

ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO SOBRE EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE ORO POLICRISTALINO. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL BITARTRATO DE POTASIO COMO ELECTRÓLITO DE SOPORTE

M. Hernández^{1,}, L.H. Mendoza H.¹*

¹Área Académica de Química, UAEH, Carretera Pachuca Tulancingo 5, 11 de Julio 2da Sección, Pachuca de Soto, Hidalgo, C.P. 42183, México.

**Autor de correspondencia: miguelhb12@gmail.com*

RESUMEN

En el presente trabajo, se ha abordado la síntesis electroquímica de películas delgadas de cobre sobre un electrodo de oro policristalino y a partir de una solución de depósito conformada por 0.001 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + x M de bitartrato de potasio (donde $x=0.005, 0.01, 0.015$ y 0.02 M). Los resultados derivados del estudio potenciodinámico indican que los potenciales donde es posible sintetizar películas delgadas de cobre sobre oro policristalino, se encuentran en el rango [250 - 40] mV. El cambio de concentración de bitartrato en el baño electrolítico no modificó apreciablemente el pH del sistema ni el rango de potencial donde se puede llevar a cabo el depósito de cobre.

Palabras clave: Síntesis electroquímica, Óxidos metálicos, Cobre, Potenciodinámico, Películas delgadas.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición es una técnica clave para sintetizar materiales a base de cobre, los que son ampliamente utilizados en la fabricación de microprocesadores y sistemas de almacenamiento de información [1]. Por otro lado, es bien conocido que a través de esta técnica es factible electrodepositar desde algunos átomos de este metal, hasta depósitos con grandes dimensiones e intrincadas estructuras internas [2] y a velocidades relativamente elevadas [1]. Adicionalmente, la electrodeposición favorece el empleo de química verde, con alternativas al uso de precursores caros y de productos secundarios o de desecho, que puedan requerir tratamiento o confinamiento. Más aún, los reactivos empleados pueden ser regenerados in situ y en fase acuosa, evitando la complicación del manejo de partículas finas [3]. Aquí es interesante mencionar que debido a la elevada conductividad superficial que presentan las películas delgadas de CuO estas pueden emplearse como contacto y son la base para el crecimiento de dispositivos inteligentes debido a la elevada conductividad que presentan. Por lo que encontrar las condiciones electroquímicas que permitan obtener estas películas delgadas por electrodeposición puede llegar a ser un factor clave para abaratar el costo involucrado en la fabricación de nuevos dispositivos tecnológicos.

En este sentido, la electrodeposición de cobre ya ha sido estudiada en sustratos de carbón vítreo, grafito pirolítico altamente orientado, cobre mono y policristalino, platino y óxido de rutenio, a partir de baños electrolíticos con sulfatos, pirofosfatos, fluoroboratos, nitratos, cloruros y percloratos [4]. Se ha probado el uso de agentes para controlar el pH como ácido

