

Estudios de deposición de cobre sobre acero para la reducción electroquímica de CO₂

Belkys Pérez, Jairo Márquez, Marisela Choy, Olga P. Márquez, Reynaldo Ortiz*
Instituto Venezolano Andino de Investigaciones Químicas (IVAIQUIM),
Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida 5101, Venezuela.

Recibido: 09-06-99. Aceptado: 15-02-2000

Resumen

Se estudió la electrodeposición de cobre sobre acero por voltametría cíclica y cronoamperometría. Los transitorios de corriente a diferentes tiempos y potenciales muestran un proceso de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional hemiesférico. A bajos sobrepotenciales ($< -0,5$ V vs Ag/AgCl) la respuesta cronoamperométrica sigue un comportamiento ajustado al modelo matemático para crecimiento bajo control cinético, mientras que a sobrepotenciales altos el control es difusional. La microscopía electrónica de barrido permitió el análisis superficial del depósito (distribución de partículas, tamaño, forma) ello, sumado a la información suministrada por los transitorios de corriente, permitieron seleccionar condiciones ($-0,5$ V a 30 s) para la preparación del electrodo de acero modificado, a ser utilizado en los estudios de electroreducción del CO₂. Sobre este electrodo, el potencial de pico voltamétrico fue inferior (en 40 mV) y la corriente de pico voltamétrico superior (en $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) que sobre los electrodos no modificados. Las electrólisis sobre estos electrodos mostraron una selectividad relativa para etileno sobre cobre, metano sobre acero y metanol sobre el electrodo modificado.

Palabras clave: Electrodepósitos de cobre; electrodos modificados; reducción de CO₂.

Electrodeposition of copper on steel electrode for electrochemical reduction of CO₂

Abstract

Metallic copper is electrochemically deposited on steel from 10^{-2} M CuSO₄ solution. Instantaneous nucleation followed by a tridimensional hemispherical growing mechanism was observed. A kinetic control was found at potentials below -0.5 V vs Ag/AgCl, while beyond this potential value, the control was diffusional. From scanning electronic microscopy and current transients, a copper modified steel electrode, prepared under conditions of -0.5 V and 30 s electrolysis, was selected for a comparative study with pure copper and steel, in the carbon dioxide electrochemical reduction. On this modified electrode, the voltammetric peak potential was lower (40 mV) and the voltammetric peak current higher ($20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) than the others. From electrolyses on these electrodes, a relative selectivity was found for methanol on the modified electrode, ethylene on copper and methane on steel. Faradaic efficiencies are significative for methane and ethylene production.

Key words: CO₂ reduction; copper electrodeposits; modified electrodes.

* Autor para la correspondencia. Fax: 074 - 401286. E-mail: jamar@ciens.ula.ve

Introducción

Se han realizado estudios de electrodeposición de cobre sobre diferentes sustratos (1-3), en general se habla de nucleación instantánea en tres dimensiones, con control cinético o difusional dependiendo del sustrato y las condiciones en que se forme el electrodeposito. Los procesos de nucleación instantánea y progresiva han sido ampliamente estudiados (4) y se han desarrollado ecuaciones matemáticas para definir los procesos de formación de nuevas fases (5, 6). Las ecuaciones [1] y [2] corresponden a transitorios a tiempos cortos y largos para el caso de nucleación instantánea en tres dimensiones, cuando las corrientes son limitadas cinéticamente. Los transitorios de corriente limitados por difusión, para nucleación instantánea en tres dimensiones con crecimiento en hemiesferas cumplen con la ecuación [3].

$$I = 2\pi nFM^2 AN^*K^3 t^2 / \rho^2$$

Control Cinético, (tiempos cortos) [1]

$$I = nFkA\{1 - \exp(-2\pi nM^2 N^*K^2 t^2 / \rho^2)\}$$

Control Cinético, (tiempos largos) [2]

$$I = \pi nFM^{1/2} AN^*(DC)^{3/2} t^{1/2} / \rho^{1/2}$$

Control Difusional [3]

El desarrollo alcanzado en los modelos matemáticos para explicar la formación de nuevas fases metálicas, permite la pronta identificación del tipo de mecanismo de nucleación y crecimiento en la formación de estos nuevos depósitos.

