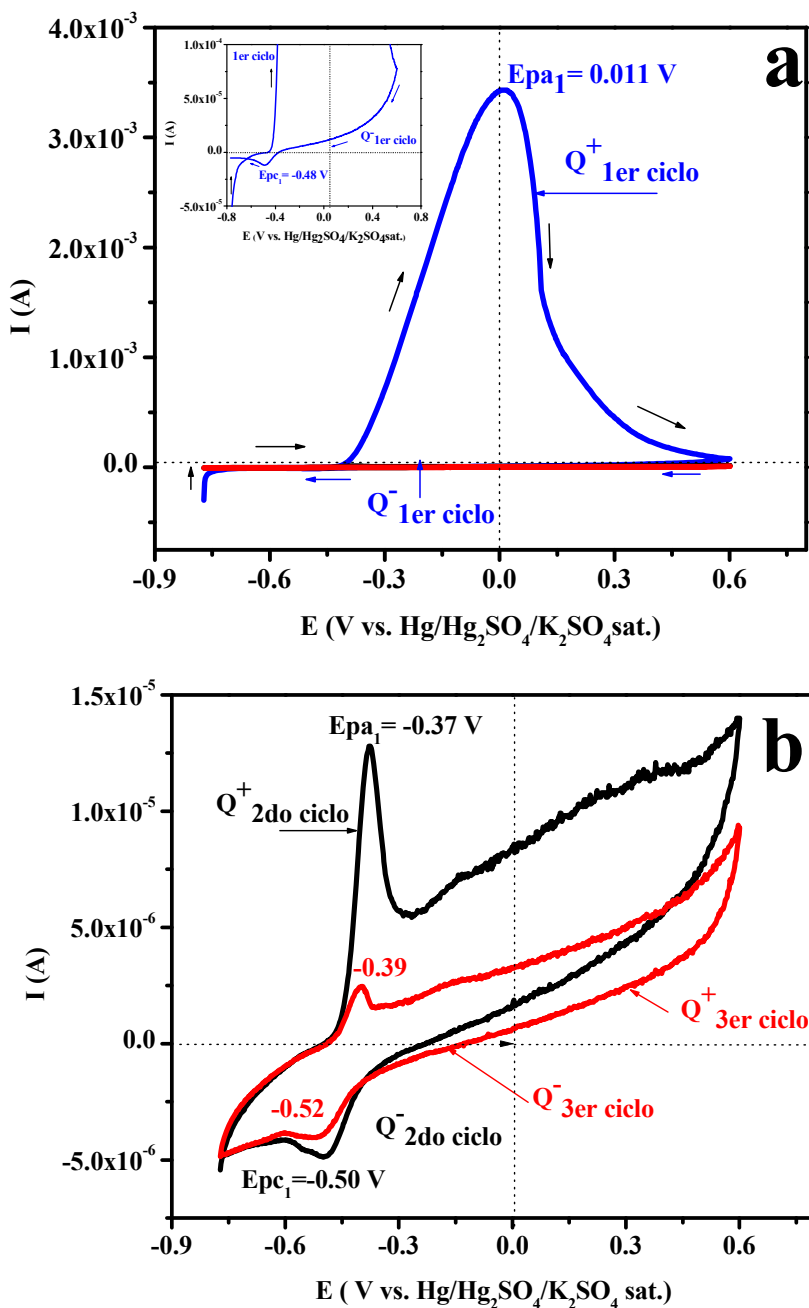


Figura 3.57 Redisolución anódica obtenida a 5 mV/s sobre el electrodo de cobre Cu⁹⁰/nCB para: a) el primer ciclo y b) segundo y tercer ciclo en el sistema 0.1 M K₂SO₄/H₂SO₄ a pH=3.

Tabla 3.16. Valores de las cargas asociadas a los tres ciclos obtenidos de la redisolución anódica sobre los electrodos de película de carbono a diferentes tiempos de depósito en el sistema 0.1 M K₂SO₄/H₂SO₄ a pH=3.

Electrodo	Q⁺_{1er} (C) 10³	Q⁺_{2do} (C) 10³	Q⁺_{3er} (C) 10³	Q⁻_{1er} (C) 10³	Q⁻_{2do} (C) 10³	Q⁻_{3er} (C) 10³
Cu ⁵ /nCB	14.5	0.543	0.476	0.529	0.431	0.395
Cu ³⁰ /nCB	83.0	0.682	0.491	0.701	0.350	0.337
Cu ⁶⁰ /nCB	162.5	1.737	0.898	2.300	0.416	0.366
Cu⁹⁰/nCB	252.7	2.605	1.195	4.391	0.432	0.410
Cu ¹⁰⁰ /nCB	259.2	3.473	2.375	4.346	1.224	1.227
Cu ¹²⁰ /nCB	321.1	7.070	4.103	9.485	1.100	1.046
Cu ¹⁵⁰ /nCB	410.9	5.795	2.545	14.192	0.683	0.625
Cu ¹⁸⁰ /nCB	482.6	8.012	3.729	15.569	0.629	0.577
Cu³⁰⁰/nCB	762.7	13.970	6.833	22.523	1.072	0.630

Considerando los valores de carga (+) de los tres ciclos reportados en la tabla 3.16 y aplicando la ley de Faraday se evaluó la masa para cada electrodo. En la figura 3.58 se muestra la comparación de la cantidad de masa de cobre y las cargas obtenidas en la redisolución anódica en el sistema de 0.1 M K₂SO₄/H₂SO₄ a pH=3, para los diferentes electrodos de cobre obtenidos a distintos tiempos de depósito, es claro observar que conforme aumenta el tiempo, la carga y la masa determinada aumentan. Es muy importante mencionar que este sistema es el mejor electrolito soporte para evaluar la cantidad de masa de cobre puesto que sólo involucra la transferencia de dos electrones en un solo paso para disolver el cobre metálico.

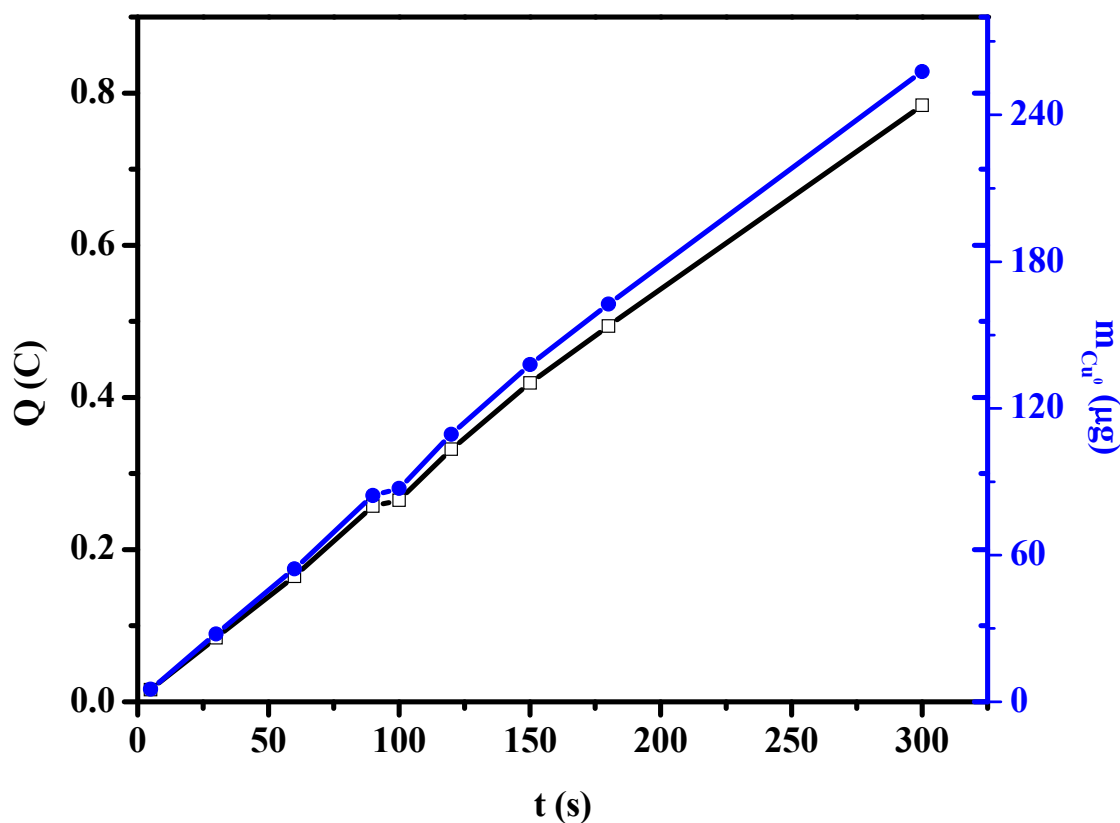


Figura 3.58. Relación de carga y masa de cobre obtenidas mediante la redisolución anódica en el medio de 0.1 M K_2SO_4/H_2SO_4 a $pH=3$, para los diferentes electrodos de cobre.

3.4 Conclusiones al capítulo

Los resultados obtenidos en el estudio de voltamperometría cíclica en función de la concentración de $Cu(II)$ permitió, mediante el análisis de los parámetros voltamperométricos, determinar que la especie electroactiva de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ es la misma para todas las concentraciones. El mecanismo del electrodepósito de cobre se lleva a cabo en dos etapas: de $Cu(II)$ a $Cu(I)$ y de $Cu(I)$ a Cu^0 . Así mismo, evaluando el potencial de electrocristalización se observó que en todas las concentraciones se lleva a cabo el proceso de electrocristalización y que depende de la concentración.

Por otra parte, el estudio de electrocristalización permitió estimar el tipo de nucleación y crecimiento de los sistemas con diferente concentración de Cu(II). Para la alta y mediana concentración de Cu(II) el proceso de electrocristalización sigue el comportamiento propuesto por el modelo 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva con crecimiento de núcleos semiesféricos. Se obtuvieron los parámetros cinéticos y mediante la de-convolución se comprobó que el proceso de adsorción de los iones cloruro está presente de manera simultánea en el proceso de electrocristalización. Es importante mencionar, que el comportamiento de los parámetros cinéticos obtenidos sobre superficies porosas son muy similares a los electrodos planos, puesto que solo se está llevando a cabo la difusión en la superficie, tal y como lo considera el modelo.

Para el sistema de concentración menor, se utilizó cronocoulombimetría para cuantificar la cantidad de cloruros adsorbidos, específicamente a las bajas concentraciones de cobre, la adsorción de cloruros enmascara la respuesta transitoria de corriente de nucleación y crecimiento del cobre, por tal motivo, no fue posible aplicar los modelos de electrocristalización. Sin embargo, mediante cronopotenciometría se describió el proceso de electrocristalización y se cuantificó la cantidad de átomos y núcleos de cobre depositados sobre la película, los cuales llegan a más de una monocapa.

El estudio de SEM confirmó que el depósito de cobre sobre la matriz de carbono presenta una morfología semiesférica como lo establece el modelo de electrocristalización 3D. De la misma manera un estudio de SEM mediante electrones electrodispersos mostró que en condiciones de baja energía, es decir bajos potenciales y a cualquier concentración de Cu(II), el depósito de cobre es capaz de penetrar dentro de los poros y además se describió la dispersión en la matriz.

Finalmente, considerando el estudio voltamperométrico, de electrocristalización y SEM, se eligió la concentración de 5×10^{-2} M Cu(II), el potencial de -0.772 V en función del tiempo a 500 rpm para obtener los electrocatalizadores de cobre soportados sobre la película de carbono. De esta manera fue posible establecer las condiciones para preparar partículas

dispersas, aglomerados y depósitos masivos de cobre como una función del tiempo y potencial constante. Así mismo se caracterizaron las diferentes superficies de los electrocatalizadores mediante SEM, se determinó el tamaño del cristal y la orientación preferencial de los planos cristalográficos del cobre y mediante la técnica redisolución anódica se cuantificó la cantidad de cobre para cada tiempo de depósito.

3.5 Referencias

- [1] **G. Staikov.** *Electrocrystallization in Nanotechnology.* Wiley-VCH, Weinheim, Germany. Cap. 1, (2007)
- [2] **T. Zapryanova, N. Jordanov, A. Milchev.** Electrochemical growth of single copper crystals on glassy carbon and tungsten substrates *J. Electroanal. Chem.*, **612** (1) 47 (2008).
- [3] **J.W. Dini.** *Electrodeposition. The materials science of coating and substrates.* Noyes Publications. New Jersey, USA. (1993).
- [4] **E. Virgilio Sierra, M.A. Méndez, V.M. Sarria, M.T. Cortés.** *Quim. Nova.*, **31** (2) 220 (2008).
- [5] **S. Dehbi, H. Massai, A. Chtaini.** *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **28** (4) 241 (2010).
- [6] **M. Jitaru.** Electrochemical carbon dioxide reduction-Fundamental and applied topics (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.*, **42** (4) 333 (2007).
- [7] **H.C. Shin, J. Dong, M. Liu.** Nanoporous Structures Prepared by an Electrochemical Deposition Process. *Adv. Mat.*, **15** (19) 1610 (2003).
- [8] **N.D. Nikolic, K.I. Popov, L.J. Pavlovic, M.G. Pavlovic.** Determination of Critical Conditions for the Formation of Electrodeposited Copper Structures Suitable for Electrodes in Electrochemical Devices. *Sensors.*, **7** (1) 1 (2007).
- [9] **G. Brisard, N. Bertrand, P.N. Ross, N.M. Marković.** Oxygen reduction and hydrogen evolution-oxidation reactions on Cu(hkl) surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, **480** (1-2) 219 (2000).
- [10] **P. Dubé, G.M. Brisard.** Influence of adsorption processes on the CO₂ electroreduction: An electrochemical mass spectrometry study. *J. Electroanal. Chem.*, **582** (1-2) 230 (2005).
- [11] **A. Radisic, J.G. Long, P.M. Hoffmann, P.C. Searson.** Nucleation and Growth of Copper on TiN from Pyrophosphate Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **148** (1) C41 (2001).
- [12] **M. Sun, T. J O'Keefe.** The effect of additives on the nucleation and growth of copper onto stainless steel cathodes. *Metall. Mater. Trans. B.*, **23** (5) 591 (1992).
- [13] **J.T. Matsushima, L.C.D. Santos, A.B. Couto, M. R. Baldan, N. G. Ferreira, B.E. McCandless.** Electrodeposition of Cu Nanoparticles on BDD Electrodes: Reactions and Nucleation Mechanism. *J. Electrochem. Soc.*, **159** (4) D246 (2012).

- [14] **A.I. Danilov, E.B. Molodokina, Y.M. Polukarov.** Initial Stages of Copper Electrocrystallization on a Glassy-Carbon Ring-Disk Electrode from Sulfate Electrolytes of Various Acidity: A Cyclic Voltammetry Study. *Russ. J. Electrochem.*, **38**, (7), 732 (2002).
- [15] **D. Grujicic, B. Pesic.** Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta.*, **47** (18) 2901 (2002).
- [16] **D. Grujicic, B. Pesic.** Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochim. Acta.*, **50** (22) 4426 (2005).
- [17] **H. Liu, F. Favier, K. Ng, M.P. Zach, R.M. Penner.** Size-selective electrodeposition of meso-scale metal particles: a general method. *Electrochim. Acta.*, **47** (5) 671 (2001).
- [18] **O. Ghodbane, L. Roué, D. Bélanger.** Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process. *Electrochim. Acta.*, **52** (19) 5843 (2007).
- [19] **Z. Grubač, M. Metikoš-Huković.** Nucleation of copper on an assembly of carbon microelectrodes. *Mater. Lett.*, **61** (3) 794 (2007).
- [20] **M. Schlesinger, M. Paunovic.** *Modern Electroplating*, fifth edition. Wiley, New Jersey, Cap. 2 (2010).
- [21] **C. Nila, I. González.** The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions. *J. Electroanal. Chem.*, **401** (1-2) 171 (1996).
- [22] **G. Fabricius, K. Kontturi, G. Sundholm.** Influence of thiourea and thiourea ageing on the electrodeposition of copper from acid sulfate solutions studied by the ring-disc technique. *J. Appl. Electrochem.*, **26** (11) 1179 (1996).
- [23] **M. Miranda Hernández.** Estudio del ruido electroquímico en la morfología de los electrodepósitos de cobre. Tesis de Maestría de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM)-Iztapalapa. México, D.F (1993).
- [24] **J. Vázquez-Arenas, G. Vázquez, A.M. Meléndez, I. González.** The Effect of the Cu²⁺ / Cu⁺ Step on Copper Electrocrystallization in Acid Noncomplexing Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, **154** (9) D473 (2007).
- [25] **S. Krzewska.** Impedance investigation of the mechanism of copper electrodeposition from acidic perchlorate electrolyte. *Electrochim. Acta.*, **42** (23-24) 3531 (1997).
- [26] **C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, R. Wiart.** Mechanism of copper deposition in a sulphate bath containing chlorides. *J. Electroanal. Chem.*, **572** (2) 367 (2004).
- [27] **M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul.** Electrochemical nucleation and growth of copper deposition onto FTO and n-Si(1 0 0) electrodes. *Mater. Chem. Phys.*, **115** (1) 385 (2009).
- [28] **C. Hee Cho, H. Shik Shin, C. Nam Chu.** Selective electrodeposition of copper on stainless steel using laser irradiation. *Surface & Coatings Technology* **222** 15 (2013)
- [29] **A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González.** Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media. *J. Electrochem. Soc.*, **148** (4) C315 (2001).
- [30] **E. Woods, F.M. Doyle.** Electrochemistry in mineral and metal processing V. Potential-pH diagrams for copper in aqueous solutions of various organic complexing agents. *The electrochemical Society, Inc.* **14** 258 (2000).
- [31] **O. Gylliené, J. Aikaité, O. Nivinskienė.** Recovery of EDTA from complex solution using Cu(II) as precipitant and Cu(II) subsequent removal by electrolysis. *J. Hazard. Mater.*, **116** (1) 119 (2004).

- [32] **R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, Robinson J.** *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton, Ellis Horwood, Chichester (1985).
- [33] **F.C. Walsh, M.E. Herron.** Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24** (2) 217 (1991).
- [34] **M. Palomar Pardavé.** Determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones amoniacaes. Tesis de Maestría de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM)-Iztapalapa. México, D.F (1995).
- [35] **A. Damjanovic.** On the mechanism of metal electrocrystallization. AES Research Project. 6 American Electroplaters' Soc., (1966).
- [36] **A. Milchev, S. Stoyanov.** Classical and atomistic models of electrolytic nucleation: Comparison with experimental data *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **72**, (1), 33 (1976).
- [37] **N. Alonso-Vante.** *Electroquímica y electrocatalisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Vol. 1a. Buenos Aires (2003).
- [38] **J.B. Zeldovich,** *Acta Physicochim.*, URSS, **18**, 1 (1943).
- [39] **I.V. Markov.** *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy* World Scientific, USA (2003)
- [40] **F. Thomform, M. Volmer.** Die Keimbildung unter dem Einfluß elektrischer Ladungen. *Ann. Physik.*, **425** (2) 109 (1938).
- [41] **E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz.** Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena. *Electrochim. Acta.*, **45** (15-16) 2559 (2000).
- [42] **L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Ríos-Reyes.** Underpotential deposition of cobalt onto polycrystalline platinum. *J. Solid State Electrochem.*, **15** (4) 737 (2011).
- [43] **L. Mentar, M.R. Khelladi, A. Azizi, A. Kahoul.** Effect of potential on the early stages of nucleation and growth during cobalt electrocrystallization in sulfate medium onto FTO surface. *Mater. Lett.*, **64** (21) 2403 (2010).
- [44] **M. Paunovic, M. Schlesinger.** *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. J. Wiley-Interscience; New York. Cap.7 (2006).
- [45] **C.M.A Brett, A.M. Oliveira Brett.** *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford Science Publications, New York, USA (1993).
- [46] **M.T. Oropeza Guzman.** *Alternativas a la recuperación no contaminante de plata: Disolución y formación de Electrodepósito* (electrocristalización). Tesis de maestría de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM)-Iztapalapa. México, D.F (1990).
- [47] **B. Scharifker, G. Hills.** Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochim Acta.*, **28** (7) 879 (1983).
- [48] **B. Scharifker, J. Mostany.** Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *J. Electronal Chem. and Interfacial Electrochemistry.*, **177** (1-2) 13 (1984).
- [49] **E. Horwood.** *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton Electrochemistry Group. John Wiley & Sons, Chichester Ch. 9. (1985).
- [50] **G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thomson.** Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. *Electrochim. Acta.*, **19** (11) 657 (1974).

- [51] **W. Plieth.** *Electrochemistry for Materials Science.* Hancover. Elsevier (2008).
- [52] **M. Avrami.** Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *J. Chem. Phys.*, **9** (2) 177 (1941).
- [53] **A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, I. González.** Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species: Part I. Systems with mixed complexes. *Anal. Chim. Acta.*, **278** (2) 321 (1993).
- [54] **C. Nila, I. González.** Thermodynamics of Cu-H₂SO₄-Cl⁻-H₂O and Cu-NH₄Cl-H₂O based on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams. *Hydrometallurgy.*, **42** (1) 63 (1996).
- [55] **C. Valenzuela Calahorro.** *Química General. Introducción a la Química Teórica.* Ediciones Universidad Salamanca, España (1995).
- [56] **S.J. Figueroa Ramírez, M. Miranda Hernández.** *ECS Transactions.*, **15** (1) 181 (2008).
- [57] **S.J. Figueroa Ramírez, M. Miranda Hernández.** *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, (1), 150 (2012).
- [58] **M. Miranda Hernández.** Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de plata en disoluciones acuosas de etilamina y amoniaco. Tesis Doctorado de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM)-Iztapalapa. México, D.F (1999).
- [59] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **199** (1-2) 39 (2003).
- [60] **A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, I. González.** Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species: Part I. Systems with mixed complexes. *Anal. Chim. Acta.*, **278** (2) 321 (1993).
- [61] **R.C. Barradas, F.C. Benson, S. Fletcher,** A computer simulation of the voltammogram describing the active-passive transition of the Pb(Hg)/PbCl₂ interface. *J. Electroanal. Chem.*, **80** (2) 305 (1977).
- [62] **S. Fletcher. C.S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Levin, G. Nelson.** The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *J. Electroanal. Chem.*, **159** (2) 267 (1983).
- [63] **C.H. Ríos-Reyes, L.H. Mendoza-Huizar, M. Rivera.** Electrochemical kinetic study about cobalt electrodeposition onto GCE and HOPG substrates from sulfate sodium solutions. *J. Solid State Electrochem.*, **14** (4) 659 (2010).
- [64] **A.J. Bard, L. R. Faulkner.** *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd ed, p. 211, John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [65] **S.J. Figueroa-Ramírez, M. Miranda-Hernández.** *ECS Transactions.*, **20**, (1), 345 (2009).
- [66] **A. Doménech-Carbó.** *Electrochemistry of Porous Materials.* CRC Press. (2010).
- [67] **F.C. Anson.** Innovations in the Study of Adsorbed Reactants by Chronocoulometry. *Anal. Chem.*, **38** (1) 54 (1966).
- [68] **A. J. Bard.** *Electroanalytical Chemistry.* Vol. 1. New York: Marcel Dekker Inc (1966).
- [69] **G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker.** Electrochemical nucleation: Part I. General considerations. *J. Electroanal. Chem.*, **138** (2) 225 (1982).

- [70] **G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro.** *Faraday Symp. Chem., Soc.* **12** (0) 90 (1977).
- [71] **M. Elboujdaini, E. Ghali, R.G. Barradas, M. Girgis.** Potentiostatic study of the passivation of aluminium alloys in aqueous electrolyte media. *J. Appl. Electrochem.*, **25** (4) 412 (1995).
- [72] **G. Trejo, A.F. Gil, I. González.** Electrodeposition of gold in ammoniacal medium: influence of substrate and temperature. *J. Appl. Electrochem.*, **26** (12) 1287 (1996).
- [73] **J. Mostany, J. Mozota, B.R. Scharifker.** *J. Electroanal. Chem.* **177**, (1-2), 25 (1984).
- [74] **W.J. Lorenz, G. Staikov.** 2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization- an atomistic view by in situ STM. *Surf. Sci.*, **335** 32 (1995).
- [75] **E. Budevski, M. Fleischmann, C. Gabrielli, M. Labram.** Statistical analysis of the 2-D nucleation and electrocrystallization of silver. *Electrochim. Acta.*, **28** (7) 925 (1983).
- [76] **R.D. Armstrong, J.A. Harrison.** Two - Dimensional Nucleation in Electrocrystallization. *J. Electrochem. Soc.*, **116** (3) 328 (1969).
- [77] **A. Milchev, T. Zapryanova.** Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part I. *Electrochim. Acta.*, **51** (14) 2926 (2006)
- [78] **D.R. Lide.** Handbook of Chemistry and Physics, Advisor Board. 85th edition, CRC Press (1998)
- [79] **J. Vazquez-Arenas, R. Cruz, L. H. Mendoza-Huizar.** The role of temperature in copper electrocrystallization in ammonia-chloride solutions. *Electrochim. Acta.*, **52** 892 (2006).
- [80] **E. Lifshin.** X ray characterization of materials, Federal Republic of Germany., Wiley-VCH, NY, **37** (1999).
- [81] **T. Gessert, S. Niki, W. Shafarman, S. Siebentritt.** Glancing Incidence X-ray Diffraction of polycrystalline thin films. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **865** F4.1.1 (2005).
- [82] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Selective Formation of C2 Compounds from Electrochemical Reduction of CO₂ at a Series of Copper Single Crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, **106** (1) 15 (2002).
- [83] **I. Takahashi, O.Koga, N. Hoshi, Y. Hori.** Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu(S)-[*n*(111)/(111)] and Cu(S)-[*n*(110)/(100)] electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **533** (1-2) 135 (2002).
- [84] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **199** (1-2) 39 (2003).
- [85] **F. Vydra, K. Stulík, E. Juláková,** *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Horwood, Chichester, 192 (1976).
- [86] **J. Wang.** *Stripping Analysis. Principles, Instrumentation, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **44** (1985).
- [87] **J. Kelber, S. Rudenja, C. Bjelkevig.** Electrodeposition of copper on Ru (0 0 0 1) in sulfuric acid solution: Growth kinetics and nucleation behavior. *Electrochim. Acta.*, **51** (15) 3086 (2006).

