



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

TESIS

**ELECTRODEPOSICIÓN DE COBALTO SOBRE UN
ELECTRODO DE PLATINO EN CONDICIONES DE
SOBRE POTENCIAL Y SUBPOTENCIAL. INFLUENCIA
DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO**

Para obtener el título de

Licenciado en Química

PRESENTA

Alexis Iván Pirita Durán

Director

Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

Pachuca de Soto, Hgo., México., agosto 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 26 de noviembre de 2025

Número de control: ICBI-D/3005/2025

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado al egresado de la Licenciatura en Química **Alexis Iván Pirita Durán**, quien presenta el trabajo de titulación **"Electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de platino en condiciones de sobre potencial y subpotencial. Influencia de la velocidad de rotación del electrodo"**, ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Juan Hernández Ávila

Secretario: Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero

Vocal: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

Suplente: Dra. Clara Hilda Ríos Reyes




Clara H. Rios R.

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

GVR/YCC



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

Contenido

Índice de tablas	4
Índice de figuras	5
Introducción	6
Capítulo 1. Antecedentes	8
Aplicación del cobalto en ciencia de los materiales.....	8
Aplicación del cobalto en síntesis orgánica	9
Aplicación del cobalto en la pintura.....	9
Aplicación del cobalto en la electrónica	10
<i>Síntesis de películas de Co/metal noble y su importancia en la fabricación de nuevos dispositivos de almacenamiento MO</i>	11
Principios de la electrodeposición	12
Propiedades del cobalto y su electrodeposición	16
Capítulo 2. Fundamentos teóricos.....	20
Teoría de la electrodeposición	20
Etapas en el proceso de electrodeposición de un metal.....	20
Nucleación.....	23
<i>Nucleación homogénea y heterogénea</i>	23
Crecimiento de cristales.....	23
<i>Crecimiento bidimensional o por capas (tipo Frank–van der Merwe)</i>	23
<i>Crecimiento tridimensional o por nucleación-coalescencia (tipo Volmer-Weber)</i>	24
Factores que afectan la electrodeposición	24
<i>Temperatura</i>	25
<i>Concentración de la solución</i>	26
<i>Corriente eléctrica</i>	26
<i>Naturaleza del sustrato</i>	27
<i>Agitación</i>	27
<i>Agentes de adición (aditivos)</i>	27
Calidad en los depósitos.....	28
Electrodo rotatorio: principios y aplicaciones	28
<i>Consideraciones al utilizar un electrodo rotatorio</i>	29
Influencia de la velocidad de rotación de un RDE sobre el transporte de masa	30

<i>Efecto sobre la difusión</i>	30
<i>Efecto sobre la convección</i>	31
<i>La ecuación de Levich y su relación con el proceso de difusión convectiva</i>	31
Estudios previos sobre la velocidad de rotación en la electrodeposición	32
Capítulo 3. Planteamiento del problema	35
Objetivos del estudio	35
Justificación	35
Hipótesis	35
Diseño experimental	36
<i>Materiales y equipos</i>	36
Preparación de la solución electrolítica	37
<i>Parámetros de la electrodeposición</i>	37
Procedimiento experimental	37
Preparación de los electrodos	38
<i>Electrodo de trabajo</i>	38
<i>Electrodo auxiliar</i>	39
<i>Electrodo de referencia</i>	39
Configuración del sistema de rotación	40
Capítulo 5. Resultados	41
Estudio termodinámico	41
<i>Diagrama de Pourbaix</i>	41
Voltamperometría	42
Relación entre la velocidad de rotación y las propiedades electroquímicas del depósito	46
<i>Régimen de la electrodeposición</i>	51
Efecto de la velocidad de rotación sobre la cantidad de cobalto depositado	53
Efecto de la velocidad de rotación en el coeficiente de transferencia de carga	60
Capítulo 6. Conclusiones generales	64
Capítulo 7. Perspectivas	65
Capítulo 8. Referencias	66

Índice de tablas

Capítulo 1. Antecedentes

Tabla 1. Cronología de los avances más importantes en la galvanoplastia desde el año 1800.....	13
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del cobalto.....	17

Capítulo 2. Fundamentos teóricos

Tabla 3. Parámetros de calidad de los depósitos metálicos.	28
Tabla 4. Composición del baño electrolítico y condiciones de trabajo de los artículos de Mendoza-Huizar, Rios-Reyes y colaboradores.....	33

Capítulo 5. Resultados

Tabla 5. Procedimiento para la determinación de a tiempo por tramos, b tiempo total.....	56
Tabla 6. Procedimiento para la determinación de carga.....	57
Tabla 7. Valores de a Q_{Red} , b Q_{ox}	58
Tabla 8. Resultados del cálculo de j_0 para a corriente catódica, b corriente anódica.	62
Tabla 9. valores de a α_c , b α_a , c $\alpha_c + \alpha_a$	63

Índice de figuras

Capítulo 4. Metodología

Figura 1. Esquema de la unidad de control de velocidad angular CTV101T (Radiometer/Copenhagen).	36
Figura 2. Esquema de a. electrodo de disco rotatorio de platino policristalino, b. cuerpo del electrodo de disco rotatorio.	38
Figura 3. Esquema del electrodo auxiliar de grafito.....	39
Figura 4. Esquema del electrodo de referencia de Ag/AgCl.	40

Capítulo 5. Resultados

Figura 6. Diagrama Tipo Pourbaix (DTP) para Co^{2+} a las condiciones de trabajo: $[\text{Co}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 1.02 \text{ M}$ y $[\text{NH}_4^+] = 1.0 \text{ M}$, $T = 298.15$	42
Figura 7. Voltamperograma cíclico generado por el sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 7.0$) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s	44
Figura 8. Ampliación del Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 20 mV/s a) Comienzo de UPD Co y OPD Co, b) Pico A, c) Hombro a la izquierda del pico B y Pico B.	45
Figura 9. a) Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 20 mV/s b) Cambio de pendiente catódica en UPD Co y OPD Co, c) Comportamiento del pico A, d) Comportamiento del hombro a la izquierda del pico B y comportamiento del Pico B.	48
Figura 10. A) Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 40 mV/s b) Cambio de pendiente catódica en UPD Co y OPD Co, c) Comportamiento del pico A, d) Comportamiento del hombro a la izquierda del pico B, comportamiento del Pico B y formación de hombro a la derecha del pico B.	50
Figura 11. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 50 mV/s	51
Figura 12. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 60 mV/s	51
Figura 13. Gráfico experimental de picos de corriente de pico A como una función de ω producido por el sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s	53
Figura 14. Separación de procesos catódico y anódico de un voltamperograma cíclico del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s a) Sección 1 corriente catódica 1, b) Sección 2 corriente catódica 2, c) Sección 3 corriente anódica 1.	55
Figura 15. Gráfico de cantidad de carga Q (C/cm^2) vs velocidad angular ω (rpm), a) Q_{Red} , b) Q_{Ox}	59
Figura 16. Curva de polarización del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s	60
Figura 17. Gráfico de Tafel del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 7.0$) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s	61

Introducción

La transferencia de materia es un fenómeno natural que sucede en el proceso de electrodeposición de un metal o aleación y que ayuda a mantener el equilibrio de masa de un sistema electroquímico (Bagotsky, 2005). En este contexto, el flujo másico puede modificarse por medio de la agitación del baño electrolítico debido a que influye sobre mecanismos de transporte de materia como lo son la difusión y la convección (Levich, 1962). La agitación puede darse de manera manual, mediante un agitador magnético, o por medio de la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (RDE). Además, las tasas de nucleación y crecimiento cristalino también se ven afectadas por la agitación de la solución electrolítica, puesto que la velocidad con la que llegan los iones metálicos hacia la superficie del electrodo cambia y provoca a su vez alteraciones en las propiedades físicas y químicas del recubrimiento metálico (Julve, 1989; Gamburg & Zangari, 2011). En particular, la velocidad de transferencia de masa mediante la técnica RDE es más alta que la dada, comúnmente, por otros medios de agitación debido a que minimiza el fenómeno de agotamiento de especies (Wandelt, 2018). Debido a lo anterior, se deduce que es posible llevar a cabo un incremento de otros parámetros que influyen sobre el proceso de electrodeposición sin comprometer la calidad del depósito, como la densidad de corriente y la temperatura, provocando a su vez que se obtengan recubrimientos metálicos en menor tiempo y de mejores características que los producidos por medios convencionales de agitación (Julve, 1989; Gamburg & Zangari, 2011). No obstante, los detalles del efecto de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo en la calidad final del depósito aún se investigan. En este sentido, conocer la influencia del perfil de flujo creado por un RDE sobre los mecanismos de transporte de materia permitirá manipular a conveniencia la agitación de un baño electrolítico para promover la formación de recubrimientos metálicos de buena calidad y de manera rápida. De esta manera, será posible obtener depósitos homogéneos (de superficie lisa, sin rugosidades y exentos de porosidad), con buena adherencia al metal base, de alto brillo, dureza y espesor adecuados, lo suficientemente dúctiles y que presentan buena resistencia a la corrosión (Julve, 1989). Asimismo, la cantidad de carga utilizada para el proceso de reducción es una medida que relaciona la cantidad de iones reducidos sobre la superficie del electrodo con el grosor del recubrimiento (Gamburg & Zangari, 2011). Por lo tanto, con el fin de precisar la relación que guarda el proceso de electrodeposición de un metal con la velocidad de rotación del electrodo de trabajo mediante la técnica RDE, se realizó un estudio electroquímico de la electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a partir de un baño

electrolítico compuesto por 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl (pH 7.0) por medio de voltamperometría cíclica, evaluando la influencia de la velocidad de rotación del electrodo en la cantidad de carga empleada. Como resultado, se verificó que el proceso de electrodeposición de cobalto sobre platino policristalino es afectado por la velocidad de rotación del electrodo de trabajo. Y se observó que el flujo másico se benefició debido al aumento en la cantidad de carga involucrada en los procesos de reducción y oxidación.

Capítulo 1. Antecedentes

El uso del cobalto y sus compuestos abarca múltiples disciplinas y no se restringe exclusivamente al ámbito de la química. Gracias a sus propiedades físicas y químicas, este metal ha demostrado ser altamente versátil, permitiendo su aplicación en campos tan diversos como la ciencia de materiales, la electrónica, e incluso en las artes, particularmente en la pintura. Entre sus principales usos destacan su capacidad para aumentar la resistencia a la corrosión y al calor en recubrimientos metálicos, especialmente cuando forma parte de aleaciones con otros metales. Además, el cobalto actúa como catalizador en diversas reacciones de síntesis orgánica, lo que lo convierte en un elemento clave en la industria química. Así como también es fundamental en la elaboración de pigmentos y en la formulación de pinturas y barnices, ya que acelera el proceso de fraguado o secado. Más recientemente, se ha convertido en un componente esencial en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de datos, dada su importancia en la fabricación de materiales magnéticos avanzados (Sicius, n.d.). Esta cualidad es crucial para la producción de discos duros, memorias flash y otros dispositivos de almacenamiento de alta capacidad. A continuación, se presentan algunos ejemplos concretos que ilustran la aplicación del cobalto en los usos anteriormente mencionados.

Aplicación del cobalto en ciencia de los materiales

En el área de la ciencia de los materiales, el cobalto se utiliza para mejorar las propiedades mecánicas y químicas de diversos metales, especialmente a través de sus boruros. Compuestos como el boruro de cobalto(III) (CoB) y el boruro de cobalto(II) (Co_2B) se emplean como recubrimientos delgados sobre superficies metálicas, con el fin de optimizar su resistencia a la corrosión y al desgaste. Estos revestimientos resultan particularmente útiles en entornos donde los materiales están expuestos a condiciones exigentes, como en los componentes metálicos de sistemas de dosificación de medicamentos. Allí, su alta durabilidad garantiza la integridad del dispositivo y la precisión del proceso, lo cual es fundamental para aplicaciones biomédicas, donde la fiabilidad y seguridad son factores esenciales para el éxito de los tratamientos. (Sicius, n.d.).

Aplicación del cobalto en síntesis orgánica

El cobalto, de igual manera juega, un papel fundamental en la catálisis de diversos procesos químicos, gracias a su capacidad para formar compuestos con propiedades específicas según el medio de reacción. Entre los catalizadores basados en cobalto más utilizados se encuentran el sulfuro de cobalto(II) (CoS), el seleniuro de cobalto II-III (Co₇Se₈), el telurio de cobalto(II) (CoTe), así como los fluoruros de cobalto(II) (CoF₂) y de cobalto(III) (CoF₃). Cada uno de estos compuestos cumple funciones específicas dentro de procesos industriales y de laboratorio (Sicius, n.d.). Por ejemplo, el CoS se emplea en reacciones de hidrogenación de moléculas orgánicas realizadas bajo presión, facilitando la adición de hidrógeno a enlaces múltiples (Sicius, n.d.). Actúa como sitio activo de adsorción y permite el paso de hidrógeno molecular a dos radicales de hidrógeno (He et al., 2024). De manera similar, el Co₇Se₈ se utiliza para la generación electrocatalítica de agua y oxígeno en medio alcalino (Sicius, n.d.). Funciona como sitio activo redox y se usa tanto en el ánodo como en el cátodo de una celda electroquímica para producir oxígeno e hidrógeno, respectivamente (Masud et al., 2016). Por otro lado, el CoTe es eficaz en reacciones de fotocatalisis bajo luz visible, lo que lo convierte en una opción sostenible para procesos impulsados por energía solar (Sicius, n.d.). Actúa como centro de transferencia electrónica (Khan et al., 2014). Finalmente, los fluoruros de cobalto(II) y de cobalto(III), CoF₂ y CoF₃, son catalizadores clave en la síntesis de perfluorocarbonos: compuestos ampliamente usados en la industria médica y electrónica por su estabilidad química y propiedades únicas (Sicius, n.d.). El CoF₃ es un fuerte oxidante que transfiere átomos de flúor, se reduce a CoF₂ y este último vuelve a oxidarse a CoF₃ mediante gas flúor (Leclerc et al., 2015).

Aplicación del cobalto en la pintura

El cobalto también tiene un rol destacado en la industria de los pigmentos, especialmente en la fabricación de cerámica, vidrios y pinturas. Uno de los compuestos fundamentales es el óxido de cobalto(II) (CoO), un polvo de color amarillo-verdoso a verde oliva, que se utiliza como materia prima para la obtención de otros óxidos de cobalto de gran utilidad cromática: el óxido de cobalto II-III (Co₃O₄) y el óxido de cobalto(III) (Co₂O₃). Ambos son polvos oscuros que difieren

principalmente en sus aplicaciones: el Co_3O_4 se utiliza para decorar piezas de cerámica, mientras que el Co_2O_3 se emplea como colorante para vidrios, porcelana y esmaltes (Sicius, n.d.). Además, el cobalto forma parte de pigmentos clásicos como el verde de Rinman y el azul de Thénard, ampliamente utilizados en el arte y la arquitectura. El verde de Rinman es una mezcla de óxido de cobalto(II) con óxido de zinc(II) (ZnO), que da lugar a un polvo de tonalidad verde turquesa, empleado tanto en pinturas al óleo como en pigmentos para cemento. Por su parte, el azul de Thénard —o azul de cobalto (CoAl_2O_4)— es un pigmento intensamente azul que ha sido utilizado históricamente para pintar obras de arte, fachadas arquitectónicas, como barniz, y como colorante en cerámica y vidrio. Su estabilidad térmica y resistencia a la decoloración lo convierten en una opción preferida en aplicaciones que requieren durabilidad y permanencia del color (Sicius, n.d.).

Aplicación del cobalto en la electrónica

Las notables propiedades magnéticas del cobalto han facilitado su incorporación en tecnologías avanzadas de almacenamiento de datos. En particular, la combinación de óxidos de cobalto y zinc (la misma base utilizada en la formulación del pigmento verde de Rinman) se ha adaptado para su uso en la fabricación de memorias de semiconductores magnéticos. Estos materiales permiten el almacenamiento y recuperación de información mediante campos magnéticos, lo que los hace especialmente útiles en dispositivos electrónicos modernos (Sicius, n.d.). Además, el desarrollo de películas delgadas compuestas por cobalto superpuesto con metales nobles como el oro (Au), la plata (Ag) o el platino (Pt), ha abierto nuevas posibilidades en el diseño de dispositivos de almacenamiento magneto-óptico (MO). Este tipo de estructuras presentan una propiedad conocida como *anisotropía magnética perpendicular*, la cual consiste en la preferencia de los momentos magnéticos por orientarse perpendicularmente al plano de la película. Esta característica es crucial para incrementar la densidad de almacenamiento y mejorar la estabilidad de los datos, haciendo del cobalto un componente esencial en la evolución de tecnologías de memoria de alta capacidad y precisión (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2012).

Síntesis de películas de Co/metal noble y su importancia en la fabricación de nuevos dispositivos de almacenamiento MO

La fabricación de películas delgadas compuestas por capas de cobalto y metales nobles como oro (Co/Au), plata (Co/Ag) o platino (Co/Pt), esenciales para dispositivos de almacenamiento magneto-óptico, se lleva a cabo mediante diversas técnicas de síntesis avanzadas. Entre los métodos más utilizados se encuentran la deposición por láser pulsado, la epitaxia de haz molecular (MBE, por sus siglas en inglés), la pulverización catódica (sputtering), la deposición al vacío, la evaporación termoquímica, y, más recientemente, la electrodeposición (Cruz-Martínez et al., 2021). Aunque, la electrodeposición representa una alternativa potencialmente más económica y versátil (Oak Ridge National Laboratory, 2010), su aplicación en la síntesis de estas películas aún no ha sido tan ampliamente reportada como las técnicas anteriores. Según Mendoza-Huizar y Rios-Reyes (2012), una de las principales limitaciones de este método es la dificultad para controlar la reducción simultánea del cobalto y la evolución de hidrógeno en el medio electrolítico, lo que interfiere en la formación controlada y homogénea de las capas delgadas. Sin embargo, a pesar de las dificultades asociadas a la electrodeposición de cobalto, esta técnica presenta ventajas significativas frente a otros métodos de síntesis de películas delgadas. Es un proceso económico, fácil de implementar y puede realizarse bajo condiciones normales de temperatura y presión, lo que la convierte en una vía prometedora para la obtención de materiales funcionales a escala industrial (Cruz-Martínez et al., 2021). El cobalto se ha logrado electrodepositar exitosamente sobre diversos sustratos conductores, tales como carbón, oro, platino, paladio, acero inoxidable, níquel y cobre (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2013). Particularmente, los depósitos sobre paladio (Co/Pd) y platino (Co/Pt) han mostrado resultados destacados, evidenciando un aumento en el momento orbital del cobalto. Este incremento está directamente relacionado con una mejora en las propiedades magnéticas del material, lo cual es fundamental para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de información de alta densidad (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2012).