Desde hace varios años muchos investigadores se han dedicado a la tarea de realizar estudios de electroreducción de CO₂ a hidrocarburos y compuestos oxigenados. Estos resultados dependen fuertemente de las condiciones en las que se realicen los experimentos, tales como material del electrodo de trabajo, potencial aplicado, electrolito soporte y naturaleza del solvente, entre

otros. El electrodo de cobre es uno de los más utilizados ya que este metal presenta buenas propiedades electrocatalíticas para la reducción de CO₂. Cook y colaboradores (7) realizaron estudios de cobre sobre carbón vítreo para la reducción electroquímica de CO₂, con altas eficiencias en corriente, con la formación de CH₄ en soluciones acuosas de KHCO₃ 0,1 M. Ohkawa (8) obtuvo, sobre un electrodo de paladio modificado con cobre, HCOOH, CH₄ y CH₃OH como productos en solución de KHCO₃.

Nos proponemos en este estudio la preparación y evaluación de depósitos de cobre sobre acero y la selección de uno de ellos, para el estudio comparativo con electrodos metálicos de acero y cobre, en el proceso de reducción electroquímica del dióxido de carbono.

Experimental

Los electrodos de trabajo utilizados fueron láminas de acero de 1 cm² para los depósitos y estudios voltamétricos, y para las electrólisis una lámina de acero de 2 cm². Los depósitos fueron realizados en una celda de un compartimiento y tres electrodos. El electrodo secundario lo constituyó una lámina de platino y como referencia Ag/AgCl en soluciones de CuSO₄ 0,01 M y KHSO₄ 0,1 M. Para los estudios voltamétricos y electrólisis se utilizó una celda de dos compartimientos y tres electrodos, en soluciones acuosas de LiClO₄ 0,1 M y como electrodo secundario una malla de platino.

Los equipos utilizados fueron un PAR-273 automatizado, un analizador electroquímico BAS-100A automatizado y un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem. En los estudios de microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio electrónico HITACHI S-2500.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la voltametría cíclica de una solución 0,01 M CuSO₄/0,1 M KHSO₄ sobre el electrodo de acero. Se obser-

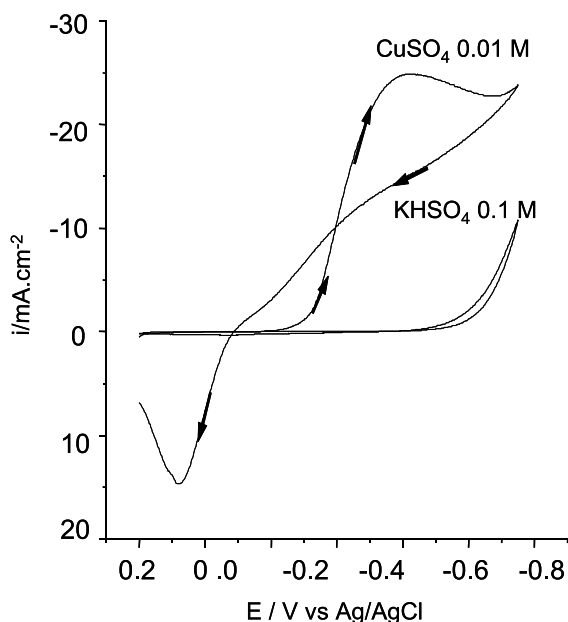


Figura 1. Voltagrama cíclico a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en CuSO_4 0,01 M – KHSO_4 0,1 M, sobre electrodo de acero.

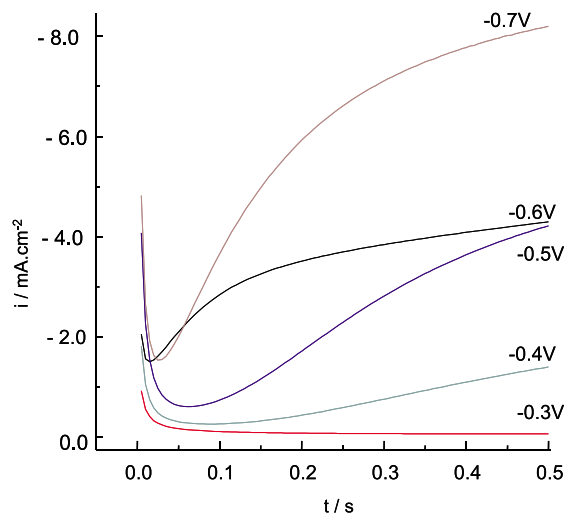


Figura 2. Transitorios de corriente para la formación del depósito de cobre sobre acero a diferentes potenciales.

