



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO**

---

---

*INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS  
E INGENIERÍA*

*ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA*

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA  
ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC A PARTIR  
DE SOLUCIONES AMONIACALES.**

**T E S I S  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**MANUEL ALEJANDRO MELGAREJO DURÁN**

**DIRECTOR:**

**Dr. LUIS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR**

**MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO**

**2012**

## DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres, por sus años de esfuerzo, sacrificio y dedicación que han hecho, por creer y confiar siempre en mí, por apoyarme en cada decisión que he tomado en mi vida. Gracias papás, ya que sin ustedes este momento no hubiera sido posible, gracias infinitas a ambos.

A mis queridos hermanos Flor B. Pedro R. y Rubén D. gracias por su apoyo, comprensión y por ser partícipes de este ciclo de mi vida.

A mis mejores amigos y compañeros de vida Miguel A. Gerardo, Memo, Jonás, y Miguel A. con los que he convivido a lo largo de mi vida y que siempre conté con su apoyo incondicional cuando fue requerido.

A mis compañeros y amigos de la carrera con los que conviví y pase gratos momentos.

A todas y cada una de las personas que han estado cerca y que de alguna u otra manera contribuyeron e inspiraron a la terminación de mi carrera y la elaboración de este trabajo, gracias...

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia, la cual me brindo su apoyo y respaldo en todos y cada uno de los momentos de mi vida escolar y personal. Gracias por los consejos y confianza brindada para llegar a la conclusión de mis estudios.

A los compañeros y amigos que fueron parte de este recorrido y los cuales siempre contribuyeron a avanzar en el camino hasta llevarlo a un buen final.

Mención especial a los compañeros de laboratorio que siempre me brindaron su apoyo y aclararon dudas para tener un buen desarrollo de este trabajo.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades y oportunidad que me brindo durante mi paso en esta institución. Así como a todos y cada uno de los doctores que fueron mis maestros durante el desarrollo de la carrera.

Al Centro de Investigaciones Químicas por permitirme realizar mis experimentos en el laboratorio de Electroquímica, pero muy en especial a mi asesor el Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, por la oportunidad de trabajar y por el apoyo brindado para la realización de esta tesis, sin su valiosa ayuda este trabajo no hubiese sido tangible.

# ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Índice General	III
Índice de Tablas	VII
Índice de Figuras	VIII
Índice de Símbolos	XI
Introducción	1
Referencias	3
<b>Capítulo 1</b> Antecedentes	4
1.1 Electrodeposición del zinc	4
1.2 Baños empleados durante la electrodeposición del zinc	5
1.3 Proceso catódico del electrodo de zinc	7
1.4 Nucleación y crecimiento del zinc	9
1.5 Justificación	12
1.6 Objetivos	12
1.6.1 Objetivo General	12
1.6.2 Objetivos Particulares	12
1.7 Referencias	13

<b>Capítulo 2 Electrocrystalización</b>	16
2.2 Aspectos Morfológicos de la Electrocrystalización	20
2.3 Nucleación	22
2.4 Teorías de la Nucleación	23
2.4.1 Teoría Clásica de la Nucleación	25
2.6 Proceso de Nucleación Tridimensional (3D)	29
2.6.1 Centros de crecimiento con Geometría Hemisférica	29
2.7 Centros de crecimiento con Geometría de Conos y Circulares Rectos	30
2.8 Criterio para distinguir entre Nucleación Instantánea o Progresiva	33
2.9 Referencias	35
<b>Capítulo 3 Metodología Experimental</b>	39
3.1 Electrodo y su pretratamiento	39
3.2 Soluciones de trabajo	40
3.3 Estudio Termodinámico de la solución	41
3.4 Estudio Voltamperométrico	41
3.5 Estudio Cronoamperométrico	42

<b>3.6 Referencias</b>	43
<b>Capítulo 4 Electrodeposición de zinc sobre Carbón Vítreo</b>	44
4.1 Metodología	45
4.2 Estudio Termodinámico	46
4.3 Estudio Voltamperométrico	47
4.4 Influencia de la velocidad de barrido	48
4.4.1 Estudio Cronoamperométrico sobre Carbón Vítreo	52
4.5 Conclusiones	59
4.6 Referencias	60
<b>Capítulo 5 Electrodeposición de zinc sobre Oro Policristalino</b>	62
5.1 Metodología	62
5.2 Estudio Voltamperométrico	63
5.3 Estudio Cronoamperométrico para Oro Policristalino	67
5.4 Estudio Cinético de los transitorios en la zona de depósito a subpotencial	69
5.4.1 Estudio Cinético de los transitorios en la zona de depósito a sobrepotencial.	71
5.5 Conclusiones	74
5.6 Referencias	75
<b>Capítulo 6 Conclusiones Generales y Perspectivas</b>	76
<b>Anexo A Voltametría</b>	78
<b>A-1 Voltametría Cíclica</b>	79

