



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Estudio de las primeras etapas de electrorreducción de CO₂ sobre superficies
electrocatalíticas de cobre producidas por electrodeposición**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

M. en C. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía



**Ciencias
Químicas**

TUTOR:
Dr. Ignacio González Martínez

AÑO:
2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la UNAM, mi alma máter.

A la Facultad de Química de la UNAM.

Al Dr. Ignacio González Martínez por su guía inapreciable, su paciencia y apoyo, pero sobre todo, por el amor a su trabajo y a las personas que con él lo realizan.

A la Dra. Margarita Miranda por su ayuda incondicional y su amistad.

A la UAM-Iztapalapa, por haberme dado asilo en un periodo especialmente difícil en la historia de la UNAM.

A las personas que me han apoyado y que han hecho mi camino más fácil.

Al Dr. Mauricio Castro

A Maria Luisa Díaz

A todos aquellos que se me escapan de la memoria

Y especialmente, a la amiga más querida, a la que extraño y que se fue demasiado rápido, a Silvia Tejada.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional,
NOMBRE: Araceli Gámez Mejía

FECHA: 20 oct '04

FIRMA: 

Dedico este trabajo, a los cuatro pilares de mi existencia: a mis hijos, Ariel y
Rodrigo; a mi compañero de vida, Gustavo; y a mi madre, Aurora.

Lugar donde se llevó a cabo el trabajo de tesis:

Laboratorio 112 de posgrado, edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Estancia de investigación:

Laboratorio de Electroquímica, edificio R, UAM-Iztapalapa.

Introducción	1
1. Materiales de electrodo utilizados para la reducción de CO ₂	4
1.1 Electroodos metálicos en la electrorreducción de CO ₂	5
1.2 El electrodo de cobre en la electrorreducción de CO ₂	8
1.2.1 Problemas a resolver en la reducción de CO ₂ usando electrodos de cobre	
a) Desactivación	11
b) Solubilidad de CO ₂	11
c) Selectividad de productos en medio acuoso.	12
1.3 Electrodepósitos	15
1.3.1 Influencia de la preparación de electrodos en la actividad catalítica de cobre.	15
1.3.2 La influencia de aditivos y electrolitos en depósitos de cobre.	17
1.4 Reducción de agua sobre electrodo de cobre (medio básico).	20
1.4.1 Influencia en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) de los aniones específicamente adsorbidos.	21
1.5 Adsorción de CO sobre cobre	22
1.5.1 Electroodos monocristalinos	22
1.5.2 Electroodos policristalinos de cobre.	28
1.5.3. Cationes adsorbidos sobre electrodos de cobre.	30
 HIPÓTESIS	 31
OBJETIVO	31
 2. Influencia del anión del electrolito soporte presente en el mecanismo de electrocristalización de cobre	 32
Detalles experimentales	35
2.1 Estudio Voltamperométrico	36
Descripción general	36
2.1.1 Estudio voltamperométrico del sistema Cu(II) a Cu(I): proceso Ia y Ic.	38
Estudio del proceso difusional	39
Potencial de media onda	39
E _{pc} en función de la velocidad de barrido de potencial	43
Relación de la corriente en función de la velocidad de barrido.	45
Eficiencia de la reducción de Cu(II) a Cu(I).	47
Conclusiones	50
2.1.2 Estudio del proceso de electrocristalización de cobre: proceso IIc	50
Influencia del potencial de inversión E _λ	52
Estudio del proceso difusional	56
Estudio de recuperación de carga	56
 Conclusiones del estudio voltamperométrico	 60

2.2 Estudio cronoamperométrico	62
Detalles experimentales	62
2.2.1 Estudio del mecanismo de electrocristalización y crecimiento de la capa de Cu sobre carbón vítreo.	63
Interpretación de los parámetros cinéticos de la electrocristalización	69
Núcleo crítico	73
El caso especial de la electrocristalización de cobre en medio de nitratos	74
Conclusiones del estudio cronoamperométrico	77
3. Las etapas iniciales de reducción de CO ₂ sobre las superficies recién electrodepositadas de cobre	79
Detalles experimentales	81
3.1. Experimentos de voltamperometría para localizar la zona de potenciales de trabajo para los experimentos de EIS.	82
Estudio del proceso de adsorción de CO	85
3.2 Experimentos de Espectroscopias de Impedancia Electroquímica (EIS)	92
Electrodos de <i>cobre(cloruros)</i> y <i>cobre(cloruro y nitrato)</i>	92
Electrodos de <i>cobre(nitratos)</i>	93
3.3 Análisis de resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales de EIS.	100
Conclusiones	106
4. Conclusiones	109
Referencias	114
Anexo. Cristalografía.	117

Glosario de abreviaturas

EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
GCE	Electrodo de carbon vítreo (Glassy Carbon Electrode)
HER	Reacción de desprendimiento de hidrógeno (Hydrogen Evolution Reaction)
NHE	Electrodo normal de hidrógeno (Normal Hydrogen Electrode)
pzc	Potencial de carga cero (potential of zero charge)
RDE	Electrodo de disco rotatorio (Rotating Disk Electrode)
SEM	Microscopia electrónica de barrido (Sweep Electron Microscopy)
SCE	Electrodo de calomel saturado (Saturated Calomel Electrode)
VC	Voltamperometría Cíclica.

Glosario de símbolos

A	área	cm^2
A (sección 2.2)	Constante de rapidez de nucleación	s^{-1}
C, C°	Concentración	mol cm^3
C_{DL}	Capacitancia de la doble capa	F
C_p	Capacitancia asociada a la adsorción	F
D	Cocficiente de difusión	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E°	Potencial estándar	V
$E^{\circ'}$	Potencial termodinámico	V
$E_{1/2}$	Potencial de media onda	V
E_c	Potencial de cruce	V
E_{pa}	Potencial de pico anódico	V
E_{pc}	Potencial de pico catódico	V
E_{λ}	Potencial de inversión	V
e_0	Carga fundamental	$1.6 \times 10^{-19} \text{C}$
F	Faradio	96500 C
i_L, i_{pl}	Corriente límite	mA
i_p	Corriente de pico	mA
i_{pa}	Corriente de pico anódico	mA
i_{pc}	Corriente de pico catódico	mA
$I(t)$	Transitorio de corriente total	mA cm^{-2}
$I_{3D}(t)$	Transitorio de corriente 3D limitado por difusión	mA cm^{-2}
$I_{NR}(t)$	Transitorio de corriente de reacción de reducción de nitratos a nitritos	mA cm^{-2}
j	Densidad de corriente	mA/cm^2
k	Constante de Boltzman	$1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
K_N	Constante cinética de reacción de nitratos a nitritos.	s^{-1}
M	Masa molar	g mol^{-1}
n, z	Número de electrones intercambiados	
n_K	Núcleo crítico	adimensional
$n_{(DL)}$	Parámetro relacionado al elemento de fase constante de la doble capa	adimensional

$n(p)$	Parámetro relacionado al elemento de fase constante de la adsorción	adimensional
N_0	Número de sitios activos	cm^{-2}
N_s	Número de densidad de saturación de los núcleos	cm^{-2}
Q_a	Carga anódica	μF
Q_c	Carga catódica	μF
Q_{DL}	Elemento de fase constante de la doble capa	F
Q_p	Elemento de fase constante de adsorción	F
R	Constante de los gases	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_p	Resistencia asociada a la adsorción	Ω
R_s	Resistencia de la solución	Ω
R_t	Resistencia de transferencia de carga	Ω
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K
v	Velocidad de barrido de potencial	mV s^{-1}
β	Factor de simetría	0.5
η	Sobrepotencial	V
ν	Viscosidad cinématica	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
ρ	Densidad de material depositado	g cm^{-3}
ω	Velocidad de rotación angular	s^{-1} , rpm
θ	Recubrimiento de la superficie de los núcleos formados	adimensional
Ψ_p	Función voltamperométrica	adimensional

Resumen

Se generaron potenciostáticamente superficies de cobre sobre carbón vítreo a partir de cobre amoniacal con tres diferentes electrolitos: NaCl; NaCl y NaNO₃; y NaNO₃. Su estudio mediante técnicas electroquímicas y SEM, permitió diseñar sustratos con propiedades energéticas y morfológicas características en la adsorción selectiva del CO. El depósito de cobre en presencia de los aniones convenientes, produce orientaciones cristalográficas preferentes debidas a la nucleación y al crecimiento particular que ocurre en cada caso. En presencia de nitratos, existe una reacción química secundaria o acoplada debido a que los nitratos se reducen, oxidando al cobre recién depositado. La introducción de cloruros en el baño de nitratos disminuye considerablemente esta reacción. La electrocristalización de Cu en presencia de cloruros, sigue un mecanismo 3D limitado por difusión. En el medio con nitratos, dicho mecanismo se ve modificado por la aparición de la reacción secundaria. Las diferentes características macroscópicas de los depósitos son asociadas a la presencia de orientaciones cristalinas preferenciales en cada caso. Los estudios voltamperométricos en presencia de CO₂, muestran picos de corriente en potenciales característicos que se asocian con la adsorción del CO, de acuerdo a una orientación cristalina para cada electrodo de cobre. Para explicar dicha adsorción, se introducen estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica a potencial impuesto. Se utilizó un modelo de circuitos equivalentes para representar un adsorbato simple. El método de preparación de los electrodos de cobre permite obtener superficies electrocatalíticas con propiedades específicas para la adsorción de las especies reactivas en la reducción de CO₂ en medio acuoso alcalino.

Abstract

Potentiostatic copper surfaces were generated upon vitreous carbon from ammoniac copper in tree different electrolytes: NaCl; NaCl and NaNO₃; and NaNO₃. They were studied by electrochemical techniques and SEM. It was able to design substrates with energetic and morphologic properties for the selective adsorption of CO. The copper deposit in alkaline media, with the proper anions, gives preferent crystallographic orientations due the specific nucleation and growth for each case. With nitrates, there is a secondary chemical reaction because there is a reduction of the nitrates, and this oxidizes the newly copper deposit. The introduction of chlorides in nitrates baths, diminishes this reaction. In chlorides baths, there is a 3D diffusion controlled electrocrystallization. In nitrates baths, this mechanism is modified by the secondary reaction. The different macroscopic deposits characteristics are associated with the preferent crystalline orientations for each case. In voltammetric studies with CO₂, there are current peaks in characteristic potentials that can be related with CO adsorption in a crystalline orientation for each copper electrode. To explain this adsorption, they were made electrochemical impedance spectroscopic studies at given potentials. An equivalent electric circuit was used to represent a simple adsorbate. The copper electrodes preparation method was useful in order to obtain an electrocatalitic surface with specific properties for the reactive species adsorption in CO₂ reduction in aqueous alkaline media.



Introducción

Estudio de las primeras etapas de electroreducción de CO₂ sobre superficies electrocatalíticas de cobre producidas por electrodeposición

Introducción.

Las actividades humanas generan altas cantidades de bióxido de carbono y esto lo convierte en un potencial contaminante del medio ambiente. Uno de los problemas más importantes es el sobrecalentamiento de la tierra, derivado de esta producción indiscriminada de gases. Sin embargo, su misma sobreproducción lo convierte en una fuente inagotable de materia prima para la industria química. La reducción de CO₂ puede producir alcoholes (metanol y etanol), aldehídos, hidrocarburos (metano y etileno) y ácidos carboxílicos (fórmico y oxálico). Tiene un gran interés desde el punto de vista ambiental, energético y de recursos naturales, dado que esta reacción se puede aplicar a tecnología de punta como una forma novedosa de almacenar energía a través de la conversión de energía eléctrica en química y viceversa. La investigación se ve estimulada debido a la similitud que tiene la electroreducción de CO₂ con la fotosíntesis. En este sentido, se han intentado muchas formas de reducir CO₂ a través de métodos radioquímicos, químicos, termoquímicos, fotoquímicos, electroquímicos y biológicos¹.

La electroquímica se observa como un método viable para la remoción de CO₂ de la atmósfera y su conversión en materiales de mayor valor desde el punto de vista químico. En la última década ha crecido el interés en este sentido debido a los resultados promisorios que los métodos electroquímicos ofrecen y que pueden ser aplicados a nivel industrial². El CO₂ se puede reducir electroquímicamente sobre electrodos metálicos y el material que ha mostrado tener mayor actividad electrocatalítica es el cobre. Éste puede reducir el CO₂ a metano, etileno y alcoholes a altas densidades de corriente en electrólitos acuosos, pero el entendimiento de los procesos de electrodo aún continua sin resolverse.

Existen varios problemas muy importantes que deben solucionarse para efectuar la electroreducción de CO₂ sobre Cu:

- a) la eficiencia de conversión energética es baja debido a los altos sobrepotenciales catódicos que deben aplicarse³;

- b) la catálisis presenta un tiempo efectivo de vida corto debido a la formación de productos que disminuyen la actividad catalítica;
- c) la baja selectividad de productos y;
- d) la baja solubilidad de CO₂ en medios acuosos.

Este último ha tratado de resolverse mediante electrodos de difusión de gas⁴, trabajando a altas presiones⁵ o en medios no acuosos⁶. La mayor parte de los experimentos de reducción de CO₂ en medio acuoso se han realizado en soluciones de bicarbonato de sodio o potasio, que proporciona con el CO₂ un buffer de pH 7.8, lo que permite regular el medio e influir en la selectividad de la reacción.

Los estudios de reducción de CO₂ normalmente incorporan técnicas muy sofisticadas como: espectroscopia de masas o cromatografía de gases acopladas al equipo electroquímico, microbalanza, FTIR *in situ*, etcétera. Esto se debe a que se caracterizan los productos de reacción en tiempo real para asociarlos directamente con la información electroquímica que se genera. Sin embargo, en esta tesis se pretende, más que identificar productos de reacción, dilucidar las características electrocatalíticas del sustrato que serán de interés particular para la reducción de CO₂. En este contexto, el primer paso del mecanismo de reacción es la adsorción. De tal manera que esta investigación está enfocada primero, a la producción de superficies de cobre generadas a partir de diferentes medios electrolíticos alcalinos; y segundo, al estudio del proceso de adsorción de las especies reactivas del CO₂ en medio acuoso alcalino sobre dichas superficies. Se intentará probar que los electrolitos soporte en medio alcalino, utilizados para la preparación de las superficies catalíticas de cobre, proporcionan superficies con diferentes características topológicas, y con propiedades adsorptivas particulares que son fundamentales para el camino que tome respectivamente la reacción. A partir de métodos electroquímicos accesibles, como la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría y la espectroscopia de impedancia electroquímica, se intentará obtener información que lleve a la validación de la hipótesis de trabajo.

El problema de la reducción de CO₂ es muy complejo, y de igual forma lo es toda la investigación que se ha generado para tratar de resolverlo. En ese sentido, se presenta en el

Capítulo 1, la información indispensable para proponer la hipótesis de trabajo y el planteamiento del desarrollo experimental. Se exponen los antecedentes que justifican el interés por los electrodos de cobre, los mecanismos de reacción planteados para la reducción de CO_2 , la importancia del estado superficial del sustrato para la catálisis, y la posibilidad de utilizar medios electrolíticos idóneos para la preparación de dichas superficies catalíticas.

En el segundo capítulo, se muestra el desarrollo experimental, a través de métodos voltamperométricos y de transitorios potenciostáticos de corriente con control de temperatura, para la fabricación de los electrodos de cobre a partir de un medio electrolítico amoniacal y tres diferentes electrolitos soporte: NaNO_3 , NaCl , y una mezcla de ambos. Se discuten los procesos de reducción de cobre y se determinan los mecanismos de electrocristalización sobre los sustratos mencionados. También se presentan los datos que proporciona un estudio de SEM para las superficies electródicas generadas.

En el tercer capítulo, se exponen los resultados de impedancia electroquímica. Se discuten los cambios relacionados únicamente a las propiedades adsorptivas de la superficie y se muestra un circuito eléctrico equivalente que modela de manera interesante las propiedades de los electrodos generados.

En el cuarto capítulo se plantean las conclusiones generales del trabajo.

1.

**Materiales de electrodo utilizados
para la reducción de CO₂**

1. Materiales de electrodo utilizados para la reducción de CO₂

La reacción de reducción de CO₂ es sumamente importante desde el punto de vista ambiental, energético y de recursos naturales. Es un problema fundamental dentro de la electrocatálisis, lo que se puede percibir por las numerosas publicaciones que han sido dedicadas a este tema, sobre todo a partir de los 80. Sin embargo, a pesar de todas estas contribuciones, todavía es un problema sin resolver.

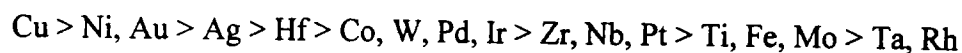
El mecanismo de reacción, los productos de reacción, así como la eficiencia para la reducción electroquímica del CO₂ dependen fuertemente del material de electrodo^{7,8}. Se han desarrollado muchos sistemas para la fotorreducción del CO₂ utilizando, por ejemplo, semiconductores coloidales^{9,10,11,12}, electrodos semiconductores en medio no acuoso¹³, y óxidos metálicos en medio acuoso^{14,15}. También se reportan muchos complejos metálicos como catalizadores efectivos de dicha reducción¹⁶, donde los disolventes utilizados son principalmente no acuosos debido a la competencia con la reducción del protón. Asimismo se han desarrollado celdas de electrorreducción de CO₂ con electrodos metálicos¹⁷ tales como Ag¹⁸, Au, Cu; Pt^{19, 20} y Pd²¹ y otros sistemas diversos como: carbón vítreo en medio acuoso²², electrocatalizadores metálicos soportados en electrodos de difusión de gas²³, y en películas de polímeros conductores²⁴. La reducción del CO₂ o del carbonato se puede efectuar mediante hidrogenación²⁵, insertando al CO₂ en hidruros metálicos o en complejos alquilmetálicos; ataque nucleofílico del carbanión; y transferencia electrónica seguida de protonación. Se ha observado la reducción electrocatalizada de CO₂ mediante complejos de metales de transición, tales como Ni²⁺-ciclám y Co²⁺-ciclám, metal porfirinas y ftalocianinas, agregados de hierro-azufre, y de metales de transición, tales como el Ru, Pd, y Cu.

Los principales productos de reacción de la reducción del CO₂ en solución acuosa son el ácido fórmico y el CO, a partir de los cuales se generan los subsiguientes productos como: hidrocarburos, aldehídos y alcoholes. Las eficiencias farádicas para la formación de dichos compuestos en soluciones neutras con electrodos amalgamados y con otros electrodos con alto sobrepotencial²⁶, como el indio, se acercan al 90 %. Sin embargo, debido al mismo sobrepotencial generado, la eficiencia energética para todo el proceso se mantiene muy baja.

Para que se lleve a cabo la reacción se necesita que la superficie del electrodo se encuentre rica en protones y que permita la adsorción de moléculas de CO₂ o de alguno de sus

intermediarios de reducción. Sin embargo, algunos estudios demuestran que la mayor parte del producto en medio acuoso es hidrógeno^{23,27}, y la eficiencia de la reducción de CO₂ es muy baja. Esto puede explicarse a través de la pobre adsorción de CO₂, o bien, por un estado de adsorción desfavorable en pasos subsecuentes. Se ha encontrado que el protón se adsorbe con mayor fuerza que el CO₂ sobre los electrodos considerados como catalíticos, como el Pt²⁸.

En estudios de adsorción de CO₂ sobre metales de transición y óxidos metálicos en medio acuoso con KHCO₃²⁹, se observa que existe una visible dependencia de la eficiencia de la corriente y la pseudocapacitancia. Algunos metales (como el Pt, Rh, Pd e Ir) muestran una fuerte adsorción de hidrógeno en la región de potencial donde también se presenta la adsorción de CO₂. En este sentido, se indica que los materiales que presentan las mejores oportunidades para usarse como cátodos eficientes en la reducción de CO₂, serían aquellos cuya capacitancia en presencia de CO₂ (lo que se adsorbe es el CO₂) fuera mayor que en presencia de N₂ (donde lo que se adsorbe es el H)²⁹. De esta manera, se presenta una clasificación de eficiencia:



Se ha sugerido que el paso determinante en la reducción electroquímica de CO₂ sobre óxidos metálicos es la recombinación superficial del hidrógeno adsorbido con el CO₂¹⁵. En términos generales, se puede afirmar que cualquier cambio en las características de adsorción del electrodo afectaría la función electródica²⁷.

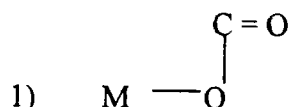
1.1 Electrodos metálicos en la electrorreducción de CO₂

Los electrodos metálicos se pueden agrupar de acuerdo a la selectividad de productos en medio acuoso³⁰ en:

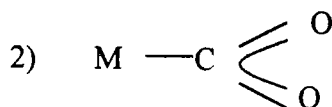
- a) Productores de CO: Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Sn e In. En estos electrodos se supone una adsorción de la especie CO₂^{••} sobre la superficie metálica.
- b) Productores de HCOO⁻ (formilo): In, Sn, Cd, Hg, Tl y Pb. En estos electrodos no se adsorbe CO₂^{••}.

El CO₂ se reduce inicialmente a CO adsorbido en la superficie de los metales productores de CO, y posteriormente se produce la reducción a hidrocarburos y alcoholes³. Dichos productos no se generan en donde se formó inicialmente el formilo. En algunos metales, como el Pt y el Ni, el CO adsorbido impide la posterior reducción.

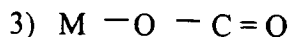
Los estudios de Hori y colaboradores³⁰ presentan las siguientes figuras como posibles formas de adsorción de CO₂ sobre el metal M:



Adsorción del sustrato metálico con uno de los oxígenos del CO₂, manteniendo la molécula en estructura angular



Adsorción en forma de puente del sustrato metálico con el carbono.



Adsorción lineal del sustrato metálico con el oxígeno de la molécula de CO₂

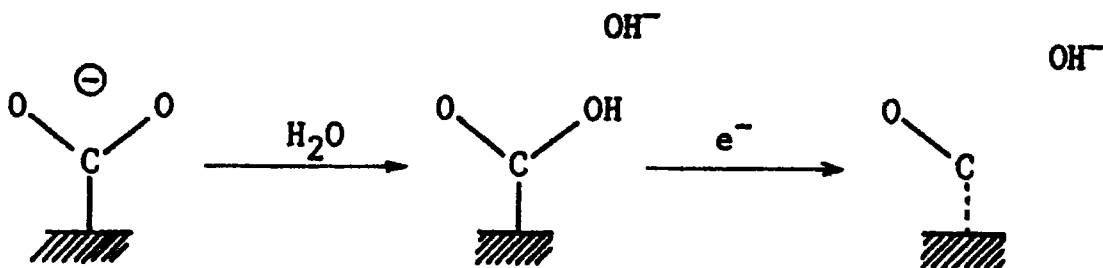
Siendo las opciones 1) y 2) las más favorecidas.

El grupo de Hori supone que el CO₂^{••} adsorbido en electrodos metálicos es químicamente equivalente al CO₂ coordinado con átomos metálicos de transición³¹. Cuando correlaciona el calor de fusión del metal (Q_{fusión}) y el potencial de reducción de CO₂, observa una tendencia que dice que el CO se forma sobre electrodos con alto calor de fusión, a potenciales poco negativos (de -0.5 a -1.0 V/SCE). Si se toma en cuenta que el calor de fusión se relaciona a la cantidad de orbitales d que contribuyen al enlace metálico, éstos se podrían asumir como electrones d disponibles. Esta disponibilidad determinaría la estabilidad de CO₂^{••} adsorbido. De lo anterior se concluye que el CO se produce en electrodos donde el CO₂^{••} se ha estabilizado efectivamente.

Los diferentes estudios revisados, presentan dos opciones en cuanto a la participación de la reacción de reducción de hidrógeno en la reducción de CO_2 :

1. Que el átomo de H inicialmente formado sobre la superficie metálica se encuentre involucrado en la reducción de CO_2 a CO.
2. Que la forma de interactuar de CO_2^{\ominus} con la superficie electródica sea similar a la del H atómico.

Sin embargo, Hori y colaboradores descartan la primera posibilidad y sugieren una similitud entre el intermediario M-H para la reducción de protones y el CO_2^{\ominus} en la superficie metálica, es decir, la opción 2 es la que se supone más probable. Proponen el siguiente mecanismo de reacción³⁰:



Los diferentes tipos de materiales metálicos empleados como electrodos de trabajo (Au, Ag, Cu, Zn), pueden presentar adsorción a través del carbón y liberar oxhidrilos durante la reacción. Dichos materiales se comportan como se observa en la tabla 1.1. Sin embargo, el cobre es el material más electroactivo hacia la formación de CH_4 y C_2H_4 y también es el menor productor de CO.

Aparentemente, el cobre es el único material electródico que combina altas eficiencias faradáicas para la producción de hidrocarburos con grandes densidades de corriente^{17, 33, 36}, y es por lo tanto, el que ha mostrado las mejores características electrocatalíticas para la reducción de CO_2 .

Tabla 1.1 Varios productos de la electroreducción de CO₂. Electrolito: 0.1 M KHCO₃, temperatura: 18.5°C. (Hori, et al.. *J.Chem.Soc.. Faraday Trans 1*. 85(8), 2309-2326, (1989)).

% de eficiencia en corriente

Electrodo	Potencial (V) vs NHE	Densidad de corriente (mAcm ⁻²)	CH ₄	C ₂ H ₄	CO
Cu	-1.44	5.0	33.3	25.5	13
Au	-1.14	5.0	0.0	0.0	87.1
Ag	-1.37	5.0	0.0	0.0	81.5
Zn	-1.54	5.0	0.0	0.0	79.4

1.2 El electrodo de cobre en la electroreducción de CO₂.

En la electroreducción de CO₂ sobre electrodos de Cu, según Hori y colaboradores³⁰, se observa que el CO₂ primero se reduce a CO y HCOO⁻, y que solamente el CO se reduce posteriormente a hidrocarburos y alcoholes a potenciales más negativos. Dentro de este planteamiento cabe destacar que puede usarse CO gaseoso en lugar del CO₂³¹, obteniendo los mismos productos en ambos casos. En la figura 1.1 se presenta el mecanismo general de reacción para la reducción de CO₂ sobre electrodos de cobre, propuesto por el grupo de trabajo de Hori³¹. En dicho mecanismo se postula que es el CO₂^{•-} el intermediario que se produce en la adsorción, mediante transferencia de carga electrónica. Una transferencia de carga posterior, origina al CO(ads), y después se produce la reducción a hidrocarburos y alcoholes, donde todas las reacciones son dependientes del pH y del H(ads). Éste último se representa en el esquema junto con el protón como H₂⁺.

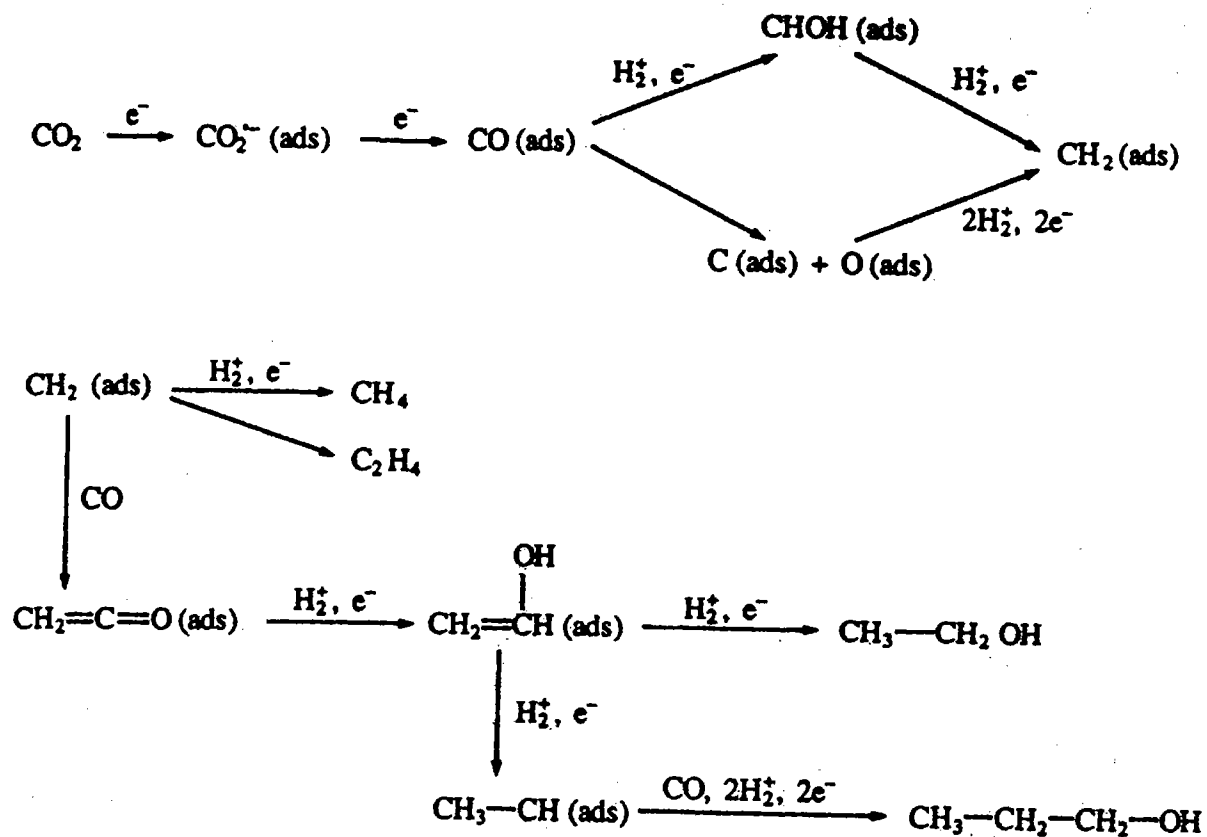


Figura 1.1 Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de CO_2 sobre electrodos de cobre, por el grupo de trabajo de Hori y colaboradores. El H_2^+ representa $\text{H}(\text{ads}) + \text{H}^+$ (Hori et al. *J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1* (1989) **85**, 2309-2326.)

Por otro lado Kalaji y Hernández³², sugieren que el modo de adsorción del CO en un electrodo policristalino de Cu depende fuertemente del potencial aplicado y de la historia del pretratamiento del electrodo. Señalan que en el intervalo de potencial de (-1.0 a -0.1) V/SCE el CO se adsorbe en forma de puente. Si se sigue un modelo de orbital molecular, es decir, si se toma el modelo de orbital atómico del hidrógeno para explicar que los electrones involucrados en la adsorción se encuentran en unión química, y que ésta se representa como un orbital molecular de acuerdo al enlace covalente entre el carbono y el metal, la variación en el potencial aplicado induce cambios en el estado electrónico del material y probablemente en la estructura física y química de la superficie metálica, lo cual también es dependiente de su historia y pretratamiento. A potenciales menos negativos, de -0.25 a 0.00 V vs. SCE, el CO

parece adsorberse linealmente, sin embargo no se trataría de un adsorbato, sino de especies en solución.

De la misma manera, Frese y colaboradores³³, también apuntan que el potencial y el pretratamiento del electrodo de cobre en placa, intervienen de manera fundamental en la producción de metano. Estos autores proponen que el paso determinante de la reacción es la transferencia de carga en la disociación asistida electroquímicamente del CO adsorbido. En este sentido, se han realizado estudios²⁷ donde se hace un pretratamiento del cobre en presencia de Cl⁻, y se ha propuesto que éste juega un papel importante en la formación de sitios catalíticos para la reducción del dióxido de carbono.

Por otro lado, el grupo de Bard³⁴ plantea que es el hidrógeno atómico, vía la reducción de protones, el que actúa como reductor activo en la producción de CH₄ a partir de Cu=CH₂, y probablemente en otros pasos de reducción de CO₂ sobre Cu. Argumenta lo anterior en función de que se ha encontrado que el H₂ no se quimisorbe sobre superficies de cobre, pero si lo hace el hidrógeno atómico. Éste se desorbe completamente de la superficie de Cu(111) alrededor de los 77°C, lo que sugiere que mientras menor sea la temperatura a la que se llevan a cabo las reacciones de electrólisis de CO₂, más se favorece el hidrógeno atómico superficial y la formación de metano. A temperaturas altas se favorecería la producción de H₂ y C₂H₄.

Lowy y colaboradores² proponen una clasificación de electrodos metálicos en placa para la reacción de reducción de CO₂, que permite identificar los productos de electrorreducción relacionándolos con la naturaleza del electrodo y el electrolito soporte. De esta manera, la clasificación se hace en términos del medio (acuoso o no acuoso), y de electrodos tipo sp, ó d. En esta tipificación, el Cu es un metal sp, que en medio acuoso lleva a la reducción de CO₂ hacia CO, hidrocarburos (metano, etano, etileno, propano, i- y n-butano), y a ácido fórmico. En medio no acuoso, produce carbonatos y CO. El mecanismo de electrorreducción de CO₂ que estos autores proponen tiene la siguiente secuencia:

1. Las moléculas de CO₂ hidratadas se *reducen* para dar radicales CO₂^{•-} adsorbidos.
2. Los radicales CO₂^{•-} reaccionan con moléculas de agua adsorbidas para formar radicales HCO₂[•] e iones OH⁻.
3. Los radicales HCO₂[•] se quedan adsorbidos y después se reducen a iones formilo.
4. Los iones HCOO⁻ son eliminados de la superficie electródica.

1.2.1 Problemas a resolver en la reducción de CO₂ usando electrodos de cobre

a) Desactivación

El tiempo influye mucho en el proceso de reducción del CO₂, ya que al realizarse la electrólisis por más de 20 minutos se comienza a formar una película de color negro sobre la superficie del electrodo de cobre, que evita se siga llevando a cabo la reacción³⁴. Varios investigadores proponen que dicha película es un producto de reacción que produce envenenamiento superficial, sin embargo no queda claro cual es dicho producto. Unos sugieren que es un intermediario de la reducción de CO₂, y otros que es grafito³⁴ o carbón amorfo³⁵. El principal problema en la utilización del Cu como electrodo es precisamente esta rápida desactivación^{36, 37} y se ha propuesto que su electroactividad catalítica depende de renovar la superficie electródica³⁸. Sin embargo, todavía no se entiende completamente el mecanismo de electroreducción² de CO₂ en Cu.

El grupo de Augustynski³⁷ afirma que a través de una limpieza del electrodo de cobre por medio de ciclos de reducción-oxidación se crea una superficie activa susceptible de ser estudiada por SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Esto permite la observación de intermediarios creados en la superficie de cobre durante la reducción de CO y CO₂. Afirman que la superficie constituida durante la reacción no es de tipo grafitica, sino que más bien es una pátina de especies formadas catódicamente de óxidos/hidróxidos de cobre.

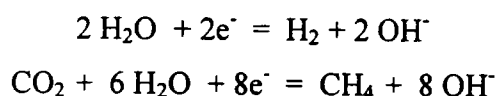
b) Solubilidad de CO₂

Otro problema muy importante para que se efectúe la reacción de reducción del CO₂, es la poca solubilidad que tiene el gas en medio acuoso. La concentración de CO₂ en agua a 25°C es de 0.033 M. Por lo anterior, se considera importante idear un mecanismo de mayor permanencia de CO₂. Se ha intentado manejar CO₂ a alta presión⁸, obteniéndose 1.17 M a 60 atm de CO₂, que está muy cercana a la presión de licuefacción a temperatura ambiente (70 atm).

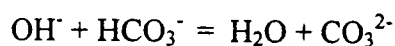
c) Selectividad de productos en medio acuoso.

La mayor parte de los experimentos de reducción de CO₂ en medio acuoso se han realizado en soluciones de bicarbonato de sodio o de potasio, que proporciona con el CO₂ un buffer con pH de 7.8. Sin embargo, existe alguna controversia en la literatura alrededor de las sustancias reactivas. Algunos concluyen que los productos de reducción provienen del CO₂ y no del ión bicarbonato³⁹, o bien, que si existe reducción del bicarbonato, éste es un proceso muy lento debido a la disociación del ión⁴⁰. En este contexto, el grupo de Bagotzky⁴¹ afirma que existe una reducción indirecta de los iones carbonato, aún en ausencia de CO₂, que se lleva a cabo mediante un intermediario de percarbonato.

La distribución de productos, así como los esquemas electroquímicos, se ven significativamente afectados con los electrolitos y la concentración²⁸. Lo anterior conlleva a pensar en una región localizada de no-equilibrio con alto pH cerca del electrodo de cobre. Se tiene un aumento de pH (iones OH⁻) en la proximidad del electrodo por la producción de H₂ e hidrocarburos²⁸.



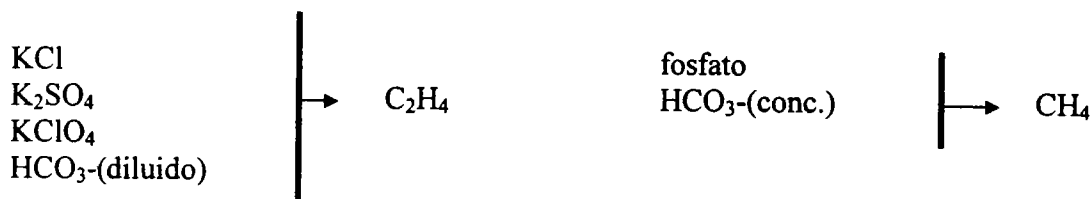
Cuando en el sistema se tiene HCO₃⁻ ocurre:



donde el carbonato se difunde del electrodo al seno de la solución. El problema de difusión está acompañado de la reacción simultánea, lo cual no es posible resolver de una forma analítica simple. En soluciones concentradas de KHCO₃ o fosfatos, existen suficientes iones HCO₃⁻ o H₂PO₄⁻ para neutralizar los OH⁻. En soluciones de KCl, KClO₄, K₂SO₄ y KHCO₃ diluido, habrá menos iones HCO₃⁻, de tal forma que el pH aumentará en las vecindades del electrodo en condiciones de no equilibrio. De esta manera se previene la descarga de hidrógeno y se favorece la electrorreducción de CO₂. A un potencial de -1.1V vs. NHE, se producen hidrocarburos y alcoholes a través de la reducción de especies relacionadas con el CO, adsorbidas en el electrodo. Se encuentra que en soluciones con pH alto, la reducción de

CO sobre Cu conduce preferentemente a C_2H_4 , C_2H_5OH y $n-C_3H_7OH$. En soluciones concentradas de $KHCO_3$ y K_2HPO_4 lleva a la formación de H_2 .

Hori²⁸ dice que existe una adsorción competitiva entre los aniones del electrolito y el CO de acuerdo al potencial de carga cero que se establece en cada estructura cristalina del Cu y el anión. La *adsorción específica* se presenta cuando existe un exceso superficial de un anión cualquiera a potenciales más positivos de pzc (potencial de carga cero). Sin embargo, la palabra *específica* se usa más bien para definir un fenómeno que se produce por la naturaleza química del ión, más que por su carga⁴². De esta manera, algunos aniones pueden quedar adsorbidos en una superficie negativamente cargada. La adsorción competitiva señalada por Hori se puede confirmar por los resultados obtenidos²⁸ donde se observa que la distribución de los productos depende de los electrolitos de la siguiente manera:



Con base en evidencias experimentales, Hori propone que la reacción de CO_2 sobre electrodos metálicos de Cu es selectiva en función de la estructura cristalina del Cu sustrato³⁰. El CO_2 se adsorbe por el lado del carbono formando un intermediario inicial de CO_2^{*} , que se reduce inicialmente a CO, y donde éste queda adsorbido en la superficie del Cu.

De acuerdo a los trabajos de Hori⁴³, la estructura cristalina del Cu repercute en la selectividad de reducción del CO_2 , según se puede ver en la tabla 1.2:

Tabla 1.2. Selectividad en los productos de reducción de CO_2 en diferentes estructuras cristalinas de Cu

Estructuras de Cu (ecc, empaquetamiento cúbico compacto).	Selectividad en los productos de reducción
100	C_2H_4
110	Selectividad intermedia de CH_4 y C_2H_4
111	CH_4

La temperatura también es una variable de selectividad sobre electrodos de Cu policristalino:

- A baja temperatura da preferentemente CH₄ (0°C)
- A alta temperatura da preferentemente C₂H₄ (27°C)

El potencial donde se adsorbe el CO en Cu es de -0.71 V/NHE a pH 6.8 (con buffer de fosfatos) a 18°C. Si se cambia el pH, también varía el potencial: a pH mayor, el potencial es más negativo. El grupo de Hori⁴⁴ supone que el protón está involucrado en la transferencia de carga para el CO adsorbido.

Se propone el siguiente esquema de adsorción de CO seguido de la transferencia de carga:

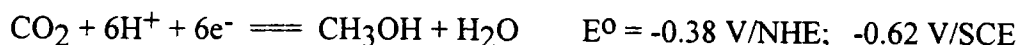


con dos reacciones paralelas:

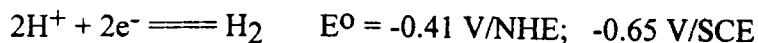


donde (CO)₄H₂ y (CO)₄H⁺ serían las formas de especies hidrocarbonílicas en las que el CO se podría adsorber al Cu y a partir de las cuales se derivarán las especies reducidas CH₄, C₂H₄ y alcoholes. El potencial requerido para el comienzo de la producción de CH₄ es cercano a -1.6 V/SCE, mientras la eficiencia Faradéica óptima es encontrada a un potencial de cerca de -2.0 V/SCE³³.

Los potenciales de reducción estándar para formar productos de C₁ (es decir, de productos de un solo carbón) a partir de CO₂ a pH 7 sobre electrodo de platino son:



donde también se debe observar la reacción de reducción del protón a pH 7:



1.3 Electrodepósitos

1.3.1 Influencia de la preparación de electrodos en la actividad catalítica de cobre.

De acuerdo a Kyriacou y Angnostopoulos, la morfología de las superficies de cobre que actuarán como electrodos es de vital importancia para su actividad catalítica²⁷. Estos investigadores afirman que los electrodos con superficie rugosa tienen una mejor actuación para la reducción de CO₂ que aquellos de superficie suave. Prepararon electrodos de cobre a través de:

- a) Tratamiento químico (decapado con HCl), y anodizado en ácido fosfórico que proporciona una superficie brillante y lisa.
- b) Anodizado en KCl donde la superficie se recubre de CuCl₂, que proporciona una superficie rugosa y cuya efectividad fue mayor y tuvo mayor poder catalítico. La eficiencia de producción de H₂ es menor que en otros electrodos,
- c) Electrodos tratados térmicamente, cuya orientación cristalina es principalmente el plano (200) y cuya superficie lisa tiene una desactivación rápida.

La eficiencia de producción de H₂ aumenta con el tiempo en todos los casos, pero es más rápido en los electrodos de superficie suave. La corriente total después de 20 minutos de electrólisis permanece constante.

Las investigaciones de Frese¹⁴ sobre electrodos de cobre intencionalmente oxidados, señalan que la actividad de la superficie se puede deber a la formación de películas de Cu₂O. Argumenta la posibilidad de que los sitios de Cu(I) tengan mayor poder de adsorción para las moléculas de CO₂ y CO, comparados con los centros de cobre metálico. En este caso, la preparación de las superficies fue por tres métodos diferentes: lámina de Cu anodizada, lámina de Cu oxidada térmicamente en aire, y láminas de Ti anodizado con electrodeposición de Cu oxidado en aire. En estas superficies también existían impurezas de Cl⁻ (debido al decapado), y donde se identificó, además del óxido, CuCl. Los mejores resultados se obtuvieron con las láminas de cobre anodizado.

En el trabajo reportado por Cook y colaboradores¹², se llevó a cabo la reducción de CO₂ a la vez que se producía el electrodeposición de cobre sobre carbón vítreo. Aquí se argumenta que en el sistema donde se realiza el depósito de Cu *in situ* puede estar protegiendo al electrodo de la formación de óxido, ya que la superficie es renovada constantemente. En este estudio fue

muy importante la morfología del depósito formado (que dependía del pulido previo del electrodo de carbón vítreo con alúmina), ya que se encontraron mayores eficiencias en depósitos uniformes de grano fino que cubrían toda la superficie del electrodo.

En el estudio de Wasmus y colaboradores⁴⁵, los electrodos de cobre también se obtuvieron por electrodeposición sobre carbón vítreo, así como cobre en placa. Realizaron experimentos con electrodos cuyo electrodeposito fue hecho antes de la electrólisis, y con electrodos con electrodeposito *in situ*, es decir, durante la electrólisis de CO₂. Observaron que los electrodos de Cu electrodepositado *in situ* producen preferentemente etano que metano, mientras que en los electrodos previamente electrodepositados de cobre, la relación es inversa. Argumentan que el cambio en la selectividad se puede deber a la presencia de los iones Cu²⁺ en solución. Los electrodos en placa presentaron la menor eficiencia de todos.