va en el barrido catódico, la onda de cobre a un potencial próximo a los $-0,3 \text{ V}$ vs Ag/AgCl , la deposición continúa durante el barrido anódico hasta las proximidades de los $-0,1 \text{ V}$, para luego sufrir una rápida oxidación sobre

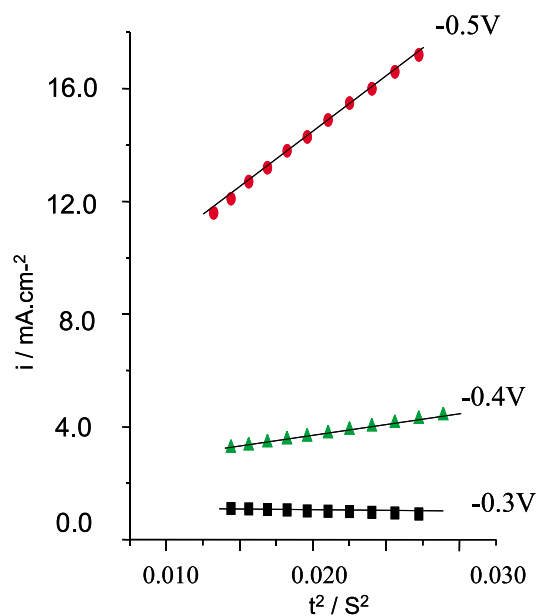


Figura 3. Gráfico de i vs t^2 de las cronoamperometrías a tiempos $\leq 0,5 \text{ s}$.

este valor de potencial, con un máximo a los $0,09 \text{ V}$. Se presenta el bucle característico para procesos de electrocristalización.

Se realizaron estudios cronoamperométricos a tiempos cortos ($0,5 \text{ s}$) a diferentes potenciales escogidos sobre la onda voltamétrica del cobre (Figura 2). Si los resultados de estos transitorios son graficados en la forma de i vs t^2 (Figura 3) se obtienen relaciones lineales a potenciales inferiores a los $-0,5 \text{ V}$, comportamiento tipificado por la ecuación 1, que corresponde a un proceso de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional hemiesférico con control cinético. Por otra parte, para estos transitorios a potenciales superiores a los $-0,5 \text{ V}$ se obtiene linealidad en los gráficos i vs $t^{1/2}$ (Figura 4), este comportamiento es característico para un proceso de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional hemiesférico con control difusional. La formación de la nueva fase cambia de un control cinético a bajos potenciales a un control difusional para potenciales altos. Análisis realizados por microscopía electrónica de barrido (Figura 5) muestran la pre-

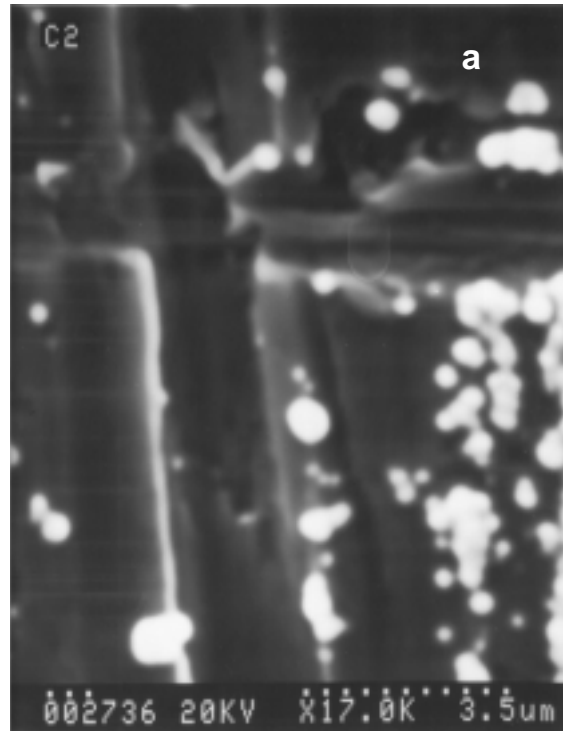
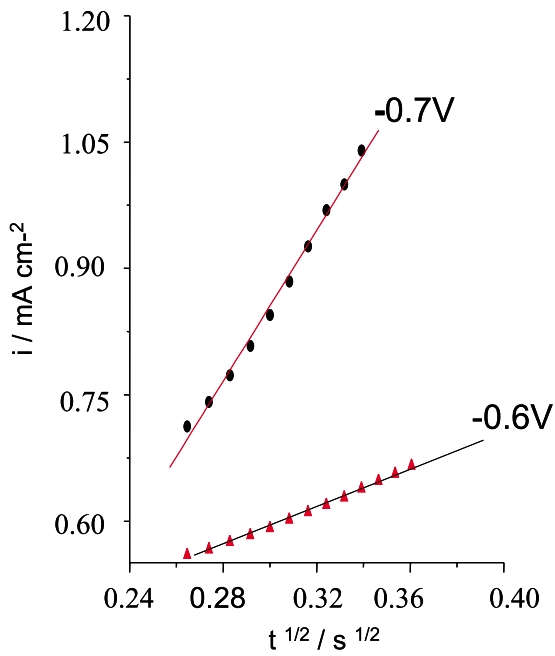