<b>A-2</b> Referencias	82
<b>Anexo B</b> Cronoamperometría	84
<b>B-1</b> Referencias	87

# ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 4.1** Velocidades de barrido y potenciales de cristalización y oxidación para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6. Sobre la superficie de carbón vítreo.

**Tabla 4.2** Valores de los mejores parámetros obtenidos y los parámetros cinéticos obtenidos al ajustar los datos experimentales.

**Tabla 5.1** Potenciales upd y reducción del Zn (II).

**Tabla 5.2** Valores de los mejores parámetros cinéticos obtenidos al ajustar los datos experimentales en la zona de upd.

**Tabla 5.3** Valores de los mejores parámetros cinéticos obtenidos al ajustar los datos experimentales en la zona de opd.

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 2.1.** Pasos involucrados en la electrocristalización.

**Figura 2.2.** Representación del proceso de electrodeposición.

**Figura 2.3.** Formas de dislocaciones.

**Figura 2.4.** Crecimiento de un cono circular recto tridimensional sobre la superficie de un substrato.

**Figura 2.5.** Transitorio teórico correspondiente a la nucleación y crecimiento tridimensional.

**Figura 2.6.** Transitorio teórico correspondiente a un proceso de nucleación y crecimiento progresivo tridimensional.

**Figura 3.1.** Imagen de la celda electrolítica que contiene la solución de 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

**Figura 4.1.** Diagrama tipo Pourbaix para el sistema: 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

**Figura 4.2.** Voltamperograma cíclico obtenido a  $60 \text{ mVs}^{-1}$  para el sistema 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

**Figura 4.3.** Serie de voltamperogramas cíclicos obtenidos para el sistema 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

**Figura 4.4.** Ampliación de la zona catódica de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

**Figura 4.5.** Densidad de corriente ( $j_p$ ) vs velocidad de pico ( $v^{1/2}$ ) para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

**Figura 4.6.** Cronoamperograma a un potencial de  $-1160\text{ mV}$  a partir de una solución de  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

**Figura 4.7.** Conjunto de corrientes transitorias experimentales obtenido de la solución acuosa  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 sobre carbón vítreo.

**Figura 4.8.** Curvas experimental y teórica del ajuste hecho para el transitorio obtenido a  $-160\text{ mV}$ .

**Figura 5.1.** Voltamperograma cíclico obtenido a  $30\text{ mVs}^{-1}$  para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

**Figura 5.2.** Serie de voltamperogramas cíclicos obtenidos para el sistema el  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

**Figura 5.3.** Densidad de corriente ( $j_p$ ) vs velocidad de pico ( $v^{1/2}$ ) para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

**Figura 5. 4.** Transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema Au/ $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$ .

**Figura 5.5.** Transitorio experimental obtenido a un potencial de -500 Mv y el teórico generado a partir de la ecuación (5.2).

**Figura 5.6** Ajuste del transitorio experimental al modelo teórico. Cronoamperograma a un potencial de -1160 mV a partir de una solución de 0.01M  $ZnCl_2$  + 1M  $NH_4Cl$  a pH 6.

# ÍNDICE DE SÍMBOLOS

## A

$\theta$  Ángulo de contacto entre la superficie del líquido y la superficie del sólido.

S Área del electrodo de trabajo.

## B

$W_*$  Barrera termodinámica de nucleación.

$\Delta G_{2D}^*$  Barrera de nucleación bidimensional.

## C

$e$  Carga del electrón.

$D$  Coeficiente de difusión.

$\alpha_{PR}$  Coeficiente de transferencia de carga.

$C_0$  Concentración inicial.

M Concentración molar.

$k_B$  Constante de Boltzman.

F Constante de Faraday.

R Constante de gases ideales.

A Constante de nucleación.

H Constante de Planck.

$k$  Constante de velocidad.

$j_{dl}$  Corriente de la doble capa.