Capítulo 4

Capacidad catalítica de partículas de cobre como electrocatalizadores en la reducción electroquímica de CO₂

En el capítulo anterior se prepararon los electrocatalizadores de cobre soportados sobre la película nCB con diferente morfología y cantidades de cobre asociadas a electrodos con partículas de cobre dispersas, aglomeradas y masivas. En la tercera etapa del proyecto se presentan las generalidades de la reducción electroquímica del CO₂, con la finalidad de exponer que se ha investigado acerca de esta temática. Así mismo, se muestran los resultados asociados a la evaluación de la estabilidad de los materiales, el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción sobre los diferentes materiales en el sistema acuoso de 0.1 M KHCO₃ a pH=6.8 y la capacidad electrocatalítica de los electrocatalizadores de cobre en el proceso de reducción del CO₂. Considerando este estudio, se muestra la electrólisis del CO₂ aplicando un pulso de densidad de corriente constante en función del tiempo utilizando un electrocatalizador de cobre correspondiente a un electrodo aglomerado con orientación preferencial en el plano cristalino (1 1 0) y el análisis de cromatografía de gases para identificar los productos formados. Así mismo para validar la hipótesis, se presenta un estudio de los diferentes electrocatalizadores de cobre condiciones extremas de saturación de CO en el sistema 0.1 M KHCO₃/CO₂.

4.1 Generalidades de la reducción electroquímica del CO₂

Hori es uno de los primeros científicos que inició el estudio de la reducción electroquímica del CO₂ [1-6], sus aportaciones han ayudado a proponer mecanismos y diferentes metodologías, la más relevante fue haber identificado las principales variables que controlan la distribución y formación de los productos, de esta manera la influencia del *electrodo, medio electrolítico, densidad de corriente, presión y temperatura* modifican de manera importante el mecanismo y los productos obtenidos. Con la finalidad de establecer y entender el efecto de la naturaleza del electrodo y el medio electrolítico en el proceso de reducción electroquímica del CO₂, se presenta a continuación lo más relevante en relación a estas variables.

4.1.1 Efecto de la naturaleza del electrodo

La reducción electroquímica del CO₂ se ha llevado a cabo en diferentes electrodos metálicos puros como Zn, Cd, In, Sn, Au, Ag [7], Pt [8] y Cu [9-13], donde la actividad catalítica y la selectividad de los productos dependen de la naturaleza del electrodo. En la tabla 4.1 se muestran los principales metales utilizados como electrodos y al pie del símbolo químico se presenta el producto formado preferencialmente. De todos los materiales empleados en la reducción electroquímica del CO₂, el *cobre* es el único que tiene una alta actividad electrocatalítica para la formación de *hidrocarburos* (metano, etileno) y *alcoholes* (metanol, propanol, etanol) en soluciones acuosas [1, 2, 4-6, 9-13].

Tabla 4.1. Tabla periódica de los elementos puros utilizados como electrodos en la reducción electroquímica del CO₂. Se muestran los principales productos formados a temperatura ambiente y presión atmosférica [14].

No. atómico		No. Oxidación	
Símbolo atómico	29	+2,1	Cu
Nombre del elemento	Cobre		Principal producto formado durante la reducción electroquímica del CO ₂
	HC		

Hidrocarburo (HC)		Ácido Fórmico (HCOOH)	
Hidrógeno (H ₂)		Monóxido de carbono (CO)	

GRUPO										13 III A	14 IV A
4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	12 I B	13 VII B	13 III A	14 IV A	
22 ±4,3,2 Ti Titanio H ₂	23 +5,2,3,4 V Vanadio H ₂	24 +3,2,6 Cr Cromo H ₂	25 +2,3,4,6,7 Mn Manganeso H ₂	26 +3,2 Fe Hierro H ₂	27 +2,3 Co Cobalto H ₂	28 +2,3 Ni Níquel H ₂	29 +2,1 Cu Cobre HC Alcoholes	30 +2 Zn Zinc CO	31 +3 Ga Galio H ₂	32 +4,2 Ge Germanio	
40 +4 Zr Zirconio H ₂	41 +5,3 Nb Niobio H ₂	42 +6,3,5 Mo Molibdeno H ₂	43 +7,4,6 Te Tecnecio	44 4,3,6,8 Ru Rutenio H ₂	46 +3,4,6 Rh Rodio H ₂	46 +2,4 Pd Paladio CO	47 +1 Ag Plata CO	48 +2 Cd Cadmio HCOOH	49 +3 In Indio HCOOH	50 +4,2 Sn Estaño HCOOH	
72 +4 Hf Hafnio H ₂	73 +5 Ta Tántalo H ₂	74 +6,4 W Tungsteno H ₂	75 +7,4,6 Re Renio H ₂	76 +4,6,8 Os Osmio	77 +4,3,6 Ir Iridio H ₂	78 +4,2 Pt Platino H ₂	79 +3,1 Au Oro CO	80 +2,1 Hg Mercurio HCOOH	81 +1,3 Tl Taladio HCOOH	82 +2,4 Pb Plomo HCOOH	

En la literatura se han reportado los potenciales termodinámicos de los productos formados de la reducción del CO₂ utilizando **electrodos de cobre** en medios acuosos a 25°C, dichas reacciones son las siguientes [13]:



Es importante mencionar que los datos de potencial de las reacciones anteriores se han obtenido con datos termodinámicos. Sin embargo, cinéticamente algunas reacciones no cumplen con las condiciones energéticas debido a etapas de adsorción, tanto del CO₂ como de algunos subproductos como el CO e H₂ que se presentan durante el proceso de reducción, esto depende de la naturaleza del electrodo. La ruta de reducción global del CO₂ en electrodos de cobre involucra diferentes multi-etapas que ocurren de forma simultánea, las cuales se muestran en la figura 4.1 y se describen a continuación:

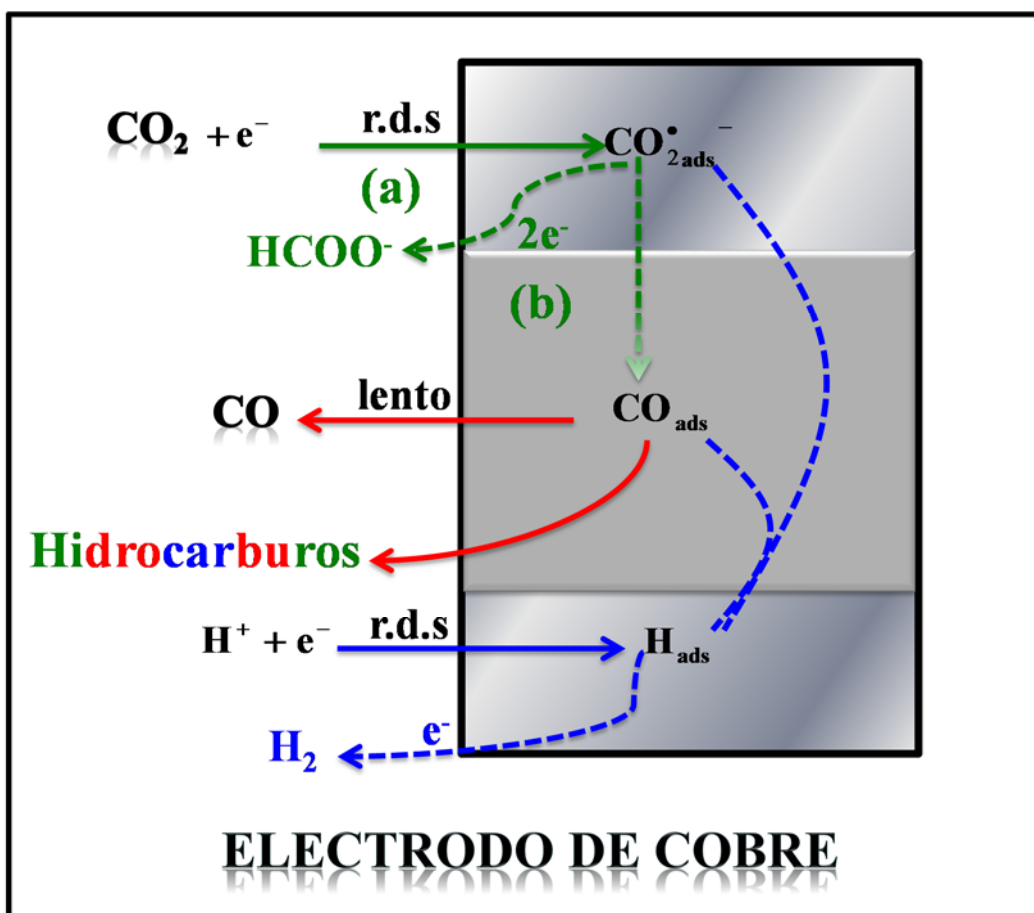


Figura 4.1. Representación del proceso de reducción electroquímica del dióxido de carbono sobre electrodo de cobre [13].

- a) La reducción del CO₂ presenta dos rutas, en la primera (a) el CO₂ se adsorbe como CO_{2ads}⁻ para formar el formiato: HCOO⁻ (ecuación 4.2) y la segunda ruta (b) el CO_{2ads}⁻ se reduce a CO (ecuación 4.3).

- b) Por otra parte, el CO formado en (b) puede adsorberse, siguiendo dos rutas: en la primera el CO_{ads} se puede desorber lentamente para dar CO libre (ecuación 4.3) y la segunda, el CO_{ads} puede reducirse para formar los hidrocarburos, hecho que requiere la presencia de protones adsorbidos sobre el sustrato (reacción 4.4).
- c) Cabe mencionar que la reducción del CO₂ se lleva a cabo de manera simultánea con la reacción de reducción del agua o los protones del medio electrolítico ácido (ecuación 4.4). Esta última reacción es la fuente de hidrógeno para la formación de los hidrocarburos, como productos de la reducción del CO₂ (reacciones 4.1, 4.3, 4.5 y 4.6).
- d) La reacción (ecuación 4.4) sigue tres rutas: en la primera se puede formar hidrógeno molecular que se fuga del sistema como gas, la segunda requiere de hidrógeno adsorbido para que reaccione con el CO_{ads} y forme diferentes hidrocarburos y la tercera es que reaccione directamente con $\text{CO}_{2\text{ads}}$ para la formación de formiato o bien otros productos (ecuaciones 4.1, 4.2, 4.3, 4.5 y 4.6).

Considerando la descripción anterior y la figura 4.1, es evidente que los productos formados de la reducción electroquímica del CO₂ dependen de la naturaleza del electrodo y que el CO es el responsable del envenenamiento del material. Como una respuesta para resolver el problema de pasivación del cobre, la comunidad científica ha propuesto el uso de diferentes configuraciones geométricas y morfológicas de electrodos de cobre. En los 4 últimos años (2009-2012) se ha utilizado el cobre en forma de malla, lámina o cilindro, diferentes soportes para partículas de cobre e incluso mezcla de óxidos de cobre, composites de materiales en diferentes electrolitos. En la tabla 4.2 se presenta el resumen de lo más relevante de estas tendencias, así como las condiciones experimentales y los productos obtenidos de la reducción electroquímica del CO₂. De acuerdo con estas tendencias, actualmente no se ha logrado evitar la desactivación del electrodo por el CO en las diferentes configuraciones geométricas, por lo que las reacciones no son aún del todo eficientes en la formación de los productos. Cuyos porcentajes de rendimiento son alrededor del 60%, y dependen de la morfología del cobre y del tipo de electrolito.

Tabla 4.2 Tendencias del tipo de electrodo de cobre (configuraciones geométricas y morfológicas) en el estudio de la reducción electroquímica del CO₂ del 2009 al 2012.

Año	Electrodo	Condiciones experimentales	Principales productos formados	Ref.
2012	Lámina de cobre	Reactor tipo prensa Electrolito: 0.1 M KHCO ₃ a pH=6.8	Aldehídos, cetonas, alcoholes (metanol etanol, n-propanol), ácidos carboxílicos, formiato, metano, etileno, CO, acetaldehído.	[15]
2012	Electrodo de partículas de cobre sinterizadas sobre papel carbono	Electrolito: 0.5 M KHCO ₃ Celda tipo H	Ácido fórmico (HCOOH)	[16]
2012	Lámina de Cobre	Electrolito: 0.5 M NaHCO ₃ , saturación CO ₂	Etano (C ₂ H ₆), Metano (CH ₄)	[17]
2012	Hoja de cobre	Electrolito: 0.5 mol/dm ³ KCl, saturación CO ₂	Metano (CH ₄), Etano (C ₂ H ₆), hidrógeno (H ₂)	[18]
2011	Cilindro de cobre	Electrolito: 0.1 M K ₂ HPO ₄ + 0.1 M KH ₂ PO ₄ a pH= 7	Nuevo mecanismo para la selectividad de especies C ₁ (metano) y C ₂ (etileno)	[19]
2011	Óxidos de cobre/acero inoxidable	Electrolito: 0.5 M KHCO ₃ E= -1.0 a -1.9 V SCE 298 K a pH=7.6	Metanol	[20]
2011	Cobre policristalino	Estudio teórico de diferentes orientaciones cristalográficas del cobre	Efecto de las estructuras del cobre en la formación de los productos	[21]
2010	Malla de Cu	3 M KCl (pH=3), KBr y KI	Estudio de la adsorción de aniones haluro	[22]
2009	Disco de CuO/Zn y Cu ₂ O/Zn	300 mmol/dm ³ KOH en metanol E=-2.5 a -3.2 vs Ag, quasi-reference electrode (Q.R.E), +100 mV vs Ag/AgCl, Sat KCl. 243±0.5K a pH=7.5	Partículas de Zn⇒CO, ácido fórmico, ligera formación de hidrocarburos CuO/Zn ⇒Hidrocarburos (etileno) Cu ₂ O/Zn⇒hidrocarburos (7.5% metano, y 6.7% etileno)	[23]
2009	Tela de Cu ₂ O/Carbono	0.5 M NaOH E= -1.7 V vs SCE	Metanol	[24]

Otro aspecto importante del material de cobre son los planos cristalinos, los cuales dependiendo de la orientación cristalográfica es la selectividad de los productos.

Por otro lado, las diferentes reacciones que se llevan a cabo durante la reducción electroquímica del CO₂ tienen lugar en los electrodos de cobre competitivamente y la actividad electrocatalítica de las reacciones individuales; es decir, la formación de los productos dependen de la orientación cristalográfica de la superficie del electrodo. El uso de electrodos monocristalinos de cobre han mostrado la naturaleza electrocatalítica única de metal de cobre en la reducción electroquímica del CO₂. En los planos cristalinos del Cu (111), Cu (110) y Cu (100) se mostraron que se favorece la formación del metano (CH₄). Más tarde Hori *et al* estudiaron ampliamente la reacción con varias series de un solo cristal de cobre, cuyos resultados relevaron que la orientación de los planos es importante en la formación de los productos [4].

En la tabla 4.3 se muestra la eficiencia faradaica de diversos productos obtenidos en la reducción electroquímica del CO₂ de dos series de orientaciones cristalinas del cobre, Cu(S)-[*n*(100)x(111)] y Cu(S)[*n*(100)x(110)]. El etileno (C₂H₄) se produce más favorable que el metano (CH₄) en el plano cristalino (100) y CH₄ predomina en la superficie (111). La introducción del plano (111) al (100) aumenta la formación de C₂H₄ y alcoholes en (11 1 1) y (711). Los resultados de la configuración de Cu(S)[*n*(100)x(110)] también muestran que la inserción del plano (110) a (100) presenta el mismo comportamiento [4].

Considerando otras orientaciones, en la tabla 4.4 se muestra la distribución de los productos en las configuraciones Cu(S)-[*n*(111)x(111)], Cu(S)-[*n*(111)x(100)] y Cu(S)[*n*(110)x(100)]. Se observa que la fracción de menor porcentaje es del C₂H₄, aldehídos y alcoholes en el plano (110) y se obtiene una alta eficiencia faradaica para ácido acético (CH₃COOH), así como para la formación de aldehídos y alcoholes. La suma de los aldehídos y alcoholes se encuentra en la misma tendencia con CH₃COOH como se muestra para las orientaciones Cu(S)-[*n*(111)x(111)] y Cu(S)[*n*(110)x(100)]. La suma de los CH₃COOH, acetaldehído y etanol está inversamente correlacionados con el CH₄ [4].

Capacidad catalítica de partículas de cobre como electrocatalizadores en la reducción electroquímica del CO₂

Tabla 4.3. Distribución de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ en electrodos de cobre con diferentes orientaciones cristalográficas simples, Cu(S)-[*n*(100)x(111)] y Cu(S)-[*n*(100)x(110)], [4].

Orientación del cristal	n ^a	E vs V SHE	Eficiencia faradaica (%) ^e							
			CH ₄	C ₂ H ₄	CO	H ₂	Alch ^b	Alch ^c	HCOOH	HAc ^d
			Cu(S)-[<i>n</i> (100)x(111)]							
(100)	∞	-1.40	30.4	40.4	0.9	6.8	4.4	12.0	3.0	1.0
(11 1 1)	6	-1.37	8.9	50.2	1.8	8.8	4.4	17.7	3.2	2.1
(711)	4	-1.34	5.0	50.0	1.1	15.6	6.4	14.2	4.6	0.9
(311)	2	-1.37	36.0	23.8	2.6	13.3	3.4	5.2	14.0	0.6
(111)	-	-1.55	46.3	8.3	6.4	16.3	2.7	3.3	11.5	1.5
Cu(S)-[<i>n</i> (100)x(110)]										
(810)	8	-1.38	6.4	45.1	1.4	8.7	2.0	28.8	1.5	1.6
(610)	6	-1.67	7.6	44.7	0.9	9.0	2.7	29.3	1.1	1.6
(510)	5	-1.38	8.1	42.3	2.1	10.5	5.6	29.5	2.8	2.1
(210)	2	-1.52	64.0	13.1	2.2	7.0	1.5	7.3	5.5	0.7

Electrolito: 0.1 M KHCO₃, densidad de corriente 5 mA/cm²

^an en Cu(S)-[*n*(100)x(111)] y Cu(S)-[*n*(100)x(110)]

^bAldehídos: acetaldehído, propionaldehído

^cAlcoholes: etanol, alcohol alílico, n-propanol

^dHAc: ácido acético

^e Los valores de las eficiencias faradaicas están entre el 95 y 103 %

Capacidad catalítica de partículas de cobre como electrocatalizadores en la reducción electroquímica del CO₂

Tabla 4.4. Distribución de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ en electrodos de cobre con diferentes orientaciones cristalográficas simples, Cu(S)-[*n*(111)x(111)], Cu(S)-[*n*(111)x(100)] y Cu(S)[*n*(110)x(100)], [4].

Orientación del cristal	n ^a	E vs V SHE	Eficiencia faradaica (%) ^e							
			CH ₄	C ₂ H ₄	CO	H ₂	Alch ^b	Alch ^c	HCOOH	HAc ^d
			Cu(S)-[<i>n</i> (111)x(111)]							
(100)	∞	-1.55	46.3	8.3	6.4	16.3	2.7	3.3	11.5	1.5
(332)	6	-1.51	39.6	9.9	6.1	10.3	5.3	7.6	9.4	3.4
(331)	3	-1.55	13.8	16.6	7.7	5.7	7.6	16.0	9.1	7.5
(110)	2	-1.58	6.9	13.5	13.9	3.1	21.2	10.5	10.1	20.8
Cu(S)-[<i>n</i> (111)x(100)]										
(755)	6	-1.43	62.9	11.5	4.4	6.9	1.8	6.6	12.3	0.5
(533)	4	-1.42	62.9	13.0	3.0	4.7	1.3	2.8	9.7	0.5
(311)	2	-1.37	36.0	23.8	2.6	13.3	3.4	5.2	14.0	0.6
Cu(S)[<i>n</i> (110)x(100)]										
(650)	6	-1.59	10.5	16.2	14.5	2.5	17.0	11.0	6.1	20.6
(210)	2	-1.52	64.0	13.4	2.2	7.0	1.5	7.3	5.5	0.7

Electrolito: 0.1 M KHCO₃, densidad de corriente 5 mA/cm²

^an en Cu(S)-[*n*(111)x(111)], Cu(S)-[*n*(111)x(100)] y Cu(S)[*n*(110)x(100)].

^bAldehídos: acetaldehído, propionaldehído

^cAlcoholes: etanol, alcohol alílico, n-propanol

^dHCAc: ácido acético

^e Los valores de las eficiencias faradaicas están entre el 95 y 102 %, excepto para (331) de 84%

Los trabajos que se han reportado en la literatura acerca de la influencia de los planos cristalinos del cobre han estado enfocados a la selectividad de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ [4]. Sin embargo, es importante notar que cuando el CO tiene baja eficiencia faradaica, el H₂, los alcoholes y aldehídos poseen mayores eficiencias, esto se puede asociar al poco envenenamiento del CO en la superficie del electrodo, caso contrario cuando se tiene mayores eficiencias del CO.

Una manera de reducir el envenenamiento del CO, es soportando partículas de cobre sobre algún matriz soporte que ayude a contrarrestar el problema. En la literatura, se reportó un trabajo por Azuma y Christensen *et al* [25, 26] donde mostró que utilizando electrodos de carbono vítreo en el proceso de reducción electroquímica del CO₂ en diferentes condiciones (electrolito, presión) obtuvieron la formación de productos como hidrocarburos (metano, etileno, propano y butano), CO y ácido fórmico. Lo más importante y relevante de este estudio se centra en el producto intermediario CO, el cual se adsorbe fácilmente sobre el carbono debido a las orientaciones cristalográficas que presenta el sustrato y a las interacciones superficiales dadas por el Carbono-CO. De acuerdo a la literatura el carbono podría ser un material apto para utilizarlo como soporte de partículas de cobre, debido a la afinidad que tiene el CO con el carbono.

Por otro lado, para asegurar que la reducción electroquímica del CO₂ se dirija a la formación de hidrocarburos y alcoholes se necesitan utilizar electrodos de cobre con diferentes configuraciones geométricas o morfologías para garantizar la formación de los productos. Entonces, considerando la combinación de COBRE-CARBONO, esta pudiera ser una buena opción para lograr que la reacción ocurra eficientemente y así reducir el envenenamiento del cobre. Por esta razón en este trabajo se proponen partículas dispersas de cobre soportadas sobre matrices de carbono para aprovechar las ventajas que ofrece cada material, además se expone una amplia variedad de electrocatalizadores de cobre con diferentes morfologías que van desde electrodos con partículas dispersas hasta aglomerados y superficies masivas de cobre.

Otra variable importante en la reducción electroquímica del CO₂ es el electrolito. En la literatura se han utilizado diferentes electrolitos acuosos y no acuosos (indicados en la tabla 4.5), con la finalidad de evaluar su efecto en la formación de los productos. En medios acuosos los productos que predominan son: el monóxido de carbono, ácido fórmico, metanol y metano; mientras que en medios no acuosos se obtienen compuestos más complejos como ácido oxálico, glicólico y tartálico.

Tabla 4.5. Electrolitos empleados en la reducción electroquímica del CO₂ [4, 27-30]

Electrolitos acuosos	Electrolitos no acuosos
Hidróxido de potasio (KOH)	Metanol (CH ₃ OH)
Bicarbonato de potasio (KHCO ₃)	Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O)
Fosfato monoácido de potasio (K ₂ HPO ₄)	Acetonitrilo (C ₂ H ₃ N)
Sulfato de potasio (K ₂ SO ₄)	Dimetilformamida (C ₃ H ₇ NO)
Perclorato de potasio (KClO ₄)	Dimetilsulfóxido (C ₂ H ₆ OS)

Considerando esta información y la investigación que realizó Hori en función de la influencia del medio electrolito, se ha reportado que el electrolítico de bicarbonato de potasio es el mejor y comúnmente utilizado en la reducción electroquímica del CO₂ debido a que facilita la formación de hidrocarburos y alcoholes, y además contiene la mínima cantidad de impurezas que pudieran intervenir en el proceso de reducción [4, 31]. Para entender por qué en este sistema es posible la formación de dichos productos, se describen a continuación los equilibrios que se forman cuando está sólo el bicarbonato de potasio y en presencia del CO₂.

4.1.2 Reducción del CO₂ en el sistema de bicarbonato de potasio

4.1.2.1 Reacciones de equilibrio químico del bicarbonato de potasio en medio acuoso

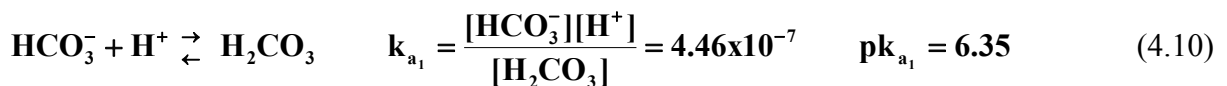
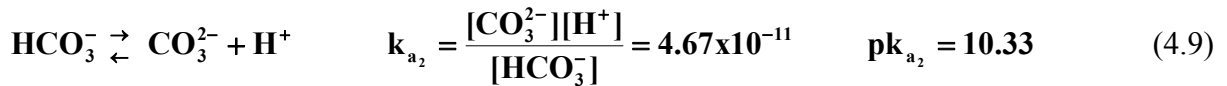
Cuando el bicarbonato de potasio se disuelve en agua se forma el electrolito acuoso, la sal se disocia completamente en el ion de potasio (K⁺) y bicarbonato (HCO₃⁻):



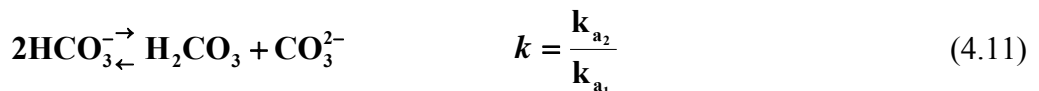
Tomando en cuenta la disociación que se forma en la ecuación (4.7), las reacciones más importantes que ocurren con el ion HCO_3^- es que disocia al agua (se denomina *hidrólisis*) y forma el siguiente equilibrio:



donde k_h es la constante de hidrólisis que equivale a la constante de basicidad, k_w es la constante de hidrólisis del agua; k_{a_1} y k_{a_2} son las constantes de ionización o de acidez del ion carbonato que representan la medida cuantitativa de la fuerza de un ácido en solución. Entonces, el ion bicarbonato se disocia en dos etapas descritas por las ecuaciones (4.9) y (4.10) con sus correspondientes valores de k_{a_1} y k_{a_2} . Las reacciones más importantes en que interviene el ion HCO_3^- son representadas por la ecuación (4.8) y las dos reacciones de ionización asociadas a las ecuaciones (4.9) y (4.10):



Sumando la reacción (4.9) y (4.10), se obtiene el siguiente equilibrio:



De acuerdo con los equilibrios anteriores y la concentración que se emplea en este estudio de 0.1 M KHCO₃ se puede determinar teóricamente el pH del medio. A partir de la disociación completa del bicarbonato de potasio (ecuación 4.8) se considera el valor de $k_w=1 \times 10^{-14}$ [32] para obtener el valor k_b de 2.24×10^{-8} y de las reacciones más importantes donde interviene el ion HCO_3^- (ecuaciones 4.8-4.10) se obtiene el valor de $k=1.04 \times 10^{-4}$ (ecuación 4.11). Calculando el ion $[\text{CO}_3^{2-}]$ mediante la ecuación (4.11) y considerando que $[\text{H}_2\text{CO}_3] \cong [\text{CO}_3^{2-}]$, se obtiene:

$$1.1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^2}{0.1^2}, \text{ de donde } [\text{CO}_3^{2-}] = 1.05 \times 10^{-3}$$

y para determinar $[\text{H}^+]$ se considera la ecuación (4.9)

$$[\text{H}^+] = k_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-11} \left(\frac{0.1}{1.05 \times 10^{-3}} \right) = 4.6 \times 10^{-9}$$

Considerando el valor de $[\text{H}^+]$ es posible determinar el pH mediante la siguiente expresión:

$$\text{pH} = \log[\text{H}^+] \quad (4.12)$$

Finalmente, el pH teórico del bicarbonato de potasio es **8.33** (alcalino).