Actualmente, existen estudios cinéticos que analizan el proceso de electrodeposición de cobalto sobre platino policristalino, tanto en condiciones de sobrepotencial como de subpotencial. Estas investigaciones, realizadas mediante técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica y

la cronoamperometría, han permitido comprender los mecanismos de crecimiento del depósito (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011; Rios-Reyes et al., 2013). Sin embargo, aún no se ha explorado en detalle el impacto de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo en la calidad final del recubrimiento, lo cual podría tener implicaciones importantes en la uniformidad y las propiedades magnéticas del depósito. En este contexto, se ha propuesto estudiar la electrodeposición bidimensional y tridimensional de cobalto sobre un electrodo de platino, enfocándose en evaluar el efecto de la velocidad de rotación sobre la morfología del depósito, su calidad estructural y sus propiedades electroquímicas. Este enfoque tiene el potencial de generar información valiosa para optimizar la síntesis de películas con características controladas y reproducibles, lo que podría ser crucial para el diseño y la fabricación de materiales avanzados con aplicaciones en tecnología de almacenamiento, sensores magnéticos y otras áreas emergentes de la electrónica.

Principios de la electrodeposición

La electrodeposición es una técnica electroquímica que se utiliza para aplicar un recubrimiento metálico a un material, con el fin de embellecerlo o mejorar alguna de sus propiedades. El proceso consiste en la movilización y descarga de los cationes de un metal sobre el cátodo de una celda electrolítica, debido al paso de una corriente eléctrica. La electrodeposición, conocida del mismo modo como galvanoplastia, tiene sus orígenes en los primeros tiempos de la civilización. Sin embargo, la técnica como tal comenzó a desarrollarse en el año 1800, con el descubrimiento de la pila voltaica, que fue el primer dispositivo capaz de suministrar un flujo constante de electricidad necesario para llevar a cabo el proceso. En ese mismo año, L.V. Brugnatelli, profesor de Química en la Universidad de Pavia y colega de Alessandro Volta, logró por primera vez realizar un depósito electrolítico de los metales plata, zinc, cobre y, posteriormente, oro, utilizando un baño de fulminatos. De manera independiente al trabajo de Brugnatelli, W. Cruickshank, también en el año 1800, depositó cobre utilizando un electromotor voltaico y un electrolito con iones de este metal (Julve, 2009).

A continuación, se presenta en la tabla 1 algunos de los avances más importantes en la galvanoplastia desde el año 1800, recopilados del trabajo de Julve (2009).

Tabla 1. *Cronología de los avances más importantes en la galvanoplastia desde el año 1800.*

Contribuciones a la galvanoplastia	
Año	Acontecimiento
1800	L.V. Brugnatelli depositó por primera vez por vía electrolítica, a través de un baño de fulminatos, los metales plata, zinc, cobre y, posteriormente, oro. W. Cruickshank depositó cobre utilizando el electromotor voltaico y un electrólito con iones de este mismo metal.
1816 - 1818	L. V. Brugnatelli publicó la metalización galvánica con cobre de materiales inertes conductores mediante polvo de grafito.
1834	C. L. Nobili descubrió y describió la metalcromía.
1837 - 1839	M. H. Von Jacobi en San Petersburgo (Rusia), C. J. Jordan y T. Spencer en Inglaterra, crearon recubrimientos de cobre de gran espesor que se utilizaban para la fabricación de moldes de imprenta y en el electroconformado.
1837	G. Bird describió un procedimiento para la electrodeposición de níquel. Posterior a él lo hicieron J. Shore, A. Smee, Ruolz, Böttger, G. Gore y Bequerel.
1838	M. H. Von Jacobi es considerado como el padre de la galvanoplastia y presentó en la Academia de Ciencias de San Petersburgo una charla sobre la reproducción en cobre de medallas y otros objetos.
1839	M. H. Von Jacobi reprodujo en cobre el bajorrelieve del escultor F.P. Tolstoi representando “El banquete en la casa de Ulises”. Los hermanos George Richard y Henry Elkington, con base en los trabajos de O.W. Barrat, publicaron un procedimiento para la deposición de plata y oro.
1840	George Richard y Henry Elkington patentaron el procedimiento publicado hace un año para la deposición de plata y oro. F. Murray electrofabricó reproducciones en cobre utilizando madera y yeso previamente grafitizados. Comenzó la electrodeposición de zinc sobre hierro y acero para protegerlos de la corrosión.

	Böttger depositó una delgada película de platino sobre cobre.
1840 - 1844	S. Marianini estudió el cobreado por electrólisis.
1841	F. Zantedeschi practicó la electrotipia. Se depositó latón (aleación de cobre y zinc) por primera vez. L. Elsner depositó oro utilizando un electrolito a base de sulfitos y ferrocianuro.
1842	Wiemens depositó oro por medio de un electrolito a base de tiosulfato.
1844	Se depositó paladio por primera vez.
1847	Roseleur y Lanaux emplearon electrolitos a base de ácidos fosfórico y sulfuroso.
1847 - 1854	Junot y Bunsen comenzaron los primeros intentos para la elaboración de recubrimientos de cromo.
1849	Rossell y Woolrich patentaron el procedimiento para la galvanoplastia de cadmio.
1850	Los hermanos Broggi llevan a gran escala la electrodeposición de plata en las industrias eléctrica y electrónica al emplear el método creado por los hermanos Elkington y, posteriormente, comprada la patente por C. Christofle. Surgió la electrodeposición de estaño.
1855	Roselleur y Lanaux citan baños electrolíticos que contenían sales solubles de platino.
1860	La galvanoplastia de oro creció significativamente desde el punto de vista industrial.
1862	Se patenta el procedimiento de electrodeposición de zinc sobre hierro y acero.
1869	I. Adams patentó el primer baño comercial de niquelado.
1873	I. Adams patentó otro procedimiento de niquelado a base de sulfato.
1875	E. Weston construyó la primera dinamo para galvanoplastia.
1878	E. Weston patentó un procedimiento de niquelado con la adición de ácido bórico en el baño electrolítico.
1879	R. Barrie patentó el proceso de electroconformado que se utilizaba para la construcción de estatuas y objetos de formas intrincadas y difíciles. Powell patentó un procedimiento de niquelado con la introducción de ácido cítrico y benzoico como aditivos.

1880	Pfanhauser y E. R. Canning fabricaron sales de níquel para baños comerciales y fundaron sus respectivas compañías: Langbein Pfanhauser Werke (LPW) y Canning Ltd.
1880 - 1885	La galvanoplastia de latón creció industrialmente al utilizarse en la reproducción de obras de arte en París.
1886	La electrodeposición de cadmio creció comercialmente al aplicarse como capa protectora de hierro y acero.
1891	Se depositó rodio por primera vez.
1912 - 1913	Se depositó bronce (aleación de cobre y estaño) por primera vez.
1923 - 1927	C. G. Fink, C. H. Eldridge y E. Liebreich impulsaron la comercialización de la galvanoplastia de cromo.
1930 - 1931	Keitel y Zschiegner patentaron uno de los primeros baños electrolíticos comerciales de platino.
1930	Los recubrimientos de rodio tomaron importancia industrial al implementarse en joyería y luego en la industria eléctrica y electrónica. Los baños electrolíticos comenzaron a añadir aditivos abrillantadores. El primero de ellos fue el de M. Schlötter que se trataba de un baño de niquelado de Watts con aditivos orgánicos. La galvanoplastia avanzó tecnológicamente al implementar un rectificador de corriente de cobre-óxido de cobre.
1930 - 1933	La electrodeposición de paladio aumentó a escala industrial.
1931	Rossmann depositó iridio por primera vez.
1936	Zimmerman y Zschiegner depositaron rutenio por primera vez utilizando un baño electrolítico ácido.
1937 - 1938	Hinrichsen y L. Weisberg trabajaron en baños níquel-cobalto con el fin de tener recubrimientos metálicos más brillantes.
1940	V. S. Puri y G. G. Junja propusieron nuevos abrillantadores. Los baños electrolíticos de níquel comenzaron a integrar aditivos como estabilizantes, nivelantes y tensoactivos “anti-pitting”, lo cual incrementó el número de patentes.

1940 - 1950	Se depositó osmio por primera vez.
1945	Se introdujo el rectificador de corriente de hierro-selenio al proceso de electrodeposición.
1950 - 1960	Los baños electrolíticos de rutenio crecieron industrialmente.
1960	Creció la electrodeposición de osmio industrialmente, aunque se descartó más tarde esta práctica debido a la toxicidad de su peróxido.
1964 - 1968	Se sustituyeron los antiguos rectificadores de corriente por los nuevos de germanio y silicio.

Propiedades del cobalto y su electrodeposición

El cobalto fue descubierto en 1735 en minerales de bismuto por el químico y mineralogista sueco Georg Brandt. Este metal tiene una abundancia de 37 partes por millón (ppm) en la corteza terrestre. También, se puede encontrar en pequeñas cantidades en meteoritos y cerca del centro de la Tierra. Generalmente, se asocia con otros minerales de níquel, cobre, hierro, plata y uranio, aunque en concentraciones bajas. El cobalto metálico se obtiene como un subproducto de la extracción de cobre y níquel. Estos metales pasan por un proceso de tostación, lo que produce un residuo conocido como piedra bruta, que contiene cobalto, níquel, cobre y hierro residual en forma de sulfuros o arseniuros. Posteriormente, se lleva a cabo un segundo proceso de tostación, durante el cual se añade carbonato y nitrato de sodio para oxidar los sulfuros a sulfatos y convertir el arsénico en arseniato. Después, se agrega agua y un ácido fuerte, como el ácido clorhídrico o sulfúrico, para tratar los óxidos de los metales mencionados. El óxido de cobre no se disuelve en estos ácidos, por lo que se separa de los demás metales. A continuación, se adiciona hipoclorito de calcio, que precipita selectivamente el cobalto en forma de hidróxido. Finalmente, los hidróxidos de cobalto se calientan para formar óxido de cobalto-II,III (Co_3O_3), que se reduce a cobalto metálico mediante la adición de polvo de aluminio. El cobalto ocupa la posición principal en el grupo 9 de la tabla periódica, en el que se encuentran de igual forma el rodio, iridio y meitnerio (Sicius, n.d.). A continuación, se presenta en la tabla 2 las propiedades físicas y químicas del cobalto, obtenidas del trabajo Sicius (n.d.).

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del cobalto.

Propiedades físicas y químicas del Cobalto	
Símbolo	Co
Número atómico	27
CAS No.	7440-48-4
Apariencia	Grisáceo brillante
Descubridor, Año	Georg Brandt, 1735
Isotopos importantes	$^{59}_{27}\text{Co}$ (100)
Tiempo de vida media	Estable
Fracción másica en la corteza terrestre (ppm)	37
Masa atómica	58.9332
Electronegatividad (Pauling * Allred&Rochow * Mulliken)	1.88 * N/A * N/A
Potencial estándar (V) $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} > \text{Co}$	-0.28
Radio atómico (calculado) (pm)	135 (152)
Radio de Van der Waals (pm)	Sin información
Radio covalente	126 (bajo spin), 150 (alto spin)
Radio de iones ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) (pm)	82/64
Configuración electrónica	[Ar] $3\text{d}^7 4\text{s}^2$
Energía de ionización (kJ/mol) Primera * segunda * tercera * cuarta	760 * 1648 * 3232 * 4950
Magnetismo	Ferromagnético
Sistema cristalino	Hexagonal
Conductividad eléctrica ([A/(V · m)] a 300 K)	1.67×10^7
Elasticidad * Compresión * Modulo de corte (GPa)	209 * 180 * 75
Dureza Vickers * Dureza Brinell (MPa)	1043 * 470–3000
Dureza de Mohs	5.0
Velocidad del sonido (longitudinal, m/s, a 293,15 K)	4720
Densidad (g/cm^3 , a 293.15 K)	8.9

Volumen molar (m^3/mol , en estado sólido)	6.67×10^{-6}
Conductividad térmica [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]	100
Calor específico [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]	24.81
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C} * \text{K}$)	1495 * 1768
Calor de fusión (kJ/mol)	17.2
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C} * \text{K}$)	2900 * 3173
Calor de evaporación (kJ/mol)	390

La participación del cobalto en el proceso de electrodeposición comenzó en la década de 1930, junto al níquel, con el objetivo de generar recubrimientos blancos muy brillantes. Esto se debía a que depósitos con estas características solo podían obtenerse mediante el uso de plata, pero, esta última adquiría un tono amarillo tras exponerse brevemente a la atmósfera urbana, lo que provocaba un efecto visual indeseable (Fink & Lah, 1930). Durante la fabricación de los recubrimientos blancos, se descubrió que la aleación cobalto-níquel proporcionaba una mayor dureza y una mejor resistencia a la corrosión, además de una evidente disminución del deslustre. Sin embargo, los depósitos de cobalto-níquel también presentaban desventajas. Por ejemplo, su precio de fabricación era elevado, ya que el valor del cobalto era de cinco a seis veces superior al del níquel. Además, la calidad del recubrimiento dependía de la proporción de cobalto-níquel, que debía oscilar entre 20-30 partes de cobalto por 70-80 partes de níquel en peso. Si no se mantenía esta proporción, el depósito no alcanzaba el brillo característico deseado, y las propiedades de dureza y resistencia a la corrosión se veían reducidas. A raíz de estos inconvenientes, se han realizado diversos estudios hasta la fecha para determinar la proporción ideal de cobalto-níquel y se han explorado alternativas en la composición de baños electrolíticos para comprender la influencia de los parámetros de electrodeposición en la calidad del depósito. Con el tiempo, se desarrollaron otras aleaciones binarias y ternarias de cobalto con propósitos similares (Fink & Lah, 1930).

Más adelante, el cobalto comenzó a tener aplicaciones en la electrónica, específicamente en la fabricación de discos magneto-ópticos. En la década de 1960, Chen demostró la lectura y escritura de datos magneto-ópticos en una delgada película de MnBi. No obstante, esta presentación tenía el inconveniente de presentar una relación señal-ruido muy baja, lo que impedía su uso. Esta

limitación no se pudo superar hasta principios de la década de 1980, cuando investigadores de IBM, Xerox y KDD solucionaron el problema mediante el desarrollo de películas de aleaciones de metales de transición con tierras raras (RE-TM, Rare Earth-Transition Metal), entre ellas las compuestas por: terbio-hierro (TbFe), terbio-hierro-cobalto (TbFeCo), gadolinio-hierro (GdFe) y óxido de europio. Dentro de estas películas, las de TbFeCo proporcionaban altas relaciones señal-ruido, lo que permitía la escritura de pequeños dominios estables. Aún así, todas ellas mostraban una fuerte tendencia a la oxidación. Actualmente, se están implementando recubrimientos formados por aleaciones de varias capas de cobalto sobre una superficie de platino (Co/Pt), ya que ambos metales son altamente resistentes a la corrosión. Juntos exhiben una fuerte anisotropía magnética perpendicular, lo cual es útil en el desarrollo de nuevos discos magneto-ópticos. Además, las películas tipo Co/Pt tienen la capacidad de almacenar una mayor cantidad de datos que otras aleaciones destinadas a este propósito (McDaniel & Victoria, 1997).

Capítulo 2. Fundamentos teóricos

Teoría de la electrodeposición

Para obtener un recubrimiento metálico se utiliza la electrólisis, es decir, la aplicación de energía eléctrica para llevar a cabo una reacción química en el sentido no espontáneo. (Chang & Goldsby, 2013). Este proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica compuesta por dos conductores eléctricos llamados electrodos, conectados externamente por una fuente de alimentación para permitir el flujo de corriente, y que están sumergidos en una solución conductora llamada electrólito, solución electrolítica o baño electrolítico, esta última está constituida de los iones metálicos a depositar (Skoog et al, 2007; Gamburg & Zangari, 2011). El objeto a recubrir se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación con el propósito de que los iones metálicos se transformen en átomos metálicos, por lo tanto, actúa como un cátodo, que es el electrodo en donde ocurre la semirreacción de reducción. Mientras que el electrodo restante se conecta al terminal positivo de la fuente de poder y recibe el nombre de ánodo (o contraelectrodo) y en él se presenta la semicelda de oxidación (Skoog et al, 2007; Gamburg & Zangari, 2011). Este último electrodo comúnmente está fabricado del mismo material a depositar. (Julve, 1989).

Etapas en el proceso de electrodeposición de un metal

El proceso de electrodeposición consta de varias etapas o pasos fundamentales.

- I. Migración del ion: consiste en el desplazamiento de los iones que conforman el baño electrolítico hacia ambos electrodos por atracción de cargas. El tiempo que le toma a un ion llegar de la solución hacia uno de los electrodos depende de su “velocidad relativa” o “movilidad”. Este movimiento se produce al aplicar un valor de potencial mínimo en ambos electrodos llamado potencial de descarga (Julve, 1989).

Los cationes se movilizan hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. Los cationes metálicos son clasificados como simples si se encuentran rodeados por una capa de solvatación (únicamente por moléculas de agua) o complejos si están unidos con un contraión (Julve, 1989). En la etapa de migración los iones pueden sufrir algunos de los siguientes fenómenos:

- a) Disminuir su velocidad por la presencia de iones del mismo signo o disolvente en exceso (Julve, 1989).
 - b) Aumentar su velocidad debido a iones de signo contrario, aunque, también pueden llegar a colisionar contra estos (Julve, 1989).
- II. Adsorción del ion y difusión: se refiere al paso del catión metálico a través de la doble capa eléctrica y la adsorción del mismo sobre la superficie del cátodo. El catión atraviesa la capa externa de Helmholtz por medio de una reacción de transferencia de carga, llegando así a la capa interna, para luego adherirse sobre la superficie del electrodo como un ad-ion y difundirse sobre la misma hasta encontrar el punto de menor energía superficial o interfacial. Durante este recorrido el catión deberá perder la capa de solvatación para adherirse completamente al retículo cristalino (Julve, 1989).

La superficie del cátodo puede presentar las siguientes irregularidades:

- a) Escalón (Julve, 1989).
- b) Borde escalón (Julve, 1989).
- c) Vacante de escalón (Julve, 1989).
- d) Vacante de red o cavidad (hoyo) (Julve, 1989).

Una superficie plana representa el lugar menos favorecido para la adsorción del catión porque la energía superficial es muy alta. En cambio, las irregularidades permiten al catión disminuir la energía interfacial ya que tiene una mayor área de contacto con el cátodo. Es importante destacar que dentro de las irregularidades mencionadas el borde escalón es el sitio recurrente para la construcción del depósito metálico (Julve, 1989).