$j_{3D}$  Corriente tridimensional.

$j_t$	Corriente total.
<b>D</b>	
$\rho$	Densidad.
$J_{2DP-li}(t)$	Densidad de corriente debida al proceso de nucleación progresiva 2D.
$J_{3DP-li}(t)$	Densidad de corriente debido al proceso de nucleación progresiva 3D.
$j_i$	Densidad de corriente inicial.
$J_{\max}$	Densidad de corriente máxima.
$J_p$	Densidad de corriente máxima.
$\rho$	Densidad del núcleo.
$C_i$	Densidad numérica de átomos adsorbidos.
<b>E</b>	
$Q_D$	Energía de activación para la difusión superficial.
$Q_{ad}$	Energía de adsorción en la superficie.
$E_n$	Energía de formación del conglomerado.
$\Delta G_D$	Energía libre de activación para transferir una unidad estructural de la solución al núcleo.
$\overline{\Delta G}$	Energía libre electroquímica del núcleo.
$\overline{\Delta G}^*$	Energía libre electroquímica del núcleo crítico.
<b>F</b>	
F	Constante de Faraday.
H	Factor de forma.

$\nu$  Factor de frecuencia para el proceso de nucleación.

$\Phi$  Función de trabajo.

$w_{+i}$  Frecuencia de incorporación de átomos.

$V$  Frecuencia de intentos.

$w_{-i}$  Frecuencia de separación de átomos.

### **L**

pH Negativo del logaritmo de la concentración de iones hidronio.

### **M**

$M$  Masa molecular del electrodepósito

### **N**

$n^*$  Núcleo crítico.

$n_c$  Número de átomos o moléculas en un núcleo crítico.

$N_A$  Número de Avogadro.

$z$  Número de electrones transferidos por ión.

$n$  Número de partículas.

$N_0$  Número de sitios activos para la nucleación.

### **O**

opd Proceso de electrodeposición realizado a potenciales más negativos que el potencial de Nernst.

### **P**

$M$  Peso molecular de la especie depositante.

$E$  Potencial.

$E_i$  Potencial inicial.

$E_\lambda$  Potencial de inversión.

## **R**

$r$  Radio esférico del núcleo.

## **S**

$\sigma_{n^*}$  Sección transversal de captura del núcleo crítico.

$a$  Separación entre sitios de adsorción.

$\eta$  Sobrepotencial.

## **T**

$n_0$  Tamaño del núcleo crítico.

$T$  Temperatura.

$\sigma$  Tensión superficial entre el sólido y la solución.

$t$  Tiempo.

$t_{\max}$  Tiempo máximo.

## **U**

upd Proceso de electrodeposición realizado a potenciales más positivos que el potencial de Nernst.

## **V**

$\Delta H$  Variación de Entalpía.

$\Delta S$  Variación de Entropía.

$v^{1/2}$  Velocidad de barrido.

$R$  Velocidad de incidencia de átomos al sustrato.

$A$  Velocidad de nucleación.

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades químicas, físicas, electrónicas y magnéticas que presentan los materiales se encuentran íntimamente relacionadas con el tamaño y la microestructura que estos exhiben [1]. En función de estas propiedades, los materiales pueden aplicarse en diferentes sectores tecnológicos, tal como el almacenamiento de información [2], de energía [3], construcción de dispositivos electrónicos [4], recubrimientos [5], etc. Los cúmulos metálicos de dimensiones nanométricas presentan propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que ofrecen prometedoras aplicaciones científicas y tecnológicas. Actualmente, la fabricación de estas estructuras nanométricas ha llegado a ser un punto importante en el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías. Se han reportado cuatro métodos generales para realizar la síntesis de cúmulos metálicos [6]. Estos son:

- (a) Reducción de sales de metales de transición.
- (b) Métodos de descomposición térmica y fotoquímicos.
- (c) Reducción y desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos.
- (d) Vaporización de metales.

A esta lista recientemente se ha incluido una quinta categoría [6], la síntesis electroquímica.

Esta última técnica ofrece posibilidades únicas para fabricar y estudiar las propiedades de cúmulos de dimensiones nanométricas con ventajas sobre otros métodos como son: su bajo costo y la posibilidad de modificar las variables macroscópicas con relativa facilidad a temperatura ambiente. A pesar de las ventajas que ofrece la electrodeposición para la fabricación de cúmulos de

dimensiones nanométricas, aún son pocos los estudios en donde se han investigado las condiciones óptimas para la síntesis de cúmulos de zinc por medios electroquímicos, modificando únicamente variables macroscópicas.