Para Hernández-R y Kalaji, la gran dispersión en las determinaciones de los pzc en cobre, así como la distribución de productos en la reducción de CO₂ sobre cobre puede deberse a sus propiedades superficiales⁴⁶. Estos autores investigaron la adsorción de CO sobre electrodos de cobre policristalinos³² a partir de barras de cobre pulidas con alúmina y sometidas a limpieza en un baño de ultrasonido (MPCu), así como un electropulido posterior (EPCu), en solución amortiguadora de fosfatos. En electrodos EPCu, los voltamperogramas son esencialmente iguales a los de MPCu, pero las señales de los picos son más agudas y grandes.

Kim y colaboradores³³ encontraron que el pretratamiento con HNO₃ y HCl de las láminas de cobre usadas para investigar la reducción de CO₂ en 0.5M KHCO₃ era fundamental para las eficiencias y la distribución de productos. Las láminas de Cu se encuentran inicialmente cubiertas de CuO y Cu₂O. Los óxidos son solubles en HCl y forman CuCl, que se disuelve con Cl⁻ en exceso como un complejo iónico cuproso. El Cu(I) presente en el Cu₂O se estabiliza complejándolo, lo que impide la desproporción a Cu⁰ y Cu²⁺. De esta manera se limpia de óxido la superficie. Por otro lado, el efecto del ácido nítrico es diferente. Se espera la formación de Cu metálico por desproporción de Cu₂O. Estos autores creen que este Cu metálico es menos eficiente para la reacción de producción de metano, o bien, es más proclive a desactivarse por la formación de óxido. La explicación de los resultados obtenidos se basa fundamentalmente en las diferentes propiedades catalíticas del cobre dependiendo del método de preparación y, por ende, de morfología superficial del electrodo.

En el estudio hecho por Jermann y Augustynski³⁶, se usaron barras de cobre cubiertas de teflón, y la punta tuvo dos tipos de tratamiento: pulido anódico en ácido fosfórico, o, inmersión en HCl. En la electrólisis de CO₂ se usó 0.1 y 0.5 M NaHCO₃ en el catolito. Los autores trataron de entender la desactivación del electrodo después de un tiempo de electrólisis. Encontraron que para ambos pretratamientos, la desactivación se presentaba de todas formas y sólo tenía un efecto limitado en el tiempo de vida activa. Por otro lado, intentaron reactivar el electrodo mediante la aplicación de un programa de potencial, que involucraba un barrido anódico. Este proceso consiguió que la electrólisis fuera constante, y se observó que mientras aumentaba la producción de etileno, disminuía la de metano. Atribuyeron este resultado a cambios estructurales de la superficie del electrodo. Observaron un ennegrecimiento visible de la superficie que se explicaba por un progresivo aumento en la rugosidad de dicha superficie.

1.3.2 La influencia de aditivos y electrolitos en depósitos de cobre.

La adición de pequeñas cantidades de ciertas sustancias en los baños de depósito en la fabricación de electrodos, muestra cambios significativos en las propiedades y en el aspecto de dichos depósitos⁴⁷. Los niveladores producen depósitos delgados en los escalones, y relativamente gruesos en las protuberancias. Actúan por adsorción en puntos en donde de otra manera se efectuaría un depósito rápido del metal. Los abrillantadores permiten disminuir la rugosidad microscópica del depósito. Actúan modificando el proceso de nucleación, y por lo tanto, cambian la pendiente de Tafel del depósito. Los modificadores estructurales cambian la estructura del depósito e incluso pueden preferenciar la orientación de la red cristalina. Los agentes de mojado aceleran el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno de la superficie y evitan la absorción de hidrógeno. Entre muchos de los mecanismos propuestos, se sabe que una gran cantidad de aditivos son capaces de adsorberse en el sustrato catódico e incluso quedar atrapados en él. Algunos aditivos también aumentan el sobrepotencial de depósito, probablemente por la necesidad de que la transferencia de carga ocurra a través de la capa adsorbida, o a la formación de un complejo en la superficie del electrodo. También se propone una competencia con el ión metálico en solución. Sin embargo, a pesar de los muchos estudios

que se han hecho, una gran proporción del uso de aditivos se sigue realizando de manera empírica⁴⁸.

Jovic y Jovic⁴⁹ efectuaron el electrodeposito de cobre en solución ácida con PEG (polietilenglicol, aditivo en el depósito de cobre para fabricar chips de interconexión) y NaCl sobre Cu(111), Cu(100) y cobre policristalino. En este estudio se confirma la adsorción específica de las moléculas de PEG en ausencia de NaCl, en el intervalo de potencial en el que ocurre el electrodeposito de cobre. Cuando el cloruro está presente, esta adsorción se suprime. Bonou⁴⁸ y colaboradores afirman que esto último se debe a la activación del proceso de depósito. Cuando se usan ambos aditivos, se observa un efecto sinérgico, que produce un depósito de cobre bastante compacto y en donde desaparecen los granos grandes que se producían en los baños sin aditivos.

Broekmann⁵⁰ y colaboradores hicieron estudios de Voltamperometría cíclica y de STM sobre electrodos de Cu(111) en medio ácido, para investigar la adsorción específica de cloruros y de sulfatos. A potenciales positivos se forma una estructura superordenada de cloruros. El sustrato de cloruro tiene una influencia muy importante en la topología superficial dado que permite la movilidad y la homogeneización electroquímica. Este proceso produce una superficie suave y casi libre de defectos. Por otro lado, el adsorbato de sulfato induce a la reconstrucción de la primera capa de cobre, que genera transporte de masa hacia afuera de la capa de cobre durante el proceso de formación de capas adsorbidas. Esto produce la formación de pequeñas islas adicionales de cobre que muestran tamaños y formas características. Un ciclado del potencial causa que aumente sistemáticamente la rugosidad de la superficie. El grado de reconstrucción de la superficie depende fuertemente en la rapidez de adsorción del sulfato. Una adsorción rápida produce una capa de cobre no reconstruida, mientras que una adsorción lenta permite la reconstrucción de cobre con una capa de adsorción de sulfato y agua muy ordenada⁵¹. Estos autores resaltan el uso de aniones para crear superficies electrónicas con propiedades definidas, como punto de partida para experimentos electroquímicos posteriores.

En el depósito upd (under potential deposition) de Cu sobre Pt(100), Markovic⁵² y colaboradores encontraron que en los baños libres de halogenuros en el electrolito soporte, se producen islas metálicas con la misma constante de celda del platino. Por otro lado, la presencia de bromuro promueve significativamente la cinética de depósito upd de Cu sobre

Pt(100). Un estudio de rayos X mostró una estructura ordenada de Br en una celda unitaria de $c(2 \times 2)$ en la superficie de la capa pseudomorfica $p(1 \times 1)$ de cobre. Mientras que en una solución libre de cobre, no se observó ninguna estructura de Br sobre el electrodo de Pt(100). Estos autores proponen que el mecanismo upd de cobre ocurre por desplazamiento de los adátomos de bromo de la superficie de Pt. De forma similar, Lipkowski⁵³ y colaboradores proponen una estructura en bicapa tipo "sándwich" para las primeras etapas de electrocristalización de cobre sobre Au(111) en presencia de cloruros. Mientras que, por otro lado, se afirma que cuando se tienen aniones sulfato, éstos se encuentran coadsorbidos con el depósito de adátomos de cobre formando una capa muy corrugada de tipo Honeycomb.

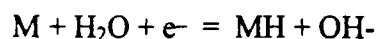
En el trabajo realizado por Ragoisha y Bondarenko⁵⁴, se examinó el depósito upd de cobre sobre oro policristalino mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Usaron el modelo de circuitos equivalentes y éste reveló diferentes respuestas en los depósitos de acuerdo a los electrolitos usados: nitratos o sulfatos. Una gráfica de pseudocapacitancia de adsorción del nitrato contra potencial aplicado, muestra un sólo pico en la zona que se atribuye al crecimiento en monocapa de Cu, mientras que el sulfato exhibe dos picos de desorción en el barrido anódico.

Es interesante señalar el estudio de electrodeposición de películas de CdTe⁵⁵, que aunque no hablan de cobre, si resaltan el efecto de los aniones en el electrodeósito. Se usaron soluciones básicas amoniacales con tres tipos de aniones en el electrolito soporte: iones sulfato, cloruro, y nitrato. Se investigó el comportamiento de los aniones en el desarrollo del electrodeósito y las propiedades resultantes para el CdTe. Se formaron depósitos electrocristalinos parejos y suaves en las soluciones de cloruros y nitratos. Los tamaños de grano para los depósitos de CdTe en el medio de cloruros fueron más grandes que aquéllos obtenidos a partir de soluciones de sulfato o nitrato. A pesar de que no se observaron diferencias en las densidades de corriente y eficiencias de corriente en el electrodeósito que se debieran a los aniones, las propiedades eléctricas y semiconductoras de los depósitos de CdTe parecen depender de los aniones. Esto último sigue siendo investigado.

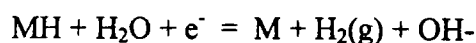
Debido a que los aniones adsorbidos específicamente tienen una profunda influencia en las propiedades estructurales y electroquímicas de los electrodos⁵⁰, es importante realizar este tipo de estudios para diferentes electrodos que serán usados para una reacción electrocatalítica particular.

1.4 Reducción de agua sobre electrodo de cobre (medio básico).

El mecanismo para reducción del protón en cobre se lleva a cabo a través de una adsorción lenta del protón, donde ésta representaría el paso determinante (paso Volmer para la reducción de hidrógeno). En la literatura se refieren a este paso como descarga de hidrógeno:



Seguida de una desorción electroquímica rápida (paso Heyrovsky)⁵⁶

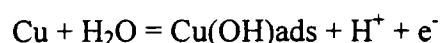


Las log j_0 reportadas para cobre van de -6 a -6.6 (A/cm^2) en medio básico, y de -6.3 a -7.3 en medio ácido⁵⁷. Los cambios de mecanismo se presentan a partir de $pH\ 7$ ⁵⁸, donde se observa que para cobre en medio básico no hay dependencia con el pH .

En estudios de adsorción de hidrógeno sobre superficies monocristalinas de cobre se ha encontrado que la energía de adsorción de hidrógeno atómico depende de la orientación cristalina y del sitio de adsorción⁵⁹. En estos estudios se observa que el hidrógeno prefiere colocarse en sitios de adsorción de alta coordinación como en la superficie de $Cu(110)$. No es de esperarse, desde el punto de vista energético, la formación del enlace entre el orbital $1s$ del hidrógeno y los estados d del Cu . El modelo de banda- d predice que la interacción debe ser repulsiva. Mientras por otro lado, los estados deslocalizados sp de Cu producirían una atracción muy fuerte del hidrógeno hacia la superficie. En los sitios de alta coordinación, el átomo de hidrógeno puede minimizar su distancia al plano de la superficie, mientras que mantiene su máxima distancia al átomo de cobre más cercano. Por otro lado, el modelo de banda d no aplica perfectamente para $Cu(100)$ y $Cu(111)$. Si el átomo de hidrógeno está interactuando fuertemente con un sustrato particular de cobre atómico, entonces el modelo de banda d ya no es apropiado, sino que se debe tomar en cuenta la presencia del adsorbato en la banda d local. Lo anterior ocurre en los sitios de coordinación superior para las monocapas de $Cu(111)$ y $Cu(100)$, y también en el sitio de coordinación en puente de la superficie de $Cu(100)$ en bicapa.

Un parámetro que sirve para caracterizar la interfase entre un electrodo monocristalino y la solución acuosa es el potencial de carga cero (pzc) en ausencia de especies adsorbidas. Este se relaciona con la función trabajo de la interfase metal/vacío para poder establecer una escala de hidrofiliidad⁶⁰. Las energías de adsorción de algunos compuestos convenientemente seleccionados, en una interfase dada, sirven para estimar la hidrofiliidad dado que la adsorción del soluto a partir de soluciones acuosas, es una competencia entre el soluto y las moléculas de agua por los sitios de adsorción. Los compuestos alifáticos no interaccionan químicamente con los metales, y entonces, su adsorción es inducida principalmente por las interacciones agua-agua y agua-metal. Así pues, se espera que la adsorptividad de los compuestos alifáticos disminuya en tanto la hidrofiliidad del sustrato metálico sobre el que se adsorbe aumente.

En el cobre se tiene información dispersa de los valores de pzc. Para cuando se determina a partir de capacidad diferencial, en medio neutro, los datos de pzc van de -0.165 a -0.472 V/SCE para el Cu(111); de -0.29 a -0.812 para Cu(100), y de -0.315 a -0.365 para Cu(110). Para medios ácidos los valores encontrados son más negativos: -0.93 V/SCE para Cu(110), -0.81 para Cu(100), y -0.6 para Cu(111). Para electrodos policristalinos de cobre el valor de pzc reportado es de -0.88 V/SCE. La diferencia entre lo encontrado en medios neutros y en medios ácidos se explica en función de una posible oxidación superficial. Se sabe, por ejemplo, que para NaF en medio acuoso a pH 6.75 se tiene:



cuyo potencial de equilibrio es cercano a -0.7 V/SCE.

El comportamiento adsorptivo de los alcoholes alifáticos sobre cobre monocristalino sugiere la siguiente secuencia de adsorptividad⁶⁰: Cu(111) > Cu(100) > Cu(110)

1.4.1 Influencia en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) de los aniones específicamente adsorbidos.

En los electrodos de Cu(111) en 0.5 M H₂SO₄, la adsorción específica de aniones bisulfato impide la adsorción de iones hidronio y la formación de sitios de cobre necesarios para la creación de la molécula de H₂⁶¹. Esto mismo se ha observado en medio cloruros y

percloratos. Sin embargo, la adsorción específica de los aniones bisulfato no ocurre sobre Cu(100).

HER (HER por sus siglas en inglés: Hydrogen Evolution Reaction) se lleva a cabo a $E < -0.45$ V/NHE sobre Cu (100), mientras que para el Cu(111) esto se observa a -0.4 V. En éste último se asume que la corriente es el resultado de dos componentes: una pseudocapacitiva que se asocia a la adsorción-desorción de los aniones, y la componente faradáica que se puede relacionar a la producción de hidrógeno. Así pues, HER sobre Cu(hkl) es un proceso sensible a la estructura, ya que a bajos sobrepotenciales ($-0.4 < E < -0.6$ V/NHE) la producción de hidrógeno es mayor sobre Cu(100) que sobre Cu(111), mientras que para sobrepotenciales mayores, la relación se invierte. Esta situación se debe a la adsorción del bisulfato, ya que esta es sensible a la estructura cristalina del sustrato. A potenciales más positivos son más bien especies inhibitoras que catalizadoras para HER.

Las propiedades electrocatalíticas de los depósitos de cobre para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, se pueden mejorar, ya sea en medio alcalino o ácido, usando una concentración de cloruros mayor a 0.1 M, en el medio electrolítico de los baños de depósito que contienen cloruros y sulfatos⁶². La producción de hidrógeno aumenta, de acuerdo a estos autores, debido a un cambio en la morfología de la superficie del depósito. Se favorece una superficie porosa y rugosa con el aumento de los cloruros.

1.5 Adsorción de CO sobre cobre

1.5.1 Electrodo monocristalinos

De acuerdo a Hori^{63, 64}, la orientación cristalina de los monocristales de cobre se puede conocer a través de los voltamperogramas que presentan el desplazamiento de carga de la adsorción de CO en 0.1M K_2HPO_4 y 0.1M KH_2PO_4 (pH 6.8) a 0°C. El HPO_4^{2-} se adsorbe específicamente sobre el cobre y al realizar la polarización catódica en medio CO_2 saturado y 0.1M $KHCO_3$, el CO desplaza al anión, lo que se observa como una curva voltamperométrica característica (figuras 1.3, 1.4, 1.5 y 1.7). El CO se adsorbe débilmente y de forma reversible sobre el electrodo de cobre, y se encuentra en una cobertura del 90% a un potencial catódico de -1.0 V/NHE. Este proceso provoca que la reducción de protones se realice hasta

sobrepotenciales más negativos. Para los estudios voltamperométricos realizados en ambiente de argón sobre Cu(100), el desprendimiento de hidrógeno se lleva a cabo a -0.65 V/SHE, en solución de fosfatos (pH 6.8), y la desorción del anión específicamente adsorbido no se observa.⁶⁵

Los potenciales de pico catódico característicos del desplazamiento del anión (fosfato) por el CO son:

1. Cu(100): -0.71 V/SHE y -0.73 V/SHE.
2. Cu(110): -0.90 V/SHE⁶⁶
3. Cu(111): ningún pico
4. Cu(210): -0.82 V/SHE
5. Cu(311): -0.82 V/SHE

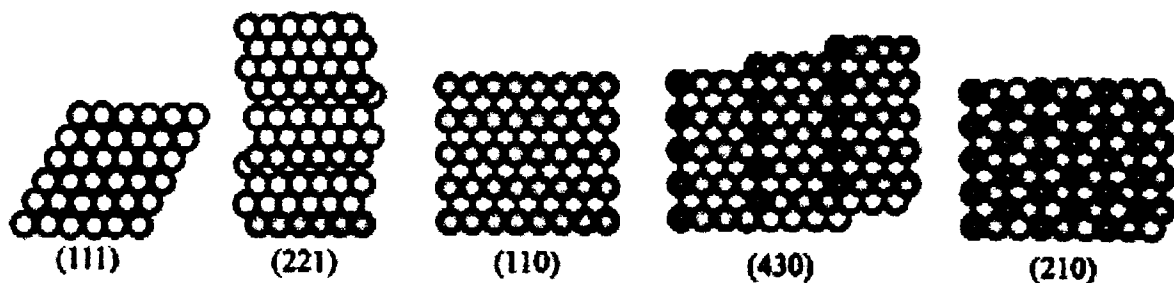


Figura 1.2 Modelo de esferas duras para dos series de monocristales de cobre: Cu(S)-[$n(111) \times (111)$], y Cu(S)-[$n(110) \times (100)$]. (111), (221), y (110) pertenecen a Cu(S)-[$n(111) \times (111)$]. (110), (430), y (210) pertenecen a Cu(S)-[$n(110) \times (100)$]. (Takahashi I., Koga O., Hoshi N. and Hori Y. *J. Electroanal. Chem.* **533**, 135-143 (2002).)

La presencia de los picos de transferencia de carga observados en Cu(100) y Cu(110), así como la ausencia del mismo en el Cu(111) pueden ser atribuidos al PZC (potencial de carga cero)⁴³. Para Cu(100) y Cu(110), los valores de PZC son más negativos que para Cu(111) (ver sección 1.4). En este estudio se determinó, por FTIR, que el CO en Cu(111) se adsorbe (en forma de puente) a potenciales tales como -0.55 V vs NHE y a -0.85 V vs NHE. En el potencial de -0.55 V podrían no existir aniones preadsorbidos. En cambio, para Cu(100), la adsorción de CO (en forma lineal) se presenta a -0.85 V vs NHE. De cualquier forma, la

diferencia en la selectividad de productos para la reducción de CO_2 sobre Cu(100) y Cu(111) debe estar muy relacionada a los diferentes modos de adsorción.

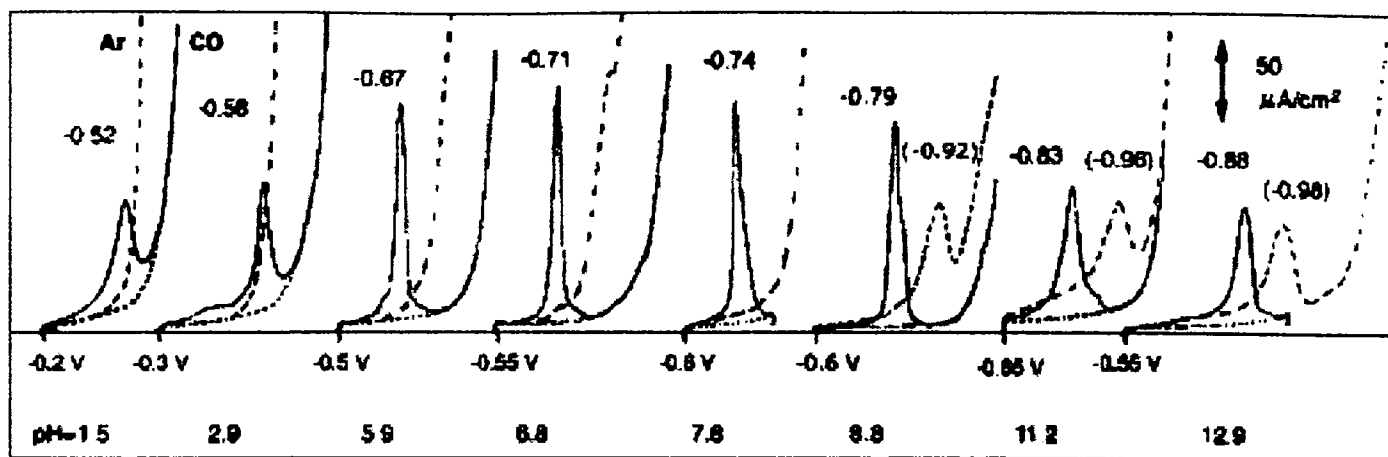


Figura 1.3. Voltamperogramas catódicos de un electrodo de Cu(100) en 0.2 mol/dm^3 de fosfato a varios pH, saturados con aragón (línea punteada), o con CO (línea sólida). Velocidad de barrido de 50 mV/s . Aparecen en las soluciones con CO saturado los desplazamientos de carga de los picos catódicos o la desorción de fosfatos, donde se indican los potenciales en los picos en V vs SHE. (Koga O., et al. *Electrochimica Acta*. 46, 3083-3090 (2001)).

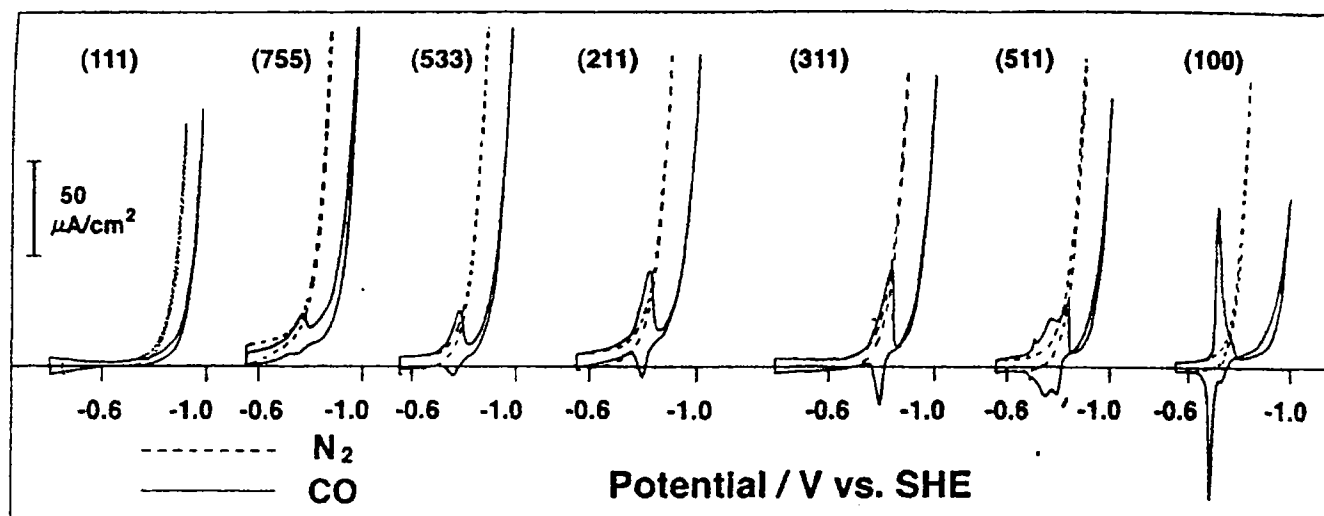


Figura 1.4. Voltamperogramas para varios monocristales de electrodos de cobre a partir de la zona (110). La línea punteada presenta los CV en solución amortiguadora de fosfatos a pH 6.8 y con N_2 a saturación y la línea sólida con CO a saturación. (Koga O. et al. *Electrochimica Acta*. 44 903-907 (1998))

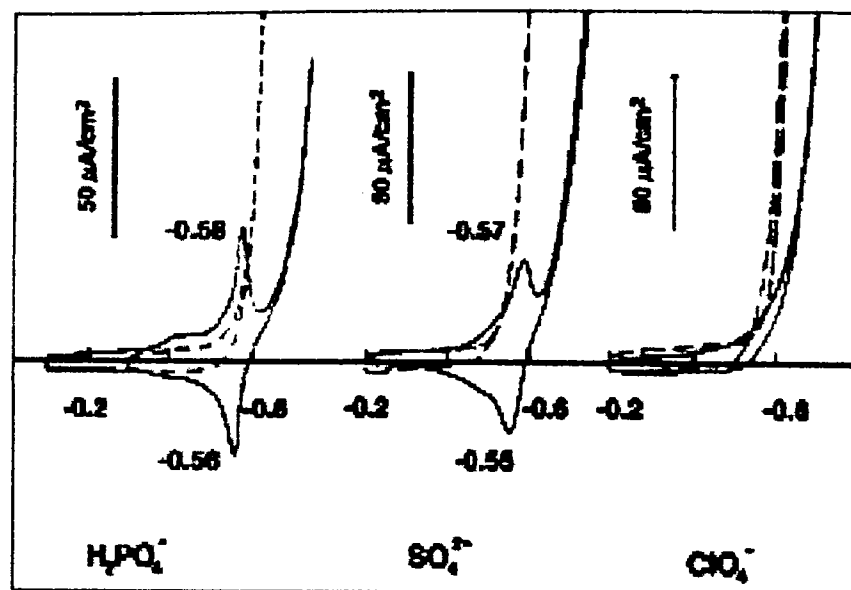
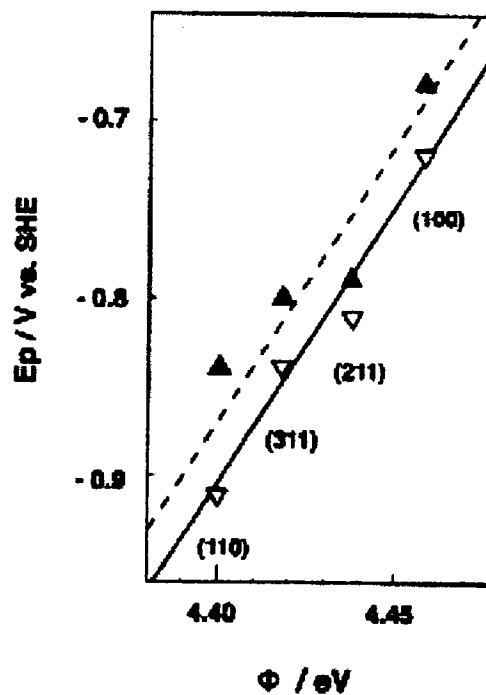


Figura 1.5. Voltamperogramas cíclicos de Cu(100) en 0.2 mol/dm^3 de fosfato, sulfato y perclorato a pH 3, saturados con Aragon (línea punteada) o con CO (línea sólida). El potencial de barrido es 50 mV/s . (Koga O., et al. *Electrochimica Acta*. 46, 3083-3090 (2001))

Figura 1.6. Picos de potencial redox (E_p) (anódico \blacktriangle , catódico ∇) correlacionados con la función trabajo de los electrodos monocristalinos de Cu. (Koga O. et al. *Electrochimica Acta*. 44, 903-907 (1998))



Las curvas de potenciales redox se correlacionan linealmente con la función trabajo del electrodo (figura 1.6) suponiendo que la fuerza de adsorción de CO es aproximadamente constante. La densidad de carga de las diferentes orientaciones cristalinas obtenida a partir de los picos redox se racionaliza en términos de la preferente adsorción aniónica (fosfato) en los sitios (100)⁶⁴.

Hori y colaboradores realizaron la electrólisis de CO en 0.1 M KHCO₃ a densidad de corriente constante de 5 mA cm⁻² (Ver figura 1.7). La selectividad de la reacción varía significativamente con la orientación cristalina de los monocristales de cobre de la siguiente manera⁶³:

- Formación de C₂H₄ sobre Cu(S)-[*n*(100)×(111)] y Cu(S)-[*n*(100)×(110)]
- Productos gaseosos que se forman predominantemente en Cu(S)-[*n*(111)×(100)]. El CH₄ se promueve sobre estos sistemas. De tal manera que el valor C₂H₄/CH₄ en la eficiencia de corriente varía en dos ordenes de magnitud
- Los electrodos de Cu(S)-[*n*(111)×(111)] dan grandes cantidades de sustancias C₂ (compuestos con 2 carbonos), y el electrodo (110) derivado de Cu(S)-[*n*(111)×(111)] produce, de manera única, grandes cantidades de CH₃COOH, CH₃CHO y C₂H₅OH. El escalón lineal adyacente (111) a la estructura (111) puede ser efectiva para la formación del precursor para CH₃COOH. Este precursor puede después ser reducido secuencialmente a CH₃COOH, CH₃CHO y C₂H₅OH.

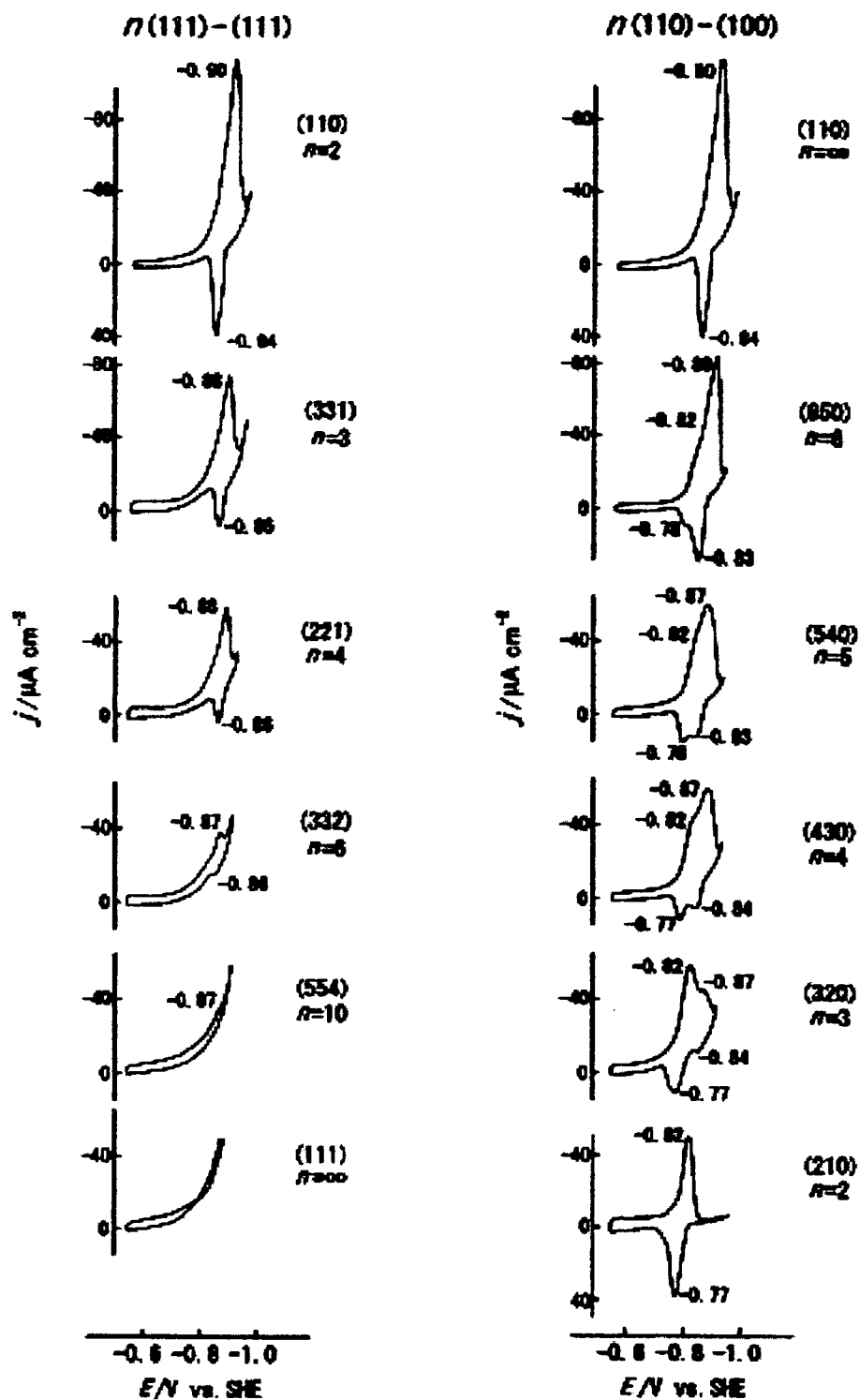


Figura 1.7 Voltamperogramas cíclicos de dos series de electrodos monocristalinas: Cu(S)-[$n(111) \times (111)$] y Cu(S)-[$n(110) \times (100)$]. En CO saturado y 0.1 M $K_2HPO_4 + 0.1 M KH_2PO_4$ (pH 6.8) a 0 °C. Se señalan los picos de potencial catódico y anódico. (Takahashi I., Koga O., Hoshi N. and Hori Y. *J. Electroanal. Chem.* 533, 135-143 (2002).)

1.5.2 Electrodo policristalino de cobre.

Hernández-R y Kalaji obtuvieron voltamperogramas en presencia de Ar o CO a saturación, para electrodos de cobre policristalinos³² a partir de barras de cobre pulidas con alúmina y sometidas a limpieza en un baño de ultrasonido (MPCu), así como un electropulido posterior (EPCu), en solución amortiguadora de fosfatos. En estos experimentos se determinó por SNIFTIRS la adsorción de CO sobre cobre. Señalan que dicha adsorción tiene una influencia mayor sobre la superficie de cobre, que la que tienen la formación de óxidos y el desprendimiento de hidrógeno. En presencia de CO se observan dos picos de reducción, a -0.145 V y -0.255 V vs SCE, mientras que en presencia de Ar sólo se observa la reducción de óxidos a -0.18 V vs SCE y el proceso de reducción empieza a potenciales menos negativos (Figura 1.8). Estos autores afirman que la manera de adsorción del CO es lineal a -0.1 V vs SCE.

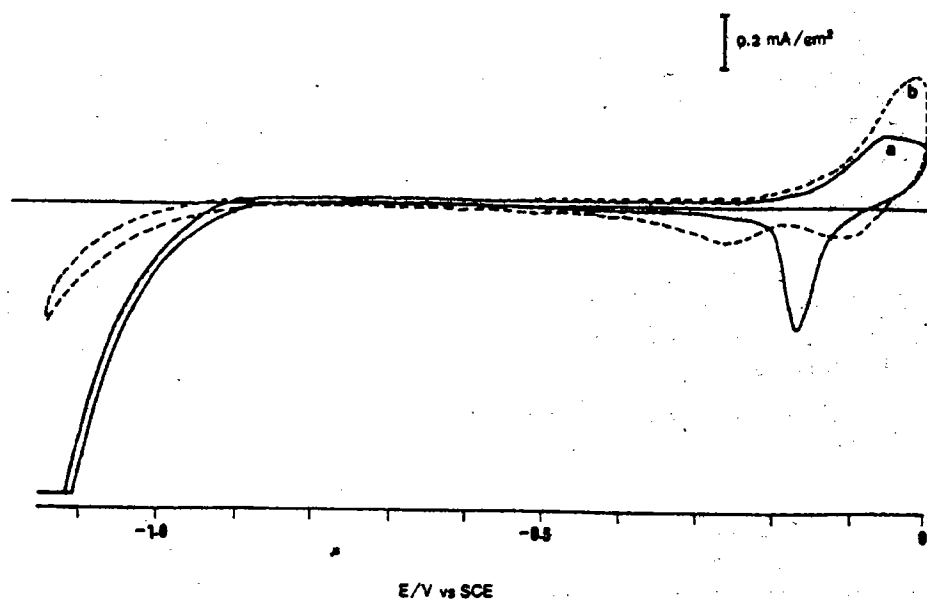


Figura 1.8. Voltamperograma cíclico para un electrodo MPCu en solución amortiguadora de fosfatos (pH 7) a una velocidad de barrido de 50 mV/s, (a) solución de Ar saturado; (b) solución de CO saturado, el CO fue burbujado a -1.15 V. Tomado de referencia (Hernández R.M. and Kalaji M. *J.Electroanal.Chem*, 434, 209-215. (1997))

Para experimentos a velocidades de barrido inferiores de 50 mV/s, los voltamperogramas generados en CO saturado son diferentes, mientras que en Ar saturado se mantienen esencialmente iguales. La carga del proceso de oxidación es mayor en CO saturado a 1 mV/s que en Ar (Figura 1.9). También se observa una corriente anódica durante el barrido

inverso, muy similar lo observado por Drogowska y colaboradores⁶⁷ en electrodos de cobre corroídos por solución de cloruros. Hernández-R y Kalaji afirman que se forman especies carbonílicas de cobre durante la oxidación, que después difunden a la solución en el barrido catódico.

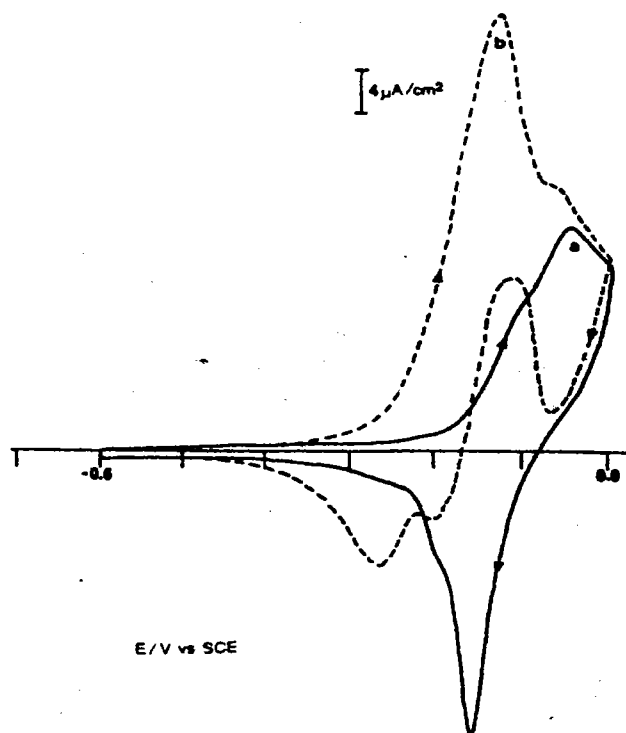


Figura 1.9. Voltamperograma cíclico para un electrodo MPCu en solución amortiguadora de fosfatos (pH 7) a una velocidad de barrido de 1 mV/s , (a) solución de Ar saturado; (b) solución de CO saturado. Tomado de referencia (Hernández R.M. and Kalaji M. *J. Electroanal. Chem.*, 434, 209-215. (1997))

Para los electrodos EPCu, los voltamperogramas son esencialmente iguales a los de MPCu, pero las señales de los picos son más agudas y grandes. Los estudios de espectroscopia revelan que la adsorción de CO se lleva a cabo en forma de puente a un potencial de -0.3 V vs SCE .

En este trabajo⁶⁸, se concluye que la adsorción de CO en soluciones amortiguadoras de fosfatos, ocurren en dos tipos de sitios de unión: la lineal (CO_L), y la de forma de puente (CO_B). Se observa una competencia de la reacción de adsorción entre el CO y los aniones pre-adsorbidos, por lo que la remoción de dichos aniones es crucial para que ocurra la adsorción de CO. La adsorción de CO y su preferencia para un sitio de adsorción dependen de: la

magnitud y la duración del potencial de polarización aplicado; la concentración de CO en solución; la cobertura superficial de CO, y; la temperatura. La forma CO_L aparece después de que la superficie se ha polarizado a un potencial suficientemente negativo (-1.5 a -1.0 vs SCE). Por otro lado, la forma CO_B , se vuelve predominante cuando el electrodo se ha polarizado por periodos prolongados. Esta especie es estable en un amplio intervalo de potencial, que va de -1.5 a -0.1 V vs SCE.

1.5.3. Cationes adsorbidos sobre electrodos de cobre.

Por otro lado, los cationes también ejercen influencia en la forma que el CO se adsorbe sobre la superficie de cobre. Se cree que los metales alcalinos promueven reacciones superficiales en la catálisis heterogénea, y la mayoría de las teorías lo atribuyen a la influencia que tienen los álcalis en la estructura electrónica del CO coadsorbido. Se ha demostrado que la mayoría de estos efectos se deben a la interacción directa del CO y el álcali previamente adsorbido⁶⁹. Dichos cationes también intervienen en la distribución de productos para la reducción de CO_2 ⁷⁰.

De acuerdo a lo anterior, sería conveniente investigar la influencia del medio electrolítico en la fabricación de sustratos de Cu, y a su vez, el desempeño de estos electrodos en las etapas iniciales de la reducción de CO_2 . La intención es producir superficies de cobre con sitios activos para la adsorción de CO.

HIPÓTESIS

Las propiedades electrocatalíticas del sustrato producido en la electroreducción de Cu sobre carbón vítreo en diferentes medios electrolíticos alcalinos, “*guardan memoria*” del sistema de donde provienen. De tal manera que el método de preparación permitirá obtener superficies electrocatalíticas con propiedades específicas para la adsorción de las especies reactivas en la reducción de CO₂ en medio acuoso básico.

OBJETIVO

Producir superficies de cobre generadas potencioestáticamente a partir de diferentes medios electrolíticos, y estudiar el proceso de adsorción de las especies reactivas del CO₂ en medio acuoso alcalino sobre dichas superficies. Para lo cual, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Efectuar la reducción de Cu sobre carbón vítreo a partir de un medio electrolítico amoniacal y tres diferentes electrolitos soporte:

- b) NaNO₃
- c) NaCl
- d) NaNO₃ + NaCl

2. Determinar los mecanismos de electrocristalización de Cu sobre los sustratos mencionados.

3. Estudiar la adsorción de las especies reactivas en la reducción de CO₂ en medio acuoso básico sobre los sustratos de Cu.

Para cumplir los objetivos, se propone efectuar las indagaciones a través de métodos voltamperométricos y de transitorios potencioestáticos de corriente, con control de temperatura. Así como determinaciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial impuesto, en el intervalo de sobrepotencial en donde la corriente faradéica es todavía muy pequeña, por lo que todos los cambios podrían relacionarse únicamente a las propiedades adsorptivas de la superficie. Así mismo se realizarán estudios de microscopia electrónica de barrido.

2.

**Influencia del anión del electrolito
soporte presente en el mecanismo de
electrocristalización de cobre**

2. Influencia del anión del electrolito soporte presente en el mecanismo de electrocristalización de cobre

Esta primera parte de la investigación está enfocada a la producción de superficies de cobre generadas a partir de diferentes medios electrolíticos básicos. Se intentará probar que los electrolitos soporte en medio alcalino utilizados para la preparación de las superficies catalíticas de cobre, proporcionan superficies con diferentes características topológicas, y con propiedades adsorptivas particulares, que son fundamentales para su utilización como catalizador.

El uso de electrodepositos en la preparación de nuevos materiales, con características específicas, requiere una profunda comprensión de las diferentes fases del proceso de electrodeposito. La cinética de nucleación y el crecimiento de los primeros núcleos metálicos del sustrato inicial, son los pasos críticos que determinan las propiedades fisicoquímicas de los materiales electrodepositados⁷¹ y son, por lo tanto, los puntos cruciales para entender y controlar los depósitos. La caracterización electroquímica del proceso de nucleación se desarrolla, por lo general, tomando información de los transitorios de corriente donde se han impuesto pulsos (de potencial) en la interfase sustrato/electrolito⁷².