ascórbico e hidróxidos, entre otros [5]. También es común el uso de tensoactivos como surfactantes para disminuir la tensión eléctrica necesaria para formar el depósito, facilitar la desoxigenación y modificar la morfología [6, 7], agentes complejantes como EDTA para solvatar mayores concentraciones [8] y electrolitos soporte con el fin de aumentar la conductividad del baño [9, 10]. Otros coadyuvantes actúan a manera de inhibidores como el cianuro, acetatos, aminoácidos, polipéptidos y proteínas, que se adsorberán en lugares preferenciales en lugar del metal, favoreciendo la nucleación al azar y, en consecuencia, depósitos más homogéneos [11, 12]. Sin embargo, el bitartrato de potasio, como electrolito soporte, ha sido escasamente estudiado en baños electrolíticos a partir de donde se electrodeposita cobre. Ballesteros et al. [13], analizaron la electrodeposición del cobre a partir de un baño de bitartrato de potasio y sobre un sustrato de carbón vítreo. Pero no estudiaron la influencia de la concentración del ion bitartrato, ni el empleo de un electrodo de oro, en donde se ha observado el proceso de depósito a subpotencial, y que puede favorecer la formación de películas delgadas de cobre. Dado lo anterior, en el presente trabajo realizamos un estudio electroquímico con la intención de determinar los parámetros electroquímicos (termodinámicos y cinéticos) que permiten obtener películas delgas de Cu sobre oro policristalino y a partir de baños con diferente concentración del ion bitratato.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon soluciones 1mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y Bitartrato de potasio, variando las concentraciones de Bitartrato en 5, 10, 15 y 20 mM empleando reactivos JT Baker. La celda se ensambló en una configuración de tres electrodos, con un electrodo de trabajo de Au de 2 mm de diámetro, un electrodo de grafito auxiliar con un área mayor y electrodo y que funcionó como contraelectrodo. Se empleó también un electrodo de referencia de Ag/AgCl y todos los potenciales en este trabajo se encuentra referidos a el. El estudio voltamperométrico se realizó a diferentes velocidades de barrido ubicadas en el rango [5-240] mV s^{-1} y en una ventana de potencial de [700- -400] mV. Las voltametrías a diferentes potenciales de inversión se obtuvieron con una separación de potencial de 20 mV. El barrido siempre comenzó en la región de densidad de corriente nula (700 mV) donde no se detectaron señales electroquímicas.

3. RESULTADOS

Estudio Voltamperométrico

Con la intención de identificar los potenciales de electrodeposición y electrodisolución del cobre sobre el sustrato de oro a partir del baño de depósito. Se realizó una voltametría ciclica a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . El voltamperograma inició en la zona positiva (0.700 V), ver Figura 1, donde se observa una pequeña caída de potencial atribuida a la resistencia de la doble capa, seguida de una región con densidad de corriente nula, donde no ocurren procesos electroquímicos. Los picos en la zona de reducción A, B y C, se atribuyen a los procesos de electroreducción de Cu^{2+} a Cu^{1+} (A) y la electrodeposición de Cu^{1+} a Cu^0 (B), con la formación de diferentes fases (C). Los picos en la zona de oxidación A', B' y C', se atribuyen a la redisolución de las distintas fases previamente formadas. En la Tabla 1, se reportan los valores de densidad de corriente y potencial de los picos antes mencionados.

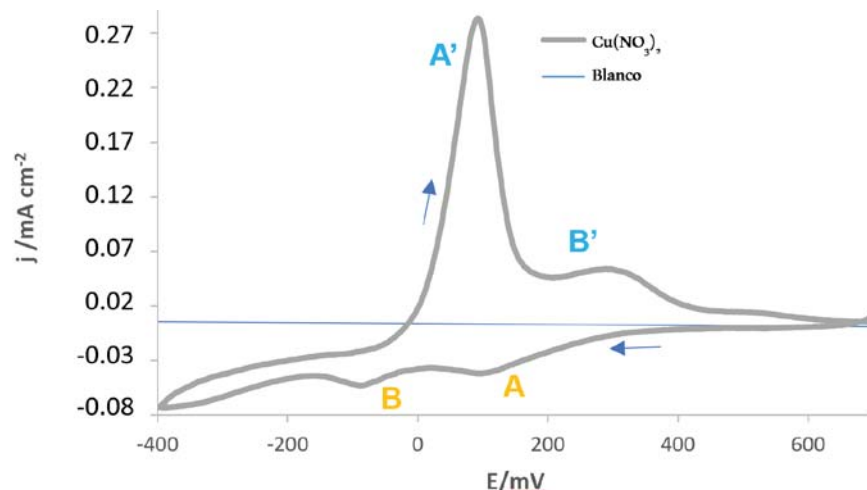


Figura 1. Voltametría cíclica de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [0.001M], con Bitartrato de potasio [0.01M] en Au a 20mVs^{-1} vs blanco.