El interés en el estudio de la electrodeposición de zinc se debe a que los electrodeósitos de este metal pueden emplearse en la fabricación de baterías, de dispositivos optoelectrónicos, celdas solares, sensores y por su capacidad preventiva de la corrosión de acero y materiales ferrosos.

En el presente trabajo se estudia la formación de depósitos metálicos de zinc por medios electroquímicos. El trabajo se ha organizado en 5 capítulos.

En el primer capítulo se aborda la revisión bibliográfica hecha sobre la electrodeposición del zinc, aspectos sobre su morfología y sus principales características.

En el capítulo 2 se abordan las diferentes teorías de nucleación y crecimiento obtenidos aplicables a estudiar la cinética de electrodeposición del zinc.

En el capítulo 3 se describe la metodología experimental y la infraestructura necesaria para llevar a cabo el desarrollo y evaluación de los electrodeósitos obtenidos, sobre sustratos de oro policristalino y carbón vítreo.

El capítulo 4 comprende la exposición y discusión de los resultados obtenidos de la electrodeposición de zinc sobre un electrodo de carbón vítreo.

El capítulo 5 comprende la exposición y discusión de los resultados obtenidos de la electrodeposición de zinc sobre el electrodo de oro policristalino.

### REFERENCIAS

- [1] D.V. Dimitrov, G.C. Hadjipanayis, V.Papaefthymiou, A.Simopoulos, IEEE Trans.Mag.33 (1997) 4363.
- [2] T. Pan, G.W.D.Spratt,L.Tang,D.E.Laughlin,J.Mag.Mag.Mater.155 (1996) 309.
- [3] K. Tamari, M. Ohkoshi, S. Honda, T.Kusuda, J. Jpn.Appl.Mag.9 (1985) 65.
- [4] J. G. Cook, M. P. Van der Meer, D. Hogg, J. Vac. Sci. Technol. A4 (3) (1986) 607.
- [5] J. G. Cook, M. P. Van der Meer, Thin Solid Films 144 (1986) 165.
- [6] G. Schmind (Ed). Clusters and Colloids: From Theory to Applications. Chap. 6, VCH Publishers, New York, (1994).

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 ELECTRODEPOSITACIÓN DEL ZINC

El zinc es uno de los metales más viejos conocidos por la humanidad. Su presencia ha sido detectada desde periodos prehistóricos en Dordoch, Transilvania, así como también en las ruinas de los Cameros (500 B, C.), y en Pompeya (79 A. D.). en Asia, Ghazvini, indicó que los chinos usaban el zinc en la acuñación de monedas y en espejos. A pesar de esto, en épocas antiguas no se conocía en forma aislada, sino en forma de aleación con el cobre y el estaño, que se obtenía tratando simultáneamente con carbón una mezcla de los minerales de estos metales de óxido de zinc o de cobre metálico. A principios de la Edad Media, se explotaba ya en la mina de Moresnet; el mineral que se obtenía se mezclaba con carbón y cobre y conducía a la formación de latón.

Paracelso, en el siglo XVI, dio su nombre al zinc. Durante la Primera Guerra Mundial, la producción electrolítica de zinc fue usada para abastecer la demanda del metal. Los pasos básicos eran disolver el mineral del zinc en ácido sulfúrico seguido por una deposición electrocatalítica de zinc puro [11]. Se le encuentra en forma de calamina (carbonato y silicato). La smithsonita es el carbonato de zinc. La blenda, se presenta también en forma de óxido. Los minerales más abundantes se encuentran en los Estados Unidos de América y Australia.

El zinc ha encontrado un uso bastante amplio en el campo de las cubiertas de sacrificio para sustratos ferrosos. El metal puede ser aplicado por una gran variedad de técnicas incluyendo vaporización, cementación y electrodeposición entre otras. Una cubierta de sacrificio normal de zinc provee una buena protección del acero contra la corrosión, debido a su tendencia de crecimiento en forma de agujas. Esta tendencia ocasiona problemas, particularmente si el espaciamiento metal-metal debería permanecer eléctricamente aislado. Esta tendencia de crecimiento espontáneo de filamentos metálicos ocasiona que estos puedan volverse conductores en el espaciamiento metal-metal y actuar como conductores de cargas residuales, ocasionando un momentáneo o permanente corto eléctrico.