Otra manera de determinar fácilmente el pH es considerando los valores de pk_{a_1} y pk_{a_2} , cuya ecuación se expresa como [33]:

$$\text{pH} = \frac{\text{pk}_{a_1} + \text{pk}_{a_2}}{2} \quad (4.13)$$

Por lo tanto, el pH es:

$$\text{pH} = \frac{6.35 + 10.33}{2} = 8.34$$

Las dos maneras de determinar el pH del medio de bicarbonato de potasio con llevan al mismo valor. Así mismo, para entender los equilibrios que ocurren al disolver el CO₂ en el bicarbonato de potasio, a continuación se presentan los equilibrios.

4.1.2.2 Reacciones de equilibrios químicos del bicarbonato de potasio en presencia de CO₂

Cuando el CO_{2(g)} se disuelve en agua se forma el ácido carbónico (H₂CO₃), dicha reacción se expresa mediante el siguiente equilibrio:



Por esta razón, el agua es ligeramente ácida y puede cambiar a un medio alcalino con la presencia de los iones bicarbonato; es decir, el pH baja cuando aumenta la cantidad de CO₂ e inversamente cuando la cantidad de los bicarbonatos aumenta, este equilibrio se da dependiendo

del contenido de CO₂ presente; por lo tanto, el pH juega un papel importante en los equilibrios químicos que se forman [34, 35].

Considerando que el H_2CO_3 se disocia en el agua formando los equilibrios descritos en las ecuaciones (4.9) y (4.10). El pH del agua es mayor o cerca de 4.5 cuando se presenta el equilibrio representado por la ecuación (4.10), el ácido carbónico ionizado forma el ion bicarbonato (HCO_3^-), que a su vez es transformado en ion carbonato (CO_3^{2-}) si el pH está por arriba de 8.3 se tiene el equilibrio representado por la ecuación (4.9).

Por otro lado, tomando en cuenta que la composición de CO₂ en el aire seco (sin vapor de agua) es de 0.035% a 25°C, el aire está en equilibrio con el agua a la misma temperatura. Por lo tanto, la concentración molar del CO₂ en el agua es de 1.146 mol/L, este valor se considera y la constante de equilibrio para la primera disociación (K_{a1}) expresada mediante la ecuación (4.10).

De los equilibrios descritos, las especies formadas en la reacción del CO₂ con el agua dependen del pH. En la figura 4.2 se muestra la distribución del H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} como una función del pH. Cuando la concentración molar de H_2CO_3 es igual a la del HCO_3^- , el pH corresponde a 6.35; por lo tanto, la especie que predomina es el ion bicarbonato y cuando $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$ el pH corresponde a 10.33; por lo tanto el pH comprendido entre 6.35 y 10.33 contiene la especie predominante del anión bicarbonato, pero a pH mayores de 10.33 y menor de 6.35 la especie predominantes es el ion carbonato y H_2CO_3 proveniente del CO₂, respectivamente.

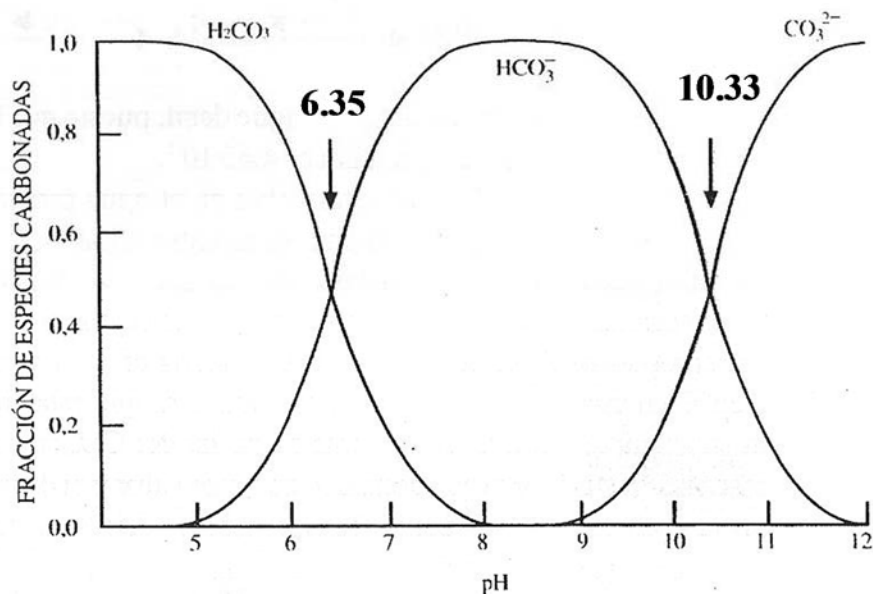


Figura 4.2. Distribución de las especies H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} con la variación de pH para la reacción de CO_2 en agua [36].

Por otro lado, en la figura 4.3 se muestra el diagrama Pourbaix de los equilibrios del bicarbonato con CO_2 a 25°C . En la coordenada horizontal se representa los equilibrios químicos (pH) dado bajo condiciones termodinámicas Standard (usualmente a 25°C) y en la vertical la transferencia de carga (potencial) y las líneas punteadas delimitan el campo de la estabilidad del agua. El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad de un metal, compuestos relacionados o del electrolito. Estos diagramas se construyen a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de los distintos compuestos.

Los diagramas termodinámicos muestran todas las posibles combinaciones de los equilibrios de las especies, la figura 4.3 muestra las interacciones para la formación de: a) metanol, b) formiato, c) metano y d) monóxido de carbono [37]. Con esto se confirma que de acuerdo al diagrama de potencial, sí es posible la reducción electroquímica del CO_2 en el sistema de bicarbonato en CO_2 . Por esta razón, este electrolito es el mejor y comúnmente utilizado debido a las posibilidades para la formación de los productos.

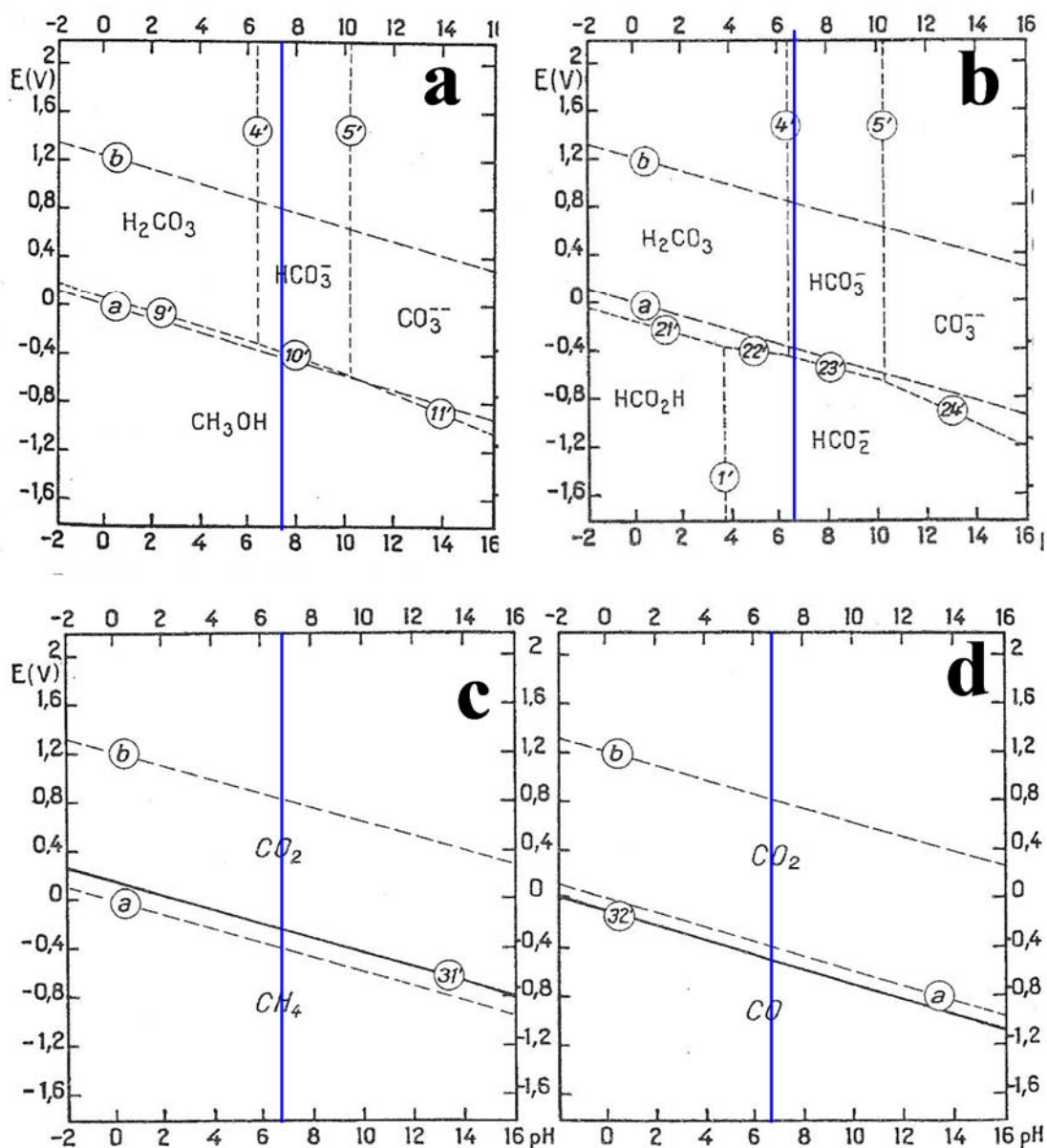


Figura 4.3. Diagrama de Pourbaix de los equilibrios en bicarbonato con CO_2 , a 25°C (figuras 4.3a-b)

Con lo anterior, se demuestra que los diferentes equilibrios dependen tanto del potencial y pH. Sin embargo, el equilibrio termodinámico está relacionado con las especies del medio, es por eso la importancia de la química del CO_2 . Por lo tanto, considerando que el CO_2 es un gas, ésta es otra variable que puede alterar el equilibrio. El pH en relación con la actividad de $[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{CO}_2]$, se expresa como [4]:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} + \log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{CO}_2] \quad (4.15)$$

donde K_{a_1} es la constante de equilibrio de la reacción (4.10). La $[\text{CO}_2]$ está relacionada con la presión parcial del CO_2 y la constante de Henry para gases que relaciona la solubilidad del gas en la fase disolución y la presión parcial del gas sobre la disolución, h (3.38×10^{-2} mol/L atm a 25°C),

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{a_1} + \log h + \log[\text{HCO}_3^-] - \log P(\text{CO}_2) \\ &= 7.82 + \log[\text{HCO}_3^-] - \log P(\text{CO}_2) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Para la segunda disociación de la ecuación (4.19), El pH es determinado por la relación de $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ con la constante de equilibrio (K_{a_2}), correspondiente al equilibrio de la ecuación (4.19), se tiene:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log\left\{\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\right\} \quad (4.17)$$

$P(\text{CO}_2)$ está dado por la combinación de las ecuaciones (4.16) y (4.17):

$$\begin{aligned} \log P(\text{CO}_2) &= \text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2} - \log h + \log[\text{HCO}_3^-] - \log\left\{\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\right\} \\ &= -2.51 + \log[\text{HCO}_3^-] - \log\left\{\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\right\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

El valor del pH del equilibrio de la ecuación (4.10) está dado por $[\text{HCO}_3^-]$ bajo $P(\text{CO}_2)$ a 1 atm. En la tabla 4.6 se estiman los valores considerando la ecuación (4.16), en los cuales se muestra el efecto del pH con la concentración del $[\text{HCO}_3^-]$ y en la tabla 4.7 se presentan los valores de pH y presión parcial de CO_2 para soluciones en equilibrio (ecuación 4.10) calculadas a partir de las ecuaciones (4.17) y (4.18), donde se muestra la relación de las $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ con el pH y $P(\text{CO}_2)$.

Tabla 4.6. Valores de pHs correspondientes a la actividad [HCO₃⁻] bajo P(CO₂)= 1 atm

[HCO ₃ ⁻] mol/dm ³	1	0.5	0.1	0.05	0.01
pH	7.82	7.52	6.82	6.52	5.82

Tabla 4.7. Valores de pH correspondientes a la actividad [HCO₃⁻] bajo P(CO₂)= 1atm

[HCO₃⁻]=1.0					
[CO₃²⁻]/[HCO₃⁻]					
	1	0.5	0.1	0.05	0.01
pH	10.33	10.03	9.33	9.03	8.33
P(CO ₂) /atm	0.0031	0.0062	0.031	0.062	0.31
[HCO₃⁻]=0.5					
[CO₃²⁻]/[HCO₃⁻]					
	1	0.5	0.1	0.05	0.01
pH	10.33	10.03	9.33	9.03	8.33
P(CO ₂) /atm	0.0015	0.0031	0.015	0.031	0.155
[HCO₃⁻]=0.1					
[CO₃²⁻]/[HCO₃⁻]					
	1	0.5	0.1	0.05	0.01
pH	10.33	10.03	9.33	9.03	8.33
P(CO ₂) /atm	0.0003	0.0006	0.0031	0.0062	0.031

Los equilibrios descritos anteriormente permitieron entender las reacciones que ocurren en el sistema de bicarbonato de potasio en presencia del CO₂. Así mismo, se mostró la importancia del electrolito y el electrodo para la formación de los productos de la reacción de reducción del CO₂; la combinación de estas variables permiten elegir las condiciones experimentales para poder lograr el objetivo de obtener metanol y disminuir el envenenamiento del material por el CO, es decir, utilizando catalizadores de cobre con diferente morfología.

A continuación se presenta la evaluación del material catalítico basado en cobre soportado sobre carbono (electrocatalizadores) en la reducción electroquímica del CO₂. Es importante recordar que la propuesta e hipótesis de este trabajo, es que el carbono que es inerte químicamente en diferentes sistemas orgánicos y acuosos, así como en diferentes pHs favorezca la adsorción de CO [25]; el cual es un intermediario fundamental que se forma en la reducción electroquímica del CO₂ y que el exceso de CO adsorbido provoca que se desactive el cobre. Por lo tanto, las partículas soportadas en carbono podrían presentar sitios preferenciales orientados a la adsorción de CO y las partículas de cobre se dirigirán a la producción de hidrocarburos y alcoholes, también es importante las orientaciones cristalográficas que darán las partículas, ya que dependiendo de ellas será la formación y selectividad de los productos [1, 2, 4, 10]. De esta manera se espera que los electrocatalizadores con partículas dispersas de cobre, ayuden a retardar la desactivación del electrodo, aumentar la actividad catalítica y eficiencia de la reacción.

4.2 Evaluación los electrocatalizadores de cobre en el sistema de bicarbonato de potasio en diferentes atmósferas (N₂ y CO₂)

Se ha reportado que la actividad de los catalizadores metálicos soportados está en función de la cantidad de masa y la morfología. Siendo así, el objetivo de esta actividad es evaluar la actividad catalítica de los electrocatalizadores de cobre soportados sobre la matriz de carbono en la reducción electroquímica del CO₂ considerando las variables mencionadas anteriormente.

La estrategia experimental involucra dos etapas muy importantes, la primera consta de cuatro actividades principales: a) evaluar la estabilidad de los electrocatalizadores en el sistema de interés de bicarbonato de potasio donde el pH en presencia de CO₂ es de 6.8 (ácido). Debido a que los electrodos se prepararon a partir de un medio amoniacal a pH=10, es importante conocer su comportamiento debido a los cambios de pH interfaciales. Por lo tanto, se realizan mediciones de potencial de equilibrio en función del tiempo, b) mediante un estudio voltamperométrico se determina la zona de potencial donde se lleva a cabo la reducción

electroquímica del CO₂ en todos los materiales, c) evaluar el efecto de la velocidad de rotación en las respuestas electroquímicas de la reducción del CO₂ mediante la técnica de disco rotatorio y d) considerando los estudios anteriores se establecen las condiciones para llevar a cabo la electrólisis de CO₂, en la cual se identifican los productos formados mediante cromatografía de gases.

La segunda etapa tiene como finalidad proponer un mecanismo de la reducción electroquímica del CO₂ sobre los electrocatalizadores de cobre soportados sobre carbono. Las actividades planteadas para esta actividad, consideran un estudio de voltamperometría lineal en el sistema bicarbonato de potasio en presencia de CO₂ a condiciones drásticas de saturación en presencia y ausencia de CO. Para verificar la adsorción de CO, se hace una prueba de *stripping*, la cual consiste en pre-adsorber previamente el CO bajo las mismas condiciones.

4.2.1 Estudio de la estabilidad de los electrocatalizadores mediante mediciones de potencial de corriente nula

La reducción electroquímica del CO₂ se llevó a cabo en el sistema bicarbonato de potasio en presencia de CO₂ a pH de 6.8, es importante recordar que los electrocatalizadores de cobre fueron preparados mediante electrodeposición en un medio amoniacal donde el pH es 10; se sabe que los materiales guardan memoria interfacial del medio que provienen, por tal motivo es muy importante evaluar el comportamiento debido a que el proceso es interfacial y el cambio drástico de pH podría presentar comportamientos diferentes afectando su actividad y/o estabilidad. Para evaluar los diferentes electrocatalizadores de cobre en este sistema, se hace un registro de la variación del potencial de equilibrio (E_e) durante una hora en presencia y ausencia de CO₂ que involucra diferentes pHs.

Es importante mencionar que los distintos electrocatalizadores de cobre tienen diferente masa y son representados por la nomenclatura $^x\text{Cu}/n\text{CB}$, donde x indica la cantidad de masa (μg) del catalizador de cobre soportado sobre la matriz de carbono y el disco de cobre

corresponde a un disco de cobre comercial, este último se utiliza para comparar su respuesta con respecto a los electrocatalizadores.

En la figura 4.4 se muestra la comparación de las respuestas del registro de potencial de equilibrio (E_e) obtenidas sobre la película de nCB, el electrodo de disco de cobre y los electrocatalizadores de cobre en el sistema de 0.1 M KHCO₃ en atmósfera inerte de N₂ y CO₂; los números que aparecen en la figura corresponden a las respuestas de cada material que están asociados al valor de potencial inicial y final de la prueba. Es importante mencionar que cuando está presente el CO₂ el pH es de 6.8 y en atmósfera inerte el pH natural del bicarbonato de potasio es de 8.8.

En la figura 4.4a se presentan los registros de potencial de equilibrio obtenidos sobre los diferentes electrodos en el sistema 0.1 M KHCO₃ en atmósfera inerte de N₂, para el electrodo de película nCB se observa que el potencial inicial tiende a dirigirse a hacia los potenciales positivos que van desde -0.142 a -0.099 V, este comportamiento indica que se está oxidando químicamente de manera superficial algún grupo funcional contenido en el negro de carbono comercial sin purificar y además los valores de potencial registrados están por debajo de algunos electrocatalizadores de cobre. Cuando se encuentra presente en la matriz de carbono cierta cantidad de cobre, se observa que conforme el cobre va aumentando en la matriz de carbono, los potenciales registrados se hacen cada vez más positivos con respecto al potencial inicial, esto indica que E_e depende de la masa. Es importante mencionar que el comportamiento es muy similar al electrodo de película, esto posiblemente se debe a que como se tienen partículas dispersas de cobre pudiera reflejarse también la película nCB o debido a que el cobre se encuentra en el sistema de bicarbonato de potasio este se disuelve y posiblemente se esté formando químicamente el carbonato de cobre [38, 39], esta reacción se expresa mediante la siguiente ecuación:



Por otro lado, la figura 4.4b corresponde al sistema 0.1 M KHCO₃ en atmósfera de CO₂. Para todos los casos, se observa que se inicia a un potencial más positivo y se termina a un valor más negativo, lo cual tiene una tendencia hacia la reducción, es importante mencionar que los potenciales varían ligeramente y se estabilizan aproximadamente entre 5 y 10 minutos dependiendo de la cantidad de masa de cobre. Los electrocatalizadores con mayor masa presentan potenciales similares al electrodo de disco y es importante tener en cuenta que posiblemente se disuelva un poco de cobre. Comparando el E_e en ambos medios, se observa que no cambia significativamente con el pH, excepto para la película nCB y el electrocatalizador correspondiente a ⁸⁴Cu/nCB. Para el caso de la película posiblemente la interacción de los grupos funcionales con el medio provoque el desplazamiento de potencial.

Con este estudio se demostró que los electrocatalizadores presentan una buena estabilidad y muestran tener actividad que favorece la reducción, este caso es muy conveniente puesto que el proceso en el cual se van a utilizar es para el proceso de reducción del CO₂.

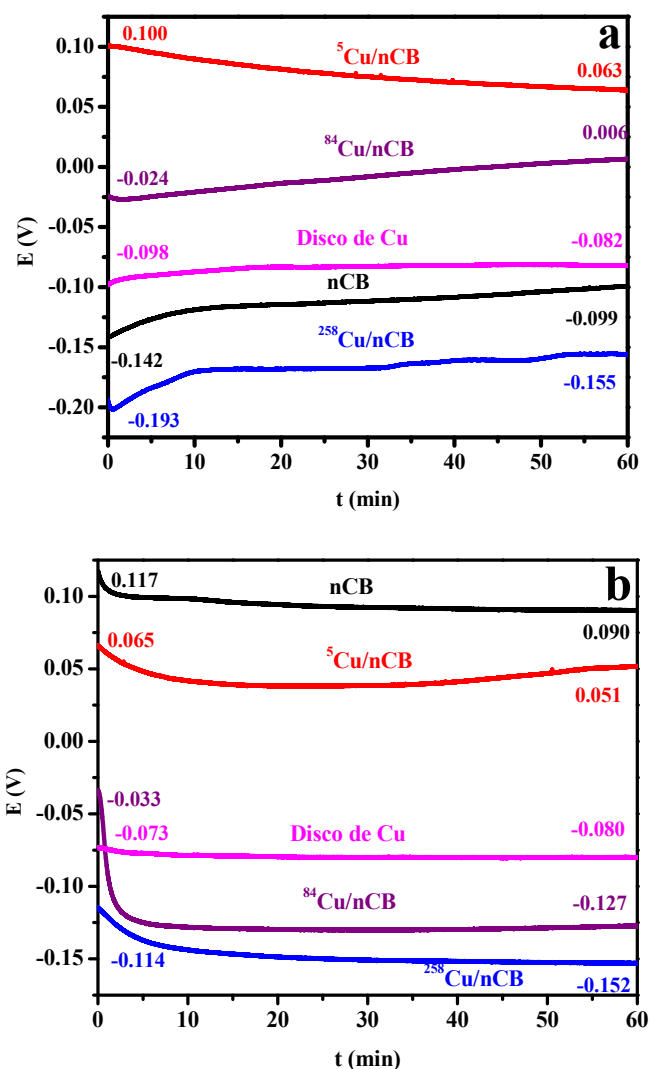


Figura 4.4. Comparación del registro del potencial de equilibrio (E_e) durante 1 hora obtenidas sobre los diferentes electrodos (indicados en la figura) en el sistema 0.1 M KHCO_3 en atmósfera: a) inerte de N_2 y b) CO_2 .

4.2.2 Estudio voltamperométrico para determinar el intervalo de potencial de reducción de CO_2 en los diferentes electrocatalizadores de cobre

Para determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción electroquímica del CO_2 en los diferentes electrocatalizadores de cobre, se realiza un estudio voltamperométrico. En la figura 4.5 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas

sobre los diferentes electrodos (indicados en la figura) en el sistema 0.1 M KHCO₃ en atmósfera de CO₂ e inerte (N₂), en el intervalo de potencial desde el potencial de equilibrio de cada electrodo a -1.8 V, a la velocidad de barrido de 150 mV/s. En todos los casos, el barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de equilibrio. Con la finalidad de comparar, en la figura 4.5a se muestra también las respuestas de los electrocatalizadores de cobre soportados sobre la matriz de carbono (⁸⁴Cu/nCB y ¹⁶³Cu/nCB) y el electrodo de disco de cobre en presencia de CO₂ (ver figura 4.5a). En todos los casos, se observa un primer proceso de reducción (**Epc₁**) asociado a la disolución del cobre que forma químicamente el carbonato de cobre (ver ecuación 4.19), el cual al aplicar el barrido de potencial se redeposita. Posteriormente se describe el segundo proceso (**Epc₂**) en el intervalo de potencial de -1.25 a -1.5 V cuya corriente obtenida aumenta en función de la cantidad de cobre en el electrodo; comparando los electrocatalizadores con el electrodo de disco de cobre se observa un comportamiento muy similar. Es importante mencionar que el valor de **Epc₂** es muy parecido al reportado en la literatura [4], el cual está asociado a la reducción del CO₂, por lo tanto, los electrocatalizadores presentan un buen comportamiento electrocatalítico. Al invertir la dirección del barrido de potencial se describe el proceso de oxidación (**Epa₁**) asociado a la oxidación del cobre.

Para poder comprobar que verdaderamente el **Epc₂** corresponde al proceso de reducción, se hace una prueba en atmósfera inerte de N₂ (figura 4.5b). Se observa un comportamiento totalmente diferente a las respuestas obtenidas en atmósfera de CO₂ (figura 4.5a). Como se siguen evaluando los electrocatalizadores en el sistema 0.1 M KHCO₃ aparecen diferentes procesos de reducción **Epc₁**, **Epc'₁** y **Epc''₁** (indicados en la figura), los cuales están asociados posiblemente al re-depósito de cobre que previamente se formó químicamente por el medio de bicarbonato, algún óxido de cobre que se forma o bien considerando la dismutación donde el Cu(II) reacciona con Cu⁰ para formar Cu(I) interfacial, este pudiera ser el proceso que este ocurriendo. Para comprobar esta hipótesis, es conveniente realizar un estudio de potenciales de inversión para poder describir a que proceso corresponde el **Epc'₁** y **Epc''₁**, esta actividad queda como perspectivas a futuro.

Es importante mencionar que los potenciales varían un poco puesto que los electrodos son diferentes; cuando se invierte la dirección del barrido se observa un pequeño hombro de corriente (E_{pa_1}) que corresponde a la disolución de cobre. Con este análisis, se concluye que el potencial E_{pc_2} determinado en el sistema 0.1 M KHCO₃ en atmósfera de CO₂, sí corresponde a la reducción del CO₂.