Tabla 1. Valores de potencial y densidad de corriente de pico del voltamperograma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [0.001M], con Bitartrato de potasio [0.01M] en Au a 20mVs^{-1} .

Pico	E/ mV	(j / Acm ⁻²)*10 ⁵
←a	98	-4.21
←b	-89	-5.32
→b'	92	0.28
→a'	288	5.41

En la Figura 2, se reportan los voltamperogramas obtenidos en el rango de potencial previamente seleccionado y a las diferentes concentraciones del electrolito soporte. Note que no se aprecian cambios significativos ni en densidad de corriente ni en la posición del pico, pero sí en la definición y amplitud de pico, indicando que la concentración del ion bitartrato tiene poca influencia en el proceso de electrodeposición de cobre desde el punto de vista energético.

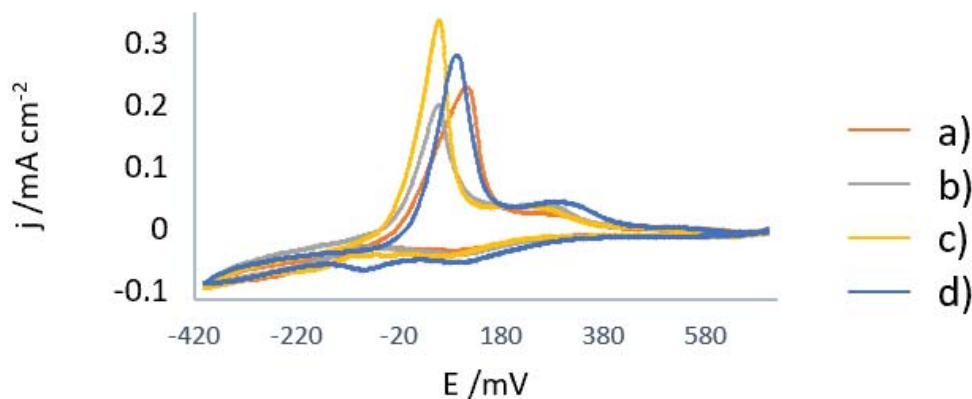


Figura 2. Voltametrías cíclicas obtenidas a partir de la solución de depósito 0.001 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con bitartrato de potasio a las concentraciones de a) 0.05, b) 0.01, c) 0.015, y d) 0.02 M, sobre oro policristalino.

Voltametrías cíclicas a diferentes potenciales de inversión

Al realizar el estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión, ver Figura 3, e ir ampliando el barrido de potencial hacia valores más catódicos, es posible observar que el pico A incrementa el valor de densidad de corriente de pico y se desplaza a valores más negativos de potencial. Al invertir el barrido hacia la zona anódica es claro que este último pico se corresponde con el A', y que no hay presencia de los picos B' ni C'. Dado lo anterior es posible inferir que los picos B' y C' se deben a la oxidación de cobre metálico previamente depositado durante el barrido directo.