Barrera y colaboradores^{73,74} realizaron estudios con cobalto donde se determinó la influencia que tienen las reacciones simultáneas, tales como el desprendimiento de hidrógeno y las reacciones catalíticas sobre el depósito recién formado, en el proceso de electrocristalización. Particularmente las reacciones catalíticas de aniones presentes en la solución con el depósito recién formado, modifican las condiciones del depósito y las características de éste. El electrodeposito de cobalto en medio nitratos, produce una superficie metálica negra⁷⁴, más dispersa y menos suave que la de cobalto blanco. Este último es formado en solución libre de nitratos. El estudio del proceso de electrocristalización revela que el nitrato tiene una interacción electroquímica y/o química con el cobalto metálico recién formado. Dicha interacción produce una superficie más dispersa y rugosa. El mecanismo de depósito de Co blanco ocurre a través de una nucleación 3D múltiple, limitada por la incorporación de adátomos de cobalto en los centros de crecimiento; mientras que, en el cobalto negro se observa simultáneamente la formación de núcleos 3D y el crecimiento,

limitado por la transferencia de masa de la reacción, y la reducción de nitratos en el medio, sobre las superficies de estos núcleos. También se observa que los iones nitrato en solución pueden bloquear los sitios de reducción de cobalto.

Particularmente, la presencia de cloruros en la formación de electrocatalizadores de cobre, así como, en la electrorreducción de CO_2 , ha mostrado una profunda influencia en las propiedades estructurales y electroquímicas de los electrodos. Por otra parte, los nitratos modifican el tamaño de grano en el electrodeposición de cobre. De esta manera, el medio usado para realizar los experimentos generalmente utiliza al HCO_3^- como electrolito, que junto con el CO_2 , forma una solución amortiguadora de pH alcalino. Habiendo preparado un depósito de cobre en medio alcalino y en presencia de cloruros y/o nitratos, es de esperarse que el desempeño de estas superficies electródicas esté listo para el medio de reacción en que será utilizada

El medio amoniacal ayuda a estudiar el proceso de depósito de cobre sobre carbón vítreo por pasos, dado que se estabiliza el estado de oxidación de Cu(I). Pero también habilita crear una superficie en una ambientación alcalina, lo que ayudará a demostrar que las propiedades electrocatalíticas del sustrato producido en la electrorreducción de Cu sobre carbón vítreo en diferentes medios electrolíticos, “*guardan memoria*” del sistema de donde provienen.

Las constantes de estabilidad los complejos de cobre con amoníaco⁷⁵, permiten que éste sea usado como agente complejante y determina la esfera de coordinación de las especies de Cu soluble en el sistema electrolítico. De acuerdo a Nila y González^{76,77}, la forma química predominante del ligante involucrado en el proceso de reducción, influye en el tipo de nucleación. En soluciones de cloruro de amonio a pH alcalino se sabe, a través de un estudio de especiación, que el amonio se encuentra en forma de NH_3 para conformar las especies: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ para Cu(II), y de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ para Cu(I)⁷⁶, figura 2.1. De esta manera, se plantea que el pH conveniente para realizar la electrocristalización debe ser mayor de 7. Los estudios de Nila y González^{76, 78} presentan que el pH en donde se observan más nítidamente los picos redox y la zona de electrocristalización de cobre en soluciones de cloruro de amonio es a 10.55. Con el fin de controlar el estado superficial del cobre metálico, se considerarán la presencia de cloruros y nitratos en las soluciones amoniacales.

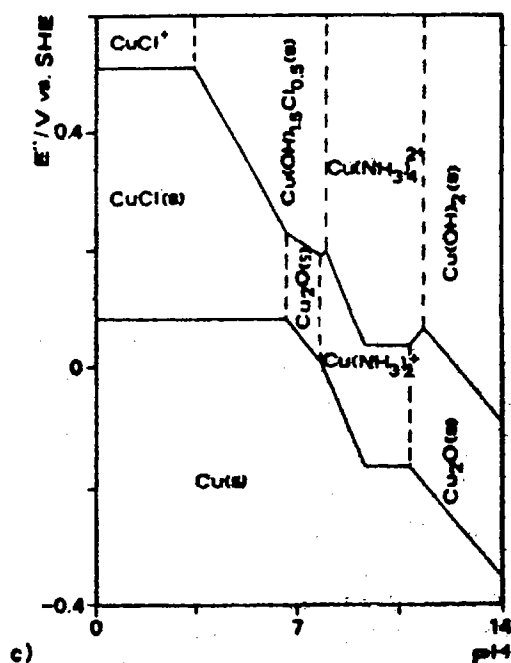


Figura 2.1 Diagramas tipo Pourbaix, el potencial como función del pH, para el sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)/Cl⁻/NH₃ calculado para [Cu(II)] = [Cu(I)] = 0.04M y con condiciones amortiguadoras de pNH₃' = 0 y pCl⁻ = 0 (1M NH₄Cl). Temperatura 25°C. (Nila C. and González I. *J. Electroanal. Chem.* **401**, 171-182 (1996).)

Detalles experimentales

Los estudios electroquímicos se hicieron en una celda típica de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó el Hg/HgO/(1M)KOH, recomendado especialmente para medios alcalinos. El electrodo utilizado tiene un potencial experimental de 0.2125 V vs. NHE. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito, y como electrodo de trabajo un electrodo plano circular de carbón vítreo con un área de 0.16 cm². La superficie expuesta se pulió a espejo con polvo de alúmina de 5mm y se limpió en un baño de ultrasonido con agua pura por 10 min.

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

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

El pH fue de 10.5, regulando con NaOH ó HNO₃ en el caso de los nitratos, ó HCl en el de los cloruros. Todas las soluciones se prepararon a partir de reactivos grado analítico usando agua ultrapura Millipore-Q (sistema Millipore-Q).

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

2.1 Estudio Voltamperométrico

Descripción general

A continuación se presenta una descripción general de los resultados obtenidos a partir de las voltamperometrías cíclicas realizadas a los tres sistemas investigados para la reducción de cobre sobre carbón vítreo a pH 10.5 (20 mV/s), con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH₃, y: (a) 1M NaCl; (b) 1M NaNO₃, 1M NaCl; (c) 1M NaNO₃.

La voltamperometría se realizó a velocidades de barrido de 5, 20 y 100 mV/s, para los tres sistemas anteriormente mencionados. En la mayoría de los casos, se seleccionó la información obtenida a 20 mV/s. Todos los experimentos se hicieron con un purgado inicial de oxígeno mediante una corriente de N₂ y se mantuvo el burbujeo durante todo el experimento.

En la Figura 2.2. se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. De manera general, se observan en la zona de reducción de los tres medios, dos procesos catódicos importantes, denotados por las letras **Ic** y **IIc**. El primer proceso (**Ic**), es el que corresponde a la reducción del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ hacia $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. De forma cualitativa, se puede observar que los tres sistemas tienen un comportamiento muy similar, aunque para los experimentos donde se tiene medio simple de nitratos (fig 2.2. c.), el pico de reducción catódica (**Ic**) se encuentra a potenciales un poco menos negativos. También se nota, para los sistemas que contienen nitratos (fig 2.2.b, c), un pequeño aumento en la magnitud de la corriente en comparación con el sistema que sólo contiene cloruros (Figura 2.2.a).

El segundo proceso de reducción, II_c , corresponde a la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(0)$. Este voltamperograma muestra la forma característica del fenómeno de nucleación, es decir, una gran separación entre el pico de reducción II_c y el pico de oxidación correspondiente II_a , y sobrecruces en las ramas catódicas debido a la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento. Se puede ver un pico de reducción muy bien definido en los sistemas en donde hay presencia de cloruros (cloruros y cloruros con nitratos; figura 2.2. a, b). Sin embargo, en el experimento con medio de nitratos (fig 2.2.c), no se observa dicho pico sino que, al variar el potencial a valores más negativos, la corriente sigue creciendo.

El comportamiento voltamperométrico como el observado en la figura 2.2.c para el medio con nitratos, se puede relacionar con un aporte adicional de especies electroactivas en el proceso de reducción. Este comportamiento está típicamente asociado con las reacciones catalíticas. En el caso de la reducción de Co, se ha observado una reacción química secundaria con los nitratos⁷⁴, de la misma manera que podría estar ocurriendo en la reducción de cobre.

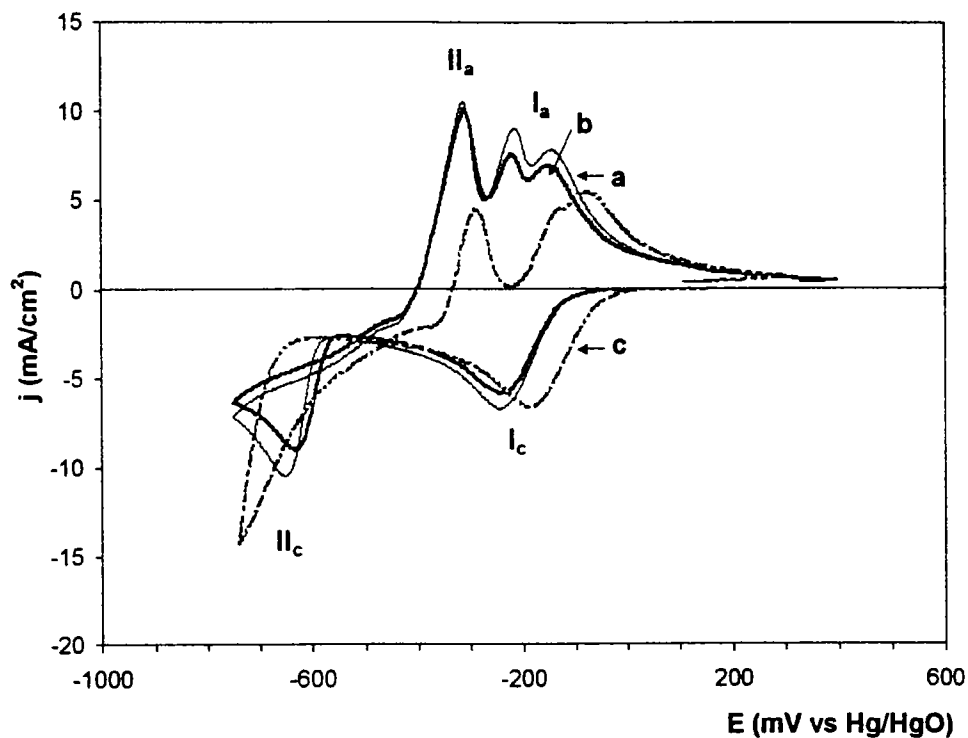


Figura 2.2 Voltamperogramas Cíclicos típicos obtenidos sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5 (20 mV/s), con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , y: (a) 1M NaCl; (b) 1M NaNO_3 , 1M NaCl; . (c) 1M NaNO_3

En la región de la corriente anódica que se muestra en la Figura 2.2. se observan diferentes procesos de oxidación en donde se puede ver una gran complejidad: producción de hidróxidos, óxidos, y/o cloruros que pueden estar adsorbidos o en forma de especies solubles. Estos procesos anódicos, picos **Ia** y **IIa** en la Figura 2.2., pueden estar relacionados con los sistemas de reducción **Ic** y **IIc**.

Debido a que se observa que la reducción de cobre en medio amoniacal es un proceso complejo, se decidió separar el estudio en dos partes principales: la correspondiente al primer proceso catódico **Ic** y al primer proceso anódico **Ia**; la correspondiente al segundo proceso catódico **IIc** y al proceso de oxidación **IIa**.

Si se invierte el barrido de potencial después de haber reducido al Cu(II) y antes de reducir al Cu(I), sólo aparece un pico de oxidación, pico **Ia** (Figura 2.3). Se observa que éste parece ser de un sistema reversible. Con el fin de comprobarlo, y de ver si se encuentra bajo control difusional se efectúan las siguientes investigaciones.

2.1.1 Estudio voltamperométrico del sistema Cu(II) a Cu(I): proceso **Ia** y **Ic**.

En la figura 2.3. se muestran las voltamperometrias cíclicas típicas para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ hacia $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ en los tres medios investigados. Se puede observar que los tres sistemas tienen un comportamiento muy similar, aunque para los experimentos donde se tiene medio de nitratos (fig 2.3.b, c), la señal voltamperométrica se encuentra a potenciales un poco menos negativos, además de que las corrientes de pico son un poco más grande que la apreciada para el sistema simple de cloruros. Esta variación puede deberse a:

1. Caída óhmica.
2. Reacción química posterior o acoplada.
3. Cambios en la rapidez de transferencia de carga asociados con la modificación de la interfase del electrodo de carbón vítreo (VCE)/electrolito

En función de entender el mecanismo que produce esta variación, se realizó un estudio clásico para determinar las características de las reacciones de óxido-reducción de Cu(II) a Cu(I).

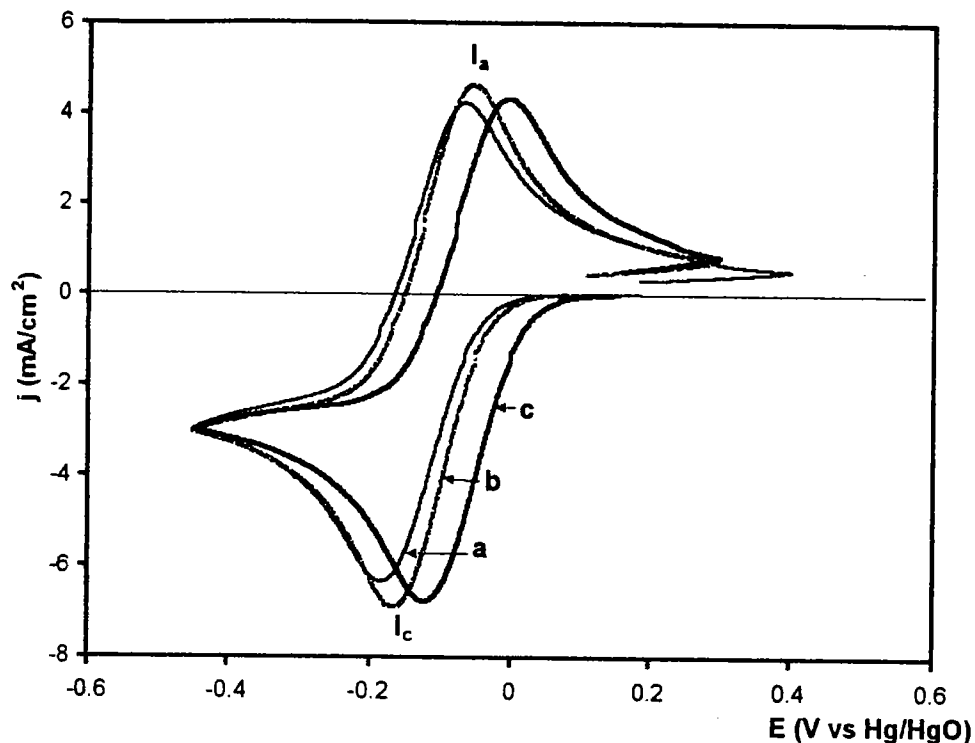


Figura 2.3 Voltamperogramas Cíclicos típicos obtenidos sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5 (20 mV/s), con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , y: (a) 1M NaCl; (b) 1M NaNO_3 , 1M NaCl; . (c) 1M NaNO_3

Estudio del proceso difusional

La determinación de coeficientes de difusión se llevó a cabo mediante dos técnicas electroquímicas: voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido y, curvas corriente-tiempo con electrodo de disco rotatorio (RDE).

A partir de los datos generados de las voltamperometrías cíclicas realizadas a diferentes velocidades de barrido se trazan las líneas de i_{pc} vs $v^{1/2}$, encontrándose una alta correlación lineal para todos los sistemas. Se observa que la ordenada al origen es muy cercana a cero en todos los casos (tabla 2.1), indicando que los sistemas estudiados están controlados por difusión. La pendiente también es igual, por lo que se puede afirmar que la especie que se difunde es la misma para todos los sistemas. A partir de la ecuación de Randles-Sevcik:

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

donde i_p está dada en A/cm^2 , y C en mol/cm^3 , el coeficiente de difusión encontrado es $9.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

En el estudio con un disco rotatorio para analizar el proceso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, se fijó un potencial constante de -0.4 V vs Hg/HgO por 10 s, y luego se invirtió el potencial a 0.6 V por 10 s. Este programa de potencial se aplicó a diferentes velocidades de rotación (ω) de electrodo para los tres diferentes electrolitos. Se midió la densidad de corriente de reducción (j) a los 10 s. Se trazaron las curvas de j_L vs. $\omega^{1/2}$, en donde j_L es la densidad de corriente límite, para los tres diferentes electrolitos. La corriente de reducción varía linealmente con $\omega^{1/2}$, en un típico control difusional de la corriente. Se obtuvo el coeficiente de difusión (tabla 2.1), a partir de la ecuación de Levich:

$$i_L = 0.62 n F A D^{3/2} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0$$

donde $F = 96487$ C/mol; $n = 1$; $C = 5 \times 10^{-5}$ mol/cm³; $\nu = 0.01$ (viscosidad cinemática); Área geométrica = 0.16 cm²

Tabla 2.1 Coeficientes de difusión (D), obtenidos para los diferentes medios electrolíticos estudiados, mediante dos técnicas electroquímicas: voltamperometría (V) a diferentes velocidades de barrido (lineal i_p vs $\nu^{1/2}$), correspondiente a la reducción de Cu(II) a Cu(I); y con electrodo de disco rotatorio (RDE), a potencial fijo de -0.4 V vs Hg/HgO, para la misma reducción (lineal j_L vs $\omega^{1/2}$).

Sistema 5×10^{-2} M de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 con:	VC Randles-Sevcik Lineal i_p vs $\nu^{1/2}$ $i_p(\text{Acm}^{-2}); \nu(\text{Vcm}^{-1})$	VC $D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ $\times 10^6$	RDE Levich Lineal j_L vs $\omega^{1/2}$ $j_L(\text{Acm}^{-2}); \omega(\text{s}^{-1})$	RDE $D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ $\times 10^6$
a) 1M de NaCl;	$i_p = 7.3 \times 10^{-3} \nu^{1/2} - 6 \times 10^{-5}$	9.8	$j_L = 3.9 \times 10^{-4} \omega^{1/2} - 2 \times 10^{-4}$	7.2
b) 1M NaNO_3 y 1M de NaCl;	$i_p = 7.8 \times 10^{-3} \nu^{1/2} - 1 \times 10^{-5}$	9.8	$j_L = 4.6 \times 10^{-4} \omega^{1/2} - 0.4 \times 10^{-4}$	9.4
c) 1M de NaNO_3 .	$i_p = 7.2 \times 10^{-3} \nu^{1/2} - 5 \times 10^{-5}$	9.8	$j_L = 4.9 \times 10^{-4} \omega^{1/2} - 2 \times 10^{-4}$	10.3

Se observa de la tabla 2.1, que los coeficientes de difusión son muy similares y coinciden con los reportados⁷⁹. Sin embargo, se encuentra que para la determinación a partir de las voltamperometrías, los valores son idénticos, a pesar de que en las curvas se notan algunas

diferencias en tanto al potencial y la corriente de pico (fig 2.3), y en particular para los nitratos (fig 2.3.c). En cambio, en el experimento de RDE, si se pueden observar valores diferentes para los tres sistemas. Muy probablemente, el área activa de los electrodos sea responsable de dicho efecto.

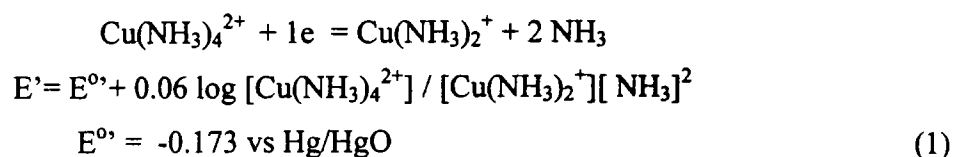
El área activa es el resultado de diferentes efectos superficiales, pero principalmente de procesos adsorptivos. En el experimento a diferentes velocidades de barrido de potencial, se pueden ir variando los procesos de adsorción, y dado que los aniones se adsorben de manera diferente, dichos efectos son compensados. En cambio en el RDE, se hace más evidente la parte capacitiva de la corriente porque, aunque la capa de difusión disminuye y se aumenta de esta manera la corriente faradéica, ésta última es igual para todos los sistemas. La variación observada en la corriente no depende de la viscosidad cinemática (ν) porque la fuerza iónica es prácticamente la misma en todos los sistemas. Así pues, dicha variación sólo podría ser atribuida al área activa, y por lo tanto, a los procesos de adsorción relacionados para cada sistema electrolítico.

Potencial de media onda

Otro de los estudios realizados en función de entender las diferencias en los tres sistemas electrolíticos para la reducción de Cu(II) a Cu(I), es la determinación del potencial de media onda ($E_{1/2}$). Éste se calculó a partir de:

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

donde el potencial de pico catódico (E_{pc}) y el potencial de pico anódico (E_{pa}) son los mostrados en la Figura 2.3 como I_c y I_a respectivamente. Se observa que los valores de $E_{1/2}$ son prácticamente constantes con la velocidad de barrido de potencial, para todos los sistemas, a largo del intervalo experimental (figura 2.4), en donde se advierte que todos los sistemas tienen un comportamiento lineal de pendiente 0. Lo anterior indica que el proceso redox no se modifica con la velocidad de barrido. El potencial termodinámico (E°) calculado para este sistema, de acuerdo a la ecuación (1), es de -0.173 V vs Hg/HgO.



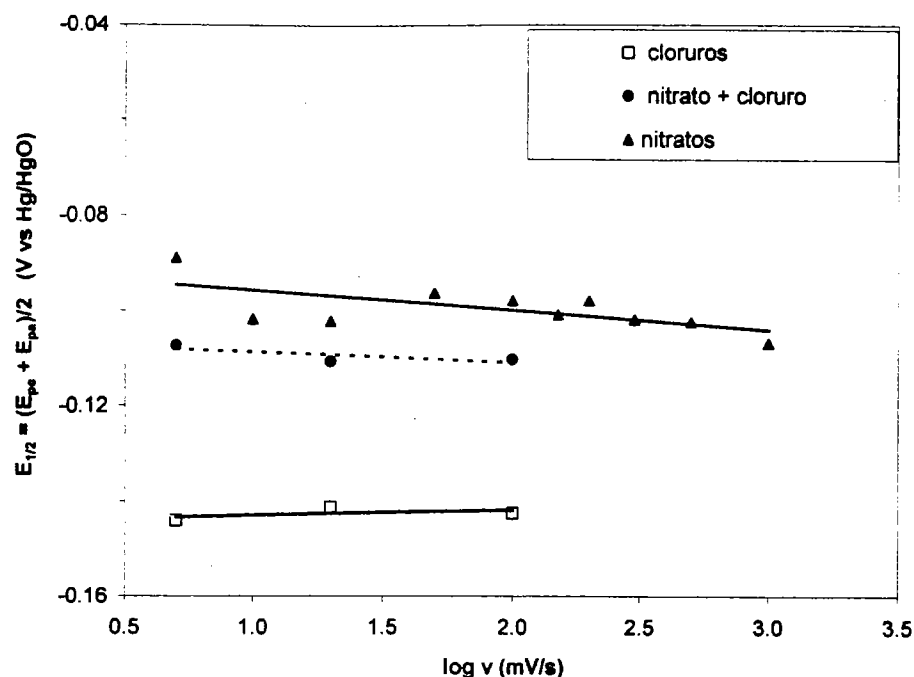


Figura 2.4. Gráfico que describe la relación entre el potencial de media onda $E_{1/2}$ y el log de la velocidad de barrido (v en mV/s) en experimentos de voltamperometría para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ obtenidos sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5, con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , y: (\square) 1M NaCl; (\bullet) 1M NaNO_3 , 1M NaCl; y (\blacktriangle) 1M NaNO_3

Tabla 2.2. Potenciales de media onda ($E_{1/2}$) determinados a partir de los potenciales de pico de la figura 2.3. También se presenta el $E_{1/2}$ y su diferencia con respecto al potencial termodinámico (E^0) calculado a partir de la ecuación (1).

Sistema	$E_{1/2}$ V vs Hg/HgO.	$E^0 - E_{1/2}$
a) 1M de NaCl;	-0.143	0.030
b) 1M NaNO_3 y 1M de NaCl;	-0.115	0.058
c) 1M de NaNO_3 .	-0.100	0.073

El potencial de la ecuación (1) propuesta para esta reducción, se calculó a partir de los valores reportados para E^0 ^{78,80,81}, y también se consideraron las condiciones experimentales de la solución. El potencial experimental de media onda resultante para el caso de la Tabla 2.2.a), que corresponde al sistema que contiene sólo cloruros, es muy similar al potencial de equilibrio termodinámico asociado con el paso de Cu(II) a Cu(I) para la ecuación (1)

propuesta. Lo anterior indica que, en estas condiciones experimentales, la esfera de coordinación de Cu(II) y Cu(I) no cambia, es más, este valor aparece como el de los complejos de amoníaco descritos en la ecuación (1). En un estudio de especiación química se ha demostrado que en presencia de 1M de cloruros, los complejos de cobre con amoníaco no sufren modificaciones en su esfera de coordinación a pHs básicos, de tal manera que previenen la formación de clorocomplejos⁷⁶.

El sistema que contiene cloruros y nitratos tiene un potencial de media onda intermedio al que tienen los sistemas simples. El sistema más alejado del potencial de media onda termodinámico es el del medio de nitratos (Tabla 2.2.c). En este sistema ya se había observado un desplazamiento del potencial de pico catódico hacia potenciales menos negativos en relación con los otros dos sistemas (Figura 2.3.c). Una de las posibilidades que surgen como responsables para causar este efecto es la caída óhmica. Sin embargo, por la forma en que se calcula el potencial de media onda (como una semisuma de potenciales de pico), dicho efecto se anula. De esta manera, la variación en el potencial de media onda para el sistema con nitrato, y el de nitrato con cloruro, puede deberse a que:

- existe una relación de especies químicas diferentes en el término difusional
- se manifiesta un efecto energético en el potencial.

Dicho efecto energético, que alteraría el potencial de pico catódico en presencia de nitratos, puede ser debido a cambios en la rapidez de transferencia de carga asociados con la modificación de la interfase del electrodo de carbón vítreo (VCE)/electrolito. Para demostrar lo anterior, se realizaron experimentos observando la dependencia con la velocidad de barrido de potencial, a tres velocidades de barrido de potencial: 5, 20 y 100 mV/s, aunque en el caso de los nitratos se empleó un espectro más amplio que fue de 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 500 y 1000mV/s. Los resultados se muestran en la figura 2.4 y 2.5.

E_{pc} en función de la velocidad de barrido de potencial

La figura 2.5 muestra los resultados para el pico de reducción (I_c de la figura 2.3), en los tres sistemas de estudio a diferentes velocidades de barrido. Se observa que en todos los casos se tiene una relación en donde el potencial de pico de reducción disminuye conforme aumenta la velocidad de barrido. Dado que el potencial de media onda demuestra que el

proceso redox es el mismo, dicho decaimiento en el potencial de reducción con respecto al aumento de la velocidad de reacción se atribuye a la presencia de caída óhmica.

Se tiene también, que los potenciales de pico catódico del sistema con nitratos son menos negativos que el de nitratos con cloruros, y estos a su vez son menos negativos para el sistema que sólo contenía cloruros. Este comportamiento se podría explicar por la modificación superficial del electrodo a través de una adsorción competitiva entre cloruros y nitratos, cuando ambos existen en el experimento. Como ya se dijo antes, los sistemas que contienen cloruros presentan un potencial de media onda muy parecido al potencial termodinámico, de tal manera que puede decirse que en estos sistemas lo que ocurre es lo que se propone para la ecuación (1), no hay reacciones químicas acopladas, pero están sufriendo caída óhmica. Para el sistema que contiene sólo nitratos, la pendiente de decaimiento es más pronunciada, así que no se pueden descartar las reacciones químicas acopladas, pero se sugiere que más bien este comportamiento sea debido a una débil adsorción de las especies electroactivas.

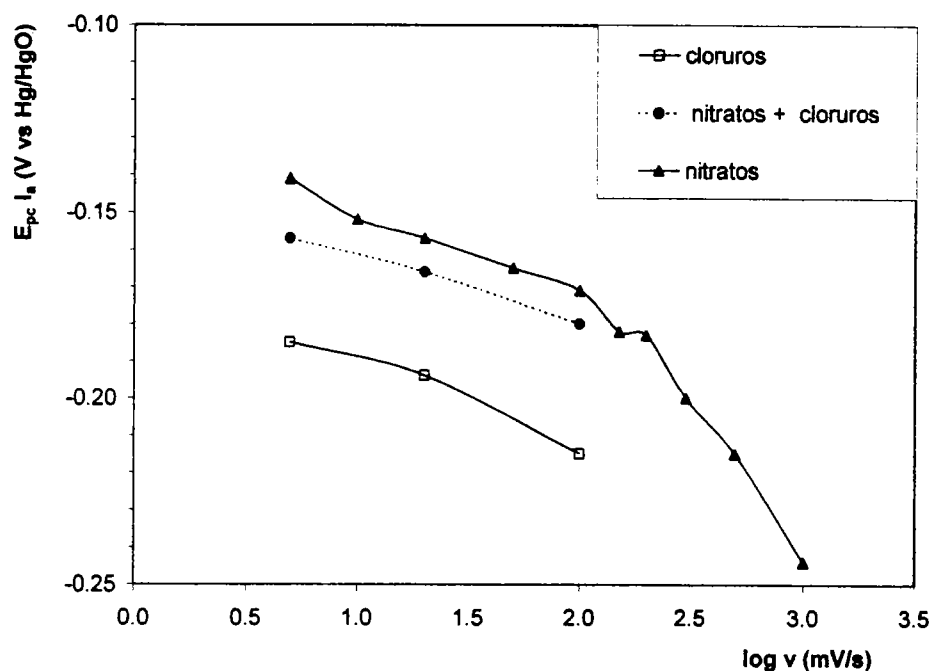


Figura 2.5. Gráfico que describe la relación entre el potencial de pico de reducción (I_c de la figura 2.3) y el log de la velocidad de barrido en experimentos de voltamperometría para la reducción de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ a $Cu(NH_3)_2^+$ obtenidos sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5, con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} M$ de $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $1 M NH_3$, y: (\square) $1 M NaCl$; (\bullet) $1 M NaNO_3$, $1 M NaCl$; (\blacktriangle) $1 M NaNO_3$

Relación de la corriente en función de la velocidad de barrido.

Cuando las especies electroactivas están débilmente adsorbidas, la respuesta voltamperométrica no es muy diferente del caso en el que no hay adsorción. La energía libre de adsorción es baja, de tal manera que la diferencia de potencial para la reducción de las especies en solución y las especies adsorbidas es tan pequeña que no se puede discriminar la respuesta. Sin embargo, la magnitud de dicha respuesta sí refleja la existencia de adsorción. En un sistema donde existe adsorción débil se podría observar un voltamperograma cíclico cuyos picos de corriente serían más agudos y de mayor magnitud que en el sistema libre de adsorción, así como, una diferencia de potenciales de pico menor a la esperada para el sistema reversible⁸². Si se tomara al sistema en medio de cloruros como el predicho termodinámicamente, se puede notar este efecto cualitativo en la forma del voltamperograma (figura 2.3), donde los sistemas que contienen nitrato se presentan a potenciales un poco menos negativos y con una magnitud de la señal de pico un poco mayor. Es posible diferenciar esta respuesta de aquélla que tiene que ver con una reacción de transferencia de carga multielectrónica, a través del estudio de la dependencia de la corriente con la velocidad de barrido, por ejemplo.

El siguiente paso para resolver el problema del efecto observado en presencia de nitratos, es la representación gráfica de la función voltamperométrica (Ψ_p) contra la velocidad de barrido (fig 2.6.). La función voltamperométrica Ψ_p está descrita por la siguiente ecuación:

$$\Psi_p = \frac{i_p}{nFA D^{1/2} C^0 (nFv/RT)^{1/2}}$$

Donde i_p es la corriente pico en Amperes, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, A es el área activa del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C^0 (mol cm^{-3}) es la concentración, v es la velocidad de barrido, R es la constante de los gases y T la temperatura. A partir de esta función se puede identificar el mecanismo por el cual procede la reacción electroquímica. Es importante hacer notar que, si se tiene el coeficiente de difusión y se toma la reacción con una transferencia monoeléctrica, es decir de Cu(II) a Cu(I) , la función

voltamperométrica varía únicamente en función de la velocidad de barrido. A $i_p v^{-1/2}$ se le conoce también como función corriente.

La figura 2.6 muestra la función voltamperométrica (corriente de pico catódica para el proceso Ic de la figura 2.3) en relación con la velocidad de barrido. Para el cálculo de esta función se utilizaron los siguientes valores: C (5×10^{-5} mol cm^{-3}), D (9.8×10^{-6} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), A (0.16 cm^2), T (293 K). En esta figura se observa que conforme aumenta la velocidad de barrido, la función voltamperométrica disminuye, además, en todos los casos, el valor de la función voltamperométrica es mayor al correspondiente a una reacción monoelectrónica reversible sin complicaciones cinéticas (0.44). Este comportamiento se interpreta como un proceso de adsorción débil de los productos resultantes de la reacción electroquímica, o bien, la presencia de reacciones químicas acopladas posteriores.

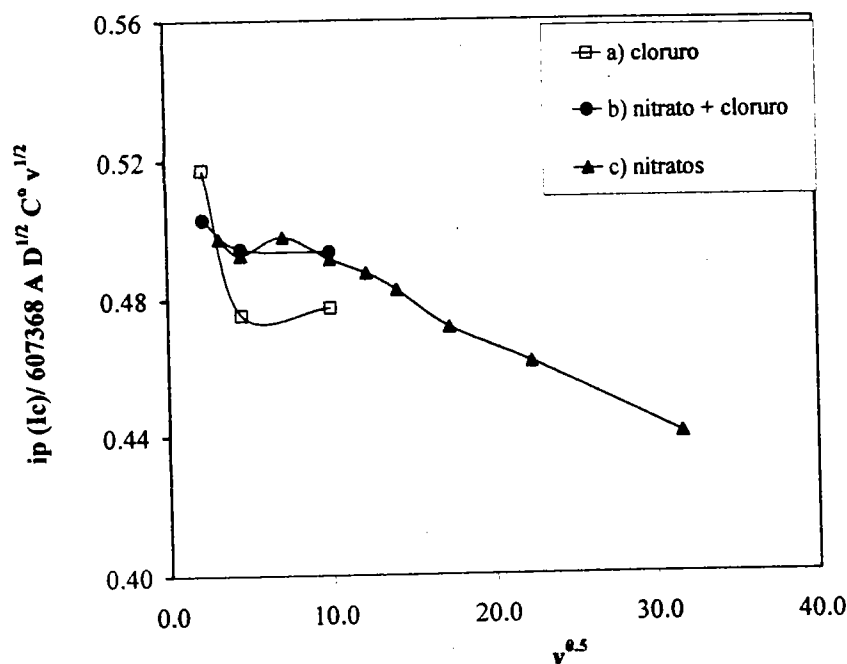
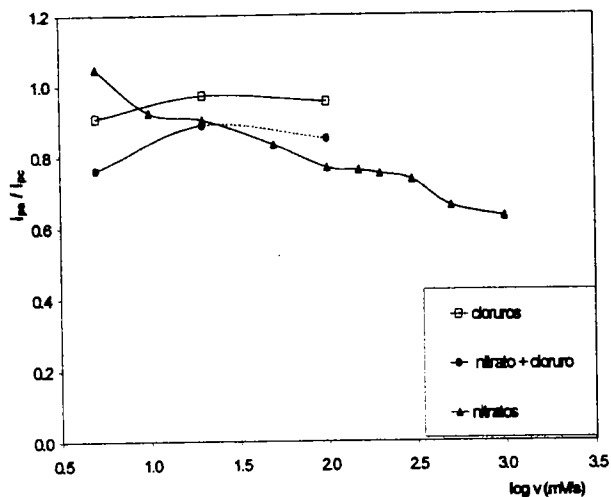


Figura 2.6. Relación de la función voltamperométrica (corriente de pico catódica Ic) con la la velocidad de barrido para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ obtenidos sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5, con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1 M NH_3 , y: (a) 1 M NaCl ; (b) 1 M NaNO_3 , 1 M NaCl ; (c) 1 M NaNO_3

Por otro lado, la figura 2.7.A, donde se tiene la relación de corriente anódica y catódica en función del aumento de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, se puede notar también una disminución de la relación, lo que indica una adsorción débil, pero ahora de los

reactivos⁸³. El hecho de que la relación I_{pa}/I_{pc} disminuye conforme la velocidad aumenta (figura 2.7.B), descarta la posibilidad de que ocurra una reacción química acoplada posterior.

De esta manera, se llega a la conclusión de que el proceso que se está observando en presencia de nitratos, es una adsorción débil, donde puede estar sucediendo adsorción de la especie electroactiva en términos de los reactivos y de los productos.



A

B

Figura 2.7. Gráfico de la relación de corriente anódica y catódica, para el sistema $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, con la velocidad de barrido. Los experimentos fueron efectuados sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5, con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , y: (□) 1M NaCl ; (●) 1M NaNO_3 , 1M NaCl ; (▲) 1M NaNO_3

Eficiencia de la reducción de Cu(II) a Cu(I).

Las cargas resultantes de los procesos catódicos y anódicos (Q_c y Q_a respectivamente), pueden ser obtenidas al integrar las ramas catódicas y anódicas de las curvas $I-E_{-\lambda}$, donde $E_{-\lambda}$ corresponde al potencial de inversión del experimento de voltamperometría. El potencial de inversión escogido es aquél en el cual todavía se aprecian voltamperogramas para un sistema reversible, es decir, antes de que empiece el segundo proceso estudiado que corresponde a $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$. La figura 2.8 muestra la gráfica de la relación Q_a/Q_c como una función de $E_{-\lambda}$ para la reducción de cobre a partir de las diferentes soluciones consideradas. Debido a que en

este paso se tienen especies solubles, se debe hacer un análisis de las diferentes maneras de evaluar la carga anódica y la carga catódica, de tal manera que correspondan con el proceso real.

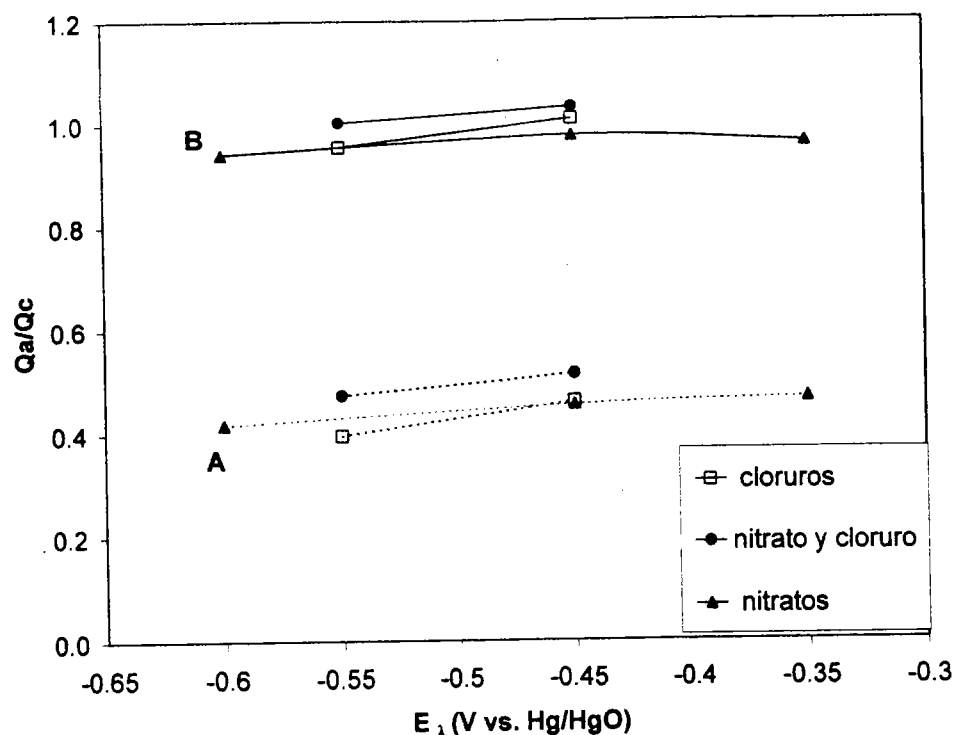


Figura 2.8. Relación entre la carga asociada con las ramas anódicas (Q_a) y catódicas (Q_c) para voltamperometrías cíclicas del sistema $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (calculadas para el método A y el método B) y el potencial de inversión E_λ , para el electrodo de carbón vítreo a pH 10.5, con soluciones que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , y: (□) 1M NaCl; (●) 1M NaNO_3 , 1M NaCl; (▲) 1M NaNO_3 . Se presenta el resultado del método de cálculo A y el del cálculo B.

Tradicionalmente, la manera de calcular la carga catódica procede a través de hacer la integración de la corriente de toda la zona de corriente negativa o catódica que estaría representando la reacción de reducción. A esta forma se le denotará método de cálculo A. En la figura 2.9 se muestra esta zona como Q_c , y la zona considerada para la carga de la reacción de oxidación se denota como Q_a . Al hacer la relación Q_a/Q_c , se puede observar de la figura 2.8.A que se encuentran muy bajas recuperaciones de carga. Si ahora se toma de la zona Q_c una subzona que se denotará como Q_c' y otra subzona denotada como Q_{c1} (figura 2.10), y se vuelve a calcular la relación de cargas como (método de cálculo B):

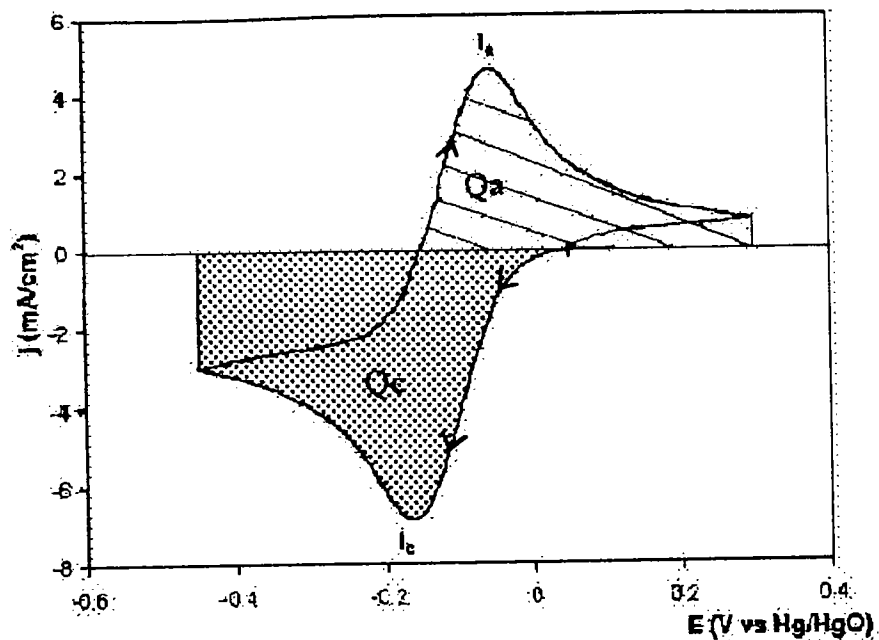


Figura 2.9 Estimación de la carga catódica mediante la integración de la corriente de toda la zona de corriente negativa (zona Q_c , sombreada), y de la carga anódica mediante la integración de la corriente de toda la zona de corriente positiva (zona Q_a).

