

## Electrodeposición de cobre en carbón vítreo

Castañeda Bautista Abigail, Montes de Oca Yemha María Guadalupe, Medina Velázquez Dulce Yolotzin,  
Aldana González Jorge Iván

Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

\*Autor para correspondencia: al2201801678@azc.uam.mx

**Recibido:**  
18/junio/2018

**Aceptado:**  
15/agosto/2021

**Palabras clave:**  
Electrodeposición,  
electrodo ITO,  
óxido de cobre

**Keywords:**  
Electrodeposit,  
ITO electrode,  
copper oxide

### RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el electrodeposición de cobre en un electrodo de carbón vítreo, mediante el uso de las técnicas electroquímicas (Voltamperometría cíclica y Cronoamperometría), obteniendo así diagramas de las técnicas los cuales se compararán con otros obtenidos bajo las mismas condiciones cambiando el electrodo de trabajo por un vidrio conductor ITO, el electrodeposito obtenido se pretende usar como óxido conductor para una celda tipo Gratzel. Usando la parte de reducción se obtuvo un depósito de cobre en el carbón vítreo a un potencial de -200mV, también podemos decir que, en ambos casos de depósito, está regido por la difusión, para el caso el depósito de ITO se observó que en los potenciales donde se aprecia mejor el depósito es entre -210 y -230mV que es bastante parecido a los potenciales de que se usaron en el carbón vítreo.

### ABSTRACT

In the present work, the copper electrodeposit is presented in a vitreous carbon electrode, using electrochemical techniques (cyclic voltammetry and chronoamperometry), thus obtaining diagrams of the techniques which will be compared with others obtained under the same conditions by changing the working electrode by an ITO conductive glass, the electrodeposit obtained is intended to be used as conductive oxide for a Gratzel type cell. Using the reduction part, a copper deposit was obtained in the vitreous carbon at a potential of -200mV, we can also say that, in both cases of deposit, it is governed by diffusion, for the case the ITO deposit was observed that in the potentials where the deposit is best appreciated is between -210 and -230mV which is quite similar to the potentials that were used in the vitreous coal.

## Introducción

Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación- reducción), en donde la energía liberada por una reacción química espontánea se transforma en electricidad, o bien la electricidad se utiliza para inducir una reacción química.

Los cambios que se producen en el electrodo o la disolución como consecuencia de este equilibrio son demasiado pequeños para poder ser medidos. Los electrodos se clasifican según tenga lugar en ellos la oxidación o la reducción, si tiene lugar la oxidación el electrodo se denomina ánodo y si tiene lugar la reducción, cátodo. Los aniones emigran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

Los dos electrodos deben de estar conectados a una fuente de poder y deben de estar sumergidos en una disolución acuosa. El electrodo conectado al lado negativo de la fuente se denomina cátodo y es aquel por el cual entran los electrones a la solución procedentes de la fuente, por ejemplo, una fuente de poder naranja. Al mismo tiempo, el electrodo conectado al lado positivo de la batería se denomina ánodo, por el cual salen los electrones de la solución y regresan a la batería. A este sistema se le denomina célula electroquímica o celda electroquímica. Una celda electroquímica es un dispositivo experimental por el cual se puede generar electricidad mediante una reacción química (celda Galvánica).

Hablando específicamente de los electrodepositos de cobre es bien conocido que al nosotros modificar ya sea la concentración del electrolito, la temperatura, el pH, y el potencial de trabajo, la morfología de los electrodepositos cambia, la mayoría de los estudios habla sobre las morfologías dendríticas, en las cuales como se mencionó en las líneas de arriba se atribuye a la concentración de las sales usadas en el electrodeposito, en cuanto a la temperatura; esta afecta en el aumento de conductividad del electrolito así mismo el pH tiene una influencia en la resistencia del electrolito, por tanto es de suma importancia manejar y mantener fijos estos parámetros para obtener depósitos que se puedan replicar con una morfología fija. (Jacob. et al., 1986; Nikolić, et al., 2006; Fleury, et al., 1991).