- III. Descarga del ion: el ion adherido toma los electrones necesarios del cátodo, lo que se conoce como electronación, neutraliza su carga y se convierte en un átomo metálico por efecto túnel, incorporándose a la red del cátodo (Julve, 1989).
- IV. Electrocrystalización: relaciona la velocidad de electrodeposición con el crecimiento de los microcristales y la estructura macroscópica del depósito (Julve, 1989).

La velocidad de electrodeposición es una medida de comparación entre los procesos de nucleación y crecimiento de cristales. Una velocidad de electrodeposición alta se refiere a una mayor tasa de nucleación que de crecimiento, esto se atribuye a que la velocidad de migración del ion es mayor que la velocidad de difusión superficial, por lo tanto, se beneficia la formación de nuevos núcleos en lugar del crecimiento de los ya existentes. En caso contrario, una velocidad de electrodeposición baja indica que la tasa de nucleación es menor que la de crecimiento (Julve, 1989). Regularmente, es preferible que la velocidad de electrodeposición sea alta porque se tiene la generación de microcristales preferentemente en forma de escalón y en bloque, y la producción de depósitos de grano fino: recubrimientos metálicos de buena calidad compuestos de un gran número de cristales, pero de pequeño tamaño, con buena adherencia y dureza, libres de porosidades y con superficie lisa, brillantes y con otras cualidades. Esta velocidad puede aumentar si se eleva la densidad de corriente. Sin embargo, debe manejarse la densidad de corriente con cuidado debido a que si sobrepasa cierto límite los cationes metálicos comienzan a incorporarse sobre los microcristales ya formados debido a que se necesita menor energía para este proceso en comparación a crear nuevos núcleos. De esta manera los cristales tienden a crecer hacia el interior, en vez de hacia los laterales, ocasionando que se tengan formas dendríticas o arborescentes (similares a las ramas de un árbol), las cuáles son indeseables porque producen depósitos de grano grueso, es decir, pocos cristales de gran tamaño, no uniformes, frágiles y fáciles de desprender (Julve, 1989).

De manera macroscópica los cristales se catalogan en tres grupos y el paso de uno a otro depende del aumento de la polarización catódica que está vinculada al incremento de la densidad de corriente y la polarización de concentración (Julve, 1989).

Grupo I: cristales simétricos, cristales aciculares, cristales columnares y cristales fibrosos (Julve, 1989).

Grupo II: cristales cónicos o cristales en macias (Julve, 1989).

Grupo III: cristales quebradizos compactos, cristales arborescentes o dendríticos y cristales esponjosos (Julve, 1989).

Nucleación

Nucleación homogénea y heterogénea

Los núcleos se componen de un conjunto de ad-iones unidos entre sí que poseen un determinado tamaño el cual les brinda la estabilidad para no disolverse y la oportunidad de crecer. Dentro del fenómeno de la nucleación se reconoce a la nucleación homogénea y heterogénea (Gamburg & Zangari, 2011). En ciencia de los materiales, la primera es asociada a la formación de núcleos esféricos dentro del volumen del electrolito, mientras que la segunda se relaciona con la creación de núcleos de casquetes esféricos sobre alguna superficie o impureza. Pero, dentro del contexto de la galvanoplastia la definición dada anteriormente para ambos tipos de nucleación no es aplicable puesto que la formación de cristales siempre sucede sobre la superficie del cátodo y sin generar núcleos completamente esféricos, lo que llevaría a clasificar a todas las nucleaciones electroquímicas como heterogéneas. En su lugar, Abyaneh (2018) propone que, dentro del contexto de la electrocristalización, la nucleación homogénea sea reconocida por llevarse a cabo sobre un electrodo de superficie lisa y libre de defectos que genera núcleos con forma de casquete esférico, por otro lado, si la nucleación ocurre sobre un electrodo que presenta irregularidades en su superficie como hendiduras en forma de cono circular recto invertido, se considera como nucleación heterogénea.

Crecimiento de cristales

El crecimiento cristalino se basa en la adición de ad-iones sobre núcleos ya formados (Gamburg & Zangari, 2011). A continuación, se presentan los dos mecanismos de crecimiento para la producción de depósitos coherentes, sin defectos macroscópicos.

Crecimiento bidimensional o por capas (tipo Frank–van der Merwe)

El cristal aumenta su tamaño gracias a la incorporación de núcleos a lo largo de las irregularidades o defectos del cristal, es decir, se expande por la integración lateral de núcleos en las capas en

crecimiento, también llamadas escalones, y en puntos de un escalón donde hace falta un átomo, llamados esquinas, donde la energía de adsorción es más baja (Schlesinger & Paunovic, 2010). Los escalones son la base para la construcción de estructuras cristalinas macroscópicas del grupo I como cristales columnares y cristales fibrosos. Los escalones se clasifican de la siguiente manera; monoatómicos, cuando la diferencia de altura entre una capa y otra es equivalente a la altura de un átomo; microescalones poliatómicos, cuando el cambio en la altura en las capas equivale a la suma de varias capas monoatómicas, pero aún considerada pequeña; y macroescalones poliatómicos, cuando el salto de altura se debe a decenas o cientos de capas monoatómicas. El cambio de un tipo de escalón a otro depende de la velocidad de electrodeposición (Schlesinger & Paunovic, 2010).

Crecimiento tridimensional o por nucleación-coalescencia (tipo Volmer-Weber)

El cristal crece por la unión (coalescencia) de núcleos que previamente se formaron y crecieron de manera aislada tanto en altura como lateralmente (Schlesinger & Paunovic, 2010). Se distinguen cuatro etapas en este mecanismo.

1. Nucleación aislada y crecimiento de cristales tridimensionales, TDC (Schlesinger & Paunovic, 2010).
2. Coalescencia de TDC (Schlesinger & Paunovic, 2010).
3. Formación de una red cristalina (Schlesinger & Paunovic, 2010).
4. Construcción de un depósito continuo (Schlesinger & Paunovic, 2010).

Debe mencionarse que este tipo de crecimiento suele producir depósitos menos uniformes y más porosos (Schlesinger & Paunovic, 2010).

Factores que afectan la electrodeposición

La galvanoplastia se ha convertido en una herramienta de gran utilidad a nivel industrial, ya que ha demostrado ser una técnica versátil, proporcionando aplicaciones en diversos sectores con objetivos distintos. Algunos de sus usos incluyen: los parachoques de los autos, que se croman para mejorar su apariencia (Skoog et al., 2014); los cubiertos de mesa, que se recubren con acero

inoxidable para aumentar su resistencia a la corrosión o con una aleación de plata para lograr un acabado brillante (Brown et al., 2004); los contactos eléctricos en circuitos electrónicos, que se recubren con oro o alguna aleación de este, debido a sus excelentes propiedades conductoras; y la producción de metales de alta pureza, al ser un proceso selectivo, entre otros (Gamburg & Zangari, 2011). Para asegurar que cada tipo de depósito cumpla con las características requeridas, es crucial conocer los parámetros que influyen en el proceso de electrodeposición. De esta manera, las condiciones de trabajo pueden ajustarse para obtener depósitos de alta calidad que cumplan con las especificaciones deseadas (Julve, 1989).

Temperatura

La temperatura es uno de los parámetros más importantes en el proceso de electrodeposición. Se considera una desviación aceptable aquella que no excede $\pm 3^{\circ}\text{C}$ de la temperatura óptima de trabajo. Por ejemplo, un incremento de 1°C en la temperatura eleva en un 10% la velocidad de los procesos electroquímicos y en un 2% la velocidad de transferencia de masa (Gamburg & Zangari, 2011). Además, elevar la temperatura favorece el desplazamiento de los iones metálicos (mejorando la conductividad), la difusión, y permite utilizar mayores densidades de corriente. También, disminuye la viscosidad de la solución, reduce la evolución de hidrógeno y previene la pasivación del electrodo, lo que da lugar a la formación de depósitos de grano fino y brillante (Julve, 1989; Gamburg & Zangari, 2011). Sin embargo, aumentar la temperatura sin ajustar la densidad de corriente de manera proporcional puede resultar en depósitos con pocos cristales de gran tamaño debido a la disminución de la polarización (Julve, 1989). Además, una temperatura excesivamente alta puede acelerar la evaporación de la solución, promover la corrosión, y, en el caso de utilizar aditivos, hacer que estos se adsorban sobre el electrodo, reduciendo su eficacia y generando depósitos de grano grueso (Gamburg & Zangari, 2011).

Concentración de la solución

El revestimiento obtenido por electrodeposición está compuesto por un gran número de cristales formados a partir de los iones metálicos presentes en el baño electrolítico (Julve, 1989).

- I) Iones Reactivos: se recomienda que la concentración de iones metálicos sea moderadamente diluida, pero con muchas moléculas no disociadas que puedan disociarse rápidamente. De esta forma, estas moléculas pueden sustituir a los iones metálicos que desaparecen de la solución mientras son reducidos en el cátodo durante la electrólisis (Julve, 1989).
- II) Iones No Reactivos: los iones que no participan en las reacciones del electrodo afectan el proceso de electrodeposición de igual manera. Su presencia altera la fuerza iónica y, por ende, la conductividad del baño electrolítico. Además, estos iones pueden adsorberse sobre el cátodo, interfiriendo con la descarga del metal (Gamburg & Zangari, 2011).
- III) Iones H^+ : Los iones protones, relacionados directamente con el pH de la solución, deben ser controlados mediante el uso de soluciones buffer de ácidos débiles (Julve, 1989).

El papel de los protones es evitar que el metal a depositar forme hidratos o sales básicas poco solubles. Sin embargo, un exceso de estos iones puede dificultar la formación del recubrimiento, ya que se reducen en el cátodo y se transforman en gas hidrógeno. Este fenómeno se conoce como *reacción de evolución de hidrógeno (HER)*, y se caracteriza por la formación de pequeñas burbujas sobre el sustrato. Este proceso ocurre simultáneamente con la descarga del metal y puede interferir con otros procesos como la agitación y la difusión (Gamburg & Zangari, 2011).

Corriente eléctrica

El aumento de la densidad de corriente tiende a reducir el tamaño de los cristales, lo que resulta en depósitos de grano fino debido a que favorece la polarización catódica. Pese a ello, si se supera un límite crítico, los depósitos formados serán rugosos y arborescentes, llegando incluso a ser esponjosos y pulverulentos. Esto se traduce en una baja calidad: un recubrimiento con una

estructura frágil, difusa, poco densa, con huecos y que no se adhiere correctamente al material base (Julve, 1989).

Naturaleza del sustrato

El acabado superficial del cátodo determina el tipo de tratamiento que debe aplicarse para la remoción de impurezas y su correcta activación. Si no se utiliza el método adecuado (que puede variar desde una simple solución limpiadora o desengrasante, hasta un grabado químico o electroquímico), no se producirá el crecimiento cristalino adecuado ni se logrará una buena adherencia del recubrimiento al metal base (Julve, 1989; Gamburg & Zangari, 2011).

Agitación

La agitación no mejora la calidad del depósito por sí misma, pero sí facilita la movilidad de los iones hacia el sustrato, lo que reduce la polarización de concentración y permite utilizar densidades de corriente mayores para obtener depósitos más uniformes (Julve, 1989; Gamburg & Zangari, 2011).

Agentes de adición (aditivos)

Los agentes de adición son sustancias inorgánicas u orgánicas que, al ser agregadas en pequeñas cantidades, intervienen en la formación de la estructura cristalina del depósito con el fin de mejorar sus características (Julve, 1989).

- I) Abrillantadores: son adsorbidos de manera irreversible en puntos de baja sobretensión durante la etapa de crecimiento. Modifican los cristales u orientan sus caras en una dirección específica (Julve, 1989).

- II) Nivelantes: se adsorben de forma reversible en puntos de alta densidad de corriente. No permiten el crecimiento en las crestas, pero aumentan la velocidad de crecimiento en los valles (Julve, 1989).
- III) Humectantes: reducen la tensión superficial de las burbujas de hidrógeno que se producen sobre el cátodo, lo que facilita su eliminación de la superficie (Julve, 1989).
- IV) Ductilizantes: se adsorben selectivamente en el depósito y disminuyen las tensiones internas asociadas con el tipo de crecimiento cristalino (Julve, 1989).

Calidad en los depósitos

Al finalizar el proceso de electrodeposición, los recubrimientos metálicos se someten a una serie de pruebas para evaluar su calidad. Las principales características que se buscan en los recubrimientos se mencionan en la tabla 3, recopiladas del trabajo de Julve (1989).

Tabla 3. *Parámetros de calidad de los depósitos metálicos.*

Parámetros de calidad de los depósitos metálicos		
Los cristales tienen buena adherencia al metal-base.	Está exento de porosidad.	En lo posible, está libre de tensiones internas.
Presenta alto brillo.	Tiene un espesor adecuado.	Es lo suficientemente dúctil.
Posee una superficie lisa, sin rugosidades.	Presenta una dureza apropiada.	Goza de resistencia a la corrosión.

Electrodo rotatorio: principios y aplicaciones

El electrodo de disco rotatorio (*Rotating Disk Electrode*) es una técnica electroquímica de análisis que, como su nombre indica, utiliza un disco de material conductor como electrodo de trabajo, el cual está incrustado en una varilla de material aislante (comúnmente teflón, aunque también puede ser resina epoxi u otros plásticos). Esta varilla se conecta directamente a un motor mediante un

mandril, eje giratorio flexible o una disposición de poleas, lo que le permite girar a una frecuencia determinada (Bard & Faulkner, 2001). La técnica fue descrita por primera vez por el electroquímico Veniamín Levich en 1944. El RDE forma parte de las técnicas hidrodinámicas. Los sistemas hidrodinámicos presentan ventajas sobre aquellos que no se basan en la aplicación de electrodos móviles con respecto a la solución. Por ejemplo, se puede alcanzar el estado estacionario con relativa rapidez y medir las características de corriente y potencial estacionarios. Además, la velocidad de transferencia de masa en estos sistemas suele ser más alta que en los sistemas no hidrodinámicos. Debido a estas ventajas, el RDE ha encontrado su principal aplicación en el campo de la electrocatálisis. Con el RDE, es posible ajustar diferentes velocidades de rotación para analizar la relación entre esta y la corriente, facilitando la medición de curvas de polarización estacionarias. También, se puede utilizar como una técnica de etapa transitoria, como en el caso de la voltamperometría de barrido lineal. En sistemas electroquímicos donde la transferencia de masa no es el factor determinante en la medición de corriente y voltaje, la respuesta de un RDE es similar a la de electrodos estáticos. Esta técnica no solo ha atraído la atención de la comunidad científica por las ventajas mencionadas, sino también por la sencillez de su diseño. El RDE se compone esencialmente de una celda típica de tres electrodos, pero con la particularidad de que es relativamente fácil construir uno de estos dispositivos, o bien, se puede adquirir de manera comercial (Wandelt, 2018).

Consideraciones al utilizar un electrodo rotatorio

1. Alinear el plano de rotación horizontalmente para obtener mediciones precisas (Wandelt, 2018).
2. Asegurar un espacio suficiente entre el electrodo y el fondo de la celda para evitar que se altere el perfil de convección natural, y para prevenir la formación de turbulencias o vórtices (Wandelt, 2018).
3. Verificar que no existan fugas de solución entre el material del electrodo y el aislante (Bard & Faulkner, 2001).

Influencia de la velocidad de rotación de un RDE sobre el transporte de masa

La transferencia de masa es una parte inherente del proceso de electrodeposición que ayuda a mantener el balance de materia del sistema (Bagotsky, 2005). Se define como el desplazamiento de moléculas, átomos y iones en general, de un punto de la solución a otro a causa de una diferencia de potencial químico/eléctrico y/o por la agitación del baño electrolítico (Bard & Faulkner, 2001). Dentro de los mecanismos de transferencia de masa se encuentran los siguientes:

1. Migración: movimiento de especies cargadas debido a la presencia de un campo eléctrico, gradiente de potencial eléctrico (Bard & Faulkner, 2001).
2. Difusión: flujo de iones entre el seno del electrolito y la superficie de los electrodos como resultado de la distribución no uniforme de iones, gradiente de concentración (Bagotsky, 2005).
3. Convección: se refiere al transporte de materia por la agitación del electrolito (Levich, 1962).

De los tres modos de transferencia de materia la difusión y convección se ven favorecidos directamente al implementar un RDE y la combinación de ambos procesos recibe el nombre de difusión convectiva (Levich, 1962).

Efecto sobre la difusión

Durante la difusión los reactivos deben cruzar una región comprendida entre la superficie del electrodo y el seno de la solución electrolítica conocida como capa difusa, esta última se caracteriza por tener un cambio gradual en la concentración de iones conforme se aleja o se acerca al electrodo, que puede variar en espesor si se realiza la electrólisis en condiciones estacionarias o dinámicas (Levich, 1962). En el primer caso, el grosor de la capa difusa aumenta a medida que progresa la reacción porque las especies electroactivas se consumen rápidamente y no se reponen de igual manera. En el segundo caso, la agitación permite que los iones fluyan velozmente hacia el electrodo de modo que la difusión sea beneficiada y disminuya el efecto de agotamiento de reactivos, lo que conlleva a reducir el espesor de la capa difusa y que se mantenga uniforme a pesar del avance en la electrodeposición. La utilización de un RDE establece las condiciones necesarias

para que la capa difusa sea lo más pequeña posible en comparación con otros medios de agitación, como el uso de agitadores magnéticos (Bard & Faulkner, 2001; Khalafi et al., 2023).

Efecto sobre la convección

Semejante al caso de la difusión, la convección se beneficia del flujo laminar producido por un RDE debido a que la rotación del electrodo crea una capa que aspira los iones axialmente hacia el centro del disco y luego los empuja radialmente hacia afuera, permitiendo que el electrodo se encuentre en todo momento con reactivo y que las especies en todo el volumen del baño electrolítico se vean aproximadas hacia este. El nombre que recibe esta capa es capa hidrodinámica y aparece cuando se promueve la agitación del electrólito, dentro de ella se encuentra la capa difusa y ambas pueden manipularse a conveniencia con un RDE (Bagotsky, 2005).

La ecuación de Levich y su relación con el proceso de difusión convectiva

Veniamín Levich desarrolló la ecuación que hoy lleva su nombre, la cual permitió cuantificar el proceso de difusión convectiva de un soluto utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE). Dicha ecuación es válida para sistemas redox dónde la velocidad de la reacción está limitada únicamente por el transporte de masa y no por la cinética electrónica (Levich, 1962). A continuación, se presenta la ecuación de Levich (ecuación 1).

$$i_{l,c/a} = 0.62nFAD_{O/R}^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_{O/R}^* \quad (1)$$

Dónde $i_{l,c/a}$ es la corriente límite (máxima) catódica o anódica, según sea el caso (en amperios), n es el número de moles de electrones involucrados, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), A es el área electroactiva del electrodo de trabajo (cm²), $D_{O/R}$ es el coeficiente de difusión de la especie oxidada o reducida, O/R (cm²/s), ω es la velocidad angular (rad/s), ν es la viscosidad cinemática del disolvente, para un medio acuoso se aproxima a 0.01 (cm²/s) y $C_{O/R}^*$ es la concentración de O/R en el seno de la solución (mol/cm³) (Bard & Faulkner, 2001).

