

ELECTRODEPÓSITO DE CU PROVENIENTE DE BAÑOS DE CARBONATOS.

J.A. Cobos-Murcia^{1,2}, M.F. Romero-Medina³, V.E. Reyes-Cruz^{2*}, M.A. Veloz-Rodríguez² y P.A. Ramírez-Ortega³

¹ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Deleg. Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940, México.

² Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

³ Universidad Tecnológica de Tulancingo, Área de Electromecánica Industrial, Tulancingo, Hidalgo, México.

*E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el depósito y evaluación electroquímica de cobre metálico, a partir de baños de carbonato de cobre y empleando diferentes arreglos de electrodos que se generan al combinar los diferentes cátodos y ánodos utilizados; Titanio y Acero Inoxidable 304 como cátodos; así como Grafito y Óxido de Rutenio sobre malla de Titanio como ánodos. Los resultados indican la viabilidad de obtener electrodepositos con Cu de alta pureza que presentan morfología en forma de espiga o esférica dependiendo del tipo de arreglo de electrodos que se utilice.

Palabras Clave: Cobre, Electrolítico, Carbonatos, Cátodos, Cronopotenciometría.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los procesos de reducción en sistemas de carbonatos se ha encontrado la formación de compuestos orgánicos tales como CO, HCOO⁻, C₂H₄, o CH₄. Así mismo, se ha encontrado que la síntesis de estos hidrocarburos es catalizada por electrodos de cobre de alta pureza [1-2]. Estos electrodos de Cu pueden ser generados por el depósito de este metal sobre un sustrato. Aunque, el depósito de cobre es un proceso ampliamente estudiado, son pocos los reportes sobre electrodepositos en baños de carbonato. Este tipo de baños de carbonatos pueden no presentar la problemática de afectar la calidad del depósito de Cu que tiene en los baños de sulfatos. Los cuales generan sulfuro de cobre y presencia de iones metálicos provenientes de la corrosión de los electrodos [3]. Es por ello que en el presente trabajo se estudia el electrodeposito de cobre de alta pureza a partir de disoluciones de carbonatos sobre diferentes sustratos.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Sistema electroquímico

En los estudios electroquímicos se utilizó un sistema de tres electrodos: Como electrodos de trabajo se emplearon placas de Titanio (Ti) y Acero Inoxidable 306 (A306) con un área electroactiva de 1 cm²; como contra electrodos se emplearon electrodos de grafito en barra (G) de 2 x 6 cm y mallas de titanio recubiertas de óxido de rutenio (Ti|RuO₂) de 2.5 x 6 cm; mientras que como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (ECS). En los estudios se utiliza una disolución 0.05 M de CuCO₃ preparada grado reactivo analítico marca Meyer con agua desionizada de 18 MΩ. Se empleó un potenciostato galvanostato PAR 263A con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56 para realizar los estudios voltamperométricos y cronopotenciométricos en los cuatro diferentes arreglos de electrodos, Ti-G, A306-G, Ti-Ti|RuO₂, y A306- Ti|RuO₂.

2.2. Caracterización de los depósitos

Los depósitos metálicos se retiraron mecánicamente de las placas que se usaron como electrodos de trabajo para posteriormente ser pesados en una balanza analítica marca Ohaus modelo Adventur-Pro AV114 con una precisión de 0.0001 g. Los estudios estadísticos se realizaron usando el programa computacional *NCSS versión 7.1.5* mediante un análisis de varianza multivariable (MANOVA), considerando como variable de respuesta la masa depositada

y como variables factores el cátodo, ánodo y densidad de corriente. La morfología de los depósitos se evalúa con un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6300 con una energía de 30 keV. La pureza del cobre electrodepositado se obtuvo con un detector de energía de rayos X (EDS) marca MORAN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio voltamperométrico

La Figura 1 muestra el comportamiento voltamperométrico de los arreglos de electrodos utilizados en este trabajo: A304-G (Figura 1a), A304-Ti|RuO₂ (Figura 1b), Ti-G (Figura 1c) y Ti-Ti|RuO₂ (Figura 1d) iniciando en sentido catódico. En todos los voltamperogramas se aprecia que al invertir el barrido de potencial se tiene un cruce en aproximadamente 1000 mV. Este comportamiento es debido a la modificación asociada al depósito de Cu. Por otra parte, se observa que el depósito de Cu, en todos los arreglos de electrodos en estudio, inicia a partir de una densidad de corriente de 5 mAcm⁻².