Figura 4. Gráfico de i vs $t^{1/2}$ para los transitorios ($t > 0.5$ s) a potenciales -0,6 y -0,7 V.

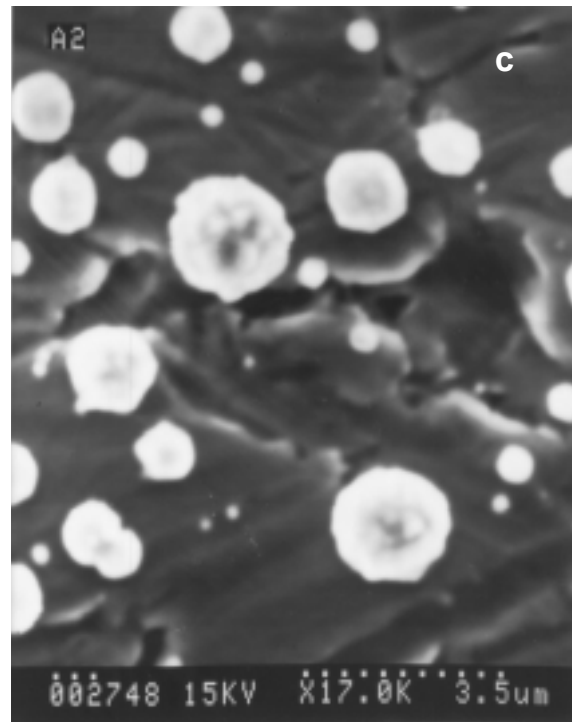
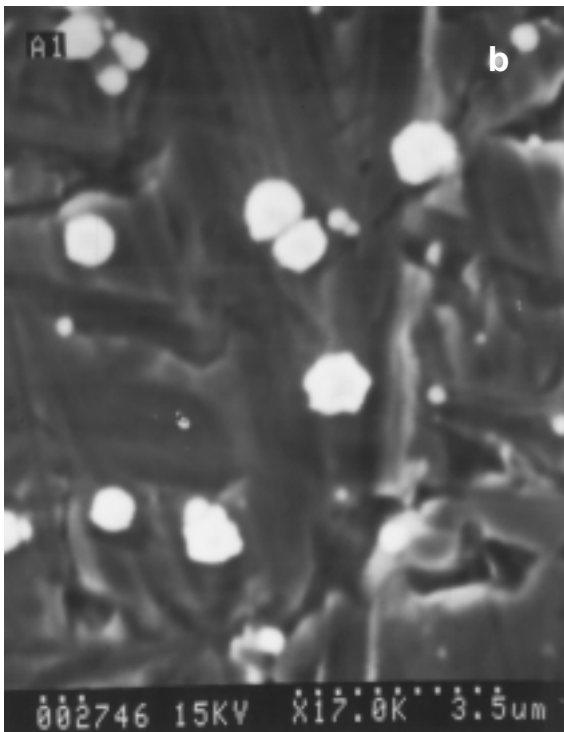


Figura 5. Microfotografía de Cu/acero ($t = 0,5$ s), a potenciales de: a) -0,4 V; b) -0,5 V y c) -0,6 V.

sencia de núcleos en crecimiento de tamaño similar (algunos más pequeños por su ubicación más profunda y otros son efectivamente menores por la inevitable formación de algunos nuevos núcleos) y forma esférica, uniformemente distribuidos sobre la superficie electródica en concordancia con la predicción cronoamperométrica.