## Óxido de Cobre y celdas solares

La celda solar, un convertidor de las energías electromagnéticas visibles en poderes electrostáticos, ofrece una de las fuentes de energía renovables en la sociedad humana actual que puede ser una base para nuestro futuro sostenible. Una de las aplicaciones más relevantes de las celdas solares es la producción de energía a gran escala, lo que conlleva a una reducción de

las emisiones de contaminantes (principalmente las de CO<sub>2</sub>). (Lemus. 2014).

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) son competidores rentables, ecológicos y eficientes que las celdas solares de silicio utilizadas convencionalmente. Los componentes fundamentales de un DSSC son los siguientes: óxidos metálicos, tinte sensibilizador y electrolito.

Sin embargo, existen muchos desafíos a los que se enfrenta el desarrollo y la utilización de las DSSC, como: la estabilidad a largo plazo, degradación, eficiencia, etc. El factor clave identificado para mejorar el rendimiento de las DSSC es la combinación adecuada de los niveles de energía al seleccionar el tinte y el óxido semiconductor. Un óxido semiconductor ideal debe poseer propiedades tales como: alta conductividad electrónica, buena estabilidad química y mecánica, alta actividad catalítica, resistencia a la corrosión y preferiblemente bajo costo. Numerosos metales se utilizan como óxidos semiconductores, incluidos cobre, aluminio, platino y tungsteno.

El cobre es el material de elección para diversas aplicaciones térmicas y eléctricas debido a sus propiedades deseables, como alta conductividad térmica y eléctrica, durabilidad, resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación y disponibilidad económica.

El óxido de cobre es un semiconductor de tipo p; el óxido cúprico (CuO) tiene una banda prohibida de 1.21 a 2.1 eV, mientras que el óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) tiene una banda prohibida de 2.2 a 2.9 eV y una estructura cristalina cúbica. Estos valores indican un potencial de absorbancia muy atractivo en el intervalo visible. El uso de absorbentes solares selectivos es vital tanto para aplicaciones térmicas como fotovoltaicas, y el interés por los óxidos de cobre ha aumentado recientemente. (Díaz, 2012).

Por otro lado, el óxido cúprico (tenorita como nombre mineral) es otro p-SC atractivo, que puede ser valioso para fabricar pDSSC, porque tiene una constante dieléctrica más alta ( $\epsilon = 18,1$ ) que NiO. Hasta donde sabemos, solo hay dos informes que se ocupa de la preparación de p-DSSC con nanocrystalina películas de CuO. Primero, Suzuki y sus colaboradores investigaron cuatro diferentes tintes con par redox yoduro/ triyoduro en base CuO p-DSSC, que condujeron a eficiencias modestas (alrededor 1%). Muy recientemente, Guldi y sus colaboradores demostraron rendimientos interesantes (alrededor del 2%) con zinc colorantes de ftalocianina. Estas características favorables han impulsaron para investigar más el potencial de CuO para desarrollar pDSSC.

En 2013 se realizó un depósito de óxido de cobre semiconductor sobre vidrio y sustratos de silicio mediante la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia (RF) con un objetivo de CuO en ambiente de argón. Después de la deposición se le realizó un tratamiento a diferentes temperaturas que variaron de 300°C a 550°C en recocido térmico rápido (RTA) sistema. Las propiedades estructurales y la composición de las películas depositadas se han estudiado mediante difracción de rayos X y análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Óptico y las propiedades eléctricas se estudiaron utilizando UV-Vis. espectrofotómetro y características de corriente-voltaje (I-V). La banda prohibida de ~ 1,6 eV se obtuvo para CuO del recocido a 300°C. (Kumar et al., 2012)

En 2014 se estudió el mecanismo de crecimiento y la correlación entre las propiedades estructurales y ópticas de las nanoflakes de óxido cúprico (CuO) como absorbentes. Se prepararon nanoflakes de CuO mediante una ruta química húmeda simple de un paso en condiciones moderadas utilizando hexamina como tensoactivo. La muestra preparada se caracteriza por refinamiento XRD Rietveld, patrón TEM-SAED y FESEM con espectroscopía de mapeo elemental. Todos los resultados de la caracterización revelaron que las nanoflakes obtenidas tienen una estructura monoclinica de CuO cristalina, los picos Raman cambiaron hacia un número de onda más bajo lo que indicó que los nanoflakes de CuO son un material admirable para aplicaciones de células solares. La absorción óptica en las regiones IR proyectaron la energía de banda prohibida y las emisiones de fotoluminiscencia de baja intensidad preferidas correspondientes al intercambio de carga simple y la capacidad de retención de luz de las nanoflakes de CuO. La alta absorbancia de las nanoflakes de CuO sintetizadas indicó la aplicabilidad de su uso como material absorbente en células solares (Siddiqui et al., 2016).