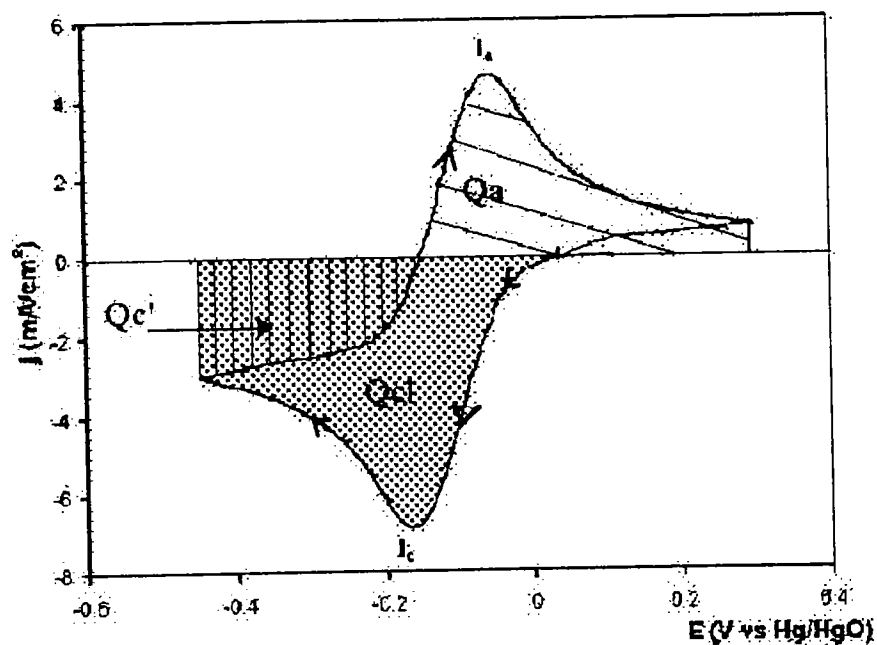


Figura 2.10 Estimación de la carga catódica mediante la integración de la corriente de la zona de corriente negativa (zona Q_{c1} , sombreada), y de la carga anódica mediante la integración de la corriente de la zona de corriente positiva (zona Q_a) y de la zona marcada en líneas ($Q_{c'}$).

$$\frac{Qa(total)}{Qc(total)} = \frac{(Qa + Qc')}{Qc1} \quad (\text{método B})$$

se observa que las relaciones de carga se encuentran alrededor de la unidad, lo que correspondería más al tipo de reacción que se describe. La explicación para esta forma de cálculo sería que, al estar trabajando con sistemas solubles como el $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, se encuentra que cuando se invierte el barrido de potencial en E_λ hacia potenciales menos negativos, y aún cuando todavía se tienen corrientes negativas, la señal registrada corresponde ya a la oxidación de cobre.

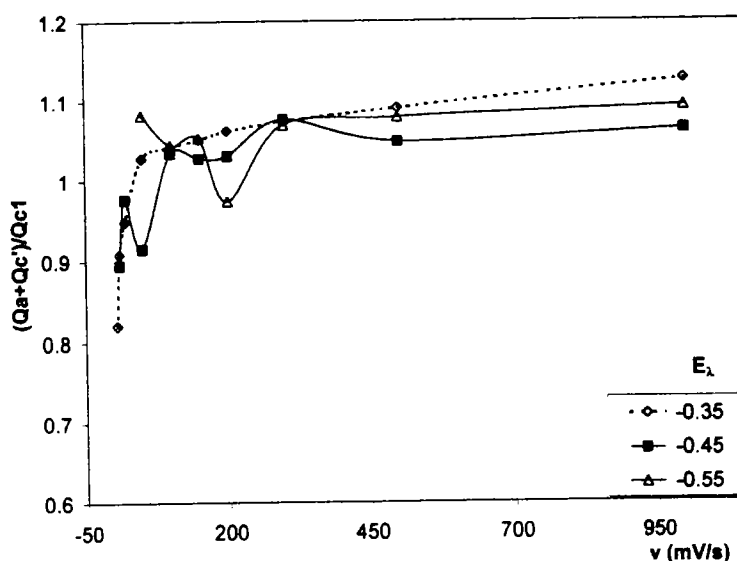


Figura 2.11. Relación entre la carga asociada con las ramas anódicas (Q_a) y catódicas (Q_c) para voltamperometrías cíclicas del sistema $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (calculadas para el método B) y la velocidad de barrido de potencial, para tres potenciales de inversión E_λ , para el electrodo de carbón vítreo a pH 10.5, en medio $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 y 1M NaNO_3 .

En la figura 2.11 se muestran los resultados de recuperación de carga, calculados con el método B, en función de la velocidad de barrido de potencial, para tres potenciales de inversión en medio nitratos. Los E_λ seleccionados proporcionan ventanas de potencial donde se puede observar el proceso reversible del sistema $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$. Se puede ver que la recuperación de carga no disminuye al aumentar la velocidad de barrido, lo que estaría

indicando que aún cuando las especies son solubles, puede estar ocurriendo una ligera adsorción. A velocidades de barrido bajas, las recuperaciones de carga encontradas son menores a la unidad. Esto puede estar ocurriendo porque se produce el producto soluble y se le está dando tiempo para que abandone la zona de reacción. Sin embargo, al aumentar la velocidad de barrido, las recuperaciones de carga son muy cercanas a la unidad dado que no se da tiempo a que estos productos abandonen la interfase. Más aún, se observa de la figura 2.11 que a velocidades de barrido más altas, las recuperaciones son un poco mayor a la unidad, lo que podría estar indicando que hay una ligera adsorción de los productos.

Conclusiones

De acuerdo a la información obtenida en las pruebas de voltamperometría cíclica para el sistema que pasa de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$, el cobre parece tener un comportamiento reversible cuando se invierte el potencial de barrido en el primer pico de reducción.

Experimentalmente se observó en todos los medios que, ni los cloruros ni los nitratos, cambian la esfera de coordinación. El $E_{1/2 \text{ experimental}} \pm 70 \text{ mV}$ del potencial de equilibrio termodinámico para la reacción (1). En los sistemas que contienen nitratos lo que puede estar ocurriendo es una ligera adsorción de las especies electroactivas.

2.1.2 Estudio del proceso de electrocristalización de cobre: proceso IIc

De la Figura 2.2. donde se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, el segundo proceso de reducción, **IIc**, corresponde a la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(0)$. Este voltamperograma muestra la forma característica del fenómeno de nucleación, es decir, una gran separación de picos y sobrecruces en las ramas catódicas debido a la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento. Se puede ver un pico de reducción muy bien definido en los sistemas en donde hay presencia de cloruros (cloruros y cloruros con nitratos, figura 2.2.a, b). Sin embargo, en el experimento con medio de nitratos (fig 2.2.c), no se observa dicho pico sino que, al variar el potencial a valores más negativos, la corriente sigue creciendo.

La oxidación del Cu(0) recién depositado produce por lo menos dos picos de oxidación, como se puede ver de la figura 2.2. Esto se puede explicar de la siguiente manera: la oxidación de Cu(0) en la interfase no está limitada por difusión, de tal forma que aparecen altas concentraciones de Cu(I) durante la oxidación interfacial del Cu(0) y se forman Cu_2O o bien CuCl ⁷⁷.

Con el propósito de dilucidar el proceso de electrocristalización para el cobre en los tres medios estudiados, se presentan varios estudios de Voltamperometría cíclica, RDE y de cronoamperometría.

Influencia del potencial de inversión E_λ

Para poder determinar qué tipo de control cinético se lleva a cabo durante el crecimiento de los núcleos, se efectúa un experimento voltamperométrico usando diferentes potenciales de inversión. La figura 2.12 muestra varios voltamperogramas típicos obtenidos usando diferentes potenciales de inversión catódicos E_λ , para una velocidad de barrido de 20 mV/s.

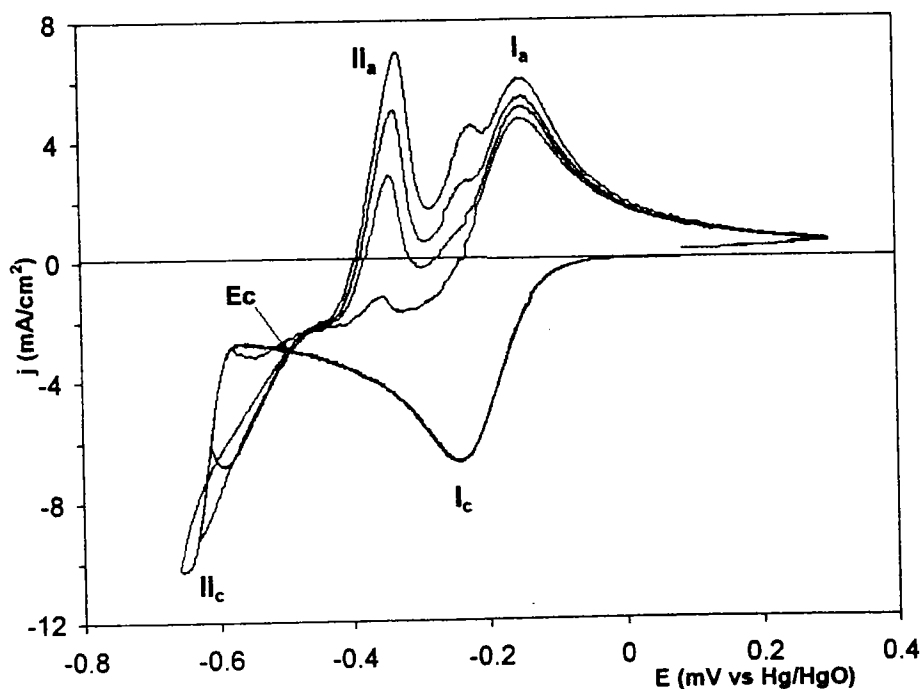


Figura 2.12 Voltamperogramas cíclicos típicos, obtenidos para la reducción de cobre sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5 (20mV/s), con una solución que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , y 1M Cl^- , para varios potenciales de inversión. En el gráfico se muestra los potenciales de cruce (E_c).

El estudio se centra en la región de electrocristalización de cobre, es decir, en la zona de la segunda reducción (pico **IIc** de la figura 2.12). Ésta se lleva a cabo a partir del ión Cu(I) que es reducido sobre carbón vítreo. El sustrato (carbón vítreo), es diferente al del metal correspondiente del ión metálico en solución, Cu(I) , de tal manera que inicialmente no se tiene la interfase metal/ión metálico, y el depósito de los primeros átomos metálicos tiene características particulares. Las voltamperometrías típicas en esta clase de procesos muestran dos cruces, al primero se le conoce como E_c o potencial de cruce. Dicho potencial de cruce se señala en la figura 2.12., y se puede observar que se presenta a una corriente diferente de cero, indicando la presencia de un proceso adsortivo⁸⁴. En este caso, el E_c está asociado al depósito de los primeros átomos de Cu sobre la superficie de carbón vítreo. Para el caso de la figura 2.12 se observa que la corriente en el barrido directo es menor que cuando se invierte el barrido en la región de potencial correspondiente a **IIc**. Esto se debe a que al encontrarse ya algunos núcleos de Cu sobre la superficie de carbón vítreo, la energía necesaria para el posterior depósito de más átomos de Cu durante el barrido inverso, es menor. Se tiene ahora un depósito de ión metálico de la misma naturaleza que la del sustrato ($\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$). El segundo es el sobrecruce característico que se presenta después de haber impuesto potenciales más allá del pico de reducción **IIc** (figura 2.13), potencial de nucleación.

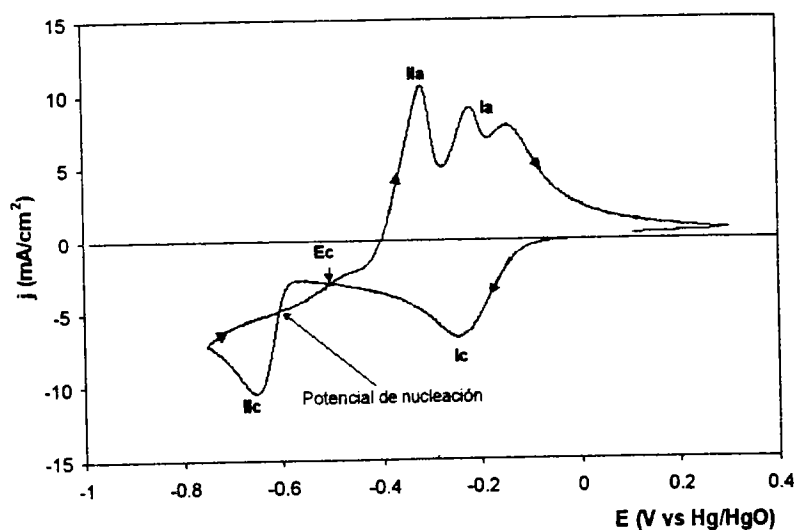


Figura 2.13 Voltamperograma cíclico típico, obtenido para la reducción de cobre sobre electrodo de carbón vítreo a pH 10.5 (20mV/s), con una solución que contenían $5 \times 10^{-2} \text{M}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , 1M NaCl y 1M NaNO_3 . En el gráfico se muestra el potencial de cruce (E_c), y el de nucleación.

En la figura 2.14 se muestra, para la reducción de Cu(I) a Cu(0) en todos los baños, la variación de E_c vs E_λ y su comportamiento con la velocidad de barrido. Se examinan tres velocidades de barrido: 5, 20 y 100 mV/s. De la figura 2.14 se puede observar que a menor velocidad de barrido, el valor del potencial de cruce es menos negativo para todos los sistemas estudiados. Aquí se debe decir que una velocidad de barrido en particular, implica una imposición energética al sistema que posibilita ciertos procesos, de acuerdo a la cinética de los mismos y a la velocidad de la imposición de dicha energía. Estas dos variables deben sincronizarse para poder llegar a la situación que podría definir el estado de equilibrio termodinámico. Esto es, si se imponen sobrepotenciales a baja velocidad, se pueden propiciar eventos controlados por la difusión por ejemplo, ya que se está dando tiempo a que la capa de difusión de las especies electroactivas se haga más grande. Pero por otro lado, si la velocidad de barrido es muy rápida, se podría estar afectando otro proceso, la adsorción por ejemplo, y tampoco se tendría a la transferencia de carga como paso determinante del sistema.

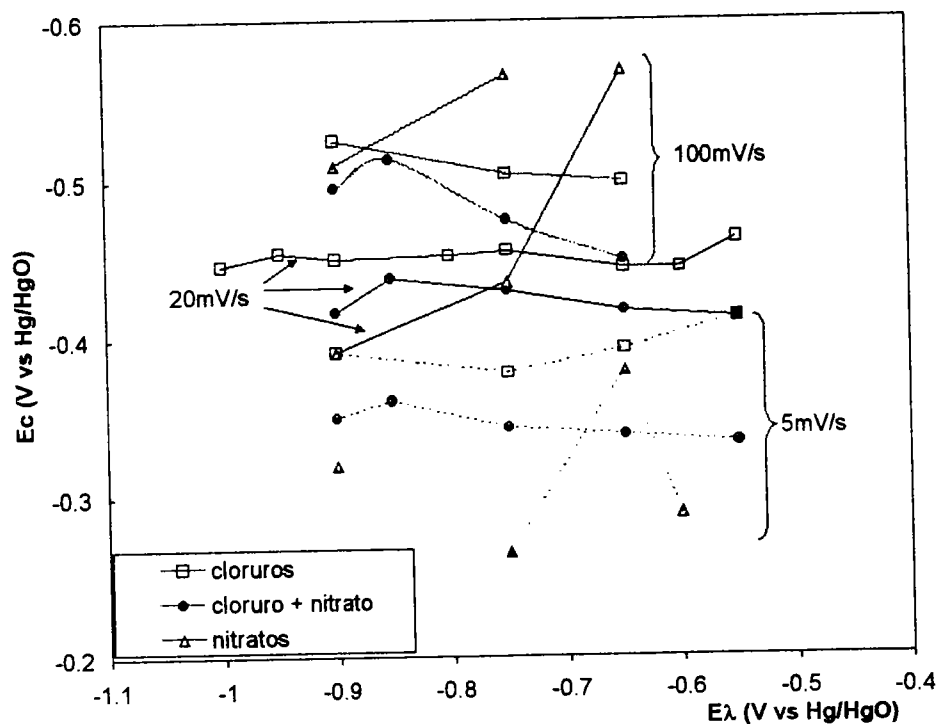
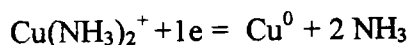


Figura 2.14 Relación entre el potencial de inversión (E_λ) con el potencial de cruce (E_c), para tres velocidades de barrido: 5, 20 y 100 mV/s, para los sistemas que contienen $5 \times 10^{-2} M$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $1 M NH_3$, $pH=10.5$ y: (□) $1 M NaCl$; (•) $1 M NaNO_3$, $1 M NaCl$; (△) $1 M NaNO_3$

De acuerdo a la figura 2.14 se observa, que los sistemas que sólo contienen nitratos siempre tienen una variación importante de E_c con E_λ , lo que indica la presencia de un proceso adicional al termodinámico. Por otro lado, las soluciones que contienen cloruros en los experimentos a 100 mV/s, también muestran variaciones de E_c con E_λ , probablemente por la competencia entre procesos termodinámicos y de adsorción. A 5 y 20 mV/s se observa que los potenciales de cruce son prácticamente independiente del E_λ , lo que podría indicar que el proceso está limitado por la cinética de transferencia de carga. De acuerdo a lo que se discutirá más adelante, el proceso a 20 mV/s es el que se relaciona mejor con el potencial termodinámico, de tal manera, que se concluye que el experimento a 5 mV/s tiene asociado un proceso diferente al termodinámico (difusión).

Este estudio voltamperométrico de potenciales de inversión permite asociar los potenciales de reducción termodinámicos con los experimentales. El potencial termodinámico para este proceso es el descrito en la reacción (2) y tiene un valor de -0.403 mV vs Hg/HgO.



$$E' = E^0 + 0.06 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{NH}_3]^2 = -0.403 \text{ V vs Hg/HgO} \quad (2)$$

La figura 2.15 muestra que para las soluciones que contienen cloruros (figura 2.15 a,b), el potencial de cruce (a $v = 20$ mV/s) se mantiene constante con respecto a E_λ , y tiene un valor de aproximadamente -0.5 V vs Hg/HgO.

De acuerdo con Fletcher⁸⁵, cuando el potencial de cruce se mantiene constante independientemente de la E_λ , se tiene un control por transferencia de carga en el proceso de electrocristalización. Propone además que para este tipo de control, el E_c correspondería al valor de potencial reversible E' del par redox. En un estudio previo en medio de cloruros se mostró que los valores de E_c son muy cercanos al valor termodinámico E' (diferencias máximas de 20 mV) cuando se analiza la reducción de Cu en medio amoniacal a pH ácido^{76,77}. Por otra parte, se han encontrado diferencias del orden de 100 mV cuando el depósito se hace en medio básico⁷⁷. La diferencia con los potenciales experimentales puede deberse al hecho de que en medio básico de pH=10.5 aparecen en la interfase algunos precipitados de hidróxidos y cloruros. Dadas las condiciones se puede decir que existe una correlación aceptable entre E_c y E' y que la reacción (2) describe la formación de Cu(0). Por otro lado, para el sistema que

contiene sólo nitratos, la relación de potencial de cruce y de inversión es muy fluctuante (figura 2.15.c). Aunque en promedio el potencial de cruce se podría establecer como -0.489 V vs Hg/HgO, no es posible asociarlo con el potencial termodinámico, indicando la presencia de otros procesos.

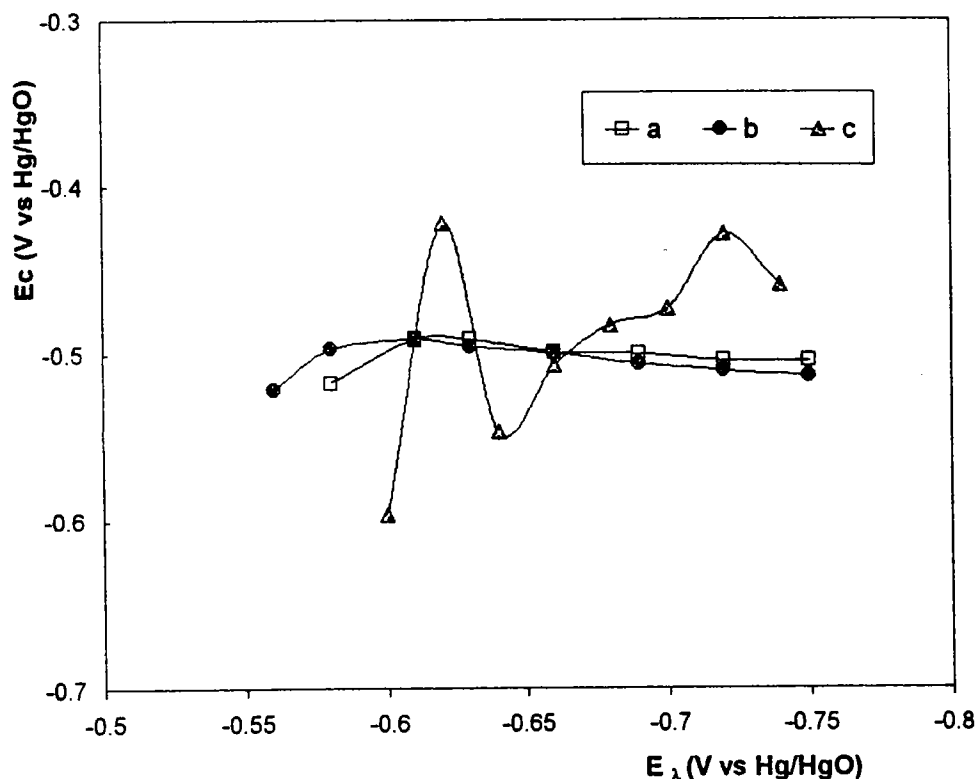


Figura 2.15. Relación entre el potencial de inversión (E_{λ}) con el potencial de cruce (E_c), a 20 mV/s ; para los sistemas que contienen $5 \times 10^{-2}\text{ M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1 M NH_3 , $\text{pH}=10.5$ y: (a) 1 M NaCl ; (b) 1 M NaNO_3 , 1 M NaCl ; (c) 1 M NaNO_3

Estudio del proceso difusional

Con el fin de asegurar que los experimentos se encuentran bajo control difusional, se hizo un estudio con un disco rotatorio para analizar el proceso Cu(I)/Cu(0) . Se fijó un potencial constante de -0.75 V vs Hg/HgO por 10 s , y luego se invirtió el potencial a 0.6 V por 10 s . Este programa de potencial se aplicó a diferentes velocidades de rotación (ω) de electrodo para los tres diferentes electrolitos. Se midió la densidad de corriente de reducción

(j) a los 10 s. Se trazaron las curvas de j_L vs. $\omega^{1/2}$, en donde j_L es la densidad de corriente límite, para los tres diferentes electrólitos. Para los baños de cloruros y de cloruro con nitratos, las relaciones j vs $\omega^{1/2}$ son lineales y corresponden a un control difusional. Sin embargo, para el sistema con nitratos no se observa este comportamiento lineal, si se toma todo el intervalo de velocidades de rotación probadas, lo que sugiere una reacción diferente a la señalada en (2), e indicando la presencia de procesos químicos o electroquímicos asociados. Además el coeficiente de difusión obtenido de la parte lineal para nitratos (tabla 2.3.c), presenta un valor mucho menor que para las otras dos soluciones. Este comportamiento indica que en nitratos existe una reacción química acoplada.

Se obtuvo el coeficiente de difusión (tabla 2.3), a partir de la ecuación de Levich:

$$i_L = 0.62 n F A D^{3/2} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^o$$

donde $F = 96487$ C/mol; $n = 2$; $C = 5 \times 10^{-5}$ mol/cm³; $\nu = 0.01$ (viscosidad cinemática); Área = 0.16 cm². Se tienen valores muy similares a los reportados en la literatura¹⁷. Se consideró para su cálculo, la transferencia de 2 electrones. Esta consideración se hace dado que en todos los casos, el coeficiente de difusión que se calcula es el del Cu(II). En este potencial, aunque el sistema se encuentra en las condiciones indicadas en la reacción (2) de Cu(I) a Cu(0), lo que se tiene en solución es en realidad Cu(II). Dicho Cu(II), al encontrarse súbitamente a un potencial tan negativo, pasa de inmediato a Cu(0).

En el estudio de coeficientes de difusión realizado para la especie electroactiva en la primera zona de reducción, señalada como **Ic** de la figura 2.2, se observó que a partir del experimento de RDE, se pueden encontrar valores diferentes de dichos coeficientes de difusión para los tres sistemas (tabla 2.3). Dicha variación sólo podría ser atribuida al área activa, y por lo tanto, a los procesos de adsorción relacionados para cada sistema electrolítico. Cuando se hace la determinación de coeficientes de difusión en la segunda zona de reducción, (pico **IIc**), desaparecen los efectos de adsorción que producen los aniones, y se puede apreciar que los coeficientes de difusión obtenidos por RDE en los medios que contienen cloruros son muy similares (tabla 2.3).

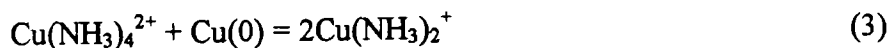
Tabla 2.3. Coeficientes de difusión (D), obtenidos para los diferentes medios electrolíticos estudiados, mediante electrodo de disco rotatorio (RDE), a potencial fijo de -0.75 V vs Hg/HgO, para la reducción de Cu(I)/Cu(0) (lineal j_L vs $\omega^{1/2}$).

Sistema 5×10^{-2} M de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 con:	Lineal j_L vs $\omega^{1/2}$ j_L (Acm^{-2}); ω (s^{-1})	$D/\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^6$
a) 1M de NaCl;	$j_L = 8.1 \times 10^{-4} \omega^{1/2} - 0.0001$ $R^2 = 0.9875$	7.8
b) 1M NaNO_3 y 1M de NaCl	$j_L = 7.9 \times 10^{-4} \omega^{1/2} - 0.0002$ $R^2 = 0.9971$	7.5
c) 1M de NaNO_3 .	$j_L = 3 \times 10^{-4} \omega^{1/2} - 0.0047$ $R^2 = 0.9858$	1.8

Estudio de recuperación de carga

El estudio de estabilidad de depósitos generalmente se lleva a cabo analizando la eficiencia del proceso de óxido-reducción. En esta parte se presentan las diferentes estrategias para abordar el análisis de sistemas solubles.

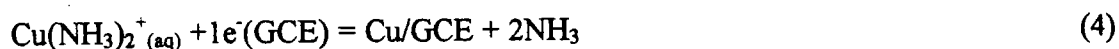
Las cargas resultantes de los procesos catódicos y anódicos (Q_c y Q_a respectivamente), pueden ser obtenidas al integrar las ramas catódicas y anódicas de las curvas $I-E_{-\lambda}$. La figura 2.13 muestra la gráfica de la relación Q_a/Q_c como una función de $E_{-\lambda}$ para el depósito de cobre, a partir de las diferentes soluciones consideradas. Se observa que las recuperaciones de carga son bajas (del orden de 40 a 60%) para los sistemas que contienen cloruros y cloruros con nitratos (Fig 2.13a, b), pero son aún menores para los sistemas que sólo contienen nitratos (Fig 2.13c). Generalmente, cuando se tiene un depósito metálico en diferentes etapas, esto es, a través de transferencias de carga sucesivas, estas bajas recuperaciones se deben a una reacción de desproporción, que en este caso sería la siguiente:



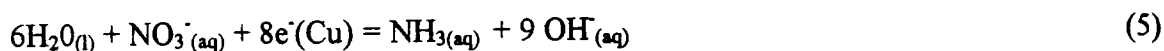
Es importante enfatizar que se ha mencionado escasamente en la literatura la influencia de esta reacción de desproporción sobre la estabilidad del depósito metálico, ya que generalmente se tiende a analizar casos en donde no existen intermediarios, como es la situación de Ag(I)/Ag(0), Au(I)/Au(0), o el de Cu(II) a Cu(0) donde el Cu(I) no es estable, como ocurre en medio de ácido sulfúrico.

Esas bajas recuperaciones observadas en el medio que contiene la solución de nitratos indican una contribución adicional o diferente a la de la reacción de desproporción, que puede explicarse en términos de algún proceso acoplado a la reacción catódica. En otras palabras, esta evidencia soporta la presencia de otro proceso catódico (que puede consumir electrones o cobre recién depositado) aparte de la reducción de cobre. La principal característica del segundo proceso es que el producto de la transferencia de carga no se puede oxidar durante el barrido anódico. Esto es como si existiera una interacción entre el cobre recién depositado y los iones nitratos. Esta situación parece no presentarse cuando existen cloruros en la solución. Parece ser que existe una reacción redox directa y/o una reducción de los nitratos sobre la superficie de los núcleos de cobre. Juntas o separadas, estas reacciones explican una baja eficiencia de recuperación de cobre para el baño de nitratos.

En la solución que contiene sólo nitratos, el mecanismo del depósito de cobre se puede proponer de acuerdo a las siguientes reacciones (4, y 5):



Considerando la reacción (4), se propone la reducción simultánea de los nitratos durante el proceso catódico, de acuerdo a la siguiente reacción (5).



La reacción (5) propuesta está basada en los diagramas termodinámicos de predominio de especies de nitrógeno y en el pH de la solución⁸⁰. La reacción catalítica directa de NO_3^- a NH_3 ha sido reportada para el caso de la reducción de Tl en un medio que contiene nitratos⁸⁶. Esta reacción también ha sido presentada para explicar la aparición de cobalto negro en presencia de baños de Watts⁷⁴. Sin embargo, el análisis de la reducción potencioestática del cobre en la

solución que contiene nitratos, que se presenta más adelante, muestra que la reducción de nitratos sólo se lleva a cabo hasta nitritos.

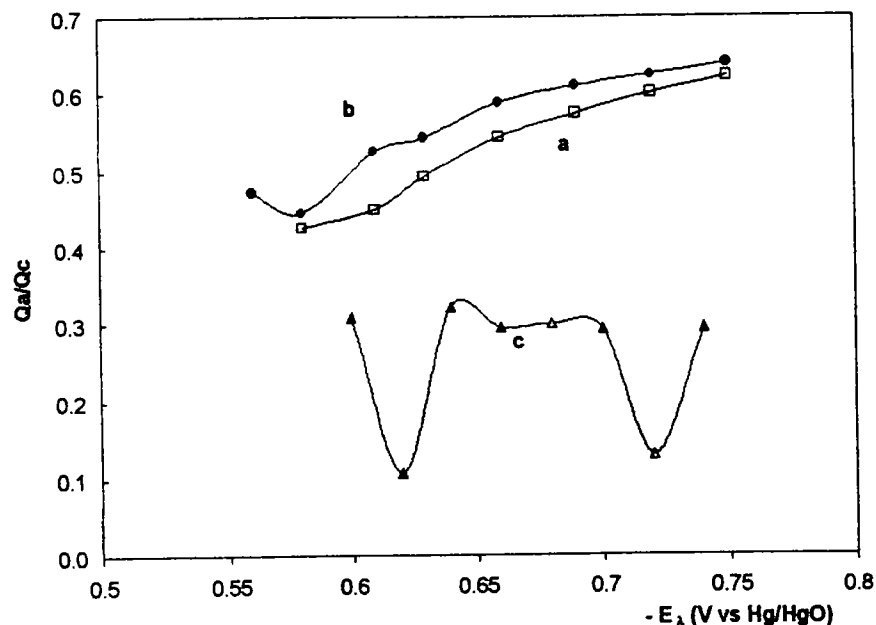


Figura 2.13. Relación entre la carga asociada con las ramas anódicas (Qa) y catódicas (Qc) para el depósito voltamperométrico de cobre y diferentes potenciales de inversión (E_{λ}) obtenidas para $\text{pH}=5$ y 5×10^{-2} M de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M NH_3 , y: (a) 1M NaCl; (b) 1M NaNO_3 , 1M NaCl; (c) 1M NaNO_3

Es importante resaltar que la adición de cloruros al baño de nitratos impide que esta reacción catalítica se lleve a cabo. Esto puede deberse a una adsorción específica de los cloruros sobre la superficie del VCE o bien sobre los átomos de cobre recién depositados. Ver más adelante

Conclusiones del estudio voltamperométrico.

Se produjeron superficies de cobre generadas potencioestáticamente a partir de cobre amoniacal en tres diferentes medios electrolíticos: a) 1M de NaCl; b) 1M de NaCl y 1M de NaNO_3 ; y c) 1M de NaNO_3 .

Las voltamperometrías muestran de manera cualitativa la influencia de los aniones en el proceso de reducción del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre carbón vítreo. El electrodepósito de cobre se lleva a cabo en dos pasos: el primero corresponde a la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (ecuación 1), mientras que el segundo corresponde a la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ a $\text{Cu}(0)$ (ecuación 2).

En el primer paso de reducción se observa un control difusional, y dado que tiene un comportamiento reversible, se pudo asociar el potencial termodinámico al potencial de media onda ($E_{1/2}$). También se encontró que en los sistemas que contienen nitratos, se presenta una ligera adsorción de las especies electroactivas. Al hacer el estudio de recuperación de carga, se muestra que para especies solubles, como es el caso descrito en la ecuación 1, la señal de reducción en el barrido de potencial hacia la oxidación, ya corresponde a la oxidación de cobre.

En el segundo paso, donde se presenta el electrodepósito de cobre, éste se ve influenciado por la presencia de los aniones Cl^- y NO_3^- . Al imponer diferentes potenciales de inversión (E_{λ}), el potencial termodinámico pudo ser asociado al potencial de cruce para los experimentos con baño de cloruros, y baño de cloruros con nitratos; este no fue el caso para los baños que sólo contenían nitratos. En el caso de los baños de cloruro y de cloruro con nitratos, se puede observar que sólo el 40-60 % del cobre depositado se oxida en el barrido de potencial inverso; estas bajas recuperaciones de carga se deben a una desproporción, es decir, el cobre recién depositado reacciona con el $\text{Cu}(\text{II})$ presente en la superficie de reacción para formar $\text{Cu}(\text{I})$. Las recuperaciones de carga aún menores para el sistema con baño de nitratos, así como la ausencia de un pico de reducción bien definido para el segundo proceso de reducción en este medio, llevan a proponer una reacción química secundaria o acoplada con el proceso de electrocristalización de cobre. De acuerdo a lo reportado en la literatura, se propone que los nitratos presentes en solución oxidan al cobre recién depositado. La presencia de los cloruros en el baño de nitratos parece disminuir considerablemente esta reacción. La redisolución de cobre en baño de nitratos hace que los baños de depósito sean dispersos.

2.2 Estudio cronoamperométrico

A continuación, se muestran los estudios de cronoamperometría con la finalidad de observar la influencia de los aniones en solución, en la nucleación y crecimiento del proceso de electrocristalización de Cu. Puesto que en el medio que contiene nitratos, el mecanismo del depósito de cobre es diferente que cuando se tienen cloruros, es importante hacer el análisis de los procesos de electrocristalización de Cu sobre carbón vítreo en los tres sistemas.

Detalles experimentales

Los estudios electroquímicos se hicieron en una celda típica de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó el Hg/Hg₂O(s)/(1M)KOH, con un potencial experimental de 0.2125 V vs. NHE. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito, y como electrodo de trabajo un electrodo plano circular de carbón vítreo con un área de 0.16 cm². La superficie expuesta se pulió a espejo con polvo de alúmina de 5mm y polvo de diamante de 1µm, para después ser limpiada en un baño de ultrasonido con agua destilada por 5 min.

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

- a) 1M NaCl;
- b) 1M NaNO₃ y 1M NaCl;
- c) 1M NaNO₃.

El pH fue de 10.5, regulando con NaOH ó HNO₃ en el caso de los nitratos, ó HCl en el de los cloruros. Todas las soluciones se prepararon a partir de reactivos grado analítico usando agua ultrapura Millipore-Q (sistema Millipore-Q). Todos los experimentos se hicieron con un purgado inicial de oxígeno mediante una corriente de N₂ y se mantuvo el burbujeo durante todo el experimento. El programa de pulso potenciostático fue el siguiente:

E inicial = potenciales de reducción en la zona de IIc de la figura 2.2:

- a) 1M NaCl en un intervalo de potencial de -0.56 a -0.78V vs Hg/Hg₂O;
- b) 1M NaNO₃ y 1M NaCl, en un intervalo de potencial de -0.52 a -0.84 V vs Hg/Hg₂O;
- c) 1M NaNO₃ en un intervalo de potencial de -0.74 a -0.8V vs Hg/Hg₂O

E final = 0.4 V vs Hg/Hg₂O

t = 10 s

2.2.1 Estudio del mecanismo de electrocristalización y crecimiento de la capa de Cu sobre carbón vítreo.

En las cronoamperometrías mostradas en las figuras 2.16.a y 2.16.b, se presentan los gráficos de los transitorios de corriente representativos de la zona correspondiente a la electrocristalización de cobre en presencia de cloruros y de cloruros con nitratos respectivamente, donde el primer cambio súbito de corriente se atribuye a la carga de la doble capa, e inmediatamente después se presenta la respuesta típica de nucleación y crecimiento. Se observa un aumento de corriente hasta llegar a un máximo, y después una disminución paulatina hasta llegar a un estado en que se mantiene constante y que es superior al cero de corriente. Este es un comportamiento típico de crecimientos 3D limitado por difusión. Para comprobar lo anterior se aplica el modelo teórico correspondiente propuesto por Scharifker y Hills⁸⁷.

La Figura 2.17 a-b (caso de los cloruros) presenta, en coordenadas adimensionales, las comparaciones con los casos límite de nucleación correspondiente a un crecimiento 2D⁸⁸ y 3D. Se observa en ambos casos que los transitorios experimentales caen en el intervalo de nucleación instantánea y progresiva del modelo teórico 3D, sin embargo para el caso del sistema de nitratos y cloruros (figura 2.17.b), se acerca más al caso de nucleación progresiva 3D.

En el caso donde se tiene el medio de nitratos, figura 2.16.c, el primer cambio súbito de corriente en la cronoamperometría se atribuye, otra vez, a la carga de la doble capa, e inmediatamente después se presenta la respuesta de nucleación y crecimiento. También se observa un aumento de corriente hasta llegar a un máximo y una disminución paulatina posterior, sin embargo, la corriente a la que decae no es la misma sino que se observa una dependencia con el potencial aplicado. Estas diferentes corrientes pueden deberse a la presencia de la reacción química de nitratos. Además, el intervalo de potenciales en el que se observa el proceso de electrocristalización es más acotado que en el caso de los sistemas con cloruros.

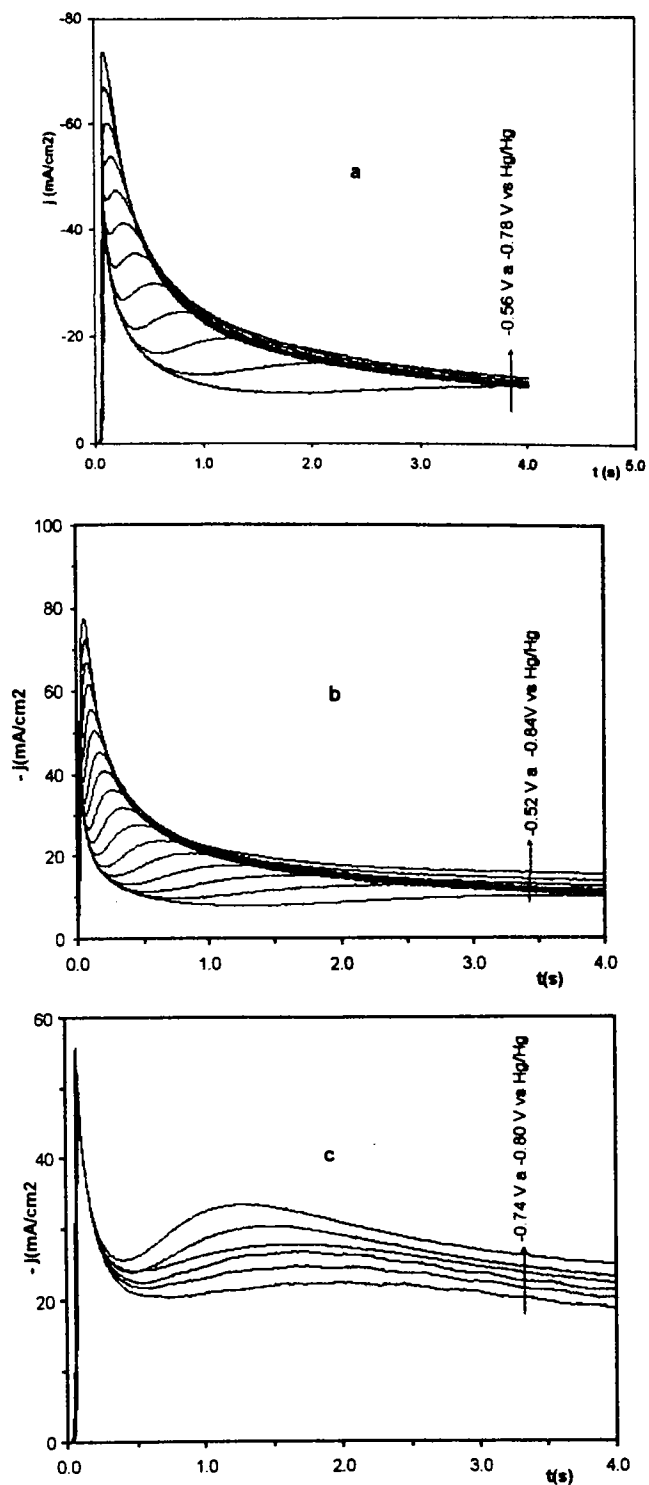


Figura 2.16. Transitorios de corriente experimentales típicos obtenidos a diferentes pulsos de potencial para la reducción de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ en presencia de diferentes aniones: a) 1M NaCl, en un intervalo de potencial de -0.56 a -0.78V vs Hg/Hg₂O; b) 1M NaNO₃ y 1M NaCl, en un intervalo de potencial de -0.52 a -0.84 V vs Hg/Hg₂O; y c) 1M NaNO₃ en un intervalo de potencial de -0.74 a -0.8V vs Hg/Hg₂O

De las gráficas adimensionales de crecimiento 2D y 3D, para el sistema con nitratos mostrados en la figura 2.17.c, se observa que los transitorios caen, también, en el intervalo de nucleación instantánea y progresiva del modelo teórico 3D. Sin embargo, a tiempos tres veces más grandes que el t_{max} , las curvas experimentales salen del dominio del crecimiento 3D. En éste último caso también podría asociarse a un crecimiento 3D, sin embargo, esto sólo se aplicaría para los tiempos más cortos del depósito, porque inmediatamente después se advierte la influencia de la reacción química secundaria producida por los nitratos.

Cuando se ha demostrado que el modelo teórico 3D limitado por difusión describe satisfactoriamente todo el transiente, la información relevante de los parámetros cinéticos se puede obtener a partir de la corriente y el tiempo que corresponden al máximo potenciostático. Se usa la ecuación general de Sharifker (6), donde se describe un proceso de nucleación 3D limitado por un crecimiento con control difusional. Esta ecuación es igualmente válida para describir la nucleación progresiva e instantánea, y no requiere de una clasificación del mecanismo de nucleación antes de usarse.

$$I_{3D}(t) = \frac{[zFD^{1/2}C]}{\pi^{1/3} t^{1/2}} \left(1 - \exp\left[-No\pi k'D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right] \right) \quad (6)$$

Donde No es el número de sitios activo, A es la constante de rapidez de nucleación, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración, t es el tiempo, y k' está definida en la ecuación (7)

$$k' = \frac{4}{3} \left[\frac{8\pi CM}{\rho} \right]^{1/2} \quad (7)$$

M y ρ son el peso atómico y la densidad depositada de material, respectivamente. El número de densidad de saturación de los núcleos de cobre formados N_s , se calculó usando la ecuación (8)

$$N_s = (ANo / 2 k'D)^{1/2} \quad (8)$$

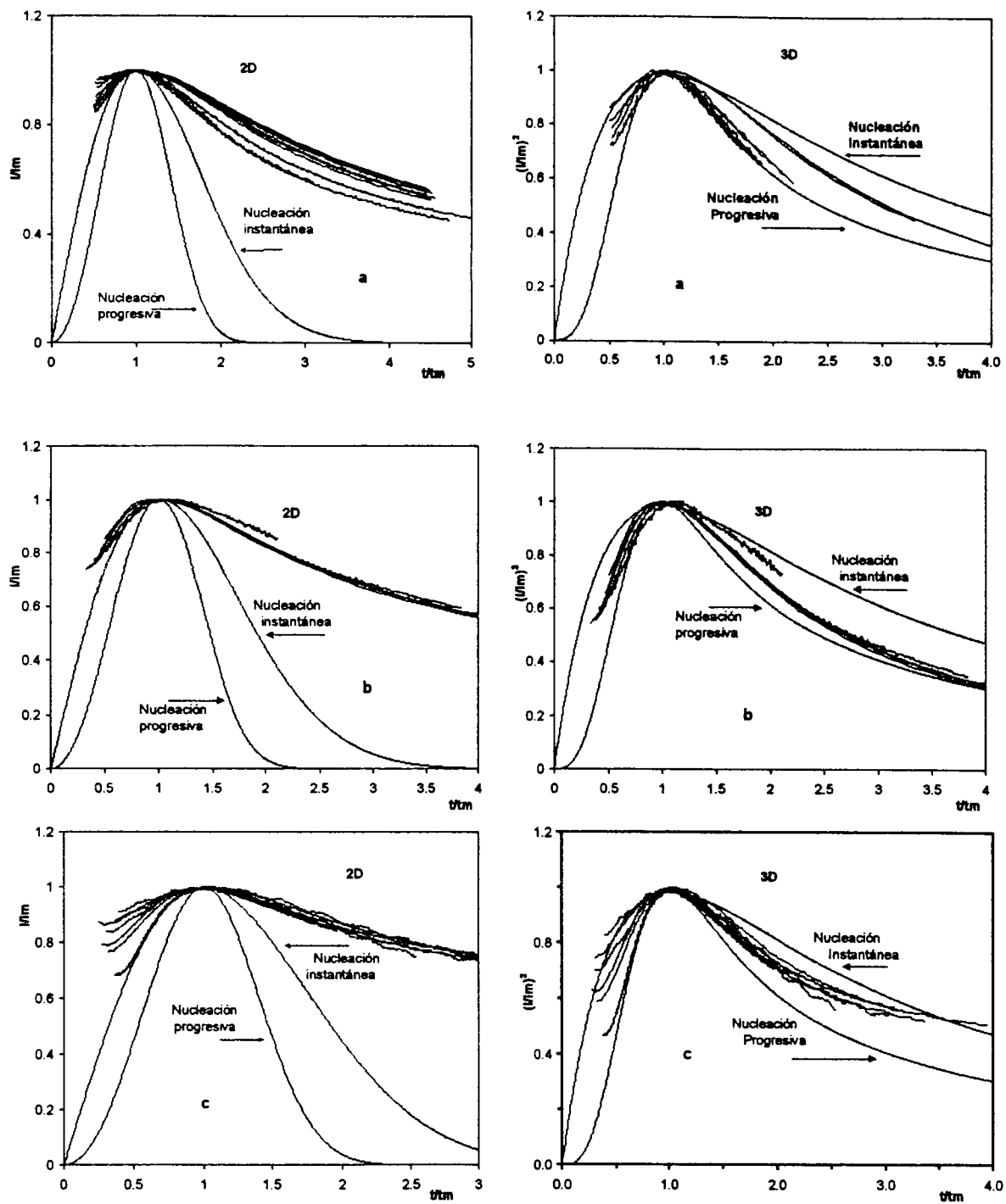


Figura 2.17 Comparación, en coordenadas adimensionales, de los transitorios potenciostáticos experimentales con los teóricos, correspondientes a los casos límite de nucleación instantánea y progresiva para un crecimiento 2D y 3D en los medios: a) 1M NaCl; b) 1M NaNO₃ y 1M de NaCl; y c) 1M NaNO₃.