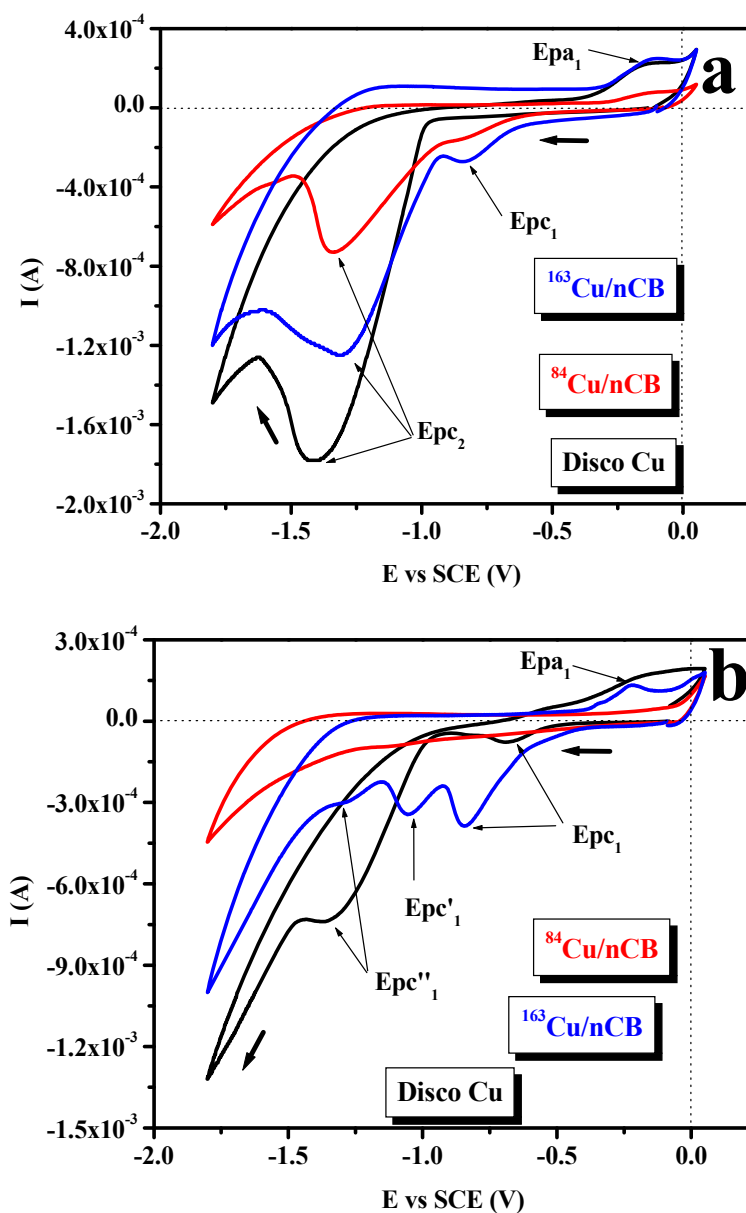


Figura 4.5. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre diferentes electrodos (indicados en la figura) en el sistema de 0.1 M KHCO₃ en atmósfera: a) CO₂ y b) inerte a 150 mV/s.

En la tabla 4.8 se muestran los potenciales de pico catódicos (**E_{pc1}**, **E_{pc''1}** y **E_{pc2}**) obtenidos para los diferentes electrocatalizadores y el electrodo de disco de cobre en atmósfera inerte y de CO₂. Es importante notar que la masa es relevante en los procesos que ocurren, es decir, para los electrodos con pequeñas cantidades de cobre representados por los electrodos de ⁵Cu/nCB hasta ⁵⁴Cu/nCB no muestran actividad catalítica en la reducción del CO₂ hasta cantidades mayores (indicados en la tabla). Así mismo, los potenciales **E_{pc1}** y **E_{pc''1}** determinados en atmósfera inerte y de CO₂ representan posiblemente la reducción de algún óxido, del carbonato de cobre o del Cu(I) interfacial (más adelante se discute el **E_{pc''1}**). Con este estudio se comprueba que el **E_{pc2}** corresponde al proceso de reducción del CO₂.

Tabla 4.8. Potenciales de reducción obtenidos sobre los diferentes electrodos mediante voltamperometría.

Electrodos	Atmósfera de CO ₂		Atmósfera inerte (N ₂)	
	E _{pc1} (V)	E _{pc2} (V)	E _{pc1} (V)	E _{pc''1} (V)
⁵ Cu/nCB	-0.47	-	-	-
²⁸ Cu/nCB	-0.48	-1.05	-	-
⁵⁴ Cu/nCB	-0.47	-1.12	-	-
⁸⁴ Cu/nCB	-0.84	-1.34	-	-
⁸⁷ Cu/nCB	-0.89	-1.29	-	-
¹⁰⁹ Cu/nCB	-0.91	-1.22	-0.83	-1.13
¹⁶³ Cu/nCB	-0.84	-1.31	-0.85	-1.05
²⁵⁸ Cu/nCB	-	-1.56	-0.87	-
Disco de Cu	-	-1.41	-0.69	-1.37

De los resultados obtenidos, se observó que el electrocatalizador asociado a partículas muy dispersas no presenta actividad catalítica del CO₂, debido a las pequeñas cantidades de cobre. Sin embargo, a mayores masas de cobre se presenta una mejor actividad catalítica en la reducción de CO₂, por esta razón la electrólisis del CO₂ se realiza sobre electrocatalizadores soportados con masas mayores representado por el electrodo ⁸⁴Cu/nCB, también es importante recordar que estos electrocatalizadores tienen morfologías diferentes a los de menos cantidad, dicho electrodo representa una superficie aglomerada de partículas de cobre (ver capítulo 3, figura 3.53).

4.2.3 Respuestas electroquímicas obtenidas sobre electrodos de cobre en el sistema de 0.1 M KHCO₃/CO₂ mediante disco rotatorio

Con la finalidad de evaluar el efecto de morfología y de la velocidad de rotación en las respuestas electroquímicas de la reducción del CO₂ en el sistema 0.1 M KHCO₃, se realiza un estudio comparativo del electrodo de disco de cobre con el electrocatalizador correspondiente al electrodo masivo mediante la técnica de disco rotatorio. En la figura 4.6 se muestran las respuestas a 5 mV/s durante dos ciclos sucesivos. Para todos los casos, el barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de equilibrio.

La figura 4.6a muestra la respuesta voltamperométrica del barrido directo obtenida en el primer ciclo correspondiente al electrodo disco de cobre, se observan los procesos mencionados anteriormente en el estudio de voltamperometría, los cuales se asocian a la reducción del cobre proviene del carbonato en el intervalo de potencial de -0.1 a -1.1 V, en este caso las respuestas son muy aleatorias en función de la velocidad de rotación. Para el segundo ciclo (figura 4.6b) las respuestas son independientes de la velocidad de rotación, esto indica que el proceso no está controlado por difusión, lo que podría incidir en que se reduce una superficie adsorbida en la superficie del electrodo (posiblemente el CO₂) o posiblemente el CuCO₃ formado químicamente en la superficie, excepto para la respuesta obtenida para 100 rpm. En ambas figuras se describe la segunda zona de potencial que se asocia a la reducción del CO₂ (recuadro negro punteado), la cual inicia a aproximadamente en -1.1 V y es independiente de las rpm; el valor de potencial es muy similar al reportado en la literatura [4] y coincide con el intervalo de potencial donde inicia la reducción del CO₂ (ver la figura 4.5). Comparando el primer y segundo ciclo se puede decir que conforme se realizan los ciclos, la superficie se modifica debido a la reducción del cobre en el primer ciclo, lo que ocasiona una regeneración de la superficie hasta que es constante; por esta razón, la respuesta del barrido de potencial es independiente de la velocidad de rotación.

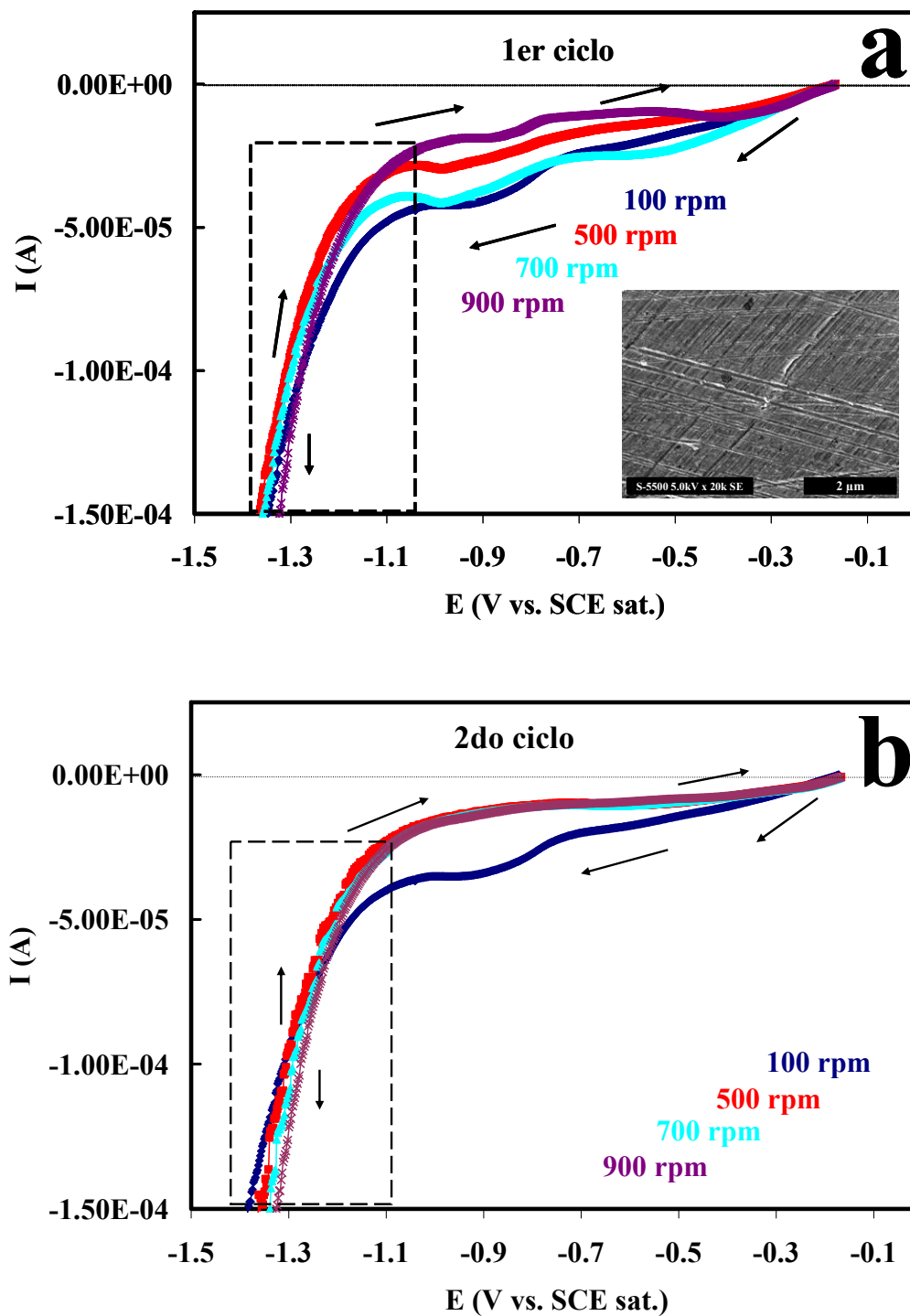


Figura 4.6. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas a 5 mV/s a diferentes rpm, correspondiente al electrodo disco de cobre en el sistema 0.1 M KHCO_3 en atmósfera de CO_2 correspondiente a dos ciclos sucesivos (indicados en la figura).

Por otro lado, en la figura 4.7 se muestran las respuestas obtenidas para el electrocatalizador de cobre (²⁵⁸Cu/nCB), nuevamente se presenta para el primer ciclo, la reducción del cobre en el intervalo entre -0.7 y -0.4 V (figura 4.7a) y para el segundo ciclo se observa este mismo proceso pero a potenciales desplazados a valores más negativos correspondiente al intervalo de potencial de -0.91 a -1.0 V, esto indica que estos procesos requieren mayor energía, debido a que posiblemente el cobre regenerado proviene de diferentes zonas de la matriz de carbono (figura 4.7b), este incrementa conforme aumenta la velocidad de rotación. Por otro lado, el proceso de reducción del CO₂ (recuadro negro punteado) se describe a un potencial similar al electrodo de disco de cobre.

Comparando los dos ciclos sucesivos, es importante mencionar que los procesos que se describen en el primer proceso en el intervalo de potencial entre -0.6 y -0.8 V se desplazan en el segundo ciclo a potenciales más negativos (~ -1 V), esto indica que en el primer ciclo, la reducción del CuCO₃ se desplaza en potencial. Las respuestas del primer ciclo para ambos materiales son diferentes puesto que en el electrocatalizador se describen dos ligeros máximos de corriente, lo que indica que el proceso está controlado por difusión y esto mismo ocurre para el segundo ciclo.

Es importante mencionar que en ambos electrodos ocurre el proceso de regeneración del cobre; por lo tanto, este efecto es muy prometedor en el proceso de la reducción electroquímica del CO₂, ya que ayudará a que el envenenamiento por CO disminuya, más adelante se discutirá al respecto. Así mismo, se recuerda que esta prueba se realizó en condiciones estacionarias, en la cual se asegura que la capa de difusión es constante y que siempre se mantiene en la interfase la especie electroactiva, de esta manera se describió el comportamiento de los electrodos de cobre en el proceso de la reducción electroquímica del CO₂.

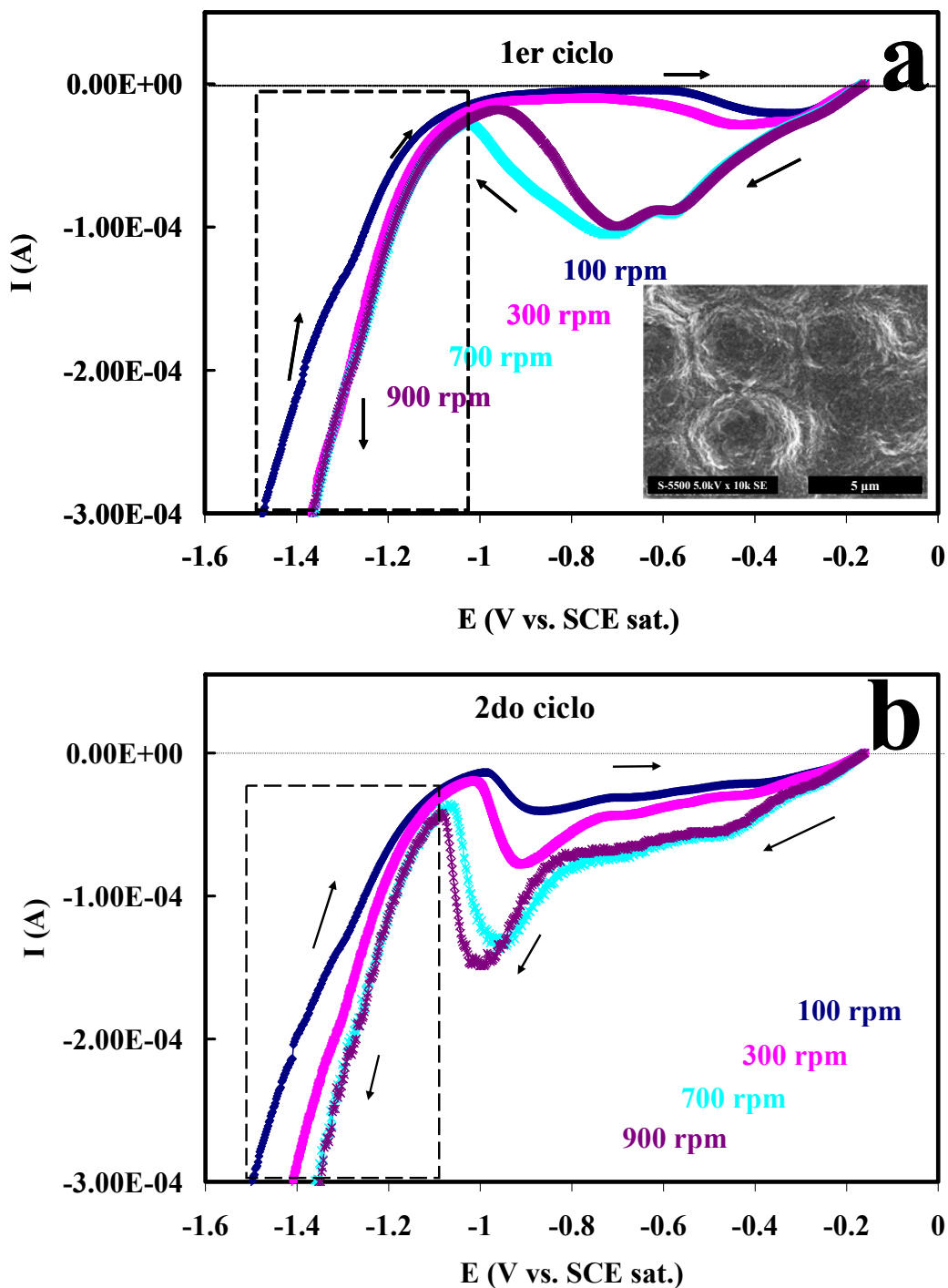


Figura 4.7. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas a 5 mV/s a diferentes rpm, correspondiente al electrodo ²⁵⁸Cu/nCB en el sistema 0.1 M KHCO₃ en atmósfera de CO₂ correspondiente a dos ciclos sucesivos (indicados en la figura).

4.2.4 Electrólisis de CO₂ a densidad de corriente controlada en función del tiempo y estado estacionario

A partir del estudio voltamperométrico y de disco rotatorio se establecieron las condiciones experimentales en estado estacionario de electrólisis del CO₂ como: la densidad de corriente aplicada, tiempo de electrólisis y saturación del CO₂ en el electrolito. Comparando la información obtenida en este estudio con la reportada en la literatura [4], se eligió aplicar la densidad de corriente constante (**j**) de -0.005 A/cm² durante 1 h y 2 h, con saturación de 45 minutos de CO₂. La reducción electroquímica del CO₂ se llevó a cabo en el sistema 0.1 M KHCO₃ utilizando una amplia gama de electrocatalizadores de cobre desde partículas dispersas, aglomeradas y electrodo masivo soportados sobre la película nCB con área geométrica de 0.0701 cm², en las condiciones experimentales descritas al inicio del párrafo.

Los resultados obtenidos con estos materiales no fueron satisfactorios puesto que no fue posible identificar los productos formados de la reducción electroquímica del CO₂ debido a problemas de medición de la muestra en el cromatógrafo de gases (estos resultados no se muestran). Razón por la cual, se modificaron las variables electroquímicas del experimento, una de ellas fue aumentar el área del colector de corriente a 1 cm². Debido a que no se contaba con las dimensiones adecuadas del carbono vítreo, se utilizó una placa de acero inoxidable de 1 cm x 1 cm. Así mismo, para asegurar que se podrían identificar los productos de la reducción, se eligió el electrodo con partículas aglomeradas de cobre. Para esto, se estimó el tiempo de depósito asociado a este material. El cual corresponde al electrodo de ⁷⁸¹Cu/nCB, donde 781 representa los microgramos de cobre depositados (en el anexo B se detalla la preparación).

La figura 4.8 muestra la imagen de SEM de la morfología del electrocatalizador y del lado izquierdo se muestra la imagen del electrodo de 1 cm². En la imagen de SEM se observan partículas esféricas de cobre con tamaño predominante de 2 a 4 μm, las cuales han cubierto toda la superficie de carbono. Además se observa que las partículas de cobre están colocadas unas sobre otras y se aprecian diferentes capas de cobre.

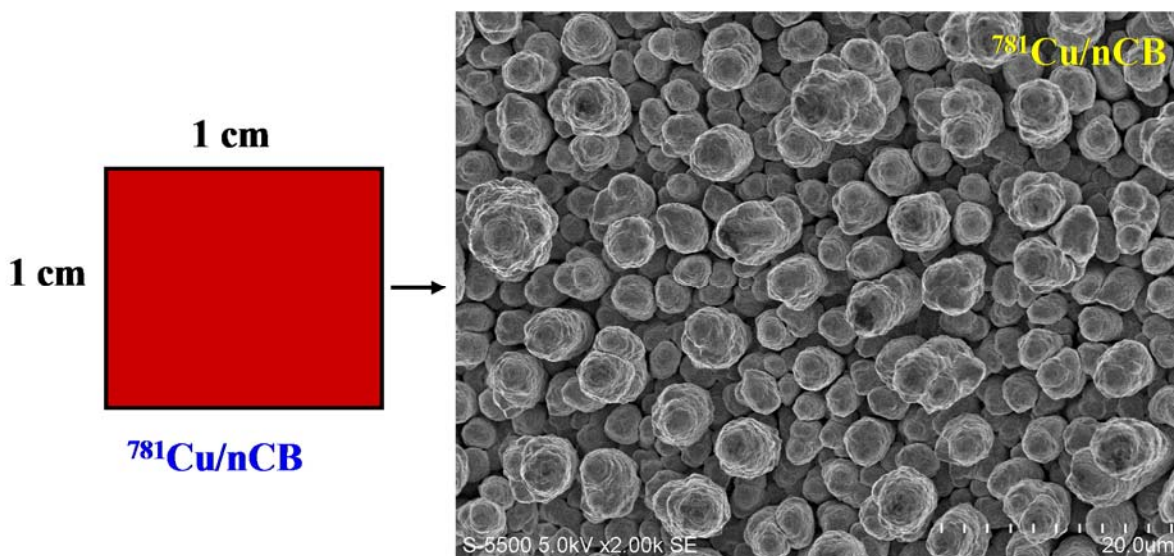


Figura 4.8. Imagen de SEM obtenida sobre el electrocatalizador de cobre (indicados en la figura del lado derecho). A la izquierda se muestra la imagen del electrodo de acero inoxidable de 1 cm².

En la figura 4.9 se muestran las respuestas de potencial vs. tiempo obtenida al aplicar una densidad de corriente constante sobre el electrodo $^{781}\text{Cu/nCB}$ en diferentes tiempos (indicados en la figura), con agitación constante de la solución. Se observa que el potencial es constante después de 30 minutos de electrólisis (en la figura se indica el valor), el cual corresponde al potencial de reducción del CO₂ y es muy similar al determinado por voltamperometría.

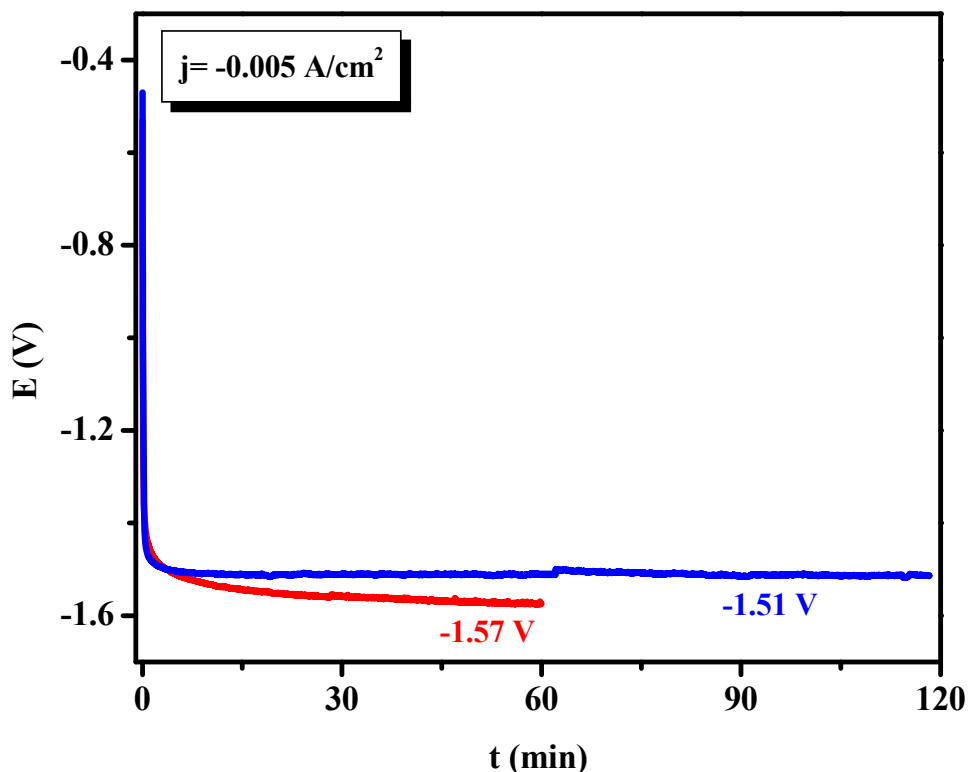


Figura 4.9. Respuesta E vs t obtenida sobre el electrodo ⁷⁸¹Cu/nCB en el sistema 0.1 M KHCO₃ a pH=6.8 al aplicar una densidad de corriente constante (indicada en la figura) durante 1 y 2 horas de electrólisis con agitando de la solución.

4.2.4.1 Análisis de los productos obtenidos en la electrólisis del CO₂ mediante cromatografía de gases

Al término de la electrólisis, se tomó una alícuota de 1 µl de las muestras obtenidas en los diferentes tiempos de reacción y se inyectó al cromatógrafo de gases 6890 acoplado a un Detector de Masas 5973N, marca AGILENT; en el anexo A se detallan las condiciones de medición. En la figura 4.10 se muestra el espectro en porcentaje en abundancia del producto formado con respecto al tiempo de medición. Se observan varios máximos, los cuales corresponde a diferentes productos, con la finalidad de identificarlos se hace una comparación del tiempo experimental en que aparece cada máximo y se asocian con los reportados en la base de datos del cromatógrafo de gases (ver tabla 4.9).