En 2014 Se sintetizó una mezcla de fase nanoestructurada de óxidos de cobre extremadamente activa mediante un proceso hidrotermal energéticamente eficiente. Los exhaustivos estudios estructurales y ópticos de estos óxidos de cobre nanoestructurados revelan su eficacia como material de celda solar único. Se han observaron excelentes características de las células solares cuando estos nanopulvos se integran con películas delgadas basadas en ZnO/CuO. Se empleó difracción de rayos X, microdispersión Raman, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X de dispersión de energía, espectroscopía UV-vis, microscopía de fuerza atómica y mediciones optoelectrónicas para caracterizar estos dispositivos electrónicos unificados. Las mediciones de las celdas solares indican un aumento

considerable en la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) y el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) en los dispositivos de células solares híbridas de nanoestructura de película fina en polvo fabricados. La eficiencia de las celdas solares de estos dispositivos de película fina de nanopulvo es del 2,88%. Estudios exhaustivos de fotoluminiscencia y espectroscopía Raman demuestran que la dispersión de múltiples fonones puede desempeñar un papel importante en esta mejora. Esta integración de nanoestructuras con celdas solares de película delgada puede evolucionar hacia una nueva dirección en la tecnología fotovoltaica. (Bhaumika et al., 2014)

En 2016 se sintetizaron nanocables de CuO, para lo cual se utilizaron  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  (1g) y NaOH (2g); fueron disueltos en 50 mL  $H_2O$ , respectivamente. Entonces las dos soluciones se mezclaron y se formó una gran cantidad de precipitado azul inmediatamente. Después de filtrar y lavar el precipitado, el  $Cu(OH)_2$ . El precursor se sinterizó adicionalmente a 300°C durante 1 h bajo, se obtuvieron nanocables de aire y CuO negro. Se obtuvieron nanocables y las nanovarillas se combinaron con tres tipos de colorante y dos tipos de electrolitos, los electrolitos empleados son de Yodo/Triyoduro y a base de cobalto, los colorantes usados fueron P1, DPP-ND1 y YF1. Estos nanocables se caracterizaron por XRD, UV-Vis, TEM y XPS, de acuerdo a los resultados de las caracterizaciones se encontró como resultado que el CuO es inestable en presencia de electrolito de yoduro / triyoduro, que excluyó su uso como mediador redox. Los complejos con ligandos de bipyridina son ciertamente adecuados para redox.

En segundo lugar, se observó que el tiempo y medio de transporte en CuO es más corto que en NiO, probablemente debido a la mayor conductividad de CuO proveniente del alambre como morfología. En tercer lugar, la absorbancia profunda del propio CuO no puede contribuir significativamente a la producción de fotocorriente, sin duda debido a la corta difusión longitud del par electrón/hueco generado en CuO. En cambio, la absorbancia intrínseca de CuO matiza la absorbancia del sensibilizador o puede apagar el estado de excitación del tinte por energía transferencia que limita la densidad de fotocorriente de la celda. Este efecto es tanto más pronunciado de lo que el tinte absorbe debajo 500 nm, como P1 y DPP-NDI. Sin embargo, si el sensibilizador presenta un alto coeficiente de extinción y bandas de absorción por encima de 600 nm, la contribución del tinte puede ser significativa. Esto quedó demostrado por la comparación del IPCE de P1, DPP-NDI e YF1. Por tanto, se puede concluir que CuO podría representar un valioso material catódico para la energía solar siempre que esté sensibilizado con un tinte de baja energía como los de más de 700 nm. En ese caso, ciertamente se puede

utilizar con éxito para la fabricación de tándem DSSC con un fotoanodo que explota la mayor parte de los fotones de la luz solar y dejando la parte de energía más baja del solar. (Jianga et al., 2016)

En 2020 se hizo el estudio que compara las células solares fabricadas con óxidos de cobre combinados con heterouniones  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ , y "sistemas de heterounión en cascada". La eficiencia de las células solares osciló entre el 0,0005% y el 1,62%. El espesor de las capas de óxido cúprico y  $\text{TiO}_2$  osciló entre 0,06 a  $16\mu\text{m}$  y 0,18 a  $1,5\mu\text{m}$ , respectivamente, según el método de fabricación. (Chudy et al., 2020).