En general, a todos los potenciales en estudio (a 0,5 s) para la electrodeposición de cobre sobre acero el modelo seguido es de nucleación instantánea con crecimiento en hemisferas (3-D). Los transitorios de corriente realizados a 30 s y a diferentes potenciales (Figura 6) muestran un decaimiento en la corriente, característico de procesos de nucleación con control difusional para potenciales por encima de -0,5 V y para potenciales inferiores se consigue un comportamiento característico de control cinético.

La Figura 7 muestra la carga en función del potencial de deposición, observándose una dependencia lineal a potenciales bajos, mientras que a potenciales por encima de -0,5 V se pierde esa linealidad, a estos altos potenciales la reacción paralela de evolución de hidrógeno comienza a ser importante.

Los análisis realizados por microscopía electrónica (Figura 8) a 30 segundos y a diferentes potenciales de deposición muestran al igual que a tiempos cortos, la formación de núcleos aislados y en hemisferas uniformemente distribuidas sobre la superficie electródica, estos resultados coinciden con el modelo de nucleación instantánea con crecimiento en hemisferas tal como lo sugieren los cronoamperogramas obtenidos. En los estudios posteriores de reducción de CO_2 se utilizó el electrodo modificado a potencial de -0,5 V durante 30 segundos. El electrodo así preparado mostró un tamaño uniforme de partículas y una distribución espacial también uniforme. A potenciales inferiores el recubrimiento es muy bajo, mientras que a potenciales altos se forman aglomerados que reducen la superficie interfacial cobre-acero. Los estudios volta-

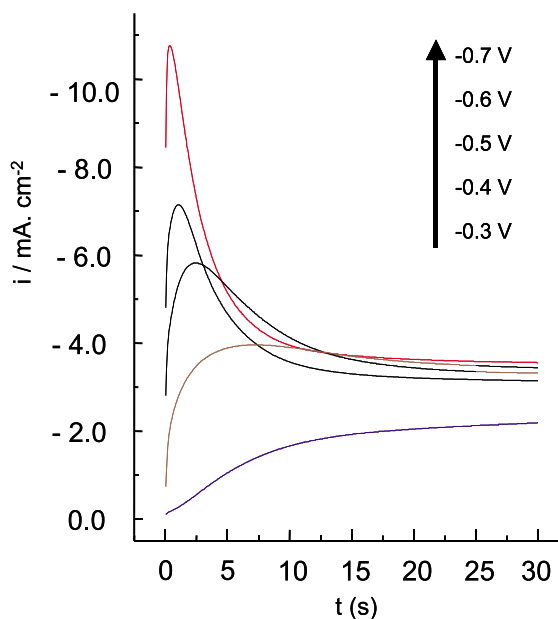


Figura 6. Transitorios de corriente para la deposición de cobre sobre acero ($t = 30$ s) a varios potenciales.

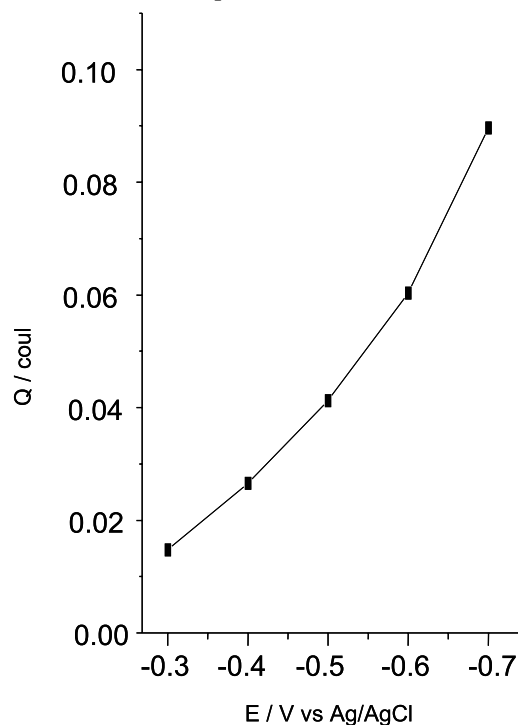


Figura 7. Gráfico de Carga vs Potencial de deposición de cobre sobre acero.