Los datos experimentales obtenidos para las soluciones que contienen cloruros y cloruros con nitratos, figura 2.16.a y 2.16.b, se trataron mediante una ecuación de ajuste no lineal con el programa EQ001 de Scharifker y Mostany⁸⁹. A partir de este procedimiento se obtuvo N_0 , N_s y A para la electrocristalización de cobre como una función del potencial aplicado, a partir de las diferentes soluciones electrolíticas, los resultados se muestran en las tablas 2.4, y 2.5. Para el caso particular del depósito en medio de nitratos, como una primera aproximación, se presentan los resultados de la determinación de los parámetros cinéticos a partir del crecimiento 3D, sin considerar la reacción simultánea de reducción de nitratos (tabla 2.6). Ya que no se puede separar cada una de las contribuciones de carga, la de la reducción de nitratos y la del electrodeposito de cobre, no se pueden incluir las monocapas de cobre electrodepositado en este medio

Tabla 2.4. Parámetros de la velocidad de nucleación correspondientes al sistema con $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M de NH_3 , y 1M NaCl a $\text{pH}=10.5$, calculados a partir del modelo de nucleación y crecimiento 3D-limitado por difusión. (cloruros)

$-E$ (V) vs Hg/Hg ₂ O	$-\eta$ (V vs Hg/Hg ₂ O) $E^{10} = -0.403$ V	A /s	$N_0 \times 10^7/\text{cm}^{-2}$	$N_s \times 10^6/\text{cm}^{-2}$	N_s/N_0	Número de monocapas
0.58	0.18	0.15	0.0156	0.279	0.18	536
0.62	0.22	0.20	0.367	0.530	0.14	576
0.64	0.24	0.28	1.60	1.38	0.09	587
0.66	0.26	0.54	1.13	1.33	0.12	598
0.68	0.28	0.44	3.59	2.64	0.07	597
0.7	0.30	0.56	5.91	3.81	0.06	602
0.72	0.32	0.68	6.50	4.37	0.07	608
0.74	0.34	0.92	10.6	6.33	0.06	609

Tabla 2.5. Parámetros de la velocidad de nucleación correspondientes al sistema con $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M de NH_3 , 1M NaNO_3 y 1M NaCl a $\text{pH}=10.5$, calculados a partir del modelo de nucleación y crecimiento 3D-limitado por difusión. (cloruro y nitrato)

$-E$ (V) vs Hg/Hg ₂ O	$-\eta$ (V vs Hg/Hg ₂ O)	A /s	No $\times 10^7/\text{cm}^{-2}$	Ns $\times 10^7/\text{cm}^{-2}$	Ns/No	Número de monocapas
0.54	0.14	0.32	4.3	1.55	0.36	484
0.58	0.18	0.66	6.9	28.50	0.41	522
0.64	0.24	0.46	58.5	15.90	0.12	551
0.70	0.30	1.95	72.6	15.92	0.22	577
0.76	0.36	4.34	108.6	29.13	0.27	616
0.82	0.42	9.68	136.8	48.38	0.35	747

Tabla 2.6 Parámetros de la velocidad de nucleación correspondientes al sistema con $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M de NH_3 y 1M NaNO_3 , $\text{pH}=10.5$, calculados a partir del modelo de nucleación y crecimiento 3D-limitado por difusión. Datos sin considerar el ajuste propuesto por las ecuaciones (9) y (10). (nitratos)

$-E$ (V) vs Hg/Hg ₂ O	$-\eta$ (V vs Hg/Hg ₂ O) $E^{\circ} = -0.403 \text{ V}$	A	No $\times 10^6/\text{cm}^{-2}$	Ns $\times 10^6/\text{cm}^{-2}$	Ns/No
0.74	0.34	0.51	8.7	4.58	0.53
0.76	0.36	0.07	52.8	3.69	0.07
0.77	0.37	0.61	6.7		0.52
0.78	0.38	0.59	6.9	3.45	0.50
0.79	0.39	0.64	6.6	3.35	0.51
0.80	0.40	0.48	11.1	3.71	0.33
0.82	0.42	1.84	7.4	6.75	0.91

Interpretación de los parámetros cinéticos de la electrocristalización

Para el depósito en medio cloruros, se observa que tanto la velocidad de nucleación (A) como el número de sitios activos (N_o) y los sitios saturados (N_s), tienen una tendencia a aumentar conforme se impone un mayor sobrepotencial (tabla 2.4 y figura 2.18.a), dentro del intervalo de potencial donde se observa el depósito de (-0.56 a -0.78V vs Hg/Hg₂O). La misma tendencia se manifiesta para el medio de cloruros y nitratos, sólo que en este último, las magnitudes son muy superiores (tabla 2.5 y figura 2.18.b), que las en el medio de cloruros simple. Aquí el intervalo de potenciales donde se encuentra el depósito es muy similar, de -0.52 a -0.84 V vs Hg/Hg₂O. Cuando se analiza la relación N_s/N_o , se puede ver que en el caso de los cloruros la relación es muy baja, menor de 0.2 en todos los casos, y que esta proporción disminuye al aumentar el sobrepotencial. Es decir, en el sistema de depósito de cobre en medio de cloruros no se favorece el depósito de cobre sobre todos los sitios disponibles, sino que seguramente se está preferenciando un sitio de depósito, dejándose libres los demás. Esto podría estar sucediendo porque los cloruros se adsorben en la superficie electródica de tal forma que bloquea los posibles sitios de depósito, produciendo, en donde no había cloruro adsorbido, zonas de libre crecimiento. Esta situación estaría creando superficies con crecimiento de depósitos granulares y separados entre si. De la figura 2.19, donde se presentan las micrografías obtenidas por SEM para cada una de las superficies, se encuentra que la morfología del depósito de cobre sobre carbón vítreo para cada uno de los sistemas es diferente. Para los depósitos de cobre en medio de cloruro, se advierten zonas de nódulos metálicos muy marcadas, con partículas grandes con volumen (figura 2.19.a). De la tabla 2.7.a, donde se reportan los resultados del análisis semicuantitativo de rayos X, en mapeos hechos a las superficie de depósito generadas, se observa que las especies encontradas en la superficie son cobre y cloruro.

Para el caso del depósito en medio de cloruros y nitratos, lo que se observa es que la relación N_o/N_s tiene valores superiores comparadas con el sistema en medio cloruros, aunque todavía no se están usando ni la mitad de los sitios disponibles. Otra vez se prefieren algunos sitios activos, pero en una situación menos extrema que en el sistema de cloruros simples. Es evidente que la introducción de los nitratos está compitiendo de alguna forma con la adsorción de los cloruros, provocando que haya más sitios libres o disponibles de los sitios

activos. Esto, a su vez, conlleva a la formación de superficies con depósitos granulares menos separados entre sí, comparándolas con las superficies producidas en presencia de cloruros simples. En el estudio por SEM, la superficie muestra zonas muy marcadas de nódulos metálicos que están constituidos de partículas muy pequeñas, formando agregados y/o aglomerados. De acuerdo a la tabla 2.7.b se encuentra la presencia ahora del cobre, el cloruro, y sodio, este último proveniente seguramente de la sal de NaNO_3 , mostrando la adsorción del cloruro y también la del sodio.

El caso del depósito de cobre en medio nitratos será discutido más adelante.

Tabla 2.7. Análisis semicuantitativo de rayos X para las superficies generadas en los tres sistemas de depósito de cobre amoniacal sobre carbón vítreo, a $\text{pH} = 10.5$: a) 1M de NaCl , b) 1M de $\text{NaCl} + 1\text{M}$ de NaNO_3 , y c) 1M de NaNO_3 . El porcentaje faltante al 100, proviene de restos de la alúmina utilizada en el pulido de la superficie.

Sistema de depósito	elemento	% en peso
a) cloruros	Cu	45.0
	Cl	12.6
b) cloruros y nitratos	Cu	50.4
	Cl	13.2
	Na	7.9
c) nitratos	Cu	64.5
	Na	18.7

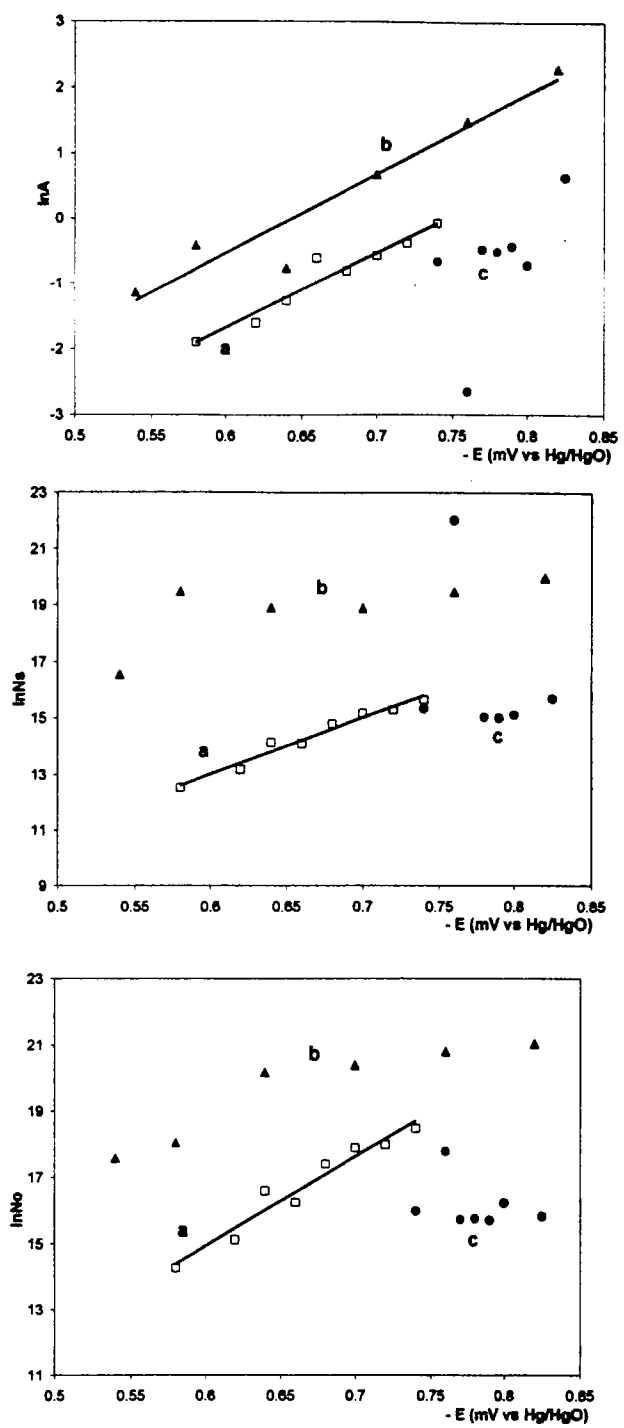
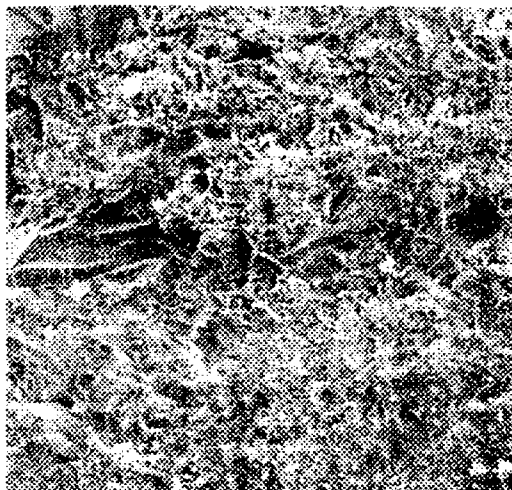
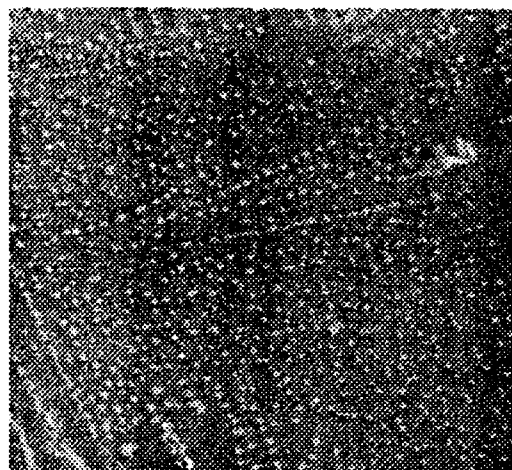


Figura 2.18. Gráficas de los parámetros del \ln de velocidad de nucleación (A), \ln de número de sitios activos (No), y \ln de sitios saturados (Ns), contra el potencial aplicado en cada transitorio de corriente, correspondientes al sistema de depósito de cobre a partir de $5 \times 10^{-2} M$ de $Cu(NH_3)_4^{2+}$, en los medios: a) 1M NaCl; b) 1M $NaNO_3$ y 1M de NaCl; y c) 1M $NaNO_3$, pH=10.5, calculados a partir del modelo de nucleación y crecimiento 3D-limitado por difusión.

a)



b)



c)

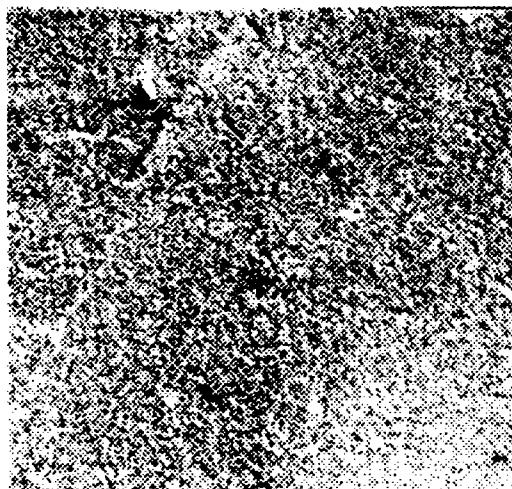


Figura 2.19. Micrografías hechas por SEM, con una ampliación $\times 200$, $50 \mu\text{m}$, del depósito de cobre sobre carbón vítreo para los tres diferentes medios: a) 1M NaCl; b) 1M NaCl y 1M NaNO₃; y c) 1M NaNO₃.

Núcleo crítico

En la teoría atomística de nucleación, se define al núcleo crítico (n_k) como el agregado más grande de átomos para el cual la probabilidad de que un átomo más se le una es menor a 0.5. La unión de un nuevo átomo estabiliza al agregado, por lo que la probabilidad de unión de un átomo ulterior es ahora mayor a 0.5, y por lo tanto, es capaz de crecer espontáneamente. Para calcular el número de átomos que forman el núcleo crítico (n_k) en la electrocristalización de cobre, se tiene la siguiente ecuación⁹⁰:

$$n_k = \frac{kT}{ze_0} \frac{d \ln A}{d\eta} - \beta \quad (12)$$

Donde k es la constante de Boltzman (1.38×10^{-23} J/K), e_0 es la carga fundamental (1.6×10^{-19} C), y T la temperatura (293 K). En la tabla 2.8 se reportan las pendientes ($d \ln A / d\eta$) de las curvas experimentales $\ln A$ vs η (figura 2.18), y el número de átomos que forman el núcleo crítico. Para realizar el cálculo, se tomó $\beta = 0.5$. El valor encontrado para n_k es negativo en todos los sistemas de depósito, por lo que se puede decir que la nucleación y el crecimiento de los depósitos es espontánea y los medios se encuentran en la situación energética propicia para que esto suceda.

tabla 2.8 se reportan las pendientes ($d \ln A / d\eta$) de las curvas experimentales $\ln A$ vs η , así como el número de átomos que forman el núcleo crítico (n_k) para los depósitos de cobre en medio amoniacal sobre carbón vítreo en tres diferentes medios electrolíticos: a) 1M NaCl; b) 1M NaCl y 1 M Na NO₃; y c) 1M NaNO₃.

Sistema	$d \ln A / d\eta$	$(kT/ze_0)(d \ln A / d\eta)$	n_k
a) cloruros	11.36	0.292	-0.208
b) cloruros y nitratos	12.11	0.311	-0.189
c) nitratos	0.58	0.015	-0.485

El caso especial de la electrocristalización de cobre en medio de nitratos

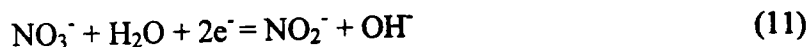
El intervalo de potencial donde se localiza el depósito de cobre en medio de nitratos, es mucho más acotado que para los otros sistemas estudiados, va de -0.74 a -0.8V vs Hg/Hg₂O. Cuando se observa el número de sitios activos (N_o) y los sitios saturados (N_s) de acuerdo a la Tabla 2.6 y la figura 2.18.c., estos varían con el potencial aplicado de manera caótica, porque no se ha considerado todavía que existe un fenómeno adicional al mecanismo de nucleación 3D en el proceso de electrocristalización de Cu.

El depósito de cobre en presencia de nitratos involucra transitorios de corriente de forma compleja, poco considerados en la literatura. Dicha complejidad se relaciona a la reducción simultánea del nitrato y de cobre. El modelo de crecimiento 3D limitado por difusión, en tiempos alrededor del máximo, puede describir el proceso como una nucleación intermedia de los casos instantáneo y progresivo (figura 2.17.c), pero no existe un ajuste completo para el intervalo de tiempo experimentado. Por lo tanto, es necesario proponer un modelo más completo que describa el transitorio de corriente total, y que tome en cuenta las ecuaciones (4) y (5). El mecanismo debe involucrar la presencia simultánea (ecuación 9) de formación de núcleos de cobre tridimensionales limitados en su crecimiento por la difusión de iones cobre, ecuación (6), con una reacción de reducción de nitratos sobre la superficie de los núcleos de cobre recién formados (I_{NR}), ecuación (10). Este es un caso particular de un modelo más general propuesto por la deconvolución de transitorios de corriente complejos debido a los procesos faradáicos simultáneos⁹¹:

$$I(t) = I_{3D}(t) + I_{NR}(t) \quad (9)$$

Donde $I_{NR}(t) = z_N F K_N \theta$ (10)

De acuerdo a lo reportado inicialmente en la literatura, se propuso como reducción de nitratos producía amonio (reacción 5); sin embargo, nunca se logró un ajuste adecuado de las curvas *i* vs. *t*. El ajuste se logró considerando que la reducción de nitratos sólo forma nitritos, de acuerdo a la siguiente ecuación:



De esta manera, en la ecuación 10, K_N corresponde a la constante cinética de reducción de nitratos a nitritos, Z_N es el número de electrones involucrados en la reacción (2), F es la constante de Faraday, y θ es el recubrimiento de la superficie de los núcleos formados.

$$\theta = (1 - \exp [-N_0\pi k'D (t - [1 - \exp(-At)]/A)]) \quad (12)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, A es la rapidez de nucleación, y k' es la constante de crecimiento del depósito determinada por las condiciones experimentales.

Cuando se involucra la presencia simultánea de formación de núcleos de cobre tridimensionales limitados en su crecimiento por la difusión de iones cobre, ecuación (6), con una reacción de reducción de nitratos (a nitritos) sobre la superficie de los núcleos de cobre recién formados (I_{NR}), ecuación (9), en los transitorios potenciostáticos teóricos, se obtiene un modelo que describe satisfactoriamente todo el transiente experimental (figura 2.20). En este caso solamente se presenta los resultados obtenidos para el transitorio al potencial de -0.76 V vs Hg/Hg₂O. Es importante hacer notar que la corriente del transitorio a tiempos menores a 0.5 s no ha sido simulada, ya que no se ha considerado en la ecuación la carga de doble capa.

El ajuste de la curva experimental a través de la ecuación (9), se llevó a cabo considerando como parámetro inicial el N_0 , el cual se estableció de acuerdo a las siguientes consideraciones: a partir de la simulación del depósito de cobre en medio de cloruros y nitratos para un pulso potenciostático de -0.74 V vs Hg/Hg₂O, se determinó $k' = 4.7 \times 10^{-4}$ mol cm²s⁻¹. Si se supone que esta constante de crecimiento de depósito es comparable al caso donde se tienen los nitratos solos, se puede aproximar un valor de $N_0 = 14.6 \times 10^7$ cm⁻² y $N_s = 6.29 \times 10^7$ cm⁻². De esta manera, este N_0 y esta k' fueron los que se utilizaron para el ajuste de la figura 2.20. Los parámetros obtenidos del mejor ajuste del transitorio potenciostático experimental, fueron los siguientes:

$$K_N = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^2 \text{ s}^{-1};$$

$$N_0\pi k'D = 8.3 \text{ s}^{-2};$$

$$A = 0.51 \text{ s}^{-1};$$

$$D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1};$$

Asimismo, en la figura 2.20 se muestran los transitorios por separado, asociados al crecimiento 3D y a la reacción química de nitratos sobre los núcleos de cobre recién formados, contruidos con los parámetros del ajuste. En esta comparación es posible observar que a tiempos cortos, la corriente del transiente está descrita sólo por el crecimiento 3D. Sin embargo, conforme el número de núcleos depositados aumenta, la influencia de la reducción de los nitratos sobre los núcleos recién formados (I_{NR}) se hace cada vez más importante.

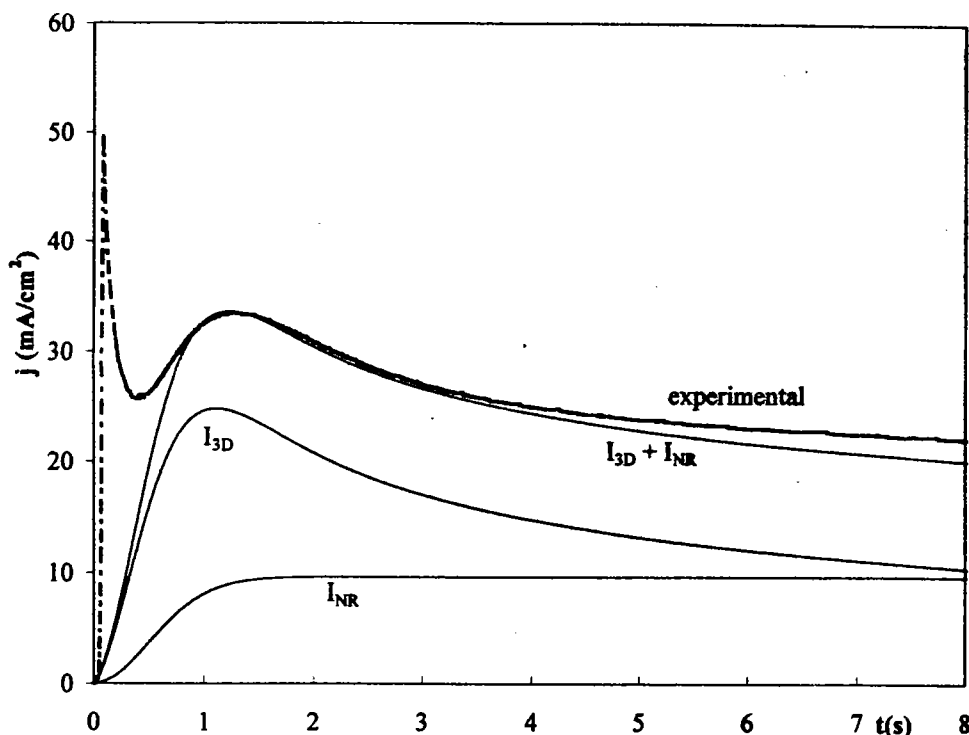


Figura 2.20. Comparación del transitorio potencioestático experimental del sistema de reducción de cobre en 1M NaNO₃ a un potencial de -0.76 V vs Hg/Hg₂O, con el teórico considerando la reacción simultánea de reducción de los nitratos. Se estimaron los siguientes parámetros para el cálculo de la contribución de los nitratos: $K_N = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $N_0 \pi k' D = 8.3 \text{ s}^{-2}$; $A = 0.51 \text{ s}^{-1}$; $D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Con el fin de asociar estos resultados con las observaciones de las imágenes de SEM, es necesario calcular en qué proporción han sido ocupados los sitios activos (N_s/N_0), que en este caso es de 0.43. Este valor sugiere una superficie con depósitos de cobre más dispersos y menos aglomerados que en el caso de los cloruros (ver relación N_s/N_0 en tablas 2.4 y 2.5). En el estudio de SEM (figura 2.19.c), se observan muchas zonas pequeñas de nódulos metálicos que se pueden ver como un sistema disperso clásico de las superficies con actividad catalítica como el negro de platino. En el análisis de Rayos X (tabla 2.7.c), se observa la presencia,

además del cobre, de sodio. También se encuentra que es en este medio donde el cobre se presenta en una mayor proporción, siendo, en contraposición, el sistema de cloruros simples donde existe un menor % en peso de cobre. De esta manera, se puede inferir que la reacción simultánea de nitratos está compitiendo por los sitios activos con la formación de núcleos de cobre, y esto es lo que provoca que la corriente aumente significativamente y que no se tenga un límite por difusión en las curvas voltamperométricas (figura 2.2). Asimismo, esta reacción provoca la redisolución de núcleos de cobre recién formados, produciendo esa dispersión en el depósito.

Conclusiones

A partir del estudio de cronoamperometría fue posible determinar que en presencia de cloruros y de nitratos, la electrocristalización de Cu sigue un mecanismo 3D limitado por difusión. En el caso del sistema simple de nitratos, el mecanismo de electrocristalización 3D limitado por difusión se ve modificado por la aparición de una reacción simultánea de reducción de nitratos y de reacción entre el NO_3^- y el Cu recién depositado. Esto provoca que la corriente aumente de manera significativa y no se observe un límite por difusión en las curvas voltamperométricas. También provoca la redisolución de los núcleos de cobre recién formados, produciendo un depósito de cobre muy disperso. La adición de NaCl a este baño inhibe esta reacción simultánea. La introducción de los nitratos en el baño de depósito amoniacal, en alta concentración y a pH alcalino, previene de la precipitación de óxidos de cobre.

Los baños de depósito con cloruros simples no favorecen el depósito de cobre sobre todos los sitios disponibles, porque los cloruros se adsorben en la superficie electródica de tal forma que bloquean los posibles sitios de depósito, produciendo, en donde no había cloruro adsorbido, zonas de libre crecimiento. Esta situación, crea superficies con crecimiento de depósitos granulares y separados entre si, es decir, lleva a generar superficies con *islas* de cobre.

Por otro lado, la introducción del nitrato permite controlar las características de la superficie, formando un depósito más disperso. Para el caso del depósito en medio de cloruros

y nitratos, los nitratos están compitiendo de alguna forma con la adsorción de los cloruros, provocando que haya más sitios libres o disponibles de los sitios activos. Esto, a su vez, conlleva a la formación de superficies con depósitos granulares menos separados entre sí, comparándolas con las superficies producidas en presencia de cloruros simples. Los resultados obtenidos por SEM confirman las superficies aquí descritas.

El depósito en medio de cloruros modificará las propiedades catalíticas del sustrato en tanto se están creando sitios de reacción cuya memoria permanece debido a la anterior adsorción de los cloruros. En tanto en los sistemas con baño de nitratos, la dispersión de la superficie de cobre tiene también una memoria de la interacción particular de la reducción del nitrato y del cobre, de tal manera, que la situación morfológica y la energía de la superficie son características. Lo anterior se probará en el estudio de las etapas iniciales de reducción de CO_2 sobre las superficies recién electrodepositadas de cobre.

3.

**Las etapas iniciales de reducción de
CO₂ sobre las superficies recién
electrodepositadas de cobre**

3. Las etapas iniciales de reducción de CO₂ sobre las superficies recién electrodepositadas de cobre

En este trabajo se ha propuesto que las propiedades electrocatalíticas de un sustrato electródico guardan memoria del sistema de donde provienen, de tal manera que el método de preparación es fundamental para obtener superficies que tengan propiedades específicas de catálisis. En este caso, las diferentes superficies de cobre fueron generadas a partir de un medio alcalino, y en presencia de diferentes aniones, para que sean un antecedente ambiental del medio en el que dichas superficies actuarán en la reacción. La reducción de CO₂ se hace en el medio regulador de CO₂/0.5MHCO₃⁻ a pH 7.5. Se intentará probar que los electrolitos soporte utilizados para la reducción de cobre proporcionarán superficies con diferentes características topológicas, y con propiedades adsorptivas particulares que serán fundamentales para el camino que tomarán respectivamente en la reacción.

Para la reducción de CO₂ sobre cobre en particular, se ha mencionado que el mecanismo de reacción se ve influenciado por varios factores que lo que hacen, fundamentalmente, es cambiar el pH de la interfase. Entre dichos factores se encuentran principalmente la naturaleza del electrolito soporte y la temperatura. Dicho cambio en el mecanismo de reacción se asocia a la adsorción del CO₂ ó CO y a la participación de la reacción de reducción de hidrógeno en la reducción de CO₂. Se ha propuesto que el intermediario CO₂^{•-} interactúa con la superficie electródica de forma similar a la del intermediario M-H para la reducción de protones (ver sección 1.1). Estos mecanismos de adsorción dependen del estado superficial del cobre.

El primer paso del mecanismo de reacción es la adsorción, de tal manera que a partir de métodos electroquímicos accesibles, y dado que no se cuenta con métodos instrumentales sofisticados como equipos de espectroscopia de masas ni cromatografía de gases acopladas al equipo electroquímico, se intentará obtener información que lleve a la validación de la hipótesis de trabajo. Por otro lado, la técnica electroquímica que puede dar información de lo que sucede en las superficies reactivas y la interfase en general es la espectroscopía de impedancia electroquímica, técnica que se utilizará en el intervalo de sobrepotencial que todavía no presenta corriente faradáica, y en donde todos los cambios podrían relacionarse únicamente a las propiedades adsorptivas de la superficie.

Detalles experimentales

Los electrodos de trabajo utilizados fueron los sustratos de Cu depositado sobre carbón vítreo, utilizando diferentes medios electrolíticos, a pH 10.5 y ambiente de nitrógeno saturado, que contenían 5×10^{-2} M de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1M de NH_3 y: a) 1M NaCl; b) 1M NaCl + 1M NaNO_3 y; c) 1M NaNO_3 ; y un cuarto sustrato que es una superficie de cobre masivo, que se considera el blanco. Los sustratos electródicos fueron preparados para cada experimento, en el mismo momento de ser empleados. En el caso del cobre masivo la superficie expuesta se pulió a espejo primero con polvo de alúmina de 5mm, y después con polvo de diamante de $3\mu\text{m}$, después se limpió en un baño de ultrasonido con agua destilada por 5 min.

Inicialmente, se realizaron experimentos de voltamperometría en una celda H de electrólisis, con membrana de vidrio poroso. Se usó un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}(\text{s})$ (cuyo potencial experimental es de 0.2125 V vs. NHE) y un contraelectrodo de grafito en barra en un compartimiento separado. El medio electrolítico fue de CO_2 (gas a saturación)/0.5 M NaHCO_3 , donde el pH establecido es de 7.5, y con una temperatura constante de 9°C . Las velocidades de rotación que se usaron fueron: 0, 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm.

Los barridos de potencial en Voltamperometría con electrodo de disco rotatorio (EDR) se iniciaron desde el potencial de reposo de corriente nula, de cada sistema, hasta la zona de potencial donde ya se aprecia una corriente de reducción importante. Se fue cerrando la ventana de potencial hasta encontrar la región que se puede asociar a la adsorción del CO. Las voltamperometrías fueron realizadas con cada uno de los electrodos de cobre, a partir de los tres medios electrolíticos mencionados, y con el cobre masivo.

Se hicieron las espectroscopias de impedancia electroquímica (EIS) a potencial de reposo contra electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$ y cinco polarizaciones impuestas: -0.2, -0.4, -0.6, -0.8 y -1.0 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$ en ambiente de $\text{CO}_2(\text{saturado})/0.5$ M NaHCO_3 , donde se realizaron 10 lecturas por década, con un potencial de amplitud de 10 mV, en un intervalo de 5KHz a 10 mHz; el electrodo de trabajo se mantuvo girando a una velocidad de 3000 rpm; y con una temperatura constante de 9°C . En este caso, también se prepararon los sustratos electródicos en el mismo momento de ser utilizados.

La técnica de EIS se utiliza en el intervalo de sobrepotencial donde la contribución corriente faradáica es muy pequeña, por lo que todos los cambios podrían relacionarse únicamente a las propiedades adsorptivas de la superficie.

3.1. Experimentos de voltamperometría para localizar la zona de potenciales de trabajo para los experimentos de EIS.

Los electrodos que serán considerados en los estudios de voltamperometría y de impedancia son los electrodos de cobre previamente electrodepositados sobre carbón vítreo y el electrodo de cobre masivo.

Dichos electrodos serán nombrados como: a) *cobre(cloruros)*; b) *cobre (cloruro y nitrato)*; c) *cobre(nitratos)*, y: d) *cobre masivo* (placa de cobre)

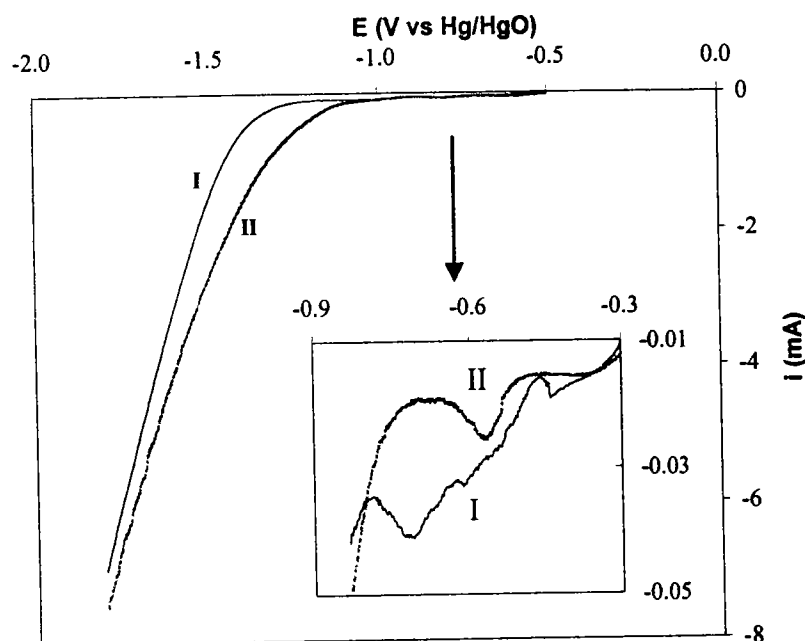


Figura 3.1. Voltamperometrías para polarizaciones de reducción, a 20 mV/s y 3000rpm, en dos medios electrolíticos: I. N_2 (saturado)/0.5 M $NaHCO_3$; y II. CO_2 (saturado)/0.5 M $NaHCO_3$ para electrodos de cobre previamente electrodepositados sobre carbón vítreo en medio 1M de $NaNO_3$.

Se ha reportado que el potencial en donde se empiezan a encontrar productos de reacción para la reducción de CO_2 , utilizando electrodos de cobre, es de -1.57 V vs Hg/Hg_2O^{33} , de tal manera que la primera ventana de potencial que se seleccionó se encuentra en el intervalo del potencial de reposo hasta -1.80 V vs. Hg/Hg_2O . En la figura 3.1 se muestran los resultados típicos para las voltamperometrías obtenida en dos medios electrolíticos: I. N_2 (saturado)/0.5 M $NaHCO_3$; y II. CO_2 (saturado)/0.5 M $NaHCO_3$, sobre electrodos de *cobre(nitratos)*. Estos voltamperogramas son similares a los obtenidos en los otros electrodos de cobre. Se observa, cualitativamente, que los dos medios determinan diferentes procesos de reducción. Para el

sistema en presencia de CO_2 , la reducción empieza a polarizaciones menores que en presencia de nitrógeno. Además, a bajas polarizaciones (figura 3.1, recuadro) se observa que cuando existe CO_2 aparece un pico de reducción claramente definido a $-0.60 \text{ V vs Hg/Hg}_2\text{O}$, mientras que en presencia de N_2 dicho pico no se manifiesta.

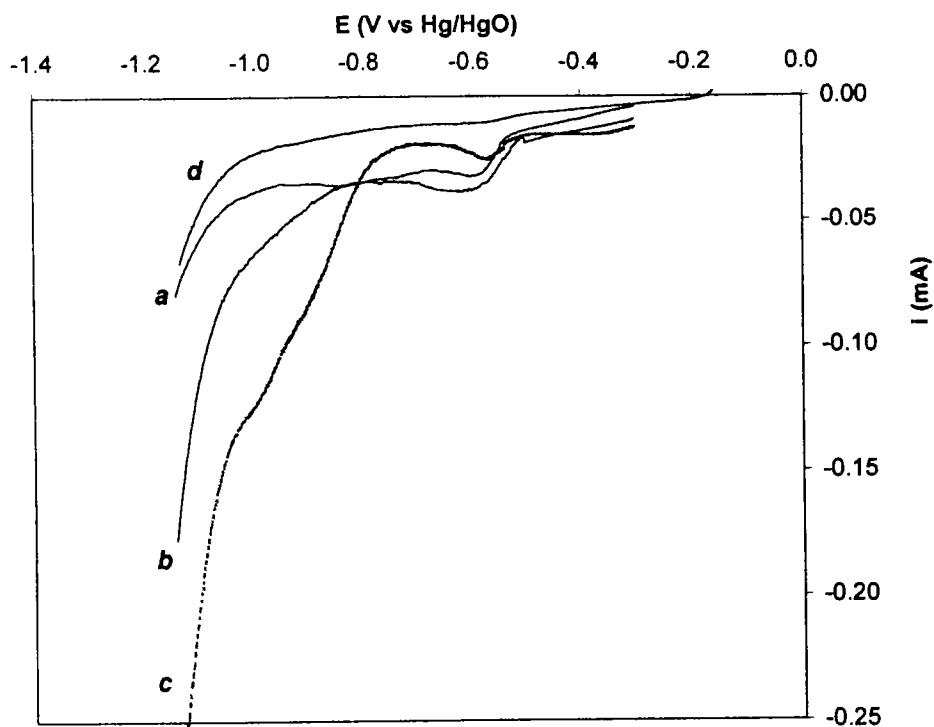


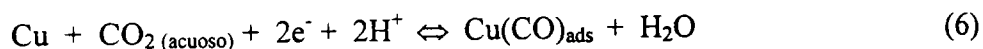
Figura 3.2 Voltamperometrías para polarizaciones de reducción en medio CO_2 (saturado)/ 0.5 M NaHCO_3 a 20 mV/s y 3000 rpm , para electrodos de cobre previamente electrodepositados sobre carbón vítreo en diferentes medios electrolíticos, a pH 10.5 y ambiente de nitrógeno saturado, que contenían $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 1 M de NH_3 y: a) 1 M de NaCl ; b) 1 M $\text{NaCl} + 1 \text{ M}$ de NaNO_3 ; c) 1 M de NaNO_3 , así como para el blanco en placa de cobre (d).

De la figura 3.2, donde se muestran las voltamperometrías típicas de reducción para los electrodos de cobre aquí considerados en medio CO_2 saturado, se puede observar que todos los sistemas presentan un pico de corriente en un potencial de aproximadamente $-0.60 \text{ V vs Hg/Hg}_2\text{O}$, y luego proceden a una reducción, que en cada sistema muestra una pendiente diferente, hasta alcanzar el sobrepotencial en donde empieza una corriente de reducción importante. Es interesante hacer notar que la señal de reducción observada en el electrodo de *cobre(nitratos)* (figura 3.2.c), comienza siendo la de menor corriente, comparándola con las de

los electrodos producidos por electrodeposito, pero a una polarización de -0.8 V vs Hg/Hg₂O, se activa de tal forma que ahora es la de mayor corriente. Estas modificaciones podrían ser inicialmente asociadas a modificaciones del área superficial activa, sin embargo, la forma de los picos tanto en -0.6 V vs Hg/Hg₂O, como a potenciales más negativos de -0.8 V indican cambios importantes en el mecanismo de reducción.

Para el sistema de *cobre(cloruros)* (figura 3.2.a), el pico de potencial muestra una señal gruesa (con lo que parecen ser dos máximos, uno en -0.6 y otro en -0.78 V vs Hg/Hg₂O), mientras que para el sistema *cobre(nitratos)* (figura 3.2.c) el pico está mejor definido y se observa a un potencial un poco menos negativo (con máximo en -0.57 V vs Hg/Hg₂O). El electrodo de *cobre(cloruro y nitrato)* tiene, en términos generales, un comportamiento intermedio al que presentan los electrodos producidos por electrodeposito (figura 3.2.b). La señal del electrodo de *cobre masivo* no tiene una similitud significativa con los demás sistemas sino hasta que alcanzan los sobrepotenciales de reducción importante (figura 3.2.d). Con el fin de analizar con más detenimiento cada uno de estos picos, se presenta más adelante un estudio de EDR.

El cobre se clasifica, de acuerdo a la selectividad de productos en medio acuoso, como productor de CO. El CO₂ se reduce inicialmente a CO adsorbido en la superficie del metal como se señala en la reacción (6), a través de un intermediario, la especie CO₂^{•-}, y posteriormente se produce la reducción a hidrocarburos y alcoholes. La adsorción de CO₂ va acompañada de la transferencia de carga para la formación de CO(adsorbido), Hori sugiere una similitud entre el intermediario M-H para la reducción de protones y el CO₂^{•-} en la superficie metálica (ver sección 1.1).



De esta manera, se propone que el pico de corriente observado a un potencial de -0.6 V vs Hg/Hg₂O (fig 3.2), corresponde al proceso que describe la reacción (6).