## Metodología

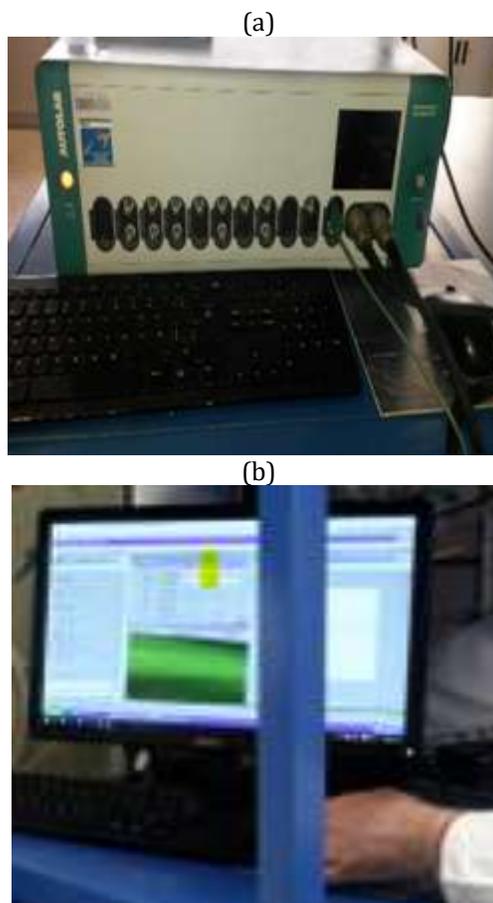
### Preparación de los reactivos

Se preparó una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (SIGMA-ALDRICH, alta pureza) a 0.1M, y  $\text{CuSO}_4$  a 0.005M en 50 ml de agua desionizada. Cabe mencionar que está metodología tiene su base en el artículo publicado por Grujicic en 2002, esto para poder comparar los resultados obtenidos. Se usó una celda de tres electrodos; como electrodo de trabajo, se usó carbón vitreo, como electrodo de referencia una barra de cobre y como contra electrodo una barra de grafito como se muestra en la figura 1.



**Figura 1.** Representación de la celda de tres electrodos, a) Electrodo de trabajo, b) electrodo de referencia y c) -- contraelectrodo.

De la figura 1 se observan los electrodos de usados estos fueron seleccionados ya que el sistema estudiado así los requiere de acuerdo a la literatura en la que se basó el presente trabajo. Al contrario de la celda con el electrodo de trabajo de ITO ya que en este caso el vidrio conductor es el usado en celdas solares. En la figura 2 se muestra (a) Equipo usado, Potenciostato-galvanostato Marca Autolab, b) programa Nova 2.1, empleado



**Figura 2.** (a) Equipo usado, Potenciostato-galvanostato Marca Autolab, (b) programa Nova 2.1, empleado.

### Voltamperometría Cíclica

Esta técnica se llevó a cabo mediante el uso del equipo Potenciostato-galvanostato marca Autolab, empleando el programa Nova 2.1, Fig.2, primero se usó una ventana de potencial de -1000 a 1000 mV para poder observar el comportamiento del sistema, una vez obtenido el voltamperograma, se decidió reducir la ventana de potencial debido a una caída en la corriente de lado de la reducción, esta venta de trabajo fue de -500 a 300mV a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 40, 60, 80 y  $100\text{ mVs}^{-1}$ ), obteniendo así una familia de voltamperogramas. Las velocidades de barrido se usaron a diferentes valores debidos a que si fuera necesario poder comprobar con las raíces de las velocidades versus los valores de los picos que el sistema está regido por la difusión obtenido el coeficiente de la pendiente de la gráfica ya mencionada.