Tanto el flujo difusional y convectivo de las especies se encuentra representado matemáticamente por medio de la ecuación de Levich. A partir de esta ecuación es posible observar que la corriente máxima, que es una medida del flujo de electrones, es directamente proporcional a la velocidad con la que gira un RDE. Físicamente, esto quiere decir que aumentar la frecuencia del electrodo de trabajo provoca los iones lleguen más rápidamente a su destino, a mayor número de especies cargadas sobre el electrodo mayor es el flujo de electrones, ocasionando que la corriente incremente también (Levich, 1962).

Además, la ecuación de Levich permite verificar si la reacción en cuestión sigue un régimen meramente difusional a través de la linealidad producida en un gráfico de i_l vs $\omega^{\frac{1}{2}}$ (Bard & Faulkner, 2001).

La versatilidad de esta ecuación le ha dotado de aplicaciones como las que se enumeran a continuación.

1. Caracterización de nuevos materiales catalíticos: evaluar el desempeño de materiales en reacciones redox relevantes (Levich, 1962).
2. Diseño y optimización de celdas de combustible: estudiar la cinética de reducción de oxígeno (ORR) para el desarrollo electrocatalizadores eficientes (Levich, 1962).
3. Control de calidad en procesos industriales: aplicaciones en electroanálisis para monitorear concentraciones de especies en soluciones industriales (Levich, 1962).

Estudios previos sobre la velocidad de rotación en la electrodeposición

Entre los estudios más recientes sobre la electrodeposición de cobalto sobre un sustrato de platino se encuentran los realizados por Mendoza-Huizar y Rios-Reyes. Estos autores publicaron dos artículos titulados "Underpotential deposition of cobalt onto polycrystalline platinum" y, posteriormente, "Kinetic study about the cobalt electrodeposition onto polycrystalline platinum", este último en colaboración con Reyes-Cruz y Veloz-Rodríguez. Ambos estudios electroquímicos fueron llevados a cabo mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría, aunque el primero de ellos se realizó en condiciones de subpotencial, mientras que el segundo se ejecutó en

condiciones de sobrepotencial. En ambos artículos, se utilizó la misma composición del baño electrolítico: una solución amoniacal de cloruros alcalinos, a la cual se le ajustó el pH a 9.5 mediante la adición de NaOH. Una de las ventajas de este tipo de baño en comparación con los compuestos a base de sulfatos es la mayor conductividad eléctrica durante la electrodeposición de cobalto a valores menores de sobrepotencial (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011; Rios-Reyes et al., 2013). La disminución del sobrepotencial aplicado durante la reducción de los iones de cobalto se debe a un efecto túnel favorecido por la presencia de iones amonio en la esfera de coordinación del cobalto (Rios-Reyes et al., 2013). A continuación, en la tabla 4 se presenta la composición del baño electrolítico y los parámetros experimentales utilizados en los estudios de Mendoza-Huizar, Rios-Reyes y colaboradores (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011; Rios-Reyes et al., 2013).

Tabla 4. Composición del baño electrolítico y condiciones de trabajo de los artículos de Mendoza-Huizar, Rios-Reyes y colaboradores.

Composición del baño electrolítico y condiciones de trabajo de los artículos de Mendoza-Huizar, Rios-Reyes y colaboradores.		
Título del artículo	Underpotential deposition of cobalt onto polycrystalline platinum	Kinetical study about the cobalt electrodeposition onto polycrystalline platinum
Condiciones de trabajo	Subpotencial	Sobrepotencial
Composición del baño electrolítico	CoCl ₂ 0.01 M NH ₄ Cl 1.0 M	
pH: 9.3-9.5		
Temperatura ambiente: 295.15 K		
Rango de potencial (V): 0.6 a -1.0		
Velocidad de barrido (mV/s): 20		
Electrodo de trabajo: Disco rotatorio de platino policristalino pulido a acabo espejo con un área de 0.0314 cm ²		
Contraelectrodo: Grafito		
Electrodo de referencia: Ag/AgCl		

Los autores mencionaron que la capacidad del amoníaco para formar complejos (actuar como una base de Lewis) con los iones de cobalto en solución provoca que la especie predominante durante la electrodeposición sea el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Además, enfatizaron que los iones amonio pueden adsorberse tanto en el cátodo, de manera sesgada, como en la superficie del cobalto depositado, adoptando orientaciones preferentes. Este fenómeno puede reducir la tasa de crecimiento de los núcleos de cobalto. También observaron que la eficiencia de la corriente disminuye a medida que se aumenta la velocidad de rotación del electrodo (Rios-Reyes et al., 2013).

Capítulo 3. Planteamiento del problema

Esclarecer la influencia de la técnica RDE sobre el grosor de un depósito metálico en la electrodeposición de cobalto para formar películas de Co/Pt y analizar la influencia de la difusión de las especies iónicas metálicas desde la solución hasta la superficie del electrodo.

Objetivos del estudio

Realizar un estudio electroquímico del proceso de electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de platino, evaluando la influencia de la velocidad de rotación del electrodo en la cantidad de carga empleada.

Justificación

La electrodeposición es un proceso altamente dependiente de las condiciones experimentales, entre ellas la velocidad de rotación del electrodo, la cual afecta el transporte de masa de los iones metálicos hacia la superficie del electrodo. Variaciones en esta velocidad pueden alterar la tasa de nucleación y crecimiento de las capas depositadas, modificando la cantidad de carga transferida durante el proceso y, en consecuencia, influyendo en las propiedades físicas y químicas del recubrimiento de cobalto. Por ello, resulta relevante estudiar cómo este parámetro específico impacta en la calidad y características del depósito sobre platino policristalino.

Hipótesis

La electrodeposición de cobalto sobre Pt policristalino es afectada por la velocidad de rotación del electrodo de trabajo. Se estima que la cantidad de carga empleada en los procesos catódico y anódico aumentará de manera equivalente al incremento de la velocidad de rotación.

Capítulo 4. Metodología

Se realizó un estudio electroquímico de la electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a partir de un baño electrolítico compuesto por 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl (pH 7.0) mediante voltamperometría cíclica.

Diseño experimental

Material es y equipos

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, controlada mediante un potencióstato BAS-EPSILON y el software BASI. La celda estaba compuesta por un electrodo de trabajo de disco rotatorio de platino policristalino, pulido hasta obtener un acabado espejo, con un área superficial de 0.0314 cm^2 ; un electrodo auxiliar de grafito; y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

El electrodo de trabajo se conectó a una unidad de control de velocidad angular CTV101T (Radiometer/Copenhagen), lo que permitió operar a diferentes velocidades de rotación para evaluar su efecto durante el proceso de electrodeposición. La Figura 1 muestra un esquema de la unidad de control de velocidad angular CTV101T.

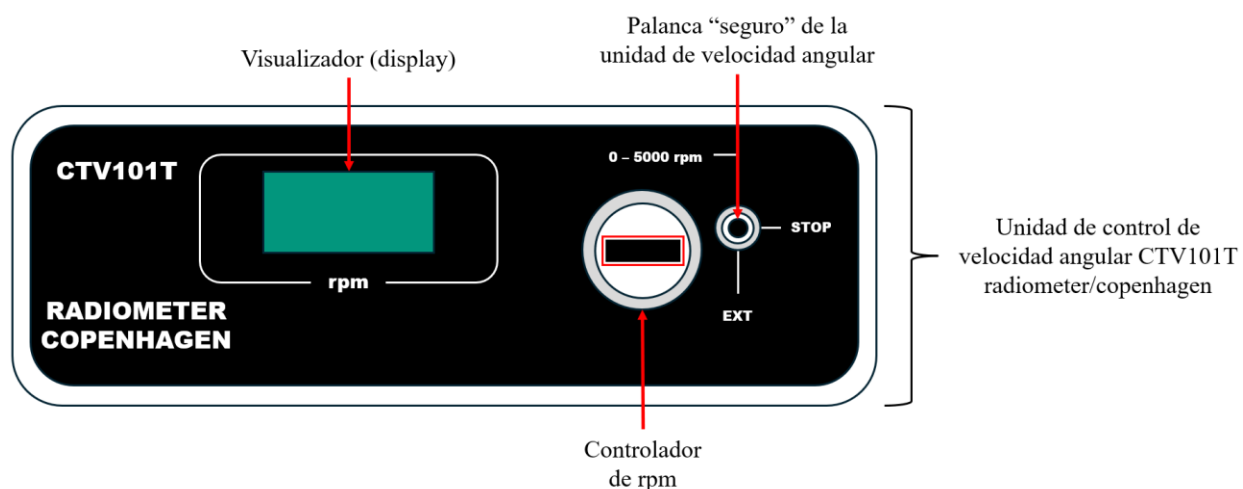


Figura 1. Unidad de control de velocidad angular CTV101T (Radiometer/Copenhagen).

Preparación de la solución electrolítica

Parámetros de la electrodeposición

El baño electrolítico utilizado en los experimentos estuvo compuesto por una mezcla de 0.01 M de CoCl_2 y 1.0 M de NH_4Cl . Ambas soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua desionizada. La aplicación de un electrólito conformado por una solución amoniacal de cloruros se prefirió por encima de soluciones electrolíticas a base de sulfatos porque estas últimas suelen tener menor conductividad eléctrica durante la electrodeposición de cobalto a valores menores de subpotencial (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011; Rios-Reyes et al., 2013). Para el acondicionamiento del electrodo de trabajo, se utilizó óxido de aluminio (Alfa Aesar) con el fin de pulir la superficie expuesta del disco de platino, asegurando un acabado espejo antes de cada ensayo. Todos los barridos de potencial se realizaron en el rango de 0.6 V a -1.0 V, empleando velocidades de barrido de 20, 40, 50 y 60 mV/s. La velocidad de rotación del electrodo de trabajo, medida en revoluciones por minuto (rpm), se ajustó a 0, 50, 100, 150, 200, 250 y 300 rpm para cada una de las velocidades de barrido. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (298.15 K) y a un pH de 7.0 (medido con tiras de pH). La ventana de potencial utilizada durante la experimentación se tomó de la literatura, en dónde ha sido reportada como la región de potencial en dónde se aprecian tanto el pico catódico, para la electrodeposición de cobalto sobre platino, como el pico anódico, para la disolución del depósito (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011; Rios-Reyes et al., 2013). El valor del pH de la solución fue inherente a su composición.

Procedimiento experimental

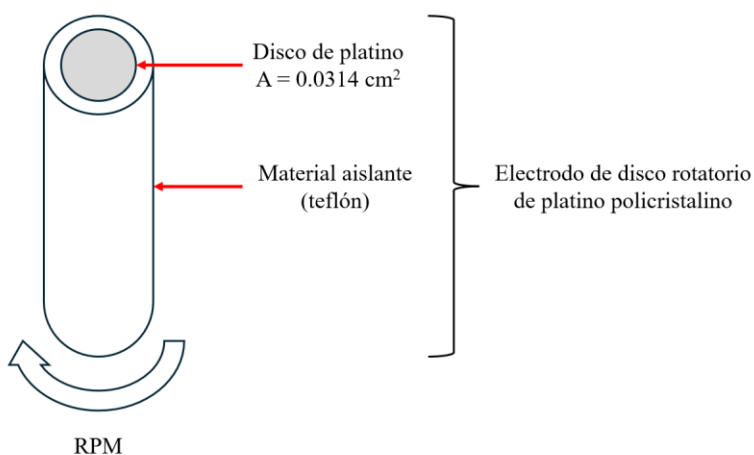
Todos los electrodos fueron lavados con agua destilada antes de montar la celda electroquímica. Además, el electrodo de trabajo fue lavado y pulido con gamma-alúmina de 3 nm de diámetro promedio (Alfa Aesar).

Preparación de los electrodos

Electrodo de trabajo

Se utilizó un electrodo de disco rotatorio de platino policristalino pulido a acabo espejo con un área de 0.0314 cm^2 . La Figura 2a y 2b muestra un esquema del electrodo de trabajo.

a)



b)

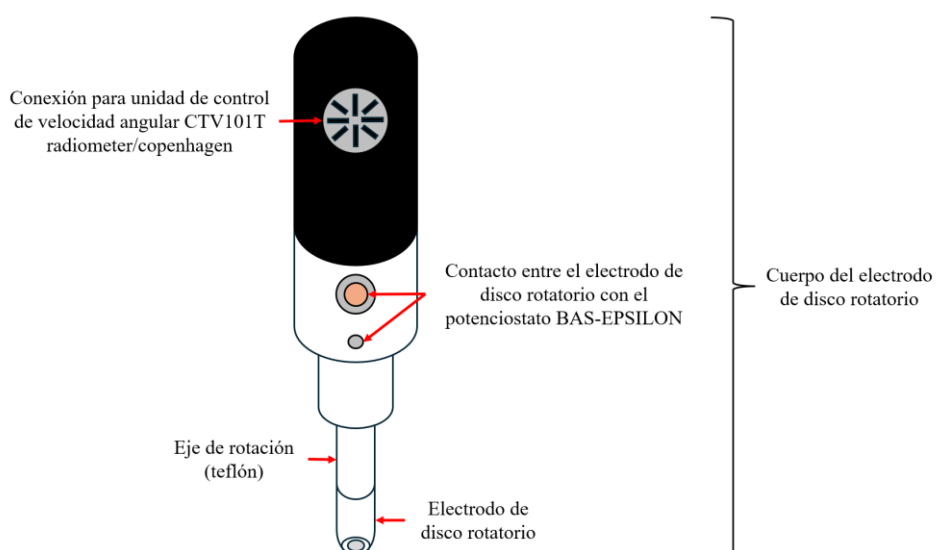


Figura 2. Esquema de **a)** electrodo de disco rotatorio de platino policristalino, **b)** cuerpo del electrodo de disco rotatorio.

Electrodo auxiliar

Se empleó un electrodo de grafito de área mucho mayor que la del electrodo de trabajo para evitar la polarización del electrodo de referencia. La figura 3 muestra un esquema del electrodo auxiliar de grafito.

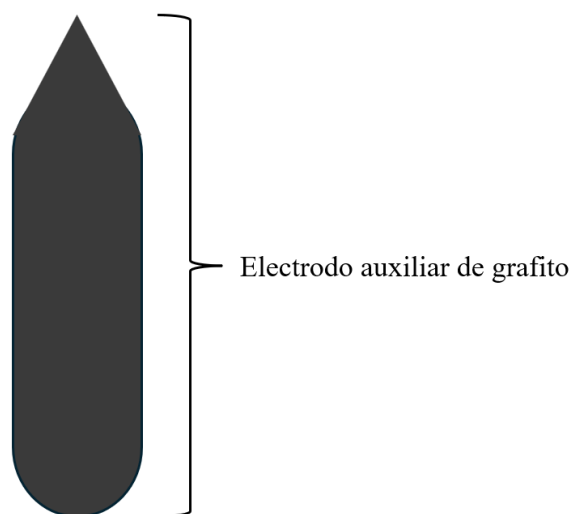


Figura 3. Esquema del electrodo auxiliar de grafito.

Electrodo de referencia

Se construyó un electrodo de referencia de Ag/AgCl utilizando un filamento de plata unido a un alambre de cobre mediante estañado. El filamento de plata fue recubierto con una capa de cloruro de plata (AgCl) tras ser sumergido en un baño de cloruro de potasio (KCl, 1.0 M). Para su protección, el electrodo se encapsuló en un tubo de vidrio que incluía un capilar en uno de sus extremos, permitiendo la conexión iónica con la solución electrolítica. La figura 4 muestra un esquema del electrodo de referencia de Ag/AgCl.

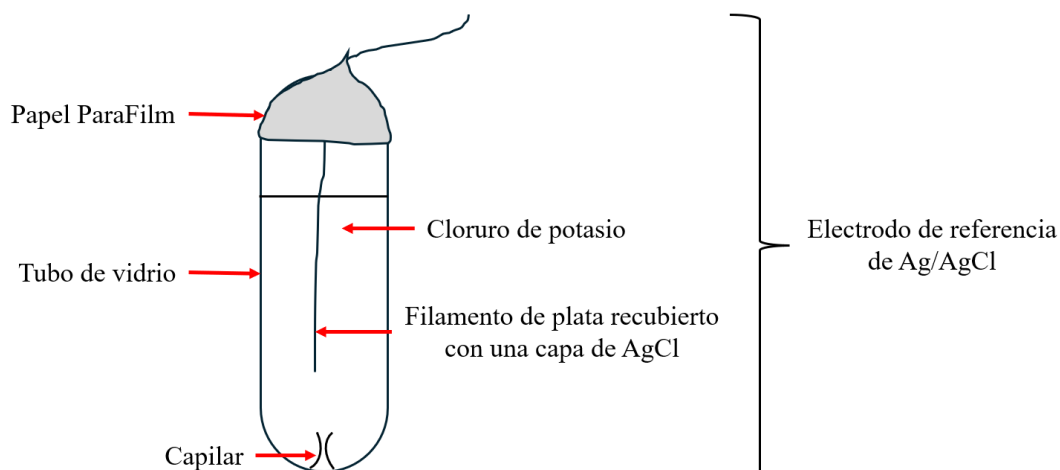


Figura 4. Esquema del electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Configuración del sistema de rotación

A continuación, se presenta una imagen que ilustra el diseño experimental empleado en el proceso de electrodeposición de cobalto sobre platino, utilizando la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio. La figura 5 muestra una imagen del arreglo experimental del sistema de rotación.