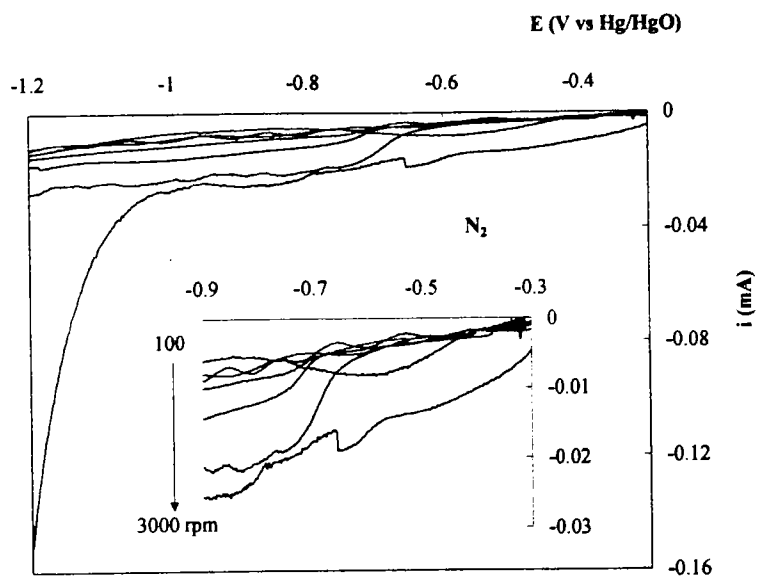
Hori y colaboradores^{63,65}, han demostrado que existen picos catódicos característicos del desplazamiento del anión (del medio electrolítico utilizado) por el CO, en función de la estructura cristalina del sustrato de cobre. Los picos mencionados son: en Cu(100) de -0.92 y -0.94 V vs Hg/Hg₂O; para Cu(311) y Cu(211) es de -1.03 V; para Cu(110) de -1.11 V vs. Hg/Hg₂O, y ningún pico para Cu(111). En este caso, el medio electrolítico utilizado es de fosfatos.

Por otra parte, se ha mostrado que la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) es sensible a la estructura del sustrato⁶¹, ya que a bajos sobrepotenciales ($-0.4 < E < -0.6$ V vs. NHE), la producción de hidrógeno (y por lo tanto la corriente asociada a este proceso) sobre electrodos monocristalinos de cobre, es mayor sobre Cu(100) que sobre Cu(111), mientras que para sobrepotenciales mayores la relación se invierte. Esta situación se debe a la adsorción del bisulfato en los trabajos citados, que es el electrolito soporte utilizado, ya que la adsorción es sensible a la estructura cristalina del sustrato. A potenciales más positivos son más bien especies inhibitoras que catalizadoras para HER. El proceso observado sobre *cobre(nitratos)* en presencia de CO₂ muestra las mismas características que las encontradas para Cu(111) en HER.

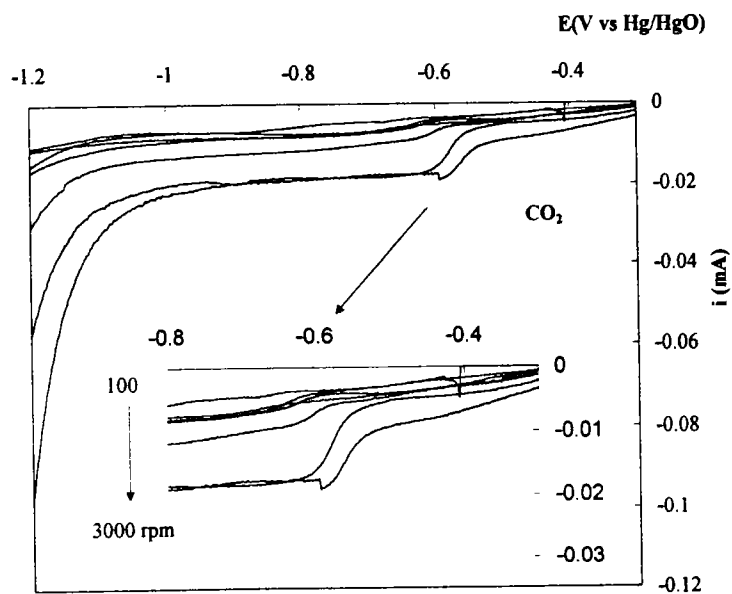
Se puede concluir que las superficies generadas a partir de los diferentes medios de depósito electrolítico presentan una actividad catalítica particular para la reducción de CO₂. De acuerdo a lo anterior, esto podría estar indicando que la presencia de diferentes aniones en el baño de electrodeposición, modifica la abundancia relativa de los diferentes arreglos cristalográficos. Si se relaciona entonces, que los resultados de la reducción de CO₂ sobre cobre son función de la orientación cristalina del sustrato, las superficies de cobre generadas por electrodeposición estarían modificando el mecanismo de reducción de CO₂ de acuerdo a ese arreglo cristalográfico preferenciado.

Estudio del proceso de adsorción de CO

Con el fin de entender la naturaleza de los procesos investigados, se hicieron estudios con electrodo de disco rotatorio a diferentes velocidades de rotación. Las voltamperometrías fueron realizadas con cada uno de los electrodos de cobre: a) *cobre(cloruros)*; b) *cobre (cloruro y nitrato)*; c) *cobre(nitratos)*, y: d) *cobre masivo* (placa de cobre). Se usó un electrodo de referencia de Hg/Hg₂O(s) y un contraelectrodo de grafito en barra en un compartimiento separado con vidrio poroso, en una celda de electrólisis tipo H. El medio electrolítico fue: I) N₂(gas a saturación)/0.5 M NaHCO₃, y II) CO₂ (gas a saturación)/0.5 M NaHCO₃. El pH establecido es de 7.5, y con una temperatura constante de 9°C. Las velocidades de rotación que se usaron fueron: 0, 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.



I)



II)

Figura 3.3. Voltamperometrías típicas para el electrodo de *cobre*(*cloruros*) en medio I) N_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$, y II) CO_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$, a velocidades de rotación de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, y barrido de potencial de 20 mV/s. $T=9^\circ C$

En la figura 3.3. se muestran las voltamperometrías típicas para el electrodo de *cobre(cloruros)*. En el medio I) N_2 (figura 3.3.I), no se observa un pico de reducción definido para todas las velocidades de rotación investigadas, aunque si se encuentran algunas señales en algunas velocidades de rotación que podrían indicar algún tipo de proceso difusional. En la figura 3.7. se muestra la relación i_{pL} vs $\omega^{1/2}$, que para el caso del electrodo de *cobre(cloruros)*, tiene una tendencia más o menos lineal. Por otro lado, cuando se analiza el sistema en el medio II) CO_2 , figura 3.3.II, se puede observar que aparece una curva a partir de -0.6 V vs Hg/Hg₂O. Esta señal parece corresponder a una difusión en un medio agitado, dando que se mantiene constante en el máximo hasta que aparece otra señal de reducción importante. Sin embargo, en la figura 3.7.II, se muestra que la curva i_{pL} vs $\omega^{1/2}$ no es lineal, por lo que no puede ser un proceso difusional.

Para el caso del electrodo de *cobre(cloruro y nitrato)*, el estudio de disco rotatorio en el medio I) N_2 , no muestra picos característicos de reducción (figura 3.4.I), aunque para algunas velocidades de rotación se puede tomar una semionda que aparece en aproximadamente -0.65 V vs Hg/Hg₂O. En la figura 3.7.I., se muestran estos puntos como una relación lineal de i_{pc} vs $\omega^{1/2}$, de tal forma que podría existir algún proceso difusional. Por otra parte, cuando se observa el sistema II) CO_2 , el electrodo de *cobre(cloruro y nitrato)* presenta una curva bien definida en un potencial de -0.55 V vs Hg/Hg₂O (figura 3.4.II). Si se analiza la relación i_{pL} vs $\omega^{1/2}$, figura 3.7.II.b, no resulta lineal, por lo que no corresponde a un proceso difusional.

En el electrodo de *cobre(nitratos)*, figura 3.5, los resultados obtenidos para el experimento en el medio I) N_2 , no muestran una curva de reducción definida, aunque podría tomarse una onda que aparece en un intervalo de potencial de -0.55 a -0.7 V vs Hg/Hg₂O. Al analizarse los i_{pL} vs $\omega^{1/2}$, figura 3.7.I.c, se encuentra una relación lineal, aunque no sería adecuado atribuirlo a un proceso difusional, dado que dicha onda no aparece en un potencial definido. Por otro lado, para el medio II) CO_2 , figura 3.5.II. si hay una curva de reducción característica, que aparece en un potencial definido de -0.57 V vs Hg/Hg₂O. La relación i_{pL} vs $\omega^{1/2}$, figura 3.7.II.c, no resulta lineal, por lo que no se trata de un proceso de difusión. Esta curva, aunque aparece en el mismo potencial que en el electrodo de *cobre(cloruro y nitrato)*, no tiene la misma forma (figura 3.4.II.). Cuando se hace un experimento inmediato posterior de reducción en el mismo medio II) CO_2 , la señal de reducción en el electrodo de *cobre(nitratos)* está aún mejor definida, como un pico característico de adsorción (figura 3.5.II-2), mientras que en el electrodo de *cobre(cloruro y nitrato)*, figura 3.4.II-2, la forma característica de difusión en medio

agitado desaparece para empezar a formar picos más parecidos a los encontrados para el electrodo de *cobre(nitrato)*.

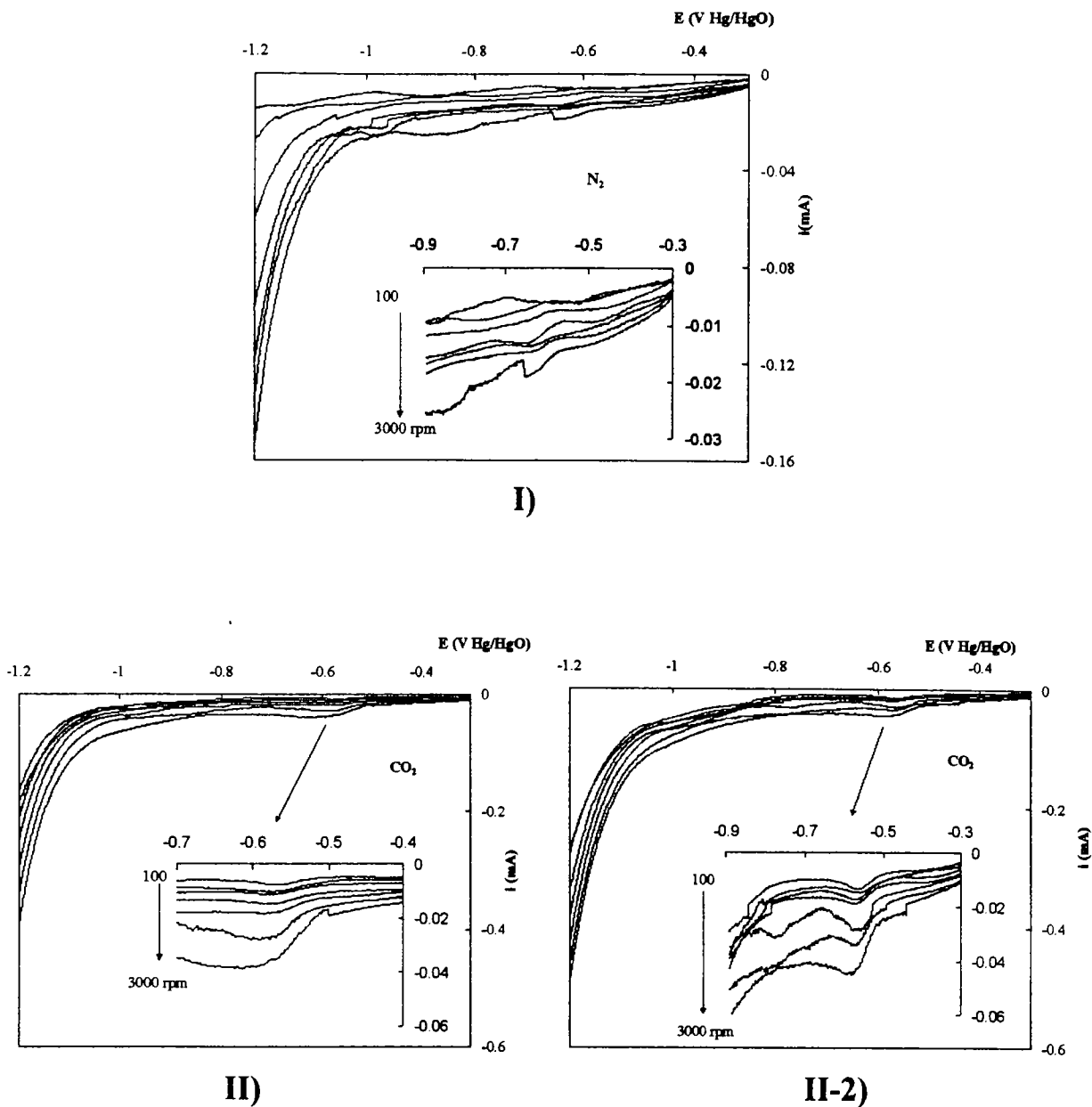
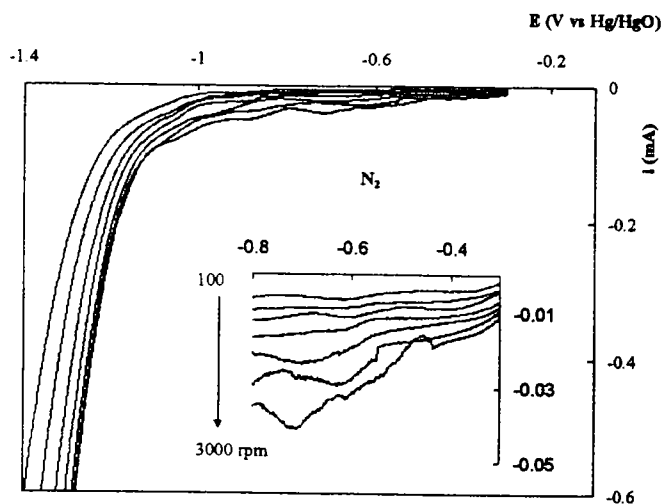
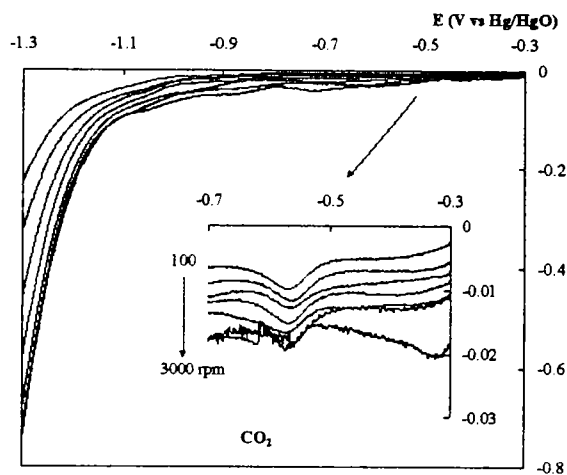


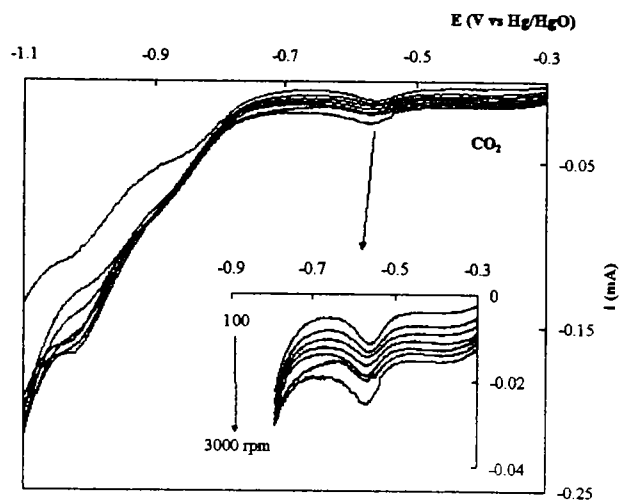
Figura 3.4. Voltamperometrías típicas para el electrodo de *cobre(cloruro y nitrato)* en medios: I) N_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$; II) CO_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$; y II-2) CO_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$ en un experimento inmediato posterior al experimento II). Velocidades de rotación de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, y barrido de potencial de 20 mV/s. $T=9^\circ C$



I)

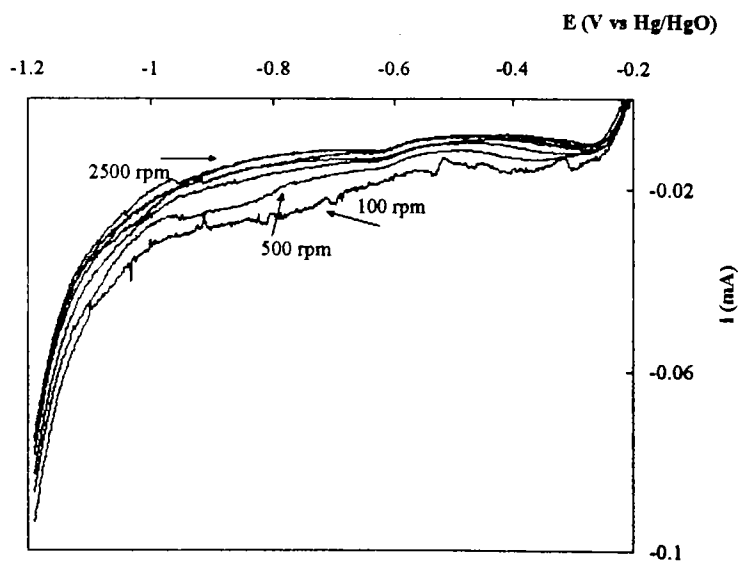


II)

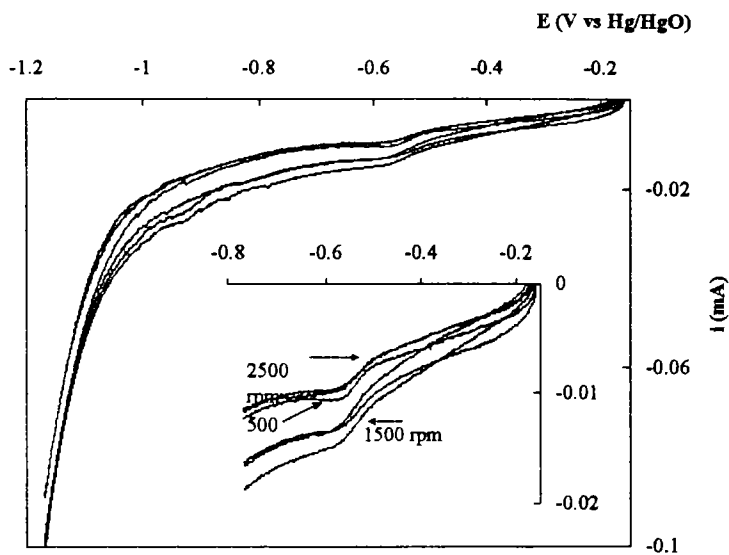


II-2)

Figura 3.5. Voltamperometrías típicas para el electrodo de *cobre(nitratos)* en medios: I) N_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$; II) CO_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$, y II-2) CO_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$ en un experimento inmediato posterior al experimento II). Velocidades de rotación de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, y barrido de potencial de 20 mV/s. $T=9^\circ C$



I)



II)

Figura 3.6. Voltamperometrías típicas para el electrodo de *cobre masivo* en medio I) N_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$, y II) CO_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$ a velocidades de rotación de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s. $T= 9^\circ C$.

En el electrodo de cobre masivo, figura 3.6, no se puede apreciar un cambio significativo entre los experimentos I) N_2 y II) CO_2 , y más aún, cuando se observan algunos picos más o menos definidos en un potencial de -0.65 V vs Hg/Hg₂O para el medio I) N_2 , y -0.55 V vs Hg/Hg₂O para el medio II) CO_2 , estos no tienen una tendencia de aumento proporcional de la velocidad de rotación con la corriente de pico, figuras 3.6 y 3.7.d.

Se puede observar que el pico de corriente en aproximadamente -0.6 V vs Hg/Hg₂O encontrado en el sistema II) CO_2 para todos los electrodos fabricados por electrodeposición, no está controlado por difusión porque no hay un comportamiento lineal de la corriente de pico catódica con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo. Se puede concluir que los procesos de adsorción se están llevando a cabo en esta zona de potenciales.

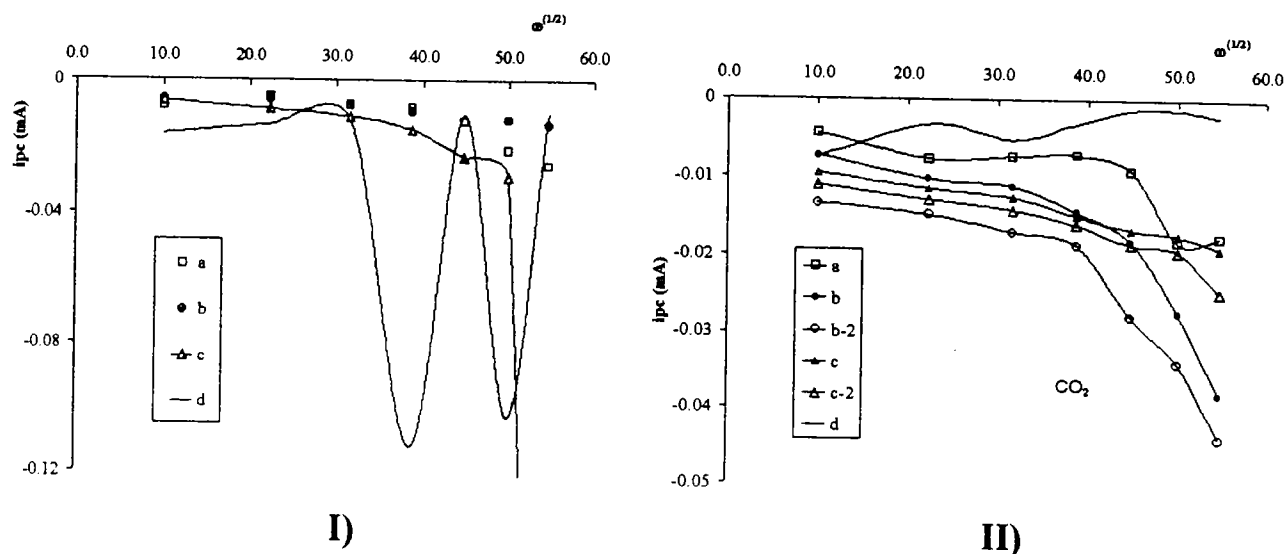


Figura 3.7. Curvas i_{pL} vs $\omega^{1/2}$ para los electrodos: a) *cobre(cloruros)*, b) *cobre(cloruro y nitrato)*, c) *cobre(nitrato)* y d) *cobre masivo*, en los medios: I) N_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$; II) CO_2 (gas a saturación)/0.5 M $NaHCO_3$. Velocidades de rotación de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, y barrido de potencial de 20 mV/s. $T=9^\circ C$. b-2 y c-2 se realizaron inmediatamente después de terminar los experimentos b y c respectivamente.

3.2 Experimentos de Espectroscopias de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se fijaron polarizaciones de estudio en: 0.0, -0.2, -0.4, -0.6, -0.8 y -1.0 V vs Hg/Hg₂O, para los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Es importante recordar que con el fin de disminuir la impedancia difusional, los espectros de EIS fueron obtenidos agitando los electrodos a 3000 rpm. A partir de esta información, se obtuvieron las gráficas de Nyquist y de Bode para cada uno de los sistemas.

Electrodos de *cobre(cloruros)* y *cobre(cloruro y nitrato)*

En la figura 3.8 y 3.9 se muestran los diagramas típicos de Nyquist y Bode, respectivamente, para el sistema de *cobre(cloruros)* en CO₂ saturado. De acuerdo a los gráficos de impedancia los valores de impedancia real e imaginaria son bastante grande (del orden de KΩ, o mayores) indicando la presencia de sistemas muy resistivos. Se observa que a potencial de reposo (Fig. 3.8.a), existe un bucle a altas frecuencias que después se liga a un fenómeno, que podría ser difusivo, a más bajas frecuencias. Para la polarización efectuada a un sobrepotencial de -0.2 V vs Hg/Hg₂O (fig 3.8.b), se puede observar con mayor claridad un bucle poco achatado. Conforme se polariza más el sistema (figuras 3.8c, d, e y f.), los valores de impedancia real e imaginaria disminuyen. Para la polarización de -1.0 V vs Hg/Hg₂O (fig 3.8.f), se puede apreciar un bucle muy achatado, que podría estar enmascarando dos semicírculos. La impedancia ha disminuido de manera importante, y esto se atribuye a que a este potencial, la reacción de reducción es ya considerable (ver figura 3.2). Para los diagramas de Nyquist correspondientes al sistema *cobre (cloruros y nitratos)* (figura 3.10), las gráficas son muy similares, aunque las magnitudes reales e imaginarias de impedancia son ligeramente mayores a las obtenidas para del sistema de *cobre(cloruros)*.

En cuanto a los diagramas de Bode que se obtuvieron para el sistema *cobre(cloruros)*, figura 3.9., se puede dividir el sistema en tres partes. La primera, correspondiente a las bajas frecuencias, es una señal que aparece en los diagramas obtenidos en el potencial de reposo (figura 3.9.a) como un hombro, pero que desaparece o se colapsa a las demás polarizaciones impuestas. Las otras dos partes, que corresponden a frecuencias altas e intermedias, pueden verse como un diagrama que se va achatando conforme aumenta la polarización. Los ángulos de fase son cercanos a 80° a bajas polarizaciones (figura 3.9. b. c. y d.), lo que indica que los procesos

capacitivos son más grandes a altas frecuencias; pero a mayores polarizaciones (figura 3.9. e. y f.) los ángulos de fase decaen a 70° , se achatan, resultando los procesos resistivos de mayor magnitud que los capacitivos. El intervalo de frecuencias en donde aparece el máximo es al menos de tres unidades, indicando que aparecen por lo menos dos constantes de tiempo colapsadas. Para el sistema de *cobre(cloruros y nitratos)*, los diagramas de Bode (figura 3.11), son otra vez muy similares al sistema de *cobre(cloruros)*. La descripción aplica de la misma manera.

Electrodo de *cobre(nitratos)*.

En la figuras 3.12 y 3.13 se muestran los diagramas típicos de Nyquist y Bode para el sistema de *cobre(nitratos)*. Se puede observar de los gráficos de impedancia para dicho sistema en CO_2 saturado, que a potencial de reposo (figura 3.12.a) se presenta un fenómeno adicional al de la resistencia de la solución, y se ve como un bucle muy achatado. Conforme se van imponiendo los sobrepotenciales de reducción, se van distinguiendo diferentes fenómenos. Para el caso de la figura 3.12.b se aprecia un proceso que pueda asociarse a un Warburg, pero cuando se aplica un sobrepotencial mayor, figura 3.12.c, ahora se observa un fenómeno inductivo. En esta zona, donde todavía no hay corriente faradéica, la información que se obtiene por EIS se puede asociar únicamente a fenómenos de adsorción, y por lo tanto, los sistemas observados están mostrando los cambios en las propiedades adsorptivas de la superficie. Los cuales son totalmente diferentes a los obtenidos en las superficies *cobre(cloruros)* y *cobre(cloruros y nitratos)*

Para el diagrama de Bode en *cobre(nitratos)*, (figura 3.13.a), resalta que el ángulo de fase no llega a 90° y no empieza en cero. Parece haber por lo menos dos constantes de tiempo.

El análisis de los gráficos de impedancia efectuado para todos los sistemas muestra que los electrodos de cobre relacionados a los cloruros son muy similares entre sí, pero el relacionado al de nitratos simple, presenta diferencias importantes en la magnitud de las impedancias asociadas. En los diagramas de Nyquist, los bucles son mucho más achatados (figura 3.12) y en los diagramas de Bode las fases muy deprimidas (figura 3.13), comparándolas respectivamente con los que presentan los sistemas relacionados a cloruros (figura 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11).

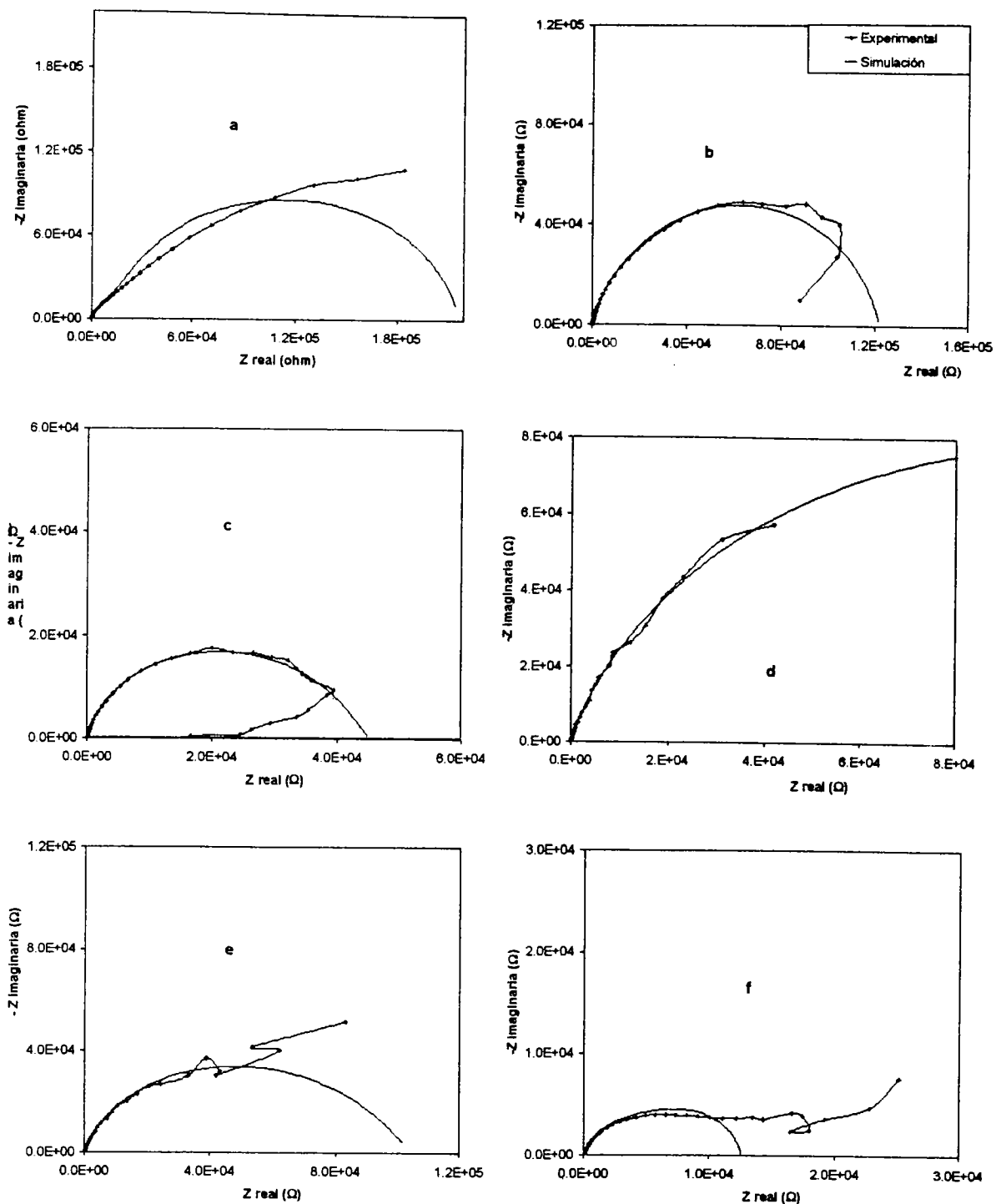


Figura 3.8. Gráficas de Nyquist de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial de reposo (a), y a cinco sobrepotenciales impuestos: (b) -0.2 , (c) -0.4 , (d) -0.6 , (e) -0.8 , y (f) -1.0 V vs Hg/Hg₂O en ambiente de CO₂ (g, saturado)/0.5 M NaHCO₃, a temperatura constante de 9°C, para el electrodo de cobre previamente electrodepositado en ambiente de cloruros. Se muestran las simulaciones con circuitos equivalentes.

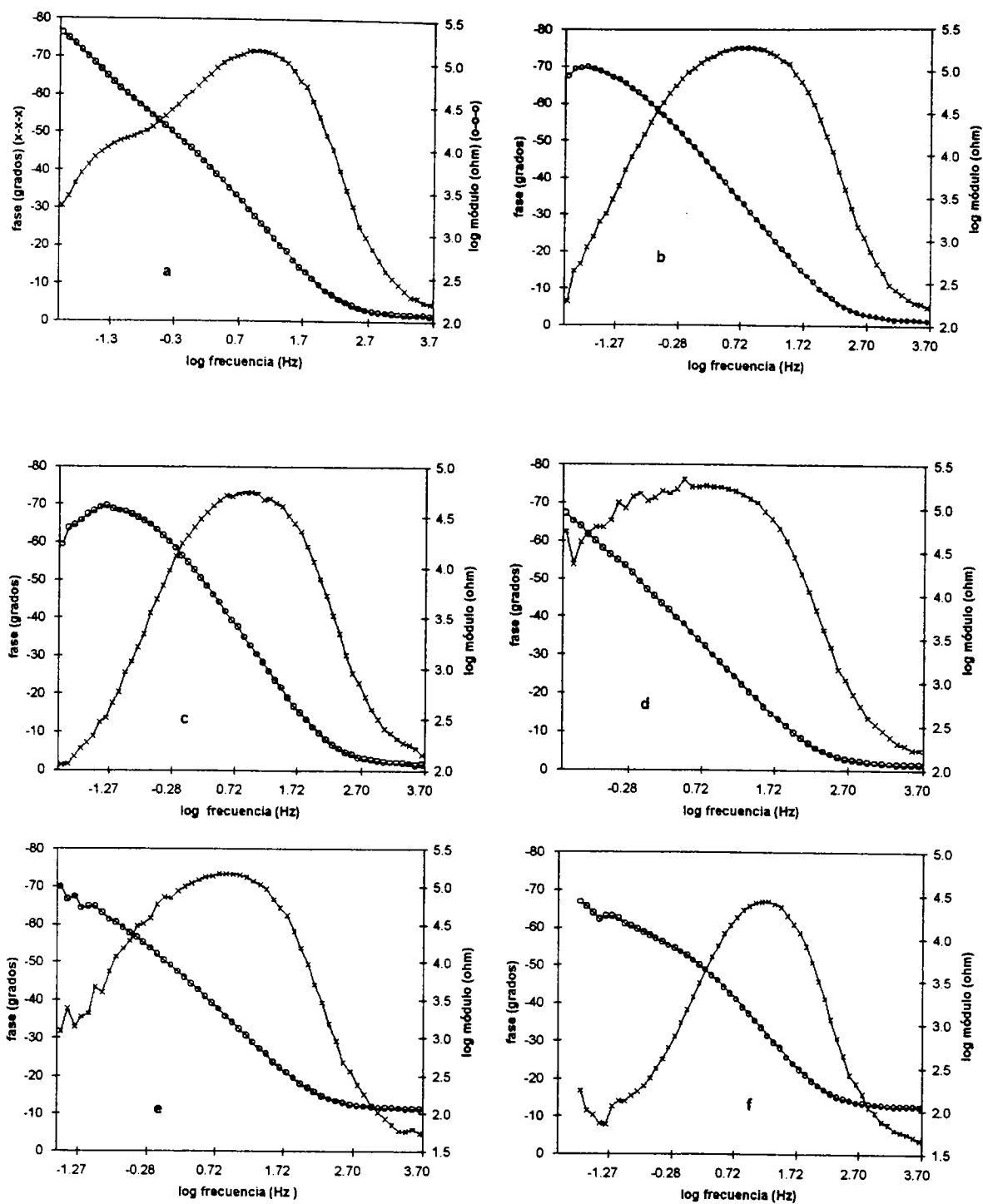


Figura 3.9. Gráficas de Bode de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial de reposo (a), y a cinco sobrepotenciales impuestos: (b) -0.2, (c) -0.4, (d) -0.6, (e) -0.8, y (f) -1.0 V vs Hg/Hg₂O en ambiente de CO₂ (g, saturado)/0.5 M NaHCO₃, a temperatura constante de 9°C, para el electrodo de cobre previamente electrodepositado en ambiente de cloruros. (fase x-x-x) (módulo o-o-o).

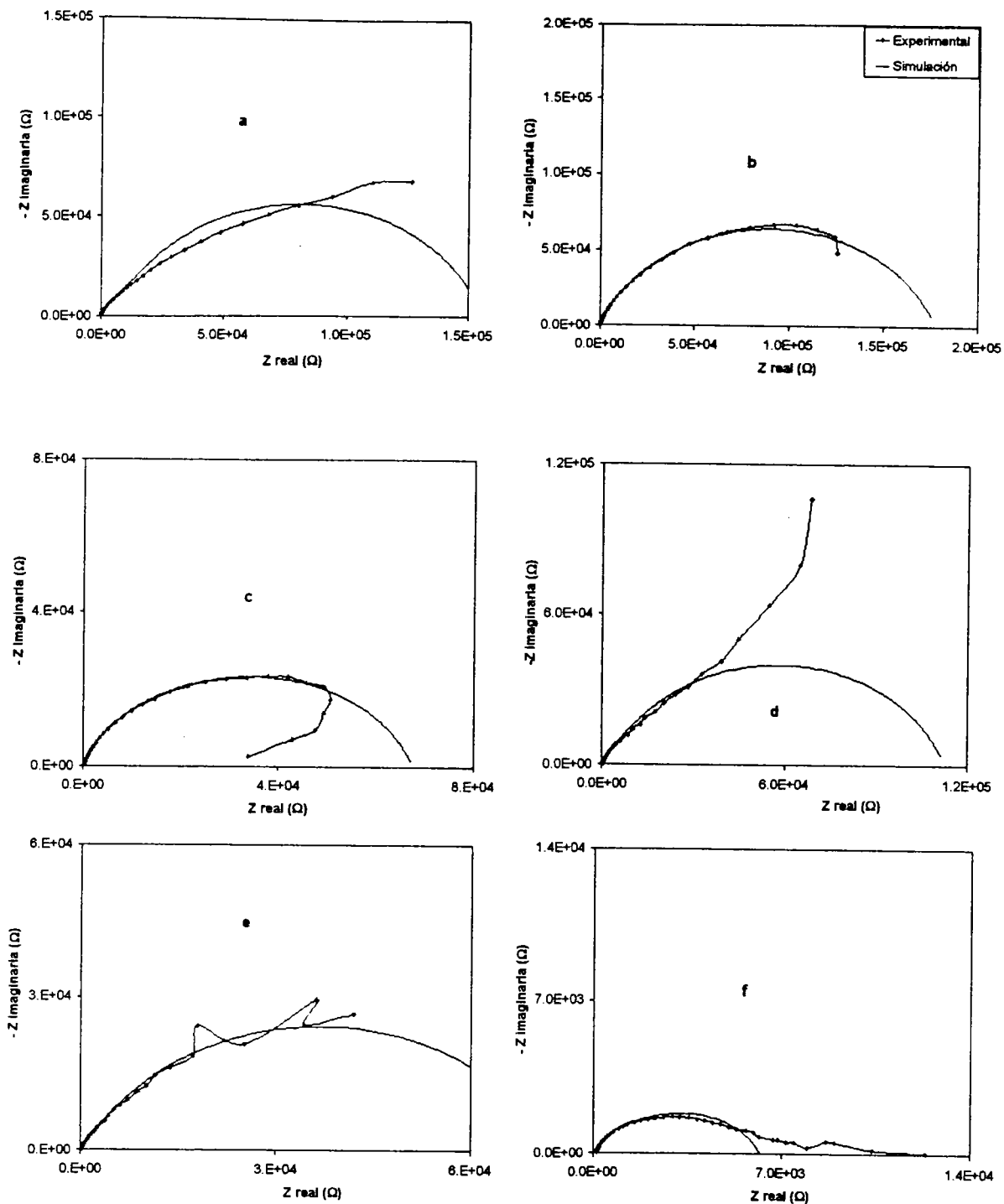


Figura 3.10. Gráficas de Nyquist de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial de reposo (a), y a cinco sobrepotenciales impuestos: (b) -0.2, (c) -0.4, (d) -0.6, (e) -0.8, y (f) -1.0 V vs Hg/Hg₂O en ambiente de CO₂ (g, saturado)/0.5 M NaHCO₃, a temperatura constante de 9°C, para el electrodo de cobre previamente electrodepositado en ambiente de cloruros y nitratos. Se muestran las simulaciones con circuitos equivalentes.

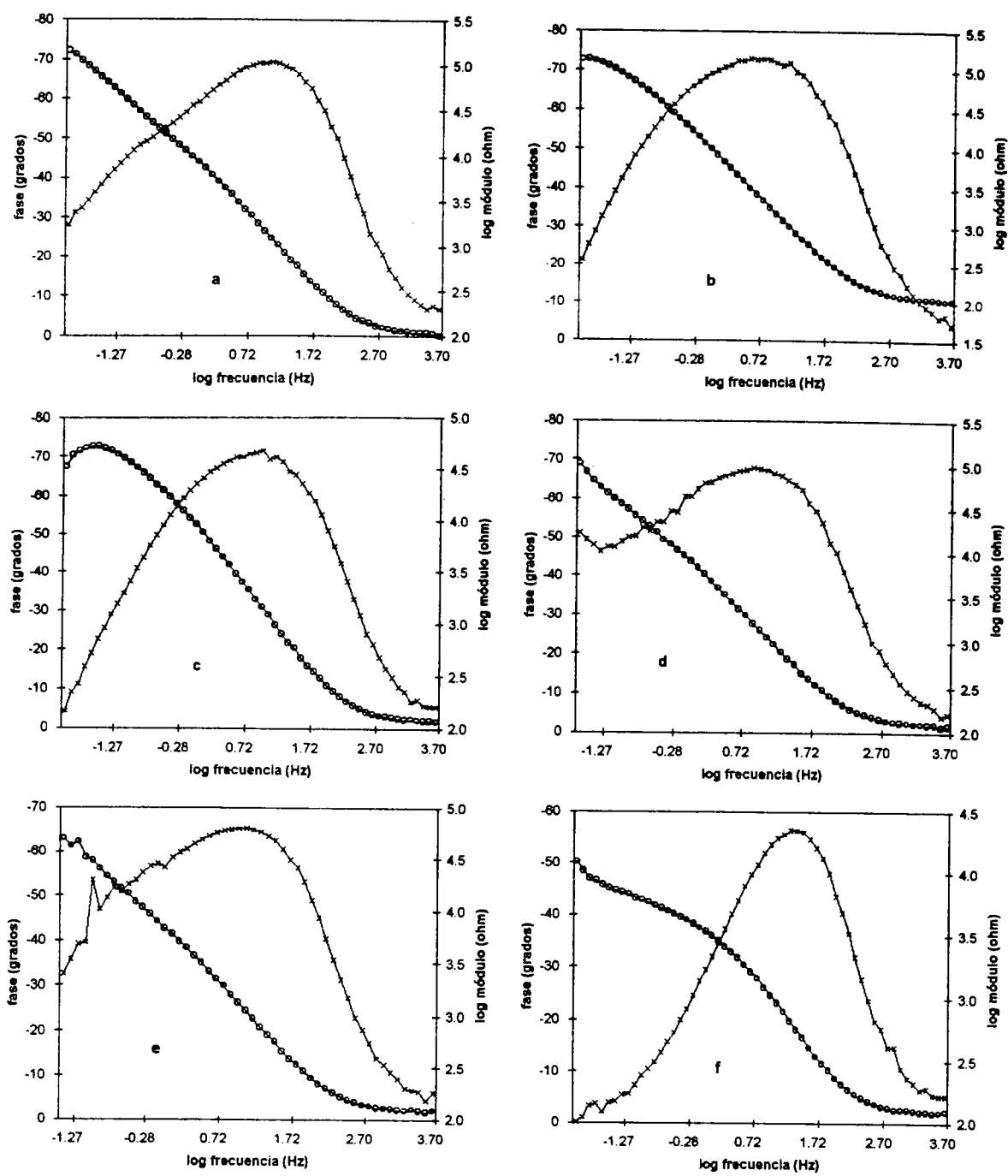


Figura 3.11. Gráficas de Bode de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial de reposo (a), y a cinco sobrepotenciales impuestos: (b) -0.2, (c) -0.4, (d) -0.6, (e) -0.8, y (f) -1.0 V vs Hg/Hg₂O en ambiente de CO₂ (g, saturado)/0.5 M NaHCO₃, a temperatura constante de 9°C, para el electrodo de cobre previamente electrodepositado en ambiente de cloruros y nitratos. (fase x-x-x) (módulo o-o-o).