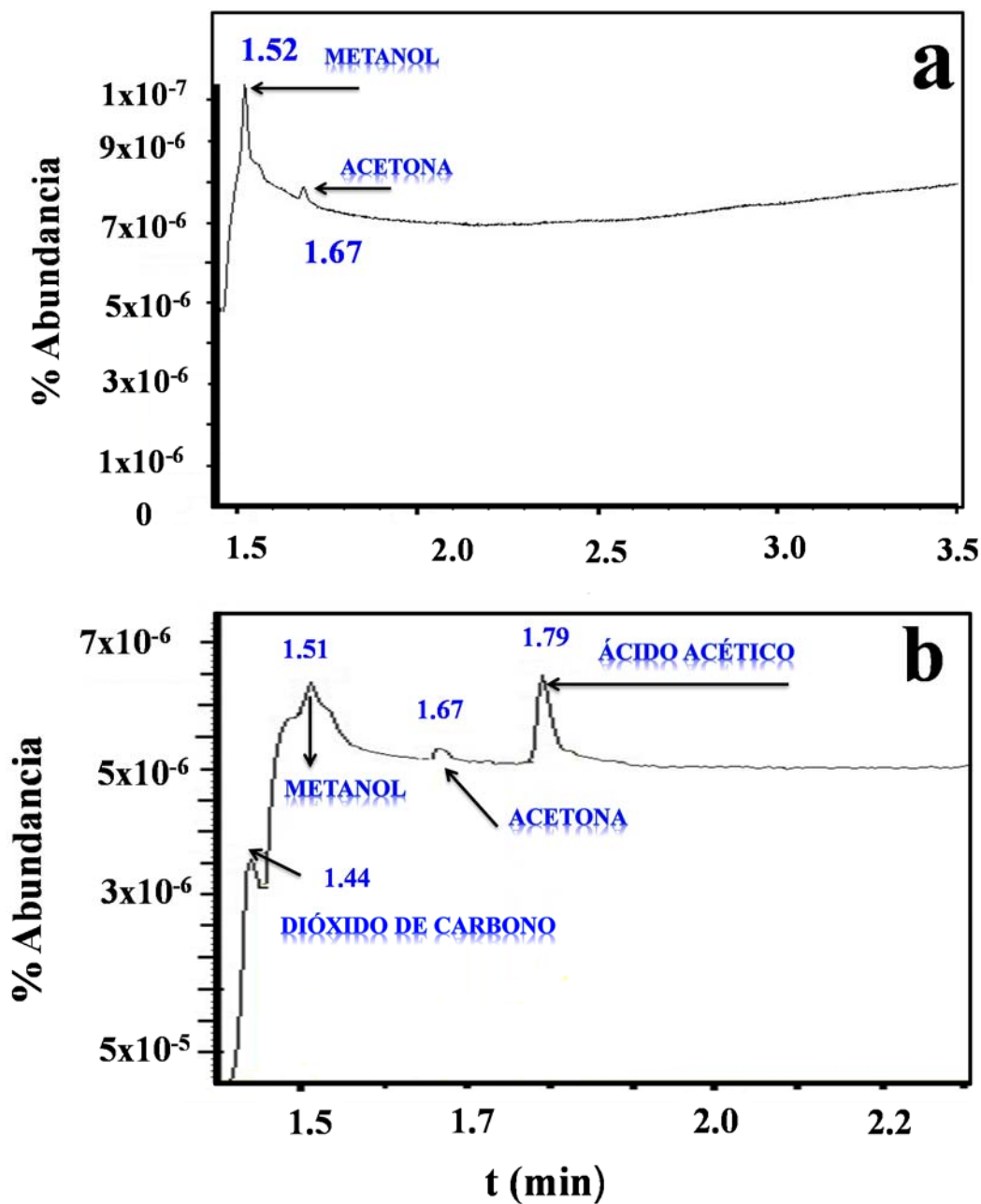


Figura 4.10. Espectro obtenido mediante cromatografía de gases para identificar los productos formados durante la electrólisis del CO_2 en el sistema 0.1 M KHCO_3 a $\text{pH}=6.8$, al aplicar una corriente constante de -0.005 A/cm^2 durante un tiempo de: a) 1 y b) 2 horas con agitación de la solución mediante un agitador magnético.

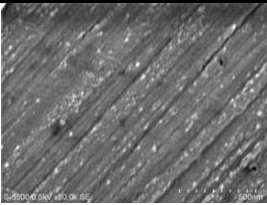
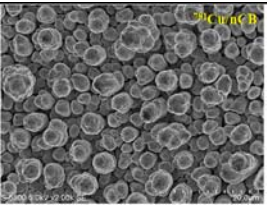
En la tabla 4.9 se presentan los productos formados durante las electrólisis del CO₂ a diferentes tiempos. Durante 1 hora se identificó acetona y metanol como productos mayoritarios y al aumentar el tiempo de electrólisis a 2 horas, se continuaron identificándose los mismos productos pero en menor porcentaje, además se detectó ácido acético y CO₂.

Tabla 4.9. Comparación del tiempo de retención teórico y experimental para determinar los productos formados durante la electrólisis del CO₂.

Producto	Base de datos Tiempo de retención (min)	Tiempo experimental (min)	Tiempo de electrólisis	
			1 hora	2 horas
			% abundancia	
Dióxido de carbono, CO ₂	1.440	1.44	-	0.697
Metanol, CH ₃ OH	1.513	1.52	4.459	1.471
Acetona, CH ₃ (CO)CH ₃	1.669	1.67	1.365	0.981
Ácido acético, CH ₂ -COOH	1.789	1.79		1.854

En la literatura se ha reportado que los productos formados en la reducción electroquímica del CO₂ utilizando electrodos de disco de cobre dependen de las orientaciones cristalográficas [1-4]. En este caso en particular, se mostró que los electrocatalizadores de cobre presentan tres orientaciones, de los cuales el plano (111) es donde se da preferencialmente el crecimiento. De esta manera, comparando ambos materiales se puede decir que hay dos características importantes que los distinguen, una de ellas es la morfología y los planos cristalográficos del cobre (ver tabla 4.10). El disco de cobre tiene una superficie plana, mientras que el electrocatalizador tiene partículas esféricas que están crecidas unas sobre otras, formando diferentes capas. Comparando los resultados obtenidos con los reportados en la literatura, se observa que en los electrocatalizadores se prevalece la formación de metanol, acetona y ácido acético. En cambio en el electrodo de cobre con morfología plana, se obtienen CH₄, C₂H₃, CO, metanol, entre otros [4]. Esto de alguna manera muestra el efecto de la morfología y del plano cristalográfico en los productos de la reducción del CO₂ en medio de bicarbonato de potasio.

Tabla 4.10. Comparación de los productos formados de la reducción de CO₂ obtenido sobre el electrodo de disco de cobre y el electrocatalizador con partículas de cobre aglomeradas.

Electrodo	Morfología	Orientación cristalográfica	Productos formados
Disco de cobre		(1 1 0)	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, H ₂ , metanol, etanol, HCOOH, CH ₃ COOH [4]
Electrocatalizador de cobre ⁷⁸¹Cu/nCB		(1 1 0)	Metanol, acetona y ácido acético

Otro aspecto interesante que se observó en estos electrocatalizadores es que después de 2 horas de electrólisis, el electrodo muestra actividad catalítica puesto que el potencial medido se mantiene constante, esto indicaría que el CO generado durante la reducción no ha envenenado la superficie de cobre. Es importante mencionar que uno de los objetivos de este trabajo de tesis era evaluar todas las superficies (desde partículas dispersas hasta masivas de cobre), pero debido a problemas de detección de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ en el cromatógrafo de gases, no se logró identificarlos. Por lo cual queda como una perspectiva de trabajo a futuro, evaluar otros electrocatalizadores, así como variar el tiempo de electrólisis con la finalidad de evaluar el tipo de productos formados. Así mismo cuantificar la cantidad de productos obtenidos utilizando otros equipos como cromatógrafo de líquidos o masa.

Por otro lado, una de las finalidades de este estudio es establecer el mecanismo de la reducción electroquímica del CO₂ y verificar su comportamiento en la pasivación por efecto del CO. Es claro que no se evaluó toda la gama de electrocatalizadores de cobre en la electrólisis; sin embargo, a continuación se presenta un estudio sistemático que permite evaluar la hipótesis de trabajo, la cual está enfocada en que los electrocatalizadores con partículas

dispersas de cobre sobre carbono, ayuden a que el cobre no se envenene por el CO generado en la reducción, de esta manera el CO se dirigirá al carbono.

4.3 Estudio comparativo del efecto del CO en la reducción electroquímica del CO₂ sobre la película nCB y catalizadores de cobre mediante voltamperometría

Con el propósito de describir el mecanismo de la reducción del CO₂ sobre los diferentes electrocatalizadores de cobre, la estrategia que se planteó es la siguiente: realizar un estudio voltamperométrico en el sistema 0.1 M KHCO₃ en atmósfera de CO₂ y 0.1 M KHCO₃ en atmósfera de CO₂/CO, este último sistema representa las condiciones extremas de sobresaturación del CO y mediante la pre-adsorción de CO se estudia el efecto de la adsorción de CO sobre los electrocatalizadores de cobre soportados sobre la película nCB, disco de cobre y la película nCB.

4.3.1 Respuestas voltamperométricas correspondientes a electrodos dispersos vs. masivos de cobre en el sistema 0.1 M KHCO₃/CO_{2(g)} con y sin CO_(g)

La figura 4.11 corresponde a las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre el electrodo de disco de cobre y los diferentes electrocatalizadores (indicados en la figura), en el sistema 0.1 M KHCO₃/CO_{2(g)} y 0.1 M KHCO₃/CO_{2(g)}/CO_(g) a pH=6.8 a 150 mV/s. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de equilibrio. Considerando las respuestas voltamperométricas correspondiente al sistema 0.1 M KHCO₃/CO_{2(g)} (línea negra), en el intervalo de potenciales de -0.7 a -0.45 V se observa posiblemente la reducción del carbonato de cobre, de algún óxido de cobre o del Cu(I) interfacial, para todos los electrodos evaluados (recuadro verde punteado). Alrededor del -1.3 V se presenta un ligero máximo asociado a la reducción electroquímica del CO₂ (recuadro rosa punteado) y a partir de -1.4 V se presenta la reacción de reducción de los protones (ver recuadro azul punteado). Es importante mencionar, que para el electrocatalizador (¹²Cu/nCB) con menor masa de cobre que representa una superficie con partículas dispersas, no se observa la señal correspondiente al CO₂, esto

debido posiblemente a la poca cantidad de catalizador. Considerando las respuestas del electrolito en presencia de CO (líneas rojas), se observa que los procesos antes descritos para el intervalo de potencial -0.54 a -1.3 V no se muestran, esto indica que el CO se adsorbe sobre el electrodo impidiendo la disolución del cobre para formar el carbonato. En el límite de potencial la reacción de reducción de hidrógeno también se ve inhibida, por eso se observan corrientes menores (ver recuadro azul punteado).

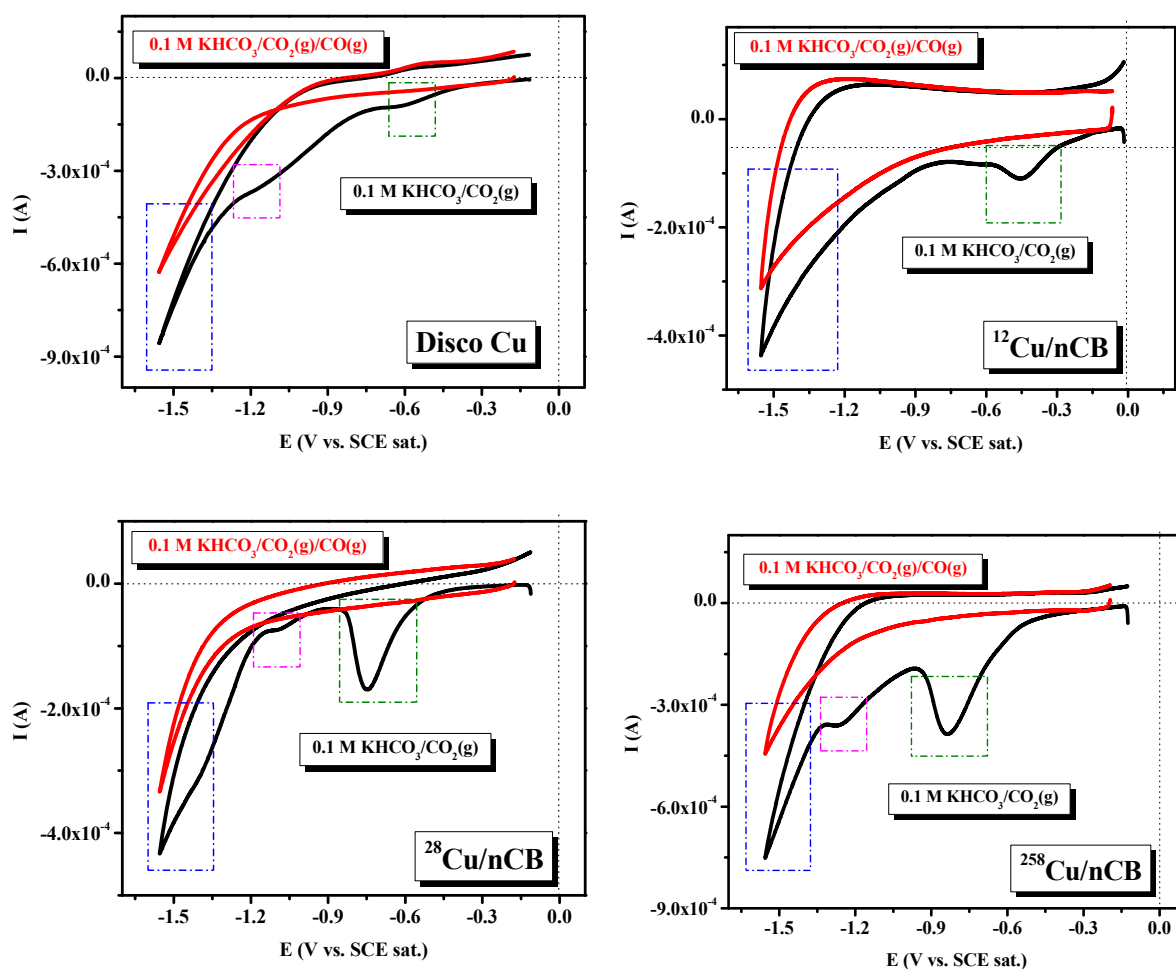


Figura 4.11. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre diferentes electrodos de cobre (indicados en la figura) en los sistemas (indicados en la figura) a pH=6.8 a 150 mV/s.

Es importante mencionar que el máximo de corriente en ~ -0.9 V (indicado en el recuadro verde) es muy similar al de las figuras 4.6 y 4.7, el cual está asociado a la reducción del cobre

proveniente del carbonato de cobre. El cual se desplaza a potenciales más positivos conforme es menor la cantidad de cobre sobre electrocatalizador.

Para evaluar cuantitativamente el efecto del CO en las respuestas voltamperométricas de la figura 4.11, se estimó la carga asociada al proceso total de reducción. En general, se observa en la tabla 4.11, que las cargas en el sistema en atmósfera de CO son menores, esto confirma que el CO se adsorbe y de esta manera inhibe los procesos, se debe considerar que esto ocurre en condiciones extremas de saturación de este gas.

Tabla 4.11. Valores de cargas del proceso de reducción para los diferentes electrodos de cobre en las diferentes atmósferas a pH=6.8

Electrodo	Sistemas	
	0.1 M KHCO ₃ /CO ₂ (g)	0.1 M KHCO ₃ /CO ₂ (g)/CO(g)
	Q _{red} (C) 10 ³	Q _{red} (C) 10 ³
¹² Cu/nCB	1.38	0.91
²¹ Cu/nCB	1.73	1.01
²⁸ Cu/nCB	1.01	0.60
⁵⁴ Cu/nCB	2.55	1.01
²⁵⁸ Cu/nCB	2.20	0.85
Disco de Cu	2.19	1.13

Los resultados anteriores mostraron que en condiciones extremas de saturación, el CO se adsorbe en todos los electrocatalizadores. Algunos autores reportan que el envenenamiento por CO en sustratos de cobre está influenciado por la microestructura y morfología [2, 31]. El efecto de la adsorción de CO en estos sustratos se presentan en la siguiente sección, donde se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas en condiciones de saturación extrema de CO en el medio 0.1 M KHCO₃ a pH=8.8 y se comparan con atmósfera inerte de N₂.

4.3.2 Respuesta electroquímica de diferentes electrodos de cobre en el sistema 0.1 M KHCO₃ a pH=8.8 en atmósferas de N_{2(g)} y CO_(g)

En la figura 4.12 se muestra la morfología y la comparación de las respuestas voltamperométricas obtenida sobre el electrodo de disco de cobre y los diferentes electrocatalizadores (indicados en la figura), en el sistema 0.1 M KHCO₃ en atmósfera inerte de nitrógeno y de CO a 150 mV/s. Es importante mencionar que de acuerdo a los equilibrios químicos formados en el sistema de KHCO₃, el pH experimental corresponde a 8.8 muy similar al teórico determinado en la sección 4.1.2.1. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de equilibrio de cada sistema.

Considerando las respuestas voltamperométricas obtenidas en ambos sistemas, se describen procesos de reducción similares y característicos de cada electrodo. Se observa la corriente asociada a la reducción del carbonato de cobre que se formó previamente por la disolución química del cobre metálico en presencia del sistema de bicarbonato, dicho proceso de reducción se describe en el intervalo de potencial de -0.5 a -0.7 V (recuadro verde punteado), el cual aumenta en función de la cantidad de cobre contenida en el electrocatalizador. Continuando con el barrido de potencial, se describe un segundo máximo (cuadro punteado rosa) en el intervalo de potencial entre -0.95 a -1.0 V, el cual es más evidente y aumenta en presencia de CO. Este máximo no se ha reportado a que proceso corresponde, ya que solo muestra la respuesta voltamperométrica hasta el primer proceso y no muestran la respuesta en atmósfera de nitrógeno. La hipótesis de este estudio, es que posiblemente este proceso también este asociado a la reducción del carbonato de cobre que proviene de otros sitios de la superficie de la matriz de carbono, de algún óxido de cobre que se forma o debido a que después de preparar el electrocatalizador de cobre en medio amoniacal, interfacialmente ocurre la dismutación del Cu⁰, en donde se tiene Cu(I) en la interfase y este sea el que posiblemente se reduzca. Para comprobar esta hipótesis, es conveniente realizar un estudio de potenciales de inversión para poder describir a que proceso corresponde el segundo máximo, así mismo analizar la influencia del tiempo de inversión del electrocatalizador de cobre en el sistema de

0.1 M KHCO₃ en ambas atmósferas, ya que este podría ser también otro efecto importante en las respuestas obtenidas, estas actividades queda como perspectivas a futuro.

Es importante mencionar que los resultados correspondientes al sistema 0.1 M KHCO₃/CO_{2(g)} en presencia de CO a pH=6.8, mostraron que el CO inhibe la reacción de disolución química del cobre para la formación de carbonatos. En cambio cuando los electrocatalizadores de cobre se evalúan en el sistema a pH=8.8, no se observa el mismo comportamiento, en este caso se favorece la formación de carbonato de cobre. Por lo tanto, no se ve un efecto de adsorción del CO que inhibe estos procesos. Sin embargo, el proceso de reducción de hidrógeno si se afectado por la presencia de CO, como ya se había descrito en el sistema en presencia de CO₂. Es importante mencionar que estas respuestas son muy similares a la reportada por Hori y colaboradores en sistemas similares [4].

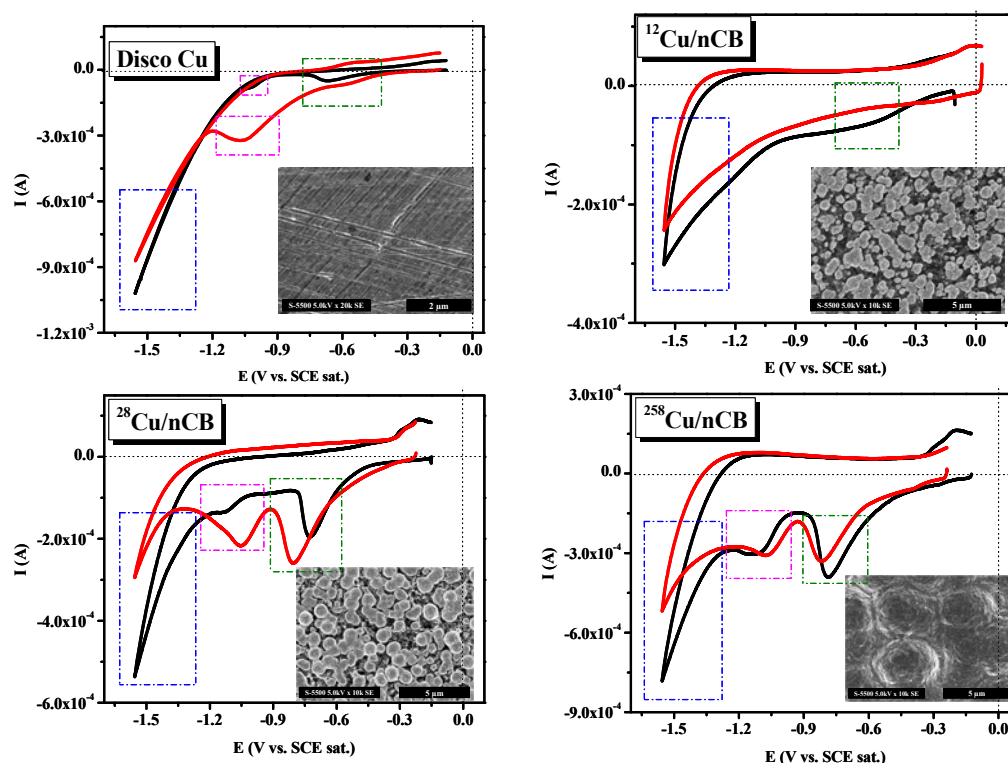


Figura 4.12. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre diferentes electrodos de cobre (indicados en la figura) en los sistemas 0.1 M KHCO₃/N_{2(g)}: línea negra y 0.1 M KHCO₃/CO_{2(g)}: línea roja, a pH=8.8

Considerando las respuestas de la figura 4.12, se evaluó el área bajo la curva de todo el proceso de reducción y con la velocidad de barrido se determinó la cantidad de carga (C) para los diferentes electrodos de cobre en ambas atmósferas. En la tabla 4.12 se muestran dichos valores, se observa que la carga en atmósfera inerte es mayor que en presencia del CO, esto se debe a la inhibición de la reacción de evolución de hidrógeno, tal como se mostró en la figura 4.12. En el caso del electrodo de disco de cobre, la cantidad de carga aumenta en presencia del CO, esto indica posiblemente se favorece la formación de carbonato de cobre.

Tabla 4.12. Valores de cargas del proceso de reducción para los diferentes electrodos de cobre en las diferentes atmósferas a pH=8.8

Electrodo	Sistemas	
	0.1 M KHCO ₃ /N ₂ (g)	0.1 M KHCO ₃ /CO (g)
	Q _{red} (C) 10 ³	Q _{red} (C) 10 ³
¹² Cu/nCB	1.01	0.79
²¹ Cu/nCB	1.24	0.84
²⁸ Cu/nCB	2.25	1.93
⁵⁴ Cu/nCB	2.46	1.68
⁸⁴ Cu/nCB	1.93	1.30
²⁵⁸ Cu/nCB	1.18	1.19
Disco de Cu	1.66	2.07

Aunque este estudio hubiera sido interesante realizarlo con un pH de 6.8, implicaba cambiar el electrolito; sin embargo, en el mismo medio de 0.1 M KHCO₃ a pH=8.8 se demostró que la morfología de los electrocatalizadores influye directamente en el proceso de reducción del cobre debido a la cantidad contenida en cada material. En atmósfera de CO se observó que estos proceso son favorecidos; sin embargo, el CO sigue inhibiendo la reacción evolución de hidrógeno en condiciones extremas de saturación, esto quiere decir que el CO sí tiene efecto en la pasivación de los electrocatalizadores.

Retomando que la hipótesis del trabajo es que el CO se adsorba sobre la matriz de carbono, esto con el propósito de ayudar a disminuir el envenenamiento del cobre durante la reducción electroquímica del CO₂ sobre los electrocatalizadores. La siguiente actividad tiene como objetivo determinar si el CO se adsorbe sobre el electrodo de película nCB a condiciones extremas de saturación.

4.3.3 Evaluación voltamperométrica de la adsorción de CO en la película nCB en el sistema 0.1 M KHCO₃ en ausencia y presencia de CO_{2(g)}/CO_(g)

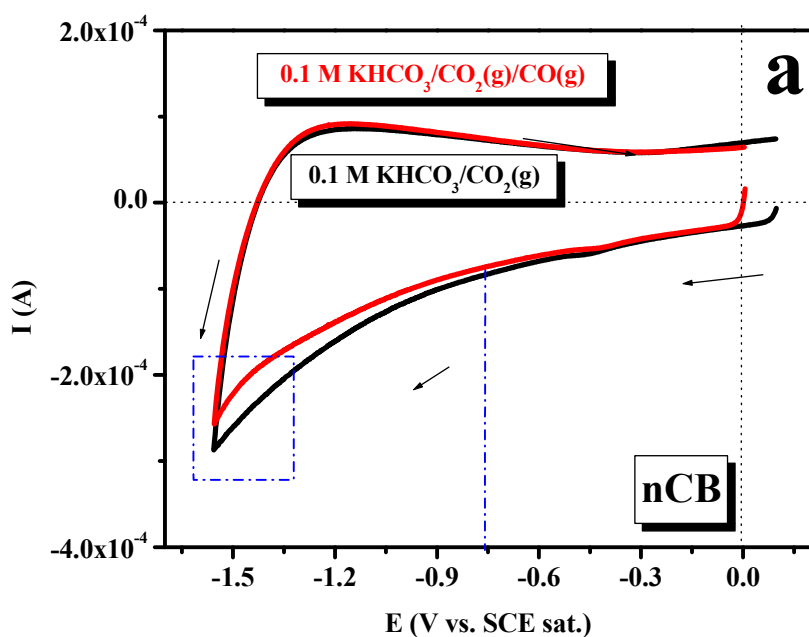
Los sistemas electrolíticos utilizados en este estudio son: 0.1 M KHCO₃/CO_{2(g)} a pH=6.8 y 0.1 M KHCO₃/N_{2(g)} a pH=8.8 en presencia y ausencia de CO. La figura 4.13 muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre el electrodo de película nCB en dos sistemas (indicados en la figura) a 150 mV/. Para todos los casos, el barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de equilibrio.

En la figura 4.13a se muestran las respuestas obtenidas en el sistema 0.1 M KHCO₃/CO₂ en presencia y ausencia de CO a pH=6.8. En general, se describen respuestas capacitivas muy similares en ambas atmósferas. A partir del potencial de -0.75 V vs. SCE se describe la reacción de evolución de hidrógeno (ecuación 4.4); sin embargo, en la atmósfera de CO la corriente disminuye debido a que posiblemente el CO se quede ligeramente adsorbido sobre la superficie de carbono (ver recuadro azul punteado), provocando que se inhiba la evolución de hidrógeno.

Para los sistemas 0.1 M KHCO₃/N_{2(g)} y 0.1 M KHCO₃/CO_(g) a pH=8.8, la figura 4.13b muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre el electrodo de película nCB, se observa también un comportamiento capacitivo en las diferentes atmósferas; sin embargo, es importante resaltar que a partir de -0.75 V, la corriente aumenta en la atmósfera de CO (ver recuadro azul punteado), esto podría indicar que sobre la película de carbono no se

adsorbe el CO en estas condiciones de pH, muy contrario a lo que ocurre en el sistema de pH ácido.