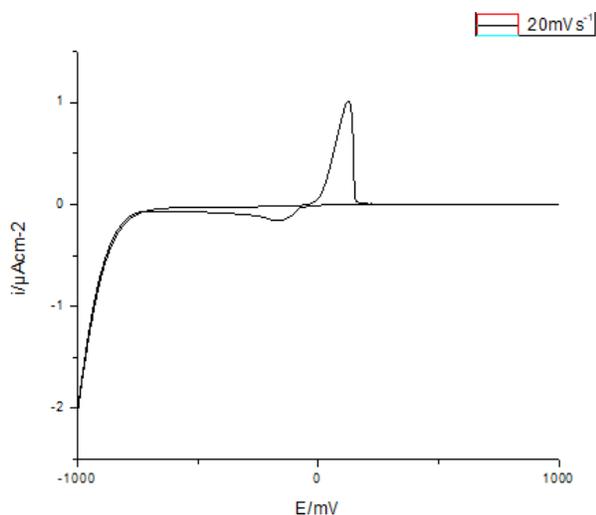
### Cronoamperometría

De la familia de voltamperogramas se obtuvieron los potenciales de trabajo los cuales fueron de -100 a -300mV.

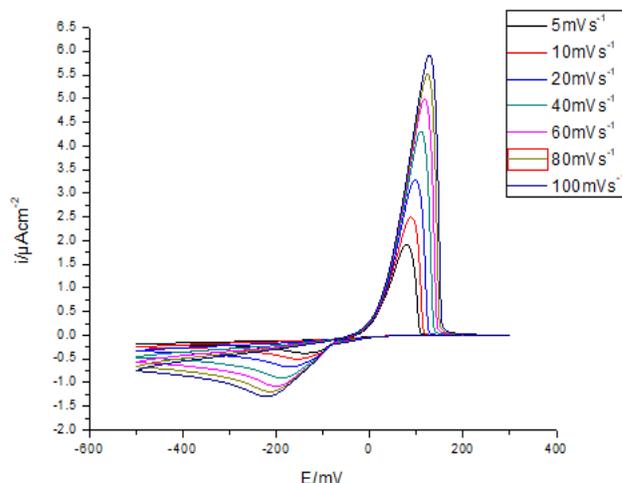
## Resultados y discusión

De la técnica de voltamperometría cíclica se obtuvieron dos gráficos que se presentan a continuación en los cuales podemos observar es que la ventana es muy grande y se observa una caída de la corriente en el potencial de  $-500 \mu\text{Acm}^2$ , (Figura 3), también se logran percibir los picos de reducción y de oxidación, se logra ver un cruce el cual indica que hay equilibrio en la reacción así mismo nos indica que hay indicios de depósitos sobre el electrodo de trabajo. Debido a la caída se decidió reducir la ventana de potencial para probar diferentes velocidades los cuales se presentan en la figura 4.

Se pueden observar los picos característicos y correspondientes a la oxidación y reducción, en el caso del proyecto nos enfocaremos en la zona de reducción que es en donde se obtendrá el electrodeposición, si se observa con atención se puede ver que en cuanto se aumenta la velocidad los picos van aumentando de tamaño y se recorren un poco, lo cual nos indica que no es un sistema reversible y el sistema se rige por difusión es decir por transferencia de masa. De estos voltamperogramas y el objetivo de realizar esta técnica es para obtener los potenciales a los cuales podemos depositar, estos se obtienen de los límites donde se encuentran dichos picos, por tanto, se decidió trabajar con los potenciales que se encuentran entre  $-300$  y  $-100\text{mV}$ .

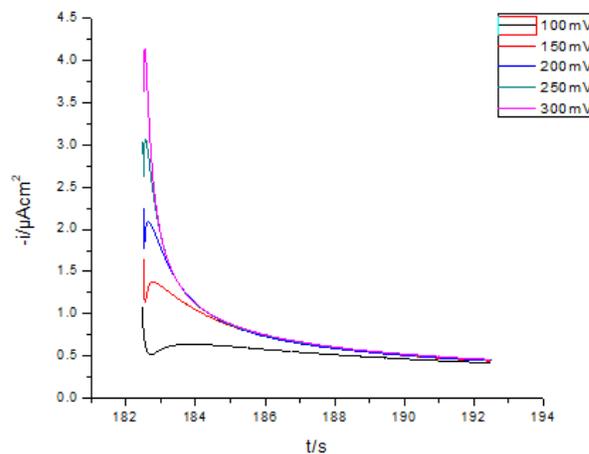


**Figura 3.** VoltaVelocidad de barrido  $100 \text{ mVs}^{-1}$  voltamperograma con intervalo de potencial:  $1000$  a  $-1000 \text{ mV}$ , pH  $1$ ,  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $0.0005 \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$ , Velocidad de barrido  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 4.** Familia de voltamperogramas, con intervalo de potencial:  $1000$  a  $-1000 \text{ mV}$ , pH  $1$ ,  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $0.0005 \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$ , Velocidades de barrido  $5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