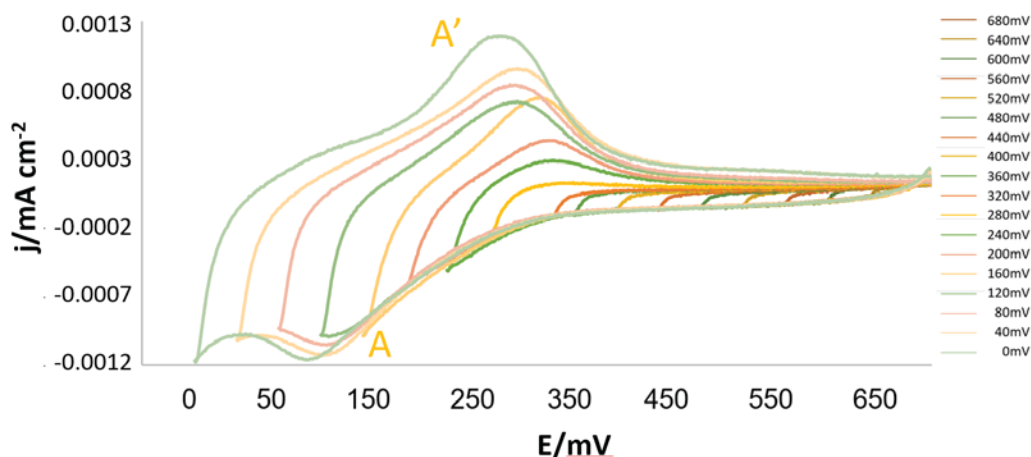


Figura 3. Voltametría cíclica a diferentes potenciales de inversión obtenidas a partir del sistema Au/0.001M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.01 M de bitartrato de potasio y una velocidad de barrido de 20mV s^{-1} .

Con la intención de determinar el tipo de control cinético que gobierna el proceso de electrodeposición, en nuestras condiciones de estudio, se realizó un estudio a diferentes velocidades de barrido, ver Figura 4. Al graficar la corriente de pico catódico vs la velocidad de barrido, ver Figura 5, es posible apreciar una tendencia lineal en todos los casos, lo que coincide con lo predicho por la ecuación de Berzins-Delahay [14], para procesos controlados por difusión, ec. (1).

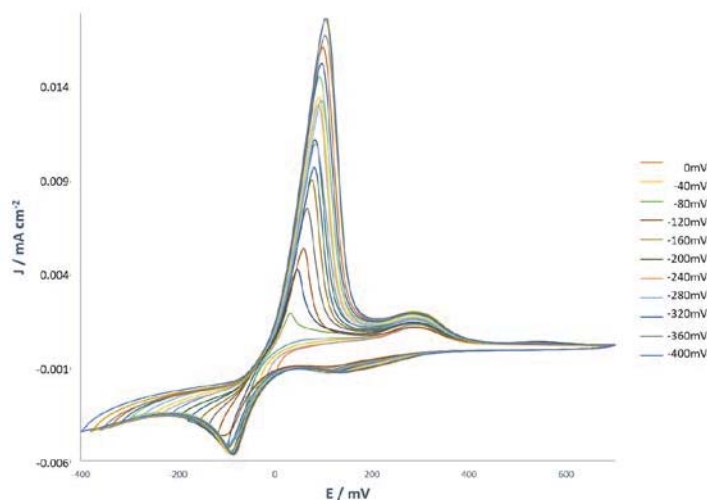


Figura 4. Voltametría cíclica a diferentes potenciales de inversión obtenidas a partir del sistema Au/0.001M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.01 M de bitartrato de potasio y una velocidad de barrido de 20mV s^{-1} .