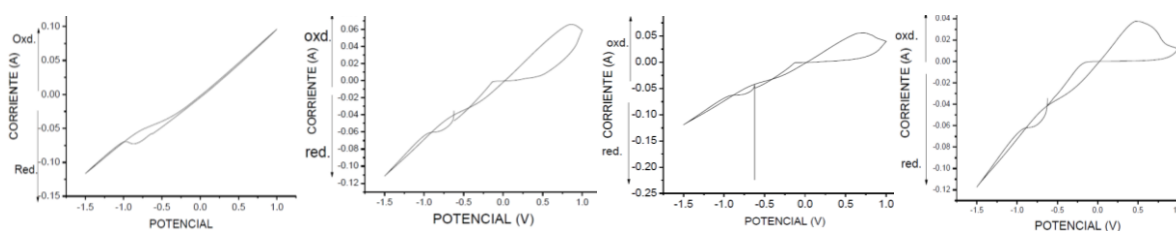


Figura 1. Voltamperometría cíclica en dirección catódica a una velocidad de barrido de 25 mVs⁻¹ de los arreglos: a) A304-G, b) A304-Ti|RuO₂, c) Ti-G y d) Ti-Ti|RuO₂ en el sistema CuCO₃ 0.05M.

3.2. Estudio cronopotenciométrico

En la Figura 2 se muestran las cronopotenciometrías de los arreglos en estudio, A304-G (Figura 2a), A304-Ti|RuO₂ (Figura 2b), Ti-G (Figura 2c) y Ti-Ti|RuO₂ (Figura 1d), a dos densidades de corrientes impuestas; -10 y -30 mAcm⁻² durante 7200 s. Se observa en la figura 2 que al incrementar la densidad de corriente de -10 a -30 mA cm⁻² aumenta el potencial a valores más negativos en todos los arreglos en estudio. También se aprecia en el arreglo A304-G (Figura 2a) que al incrementar la densidad de corriente se presenta un cambio de proceso a tiempos menores a 4000 s con un cambio del potencial de -350 a -550 mV que se asocia a la modificación superficial del cátodo por el depósito de Cu sobre éste. Este cambio de proceso sobre el A304 al incrementar la densidad de corriente (-30 mA cm⁻²) no se observa al ocupar el contraelectrodo de Ti|RuO₂ (Figura 2b), ya que se mantiene el potencial de -400 mV durante todo el tiempo de

electrodepósito. Por otro lado, al ocupar el cátodo de Ti con el contraelectrodo de G se tiene que a una densidad de corriente impuesta de -10 mAcm^{-2} (Figura 2c), se presenta el cambio de proceso a tiempos superiores a 5500 s con un cambio de -200 a -500 mV. Este comportamiento del cambio de procesos se repite en este arreglo al incrementar la corriente a -30 mAcm^{-2} (Figura 2c); pero con un desplazamiento a tiempos menores de 4000 s. Al utilizar el Ti con el contraelectrodo $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ a la densidad de corriente de -10 mA no se presenta el cambio de proceso, pero al incrementar la densidad de corriente se presenta un cambio de proceso a tiempos menores a 500 s (figura 2d).