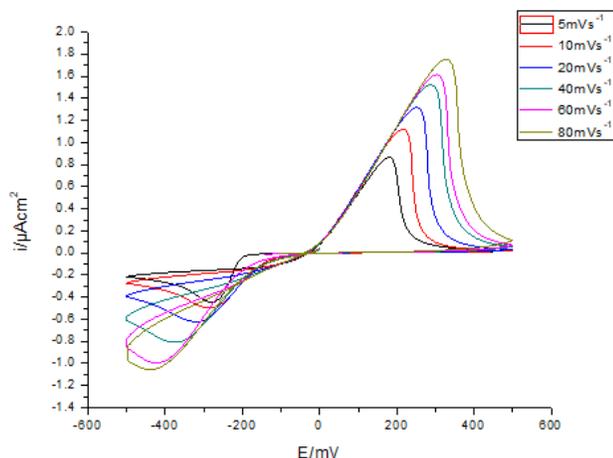
De la figura 5 podemos observar que los picos que son característicos cuando hay depósito de material, en este caso de cobre, se ven mejor definidos en los potenciales menos negativos, lo cual nos dice que podemos usar intervalos más pequeños entre los potenciales de  $100$  a  $200 \text{ mV}$ ,



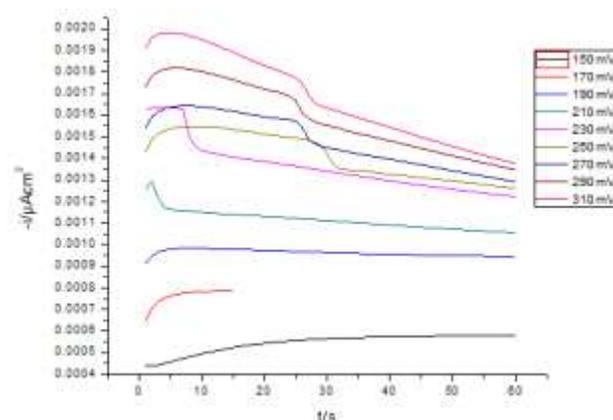
**Figura 5.** Familia de cronoamperogramas con, pH  $1$ ,  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $0.0005 \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$ , con un tiempo de  $10 \text{ s}$ .

Al comparar los voltamperogramas usando el electrodo de trabajo de carbón vitreo versus usando ITO (Figuras 4 y 6), podemos observar que la ventana de trabajo es mayor del lado de la oxidación, así mismo se observa que la zona de reducción esta recorrida hacia los potenciales negativos que antes estaban entre los  $-100$  y  $300\text{mV}$  ahora se encuentran en entre los  $150$  y  $350\text{mV}$ , también se puede mencionar que en ambos sistemas se observa que el sistema está regido por la difusión, el hecho de que

los potenciales estén recorridos nos dice que los electrodos de trabajo son los que están influyendo esto se debe claro en primer lugar del material del que están hechos.



**Figura 6.** Familia de voltamperogramas con, pH 1, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.0005 M de CuSO<sub>4</sub>, electrodo de trabajo ITO, Velocidades de barrido 5, 10, 20, 40, 60, 80mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 7.** Familia de cronoamperogramas con, pH 1, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.0005 M de CuSO<sub>4</sub>, con un tiempo de 60 s.

Comparando los cronoamperogramas (Figuras 5 y 7) podemos darnos cuenta de que son diferentes en forma y en tiempo también ya que el ITO toma más tiempo para poder depositar y en el tiempo establecido no se pueden observar picos tan definidos como en el carbón vítreo, también se tiene que tener en cuenta el área de depósito ya que en el caso del ITO se trabajó con área mucho mayor que la del carbón vítreo por lo tanto esto influye en la capacidad de poder obtener depósitos más visibles en las cronoamperometrías, ya que se observó que a pesar de dar tiempos más largos en la figura 7 aún no se observan los picos muy marcados los cuales indican la presencia de un depósito masivo como en el caso del carbón vítreo.