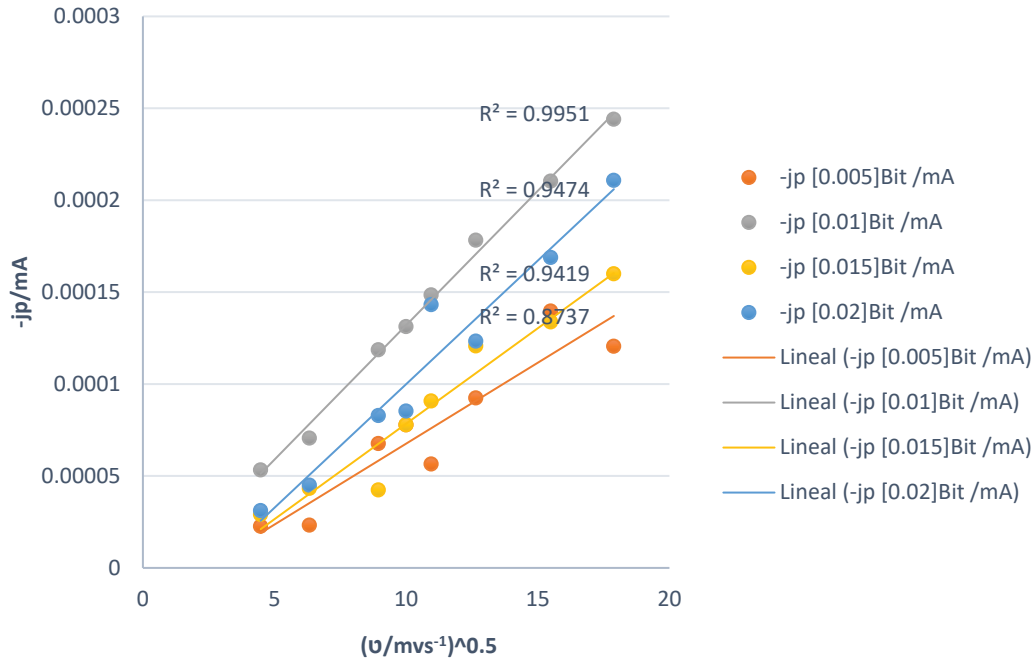


Figura 5. Corriente de pico vs velocidad de barrido^{1/2} para los sistemas Au/ 0.001 M Cu(NO₃)₂ + x M de bitartrato de potasio (donde x=0.005, 0.01, 0.015 y 0.02 M).

$$j_p = A * 367 * n^{\frac{3}{2}} * C_o * D^{\frac{1}{2}} * V^{\frac{1}{2}} \tag{Ec. 1}$$

$$D = \left(\frac{m}{A * 367 * n^{\frac{3}{2}} * C_o} \right)^2 \tag{Ec. 2}$$

Los valores del coeficiente de difusión evaluados para los sistemas estudiados se reportan en la Tabla 2. Note que estos aumentan ligeramente conforme aumenta la concentración.

Tabla 2. Valores de coeficiente de difusión obtenidos a partir del sistema Au/ 0.001 M de Cu(NO₃)₂ + x M de bitartrato de potasio (donde x=0.005, 0.01, 0.015 y 0.02 M).

[M] Potassium bitartrate	D*10 ⁶
0.005	2.18
0.01	3.24
0.015	3.97
0.02	4.5864

4. CONCLUSIONES

A partir del estudio voltamperométrico se encontró la formación de diferentes fases de Cu depositadas en el barrido directo, en donde la formación de estas fases se encuentra controlada por la transferencia de masa. También se encontró que el valor del coeficiente de difusión aumenta en relación directa con el aumento de la concentración del bitartrato de potasio en la solución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB-2015-257823.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Schwarzacher: *The Electrochemical Society Interface*, 6 (2006) 32-35.
- [2] Zaafarany: *Current world environment*, 4(2) (2009) 277-289.
- [3] C. L. Gil: *Ecosostenible*, 58 (2008) 32-37.
- [4] G. R. Diana and H. M. Luis: *Quim. Nova*, 35(4) (2012) 699-704.
- [5] M. P. Justyna Luczak: *Advances in Colloid and interfaces Science*, 227 (2016) 1-52.
- [6] L. M. Datta: *Electrochimica acta*, 45, (2000) 2535-2558.
- [7] A. M. Saadalin: *Energy procedia*, 74 (2015) 1459-1465.
- [8] M. Datta: *Electrochimica acta*, 2003, vol. 48, pp. 2975-2985.
- [9] J. B. Michael Caspersen: *International Journal of Hydrogen Energy*, 12 (2012) 7436-7441.
- [10] K. L. Gering: *Electrochimica acta*, 227(2017) 175-189.
- [11] R. Sekar: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27, (2017) 1665-1676.
- [12] R. Seakr: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27, (2017) 1423-1430.
- [13] J.C. Ballesteros, E. C.: *Int. Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011). 2632-2651.
- [14] P. Delahay: *Am. Chem. Society*, 75-5 (1953)1990-1996.