## **1.2 BAÑOS DE ELECTRODEPOSITACIÓN DEL ZINC**

Para la electrodeposición del zinc existen varias composiciones de soluciones disponibles, estos tipos de baños pueden ser clasificados generalmente como baños ácidos o alcalinos [12]. Los baños ácidos están soportados en sulfatos o cloruros, a menudo ambos contienen una proporción de otras sales y coloides necesarios para la producción de electrodepositos uniformes con una estructura de granos finos. Los baños ácidos de galvanizado son caracterizados porque en ellos existe una alta composición de los baños electrolíticos [12, 13].

La deposición electroquímica del zinc en medios ácidos o alcalinos ha sido investigado por numerosos autores: se han usado aproximaciones muy diferentes y de manera general se ha encontrado que la deposición del zinc se considera

poco inhibida, rápida y autocatalítica, con un control debido a la velocidad de transferencia electrónica [14, 15]. Algunos artículos relevantes subrayan el efecto del pH en la cinética debido al papel del  $H^+$  en el caso de las soluciones ácidas.

Por otra parte, el proceso de reducción puede ser interpretado usando dos aproximaciones diferentes:

1) Aproximación macroscópica:

La aproximación está basada en curvas voltamperométricas usando los recursos clásicos como voltamperometría de disco rotatorio. La deposición reductiva está representada por el intercambio de dos electrones, para el caso de soluciones ácidas que contienen sulfato de zinc, algunos autores han modelado la reducción como una transferencia simultánea de dos electrones. De acuerdo a otros estudios, la deposición es debida a la transferencia sucesiva de dos electrones.

2) La “aproximación física” :

En los 70's Wiart y colaboradores sugirieron un esquema de reacción más complejo. Como observó Epelboin en una curva con forma de “S” i-E puede ser obtenida a altas concentraciones de zinc en soluciones neutras o alcalinas. Secundariamente, la reducción del zinc divalente fue mostrado que estaba ligada a la evolución de hidrógeno, especialmente en medio ácido. La

adsorción de hidrógeno en el electrodo se encontró que tiene una acción inhibitoria en la electrocristalización del zinc.

### 1.3 PROCESO CATÓDICO DEL ELECTRODO DE ZINC

En el proceso catódico de la electrodeposición del zinc, son importantes, la evolución de hidrógeno y la reducción. Prácticamente todas las investigaciones electroquímicas relacionadas a la deposición del zinc han sido realizadas en electrolitos alcalinos usando técnicas potencioestáticas y galvanostáticas [20, 21]. En estas investigaciones tres tipos de depósitos de zinc se han observado.

#### 1) Depósito suave compacto

Un electrodo de zinc suave para el depósito inicial es epitaxial, a bajos sobrepotenciales, y consiste en la formación de dos monocapas [22, 23]. En soluciones vigorosamente agitadas esta forma de crecimiento se mantiene durante largos tiempos a bajos sobrepotenciales. En soluciones sin agitar existe un valor óptimo de densidad de corriente ( $210 \text{ A/m}^2$ ) el cual da un espesor máximo de una capa compacta de zinc [24]. Sin embargo, después de un tiempo y dependiendo de las condiciones experimentales este crecimiento para y aparecen protuberancias en el substrato [22]. El mecanismo de la formación de esas protuberancias o pirámides se elevan como resultado de la rotación de una dislocación de tornillo [25]. Los autores explican que este tipo de crecimiento ocasiona que las pirámides se formen en un paso y disminuyen su ancho con el

incremento de altura. Sin embargo, un crecimiento de pirámides disminuye el radio de curvatura, y finalmente este tipo de crecimiento llega a convertirse en un punto para la difusión esférica, iniciando un crecimiento de tipo dendrítico, y posterior a la dendrita continuará el crecimiento. El crecimiento es lineal con el tiempo y ocurre bajo una activación controlada [25].

Aunque esta teoría explica satisfactoriamente el crecimiento de las dendritas, es un fenómeno que no ha sido observado que ocurra en el tipo de crecimiento piramidal.

### 2) Depósito esponjoso

Este depósito está finamente granulado, y es pobremente adherente y consiste de agujas enrolladas helicoidalmente, de 1.0  $\mu\text{m}$  de diámetro [22]. Estos depósitos son formados a bajos sobrepotenciales,  $< 75\text{mV}$  [24]. Aparentemente su formación no es controlada por la transferencia de masa, pero está relacionada al paso de transferencia de carga en la reacción [26].