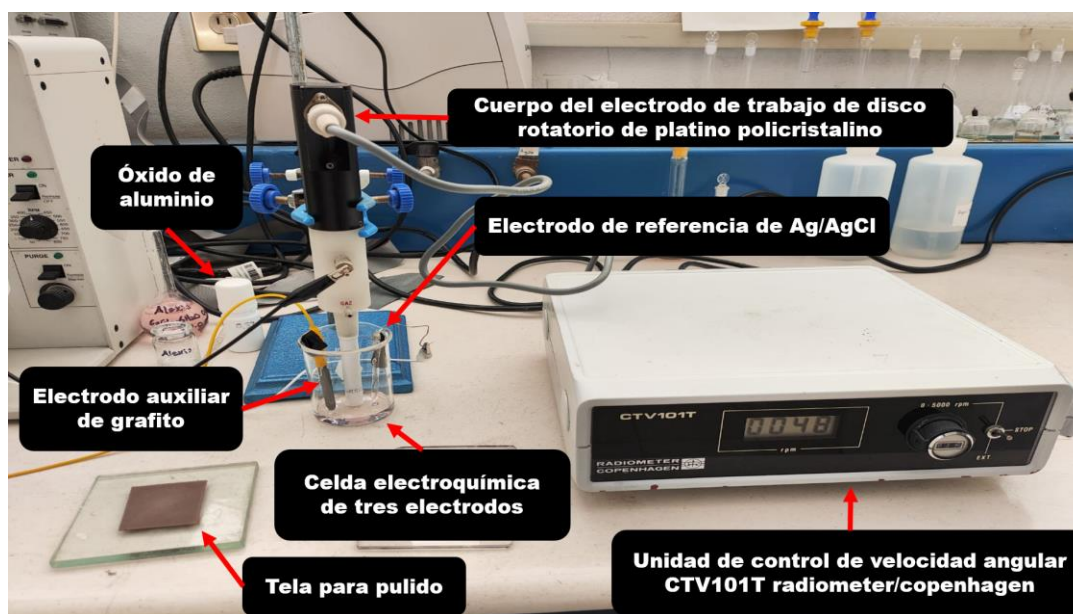


Figura 5. Foto tomada del arreglo experimental del sistema de rotación.

Capítulo 5. Resultados

Estudio termodinámico

Diagrama de Pourbaix

Es un gráfico que forma parte de los diagramas de predominancia de especies. El Diagrama Tipo Pourbaix (DTP) tiene la particularidad de relacionar la identidad de la especie química de interés, que suele ser un metal, no sólo por su interacción con agentes complejantes y con el pH de la solución, pues también toma en consideración la aplicación de un rango de potencial sobre el medio de reacción (solución acuosa). Debido a lo anterior, es utilizado ampliamente en electroquímica para realizar estudios de corrosión, en electrólisis a nivel laboratorio e industrial para obtener recubrimientos metálicos, en el tratamiento de aguas para retirar metales pesados de su composición, entre otras aplicaciones más (Muñoz-Portero, n.d.). Al utilizar un DTP se obtiene información de la naturaleza real del metal a depositar bajo las condiciones de trabajo, además del potencial al cual ocurre el proceso de reducción y oxidación, conocido del mismo modo como potencial de equilibrio. Estos datos son muy relevantes porque la composición del electrolito influye sobre parámetros termodinámicos y cinéticos durante dicho proceso, llegando incluso a modificar la estructura electrónica del sustrato. (Mendoza-Huizar et al., 2006). Se determinaron las especies predominantes de Co^{2+} a las condiciones de trabajo (0.01 M de CoCl_2 y 1.0 M de NH_4Cl) mediante el empleo de un diagrama tipo pourbaix, este último fue generado mediante la interfaz de Windows MEDUSA, herramienta que permite la creación de diversos diagramas de equilibrio químico. A continuación, se presenta el DTP para Co^{2+} en la figura 6.

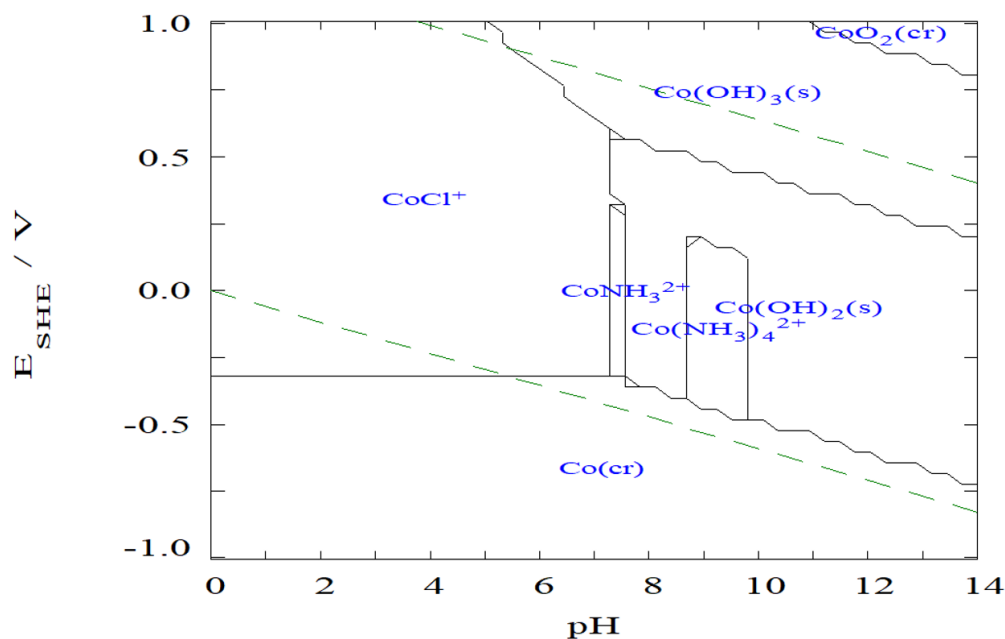


Figura 6. Diagrama Tipo Pourbaix (DTP) para Co^{2+} a las condiciones de trabajo: $[\text{Co}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 1.02 \text{ M}$ y $[\text{NH}_4^+] = 1.0 \text{ M}$, $T = 298.15$.

A partir del diagrama anterior fue posible afirmar que la especie predominante de Co^{2+} en el intervalo de pH 0.0 - 7.25 se trata de CoCl^+ . También, se observó que el potencial de equilibrio del par $\text{CoCl}^+/\text{Co}_{(\text{Cr})}$ es aproximadamente -0.32 V con respecto al electrodo de hidrógeno (Standard Hydrogen Electrode, SHE), lo que implicaría un potencial de -0.517 V con respecto al electrodo de Ag/AgCl que fue fabricado (Mendoza-Huizar et al., 2006). Por lo tanto, para este sistema los procesos de reducción ubicados a valores de potencial mayores que el potencial de equilibrio ($E > -0.517 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) fueron caracterizados como procesos de deposición en condiciones de subpotencial, mientras que los procesos de reducción ubicados a valores de potencial menores que el potencial de equilibrio ($E < -0.517 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) se reconocieron como procesos de deposición por sobrepotencial (Mendoza-Huizar et al., 2006).

Voltamperometría

La figura 7 muestra un voltamperograma cíclico del sistema Pt/0.01 M CoCl_2 + 1.0 M NH_4Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s. El barrido de potencial comenzó en 0.6 V, luego se dirigió a valores negativos hasta alcanzar -1.0 V y finalmente regresó al potencial de

inicio. Durante el barrido directo pudo observarse una disminución gradual de la corriente que comenzó en alrededor de -0.45 V y que se apreció con mayor claridad sobre -0.6 V. El decaimiento de corriente se relacionó con el comienzo de la deposición cobalto en condiciones de subpotencial (UPD Co), fenómeno que describe la formación del depósito metálico a valores de potencial mayores que -0.517 V. Posteriormente, aún en la corriente catódica, se sobrepasó el valor de potencial de equilibrio, por lo que comenzó la deposición de cobalto en condiciones de sobrepotencial (OPD Co), es decir, la creación de capas de cobalto a valores de potencial menores que -0.517 V. Luego, la corriente aminoró con mayor intensidad cerca de -0.91 V, que es el potencial que marca el comienzo de la evolución de hidrógeno: proceso que conduce a la reducción de iones H^+ para formar moléculas de hidrógeno y que es predominante en esta zona. La superposición de este fenómeno y la OPD Co resultó en la construcción del pico A en alrededor de -0.99 V (fue producto de un traslape de los procesos de reducción de iones protón y de iones de cobalto). Más adelante, ahora en la dirección anódica, se tuvo la presencia de un hombro en aproximadamente -0.58 V. Este hombro se debió al desprendimiento de capas de cobalto junto con moléculas de hidrógeno que pudieran haberse adherido al depósito y haber sido atrapadas durante su construcción. Finalmente, se tuvo el pico B en alrededor de -0.35 V. Este pico se relacionó con la oxidación del cobalto depositado en condiciones de sobrepotencial (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011).

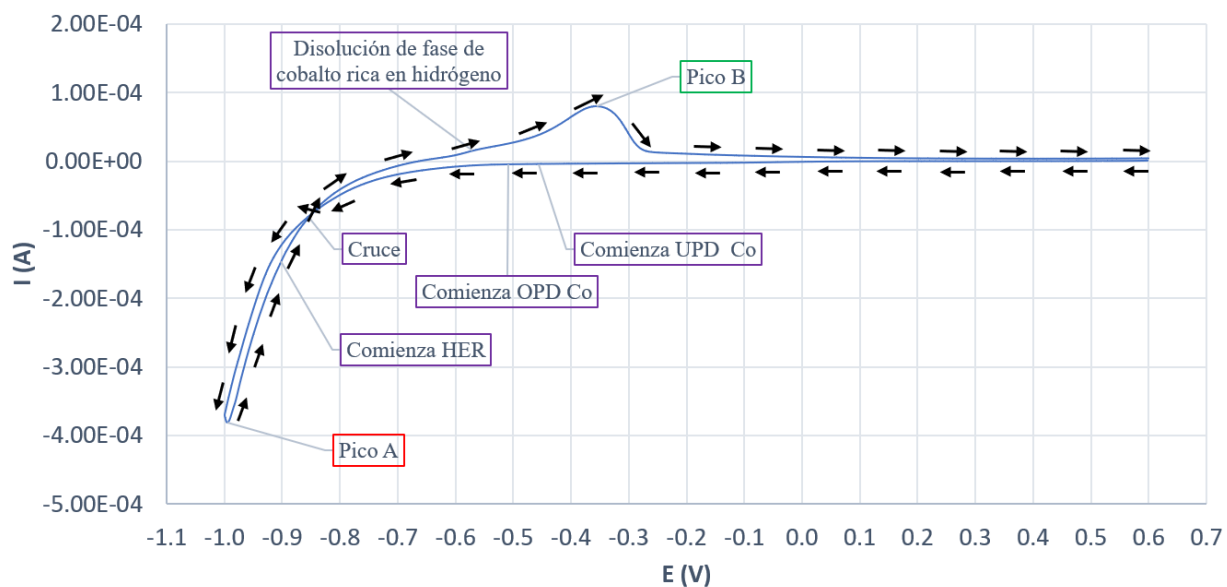
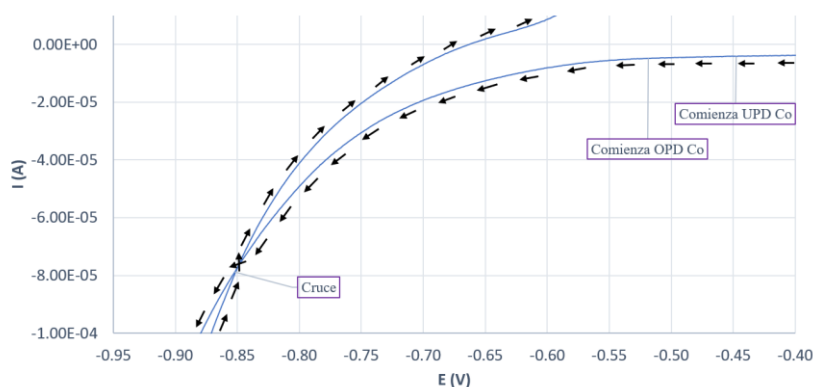


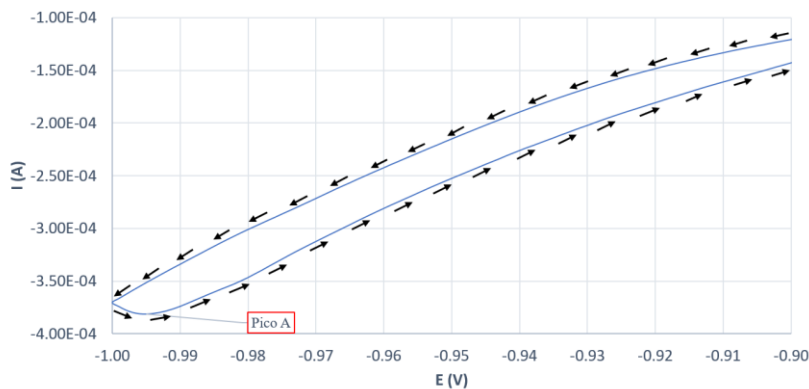
Figura 7. Voltamperograma cíclico generado por el sistema Pt/0.01 M CoCl_2 + 1.0 M NH_4Cl (pH = 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la figura 8a, 8b y 8c se muestra una ampliación de las zonas indicadas para los procesos relacionados con la electrodeposición de cobalto que se comentaron en la figura 7.

a)



b)



c)

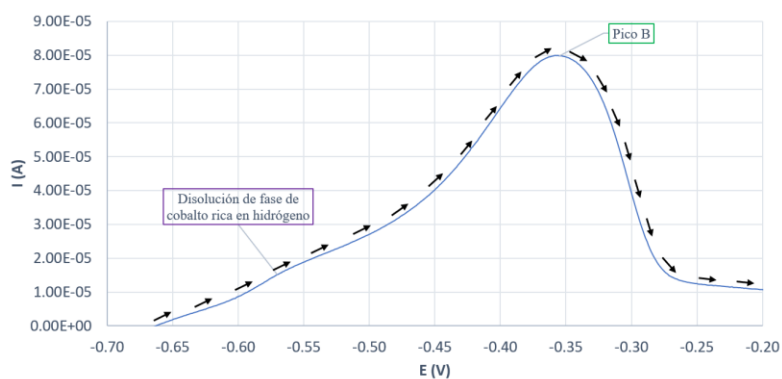
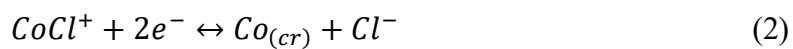
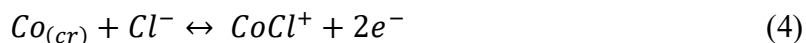


Figura 8. Ampliación del Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema Pt/0.01 M CoCl₂ + 1.0 M NH₄Cl (pH 7.0) a 20 mV/s **a)** Comienzo de UPD Co y OPD Co, **b)** Pico A, **c** Hombro a la izquierda del pico B y Pico B.

La presencia del pico catódico en aproximadamente -0.99 V (pico A) está relacionado con las siguientes reacciones (ecuación 2 y 3):



Por otro lado, el pico anódico sobre -0.35 V (pico B) se fundamenta en la siguiente reacción (ecuación 4):

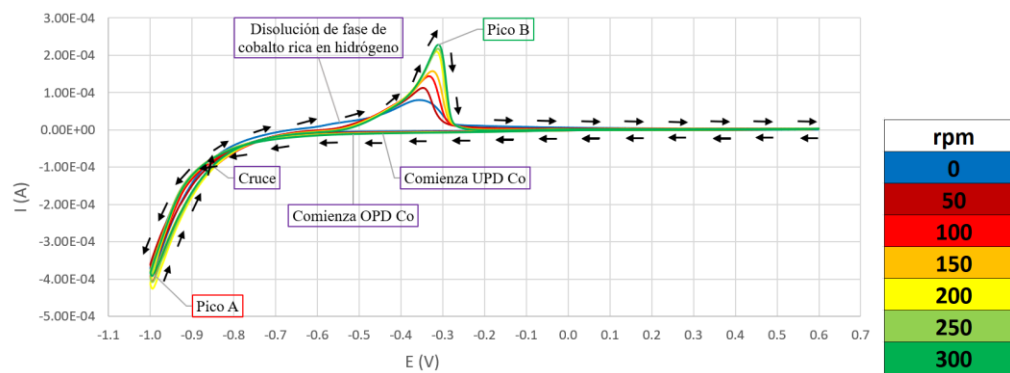


A diferencia de lo encontrado por Mendoza-Huizar y Rios-Reyes (2011), no pudo observarse la presencia de un pico adicional cerca de 0.26 V que marcaría la disolución del cobalto depositado en condiciones de subpotencial y la pasivación del mismo al formar $Co(OH)_2$. Se atribuyó este hecho a la diferencia de pH de trabajo: para los experimentos aquí presentados se tuvo un pH 7.0 mientras que para los estudios de referencia se experimentó con un pH 9.5.

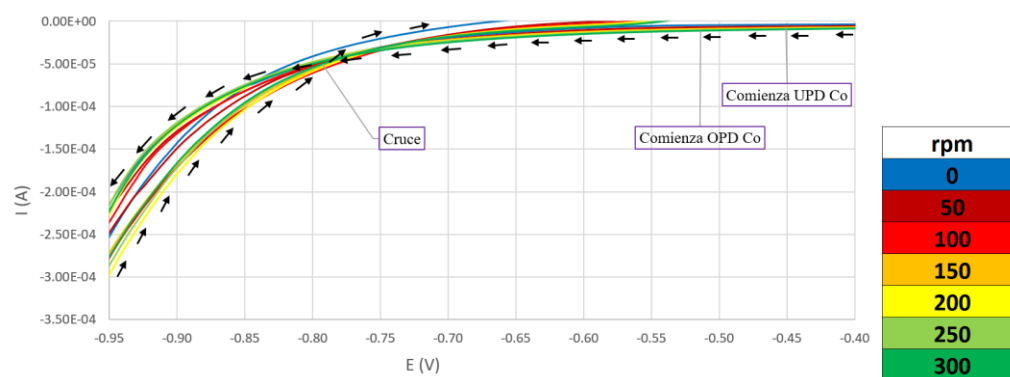
Relación entre la velocidad de rotación y las propiedades electroquímicas del depósito

En la figura 9a se muestra el voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $Pt/0.01\text{ M }CoCl_2 + 1.0\text{ M }NH_4Cl$ (pH 7.0) a diferentes velocidades de rotación (especificadas en el gráfico) y con una velocidad de barrido de 20 mV/s. En la figura 9b se observó que existe una ligera variación en el valor de la pendiente catódica relacionada con la UPD Co y la OPD Co. Aunque, no fue posible percibir una clara tendencia para el pico A, figura 9c. Por otro lado, al invertir la dirección del barrido de potencial se tuvo una disminución del tamaño del hombro cercano al pico B y, finalmente, hubo un aumento significativo en el tamaño del segundo pico, así como un leve desplazamiento en el potencial al cual apareció, figura 9d. Note que a medida que aumenta la velocidad de rotación se incrementa la cantidad de corriente registrada, lo que indica que a la superficie del electrodo está llegando una mayor cantidad de la especie electroactiva, lo anterior sugiere un proceso controlado por difusión.