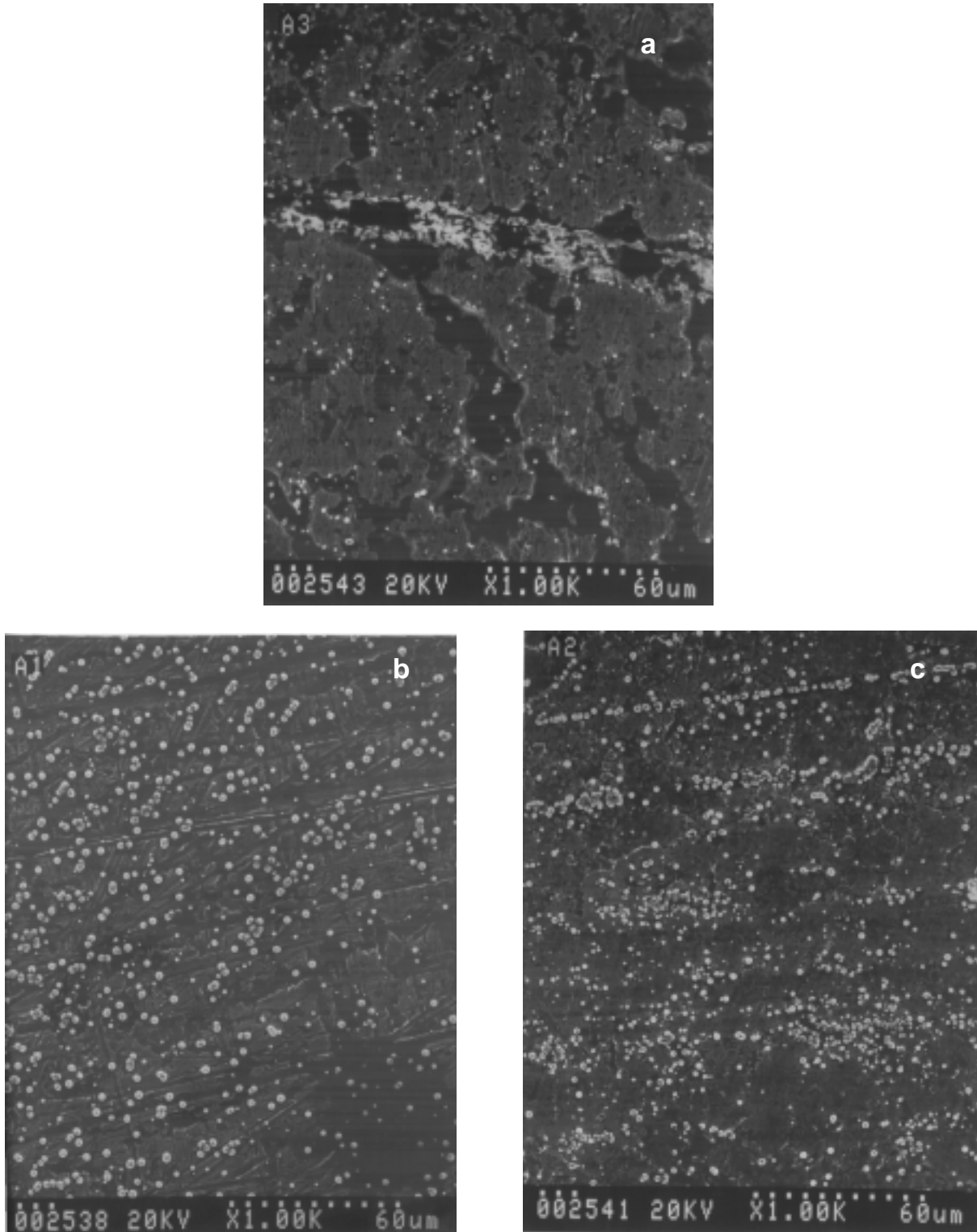


Figura 8. Microfotografía de Cu/acero (t 30 s) a potenciales de a) -0,4 V, b) -0,5 V y c) -0,6 V.