### 3) Depósitos dendríticos

La transición de la forma dendrítica corresponde a una serie controlada por transferencia de masa y es caracterizada por una densidad de corriente crítica, la cual es dependiente de las condiciones hidrodinámicas [28] y la temperatura [24].

A pesar de la gran cantidad de información experimental reportada en la literatura en relación a los depósitos dendríticos de zinc, el inicio y la propagación de estos depósitos aún no ha sido entendida completamente. Bockris et al. han propuesto que el origen dendrítico se encuentra en los tipos de pirámides formados como resultado de la rotación de las dislocaciones de tornillo [29, 30]. Mansfeld y Gilman también observaron pirámides, pero encontraron que las dendritas se iniciaban frecuentemente en la base de ellas [31]. Powers sugiere que las formas vistas por disolución de una capa anódica de color oscuro facilita la nucleación de dendritas [22]. Epelboin, M. Kasourt y Wiart sugieren una fuerte aceleración de la velocidad de nucleación, causada por la formación autocatalítica de los ad-iones, los cuales juegan un papel importante en la formación de dendritas [32].

#### **1.4 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE ZINC**

La electrodeposición del zinc ha sido extensivamente estudiada desde el punto de vista tecnológico. El complejo comportamiento de este metal como un electro se ha reportado en la literatura; algunas investigaciones se han enfocado en las etapas iniciales de la deposición del zinc y lo reportado indica que la electrocristalización del zinc en medio básico se realiza en las siguientes etapas:

- 1) Adsorción bajo potencial de la formación de una monocapa de zinc seguida por:
- 2) La formación de una capa delgada por nucleación y crecimiento de centros primarios, con un ángulo de contacto bajo a bajos sobrepotenciales (24mV) y el incremento del ángulo de contacto a altos sobrepotenciales.
- 3) La formación de una segunda capa con nucleación y crecimiento tridimensional de centros secundarios. Mientras que a bajos sobrepotenciales se espera que el crecimiento ocurra encima de la primera capa en las uniones donde los centros coalescen. La nucleación y crecimiento de los cristales primarios y secundarios dan lugar a la formación de depósitos compactos, previo a la formación de un depósito esponjoso.

La electrodeposición del zinc ha sido ampliamente estudiada bajo condiciones de operación dependientes de las aplicaciones consideradas o de intenciones específicas. Los baños de sulfatos son muy populares en la industria de la metalurgia del zinc, aun cuando baños alcalinos o de cianuros son utilizados comúnmente por razones industriales. Un medio de sulfato muy a menudo consiste de sulfato de zinc en la presencia de ácido sulfúrico o sulfatos de iones metálicos tales como sodio o aluminio. Sin embargo la gran cantidad de resultados relevantes publicados acerca de la electroquímica de la electrodeposición del zinc en medio de sulfatos no guardan consistencia entre sí. La causa de esta consistencia limitada puede deberse a la variedad y

naturaleza de las técnicas utilizadas. La depositación del zinc, depende básicamente de ciertas condiciones experimentales como son densidad de corriente, potencial de depositación, contenido de Zn y aditivos del baño electrolítico [35]. Un análisis de la electrocristalización del zinc en medio ácido ha sido realizado a bajos sobrepotenciales [36]. Dado lo anterior y a pesar de que se tiene bastante información teórica y experimental de cómo influyen las diferentes variables electroquímicas en la estructura de los electrodepósitos son pocos los análisis que se han hecho a un nivel fundamental tratando de separar los procesos de nucleación y crecimiento en las etapas iniciales para formar depósitos a base de cúmulos manométricos de Zn. Por lo tanto, en el presente proyecto se propone aprovechar las potencialidades de la electrodeposición, para obtener metodologías específicas para la obtención de depósitos de zinc, con propiedades estructurales y electrónicas específicas manipulando únicamente variables macroscópicas. Lo anterior repercutirá en una disminución en el costo para obtener estos depósitos. Los resultados que se obtengan del presente proyecto pueden permitir a su vez determinar las variables electroquímicas que inducen la nucleación y crecimiento del zinc.

## 1.5 JUSTIFICACIÓN

En el presente trabajo se propone la obtención de los depósitos de zinc con diferentes tamaños y propiedades. Los resultados que se deriven del presente proyecto permitirán la obtención de cúmulos nanométricos de Zn a un bajo costo y con potenciales aplicaciones en el almacenamiento de energía, catálisis, recubrimientos, etc.