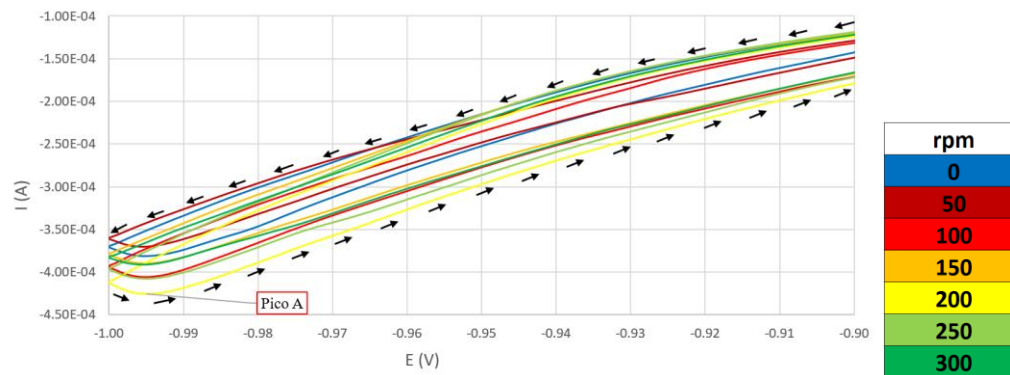
a)



b)



c)



d)

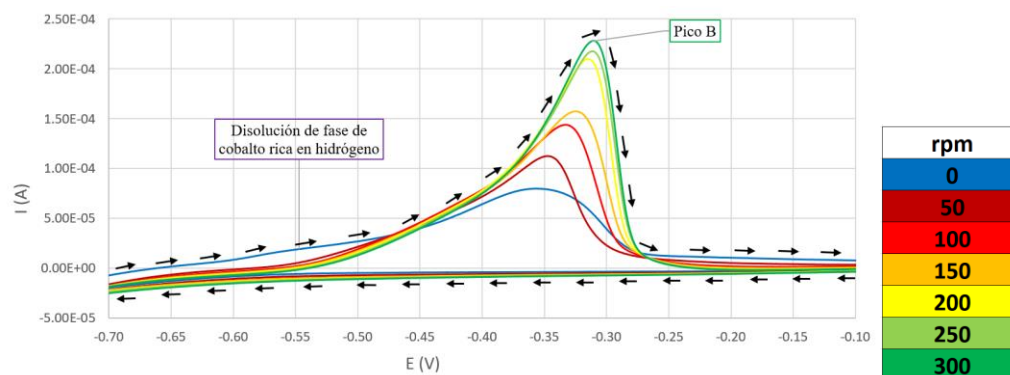
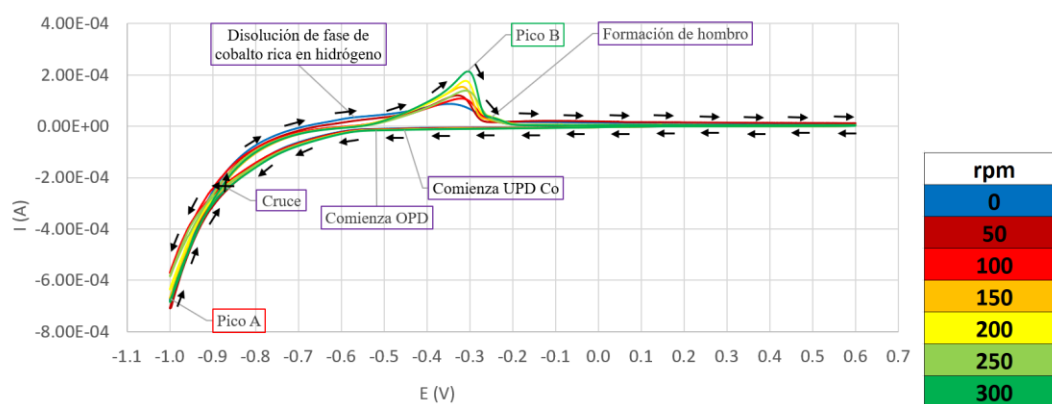


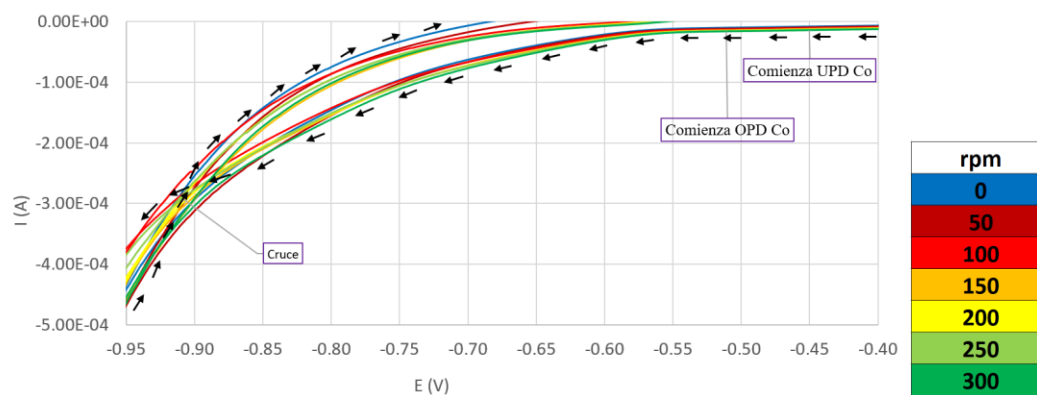
Figura 9. a) Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $Pt/0.01\text{ M CoCl}_2 + 1.0\text{ M NH}_4\text{Cl}$ (pH 7.0) a 20 mV/s **b)** Cambio de pendiente catódica en UPD Co y OPD Co, **c)** Comportamiento del pico A, **d)** Comportamiento del hombro a la izquierda del pico B y comportamiento del Pico B.

En la figura 10a se muestra el voltamperograma cíclico generado por el mismo sistema e idénticas velocidades de rotación, pero, con una velocidad de barrido de 40 mV/s . En la figura 10b se mantuvo el decremento en la corriente catódica para la UPD Co y la OPD Co, aunque, no para el pico A, figura 10c. Persistió la disminución del tamaño del hombro cercano al pico B, pero sin mostrar un efecto de igual intensidad como en el caso anterior, figura 9. Y, para terminar, continuó creciendo el tamaño del pico B y siguió desplazándose el potencial pico, figura 10d, sin embargo, su impacto fue menor en comparación con el de la figura 9. Además, se perdió la continuidad de este efecto para las 50 y 250 rpm y comenzó a formarse un hombro a valores de potencial alrededor de -0.25 V , figura 10d. Se observó que para el pico B la curva anódica no siguió el comportamiento anteriormente observado con la misma intensidad debido a las siguientes razones: menor cantidad de cobalto metálico por oxidar debido al consumo de electrones para HER, además de la generación de burbujas de hidrógeno de gran tamaño que pudieron interferir tanto en el perfil de convección del sistema como en la superficie activa del electrodo y con ello en la corriente consumida (Gamburg & Zangari, 2011). Y para el hombro en -0.25 V se estableció que bien podría tratarse de una oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011).

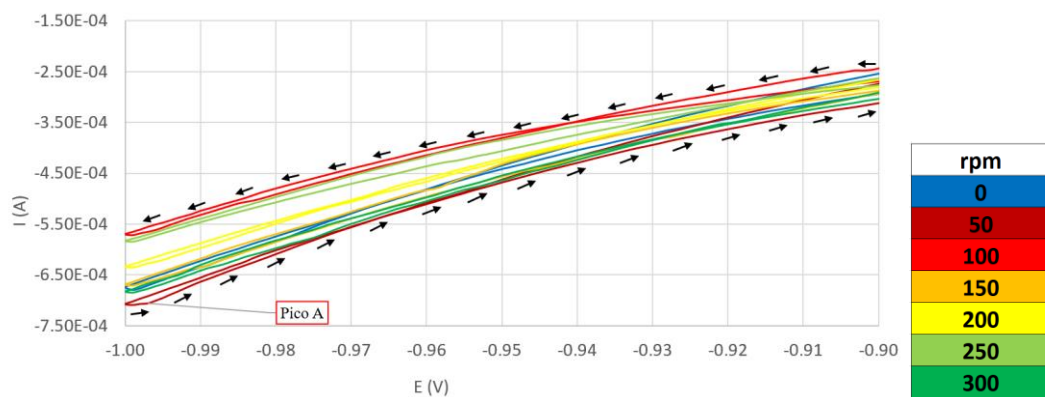
a)



b)



c)



d)

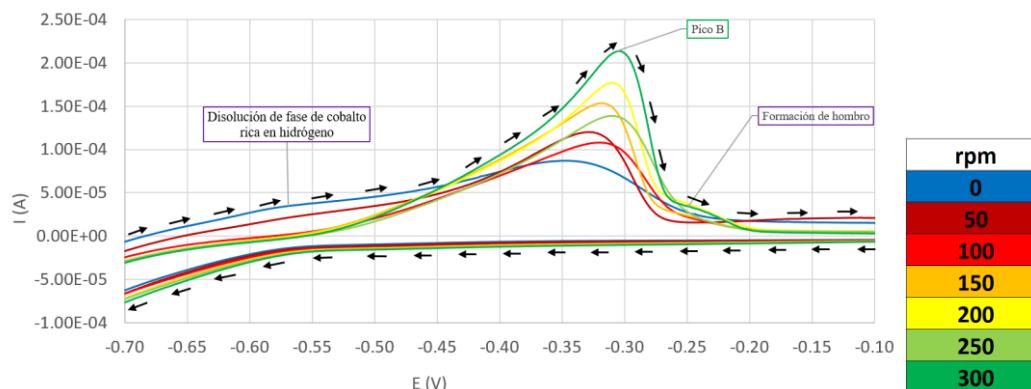


Figura 10. A) Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (pH 7.0) a 40 mV/s **b)** Cambio de pendiente catódica en UPD Co y OPD Co, **c)** Comportamiento del pico A, **d)** Comportamiento del hombro a la izquierda del pico B, comportamiento del Pico B y formación de hombro a la derecha del pico B.

En la figura 11 y 12 permanecieron los efectos encontrados para la figura 10 y se volvieron más evidentes, es decir: reducción de la pendiente catódica tanto para la UPD Co como OPD Co sin mostrar un comportamiento similar para el pico A; descenso del hombro a la izquierda del pico B; crecimiento del pico B e impedimento para mantener la continuidad conformen aumentan las revoluciones por minuto; y la presencia de un nuevo hombro en aproximadamente -0.25 V , cabe resaltar que en la figura 12 se encontró el hombro de mayor tamaño a la derecha del pico B.

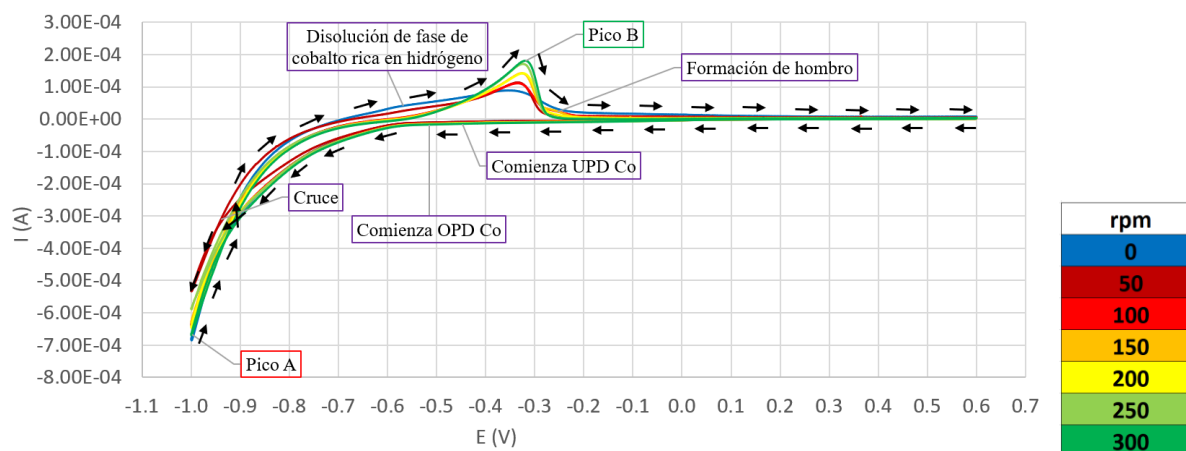


Figura 11. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $Pt/0.01\text{ M CoCl}_2 + 1.0\text{ M NH}_4\text{Cl}$ (pH 7.0) a 50 mV/s .

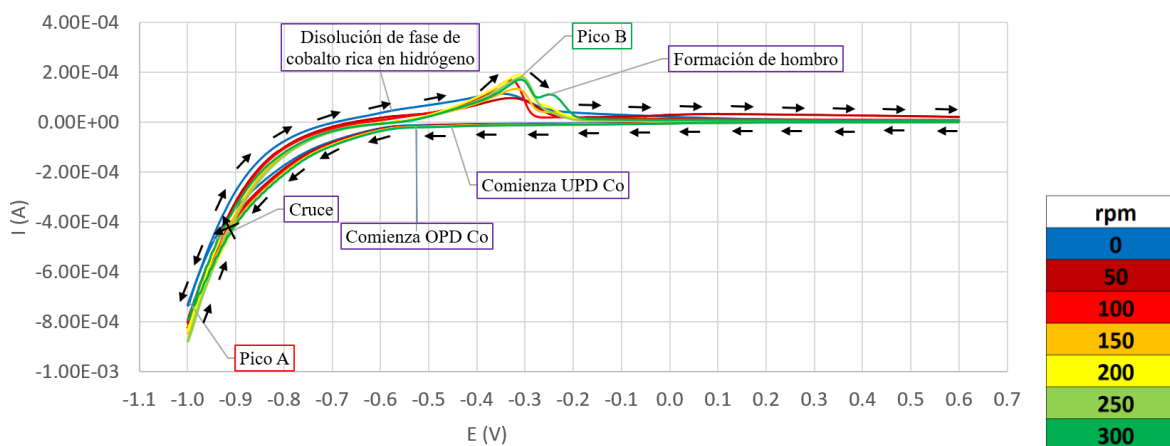


Figura 12. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $Pt/0.01\text{ M CoCl}_2 + 1.0\text{ M NH}_4\text{Cl}$ (pH 7.0) a 60 mV/s .

Régimen de la electrodeposición

Para comprobar el control difusivo del sistema bajo estudio, se empleó la ecuación de Levich (Levich, 1962), que se encuentra dada por la ecuación 1.

$$i_{l,c/a} = 0.62nFAD_{O/R}^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}v^{-\frac{1}{6}}C_{O/R}^* \quad (1)$$

Dónde $i_{l,c/a}$ es la corriente límite catódica o anódica, según sea el caso (en amperios), n es el número de moles de electrones involucrados, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), A es el área electroactiva del electrodo de trabajo (cm^2), $D_{O/R}$ es el coeficiente de difusión de la especie oxidada o reducida, O/R (cm^2/s), ω es la velocidad angular (rad/s), ν es la viscosidad cinemática del disolvente, para un medio acuoso se aproxima a 0.01 (cm^2/s) y $C_{O/R}^*$ es la concentración de O/R en el seno de la solución (mol/cm^3) (Levich, 1962). Tomando como base la ecuación anterior puede afirmarse que elevar la velocidad angular conduce a intensificar el valor de la corriente límite. La ecuación de Levich se aplica particularmente a los sistemas que utilizan un electrodo rotatorio para obtener información de los parámetros cinéticos de una reacción (Bard & Faulkner, 2001). Sin embargo, a partir de los voltamperogramas reportados en las figuras 9-12, no pudo observarse este efecto claramente en el pico A, lo anterior es probablemente debido a la reducción simultánea de cobalto y la evolución de hidrógeno (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2012). Por otro lado, la reducción del hombro a la izquierda del pico B, junto con el desplazamiento de potenciales y corrientes pico se vinculó a la movilización eficiente de los iones del baño electrolítico a causa del flujo másico provocado por la rotación del electrodo (Wandelt, 2018). Como se indicó anteriormente, la ecuación de Levich permite obtener información de los parámetros cinéticos de una reacción, como lo es el coeficiente de difusión de la especie oxidada o reducida y el tipo de régimen que sigue la reacción bajo análisis, principalmente la reducción de un metal. Esta información se conoce a través del análisis de un gráfico de corriente de pico como una función de $\omega^{\frac{1}{2}}$ (Bard & Faulkner, 2001).

La linealidad en este gráfico indica que el paso limitante en la deposición del metal sigue un régimen difusional, es decir, depende únicamente del tiempo que demoran las especies electroactivas en llegar al electrodo. En cambio, si no existe linealidad significa que la velocidad de la reacción no se encuentra dada sólo en función del transporte de masa, sino que puede estar condicionada cinéticamente por la tasa de transferencia de electrones o por un proceso mixto. (Bard & Faulkner, 2001). En la figura 13 se muestra el gráfico correspondiente a la corriente asociada al pico A como una función de $\omega^{\frac{1}{2}}$, generado por el sistema Pt/0.01 M CoCl_2 + 1.0 M NH_4Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

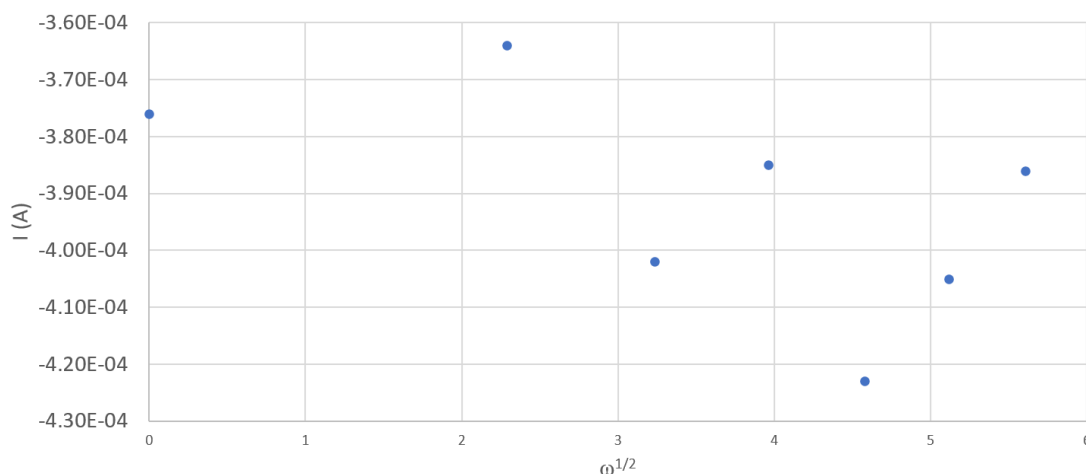


Figura 13. Gráfico experimental de picos de corriente de pico A como una función de $\omega^{1/2}$ producido por el sistema Pt/0.01 M CoCl₂ + 1.0 M NH₄Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la figura 13 no se percibió un comportamiento lineal para la reducción del cobalto sobre el electrodo de platino, lo cual indica que el proceso catódico puede estar limitado por la velocidad de transferencia de electrones o la combinación del transporte de masa junto con la cinética electrónica, e incluso la presencia de un proceso adicional al proceso de electrodeposición como lo puede ser el proceso de reducción de protones (Bard & Faulkner, 2001).