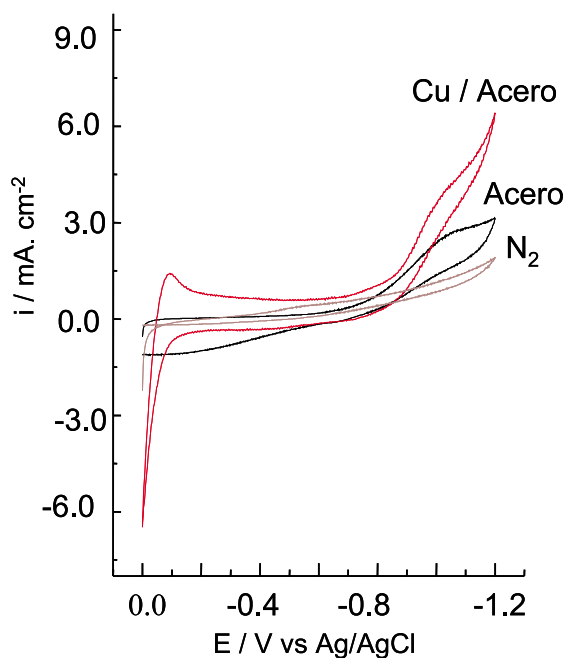


Figura 9. Voltametrías cíclicas sobre electrodos de acero y cobre/acero en LiClO₄ 0,1 M, en presencia de CO₂.

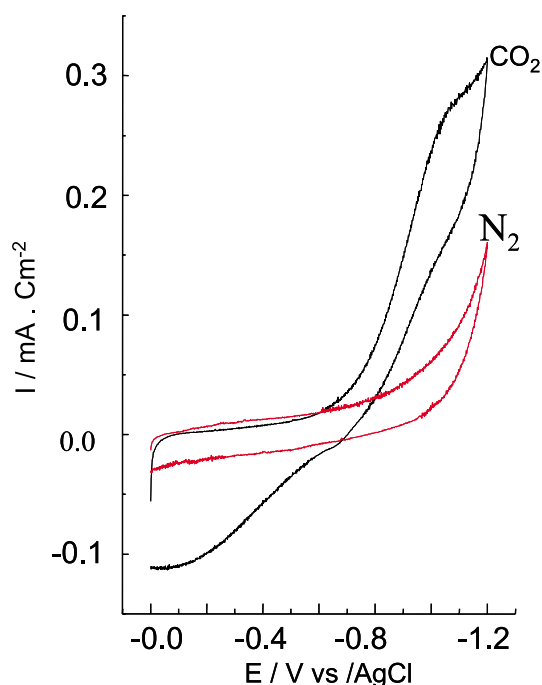


Figura 10. Voltametrías cíclicas sobre electrodo de cobre metálico en LiClO₄ 0,1 M, en presencia de CO₂ y N₂.

Tabla 1
Orgánicos obtenidos expresados en ppm/cm²h

Electrodo	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ OH
Acero	2,5	-	-	-
Cobre	16	12,5	4,1	-
Cu/acero	13,5	11,5	-	5

métricos en solución de LiClO₄ 0,1 M sobre electrodos de acero, cobre y cobre sobre acero muestran las respectivas ondas atribuidas a reducción de CO₂ como se observa en las Figuras 9 y 10. Se observa un corrimiento de potencial a -0,88 V y aumento en densidad de corriente a 0,48 mA.cm⁻² para el caso del electrodo modificado con cobre, indicando presencia de un efecto catalítico para la reducción de CO₂. Las electrólisis fueron realizadas en el medio electrolítico estudiado (LiClO₄ 0,1 M) por voltametría cíclica. Las electrólisis se efectuaron con programas de pulso de potencial ya que traba-

jos realizados en el laboratorio de electroquímica (ULA) y la literatura así lo sugieren (8-10). El tiempo de duración de las electrólisis fue de 3600 segundos y las condiciones bajo las cuales se realizaron las electrólisis fueron: (E₁ = -0,15 V, t₁ = 1 s, E₂ = E_{pico}, t₂ = 59 s).