Considerando los resultados obtenidos en la sección anterior correspondientes a la evaluación de los electrocatalizadores de cobre y la película nCB en el sistema pH=8.8, llama la atención que el CO no se adsorba y como consecuencia se manifiesten las reacciones descritas en la reacción del cobre. Es importante mencionar que en la literatura sólo se ha reportado el efecto que tiene el CO en la inhibición de la reacción de evolución de hidrógeno; por lo tanto, este estudio sirvió para poner en manifiesto la disolución de cobre químicamente para formar el carbonato de cobre, lo cual no se ha reportado hasta el momento.



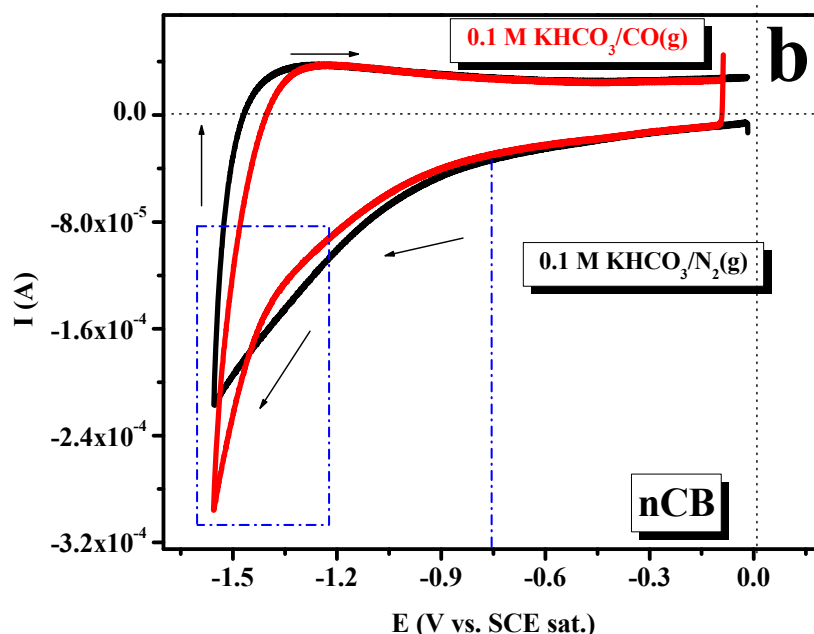


Figura 4.13. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre la película nCB en los diferentes sistemas (indicados en la figura) a pH: a) 6.8 y b) 8.8.

El estudio anterior tuvo como finalidad analizar la influencia del CO en el proceso de reducción del CO_2 en condiciones de sobresaturación y se observó que el CO interfiere en la evolución de hidrógeno independientemente del pH y de la superficie del material (morfología). Considerando estos resultados, en la figura 4.14 se muestra el mecanismo del proceso de reducción del CO_2 en el electrocatalizador de cobre. De manera general, se describen los procesos muy similares al electrodo de cobre descrito en la figura 4.1. Sin embargo, en estas condiciones, la ruta (b) asociada a la CO_{ads} predomina de manera importante en el proceso, provocando que (c) se inhiba. De esta manera la fuente de H^+ limita la formación de HCOO^- (ruta a) y probablemente la formación de hidrocarburos y la desorción de CO.

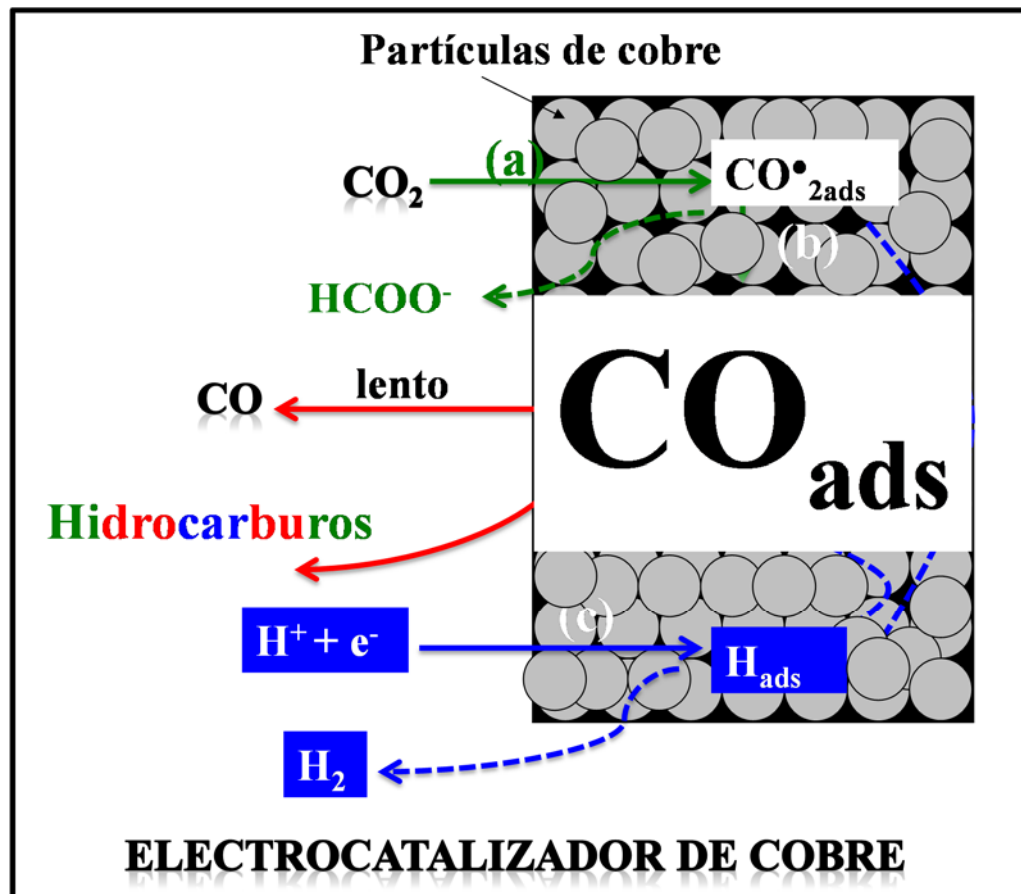


Figura 4.14. Mecanismo de la reducción electroquímica del CO_2 sobre los electrocatalizadores de cobre soportado sobre la película nCB en el sistema 0.1 M KHCO_3 a $\text{pH}=6.8$

4.3.4 Estudio de la adsorción del CO sobre diferentes electrodos mediante la técnica de *stripping* de CO en el sistema 0.5 M H_2SO_4

Es importante mencionar que la problemática de envenenamiento de superficies metálicas por CO es muy importante en catálisis, se han publicado diversos estudios al respecto. Uno de los más importantes son los dedicados al estudio de la adsorción de CO en el tema de celdas de combustible de metanol directo [41-43], donde se presenta la lenta reacción de electrooxidación del metanol en los catalizadores (ánodos), esto se debe principalmente al autoenvenenamiento de la superficie debido a la formación de CO. En este caso se reportan estudios de *stripping de CO*, que se realizan con la finalidad de evaluar la actividad electrocatalítica de electrodos metálicos y óxidos metálicos, tales como Pt, PtRu, RuO_2 entre otras aleaciones [28,

40, 41]. Así mismo, estos estudios también se utilizan para evaluar el área electroactiva del electrodo. Se ha implementado una metodología muy utilizada por varios autores [41-44], la cual se lleva a cabo en 0.5 M H₂SO₄ (libre de oxígeno), se burbujea de manera directa el CO aplicando un potencial constante para pre-adsorberlo (aprox. 0.5 V vs. NHE). A continuación se muestran los resultados, considerando la técnica antes descrita, utilizando la matriz de carbono, el electrodo de disco de cobre y algunos electrocatalizadores de cobre.

El estudio de la adsorción de CO se realizó en el sistema 0.5 M H₂SO₄/CO aplicando un potencial de 0.168 V vs. NHE durante 20 minutos para pre-adsorberlo sobre las diferentes superficies de cobre, posteriormente se evacúa el exceso de CO en el electrolito con N₂ durante 30 minutos manteniendo el potencial a 0.168 V y se realiza el barrido de potencial en dirección positiva con respecto al de pre-adsorción, en este caso se asume que el sistema de 0.5 M H₂SO₄/N₂ está libre de CO. Con la finalidad de comparar las respuestas **I vs E** en condiciones de pre-adsorción y libre de CO se registra la respuesta correspondiente a los electrodos de cobre en el sistema de 0.5 M H₂SO₄/N₂, el cual se denomina sistema control.

La figura 4.15 muestra la comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos: nCB y disco de cobre en el sistema electrolítico 0.5 M H₂SO₄/N₂ antes y después de la pre-adsorción, el intervalo del barrido de potencial fue desde 0 a 1.5 V vs. NHE (el cual depende del electrodo) a 10 mV/s, durante 3 ciclos sucesivos. Para todos los casos, el barrido se inició en dirección positiva con respecto al potencial de equilibrio (para la respuesta del sistema control) y a partir del 0.168 V vs NHE para el caso de la pre-adsorción de CO. Para el caso del electrodo de película nCB, las respuestas voltamperométricas son capacitiva en ambos sistemas y muy similar en magnitud de corriente. Es importante notar que en presencia de CO se describe un ligero hombro de corriente en potencial alrededor de -0.7 V, el cual pudiera estar asociado a la adsorción de CO debido a que en el segundo y tercer ciclo desaparece y la respuesta voltamperométrica es muy similar a la obtenida en el sistema inerte (línea negra).

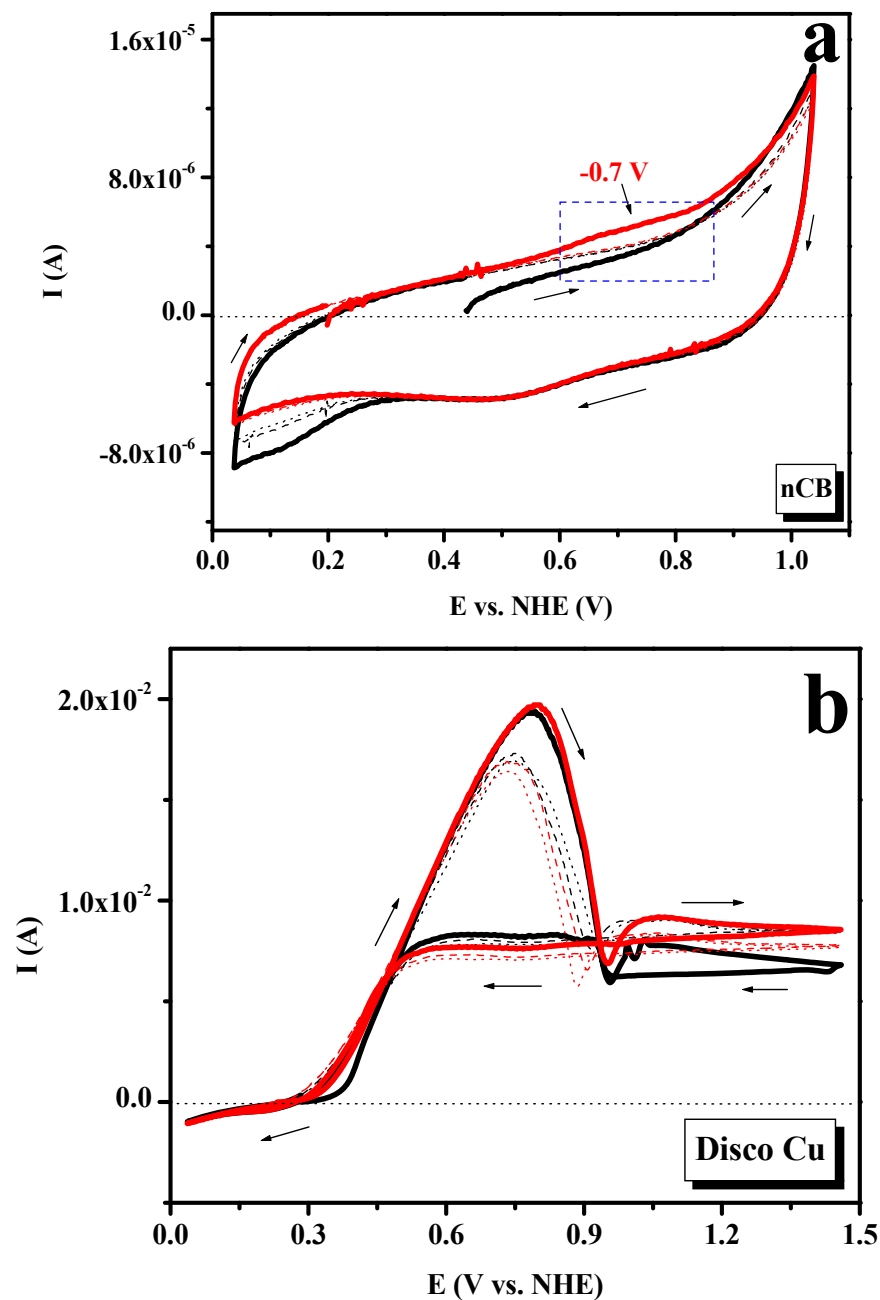


Figura 4.15. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos: a) nCB y b) disco de cobre, obtenidas a 10 mV/s en el sistema electrolítico 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{N}_2$. Se muestran tres ciclos sucesivos, la línea continua (1er ciclo), línea discontinua (2do y 3er ciclo.) línea negra corresponde al sistema control y la línea roja corresponde a la respuesta en condiciones de preadsorción.

En la figura 4.15b se observa que las respuestas obtenidas sobre el electrodo de disco de cobre son similares antes y después de la pre-adsorción; desde el inicio del barrido en dirección positiva, se muestra un aumento de corriente de magnitud muy alta hasta 0.7 V vs NHE, esto debido a que la superficie de cobre se oxida y hasta que el óxido cuproso (Cu₂O) recubre la superficie la corriente decrece y casi de manera inmediata se forma otro óxido cúprico (CuO), el cual es conductor ya que al invertir la dirección del barrido, se registra una corriente constante en un intervalo de potencial muy amplio (desde 1.5 hasta 0.4 V vs NHE), posteriormente la corriente decae debido a la disolución o reducción del óxido. Considerando estas respuestas y tratando de evitar la formación de los óxidos de cobre, el límite de potencial positivo se estableció en valores menores (hasta 0.6 V vs. NHE) donde inicia la oxidación o disolución del cobre.

La figura 4.15'c-e muestra las respuestas correspondientes al electrodo de disco de cobre y los electrocatalizadores de ⁸⁴Cu/nCB y ²⁵⁸Cu/nCB. En todos los casos, el barrido se inició en dirección positiva con respecto al potencial de equilibrio (sistema control) y al potencial de pre-adsorción. Se observa un aumento de corriente aproximadamente en 0.2 V vs NHE (recuadro punteado azul) asociado a la disolución del cobre, al invertir el barrido de potencial se describe el proceso de reducción (**E_{pc1}**) que se asocia a la reducción del cobre que se disolvió. En general no se observan cambios considerables que indiquen la posible oxidación de CO (previamente adsorbido) en los diferentes electrodos evaluados.

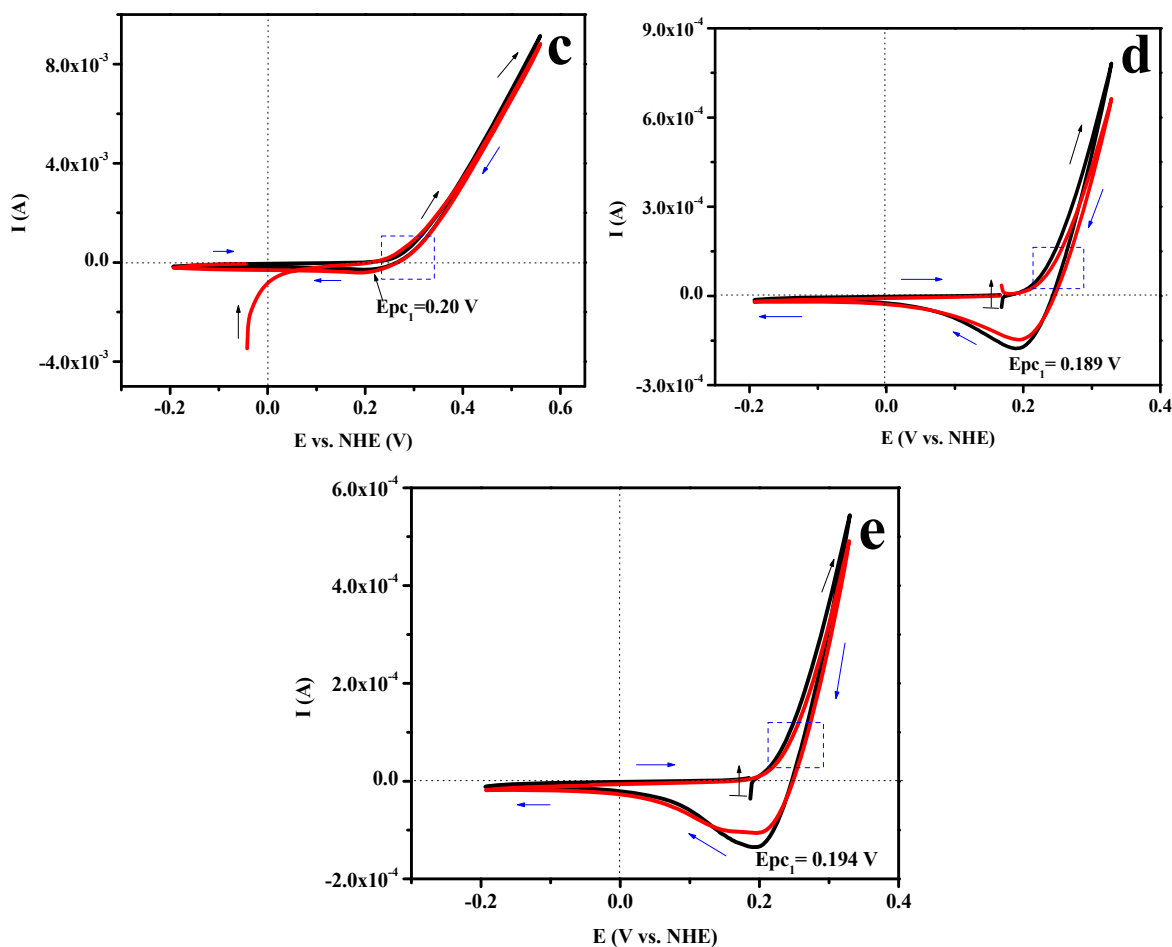


Figura 4.15' Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos: c) disco de cobre, d) ⁸⁴Cu/nCB y e) ²⁵⁸Cu/nCB obtenidas a 10 mV/s en el sistema electrolítico 0.5 M H₂SO₄/N₂. Línea negra corresponde al sistema control y línea roja a la respuesta en condiciones de pre-adsorción.

El hecho de recortar el intervalo de potencial de trabajo (figura 4.15') permitió demostrar que efectivamente las respuestas de la figura 4.15b se deben a la oxidación del cobre y E_{pc1} se debe al re-depósito de cobre que previamente se disolvió en el barrido directo de oxidación. Es claro que en este caso particular y considerando los resultados de la figura 4.15 en el sistema 0.5 M H₂SO₄ no fue posible evaluar la adsorción de CO en el material de cobre debido a la oxidación del metal, es decir la disolución del cobre. Cabe mencionar que un estudio muy similar fue presentado por Sung-Dae Yim [45], donde soporta partículas metálicas de cobre sobre matrices de TiO₂. El detalle de este trabajo es que no muestra la respuesta en el sistema inerte de N₂; por lo tanto, el comportamiento (similar a la figura 4.15b) lo atribuye a la adsorción

de CO. De tal manera que los autores concluyen que el sistema de ácido sulfúrico es un sistema muy utilizado en el *stripping* del CO para evaluar la capacidad catalítica de materiales electrocatalíticos en función de la adsorción y/o oxidación del CO (Pt y sus aleaciones).

Debido que en este trabajo se utiliza el sistema 0.1 M KHCO₃ para la reducción electroquímica del CO₂, se propone el estudio de la adsorción de CO mediante la metodología de *stripping* utilizada previamente, es decir saturar el sistema CO y aplicando un potencial para pre-adsorberlo y posteriormente en el sistema libre de CO evaluarlo.

4.3.5 Estudio de la adsorción de CO de la película nCB y electrocatalizador de cobre en el sistema 0.1 M KHCO₃ a diferentes pHs mediante la técnica de *Stripping* de CO

El estudio de la adsorción de CO se realizó aplicando un potencial constante de pre-adsorción de -0.25 V vs NHE, durante 20 minutos en los sistemas de 0.1 KHCO₃/CO_{2(g)} a pH=6.8 y en 0.1 M KHCO₃/N_{2(g)} a pH=8.8, posteriormente se evacua el exceso de CO con nitrógeno durante 30 minutos, manteniendo el potencial de pre-adsorción. En el caso del sistema 0.1 KHCO₃/CO_{2(g)} a pH=6.8, después del N_{2(g)} se burbujeó CO₂ durante 10 minutos para mantener el valor de pH y mantener la atmósfera de CO₂; ya que el pH se hace ligeramente alcalino después de la prueba. Mediante un barrido de potencial, se registró la respuesta **I vs E** con la finalidad de evaluar la adsorción de CO, así mismo la respuesta correspondiente al sistema antes de la pre-adsorción de CO, esta respuesta sirve como un sistema control.

En la figura 4.16a-a' se muestra la respuesta de pre-adsorción de CO sobre la película nCB en diferentes pH obtenida al aplicar tres ciclos consecutivos de barrido de potencial. En el primer barrido (línea roja) se observan dos hombros de corriente marcados en el recuadro azul para el caso del pH=6.8 y para el sistema de pH=8.8 se muestra únicamente un hombro. La respuesta para el segundo y tercer ciclo (líneas rojas punteadas) se observan respuestas muy similares a las obtenidas al sistema control (líneas negras). La respuesta obtenida en el primer

ciclo muestra un máximo de corriente asociado al potencial 0.63 V y 0.7 V para pH 6.8 y 8.8, respectivamente, el cual está asociado efectivamente a la desorción del CO sobre la película nCB y el hecho que se presenten ligeramente diferentes indica que el pH influye en la adsorción del CO.

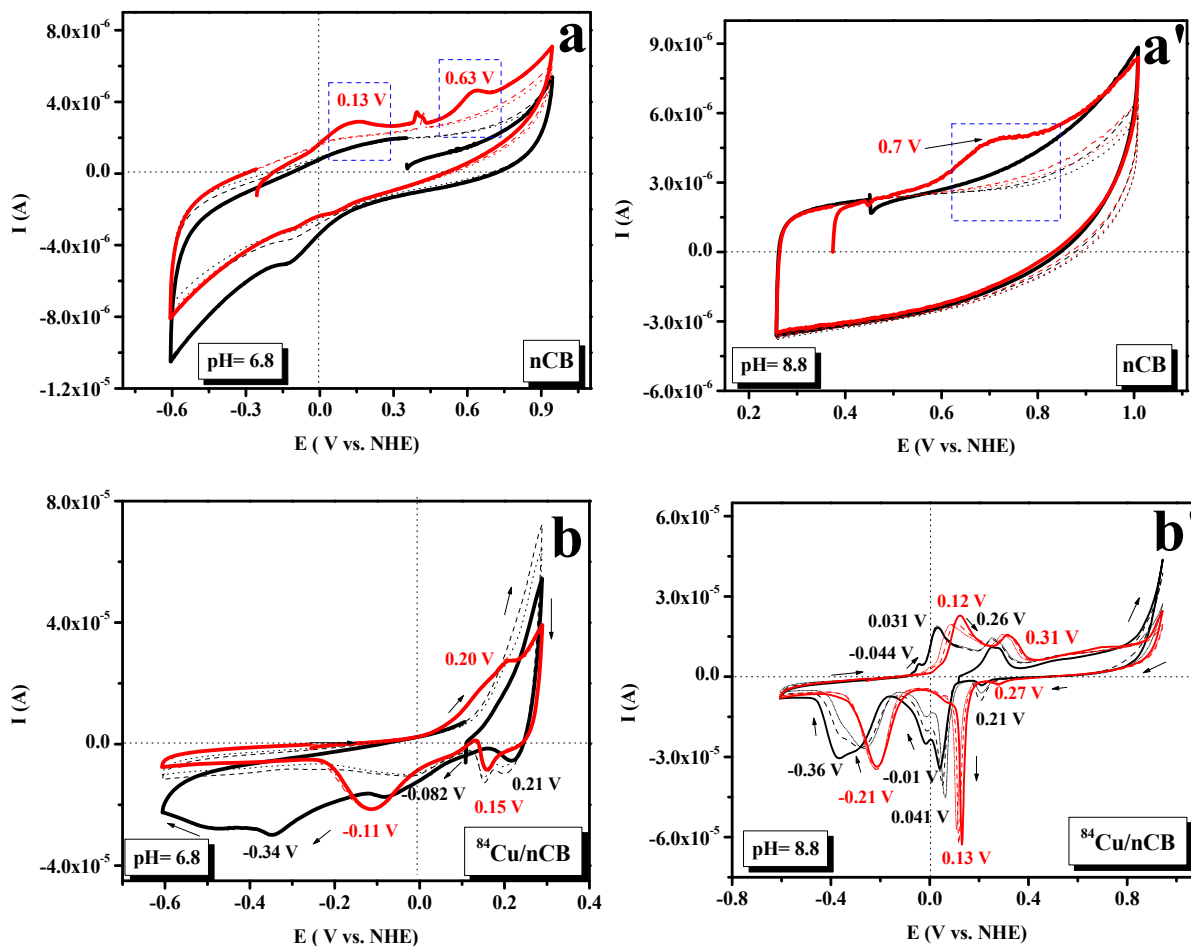


Figura 4.16. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre: a-a') la película nCB, b-b') ⁸⁴Cu/nCB en el sistema 0.1 M KHCO₃ a diferentes atmósferas y pHs (indicadas en la figura). Para ambos casos, la línea continua (1er ciclo), línea discontinua (2do y 3er ciclo).

En el caso del electrodo ⁸⁴Cu/nCB la respuesta de pre-adsorción I vs E (línea roja) es similar para los tres ciclos de barrido en los diferentes pHs. Además se asemeja mucho a las respuestas correspondientes al sistema control, entonces; esto indica que no existe adsorción de CO sobre el electrocatalizador de cobre. Los procesos de oxidación y reducción que se

registran en estas respuestas e indicadas en la figura se asocian a productos de oxidación (óxidos o hidróxidos de cobre) y sus correspondientes procesos de reducción [46].

El estudio anterior comprobó que el CO se adsorbe de manera importante sobre la matriz de carbono y no sobre los electrocatalizador de cobre. Es importante mencionar que estos materiales están asociados a superficies aglomeradas y masivas, en donde la superficie del electrocatalizador es totalmente cobre. Considerando la morfología y orientación cristalográfica, se puede decir que los nuevos electrocatalizadores no se envenenan drásticamente por el CO.