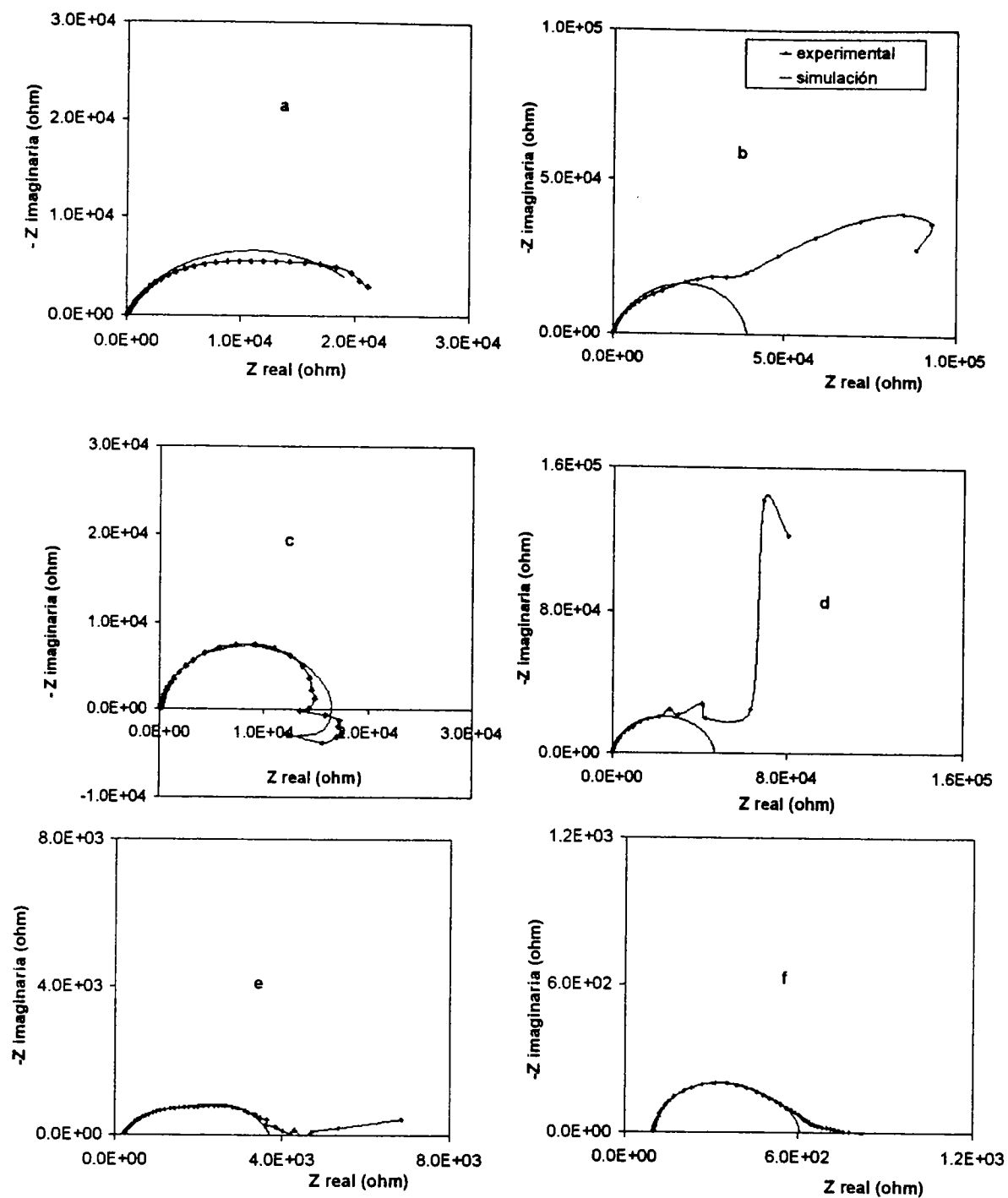


Figura 3.12. Gráficas de Nyquist de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial de reposo (a), y a cinco sobrepotenciales impuestos: (b) -0.2 , (c) -0.4 , (d) -0.6 , (e) -0.8 , y (f) -1.0 V vs Hg/Hg₂O en ambiente de CO₂ (g, saturado)/0.5 M NaHCO₃, a temperatura constante de 9°C, para el electrodo de cobre previamente electrodepositado en ambiente de nitratos. Se muestran las simulaciones con circuitos equivalentes.

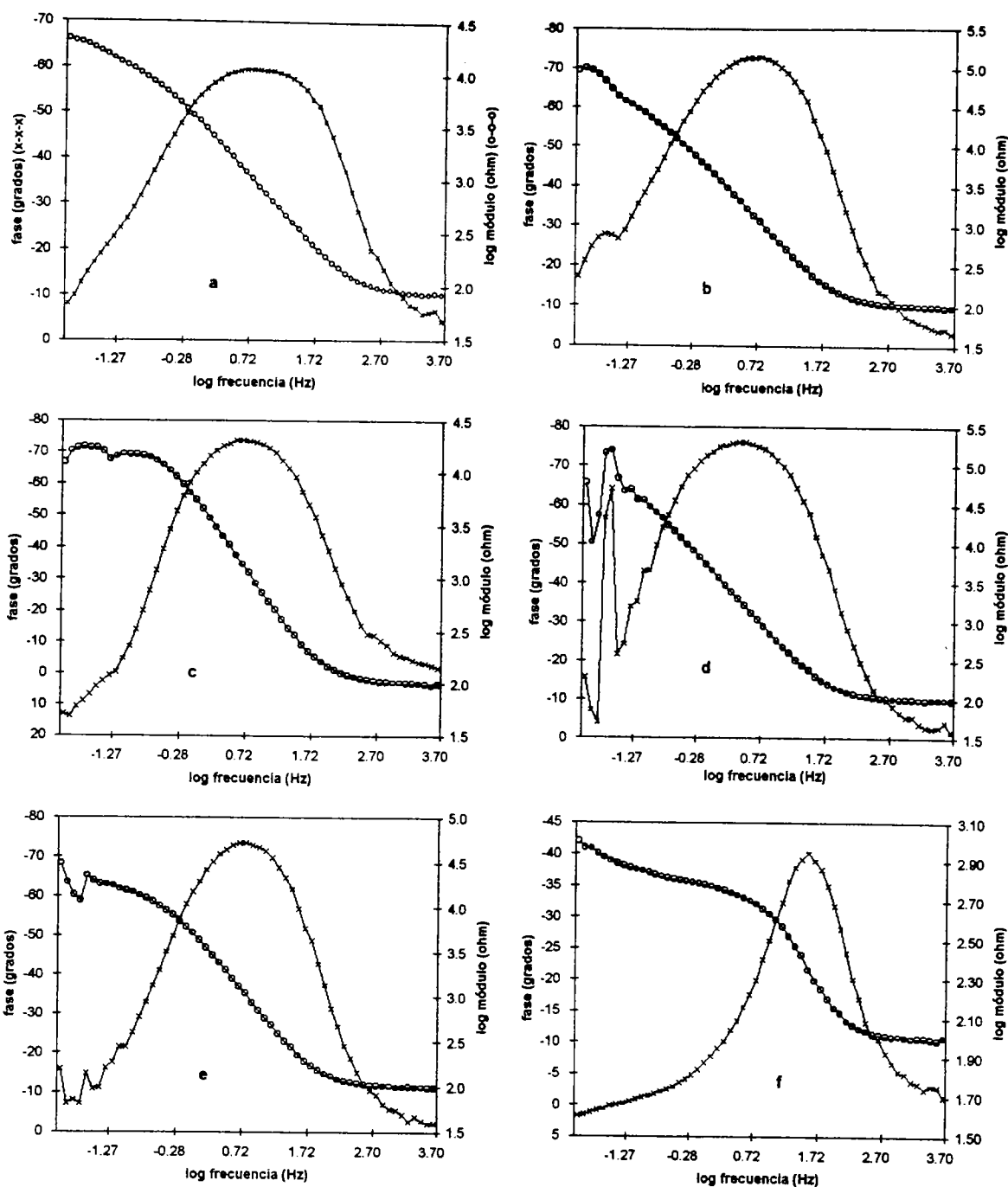


Figura 3.13. Gráficas de Bode características de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial de reposo (a), y a cinco sobrepotenciales impuestos: (b) -0.2, (c) -0.4, (d) -0.6, (e) -0.8, y (f) -1.0 V vs Hg/Hg₂O en ambiente de CO₂ (g, saturado)/0.5 M NaHCO₃, a temperatura constante de 9°C, para el electrodo de cobre previamente electrodepositado en ambiente de nitratos. (fase x-x-x) (módulo o-o-o).

3.3 Análisis de los diagramas de EIS

En la mayoría de los potenciales utilizados para obtener los diagramas de EIS, se ha mostrado que es el proceso de adsorción-reducción de CO_2 sobre los distintos sustratos producidos, el fenómeno que ocurre en estas interfases. Por esta razón se utiliza el circuito equivalente de la figura 3.14 para simular los diagramas de impedancia. Este circuito ha sido utilizado en la literatura⁹² para los procesos de adsorción simples; en donde R_s representa la resistencia de la solución, R_t la resistencia a la transferencia de carga, Q_{DL} contiene el término de capacitancia de la doble capa, Q_p representa el término de capacitancia del elemento en donde se representa el fenómeno de adsorción, y R_p representa la resistencia del fenómeno de adsorción. Las líneas continuas de las figuras 3.8, 3.10, y 3.12 representan los diagramas obtenidos con los elementos eléctricos del circuito equivalente óptimo (ver de la tabla 3.1 a la 3.4). Se realizaron las simulaciones con el programa Boukamp hasta encontrar los parámetros de circuitos equivalentes que tuvieran el mejor ajuste posible con los datos experimentales. La comparación de los datos experimentales con las simulaciones se ajustan en las zonas de altas frecuencias, pero a bajas frecuencias se presentan fenómenos que el modelo ya no puede describir.

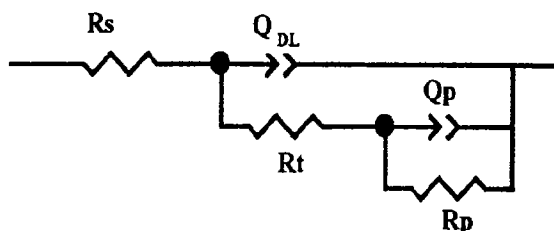


Figura 3.14. Circuito eléctrico equivalente usado para la simulación de los datos de impedancia. R_s representa la resistencia de la solución, R_t la resistencia a la transferencia de carga, Q_{DL} contiene el término de capacitancia de la doble capa, Q_p representa el término de capacitancia del elemento en donde se representa el fenómeno de adsorción, y R_p representa la resistencia del fenómeno de adsorción.

A partir de la información que proporcionan las simulaciones de circuitos equivalentes, se construye la gráfica de C_{DL} (capacitancia de la doble capa) contra sobrepotencial aplicado (figura 3.15.A). La capacitancia fue calculada a partir de la ecuación (12):

$$C = \frac{(QR)^{(1/n)}}{R} \quad (12)$$

donde Q es un elemento de fase constante que representa un capacitor cuando $n=1$. Esta Q aparece en las simulaciones cuando se tienen heterogeneidades en el sistema, por ejemplo, una geometría especial de la rugosidad de interfase. R es la resistencia asociada del circuito equivalente. En el caso de la doble capa, y de acuerdo al circuito propuesto, se tomó Q_{DL} y R_t para el cálculo de la capacitancia. Se está asumiendo que R_t representaría la resistencia a la transferencia de carga.

En la tabla 3.1 se presentan los valores que resultan de las simulaciones efectuadas para el sistema *cobre(cloruros)*. Se puede observar que las $n_{(DL)}$ relacionadas al elemento de fase constante Q_{DL} , son del orden de magnitud aceptado (0.85 -1) para atribuir el elemento a una capacitancia. Lo mismo sucede para las $n_{(p)}$ del elemento asociado a la adsorción (Q_p). La C_p se calculó a partir de la ecuación (12), asumiendo que la resistencia asociada es la R_p o resistencia del fenómeno de adsorción.

Tabla 3.1 Simulación de los datos de impedancia, de acuerdo a circuito equivalente descrito en la figura 3.9, para el sistema en ambiente de CO_2 (saturación)/0.5 M $NaHCO_3$, del electrodo de *cobre(cloruros)*. 10 lecturas por década, 10 mV, 5KHz a 10 mHz; 3000 rpm; 9°C

η (V vs Hg/Hg ₂ O)	R_s (Ω)	Q_{DL} $\times 10^5$ (F)	$n_{(DL)}$	C_{DL} $\times 10^5$ (F)	R_t (Ω)	R_p (Ω)	Q_p $\times 10^5$ (F)	$n_{(p)}$	C_p $\times 10^5$ (F)
0.0	113.99	1.60	0.88	1.48	36047	181750	2.60	0.88	3.21
-0.2	114.42	1.41	0.89	1.40	66794	55015	1.70	0.79	1.67
-0.4	113.87	1.45	0.89	1.28	25479	19716	1.96	0.43	0.56
-0.6	92.509	0.84	0.71	0.03	26.84	214770	0.92	0.93	0.97
-0.8	76.08	1.06	0.58	0.004	45.98	104390	1.09	0.93	1.10
-1.0	111.64	1.75	0.89	1.38	8504.6	3919.7	8.40	0.98	8.21

En la figura 3.15.A, donde se observa la capacitancia de la doble capa en función del sobrepotencial, se advierte que a partir del potencial del reposo y hasta una polarización de -0.4 V vs Hg/Hg₂O, todos los sistemas presentan un tipo de comportamiento, mientras que a sobrepotenciales entre -0.6 y -0.8 V vs Hg/Hg₂O se notan cambios importantes en la mayoría. Estos se asocian con cambios en los mecanismos de adsorción. En particular, para el sistema de nitratos existe un máximo a -0.6 V (figura 3.15.A.c) que es justo donde el sistema de cloruros presenta el mínimo (figura 3.15.A.a). Mientras que para la mezcla el comportamiento se podría ver como el promedio. Se sabe que los cloruros presentan fuertes propiedades de adsorción, que en este caso se podrían atribuir a la disminución de la corriente capacitiva, mientras que en los nitratos la superficie generada es sumamente dispersa, lo que podría estar viéndose como una acumulación de carga importante en la zona de la doble capa, y por lo tanto una alta capacitancia. Por otro lado, en las superficies obtenidas en la mezcla de electrolitos se estaría observando la competencia de estos dos fenómenos, dando como resultado un comportamiento intermedio.

Tabla 3.2 Simulación de los datos de impedancia, de acuerdo a circuito equivalente descrito en la figura 3.9, para el sistema en ambiente de CO₂(saturación)/0.5 M NaHCO₃, del electrodo de cobre (cloruros y nitratos). 10 lecturas por década, 10 mV, 5KHz a 10 mHz; 3000 rpm; 90C

η (V vs Hg/Hg ₂ O)	R _s (Ω)	Q _{DL} x10 ⁵ (F)	n(DL)	C _{DL} x10 ⁵ (F)	R _t (Ω)	R _p (Ω)	Q _p x10 ⁵ (F)	n(p)	C _p x10 ⁵ (F)
0.0	103.22	1.90	0.85	1.68	26215	129810	2.80	0.79	3.95
-0.2	108.12	1.86	0.86	1.95	72628	105160	1.76	0.72	2.24
-0.4	115.38	1.97	0.86	1.85	34270	35355	3.48	0.69	3.82
-0.6	116.74	2.14	0.85	1.91	24445	88120	2.20	0.76	2.71
-0.8	118.43	2.03	0.86	1.55	9360.3	63454	2.47	0.67	3.08
-1.0	120.17	2.36	0.86	1.54	3052.4	3035.5	12.00	0.72	8.10

Tabla 3.3. Simulación de los datos de impedancia, de acuerdo a circuito equivalente descrito en la figura 3.9, para el sistema en ambiente de CO₂(saturación)/0.5 M NaHCO₃, del electrodo de cobre(nitratos). 10 lecturas por década, 10 mV, 5KHz a 10 mHz; 3000 rpm; 9°C

η (V vs Hg/Hg ₂ O)	R _s (Ω)	Q _{DL} x10 ⁵ (F)	n(DL)	C _{DL} x10 ⁵ (F)	R _t (Ω)	R _p (Ω)	Q _p x10 ⁵ (F)	n(p)	C _p x10 ⁵ (F)
0.0	83.141	3.73	0.84	3.20	12067	5787.9	51.00	1	51.0
-0.2	98.64	3.22	0.89	3.17	27254	11654	7.40	1	7.4
-0.4	99.28	3.08	0.91	2.80	12294	5685.4	12.10	-0.93	26.0
-0.6	100.97	3.82	0.92	4.00	43978	3007.9	16.60	1	17.0
-0.8	93.05	2.41	0.81	0.38	15.458	17804	1.12	1	1.1
-1.0	98.82	3.23	0.92	2.24	450.61	57.15	93.70	1	94.0

Tabla 3.4. Simulación de los datos de impedancia, de acuerdo a circuito equivalente descrito en la figura 3.9, para el sistema en ambiente de CO₂(saturación)/0.5 M NaHCO₃, del electrodo de cobre. 10 lecturas por década, 10 mV, 5KHz a 10 mHz; 3000 rpm; 9°C

η (V vs Hg/Hg ₂ O)	R _s (Ω)	Q _{DL} x10 ⁵ (F)	n(DL)	C _{DL} x10 ⁵ (F)	R _t (Ω)	R _p (Ω)	Q _p x10 ⁵ (F)	n(p)	C _p x10 ⁵ (F)
0.0	241.4	0.47	0.87	0.38	47115	93924	1.06	0.54	1.06
-0.2	250.53	0.48	0.87	0.38	41977	27855	0.68	0.84	0.49
-0.4	236.97	1.34	0.78	1.01	26950	20390	0.37	1	0.37
-0.6	211.17	2.29	0.71	0.54	1262.3	5855.5	3.42	0.77	2.12
-0.8	202.18	3.57	0.66	0.96	2199.1	1313.5	22.9	0.79	16.6
-1.0	225.87	2.27	0.73	0.40	406.37	112.23	95.9	0.82	58.8

En la figura 3.15.B, que representa la relación entre la R_t y el sobrepotencial aplicado, se observa un aumento en la R_t para los sistemas investigados, presentando un máximo en -0.2 V vs Hg/Hg₂O. A partir de este punto, la R_t disminuye para los sistemas a, b y d, pero en *cobre(nitratos)*, figura 3.15.B.c, se presenta otro máximo en -0.6 V vs Hg/Hg₂O. Para el sistema de nitratos la resistencia es máxima a dicha polarización, mientras que para el de cloruros es mínima, en tanto que en las superficies generadas de la mezcla (figura 3.15.B.b) se presenta otra vez un comportamiento intermedio. La resistencia a la transferencia de carga en general, va disminuyendo para los sistemas con cloruro y para el blanco de cobre, lo que representaría la situación que se va propiciando para la posterior reacción. En cambio en el nitrato, el sistema no tiene una tendencia viable a la disminución, y por el contrario, en el potencial señalado presenta mayor resistencia a la transferencia de carga. Se ha reportado que para HER sobre Cu(hkl) la reducción del protón es un proceso sensible a la estructura, ya que a bajos sobrepotenciales la producción de hidrógeno es mayor sobre Cu(100) que sobre Cu(111), mientras que para sobrepotenciales mayores la relación se invierte. Esta situación se debe a la adsorción del bisulfato, ya que esta es sensible a la estructura cristalina del sustrato. A potenciales más positivos son más bien especies inhibitoras que catalizadoras para HER. En el caso de la adsorción de CO sobre *cobre(nitratos)*, lo que se está observando es justamente un proceso de inhibición, que de acuerdo a la voltamperometría (figura 3.2.c), a potenciales más negativos, se convierte en el sistema más catalítico.

En la figura 3.15.C, se representa la gráfica de la capacitancia de adsorción (C_p) en relación con el sobrepotencial. Las magnitudes de las C_p para los sistemas de *cobre(cloruros)*, *cobre (cloruro y nitrato)*, así como para el de *cobre masivo* (figura 3.15.C.d), son muy similares. La tendencia a mantenerse constante también es similar, hasta que en el sobrepotencial de -0.6 V vs Hg/Hg₂O el cobre masivo se dispara a valores muy superiores. Para el sistema de *cobre(nitratos)* (Figura 3.15.C.c) esta capacitancia siempre tiene magnitudes y tendencias muy diferentes al compararla con las demás. Es importante señalar sin embargo, que el sistema de *cobre(cloruro y nitrato)*, también presenta un comportamiento mediado de los sistemas simples, ya que aunque en lo general es muy parecido al resultado del sistema *cobre(cloruros)* (Figura 3.15.C.a), en particular en el sobrepotencial de -0.4 V vs Hg/Hg₂O, presenta un comportamiento más parecido al de *cobre(nitratos)*. El sistema que presenta la mayor capacitancia de adsorción es el *cobre(nitratos)*, y si dicha capacitancia se debe a la adsorción de CO en el sustrato electrodico,

entonces el que podría presentar mejores oportunidades para que después se realizara la reducción de CO_2 sería precisamente este sistema.

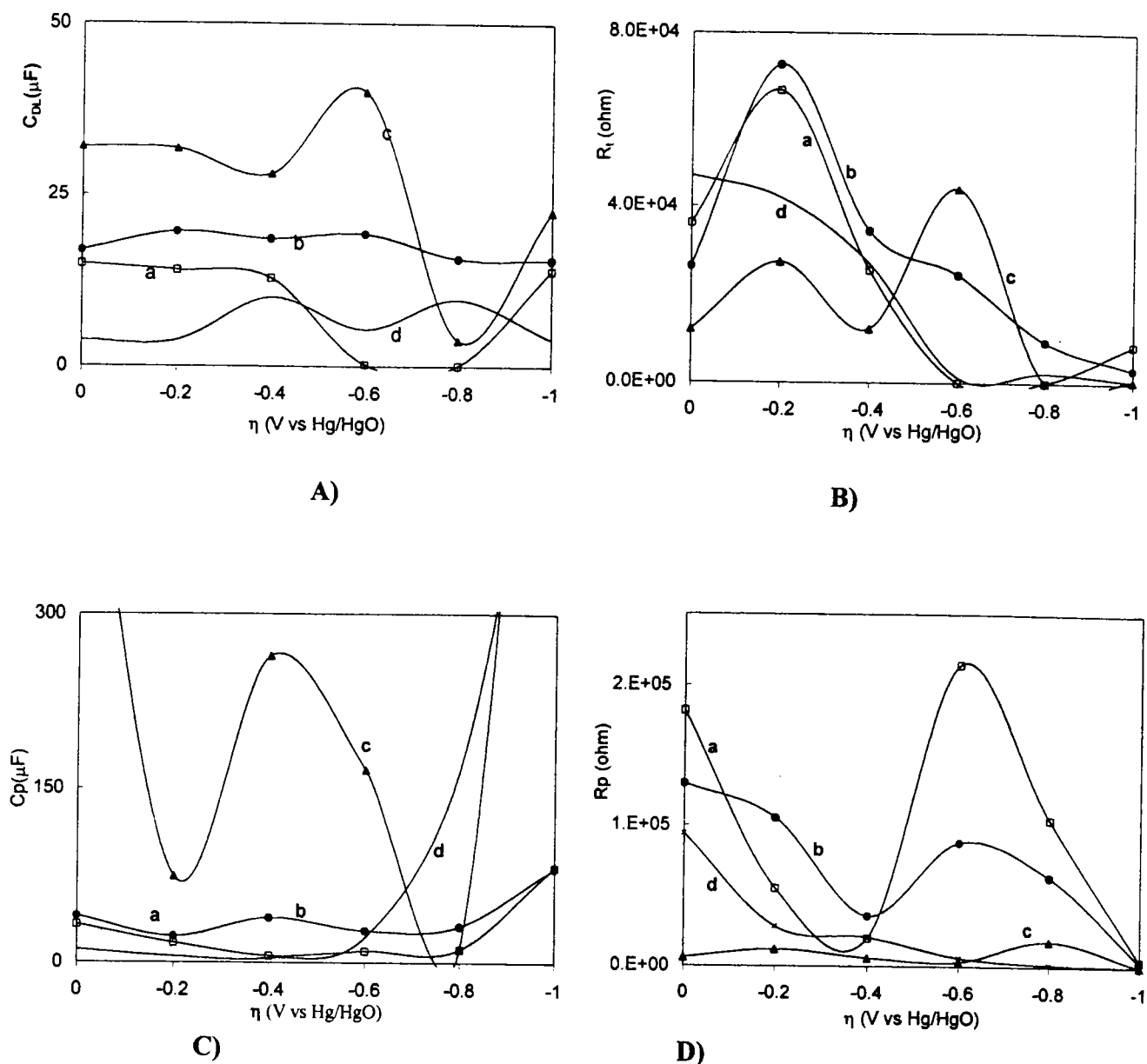


Figura 3.15. Gráficas, a partir de los datos de las simulaciones hechas con el circuito equivalente que se presenta en la figura 3.9, para electrodos de cobre previamente electrodepositados sobre carbón vítreo en: a) 1M de NaCl; b) 1M NaCl + 1M de NaNO_3 y; c) 1M de NaNO_3 ; así como para (d) el blanco en placa de cobre, de: A) C_{DL} (capacitancia de la doble capa) contra sobrepotencial aplicado; B) R_t (resistencia a la transferencia de carga) contra el sobrepotencial aplicado; C) C_p (capacitancia del fenómeno de adsorción) contra sobrepotencial aplicado; y, D) R_p (resistencia del fenómeno de adsorción) contra el sobrepotencial aplicado.

La Figura 3.15.D muestra la relación entre la resistencia del proceso de adsorción (R_p) y el sobrepotencial aplicado. La tendencia de la relación R_p vs η es muy similar para el caso de todos los electrodos producidos por electrodeposición, en tanto que para el *cobre masivo* (Figura 3.15.D.d), la tendencia siempre es a la disminución de la resistencia.

Aquí los sistemas *cobre(cloruro)* y *cobre(cloruro y nitrato)* (figura 3.15.D.a y b) presentan dos puntos de inflexión característicos: un mínimo en alrededor de -0.4 V vs Hg/Hg₂O; y un máximo en -0.6 V. Las magnitudes de la resistencia son, en general, muy superiores a la mostrada en el sistema de *cobre(nitratos)* (Figura 3.15.D.c). Para este último sistema, se puede apreciar que el mínimo se recorre a -0.6 , y el máximo a -0.8 V vs Hg/Hg₂O. Su menor resistencia a la adsorción de CO, y su mayor capacitancia, convierten al electrodo de *cobre(nitratos)*, en el que tiene las mejores oportunidades para la electroreducción de CO₂.

Conclusiones

Se estudió el proceso de adsorción de las especies reactivas del CO₂ en medio acuoso alcalino sobre las superficies de cobre generadas potencioestáticamente.

De las voltamperometrías típicas de reducción para los electrodos en medio CO₂ saturado, se puede observar que todos los sistemas presentan un pico de corriente en un potencial de aproximadamente -0.60 V vs Hg/Hg₂O, y se propone asociarlo con la adsorción del CO de acuerdo a una orientación cristalina particular.

El proceso observado sobre *cobre(nitratos)* en presencia de CO₂ muestra las mismas características que las encontradas para Cu(111) en HER⁶¹, donde la adsorción del bisulfato en estos trabajos, que es el electrolito soporte utilizado, es sensible a la estructura cristalina del sustrato. En este sentido, se podría relacionar la topología característica del sistema *cobre(nitratos)*, como un antecedente de sitios de adsorción con propiedades particulares, de tal manera que la adsorción de CO primero inhibe y después cataliza la reducción.

A partir de las determinaciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a potencial impuesto, se obtuvieron los diagramas de Nyquist y de Bode. El intervalo de polarización seleccionado fue aquél donde la contribución de la corriente faradéica es pequeña, por lo que todos los cambios se relacionan únicamente a las propiedades adsorptivas de la

superficie. Con la información que este estudio proporcionó, se realizaron simulaciones hasta encontrar los parámetros de circuitos equivalentes con el mejor ajuste posible a los datos experimentales. En el circuito equivalente simulado se incorporan dos elementos: por un lado el correspondiente a la capacitancia de la doble capa y su relación con la transferencia de carga, y por otro, un fenómeno de adsorción simple, el cual está directamente relacionado con el estado superficial del cobre. Particularmente, este proceso de adsorción parece mostrar el predominio de una orientación metalográfica en cada superficie del cobre estudiada. Esta orientación preferencial se encuentra controlada por el medio electrolítico en donde se lleva a cabo el proceso previo de electrodeposición del cobre.

Cualitativamente, se podría proponer que la presencia de cloruros en el baño de electrodeposición favorecería las fases Cu(100), mientras que el nitrato podría preferenciar el crecimiento de fases Cu(111). Esto explicaría el diferente comportamiento de adsorción del CO evaluado a través del análisis de los diagramas de impedancia. Evidentemente esto es sólo una propuesta que deberá ser corroborada con otro tipo de estudios superficiales. Sin embargo, a pesar de esto, los resultados obtenidos en esta sección verifican la hipótesis inicialmente planteada en este trabajo.

4.

Conclusiones

4. Conclusiones

El problema de la reducción de CO_2 en medio acuoso es muy complejo porque involucra una gran cantidad de problemas que deben resolverse. Dichos problemas podrían resumirse en: encontrar el material electroódico idóneo para la electrocatálisis y aumentar la selectividad de los productos mediante un claro entendimiento de los mecanismos de reacción. En este sentido, se ha encontrado que el material con mejores propiedades electrocatalíticas es el cobre, sin embargo, sigue presentando una dificultad importante: tiende a desactivarse con el tiempo debido a un envenenamiento de la superficie provocado por los productos de reacción. La reducción del CO_2 involucra una gran cantidad de electrones transferidos, que de acuerdo al producto de reacción, va de 2 a 8. También compete con la reducción del protón, es muy sensible al pH interfacial y a las características estructurales del sustrato electroódico.

Es necesario entender qué papel juegan la morfología y las características energéticas de la superficie electroódica, para poder así minimizar las variables que pueden intervenir en los resultados de la reducción y su selectividad. Se ha visto que los sustratos monocristalinos de cobre permiten hacer selectiva la reducción de CO_2 , sin embargo, tener electrodos monocristalinos es muy costoso y no ofrece proyección a gran escala.

En esta investigación se ha propuesto generar potencioestáticamente superficies de cobre sobre carbón vítreo. El estudio de dichas superficies a través de técnicas electroquímicas y de SEM, permite diseñar sustratos con propiedades tales que aseguren las condiciones idóneas para la reducción selectiva del CO_2 . En este sentido se ha planteado que en el depósito de cobre en medio alcalino, y en presencia de los aniones convenientes, se producirán orientaciones cristalográficas preferentes debidas a la nucleación y al crecimiento particular que ocurrirá en cada caso. Se demuestra que el electrolito soporte, lejos de ser inerte en la electrocristalización de metales, produce efectos sustanciales en la morfología y características energéticas de los depósitos.

Por otro lado, los estudios previos de reducción de CO_2 sobre electrodos monocristalinos de cobre, permiten proponer una metodología de análisis de eficiencia de las superficies de cobre generadas potencioestáticamente. En esta dirección, es necesario evidenciar que la parte más importante del mecanismo de reacción, es la manera en que se

lleve a cabo la adsorción de CO sobre el sustrato de cobre. Para explorar dicha adsorción, se introducen estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica a potencial impuesto, en la zona donde la contribución de la corriente faradéica es pequeña, por lo que todos los cambios se relacionan únicamente a las propiedades adsorptivas de la superficie.

Los resultados de la investigación producen las siguientes conclusiones generales:

- I. La reducción de cobre sobre carbón vítreo en medio alcalino amoniacal y en presencia de nitratos, sufre una reacción química secundaria o acoplada debido a que los nitratos presentes en solución oxidan al cobre recién depositado. La presencia de los cloruros en el baño de nitratos parece disminuir considerablemente esta reacción.
- II. La electrocristalización de Cu sigue un mecanismo 3D limitado por difusión.
 - a) Los cloruros se adsorben sobre la superficie electródica de tal manera que bloquean los posibles sitios de depósito, esta situación crea superficies con crecimiento de depósitos granulares y separados entre sí.
 - b) en medio de cloruros y nitratos, la introducción de los nitratos compite con la adsorción de los cloruros y produce superficies con depósitos granulares menos separados entre sí, comparándolas con las superficies producidas en presencia de cloruros simples.
 - c) El mecanismo de electrocristalización 3D limitado por difusión se ve modificado por la aparición de la reacción simultánea de reducción de nitratos. La redisolución de cobre en baño de nitratos hace que los depósitos sean dispersos.

Estas características macroscópicas serán asociadas a la presencia de orientaciones cristalinas preferenciales en cada caso.

III. A partir del estudio del proceso de adsorción de las especies reactivas del CO_2 en medio acuoso alcalino sobre las superficies de cobre generadas potencioestáticamente, se obtuvo un pico de corriente, en aproximadamente -0.6 V vs Hg/HgO , que se asocia con la adsorción del CO, de acuerdo a una orientación cristalina particular para cada electrodo de cobre producido potencioestáticamente. Dicha adsorción característica no se observa en el electrodo de *cobre masivo*. El método de preparación de los electrodos de cobre permite obtener superficies electrocatalíticas con propiedades específicas para la adsorción de las especies reactivas en la reducción de CO_2 en medio acuoso alcalino.

Para eliminar la posibilidad de que los efectos de catálisis observados en la reducción de CO_2 sobre los electrodos de cobre generados potencioestáticamente, resulten de la dispersión obtenida en la electrocristalización, y por lo tanto, en el simple aumento de la corriente faradéica, se debe discriminar entre los fenómenos difusivos y los adsortivos. Para el electrodo de *cobre(nitratos)* se demuestra, a través de un estudio comparativo con circuitos equivalentes, que los fenómenos energéticos superficiales en el intervalo de polarizaciones atribuido a donde ocurre la adsorción, son sustancialmente diferentes a los de los electrodos de *cobre(cloruros)*, y de *cobre(cloruro y nitrato)*, y por lo tanto, no podrían deberse a efectos difusivos. Por otra parte, en todas las pruebas efectuadas, el electrodo de *cobre(cloruro y nitrato)* muestra tener propiedades características intermedias a las de los otros dos electrodos, pero siempre manteniendo más similitud con el electrodo de *cobre(cloruros)*. Lo anterior demuestra la alta consistencia que proporcionan las pruebas, su reproducibilidad, y la interesante competencia entre los iones nitrato y cloruro en la electrocristalización de cobre.

Cualitativamente, se podría proponer que la presencia de cloruros en el baño de electrodeposición favorecería las fases Cu(100), mientras que el nitrato podría preferenciar el crecimiento de fases Cu(111). Esto explicaría el diferente comportamiento de adsorción del CO evaluado a través del análisis de los diagramas de impedancia. Evidentemente esto es sólo una propuesta que deberá ser corroborada con otro tipo de estudios superficiales. Sin

embargo, a pesar de esto, los resultados obtenidos verifican la hipótesis inicialmente planteada en este trabajo.

Las propiedades electrocatalíticas del sustrato producido en la electrorreducción de Cu sobre carbón vítreo en diferentes medios electrolíticos alcalinos, "*guardan memoria*" del sistema de donde provienen. De tal manera que el método de preparación permite obtener superficies electrocatalíticas con propiedades específicas para la adsorción de las especies reactivas en la reducción de CO₂ en medio acuoso alcalino.

El electrodo que presenta las mejores oportunidades para la eficiente electrorreducción de CO₂ en medio acuoso es el de *cobre(nitratos)*, dado que se observa como el de mayor capacitancia en presencia de CO₂.

Perspectivas:

- Se propone hacer estudios RAMAN in situ, para comprobar la adsorción de CO en esa zona.
- Hacer el estudio completo de reducción con CO₂ en un electrodo de cobre producido en medio nitratos, el cual se piensa resultaría el más viable en una catálisis efectiva de reacción.



Referencias

1. Aurian-Blajeni., in **Electrochemistry in Transition** (edited by O.J. Murphy, S. Srinivansan and B.E. Conway), Plenum Press, N.Y. Pp. 381-396. (1992)
2. Jitaru M. Lowy D.A. Toma B.C., and Oniciu L. *J Appl.Electrochem.* **27**, 875-889. (1997)
3. Hori, Y. Takahashi R., Yoshinami Y., and Murata A.. *J.Phys.Chem. B.* **101**, 7075-7081. (1997),
4. Hara K. and Sakata T. *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **70**, 571-576. (1997)
5. Hara, K., Kudo A. and Sakata T. *J.Electroanal.Chem.* **421**, 1-4. (1997)
6. Ohta K., Kawamoto M., Mizuno T. and Lowy D.A. *J. Appl. Electrochem.* **28** 717-724. (1998).
7. Seiichiro N. and Akira K.. *J. Electroanal.Chem.* **319**, 381-385. (1991)
8. Kudo A., Nakagawa S., Tsuneto A. and Sakata T.. *J. Electrochem. Soc.* **140** (6), 1541-1545. (1993)
9. Masashi K., Tsutomu Sh., Chyongjin P., Shozo Y.. *J.Phys.Chem.* **96**, 3521-3526. (1992)
10. Bahnemann D., Henglein A., Lillie J. and Spanhel L.. *J.Phys Chem.* **88**, 709-711. (1984)
11. Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., and Honda, K.. *Nature* **277**, 637. (1979)
12. Cook R.L., MacDuff R.C. and Sammells A.F. *J.Electrochem.Soc.* **135**, 3069-3070 (1988)
13. Taniguchi I., Aurian-Blajeni B. and Bockris J. O'M. *Electrochim.Acta.* **29** (7), 923-932 (1984).
14. Frese, K.W. *J.Electrochem.Soc.* **138** (11), 3338-3344. (1991)
15. Bandi A., and Kühne H.-M.. *J. Electrochem.Soc.* **139** (6) 1605-1610 (1992)
16. Tsukasa Y., Takeaki I.. *J. Electroanal .Chem.* **344**, 355-362. (1993)
17. Hori Y, Kikuchi K., Suzuki S. *Chem. Lett.* 1695-1698. (1985),
18. Kaneco S., Iiba K., Ohta K., Mizuno T. and Saji A.. *Electrochim.Acta.* **44**, 573-578 (1998).
19. Haitao H. *J.Electrochem.Soc.* **139** (2), 55C-58C (1992).
20. Arévalo M.C., Gomis-Bas C., Pastor E. González S. and Arvía A.J.. *Electrochim.Acta.* **37** (6) 1083-1091 (1992)
21. Ohkawa, Hashimoto, and Fujishima . *J.Electroanal.Chem.* **345**, 445-456 (1993).
22. Hara K., Kudo A. and Sakata T.. *J.Electroanal.Chem.* **421**, 1-4 (1997)
23. Hara K and Sakata T.. *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **70**, 571-576 (1997)
24. Ogura K. Endo, N., and Nakayama M. J. *Electrochem.Soc.* **145** (11) 3801-3809 (1998)
25. Goren Z., Willner I. *J. Phys. Chem.* **94**, 3784-3790, (1990)
26. Monnier A., Augustynski J., Stalder C. *J. Electroanal.Chem.* **112**, 383-385. (1980)
27. Kriacou G., and Anagnostopoulos A.. *J.Electroanal.Chem.* **322**, 233-246 (1992).
28. Hori Y., Murat A. and Takahashi R. *J.Chem.Soc.. Faraday Trans 1.* **85**(8), 2309-2326, (1989).
29. Bandi A., Schwarz J. and Maier C.U.. *J.Electrochem.Soc.* **140** (4) 1006-1008 (1993)
30. Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T. and Koga O.. *Electrochim. Acta.* **39** (11/12) 1833-1839, (1994).
31. Hori Y., Koga O., Hiroki Y., and Tadanori M. *Electrochim. Acta.* **40**, 2617-2622 (1995)
32. Hernández R.M. and Kalaji M. *J.Electroanal.Chem.* **434**, 209-215. (1997)
33. Kim J.J., Summers D.P. and Frese K.W.. *J.Electroanal.Chem.* **245**, 223-244 (1988).
34. DeWulf D.D., Jin T. and Bard A.J.. *J. Electrochem.Soc.* **136** (6) 1686-1691, (1989).

35. Lee J, Tak Y. *Electrochim. Acta.* **46**,3015-3022 (2001)
36. Jermann B. and Augustynski J.. *Electrochim. Acta.* **39**, 771, (1994)
37. Smith B.D., Irish D.E., Kedzierzawsky P, and Augustynski J.. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 4288, (1997).
38. Cook R.L., Mac Duff R.C and Sammels A.F. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2375-2376, (1987).
39. Teeter T.E. *J. Chem. Phys.* **22**, 759 (1954)
40. Hori Y. and Suzuki SH. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1387. (1983)
41. Osetrova N.V., Bagotzky V.S., Guizhevsky S.F. and Serov Y.M. *J. Electroanal. Chem.* **453**, 239-241. (1998)
42. Bockris J.O'M. and Reddy, A.K.N. **Modern Electrochemistry.** Vol 2. Chapter 7. Plenum Press: N.Y. (1970)
43. Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T. and Koga O. *Surf. Sci.* **335**, 258-263, (1995).
44. Hori Y., Tsukamoto T., Koga O. and Yamazaki H.. *Electrochim. Acta.* **39**(17), 2495-2500, (1994).
45. Wasmus S., Cattaneo E., and Vielstich W.. *Electrochim. Acta.* **35**, 771-775 (1990).
46. Hernández-R, and Kalahi M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 3957 (1996).
47. Lipkowski J. and Ross P.N. **Adsorption of Molecules at Metal Electrodes.** VCH Publishers: New York, Weinheim, Cambridge (1992)
48. Bonou L., Eyraud M., Denoyel R. and Massiani Y. *Electrochim. Acta.* **47**, 4139-4148 (2002).
49. Jovic V.D. and Jovic B.M. *J. Serb. Chem. Soc.* **66**, 935-952 (2001).
50. Broekmann P., Wilms M., Kruff M., Stuhlmann C. and Wandelt K. *J. Electroanal. Chem.* **467**, 307-324 (1999).
51. Broekmann P., Wilms M., Spaenig A. and Wandelt K. *Progress in Surf. Sci.* **67**, 59-77 (2001)
52. Markovic N.M., Grgur B.N., Lucas C.A. and Ross P.N. *Electrochim. Acta.* **44**, 1009-1017 (1998).
53. Wu S., Lipkowski J., Tyliszczak T., and Hitchcock A.P. *Progress in Surf. Sci.* **50**, 227-236 (1995).
54. Ragoisha G A. and Bondarenko A.S. *Electrochemistry Communications.* **5**, 392-395, (2003)
55. Miyake M., Murase K., Hirato T. and Awakura Y.. *Surface and Coatings Technology.* **169-170**, 108-111, (2003)
56. Gileadi E. **Interfacial Electrochemistry.** Addison-Wesley. Pp.303. (1975)
57. Petrii O.A. and Tsirlina G.A.. *Electrochimica Acta.* **39**, (11/12) 1739-1747 (1994).
58. Valand T.. *Int. J. Hydrogen Energy.* **22** (7) 669-673 (1997).
59. Sakong S. and Gross A.. *Surf. Sci.* **525** (1-3) 107-118 (2003)
60. Foresti M.L., Pezzatini G. and Innocenti M.. *J. Electroanal. Chem.* **434**, 191-200 (1997)
61. Brisard G., Bertrand N., Ross P.N. and Markovi N.M.. *J. Electroanal. Chem.* **480** (1-2) 219-224 (2000)
62. Behzadian B., Piron D.L., Fan C. and Lessard J.. *Int. J. Hydrogen Energy.* **16** (12), 791-796 (1991).
63. Hori Y., Takahashi, Koga O. and Hoshi. *J. Mol. Cat. A.: Chemical.* **199** (1-2) 39-47 (2003).
64. Koga O., Matsuo , Hoshi N. and Hori Y.. *Electrochim. Acta.* **44** (6-7) 903-907 (1998)

65. Koga O., Watanabe Y., Tanizaki M. and Hori Y.. *Electrochim. Acta* **46** (20-21) 3083-3090 (2001).
66. Takahashi I., Koga O., Hoshi N. and Hori Y.. *J. Electroanal. Chem.* **533** (1-2) 135-143 (2002)
67. Drogowska M, Brossard L., and Ménard H.. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2787 (1992).
68. Salimon J., Hernández-Romero R.M. , and Kalaji, M. *J. Electroanal. Chem.* **538-539** (2002) 99-108
69. Bonicke I, Thieme F, Kirstein W. *Surf. Sci.* **395**, 138-147 (1998).
70. Friebe P., Bogdanoff P., Alonso-Vante N. and Tributsch H. *J. Cat.* **168**, 374-385 (1997).
71. M. Paunovic, in: L.T. Romankiw, D.R. Turner (Eds), Proc. Symp. Electrodeposition Technology, Theory and Practice, Vol. **87-17**, The Electrochemical Society, New York, 1987, p. 345
72. Vargas T., Varma R., in: R. Varma, J.R. Selma (Eds.), **Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes**, Chap. 15, Wiley, New York, 1991.
73. Palomar-Pardavé M., González I., Soto A. and Arce E.M.. *J. Electroanal. Chem.* **443** 125-136. (1998)
74. Barrera E., Palomar P.M., Batina N. And González I. *J. Electrochem. Soc.* **147** (5), 1787-1796 (2000).
75. Smith R.M. and Martell. **Critical Stability Constants**, Vol 4, Plenum, New York (1976).
76. Nila C, y González, I. Tesis de Maestría. UAM-I. México, 1992
77. Nila, C., and González I. *Hydrometallurgy.* **47**, 63, (1996).
78. Nila C, and González I. *J. Electroanal. Chem.* **401**, 171. 1996.
79. Quickenden T.I. and Xu Qingzhong. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1248 (1996)
80. Pourbaix M. and N. de Zoubov, in **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**, Ed. National Association of Corrosion Engineers, section 18.1, pp 493-503, (1974)
81. Smith R.M. and Martell A.E.. **Critical Stability Constants** Vol. 3. Plenum Press, N.Y. (1974).
82. Rossiter B.W. and Hamilton J.F. Ed. **Physical methods of Chemistry.** 2nd. Ed. Vol II. **Electrochemical methods.** Chapter 4. Cyclic voltammetry, ac polarography, and related techniques. USA: John Wiley & sons, (1986).
83. Bard A.J. and Faulkner L.R. **Electrochemical methods. Fundamentals and Applications.** Singapore: John Wiley and Sons, Inc. . pp531, 1980.
84. Miranda-Hernández M. and González I. *Electrochim. Acta.* **42** (15), 2295-2303, 1997.
85. Fletcher S. *Electrochim. Acta* **28**, 917, (1983).
86. Serruya A. y Sharifker B. **Memorias del X Congreso de la Sociedad Venezolana de Electroquímica.** (1996).
87. Scharifker B, and Hills G. *Electrochim. Acta.* **28**, 879, 1983.
88. Bewick A., Fleischmann H., and Thirsk R. *Faraday Soc.* **58**, 2200 (1962).
89. Scharifker B and Mostany J. *J. Electroanal. Chem.* **177**, 13. 1984.
90. Palomar Pardavé, M. E.. Ph.D. Tesis. UAM-I, México.(1998).
91. Barrera C.E. Ph.D. Tesis. UAM-I, México (2000).
92. Krstajic N.V., Burojevic S., Vracar Lj.M. *Int. J. Hydrogen Energy* **25**, 635-641 (2000) .