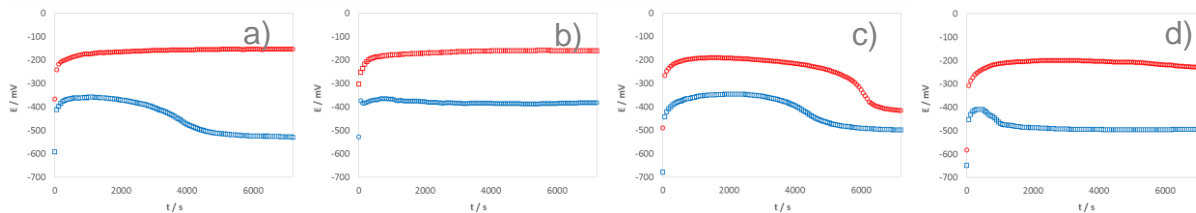


Figura 2. Cronopotenciometrías de los arreglos de electrodos evaluados de acuerdo al contra electrodo; a) A304-G, b) A304-Ti|RuO₂, c) Ti-G y d) Ti-Ti|RuO₂. Imponiendo una densidad de corriente de -10 (○) y -30 mAcm^{-2} (□), en el sistema CuSO_4 0.05M.

3.3. Análisis Estadístico de masa recuperada

En la Figura 3 se muestran el análisis de varianza multivariable (MANOVA) de la masa de Cu metálico recuperado mecánicamente de un cátodo Ti y como contraelectrodos $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ posterior a la imposición de una densidad de corriente de -30 mA durante 7200 s. Para el análisis se consideraron como variables el cátodo, el ánodo y la densidad de corriente impuesta. En la Figura 3a se observa que no existen diferencias significativas en la masa depositada sobre los cátodos de Ti y A304 al emplear cualquiera de los contraelectrodos bajo estudio. Presentando un promedio de masa transformada de 152 y 141 mg para el cátodo de A304 y de 151 y 153 mg para el cátodo de Ti con los contraelectrodos G y $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ respectivamente. En la Figura 3b, se observa que el contraelectrodo de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ presenta un efecto negativo en la cantidad de masa producida en el electrodo de A304 al compararse con el contraelectrodo G. También se aprecia que el cátodo de Ti presenta un menor efecto al cambio del contraelectrodo, pero positivo para el uso de contraelectrodo de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$.

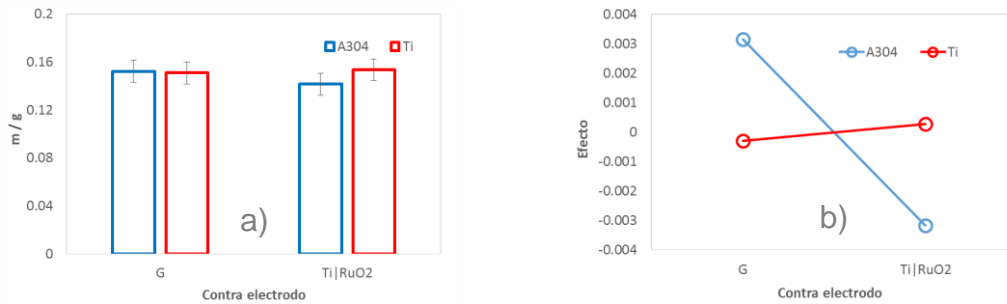


Figura 3. Resultados del Multi Análisis de Varianzas. a) Promedio de masa recuperada empleando los diferentes arreglos de electrodos y b) Gráfico de efectos de cada arreglo estudiado.

3.4. Análisis microscópico

En la Figura 4 se muestran las microscopías y los EDS de los depósitos electroquímicos de Cu de los arreglos bajo estudio, después de imponer una densidad de corriente de -30mAcm^{-2} durante 7200 s. Se puede observar la presencia del crecimiento tridimensional en forma de espigas para los arreglos de A304-G y Ti-Ti|RuO₂ (Figura 4a y d). Mientras que para los arreglos de A304-Ti|RuO₂ y Ti-G presentan un crecimiento tridimensional de núcleos esféricos (Figuras 4b y c). Este comportamiento en la nucleación es atribuido a que a esta densidad de corriente (-30mAcm^{-2}) se tiene diferentes valores de potencial de reducción (como se observó en la figura 2) que modifican el tipo de crecimiento. Asimismo, los resultados de EDS muestran purzas de: a) 100 ± 2.09 para el arreglo de A304-G, b) 100 ± 2.43 para A304-Ti|RuO₂, c) 100 ± 2.35 para Ti-G y d) 100 ± 3.26 para Ti-Ti|RuO₂