Efecto de la velocidad de rotación sobre la cantidad de cobalto depositado

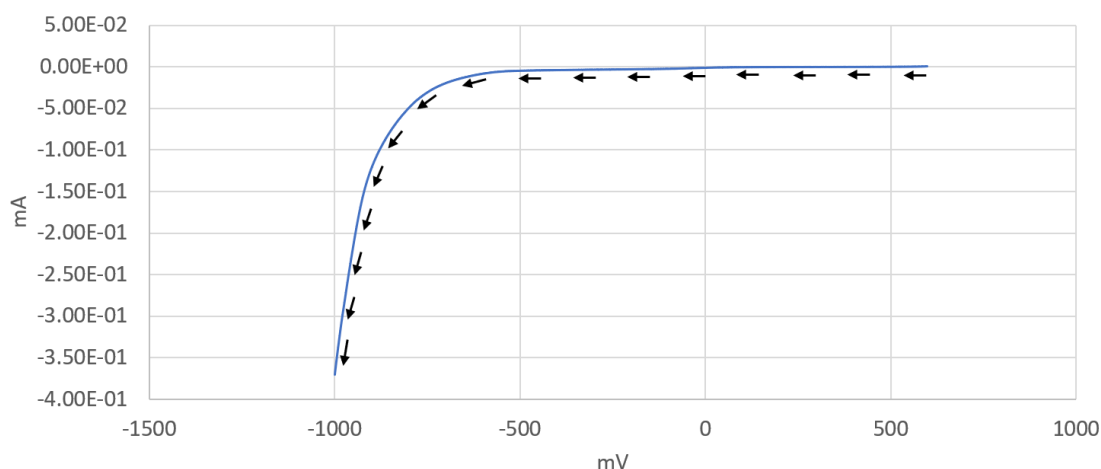
Aunque la cantidad de cobalto depositada en el sustrato de platino no fue determinada durante la experimentación es posible relacionarla con la cantidad de carga eléctrica consumida en el circuito durante el proceso de electrodeposición mediante la primera ley de la electrólisis o también conocida como Ley de Faraday (Gamburg & Zangari, 2011). La ecuación 5 representa la Ley de Faraday.

$$m = \frac{QA}{nF} \quad (5)$$

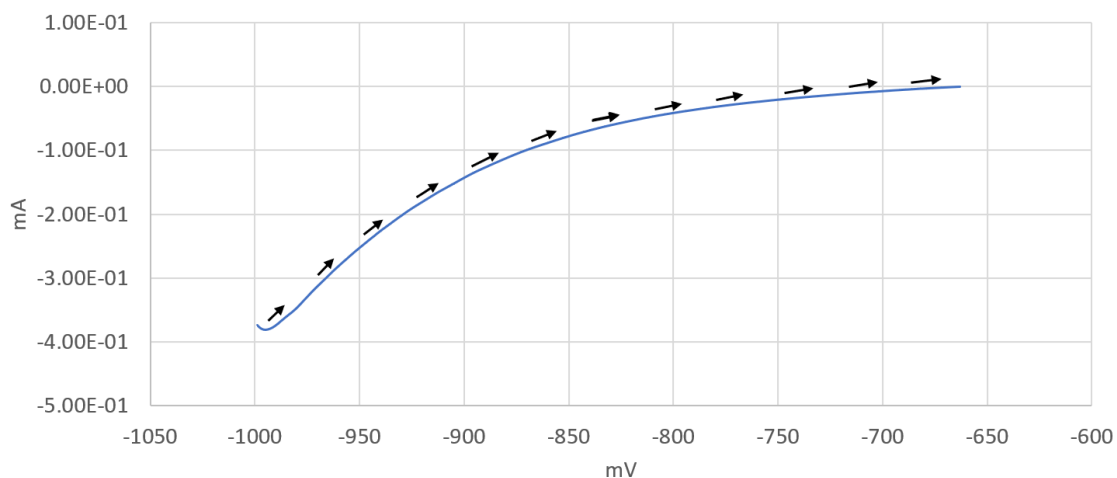
Donde m es la masa del metal depositado (en gramos), Q es la carga neta que pasa por el circuito (en culombios), A es el peso atómico del metal, n es la cantidad de moles de electrones transferidos durante la deposición y F es la constante de Faraday (96,485 C/mol). A corriente constante: $Q = It$, donde I es la corriente, en amperios, y t es el tiempo que dura la electrodeposición, en segundos (Gamburg & Zangari, 2011).

De la ecuación anterior es posible deducir que la cantidad de un metal depositado es directamente proporcional a la cantidad de carga que circula por el circuito durante el proceso de electrólisis. Actualmente, la Ley de Faraday se ha convertido en una herramienta muy utilizada en muchos procesos de galvanoplastia para determinar el tiempo que debe durar la electrodeposición de uno o varios metales para así conseguir un grosor en específico (Gamburg & Zangari, 2011). A partir de la serie de voltamperogramas obtenidos a diferentes rotaciones por minuto y distintas velocidades barrido se calculó el tiempo de electrólisis y la carga empleada en este proceso. Para esto se determinó el área bajo la curva de cada voltamperograma a través de la separación de los procesos catódico y anódico en tres secciones: las secciones 1 y 2 se asignaron a las corrientes catódicas y la sección 3 a la corriente anódica. En la figura 14a, 14b y 14c se muestra la separación de los procesos catódico y anódico del voltamperograma cíclico del sistema Pt/0.01 M CoCl₂ + 1.0 M NH₄Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

a)



b)



c)

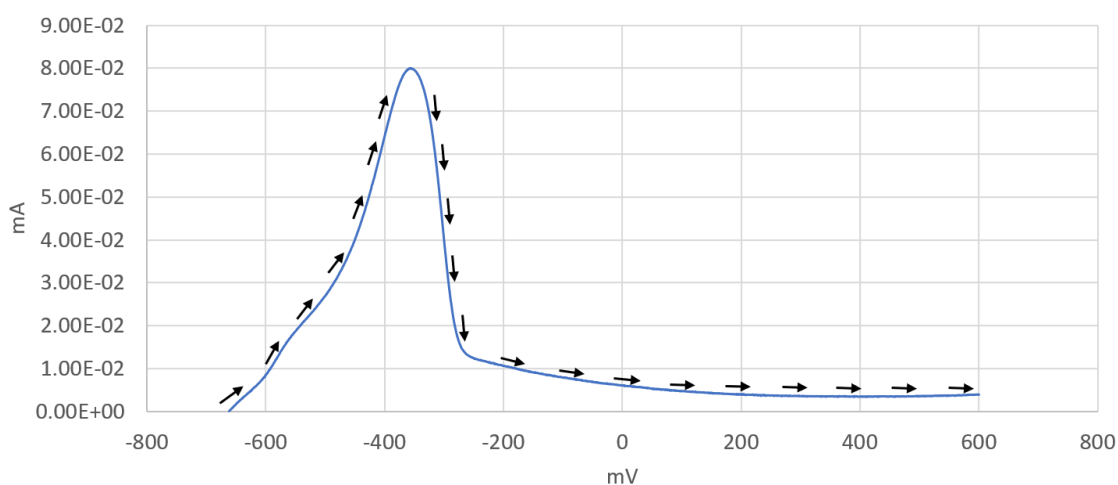


Figura 14. Separación de procesos catódico y anódico de un voltamperograma cíclico del sistema $\text{Pt}/0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH } 7.0$) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s **a** Sección 1 corriente catódica 1, **b** Sección 2 corriente catódica 2, **c** Sección 3 corriente anódica 1.

El tiempo por tramos fue determinado empleando la ecuación 6.

$$t_{tr} = \frac{|E_2 - E_1|}{v} \quad (6)$$

Donde t_{tr} es el tiempo por tramos transcurrido (en segundos), E_2 y E_1 son el potencial mayor y menor, respectivamente (en milivolts) y v es la velocidad de barrido del voltamperograma (mV/s).

Mientras que el tiempo total se calculó con la ecuación 7.

$$t_{tot} = t_{tr1} + t_{tr2} \quad (7)$$

Donde t_{tot} es el tiempo total (en segundos) y t_{tr1} y t_{tr2} son el tiempo por tramos anterior y el tiempo por tramos calculado, en el orden dado (en segundos).

En la tabla 5a se muestra el procedimiento para evaluar t_{tr} (tabla 5a) y t_{tot} (tabla 5b).

Tabla 5a. Procedimiento para la determinación de t_{tr} .

Sección 2. Corriente catódica 2				
E (mV)	I (A)	Tiempo por tramos (s)	Tiempo _{total} (s)	Carga Q (C)
-999	-3.74×10^{-4}	$= \frac{ (-998 - (-999))mV }{20 \text{ mV/s}} = 0.05$	0.05	
-998	-3.77×10^{-4}	0.05	0.10	8.24×10^{-8}
-997	-3.80×10^{-4}		0.15	5.72×10^{-8}
-996	-3.81×10^{-4}		0.20	3.13×10^{-8}

Tabla 6b. Procedimiento para la determinación de t_{tot}

Sección 2. Corriente catódica 2				
E (mV)	I (A)	Tiempo por tramos (s)	Tiempo _{total} (s)	Carga Q (C)
-999	-3.74×10^{-4}	0.05	0.05	
-998	-3.77×10^{-4}	0.05	$= 0.05 + 0.05 = 0.1$	8.24×10^{-8}
-997	-3.80×10^{-4}		0.15	5.72×10^{-8}
-996	-3.81×10^{-4}		0.20	3.13×10^{-8}

Luego, se calculó la cantidad de carga para cada tiempo total mediante la ecuación 8.

$$Q = \frac{|\Delta I \cdot \Delta t_{tot}|}{2} = \frac{|(I_2 - I_1) \cdot (t_{tot2} - t_{tot1})|}{2} \quad (8)$$

Donde Q es la carga (en culombios), ΔI es la diferencia de corriente también expresada como $I_2 - I_1$ que es la corriente mayor y menor, correspondientemente (en amperios), y Δt_{tot} es la diferencia de tiempo total también expresada como $t_{tot2} - t_{tot1}$ que es el tiempo mayor y menor, respectivamente (en segundos). En la tabla 6 se presenta el proceso para la determinación de Q .

Tabla 7. Procedimiento para la determinación de carga.

Sección 2. Corriente catódica 2				
E (mV)	I (A)	Tiempo por tramos (s)	Tiempo _{total} (s)	Carga Q (C)
-999	-3.74×10^{-4}	0.05	0.05	
-998	-3.77×10^{-4}	0.05	0.10	$= \left \frac{[(-3.77 \times 10^{-4} - (-3.74 \times 10^{-4}))A] \cdot (0.1 - 0.05)s}{2} \right = 8.24 \times 10^{-8}$
-997	-3.80×10^{-4}		0.15	5.72×10^{-8}
-996	-3.81×10^{-4}		0.20	3.13×10^{-8}

Finalmente, se calculó la carga neta mediante la ecuación 9.

$$Q_{red/ox} = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n \quad (9)$$

Donde $Q_{red/ox}$ es la carga neta de reducción u oxidación (en culombios) y Q_1 , Q_2 y Q_n representan las cargas calculadas para el proceso de interés (en culombios). Se reportan los resultados del cálculo de Q_{red} (tabla 7a) y Q_{ox} (tabla 7b), correspondientemente, de cada uno de los voltamperogramas obtenidos. En la tabla 7a fue posible generalizar que no se presentó un comportamiento lineal en la cantidad de carga utilizada para el proceso de reducción debido al aumento y descenso aleatorio de los valores de Q_{red} . En caso contrario, para la tabla 7b sí fue posible percibir una tendencia en los valores obtenidos de Q_{ox} al desplazarse en las filas, aunque, con algunas excepciones. Sin embargo, este comportamiento no se mantuvo estable. Tanto el comportamiento descrito para la tabla 7a como para la tabla 7b se aprecia con mayor claridad en la figura 15a y 15b, que muestra un gráfico de cantidad de carga Q (C/cm²) vs velocidad angular ω (rpm) a cada una de las velocidades de barrido de trabajo (especificadas en los gráficos).

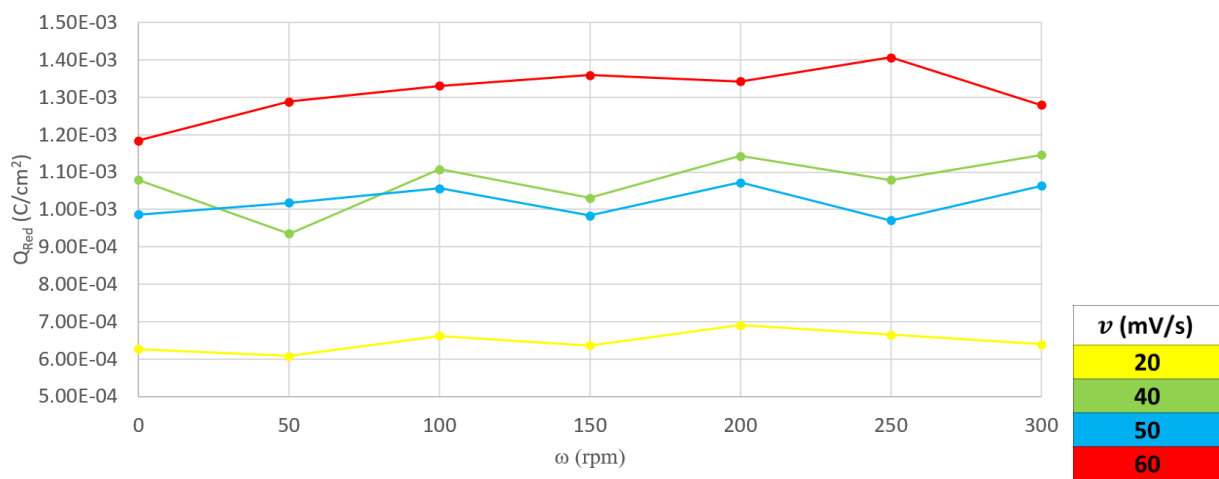
Tabla 8a. Valores de Q_{Red} .

Cálculo de Q_{Red} (C/cm ²)							
v (mV/s) \ ω (rpm)	0	50	100	150	200	250	300
20	6.27×10^{-4}	6.08×10^{-4}	6.62×10^{-4}	6.37×10^{-4}	6.91×10^{-4}	6.65×10^{-4}	6.40×10^{-4}
40	1.08×10^{-3}	9.36×10^{-4}	1.11×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.14×10^{-3}	1.08×10^{-3}	1.15×10^{-3}
50	9.87×10^{-4}	1.02×10^{-3}	1.06×10^{-3}	9.84×10^{-4}	1.07×10^{-3}	9.71×10^{-4}	1.06×10^{-3}
60	1.18×10^{-3}	1.29×10^{-3}	1.33×10^{-3}	1.36×10^{-3}	1.34×10^{-3}	1.41×10^{-3}	1.28×10^{-3}

Tabla 9b. Valores de Q_{Ox} .

Cálculo de Q_{Ox} (C/cm ²)							
v (mV/s) \ ω (rpm)	0	50	100	150	200	250	300
20	3.11×10^{-6}	1.96×10^{-4}	2.48×10^{-4}	2.72×10^{-4}	3.57×10^{-4}	3.66×10^{-4}	2.85×10^{-4}
40	5.57×10^{-6}	1.77×10^{-4}	2.49×10^{-4}	2.51×10^{-4}	2.60×10^{-4}	3.11×10^{-4}	3.41×10^{-4}
50	6.11×10^{-6}	2.13×10^{-4}	2.33×10^{-4}	2.42×10^{-4}	2.00×10^{-4}	2.60×10^{-4}	2.72×10^{-4}
60	6.40×10^{-6}	1.71×10^{-4}	2.85×10^{-4}	2.26×10^{-4}	3.15×10^{-4}	3.03×10^{-4}	3.03×10^{-4}

a)



b)

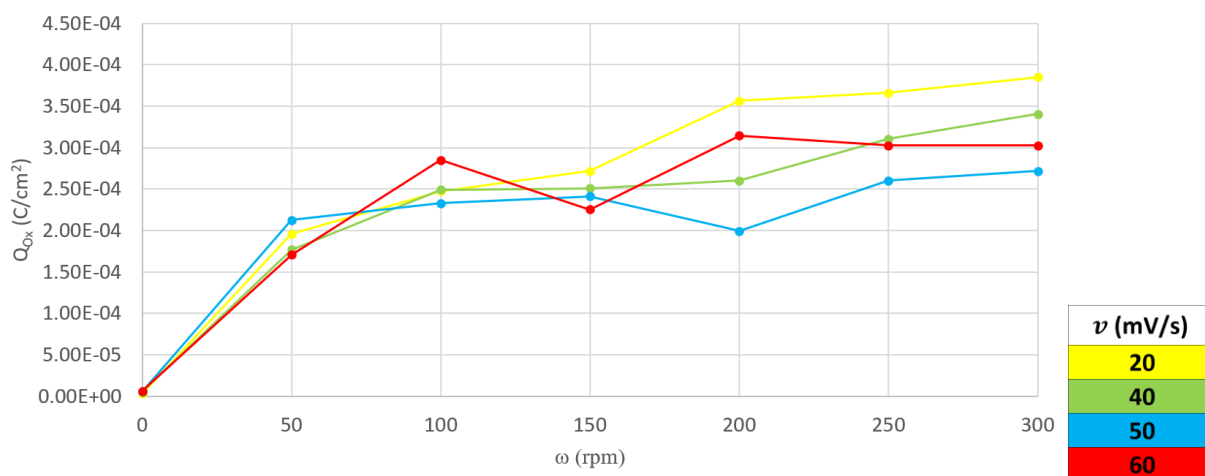


Figura 15. Gráfico de cantidad de carga Q (C/cm^2) vs velocidad angular ω (rpm), **a)** Q_{Red} , **b)** Q_{Ox}

Se previó que la cantidad de carga aumentaría de manera proporcional al incremento de la velocidad angular ya que al emplear un RDE se mejoraría el proceso de difusión convectiva y con ello se tendría una mayor cantidad de iones metálicos depositados en la superficie del electrodo. No obstante, se presentaron algunas irregularidades (saltos de valor aleatorios) que obstaculizaron el comportamiento lineal estimado, estas anomalías se atribuyeron como una consecuencia del traslape de procesos de reducción de iones de protón (HER) y de cobalto (Mendoza-Huizar & Rios-Reyes, 2011). La HER formó burbujas de hidrógeno de distintos tamaños que se ubicaron en la superficie activa del electrodo, afectando de esta manera no sólo la medición de corriente en los procesos de reducción, sino también en los de oxidación, de tal manera que se produjeron desviaciones a la linealidad (Gamburg & Zangari, 2011). Si bien la HER fue un fenómeno que entorpeció el comportamiento lineal previsto, no logró invalidar completamente las tendencias esperadas. (Gamburg & Zangari, 2011).