4.4 Conclusiones al capítulo

Los resultados obtenidos en la evaluación de los electrocatalizadores de cobre en el sistema de bicarbonato de potasio en presencia de CO₂ a pH=6.8, mostraron que los electrodos presentan una buena estabilidad y muestran tener actividad que favorece la reducción. Este estudio fue muy importante debido a que los electrodos al ser utilizados en un proceso de reducción/oxidación, el pH juega un papel determinante en el comportamiento del potencial de equilibrio de cada material.

El estudio voltamperométrico permitió determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción electroquímica del CO₂ sobre los diferentes electrocatalizadores. Así mismo, se describió un proceso previo asociado al cobre, que no se ha definido a que corresponde, la hipótesis es que posiblemente corresponda al re-depósito de cobre, debido a la disolución del cobre que forma químicamente el carbonato de cobre, algún óxido previamente o al Cu(I) interfacial, el cual se confirmó en atmósfera de inerte (N₂). Es importante mencionar que los electrodos con pequeña cantidad de cobre soportado sobre la película nCB, no presentan tener actividad, puesto que no se observó el máximo de corriente y el potencial de pico catódico asociado a la reducción electroquímica del CO₂.

Por otra parte, las respuestas electroquímicas obtenidas sobre el electrocatalizador de cobre utilizando la técnica de disco rotatorio en la reducción del CO₂ mostraron que ocurre el proceso de regeneración del cobre, esto tiene la ventaja de aumentar la actividad catalítica del material y por consecuencia esto implica que el envenenamiento por CO sea menor.

Los estudios de voltamperometría y de disco rotatorio permitieron tener criterios para elegir las condiciones experimentales (densidad de corriente, tiempo de electrólisis y tipo de electrocatalizador) para llevar a cabo la electrólisis del CO₂ en el sistema 0.1 M KHCO₃. Los resultados de cromatografía de gases, mostraron que en el electrocatalizador asociado a partículas aglomeradas de cobre fue posible reducir el CO₂ a metanol, acetona y ácido acético, así mismo el tiempo de electrólisis influye en la producción de los productos. Además se mostró que la actividad catalítica del catalizador es activa hasta por 2 horas de electrólisis, puesto que el potencial se mantuvo constante durante todo el tiempo de electrólisis. De igual forma, al comparar el electrodo de cobre con diferentes estructuras cristalinas con el electrocatalizador, se observó que los planos crecidos preferencialmente en el cobre y la morfología tienen influencia en la formación de los productos.

El estudio de la adsorción del CO en condiciones extremas de saturación en el sistema de bicarbonato de potasio a los diferentes pHs, mostró a pH= 6.8 que el CO actúa directamente en la inhibición de la reacción de evolución de hidrógeno y en la reducción de carbonato de cobre. A pH=8.8 se demostró que la morfología de los electrocatalizadores influye directamente en los proceso de reducción del cobre, esto debido a la cantidad contenida en cada material y en atmósfera de CO se observó que estos procesos son favorecidos; sin embargo, el CO sigue inhibiendo la reducción evolución de hidrógeno en condiciones extremas de saturación, esto quiere decir que el CO tiene efecto en la pasivación de los electrocatalizadores.

El estudio de la adsorción de CO mediante la metodología tradicional en ácido sulfúrico, mostró que se disuelve el cobre en estas condiciones, es importante mencionar que varios autores han asociado este proceso a la adsorción de CO, con este estudio se demostró lo contrario.

Finalmente, el estudio de la adsorción de CO en el sistema de bicarbonato de potasio mostró que el CO se adsorbe preferencialmente sobre la película nCB. Esto muestra tener una gran ventaja puesto que la actividad catalítica del cobre continua activa por un largo tiempo de electrólisis.

4.5 Referencias

- [1] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Selective Formation of C₂ Compounds from Electrochemical Reduction of CO₂ at a Series of Copper Single Crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, **106** (1) 15 (2002).
- [2] **I. Takahashi, O.Koga, N. Hoshi, Y. Hori.** Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu(S)-[*n*(111)/(111)] and Cu(S)-[*n*(110)/(100)] electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **533** (1-2) 135 (2002).
- [3] **Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi.** Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **199** (1-2) 39 (2003).
- [4] **C.G. Vayenas, Y. Hori.** Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. Modern Aspects of Electrochemistry Vol 42, Cap. 3, Springer Colorado, USA (2008).
- [5] **Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki.** Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem. Lett.*, **14** (11) 1695 (1985).
- [6] **Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki.** Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem. Lett.*, **15** (6) 897 (1986).
- [7] **S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohtaa, T. Mizunoo, A. Saji.** Electrochemical reduction of CO₂ at an Ag electrode in KOH-methanol at low temperature. *Electrochim. Acta.*, **44** (4) 573 (1998).
- [8] **N. Hoshi, Y. Hori.** Electrochemical reduction of carbon dioxide at a series of platinum single crystal electrodes. *Electrochim. Acta.*, **45** (25-26) 4263 (2000).
- [9] **J. Lee, Y. Tak.** Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂. *Electrochim. Acta.*, **46** (19) 3015 (2001).
- [10] **Y. Momose, K. Sato, O. Ohno.** Electrochemical reduction of CO₂ at copper electrodes and its relationship to the metal surface characteristics. *Surf. Interface Anal.*, **34** (1) 615 (2002).
- [11] **P. Friebe, P. Bogdanoff, N. Alonso-Vante, H. Tributsch.** A Real-Time Mass Spectroscopy Study of the (Electro) chemical Factors Affecting CO₂ Reduction at Copper. *Journal of catalysis.*, **168** (2) 374 (1997).
- [12] **H. Yano, F. Shirai, M. Nakayama, K. Ogura.** Efficient electrochemical conversion of CO₂ to CO, C₂H₄ and CH₄ at a three-phase interface on a Cu net electrode in acidic solution. *J. Electroanal. Chem.*, **519** (1-2) 93 (2002).
- [13] **M. Gattrell, N. Gupta, A. Co.** A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J. Electroanal. Chem.*, **594** (1) 1 (2006).

- [14] **H. Shibata**. Electrocatalytic CO₂ Reduction. Catalysis Engineering and Reaction Mechanism. GVO drukkers & vormgevers B.V. Netherlands (2009).
- [15] **K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo**. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.*, **5** 7050 (2012).
- [16] **R. Hinogami, S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, H. Hashiba, Y. Yamada**. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using a Copper Rubeanate Metal Organic Framework. *ECS Electrochemistry Letters.*, **1** (4) H17 (2012).
- [17] **C.W. Li, M.W. Kanan**. CO₂ Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu₂O Films. *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (17) 7231 (2012).
- [18] **G. Keerthiga, B. Viswanathan, C.A. Pulikottil, R. Chetty**. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Surface Oxidized Copper Electrodes. *Bonfring International Journal of Industrial Engineering and Management Science.*, **2** (1) 41 (2012)
- [19] **K.J.P. Schouten, Y. Kwon, C.J.M. Van der Ham, Z. Qin, M.T.M. Koper**. A new mechanism for the selectivity to C1 and C2 species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes. *Chem. Sci.*, **2** (10) 1902 (2011).
- [20] **M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P.T. Sprunger, R.L. Kurtz, J.C. Flake**. Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces. *J. Electrochem. Soc.*, **158** (5) E45 (2011).
- [21] **W.J. Durand, A.A. Peterson, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov**. Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO₂ by copper surfaces. *Surf. Sci.*, **605** (15-16) 1354 (2011).
- [22] **K. Ogura, J.R. Ferrell III, A.V. Cugini, E.S. Smotkin, M.D. Salazar-Villalpando**. CO₂ attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction. *Electrochim. Acta.*, **56** (1) 381 (2010).
- [23] **S. Ohya, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta**. Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O. *Catal. Today.*, **148** (3-4) 329 (2009).
- [24] **C. Tin-Yu, L. Ru-Meng, W. Pu-Wei, C. Jing-Yu, H. Yu-Chi**. Electrochemical reduction of CO₂ by Cu₂O-catalyzed carbon clothes. *Mater. Lett.*, **63** (12) 1001 (2009).
- [25] **P.A. Christensen, A. Hamnett, A.V.G. Muir, N.A. Freeman**. CO₂ reduction at platinum, gold and glassy carbon electrodes in acetonitrile: An in-situ FTIR study. *J. Electroanal. Chem.*, **288** (1-2) 197 (1990).
- [26] **M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata**. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO₃ Media. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (6) 1772 (1990).
- [27] **M. Pérez Sánchez, M. Barrera, S. González, R.M. Souto**. Electrochemical behaviour of copper in aqueous moderate alkaline media, containing sodium carbonate and bicarbonate, and sodium perchlorate. *Electrochem. Acta.*, **35** (9) 1337 (1990).
- [28] **M. Jitaru**. Electrochemical carbon dioxide reduction-fundamental and applied topics (Review) *J. of the University of Chemical Technology and Metallurgy.*, **42** (4) 333 (2007).
- [29] **P. Liu, A. Logadottir, J.K. Nørskov**. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. *Electrochim. Acta.*, **48** (25-26) 3731(2003).

- [30] **S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno.** Electrochemical reduction of carbon dioxide on copper in methanol with various potassium supporting electrolytes at low temperature. *J. Solid State Electrochem.*, **3** (7-8) 424 (1999).
- [31] **Y. Hori, H. Konishi, T. Futamura, A. Murata, O. Koga, H. Sakurai, K. Oguma.** Deactivation of copper electrode in electrochemical reduction of CO₂. *Electrochim. Acta.*, **50** (27) 5354 (2005).
- [32] **D.R. Lide,** CRC Handbook of Chemistry and Physics (2005).
- [33] **J.A López Cancio.** Problemas de química. Cuestiones y ejercicios. Prentice Hall (2000).
- [34] **M.J. Hammer.** Water and wastewater technology. Second edition. Reagents Pretice Hall (2004).
- [35] **J.E. Girard.** Principles of Environmental Chemistry. American University. Toronto (2010)
- [36] **J.C. Vega de Kuyper.** Química del medio ambiente, 2da edición. Alfaomega (2007).
- [37] **M. Pourbaix.** Atlas of electrochemical equilibria: In aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, Cebelcor, Houston, Texas (1974).
- [38] **M. Pérez Sánchez, M. Barrera, S. González, R.M. Souto.** Electrochemical behaviour of copper in aqueous moderate alkaline media, containing sodium carbonate and bicarbonate, and sodium perchlorate. *Electrochim. Acta.*, **35** (9) 1337 (1990).
- [39] **L. Garverick.** Corrosion in the Petrochemical Industry. ASM International (1994).
- [40] **L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy.** On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation. *J. Electroanal. Chem.*, **554** 407 (2003).
- [41] **A.L. Ocampo Flores.,** *Desarrollo y caracterización de catalizadores sintetizados a partir de compuestos carbonílicos y su estudio en la electrooxidación de metanol para aplicaciones de celdas de combustible.* Tesis de doctorado, CIE-UNAM (2006).
- [42] **M.J. Janik, M. Neurock.** A first principles analysis of the electro-oxidation of CO over Pt(1 1 1). *Electrochim. Acta.*, **52** (18) 5517 (2006).
- [43] **Y. Hori, R. Takahashi, Y. Yoshinami, A. Murata.,** Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode. *J. Phys. Chem. B.*, **101** (36) 7075 (1997).
- [44] **L.C. Ordoñez López.** *Desarrollo de catalizadores PtMo/C para la electrooxidación de metanol.* Tesis de Doctorado. CIE-UNAM (2006).
- [45] **Sung-Dae Yim.** Alteration of pore properties by the addition of TiO₂ into the catalyst support in low-temperature fuel cells. *The 61st annual meeting of the international society of electrochemistry*, ISE, S04-P141 (2010).
- [46] **L.M. Gassa, A.M. Castro Luna, R.M. Torres Sanchez, J.O. Zerbino.** Cuprous Oxide Layers Grown on Copper. Effect of CO Adsorption. *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** 81 (2004).

Capítulo 5

Conclusiones

El desarrollo de este trabajo permitió dar aportaciones a la problemática actual del CO₂ y en el área de materiales se contribuyó con el desarrollo de nuevos electrocatalizadores basados en cobre para la reducción electroquímica del CO₂ para la formación de productos de valor agregado.

En cada una de las etapas del proyecto se obtuvieron contribuciones relevantes. La primera etapa consistió en determinar a matriz de carbono, de acuerdo a los resultados, la película nCB fue el mejor material para ser utilizado como matriz soporte de catalizadores. Es importante mencionar que en la literatura no existe ninguna metodología sistemática para la evaluación de materiales de carbono porosos, además se proponen determinar el área electroactiva utilizando métodos electroquímicos.

En la segunda etapa se establecieron las condiciones de composición del baño electrolítico, potencial y tiempo para obtener una amplia gama de electrodepósitos de cobre soportados sobre carbono, desde partículas dispersas, aglomerados y masivos con diferente morfología; mismas que se caracterizaron mediante SEM, DRX para conocer la morfología, tamaño de cristal y el crecimiento preferencial de los planos cristalinos y redisolución anódica para determinar la cantidad de cobre depositado.

Finalmente, la evaluación de los catalizadores de cobre se llevó en el sistema 0.1 M KHCO₃, se mostró que el CO preferencialmente en la matriz de carbón, lo cual confirma la hipótesis del trabajo y en la electrolisis del CO₂ se identificó acetona, metanol y ácido acético. Por lo tanto en este trabajo se cumple los objetivos propuestos, el cual era obtener metanol como producto de valor agregado.

Perspectivas a futuro

Aunque se lograron los objetivos planteados en la presente tesis, aún quedan trabajos a futuro que pueden ayudar a incrementar el conocimiento sobre este tema. De esta manera, los puntos en los que se recomiendan seguir trabajando son los siguientes:

De acuerdo a la evaluación del área electroactiva sobre la matriz de carbono, se propone validar la metodología empleada mediante el uso de otro tipo de sistemas electrolíticos con tamaño del ion más pequeño con la finalidad de penetrar los poros de la película de carbono. Se recomienda esta metodología para otro tipo de superficies porosas, siempre y cuando se exploren sus interacciones en diferentes medios electrolíticos.

Considerando la gama de electrocatalizadores de cobre soportados sobre la película nCB, con diferente morfología, es interesante probarlos en el sistema de electrólisis de CO₂ y determinar los productos formados. Así mismo variar las condiciones experimentales como: el tiempo y densidad de corriente o potencial aplicado para dirigir la reacción a la formación de metanol.

Por otro lado, en nuestro grupo de trabajo se prepararon ánodos basados en óxido de estaño soportados sobre electrodos de negro de carbono (SnO₂/nCB), con la finalidad abatir el potencial de oxidación del agua y aumentar la eficiencia total del proceso de reducción electroquímica del CO₂. Se propone probar los electrodos de SnO₂/nCB como ánodo y los electrocatalizadores de cobre (como cátodos) en la electrólisis del CO₂ en el sistema de 0.1 M KHCO₃ y evaluar los productos formados.

Finalmente se propone como trabajo a futuro el diseño y construcción de un reactor electroquímico utilizando los nuevos electrocatalizadores y estudiar su desempeño.

Anexo A

A.I. Desarrollo experimental

CAPÍTULO 2

A.2.1 Materiales de carbono

Se empleó el negro de carbono nanoestructurado con tamaño de partícula de 16 nm, área superficial (BET) de 246 m²/g proporcionado por Columbian Chemicals Company. El carbono activado DLC Supra 50 con tamaño de partícula de 100 μm, área superficial total (BET) 1900 m²/g y área superficial mesoporosa (BJH) de 90 m²/g (Norit Corporation). Los nanotubos multipared funcionalizados (tratados con HNO₃ concentrado) con área BET 163.8 m²/g y sin funcionalizar (área BET 53.3 m²/g) fueron elaborados en el laboratorio de óxidos metálicos y nanocarbón del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM), siguiendo la metodología descrita en [2]; poseen un diámetro promedio externo e interno de 50 y 5 nm, respectivamente, con una longitud mayor de 700 μm. El Vulcan XC-72 con tamaño de partícula 16 nm y área BET de 254 m²/g suministrado por la Química Rana.

A.2.2 Preparación de los electrodos de película de carbono

En todos los casos, las películas de carbono se prepararon a partir de una tinta que contiene 16 mg de polvo de carbono, 0.16 mL Nafion y la cantidad de alcohol isopropílico necesario para dispersar el material (indicada en la tabla A.1), se somete a agitación en un baño ultrasónico hasta obtener una tinta homogénea (el tiempo de agitación fue variable). Las diferentes películas se soportan con la cantidad suficiente de tinta sobre carbono vítreo (GC, A_{geo} 0.071 cm²), el cual sirve como colector de corriente (ver figura A.1). La nomenclatura, cantidad de tinta y masa de carbono contenida, se muestra en la tabla A.2. En el caso de MWCNTs*, el * indica que los nanotubos de carbono no tienen un proceso de purificación. Los valores de las masas fueron

[2] J.C. Calva Yáñez. Optimización de la temperatura de síntesis de NTC por pirólisis de α y β -pineno y su uso como soporte de nanopartículas catalíticas. Tesis de Maestría de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (2008).

obtenidas mediante la microbalanza AD-6 Ultra. Es importante mencionar, que estos datos se utilizan para normalizar la corriente en A/mg.

Tabla A.1. Cantidad alcohol isopropílico utilizado para preparar las tintas de carbono

Electrodo	Alcohol isopropílico (ml)
Negro de carbono nanoestructurado	0.64
Nanotubos de carbono purificados	3.28
Nanotubos de carbono sin purificar	5.22
Carbono activado DLC	0.64
Vulcan XC-72	0.64

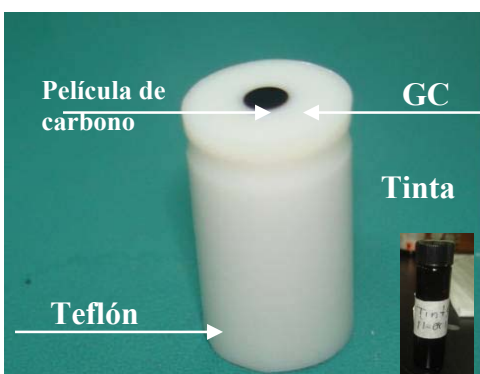


Figura A.1. Imagen del electrodo de GC

Tabla A.2. Cantidad de tinta depositada, masa y nomenclatura de los electrodos de película de carbono

Electrodo	Nomenclatura	Tinta depositada (μl)	Masa (mg)
Película de negro de carbono nanoestructurado	nCB	1	0.0386
Película de nanotubos de carbono purificados	MWCNTs	1	0.0195
Película de nanotubos de carbono sin purificar	MWCNTs*	1	0.0170
Película de carbono activado DLC	ACDLC	1	0.0622

A.2.3 Preparación de los electrodos de disco

Se utilizaron los electrodos de Platino (Pt, A_{geo} 0.0314 cm²) y carbono vítreo (GC, A_{geo} 0.0701cm²), los cuales se pulieron con una lija del #400 y posteriormente con alúmina de 0.5 μm sobre un paño hasta obtener acabo espejo, después de este tratamiento se limpiaron en un baño ultrasónico con acetona durante 10 minutos.

A.2.4 Caracterización fisicoquímica de la película nCB

A.2.4.1 Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se utiliza el FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en el polvo, la película de negro de carbono y Nafion. Se prepararon tres muestras en forma de pastillas, la primera mezclando KBr (bromuro de potasio) con una pequeña cantidad de polvo de negro de carbono y la segunda KBr con película de negro de carbono, para la muestra de nafion se preparó una pastilla de KBr y sobre ella se aplicó la cantidad suficiente de nafion para recubrir la superficie; finalmente se midieron las respuestas de transmitancias en el infrarrojo. Las mediciones se realizaron en el espectrofotómetro FT-IR, Bruker modelo Equinox 55 S. Las condiciones de medición fueron a temperatura ambiente y libre de humedad.

A.2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica permite describir la morfológica superficial de los electrodos de película de carbono y de disco. En el caso particular de la película nCB se determinó el espesor, las condiciones de preparación fueron las siguientes: se colocó 0.036 mg de tinta nCB sobre un vidrio de 1cm², en el cual se dibujó un círculo con diámetro de 2.9 mm (similar al GC), con la finalidad de facilitar la medición, se cortó el vidrio a la mitad; es importante mencionar que estas condiciones son iguales a la preparación del electrodo de película soportado sobre GC. Las imágenes de SEM fueron obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución FE SEM Hitachi S-5500.

A.2.4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Con esta técnica se determinó la rugosidad y también el espesor de la película nCB; en este caso, las muestras analizadas son equivalentes a como son preparadas, en la sección A.2.2 se detalla la información. Se utilizó el microscopio de fuerza atómica Bruker, System Icon para las mediciones.

A.2.4.4 Determinación del Área BET

Una manera de determinar el área superficial es mediante el modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller), el cual se asocia el volumen de un gas adsorbido sobre la superficie del material con su área superficial específica. En este estudio se determinó el área BET del polvo de negro de carbono, nanotubos funcionalizados y sin funcionalizar y la película nCB utilizando el equipo Nova 1200e. Para evaluar el área de la película de carbono, se colocó la tinta líquida en un mortero de ágata y se dejó secar a temperatura ambiente, permitiendo la formación de la película sobre el mortero (esto muy similar cuando se soporta sobre el carbono vítreo), posteriormente se removió de forma mecánica. Las muestras fueron desgasificadas durante 16 horas en vacío a 240°C y se midieron con nitrógeno.

A.2.5 Caracterización electroquímica de los electrodos de película

En la caracterización electroquímica se hizo una comparación del comportamiento de la respuesta electroquímica y la evaluación de los parámetros cinéticos de electrodos planos y porosos empleando la técnica de voltamperometría cíclica (VC) y electrodo de disco rotatorio (DRE). El estudio voltamperométrico consistió en un análisis a diferentes velocidades de barrido (ν) de 2 a 250 mV/s en los sistemas electrolíticos: 0.01 M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl y 0.01 M $Fe_2(SO_4)_3$, 1M H_2SO_4 . Estudios de electrodo de disco rotatorio (EDR) aplicando diferentes velocidades de rotación de 500 a 2500 rpm en los sistemas: 0.01 M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl /0.01 M $K_4Fe(CN)_6$, 1 M KCl y 0.01 M $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 /0.01M $FeSO_4$, 1 M H_2SO_4 . Se utilizó una celda típica de tres electrodos (ver figura A.2), como electrodo auxiliar una barra de gratito, como referencia un electrodo de $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ saturado

(0.64 V vs. NHE) o calomel saturado, SCE (0.2412 V vs. NHE), dependiendo del sistema electrolítico; y como electrodo de trabajo nCB, ACDLC, MWCNTs, MWCNTs*, Pt y GC.

Con la finalidad de evaluar la electroactividad de algunos grupos funcionales presentes en los materiales de carbono, se hizo un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido en el sistema 1 M H₂SO₄ en el cual no existe ninguna especie electroactiva en solución, se empleó la misma configuración de la celda electroquímica descrita anteriormente.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno. Los electrolitos se prepararon con agua desionizada (ultrapure Mili-Q), burbujeada previamente durante 10 minutos con nitrógeno, todas las sales utilizadas son de grado reactivo. La perturbación se realizó mediante el AUTOLAB-PGSTAT320N; la adquisición y tratamiento de las respuestas se realizaron mediante el software GPES.

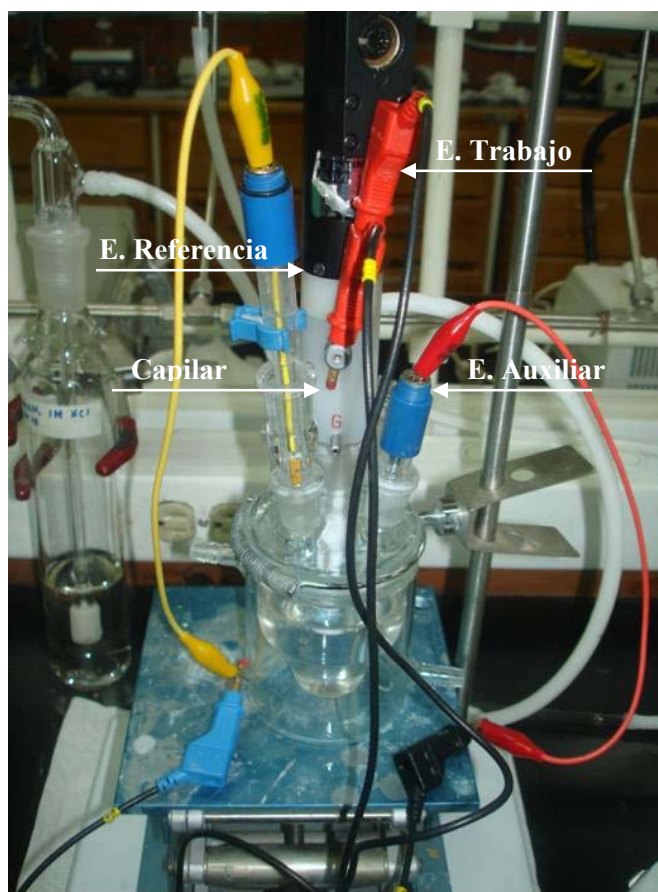


Figura A.2. Celda electroquímica utilizada, mostrando la posición de los electrodos.

CAPÍTULO 3

A.3.1 Estudio del electrodepósito de cobre en medio amoniacal

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda típica de tres electrodos (ver figura A.3.1). Como electrodo de referencia se utilizó el Hg/HgO/1 M KOH ($E^{\circ} = 0.213$ V vs. NHE), el electrodo auxiliar fue platino y como electrodo de trabajo un electrodo de película nCB, la preparación se describió en la sección A.2.2. Los baños electrolíticos de diferentes concentraciones fueron: 5×10^{-2} , 2.5×10^{-2} y 5×10^{-3} M CuCl₂/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10. Las técnicas electroquímicas empleadas para este estudio fueron: la voltamperometría cíclica para establecer el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el electrodepósito de cobre metálico y mediante las técnicas transitorias de cronoamperometría, cronopotenciometría y cronocoulombimetría se utilizaron para describir los procesos acoplados a la formación de cobre metálico. Los equipos electroquímicos que se utilizaron fueron: el sistema electroquímico Voltalab 40 PGZ301 y Radiometer Analytical. La adquisición de la respuesta se realizó mediante una PC, la perturbación y el tratamiento de datos se realizó mediante Voltmaster4, Electrochemical software.

A.3.1.1 Preparación de los depósitos de cobre soportados sobre la película nCB

Las condiciones del depósito de cobre sobre la película nCB son las siguientes: se utiliza una celda típica de tres electrodos (ver figura A.1), como electrodo de referencia se utilizó el Hg/HgO/1 M KOH ($E^{\circ} = 0.213$ V vs. NHE), el electrodo auxiliar fue platino y como electrodo de trabajo la película nCB. Se emplea el sistema 5×10^{-2} M CuCl₂/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10, se aplica un potencial constante en función del tiempo, manteniendo la agitación del electrodo de trabajo (condiciones en estado estacionario) a 500 rpm. La nomenclatura de los depósitos de cobre es Cu^x/nCB, donde x representa el tiempo de depósito.