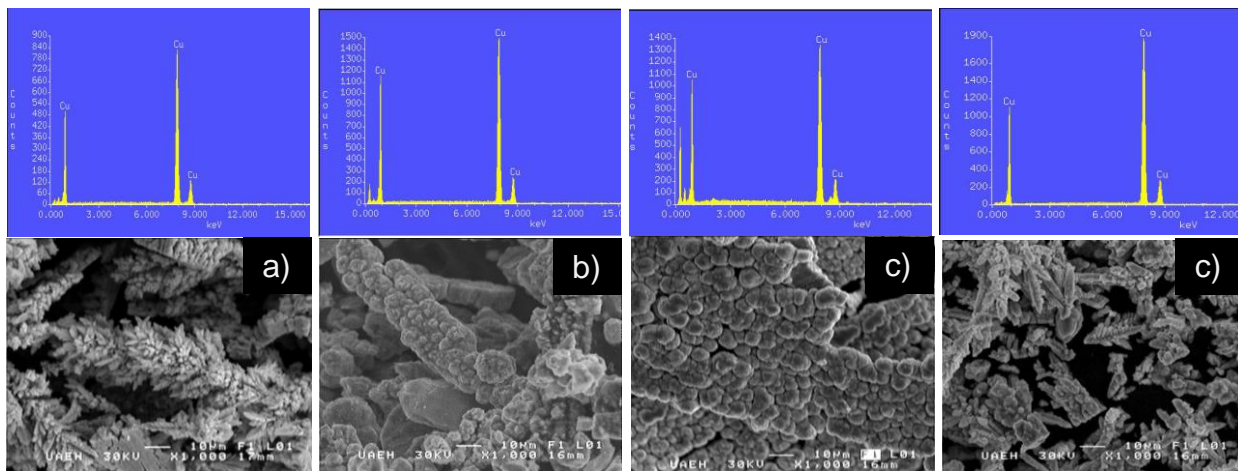


Figura 4. Microscopías EDX del depósito de cobre galvanostáticamente y recuperado mecánicamente empleando del sistema Ti-Ti|RuO₂, b) Micrografía 1000x del depósito de cobre y c) micrografía 6500x del depósito de cobre.

4. CONCLUSIONES

Es posible a partir de disoluciones de carbonato obtener depósitos de alta pureza de Cu sobre los arreglos de A304-G, Ti-G, A304-Ti|RuO₂ y Ti-Ti|RuO₂. El Tipo de crecimiento del depósito de Cu está asociado al arreglo de electrodos que se utilice, debido a que modifica la condición energética de potencial. A potenciales menores de -400 mV el crecimiento es esférico; mientras que a potenciales más cátodicos es en forma de espigas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al PROFOSIDE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación y al Dr. Juan Hernández-Ávila por el apoyo en la realización de los estudios de MEB. JACM y VERC agradece al Conacyt por el programa de Cátedras Conacyt.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Gattrell, *Journal of electroanalytical Chemistry*, **594**, p1, (2006).
- [2] J.A. Cobos-Murcia, *Memorias de Congreso Nacional de SMEQ*, Electrodeposición de Cu proveniente de baños de sulfatos sobre diferentes electrodos, Pto. De Veracruz, Veracruz, México (2015).
- [3] J. R. Soto-Barinotto, Caracterización y optimización de parámetros de Sx/ew para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio. pp: 58-74. Universidad Mayor de San Marcos. Tesis de licenciatura, Lima (2012).