Efecto de la velocidad de rotación en el coeficiente de transferencia de carga

Dentro de los parámetros cinéticos de interés para una reacción óxido-reducción, comúnmente llamadas reacciones redox, se encuentran la densidad corriente de intercambio, j_0 , y el coeficiente de transferencia de carga, α (Gamburg & Zangari, n.d). La densidad de corriente de intercambio indica la máxima cantidad de corriente que puede atravesar por el electrodo de trabajo bajo ciertas condiciones. Comúnmente, la corriente de intercambio es alta cuando la barrera energética para la transformación de interés es baja (Gamburg & Zangari, 2011). Por otro lado, el coeficiente de transferencia de carga proporciona información sobre la facilidad con la que procede una semirreacción de reducción u oxidación al aplicar un potencial positivo o negativo. Está relacionado directamente con la barrera de energía que hay que superar para que una reducción u oxidación se favorezca (Bard & Faulkner, 2001). Ambos parámetros pueden obtenerse a través de la construcción de una curva de polarización y un gráfico de Tafel. De este modo se construyeron los diagramas respectivos para cada voltamperograma cíclico obtenido y se llevó a cabo el cálculo de j_0 y α .

La figura 16 muestra una curva de polarización del sistema Pt/0.01 M CoCl₂ + 1.0 M NH₄Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

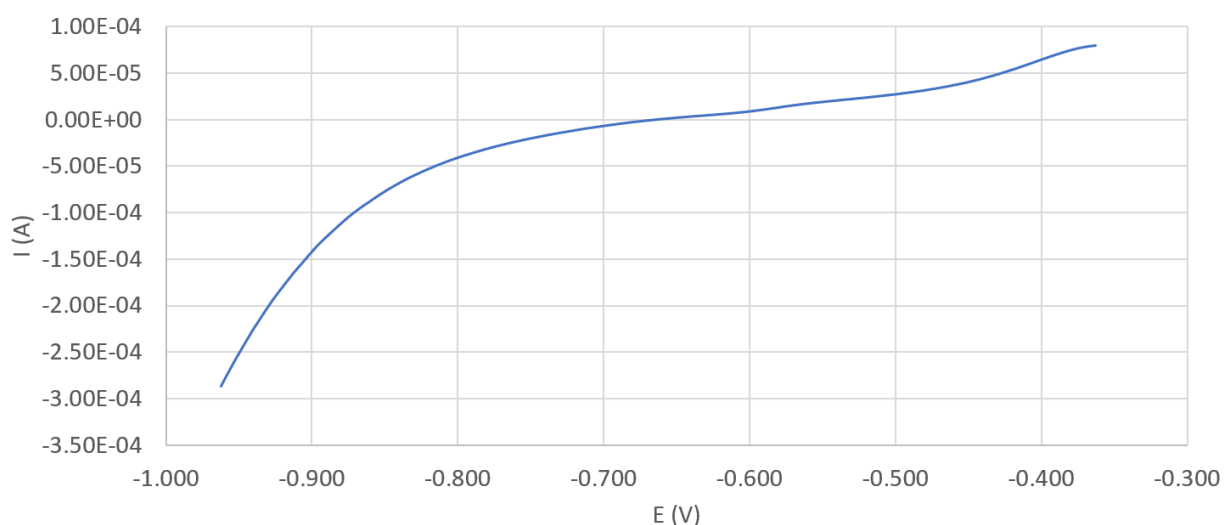


Figura 16. Curva de polarización del sistema Pt/0.01 M CoCl₂ + 1.0 M NH₄Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

La figura 17 muestra un gráfico de Tafel del sistema Pt/0.01 M CoCl₂ + 1.0 M NH₄Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

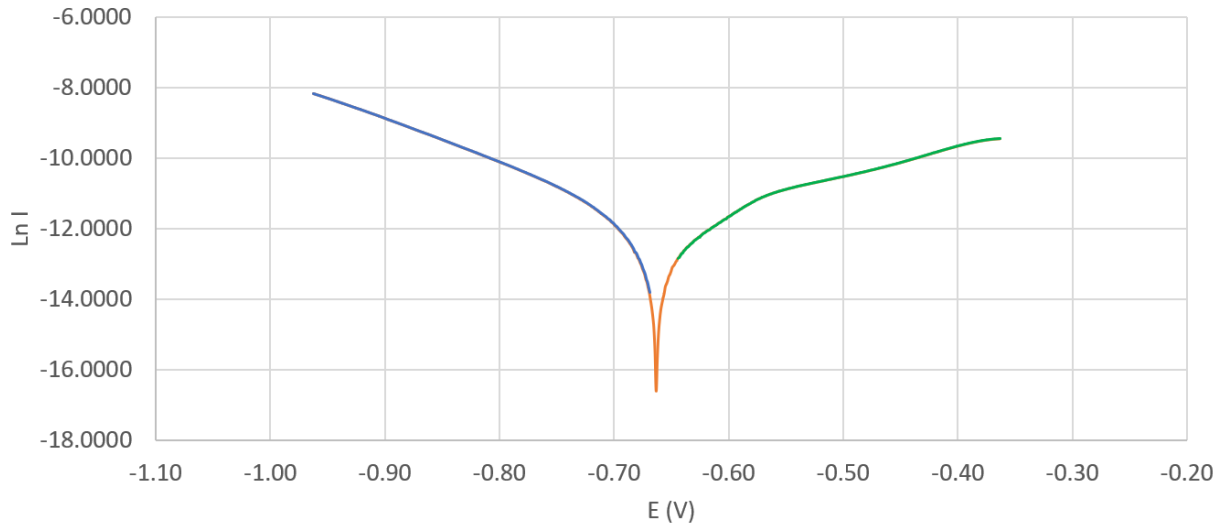


Figura 17. Gráfico de Tafel del sistema Pt/0.01 M CoCl₂ + 1.0 M NH₄Cl (pH 7.0) a 0 rpm con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

La corriente de intercambio, j_0 , para los procesos de reducción y oxidación se calculó utilizando las ecuaciones 10 y 11, respectivamente.

$$\ln j_c = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha_c)F}{RT} \eta \quad (10)$$

$$\ln j_a = \ln j_0 + \frac{\alpha_a F}{RT} \eta \quad (11)$$

Mientras que el coeficiente de transferencia de carga catódico y anódico, α_c y α_a , se determinó utilizando las ecuaciones 12 y 13, en el orden dado.

$$\alpha_c = 1 - \frac{mRT}{F} \quad (12)$$

$$\alpha_a = \frac{mRT}{F} \quad (13)$$

Se reportan también los resultados del cálculo de j_0 para la corriente catódica (Tabla 8a) y anódica (Tabla 8b), correspondientemente. A partir de los datos reportados en la tabla 8a como 8b no fue posible determinar un comportamiento generalizado. Se asignó este hecho a las interferencias ya mencionadas con anterioridad: acoplamiento de procesos de reducción con su respectivo consumo de carga y formación de burbujas de hidrógeno (Gamburg & Zangari, 2011).

Tabla 10a. Resultados del cálculo de j_0 para la corriente catódica.

Cálculo de j_0 para corriente catódica (A/cm ²)							
v (mV/s) \ rpm	0	50	100	150	200	250	300
20	1.93×10^{-10}	4.35×10^{-10}	3.82×10^{-10}	1.07×10^{-9}	1.60×10^{-9}	3.76×10^{-9}	5.41×10^{-9}
40	5.28×10^{-10}	5.21×10^{-10}	5.91×10^{-10}	5.61×10^{-10}	9.55×10^{-10}	8.66×10^{-10}	8.08×10^{-10}
50	3.17×10^{-10}	5.59×10^{-10}	6.47×10^{-10}	6.73×10^{-10}	1.09×10^{-9}	1.29×10^{-9}	1.97×10^{-9}
60	4.93×10^{-10}	7.47×10^{-10}	7.29×10^{-10}	6.26×10^{-10}	6.53×10^{-10}	8.53×10^{-10}	7.30×10^{-10}

Tabla 11b. Resultados del cálculo de j_0 para la corriente anódica.

Cálculo de j_0 para corriente anódica (A/cm ²)							
v (mV/s) \ rpm	0	50	100	150	200	250	300
20	4.38×10^{-3}	1.60×10^{-2}	9.92×10^{-3}	1.22×10^{-2}	2.37×10^{-2}	1.02×10^{-2}	3.84×10^{-2}
40	6.66×10^{-4}	2.85×10^{-3}	1.34×10^{-2}	4.10×10^{-3}	4.39×10^{-3}	8.97×10^{-3}	9.45×10^{-3}
50	1.03×10^{-3}	4.65×10^{-3}	7.94×10^{-3}	7.47×10^{-3}	3.74×10^{-3}	6.34×10^{-3}	9.60×10^{-3}
60	9.64×10^{-4}	1.37×10^{-3}	9.20×10^{-3}	6.24×10^{-3}	1.04×10^{-2}	7.74×10^{-3}	6.71×10^{-3}

Aunque, sí pudo notarse que el valor de la corriente de intercambio catódica fue considerablemente más pequeño en comparación con el de corriente anódica, alrededor de siete u ocho órdenes de diferencia. Esto indica que el proceso de reducción se favorece sobre el de oxidación.

Se evaluó además el valor del coeficiente de transferencia de carga para los procesos anódico y catódico a diferentes velocidades de barrido. Se reportan estos valores para el caso catódico (Tabla 9a) y el anódico (Tabla 9b).

Tabla 12a. Valores de α_c para el proceso catódico.

Cálculo de α_c							
v (mV/s) \ rpm	0	50	100	150	200	250	300
20	0.6125	0.6251	0.6139	0.6483	0.6605	0.6901	0.7024
40	0.6286	0.6266	0.6185	0.6106	0.6245	0.6232	0.6209
50	0.6175	0.6266	0.6225	0.6227	0.6321	0.6383	0.6519
60	0.6243	0.6281	0.6235	0.6086	0.6108	0.6140	0.6127

Tabla 13b. Valores de α_a para el proceso anódico.

Cálculo de α_a							
v (mV/s) \ rpm	0	50	100	150	200	250	300
20	0.2665	0.3468	0.3162	0.3323	0.3727	0.3194	0.4068
40	0.1216	0.2449	0.3221	0.2468	0.2590	0.3067	0.3102
50	0.1458	0.2542	0.2982	0.2959	0.2627	0.2856	0.3076
60	0.1382	0.1883	0.2920	0.2896	0.3040	0.2968	0.2892

El valor del coeficiente de transferencia de carga catódico y anódico varía de 0 a 1 para todas las reacciones redox (Bard & Faulkner, 2001). Por otro lado, se observó que en todos los casos que el valor de α_c fue mayor al de α_a , de esta manera se pudo deducir que el proceso de electrodeposición de cobalto sobre platino fue favorecido por superar el valor estimado para una reacción redox simétrica, en la cuál $\alpha_c \approx 0.5 \approx \alpha_a$ (Bard & Faulkner, 2001).

Capítulo 6. Conclusiones generales

Se observó que el proceso de electrodeposición de cobalto sobre platino policristalino fue afectado por la velocidad de rotación del electrodo de trabajo. Y se verificó que la cantidad de carga empleada en los procesos catódico y anódico se ve influenciada por la velocidad de rotación del electrodo mediante la determinación del área bajo la curva de cada voltamperograma producido, mostrando un aumento de valor de carga conforme incrementaba la velocidad angular.

Llevar a cabo la electrodeposición de cobalto mediante la técnica RDE permitió crear un flujo másico que benefició el transporte de masa y que, por lo tanto, aumentó el grosor del depósito, tomando como base la primera ley de la electrólisis o ley de Faraday. Aunque, la HER se presentó como un obstáculo que afectó enormemente las tendencias observadas a lo largo de la experimentación. Se notó un incremento en el tamaño de las burbujas de hidrógeno al elevar la velocidad de barrido y algunas de ellas llegaron a superponerse en la superficie activa del electrodo en algunas ocasiones.

Además, se determinó que el proceso de reducción fue favorecido sobre el de oxidación al determinar que el valor del coeficiente de transferencia de carga para el proceso catódico era mayor que para el de una reacción redox simétrica.

Para finalizar, es importante recordar que conocer la influencia del perfil de flujo creado por un RDE sobre los mecanismos de transporte de materia permitirá manipular a conveniencia la agitación de un baño electrolítico para promover la formación de recubrimientos metálicos de buena calidad y de manera rápida.

Capítulo 7. Perspectivas

Durante la experimentación es recomendable llevar a cabo una correcta limpieza de todos los electrodos que conforman la celda electroquímica mediante el uso de los reactivos adecuados. Con respecto al electrodo de trabajo, es necesario prestar atención al pulido que se realiza con óxido de aluminio (o alúmina), procurando que se lleve a cabo de la misma manera tanto si ejecuta de manera manual (por parte del investigador o personal) como de manera automatizada (con ayuda de alguna herramienta, equipo y/o instrumento). La aplicación de una correcta técnica de pulido ayudará a generar ensayos reproducibles.

En relación a la composición del electrólito, es favorable el uso de aditivos humectantes para facilitar el desprendimiento de burbujas de hidrógeno que pudieran formarse sobre la superficie electroactiva del electrodo de trabajo. Sin embargo, en ausencia de este agente de adición, es preferible llevar a cabo un control del pH con el fin de que los iones H^+ impidan la formación de sales poco solubles con el metal a depositar, pero sin llegar a tener un exceso de estos mismos iones ya que pueden potenciar su participación como reactivos en la reacción de evolución de hidrógeno.

Capítulo 8. Referencias

- Abyaneh, M. Y. (2018). *Homogeneous and heterogeneous nucleation in electrocrystallization. Journal of The Electrochemical Society*, 165(2), D142–D149.
- Bagotsky, V. S. (2005). *Fundamentals of electrochemistry* (2^a ed.). Wiley-Interscience. DOI:10.1002/047174199X.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Brown, T. L., LeMay, H. E., Jr., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). *Química: La ciencia central*. Pearson Educación.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). *Química*. McGraw-Hill.
- Cruz-Martínez, M. I., Rivera, M., Álvarez-Romero, G. A., Nieto-Velázquez, S., & Mendoza-Huizar, L. H. (2021). Estudio voltamperométrico de la electrodeposición de cobalto sobre un sustrato de oro a partir de un baño a base de bitartratos / Voltammetric study of the electrodeposition of cobalt onto a gold substrate from a bath based on bitartrates. [*Nombre de la revista*], 9, 145–148.
- Fink, C. G., & Lah, K. H. (1930). The deposition of nickel-cobalt alloys. *Transactions of the American Electrochemical Society*, 58, 373–385.
- Gamburg, Y. D., & Zangari, G. (2011). *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5>
- He, X., Wang, X., & Xu, H. (2024). Advancements in cobalt-based catalysts for enhanced CO₂ hydrogenation: Mechanisms, applications, and future directions—A short review. *Catalysts*, 14(9), Article 560.
- Julve, E. (1989). Teoría de la electrodeposición de metales. Parámetros que controlan dicha deposición y control de calidad de los electrodeósitos metálicos obtenidos. *Revista de Química*, 3(2), 201–219.
- Julve, E. (2009). Historia de la galvanotecnia y técnicas afines. *Anales de Química*, 105(3), 227–233.

- Khalafi, L., Nikzad, N., Alhajeri, A., Bacon, B., Alvarado, K., & Rafiee, M. (2023). Electrochemistry under microscope: Observing the diffusion layer and measuring diffusion coefficient. *Journal of Chemical Education*, 100(10), 4056–4061.
- Khan, M. S., Ashiq, M. N., Ehsan, M. F., He, T., & Ijaz, S. (2014). Controlled synthesis of cobalt telluride superstructures for the visible light photocoverion of carbon dioxide into methane. *Applied Catalysis A: General*, 487, 202–209.
- Leclerc, M. C., Bayne, J. M., Lee, G. M., Gorelsky, S. I., Vasiliu, M., Korobkov, I., Harrison, D. J., Dixon, D. A., & Baker, R. T. (2015). Perfluoroalkyl cobalt(III) fluoride and bis(perfluoroalkyl) complexes: Catalytic fluorination and selective difluorocarbene formation. *Journal of the American Chemical Society*, 137(51), 16064–16073.
- Levich, V. G. (1962). *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-Hall.
- Masud, J., Swesi, A. T., Liyanage, W. P. R., & Nath, M. (2016). Cobalt selenide nanostructures: An efficient bifunctional catalyst with high current density at low coverage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(27), 17292–17302.
- McDaniel, T. W., & Victoria, R. H. (1997). *Handbook of magneto-optical data recording: Materials, subsystems, techniques*. Academic Press.
- Mendoza-Huizar, L. H., Rios-Reyes, C. H., Rivera-Hernández, M., & Galán-Vidal, C. A. (2006). A voltammetric study of the underpotential deposition of cobalt onto a glassy carbon electrode. *Advances in Technology of Materials & Materials Processing*, 8(2), 152–156.
- Mendoza-Huizar, L. H., & Rios-Reyes, C. H. (2011). Underpotential deposition of cobalt onto polycrystalline platinum. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(4), 737–745. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1146-1>
- Mendoza-Huizar, L. H., & Rios-Reyes, C. H. (2012). Cobalt electrodeposition on polycrystalline palladium: Influence of temperature on kinetic parameters. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(9), 2899–2906. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1722-7>
- Mendoza-Huizar, L. H., & Rios-Reyes, C. H. (2013). Cobalt electrodeposition onto polycrystalline gold from ammoniacal solutions. *Central European Journal of Chemistry*, 11(8), 1381–1392. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0269-5>

Muñoz-Portero, M. J. (s.f.). *Características y usos de los diagramas de Pourbaix*. Universitat Politècnica de València.

Oak Ridge National Laboratory. (2010). *Primary advantages and disadvantages of electroplating, electroless, vacuum evaporation, sputtering, CVD, thermal spray, weld overlay / laser cladding* (ORNL/TM-2010/319). Oak Ridge National Laboratory.

Ríos-Reyes, C. H., Mendoza-Huizar, L. H., Reyes-Cruz, V. E., & Veloz-Rodríguez, M. A. (2013). Kinetic study about the cobalt electrodeposition on to polycrystalline platinum. *Química Nova*, 36(7), 978–983.

Schlesinger, M., & Paunovic, M. (Eds.). (2010). *Modern electroplating* (5th ed.). Wiley.

Sicius, H. (n.d.). *Handbook of the chemical elements*. Springer.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Química analítica* (9.^a ed.). Cengage Learning.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Análisis instrumental*. Cengage Learning.

Wandelt, K. (Ed.). (2018). *Encyclopedia of interfacial chemistry: Surface science and electrochemistry*. Elsevier.