A.3.2 Estudio espectrofotométrico ultravioleta-visible en el sistema electrolítico

Con la finalidad de identificar la especie electroactiva estable en el electrolítico 5×10^{-2} M CuCl_2 , 1 M KCl , 1 M NH_4OH a $\text{pH}=10$, se realizó un estudio espectrofotométrico UV-Visible durante un período de tres semanas, se utilizó el espectrofotómetro UV-Visible (UV-3101PC, Shimadzu).

A.3.3 Caracterización de los depósitos de cobre mediante diferentes técnicas microscópicas

A.3.3.1 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los depósitos de cobre se evaluó utilizando el microscopio electrónico de alta resolución (FE SEM Hitachi S-5500). El análisis químico elemental y la dispersión de cobre sobre la superficie de carbono, se obtuvieron utilizando el microscopio electrónico (LEO 1450 Vp), del Centro de investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la UAEM. El análisis químico se obtuvo mediante espectroscopia de energía dispersa (EDS) para identificar la presencia principalmente de carbono y cobre; las imágenes de SEM de los mapeos mediante señales de electrones secundarios en el orden de 1850 cuentas aproximadamente.

A.3.3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

El material catalítico de cobre soportado sobre la película nCB y matriz de carbono se caracterizaron mediante la técnica de DRX. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en el difractómetro (Rigaku, Dmax 2200), las muestras se analizaron a una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$, intervalo de ángulo de 2θ de 20 a 100° , el sistema de medida utiliza la radiación de rayos X de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ procedente de un cátodo de cobre. Las muestras evaluadas son equivalente a como se utiliza como electrodo de trabajo. El tamaño del cristal se determinó mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

CAPÍTULO 4

A.4.1 Evaluación de capacidad catalítica de los electrocatalizadores de cobre en la reducción electroquímica del CO₂ en el sistema 0.1 M KHCO₃

En esta etapa se evaluó la estabilidad de los electrocatalizadores de cobre mediante el registro del potencial de equilibrio durante 1 hora en el sistema de 0.1 M KHCO₃ a pH=6.8 en atmósfera CO₂ (se saturó el sistema con CO₂ durante 30 minutos) e inerte de N₂. El intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción del CO₂ se determinó mediante voltamperometría cíclica en el sistema 0.1 M KHCO₃ a pH= 6.6 en atmósfera de CO₂ y en atmósfera de N₂, realizando un barrido de potencial a 150 mV/s, en el intervalo de -1.8 a 0.05 V vs SCE. Así mismo se estudió el efecto hidrodinámico en la reducción electroquímica del CO₂ mediante la técnica de disco rotatorio aplicando diferentes velocidades de rotación (100 a 900 rpm). Se utilizó una celda típica de tres electrodos (ver figura A.2), el electrodo de referencia fue calomel saturado (SCE), como electrodo auxiliar se utilizó una barra de platino y los electrodos de trabajo ^xCu/nCB, donde x representa la cantidad de catalizador de cobre en µg.

A.4.2 Electrólisis de CO₂ aplicando densidad de corriente constante

Esta prueba se realizó en una celda típica de tres electrodos, como electrodo de referencia calomel saturado, electrodo auxiliar una malla de platino y como electrodo de trabajo ⁷⁸¹Cu/nCB, para la preparación de este material, se utilizó una placa de acero inoxidable (AC, 1cm²) como material conductor, en la cual se coloca la película nCB (se utilizó 24 µl de tinta para cubrir la superficie AC). Las condiciones experimentales del depósito de cobre en medio amoniacal son iguales a las descritas en la sección A.3.1; es importante mencionar que para obtener un electrodo de cobre aglomerado, se utilizó el sistema 5×10⁻² M CuCl₂/ 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10, se aplicó un potencial constante de -0.772 V, durante 900s, con agitación de la solución.

En la electrólisis se utilizó el electrolito de 0.1 M KHCO₃, inicialmente se burbujea 5 minutos de N₂ para liberar el oxígeno contenido en el electrolito, posteriormente se burbujea 45 minutos de CO₂ para obtener un pH=6.8. Se aplica una densidad de corriente constante de -0.005/cm² durante 1 y 2 horas (manteniendo la atmósfera de CO₂), se agita el electrolito con un agitador magnético; para evitar fugas de los compuesto volátiles formados durante el proceso de reducción del CO₂ se mantiene la celda electroquímica cerrada.

A.4.2.1 Análisis de los productos formados durante la electrólisis

Al término de la electrólisis, se tomó una alícuota de 1 µl y se inyectó al cromatógrafo de gases 6890 acoplado a un Detector de Masas 5973N, marca AGILENT. Las condiciones de medición son las siguientes:

Técnica de Ionización :	a 70eV
Columna:	HP- 5MS 30mtx0.250mmx0.25microM
Gas acarreador:	Helio a 39 cm/seg. Flujo constante 1mLxmin
Horno:	40°C durante 1 min 10 °C/min hasta100 °C 100 °C durante 20 min.
Inyector:	250°C Splitless 1 microL de muestra.
Detector:	MSD 280 °C línea de trasferencia
Biblioteca :	NIST versión 1.7a

A.4.2 Determinación del mecanismo de la reducción electroquímica del CO₂ utilizando los distintos electrocatalizadores en el sistema 0.1 M KHCO₃ a diferentes pHs

A.4.2.1 Efecto del CO en la pasivación de los diferentes electrodos en el sistema 0.1 M KHCO₃/CO₂ a diferentes pHs

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, como electrodo de trabajo: película de negro de carbono (nCB), electrodo de disco de cobre y diferentes electrocatalizadores de cobre (^αCu/nCB), como se muestra en la figura A.2. Para estudiar el efecto del CO sobre los diferentes materiales, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica, se realizaron barridos de potencial en dirección negativa con respecto al potencial de reposo de cada sistema electrolítico a velocidad de 150 mV/s. El electrolito utilizado es 0.1 M KHCO₃ en atmósfera de CO₂ e inerte N₂.

A.4.2.2 Estudio de la adsorción del CO sobre diferentes electrodos mediante la técnica de *stripping* de CO en el sistema 0.5 M H₂SO₄

El estudio de la adsorción de CO se realizó en el sistema 0.5 M H₂SO₄/CO_(g) aplicando un potencial de 0.168 V vs. NHE durante 20 minutos para pre-adsorberlo sobre las diferentes superficies de cobre, posteriormente se evacua el exceso de CO en el electrolito con N₂ durante 30 minutos manteniendo el potencial a 0.168 V y se realiza el barrido de potencial en dirección positiva con respecto al de pre-adsorción, en este caso se asume que el sistema de 0.5 M H₂SO₄/N_{2(g)} está libre de CO. Con la finalidad de comparar las respuesta **I** vs **E** en condiciones de pre-adsorción y libre de CO se registra la respuesta correspondiente a los electrodos de cobre en el sistema de 0.5 M H₂SO₄/N_{2(g)} al cual se denomina sistema control.

A.4.2.3 Estudio de la adsorción de CO de la película nCB y electrocatalizador de cobre en el sistema 0.1 M KHCO₃ a diferentes pHs mediante la técnica de *Stripping* de CO

El estudio de la adsorción de CO se realiza aplicando un potencial constante de pre-adsorción de -0.25 V vs NHE, durante 20 minutos en los sistemas de 0.1 KHCO₃/CO_{2(g)} a pH=6.8 y en 0.1 M KHCO₃/N_{2(g)} a pH=8.8, posteriormente el sistema se evacua el exceso de CO con nitrógeno durante 30 minutos manteniendo el potencial de pre-adsorción. En el caso del sistema 0.1 KHCO₃/CO_{2(g)} a pH=6.8, después del N_{2(g)} se burbujeó CO₂ durante 10 minutos para mantener el valor de pH y mantener la atmósfera de CO₂. Mediante un barrido de potencial, se registró la respuesta **I vs E** con la finalidad de evaluar la adsorción de CO, así mismo se registró también la respuesta correspondiente al sistema antes de la pre-adsorción de CO, esta respuesta sirve como un sistema control.

En todas las pruebas electroquímicas la perturbación y adquisición de las respuestas electroquímicas se realizaron a través de un potenciostato-galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT320N y controlado por software GPES.

A.II. Reactivos químicos y equipos utilizados

Las tablas A.3 a la A.6 presentan las características de los reactivos químicos líquidos, sólidos y gases, materiales de carbono, electrodos y equipos que se emplearon en este estudio.

Tabla A.3 Reactivos químicos líquidos

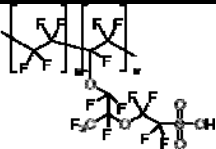
Reactivos líquidos	Fórmula química	PM (g/mol)	Marca
Nafion®, Perfluosinated Resin solución, % en peso de alcoholes alifáticos y contenido de 15 a 20 % de agua		-	Aldrich
Alcohol isopropílico	(CH ₃) ₂ CHOH	60.10	J. T. Baker
Hidróxido de amonio 28-30% ACS	NH ₄ OH	35.05	J. T. Baker
Acetona ACS	(CH ₃) ₂ CO	58.08	Fermont
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98.08	J. T. Baker
Ácido clorhídrico	HCl	36.46	J. T. Baker

Tabla A.4 Reactivos químicos sólidos y gases

Reactivos sólidos	Fórmula química	PM (g/mol)	Marca
Cloruro de cobre di-hidratado, 99.99%	CuCl ₂ .2H ₂ O	170.48	Aldrich® Reagent Plus
Ferrocianuro de potasio	K ₄ Fe(CN) ₆	422.39	Fermont
Sulfato férrico	Fe ₂ (SO ₄) ₃	399.9	
Cloruro de potasio Reactivo ACS	KCl	74.55	
Ferricianuro de potasio	K ₃ Fe(CN) ₆	329.25	
Sulfato ferroso	FeSO ₄ .7H ₂ O	278.9	J. T. Baker
Sulfato de potasio	K ₂ SO ₄	174.27	
Bromuro de potasio	KBr	119.01	
Alpha alúmina 0.3micron	-	-	Buheler
Bicarbonato de potasio	KHCO ₃	100.12	Sigma Aldrich
Nitrógeno ultra alta pureza (99.999%)	N ₂	28.00	Infra
Monóxido de Carbono	CO	28.01	Aga
Dióxido de Carbono	CO ₂	44.01	Praxair

Tabla A.5. Electrodo utilizados en las pruebas electroquímicas

Electrodos	Modelo	Marca
Hg/HgO 1 M KOH (óxido de mercurio)	XR400	
Hg/Hg ₂ SO ₄ saturado K ₂ SO ₄ (sulfatos)	XR200	
Hg/Hg ₂ Cl ₂ saturado KCl (calomel)	XR110	
Platino	XM110	Radiometer Analytical
Punta de carbono vítreo	EM-ED1-CVJ-D3	
Electrodo de pH combinado	PHC2011-8	
Electrodo de disco rotatorio	EDI101	

Tabla A.6 Equipos utilizados durante el desarrollo del tema

Equipo	Modelo	Marca
Analizador de área superficial (BET)	Nova 1200e	Quantachrome Instruments
Balanza analítica	Ohaus	Explorer
Cromatógrafo de gases	6890 Series	Agilent
Difractómetro de rayos X	DMAX 200	Rigaku
Espectrofotómetro UV-Visible	UV-3101PC	Shimadzu
Espectrofotómetro FTIR	Equinox 55 S.	Bruker
Microbalanza	AD-6	Perkin Elmer
Microscopio Electrónico de Barrido	FE SEM, S-5500	Hitachi
Microscopio de Fuerza Atómica	System Icon	Bruker
Prensa	Tons-on-Ram	International Crystal Laboratories
Potenciostato/Galvanostato	PGSTAT320N	AUTOLAB
Ultrasonido	8890	Cole-Parmer
Celda electroquímica	BEC/EDI	
Unidad de control de velocidades	CTV101	Radiometer Analytical
Medidor de pH	PHM220	

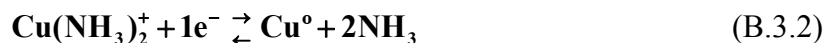
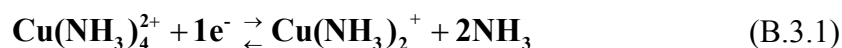
Anexo B

A continuación se presentan detalladamente los cálculos realizados en algunos capítulos de la tesis:

CAPÍTULO 3

B.3.1 Determinación del potencial condicional del electrodepósito de cobre en medio amoniacal

En este anexo se presenta el estudio termodinámico para determinar los potenciales condicionales del electrodepósito de cobre en medio amoniacal. En el capítulo 3 se describió que el electrodepósito de cobre se lleva a cabo en dos etapas, a continuación se muestran a manera de recordatorio:



Considerando la reacción (B.3.1) y a partir del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ se describe por la siguiente reacción:



$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad (\text{B.3.4})$$

donde $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.153$ vs NHE³

Las reacciones de complejación del cobre en el baño amoniacal son las siguientes:

³ D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Advisory Board. Stanford, CA (2005)



$$K_{f_1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{10.58} \quad (\text{B.3.6})$$



$$K_{f_2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12.6} \quad (\text{B.3.8})$$

donde K_f es la constante de complejación⁴

Considerando las constantes de complejación y las etapas del electrodepósito de cobre en medio amoniacal, a continuación se detallan los pasos para determinar el potencial condicional para cada etapa.

Primera etapa del electrodepósito de cobre

La reacción electroquímica de la primera etapa del depósito de cobre en el baño amoniacal se describió en la reacción (B.3.1), considerando esta reacción, la ecuación de Nernst se expresa como:

$$E_1' = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^{0'} + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^2} \quad (\text{B.3.9})$$

donde E_1' , es el potencial de equilibrio del sistema $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ y $E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^{0'}$ es el potencial normal condicional, el cual se calcula considerando las condiciones experimentales (concentración del medio), mediante las ecuaciones (B.3.6) y (B.3.8) se despeja $[\text{Cu}^+]$ y $[\text{Cu}^{2+}]$ y se sustituyen en la ecuación B.3.4, para obtener:

⁴ C. Nila, I. Gonzalez. *Hydrometallurgy* 42 (1) 63 (1996).

$$E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^2} + 0.06 \log \frac{kf_1}{kf_2} \quad (\text{B.3.10})$$

Comparando la ecuación (B.3.9) con (B.3.10) se tiene;

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^{0'} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.06 \log \frac{kf_1}{kf_2} \quad (\text{B.3.11})$$

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^{0'} = 0.0318 \text{ V vs NHE}$$

Nota: Hg/HgO 1 M KOH= 0.213 V vs. NHE⁵

Por otro lado, considerando las concentraciones del medio de 5×10^{-2} M CuCl₂, 1M NH₄OH, 1M KCl y que el 90% de amonio se utiliza para formar el complejo de cobre (II); de la ecuación B.3.9 se tiene:

$$E_1' = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^{0'} + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^2} \quad (\text{B.3.9})$$

$$E_1' = 0.0318 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$E_1' = 0.0318 + 0.06 \log \frac{[5 \times 10^{-2}]}{[0.045][0.89]^2} = 0.0406 \text{ V vs. NHE}$$

$$E_1' = \underline{\underline{-0.172 \text{ V vs Hg/HgO}}}$$

⁵ A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (4) C315 (2001).

Segunda etapa del electrodeposición de cobre

La segunda etapa del electrodeposición de cobre en medio amoniacal es representada por la ecuación (B.3.2), obteniendo la ecuación de Nernst para este sistema:

$$E_2' = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}^0}^{0'} + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (\text{B.3.12})$$

Puede estar representada de la siguiente manera:

$$E_2' = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}^0}^{0'} + 0.06 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] - 0.12 \log [\text{NH}_3] \quad (\text{B.3.12}')$$

Por otro lado, en el sistema de Cu^+/Cu^0 se obtiene la siguiente reacción:



$$E_2 = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 + 0.06 \log [\text{Cu}^+] \quad (\text{B.3.14})$$

donde $E_2 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0.521$ vs NHE¹

De la reacción de complejación de la ecuación (B.3.6) se despeja $[\text{Cu}^+]$ y se sustituye en ecuación (B.3.14) se obtiene:

$$E_2 = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^{0'} + 0.06 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] - 0.06 \log k_f - 0.12 \log [\text{NH}_3] \quad (\text{B.3.15})$$

Comparando la ecuación (B.3.12') con (B.3.15) se tiene:

$$E_2 = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 - 0.06 \log k_f \quad (\text{B.3.16})$$

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}^0}^{0'} = E_2 = 0.512 - 0.06 \log 10^{10.58} = -0.1228 \text{ V vs NHE}$$

Este potencial representa el potencial de cruce en el sistema del electrodeposición de cobre.

Considerando el valor del potencial formal del sistema ($E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}^0}^{0'} = -0.1228 \text{ V vs NHE}$), este se sustituye en (B.3.12') para representar la expresión del potencial de equilibrio del electrodeposición de cobre en el baño amoniacal, el cual se puede expresar en función de la concentración de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$:

$$E_2' = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}^0}^{0'} + 0.06 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] - 0.12 \log [\text{NH}_3] \quad (\text{B.3.12}')$$

$$E_2' = -0.1228 + 0.06 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] \text{ vs NHE} \quad (\text{B.3.17})$$

$$E_2' = -0.1228 + 0.06 \log [0.045] = -0.2036 \text{ V vs. NHE}$$

$$E_2 = -0.4166 \text{ vs Hg/HgO 1 M KOH}$$

B.3.2 Determinación del coeficiente de difusión del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ mediante cronoamperometría

Estado no estacionario

El coeficiente de difusión de una especie electroactiva se asocia físicamente a la velocidad con que se mueve en una solución, es decir el tiempo que tarda la especie en recorrer cierta área; este parámetro físicamente depende de la temperatura y presión. Las técnicas electroquímicas más utilizadas para determinar el coeficiente de difusión son: conductividad iónica, cronoamperometría, cronopotenciometría, métodos polarográficos y de disco rotatorio.

En este caso específico se determinó el coeficiente de difusión (**D**) de la especie electroactiva $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ mediante cronoamperometría. Considerando los transitorios experimentales obtenidos sobre electrodo de película nCB en los sistemas: a) 5×10^{-2} M y b) 2.5×10^{-2} M $\text{CuCl}_2/1$ M NH_4OH , 1 M KCl a $\text{pH} = 10$, al aplicar pulsos de potencial constante (indicados en la figura) durante 30 y 5s, respectivamente (ver figura 3.37, capítulo 3) y utilizando la ecuación de Cottrell, descrita en la siguiente ecuación:

$$I(t) = \frac{nFA\mathcal{D}^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{B.3.18})$$

Se hizo un gráfico de **I** vs. $1/t^{1/2}$ de todos los transitorios, se obtuvo una línea recta, cuya pendiente (**m**) se expresa como:

$$m = \frac{nFA\mathcal{D}^{1/2}C}{\pi^{1/2}} \quad (\text{B.318'})$$

A partir de la pendiente se determina el coeficiente de difusión (**D**):

$$D = \left(\frac{m\pi^{1/2}}{nFA\mathcal{C}} \right)^2 \quad (\text{B.318''})$$

donde $n=2$ (reducción del Cu(II) a Cu⁰), C es la concentración de 5×10^{-5} y 2.5×10^{-5} mol/cm³ Cu(I), A es el área electroactiva de 0.0635 cm² (evaluada en el capítulo 2) y D el coeficiente de difusión del Cu(NH₃)₄²⁺.

En la tabla B.1 se muestran los valores de las pendientes obtenidas del gráfico I vs. $1/t^{1/2}$ y el coeficiente de difusión en función del potencial aplicado. En general, se observa que a menor concentración de Cu(II), el valor de D es más pequeño. Para sistema de 5×10^{-2} M Cu(II), se obtuvo un valor promedio de 8.51×10^{-6} y para el 2.5×10^{-2} M Cu(II) de 2.63×10^{-5} cm²/s.

Tabla B.1. Valores del coeficiente de difusión del Cu(II) determinados mediante cronoamperometría y utilizando la ecuación de Cottrell. Se empleó el sistema \times M CuCl₂, 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10, donde \times representa la concentración de cobre (II); al aplicar diferentes pulsos de potencial durante 30s y 5s, respectivamente.

-E (V)	5x10 ⁻² M Cu(II)		2.5x10 ⁻² M Cu(II)	
	m 10 ⁴	D (cm ² /s) 10 ⁶	m 10 ⁴	D (cm ² /s) 10 ⁵
0.572	7.00	4.10	7.00	1.64
0.622	7.36	2.82	10.0	3.35
0.672	12.0	2.99	10.0	3.35
0.722	13.5	3.02	10.0	3.35
0.772	8.88	5.16	10.0	3.35
0.822	11.1	4.53	9.00	2.71
0.872	15.3	12.1	8.00	2.14
0.922	3.91	15.2	8.00	2.14
0.972	10.6	6.60	8.00	2.14
1.022	16.2	10.3	8.00	2.14

Estado estacionario

Considerando la voltamperometría cíclica obtenidas sobre la película nCB en el sistema 5×10^{-2} M Cu(II)/ 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10 en el intervalo $-1.022 \text{ V} \leq E_{\lambda} \leq -0.572 \text{ V}$ a 20 mV/s (figura 3.17a). Se seleccionaron tres potenciales correspondientes al primer proceso del depósito de cobre (-0.18 V , proceso limitado por la difusión) y al segundo proceso (-0.62 y -0.75 V , proceso limitado por la difusión) para estimar un valor promedio del coeficiente de difusión. En la figura B.1 se muestran los transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre la película nCB en el mismo sistema de Cu(II), al aplicar distintos pulsos de potencial constante durante 30s a diferentes velocidades de rotación (100 rpm a 1000 rpm).

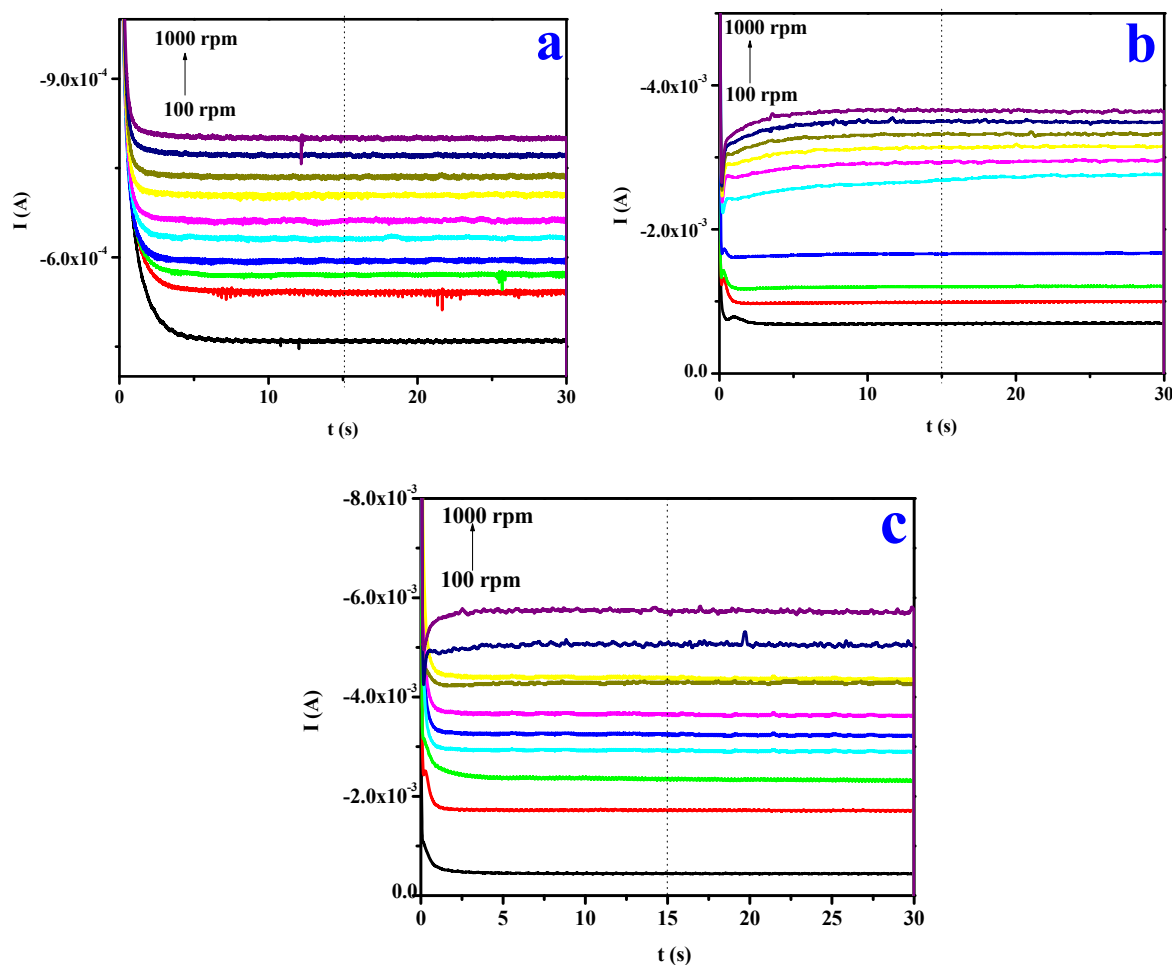


Figura B.1. Comparación de los transitorios de corriente experimentales obtenidos sobre la película nCB en el sistema 5×10^{-2} M Cu(II)/1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH =10, al aplicar un potencial constante a) -0.18 V , b) -0.62 V y c) -0.75 V durante 30s a diferentes velocidades de rotación (indicado en la figura).

A partir de las respuestas anteriores y considerando la ecuación de Levich (B.3.19) se determinó el coeficiente de difusión:

$$I_L = 0.62nFACD^{2/3}v^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad (B.3.19)$$

Los términos involucrados en la ecuación ya fueron anteriormente descritos. Se seleccionó el tiempo de 15s para obtener las corrientes límite catódicas y a partir de estos valores se hizo un gráfico de I_L vs. $\omega^{1/2}$, se obtuvo una línea recta, cuya pendiente (m) se expresa como:

$$m = 0.62nFACD^{2/3}v^{-1/6} \quad (B.3.19a)$$

De la misma manera que el caso anterior, a partir de la pendiente se determinó el coeficiente de difusión (D):

$$D = \left(\frac{m}{0.62nFACv^{-1/6}} \right)^{3/2} \quad (B.3.19b)$$

Tabla B.2. Valores del coeficiente de difusión del Cu(II) determinados mediante cronoamperometría en estado estacionario utilizando la ecuación de Levich. Se empleó el sistema 5×10^{-2} M CuCl₂, 1 M NH₄OH, 1 M KCl a pH=10, al aplicar diferentes pulsos de potencial durante 30s.

E (V)	D (cm ² /s)
-0.18 V	1.35×10^{-5}
-0.62 V	1.42×10^{-5}
-0.75 V	2.35×10^{-5}