CRISTALOGRAFÍA

Se describen como materiales cristalinos aquellos materiales sólidos cuyos elementos constitutivos se repiten de manera ordenada y paralela y cuya distribución en el espacio muestra ciertas relaciones de simetría. Así, la propiedad característica y definidora del medio cristalino es ser periódico, es decir, que a lo largo de cualquier dirección, y dependiendo de la dirección elegida, la materia que lo forma se halla a distancias específicas y paralelamente orientada.

Por tanto, el cristal está formado por la repetición monótona de agrupaciones atómicas paralelas entre sí y a distancias repetitivas específicas (**traslación**). La **red cristalina** es una abstracción del contenido material de este medio cristalino, y el tratarlo únicamente en función de las traslaciones presentes constituye la esencia de la teoría de las redes cristalinas.

En la red cristalina todos los puntos, nudos, tienen exactamente los mismos alrededores y son idénticos en posición con relación al patrón o **motivo** (también se le llama **base**), que se repite. La base es una constante del cristal ya que constituye el contenido material, es decir, su naturaleza atómica, de manera que **red x base = cristal**.

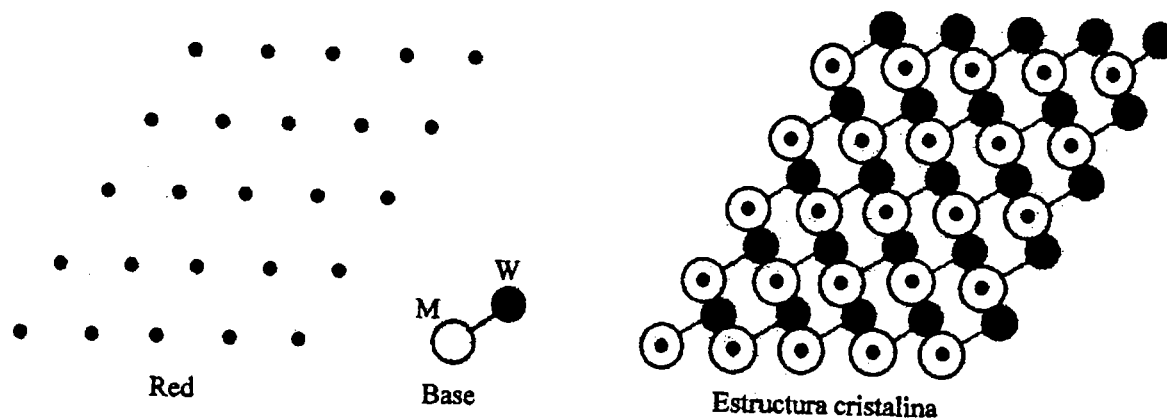


Figura 1. La estructura cristalina se genera al asociar un grupo base a cada punto de la red.

En esta red espacial existe una porción del espacio cristalino, denominado **celda unidad**, el cual repetido por traslación y adosado desde un punto reticular a otro engendra todo el retículo. De esta manera, conociendo la disposición exacta de los átomos dentro de la celda unidad, conocemos la disposición atómica de todo el cristal.

La presencia de elementos de simetría en la red cristalina condiciona la existencia de ciertas relaciones métricas entre los elementos de la celda elemental, las relaciones angulares entre los ejes del cristal, o ejes cristalográficos, y las intersecciones sobre estos ejes de la cara fundamental (111). Las dimensiones de estas intersecciones son proporcionales a las traslaciones en las tres

dimensiones de la red. Bravais demostró, en 1848, que existen 14 clases diferentes de redes en tres dimensiones. Estas 14 redes se han agrupado en siete sistemas cristalinos:

- 1) **triclínico**
- 2) **monoclínico**
- 3) **rómbico**
- 4) **tetragonal,**
- 5) **hexagonal,**
- 6) **romboédrico**
- 7) **cúbico (isométrico)**

Para discutir los siete sistemas cristalinos, se deben describir los **ejes cristalográficos**. Se plantean en tres dimensiones, puesto que deben tener 3 ejes de la misma longitud y en ángulos rectos al observador. Éste es el caso más simple a considerar. Los ejes atraviesan el centro del cristal y usándolos, se pueden describir la intersección de cualquier cara dada.

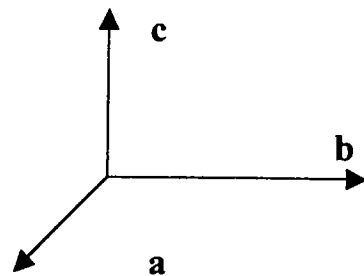


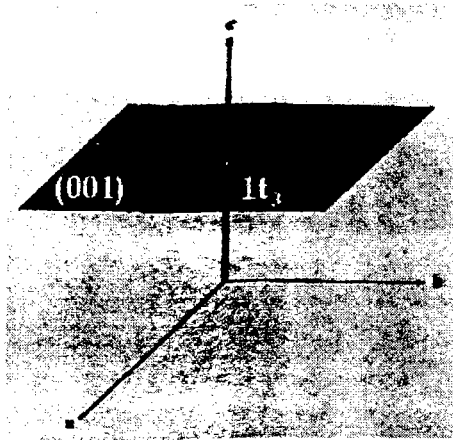
Figura 2. Ejes cristalográficos.

Aunque se utiliza habitualmente el término "**forma**" para designar el aspecto externo de un cristal, lo apropiado es designar la forma externa con la palabra "**hábito**" (Se llama hábito cristalino al tipo de facetas dominantes en el facetado del cristal. Esta característica se suele estimar visualmente, destacando los tipos de facetas que tienen áreas más amplias, por ejemplo, hábito cubooctaédrico, hábito dipiramidal). Se utiliza la palabra "**forma**" como un grupo ideal de caras cristalinas todas las cuales tienen la misma relación con los elementos de simetría y exhiben las mismas posibilidades físicas y químicas.

De esta manera, las caras se agrupan según conjuntos equivalentes por simetría; y estos conjuntos se denominan formas cristalinas y se simbolizan por $\{hkl\}$. Como para constituir una forma cristalina únicamente se necesitan caras equivalentes por simetría, las formas pueden ser **cerradas o abiertas**, según limiten un espacio cristalino o no. Un ejemplo de **forma abierta** sería el **pinacoide**. Como ejemplo de **formas cerradas** están el **octaedro** y el **cubo**. La denominación de las caras cristalinas se realiza, al igual que para los planos cristalinos, mediante los Índices de Miller

INDICES DE MILLER

Se obtienen calculando las intersecciones (H, K, L), o número de traslaciones, con los tres ejes fundamentales del cristal. Posteriormente se invierten y se eliminan denominadores, o bien, se calculan los cocientes entre el producto de las tres intersecciones dividido entre cada una de las intersecciones: ($H \cdot K \cdot L = N$, $N/H = h$, $N/K = k$, $N/L = l$)



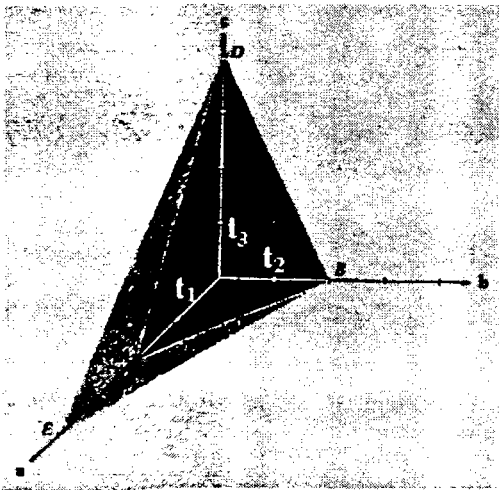
Intersecciones: $H = \infty$, $K = \infty$, $L = 1$,

$\infty = \text{infinito}$

Invertimos: $1/\infty = 0$, $1/\infty = 0$, $1/1 = 1$

Índices de Miller: (001)

1°. Se deducen las intersecciones de cada plano con los ejes cristalográficos a, b y c. Es decir, contando el número de traslaciones t_1 , t_2 y t_3 que ocupa el plano sobre los ejes a, b y c.



El plano ABD ocupa:

$2t_1$ en el eje a, $2t_2$ en el eje b, y $4t_3$ en el eje c

El plano EBD ocupa:

$4t_1$ en el eje a, $2t_2$ en el eje b, y $4t_3$ en el eje c

2°. Para calcular los índices de Miller de cada plano, a partir de estas intersecciones, se invierten los valores y, si es necesario, se reducen las fracciones

El plano ABD corta a los ejes en 2, 2 y 4. Su inversión es: $1/2$, $1/2$, $1/4$. Se reducen las fracciones, quitando denominadores: $2/4$, $2/4$, $1/4$. Sin denominadores queda 221. **Índices de Miller: (221)**

El plano EBD corta a los ejes en 4, 2 y 4. Su inversión es: $1/4$, $1/2$, $1/4$. Se reducen las fracciones, quitando denominadores: $1/4$, $2/4$, $1/4$. Sin denominadores queda 121. **Índices de Miller: (121)**

Este símbolo entre paréntesis (hkl) nombra el plano dado, mientras que entre corchetes {hkl} indica todos los planos homólogos (o forma) que resultan de aplicar los elementos de simetría del cristal al plano (hkl).

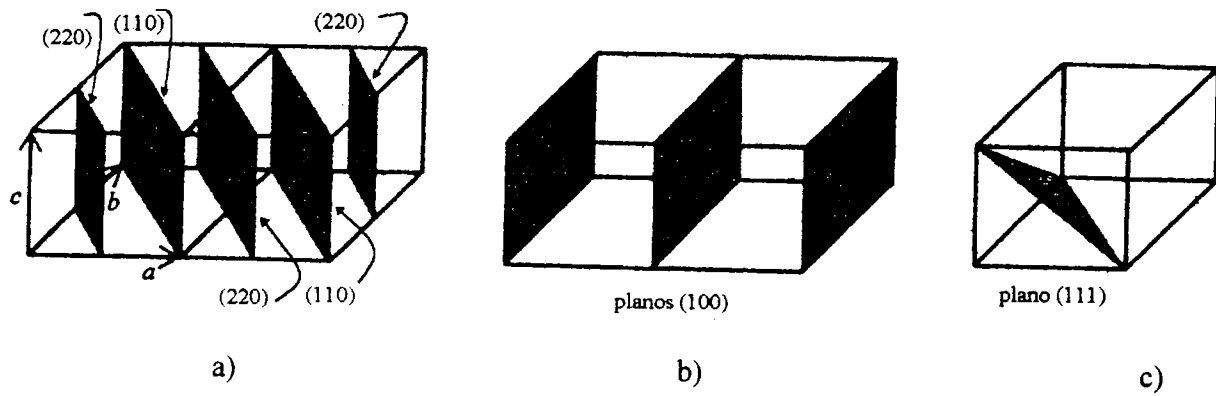


figura 3. Planos cristalográficos correspondientes al sistema de referencia de los ejes cristalográficos ubicados en el punto inferior izquierdo de la figura a).

Para el cobre, los sistemas cristalinos observados son del tipo cúbico, fcc (cúbico centrado en la cara).

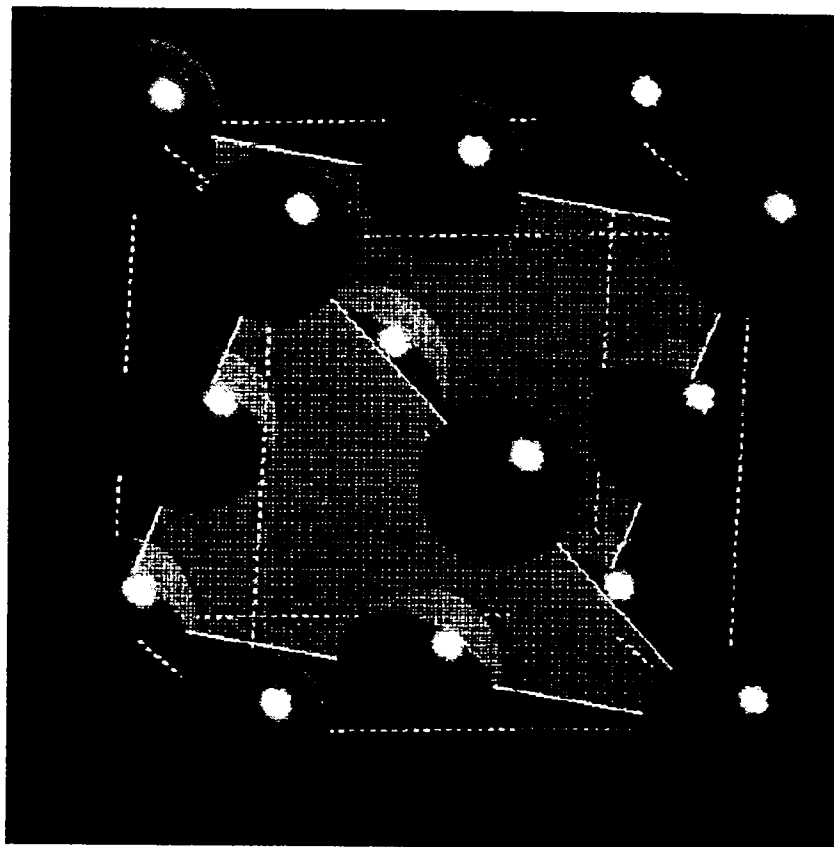
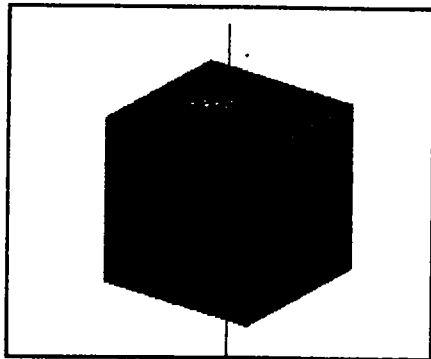


Figura 4. fcc (cúbico centrado en la cara)

El sistema cúbico (isométrico) tiene 15 formas, todas cerradas. A los ejes se les denomina a_1 , a_2 , y a_3 . es necesario recordar que a_3 es vertical, a_2 es horizontal, y a_1 es frontal al observador.



(1) CÚBICO (ISOMÉTRICO) - Los tres ejes cristalográficos son todos de igual longitud y cortan a los ángulos rectos (90°) en dirección al observador. Sin embargo, si se renombra al eje a_1 , a_2 , y a_3 , ahora a se vuelve a_1 , b se vuelve a_2 , y c se vuelve a_3 .

Se presenta un par de ejemplos simples del sistema cúbico:

Un octaedro es una forma cristalina de 8 lados que es la repetición simple de un triángulo equilátero sobre los tres ejes cristalográficos. El triángulo que se orienta para que cruce los tres ejes a_1 , a_2 , y a_3 a la misma distancia en la cruz axial. En esta distancia de la unidad, el recíproco resulta 1 para todos los casos. Así que para la cara que intercepta el extremo positivo de cada uno de los 3 ejes, los índices de Miller son (111). Ver la Figura 5 para todos los posibles números para las 8 caras. Una barra encima del número significa que la intercepción estaba en el extremo negativo del eje cristalográfico.

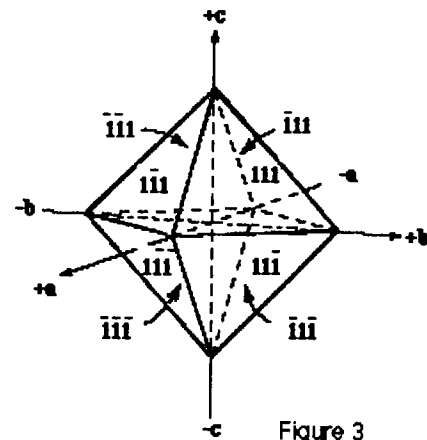


Figure 3

Figura 5

Figura 6.

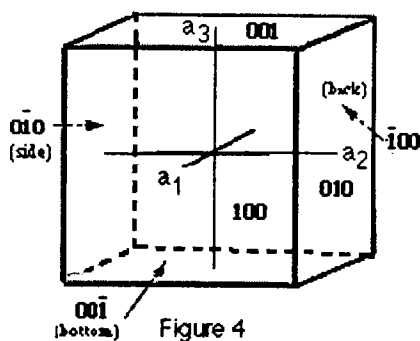


Figure 4

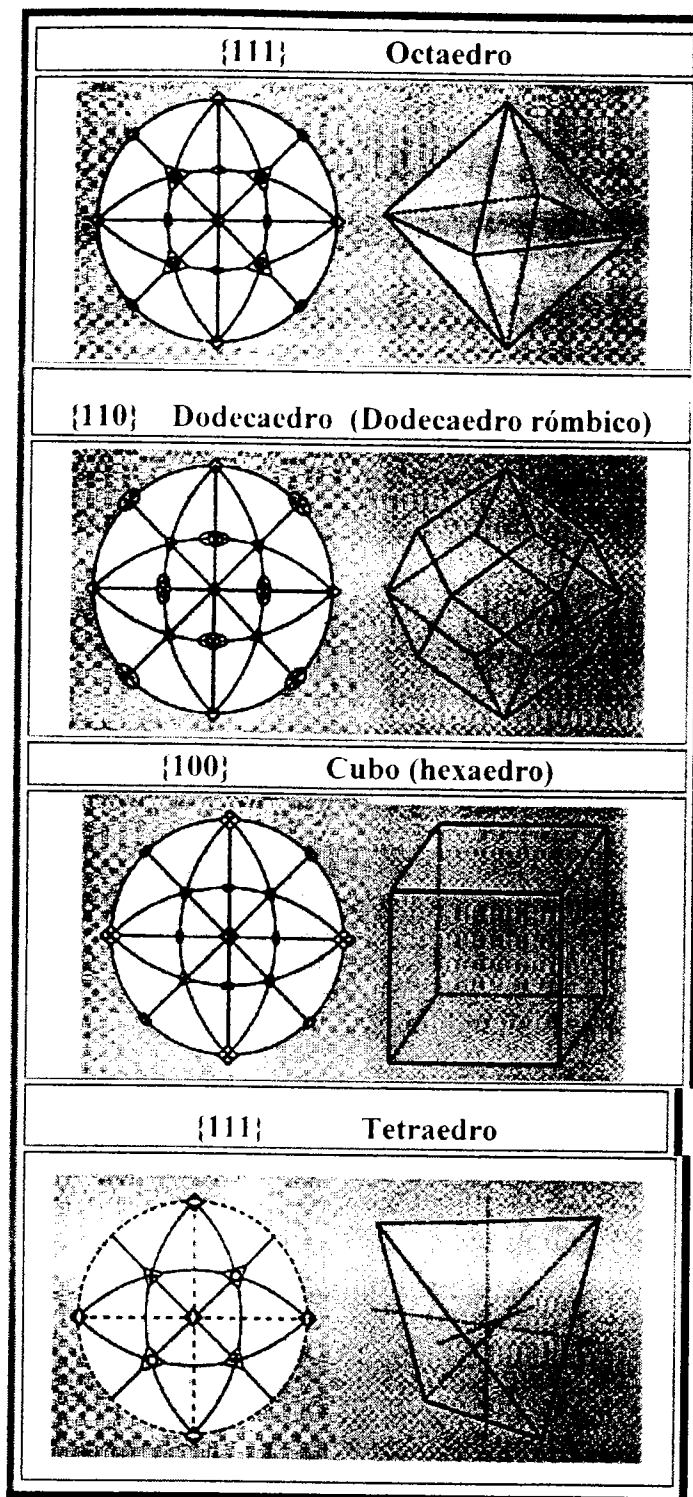
Una cara del cubo que intercepta a_3 (vertical) el eje en el extremo positivo no interceptará a_1 y a_2 . Si la cara no intercepta un eje, entonces se asigna un valor matemático de infinito a él. Así que los índices de Miller son $(1/\infty, 1/\infty, 1/1) = (001)$. Ver el dibujo para los posibles índices de Miller para las 6 caras de un cubo (Figura 6).

El CLIVAJE es la dirección preferencial de fractura del material. Puesto que los cristales están compuestos de arreglos ordenados de átomos o moléculas, se espera que el clivaje este presente en muchos cristales. La notación que denota el clivaje es de la misma manera como los índices de Miller, aunque se expresa con llaves. Así un cristal cúbico, digamos el diamante, no importa si es cúbico $\{001\}$ u octaédrico $\{111\}$ la forma cristalina, tiene un clivaje octaédrico y se escribe como $\{111\}$. El clivaje puede llamarse según su forma geométrica sin tener que ver con la cara cristalina.

Símbolos de los índices de Miller

- la cara o plano se simboliza dentro de paréntesis, por ejemplo (111).
- la forma o planos homólogos se presenta en llaves, como $\{111\}$.
- la zona se presenta en corchetes, $[111]$, y significa un eje de zona del cristal.

Sistema cúbico:



Sitio del Departamento de Ciencias Analíticas de la UNED y del Departamento de Ingeniería Geológica de la ETSI de Minas de Madrid (UPM)

<http://www.uned.es/cristamine/inicio.htm> (13/oct/04)

Gavrilenko E.V., García del Amo D., Calvo Pérez B. Elementos de simetría en formas cristalográficas. Editorial UNED, 2002, ISBN: 84-362-4709-4

Anexo 2

Diagramas de Bode

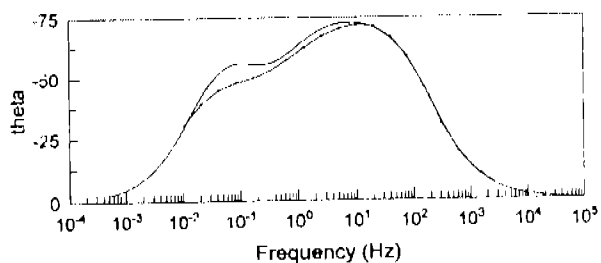
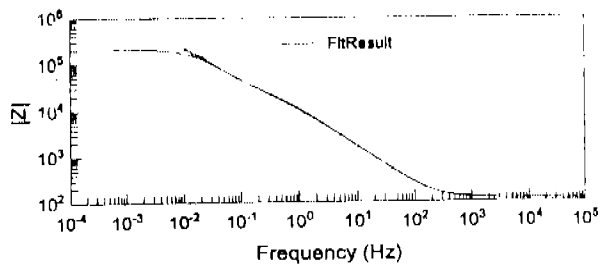
Se hicieron las espectroscopias de impedancia electroquímica (EIS) a potencial de reposo (E_{rep}) contra electrodo de Hg/HgO y cinco polarizaciones impuestas ($E_{impuesto}-E_{rep}$): -0.2, -0.4, -0.6, -0.8 y -1.0 V vs Hg/HgO en ambiente de $CO_2(saturado)/0.5\text{ M NaHCO}_3$, donde se realizaron 10 lecturas por década, con un potencial de amplitud de 10 mV, en un intervalo de 5KHz a 10 mHz; el electrodo de trabajo se mantuvo girando a una velocidad de 3000 rpm; y con una temperatura constante de 9°C. Estas polarizaciones comprenden la zona de potencial en donde aparece el pico de reducción (aprox -0.6 V vs Hg/HgO).

Los electrodos considerados en el estudio de EIS son los electrodos de cobre previamente electrodepositados sobre carbón vítreo:

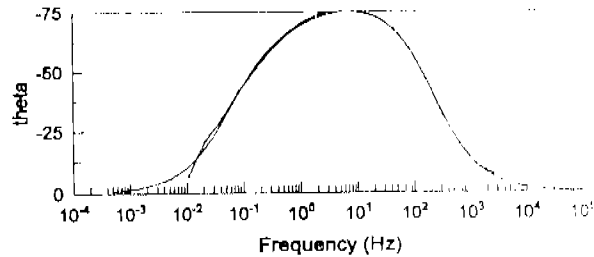
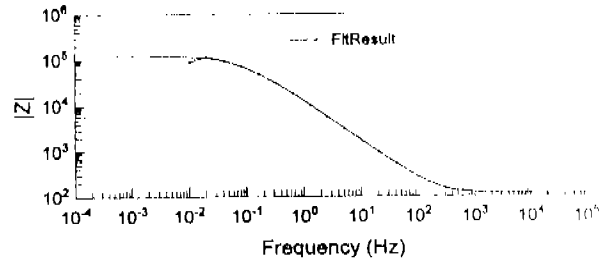
- A) *cobre(cloruros)*;
- B) *cobre (cloruro y nitrato)*;
- C) *cobre(nitratos)*

Se construyeron los diagramas de Bode correspondientes para cada experimento, y a partir del circuito equivalente presentado en la figura 3.14, se hizo la simulación del sistema con los parámetros de mejor ajuste. A continuación se presentan los resultados.

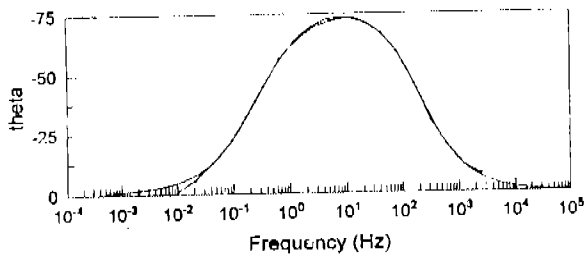
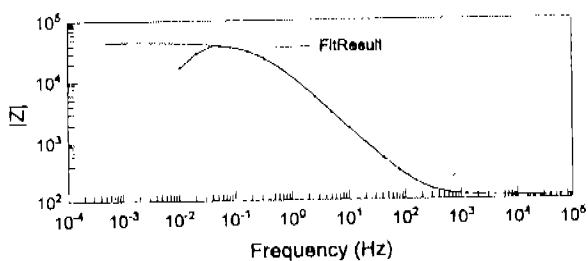
A) Cobre(cloruros) polarizaciones (V vs Hg/HgO)



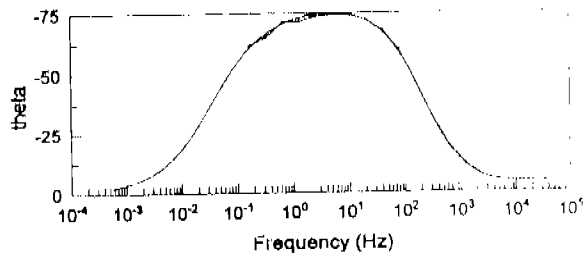
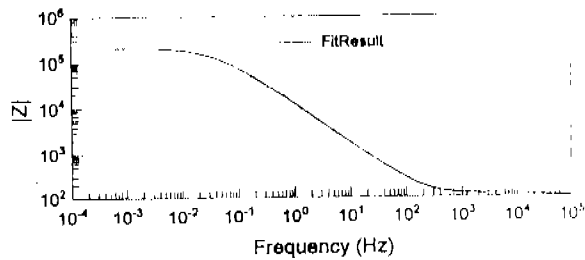
a) 0.0



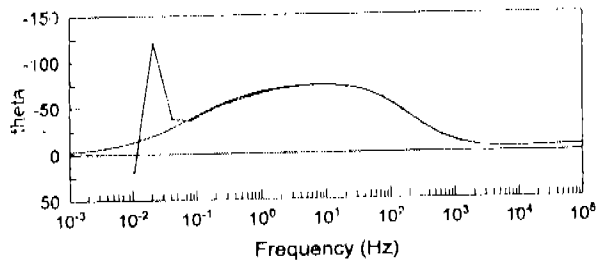
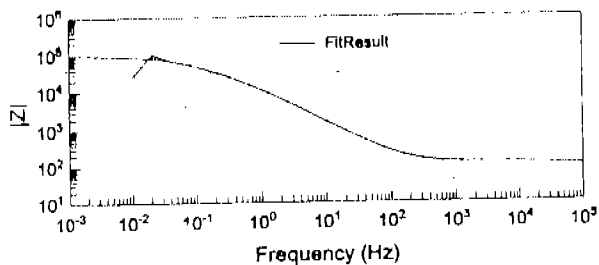
b) -0.2



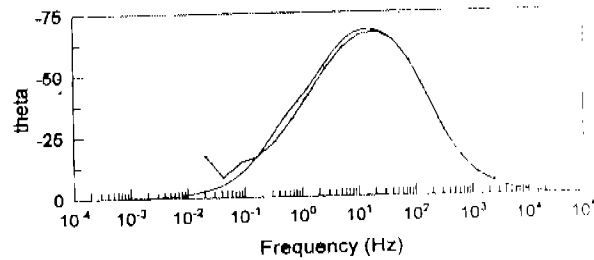
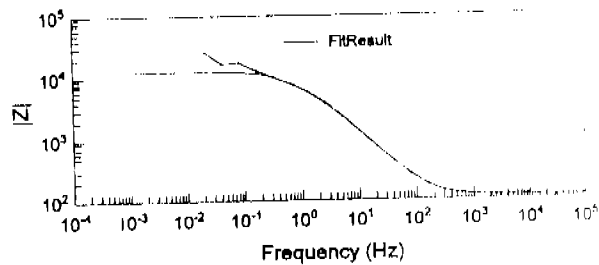
c) -0.4



d) -0.6

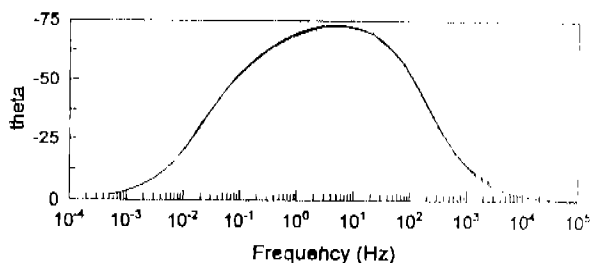
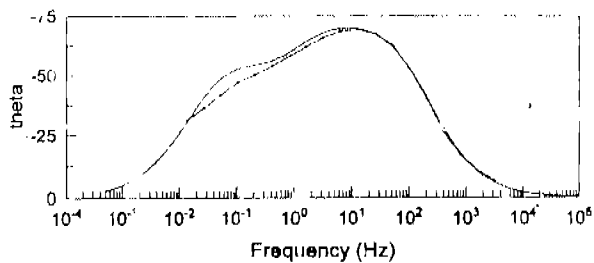
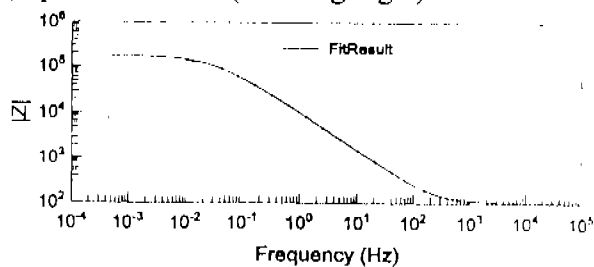
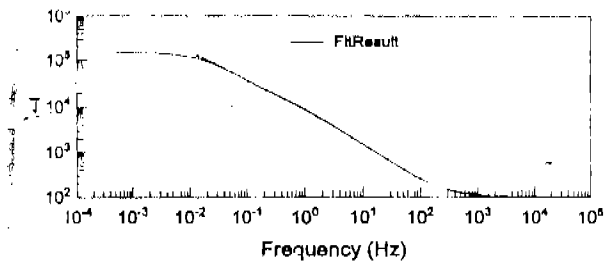


e) -0.8



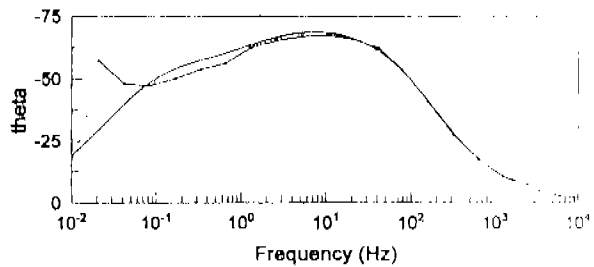
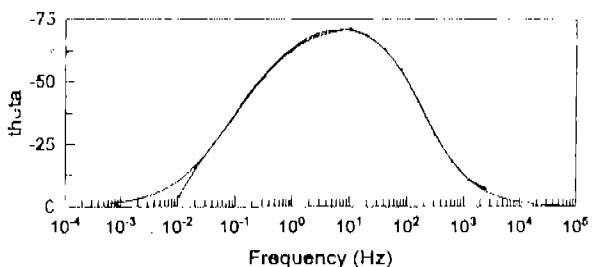
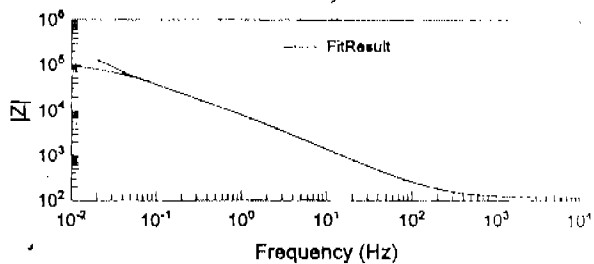
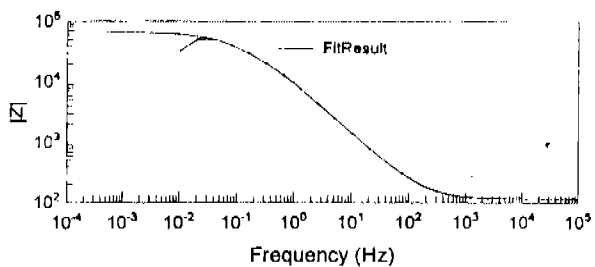
f) -1.0

B) Cobre (cloruro y nitrato) polarizaciones (V vs Hg/HgO)



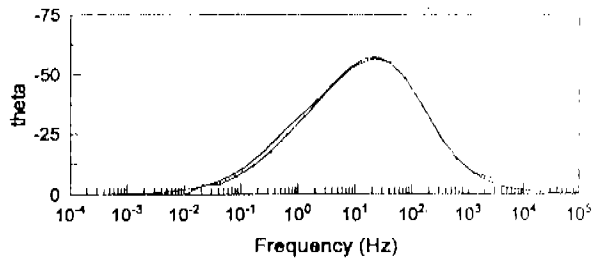
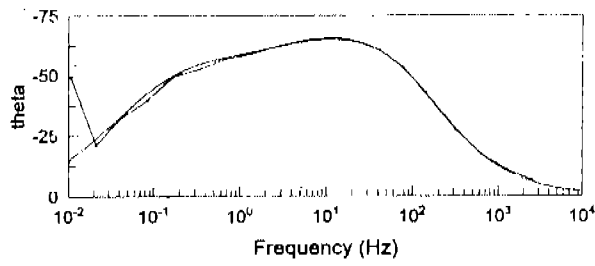
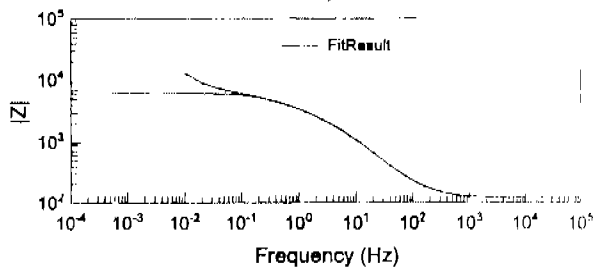
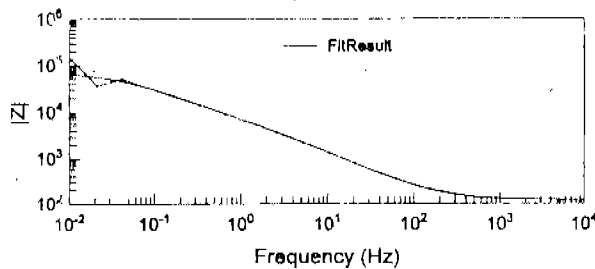
a) 0.0

b) -0.2



c) -0.4

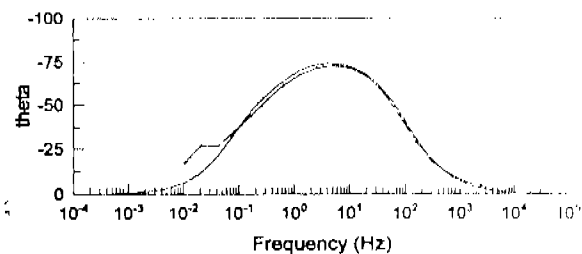
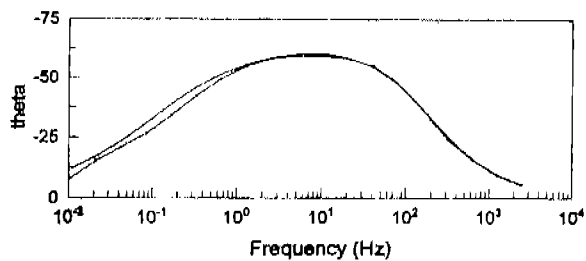
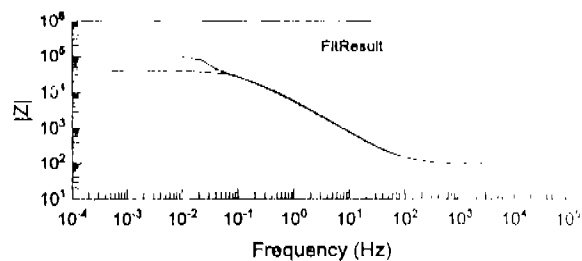
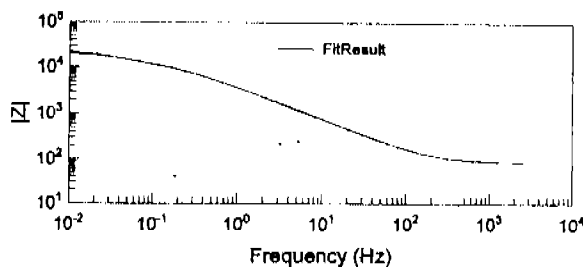
d) -0.6



e) -0.8

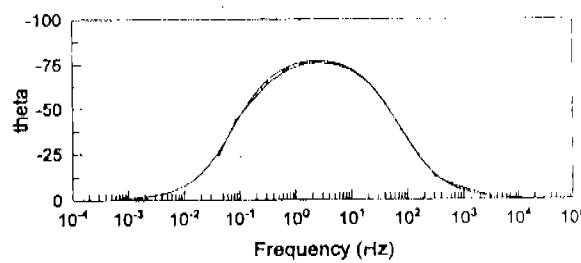
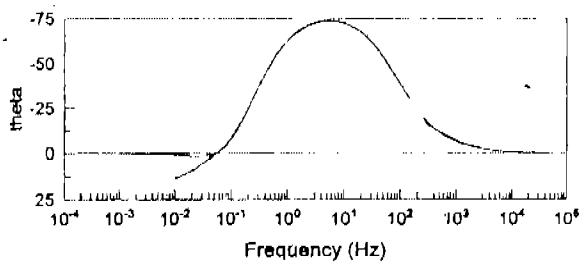
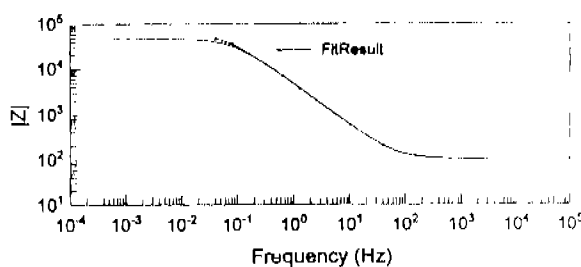
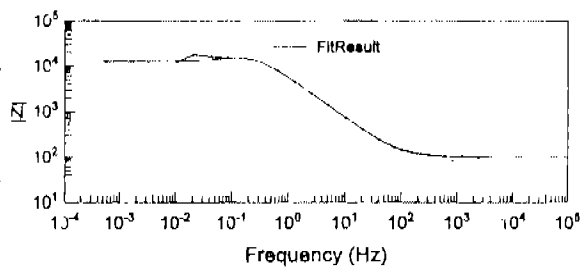
e) -1.0

C) Cobre(nitrato) polarizaciones (V vs Hg/HgO)



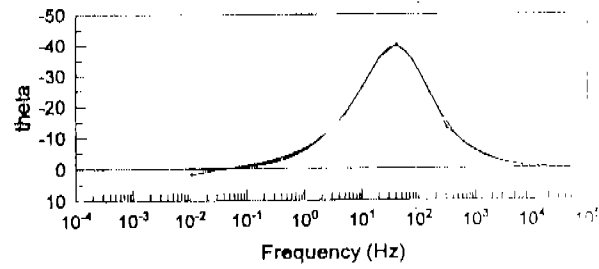
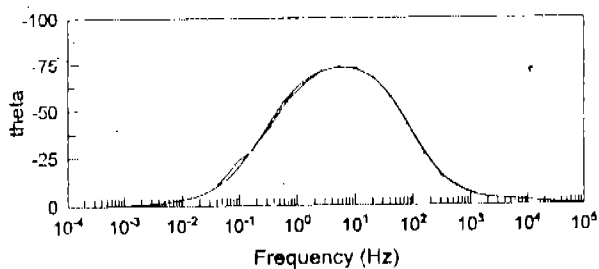
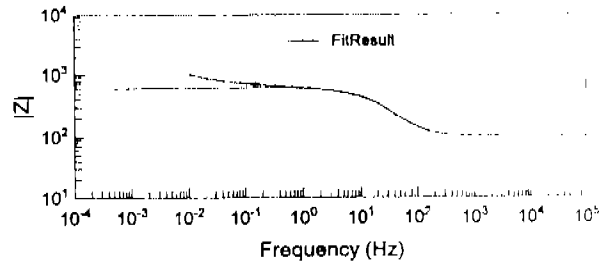
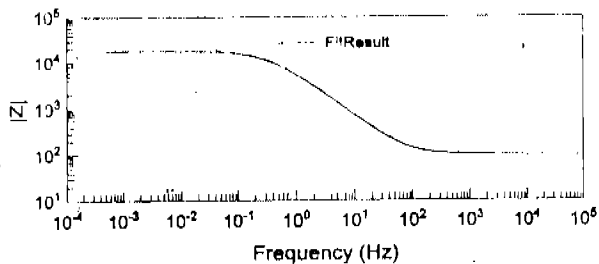
a) 0.0

b) -0.2



c) -0.4

d) -0.6



e) -0.8

f) -1.0