## Conclusiones

Haciendo las comparaciones entre electrodeponer en carbón vítreo y un vidrio conductor como el ITO, podemos decir que las zonas de reducción se mueven más hacia los potenciales negativos debido a los componentes del ITO, también debido al área de depósito estos pueden tener un comportamiento de este modo, los cronoamperogramas demuestran que en el caso del ITO aumentar el tiempo de depósito sería más factible, ya que los potenciales no varían tanto entre sí. Se puede decir también que el objetivo de depositar y comparar se pudo realizar de manera eficiente, en un futuro se podría dirigir el depósito en una solución diferente para observar cómo se comporta o como se da el depósito tanto en carbón vítreo como en ITO, tratando el tema de celdas solares se puede determinar si los depósitos obtenidos son ideales para usarlos como óxido conductor se tendría que realizar una prueba de UV-VIS para determinar cuáles son más absorbentes si películas o partículas por eso el uso de cronoamperometría, para determinar el depósito de partículas o películas.

## Agradecimientos

Agradecimiento especial a mis asesoras de proyecto la Dra. Dulce Yolotzin Medina Velazquez y a la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha por todo su apoyo y asesorías, también al Dr. Jorge Iván Aldana González por su asesoría en el uso de los equipos.

## Referencias

- Bhaumika A., Haquea A., Karnatia P., M.F.N. Patelb, Ghosha K., (2014), Copper oxide based nanostructures for improved solar cell efficiency, *Thin Solid Films*, 572, 126-133.
- E. Ben-Jacob., Deutscher G., P. Garik., Goldenfeld, ND., Lareah, Y. (1986). Formation of a Dense Branching Morphology in Interfacial Growth, *Physical review letters*, 57, 1903-1906
- Boujtita, Cario Laurent a, Jobica Stéphane and Odobel Fabrice (2016), CuO nanomaterials for p-type dye-sensitized solar cells, *RSC Advances*, 114, 116-120
- Siddiqui Hafsa, Qureshi M.S., Haque Fozia Z. (2016), Valuation of copper oxide (CuO) nanoflakes for its suitability as an absorbing material in solar cells fabrication, *Optik*, 127, 3713- 3717.
- Kumar V., Masudy-Panah S., Tan C. C., Wong T. K. S., Chi D. Z., Dalapati G. K. (2013), Copper oxide based low cost thin film solar cells, *IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC)*, 5, 204-209

Lemus Reyes J. A. (2014), Colorantes orgánicos de origen natural utilizados como sensibilizadores de celdas solares. Tesis de Maestría Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

ND Nikolić, K.I. Popov Lj., Pavlović J., M.G., (2006), Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials, *Surface and Coatings Technology*, 201, 560-566.

Sawicka-Chudy Paulina, Sibiński Maciej, Rybak-Wilusz Elżbieta, Cholewa Marian, Wisz Grzegorz., Yavorskyi Rostyslav, (2020), Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin- film solar cells, *AIP Advances*, 10, 208-211.

Real Díaz J. A. (2012), Construcción de una celda solar tipo Gratzel empleando electrodos de TiO<sub>2</sub>, nanoparticulado entintados con extracto de fruto de gárgambullo (*Myrtillocactus geometrizans*), Tesis de Maestría, CONACyT, CDMX.

Jianga Tengfei, Bujoli-Doeuffa Martine, Farréc Yoann, Pellegrinc Yann, Gautrona Eric, Boujtitac Mohammed, Carioa Laurent, Jobica Stéphane. Odobel Fabrice (2016), CuO nanomaterials for p-type dye- sensitized solar cells, *RSC Advances*, 114. 114-119

Fleury V., Rosso M., Chazalviel J.-N., Sapova B. (1991), Experimental aspects of dense morphology in copper electrodeposition, *Physical review*, 44, 6694-6705.

Grujicic Darko., Pesic Batric (2002), Electro-deposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochimica*, 47, 2901-2912.