En los análisis de productos por Cromatografía de Gases para el electrodo de acero se constató la formación de metano, mientras que en electrólisis realizadas sobre el electrodo modificado (Cu/acero) se produce metano, etileno y metanol. La Tabla 1 muestra los productos en ppm/cm².h obte-

Tabla 2
Eficiencia Faradaica (%) para los productos obtenidos en la reducción de CO₂

Electrodo	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ OH	H ₂	Total %
Acero	3,3	-	-	-	89	92,3
Cobre	26,5	29,1	3,3	-	27	87,9
Cu/acero	24	21,5	-	4,2	34	83,7

nidos para cada uno de los electrodos en estudio. Sobre cobre, los análisis de productos muestran la producción de etano a diferencia de los otros dos electrodos, además de la formación de metano y etileno. Los valores de eficiencia faradaica obtenidos en los diferentes electrodos son mostrados en la Tabla 2. El electrodo con mayor carga asignada fue el de acero con un 92,3%, con bajo rendimiento para la formación de metano y altas eficiencias para la evolución de hidrógeno; el electrodo modificado presentó un 83,7% del total de la carga asignada, con altos valores de carga hacia la producción de metano y etileno y el cobre con un 85,9% de eficiencia total y producción de hidrocarburos. La carga no asignada puede ser debida a corrientes de fondo por especies distintas a hidrógeno y la probable formación de productos no identificados.

Para la formación de productos sobre cobre, en términos generales se propone un primer paso de adsorción de hidrógeno y débil adsorción de CO₂, la posterior combinación de estas especies para formar Cu-OHCO, la inserción de un C-H_{ad} para formar el carbonilo 2 Cu-C=O, luego la formación de Cu=CH₂ y finalmente el CH₄. Para la formación del metanol, se parte de la inserción de 2 Cu-H_{ad} a la especie Cu-COH₂ para obtener el CH₃OH. Sobre acero prevalece la reacción de formación de hidrógeno.

Conclusiones

El cobre se deposita sobre acero desde una solución de sulfato cúprico irreversible a un potencial de -0,3 V vs Ag/AgCl ($\nu = 20$ mV/s). El proceso sigue un mecanis-

mo de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional hemiesférico, con control cinético a bajos potenciales (< -0,5 V) y control difusional a potenciales sobre los -0,5 V.

Los estudios voltamétricos realizados sobre electrodos de acero, cobre y cobre/acero en un medio saturado en CO₂ muestran valores de potencial de reducción menores (en 40 mV) y densidades de corriente de reducción mayores (en 20 mA.cm⁻²) para el electrodo de acero modificado con cobre.

En las electrólisis realizadas en solución de LiClO₄ 0,1 M saturada con CO₂ sobre estos electrodos, se obtiene selectividad relativa de metanol en Cu/acero, etano en Cu y metano en acero. Los porcentajes en formación de etileno y metano son relativamente importantes sobre cobre y Cu/acero respectivamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICIT, CDCHT-ULA y CEP-ULA por el apoyo prestado a esta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. BONO L., EYRAUD J.M. *J Appl Electrochem* 24: 906-910, 1994.
2. NICHOLS R.T., SCHROER D. *Electrochim Acta* 40:1480-1485, 1995.
3. OGATA Y., YAMAKAWA K. *J Appl Electrochem* 13:1550-1553, 1983.
4. SONNEWELD P.J., VISSCHER W. *Electrochim Acta* 37: 1199-1205, 1992.

5. FLEISCHMAN M, THIRST H.R. **Electrochemistry and Electrochemical Engineering** 3: 123-163, 1962.
6. HARRISON J., THIRST H.R. **Electroanal Chem** 5: 67-144, 1971.
7. COOK L., ROBERT C. **J Electrochem Soc** 135:1320-1326, 1988.
8. OHKAWA K., NOGUCHI Y. **J Electroanal Chem** 367:165-173, 1994.
9. MARQUEZ O.P., PEREZ B., MARTÍNEZ Y., MARQUEZ J., CHOY M. **Intern Symp Electrochem Sci & Tech.** Hong Kong, L59-1 L59-7, 1995.
10. DELFIN R. Reducción Electroquímica de CO₂ sobre electrodos modificados (Tesis de Grado) Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela), pp. 55-73, 1997.
11. NOGAMI G., ITAGAKI H. **J Electrochem Soc** 141:1138-1142, 1994.
12. HORI Y., MURATA A. **Electrochim Acta** 35:125-128, 1991.