## 1.6 OBJETIVOS

### 1.6.1 Objetivo General

Realizar un estudio cinético del proceso de depósito de zinc a partir de soluciones amoniacales.

### 1.6.2 Objetivos Particulares

- a) Realizar un estudio termodinámico a través de diagramas de zonas de predominio para determinar las especies predominantes del baño electrolítico con composición 0.01M de  $ZnCl_2$  en  $NH_4Cl$  1M.
- b) Realizar un estudio termodinámico por medio de diagramas de Pourbaix para determinar las ventanas de potencial a utilizar durante la electrodeposición de los depósitos de zinc.
- c) Realizar un estudio electroquímico a partir del baño electrolítico para determinar los valores de los parámetros electroquímicos necesarios para obtener los depósitos de zinc

- d) Determinar los valores de los parámetros físicos, velocidad de nucleación, número de sitios activos de nucleación y coeficiente de difusión, por medio de modelos matemáticos que expliquen el proceso de nucleación y crecimiento los depósitos de zinc.

## 1.7 REFERENCIAS

- [1] J. O'M Bockris; y A. K. N. Readdy, *Electroquímica Moderna*. vol. 2. Ed. Reverté.
- [2] *Instrumental Methods in Electrochemistry* Southampton Electrochemistry Group. Ellis.
- [3] J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*. Wiley and Sons, New York (1993).
- [4] R. B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
- [5] R. H. Thrisk, A. J. Harrison, "*A guide to the study of electrode kinetics*", Ed. Academic Press, London, (1972) Chapter 3.
- [6] L. H. Mendoza-Huizar, Tesis de licenciatura. U de G. Guanajuato, México, 1997.
- [7] Z. Y. Stranski. *Physik. Chem.*, **136** (1958) 259.
- [8] E. B. Conway, M. J. O. Bockrid, *Electrochim. Acta*, **3** (1961) 340.
- [9] J. W. Burton, N. Cabrera, C. F. Frank, *Trans. Roy. Soc.*, **A243** (1951) 299.
- [10] B. E. Budevski, *Progress in Surface and Membrane Science*, **11**(1976) 71.
- [11] J. K. Vetter, "*Electrochemical Kinetics*", Ed. Academic Press, New York.
- [12] D. Barkey, *J. electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2912.

- [13] T. Erdy-Gruz, and M. Z. Volver, *Phys. Chem.*, 165, (1931) 157.
- [14] A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Trans. Faraday. Soc.*, 58, (1962) 2200.
- [15] J. A. Harrison, and S. K. Rangarajan, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, University of Southampton, 12, (1977) 101.
- [16] R. D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.* 11, (1966) 208.
- [17] M. Y. Abyaneh, M. Fleischmann and Labraa in K. G. Weil and R. G. Barradas (EDS), *Proceedings of Electrochemical society Meeting on Electrocrystalization*, The Electrochemical Society, Princeton, N, J. 1981, (1981) 1 - 26.
- [18] M. Volmer, A. Weber. *Z. Physik. Chem.*, **119** (1925) 227.
- [19] M. C. Poud, H. Karge, "*Basic Problems in Thin Film Physic*", Ed. Nierdermayer R., Mayer H., Gottingen, (1966) 19.
- [20] A. Michel, S. Stoyanov, R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 267.
- [21] V. Tsakova, A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 249.
- [22] A. R. Despic, *Comprehesive Treatise of electrochemistry*, Plenum, New York, ed. B. E. Conway, JO' M. Bockris, E. Yeager, & R. E. White, Vol. 7, (1983) 451 - 528.
- [23] M. A. C. Brett & Oliveira Brett A. Ma., *Electrochemistry principles, methods, and applications*, Oxford University Press Inc., New York, (1993) 341.
- [24] F. J. de Zwaan, *Iterim Thesis, Mathematical models for Simultaneous Particle Dissolution and Nucleation during Heat Treatment of Aluminium Alloys*, (2006).

- [25] J. W. P. Schmelzer, Nucleation Theory and Applications, Federal Republic of Germany, ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005).
- [26] N. A. Vante, Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, Vol. 1a, e-libro.net, 1ª edición, Buenos Aires, **114**, (Mayo 2003) 94.
- [27] P. Walton., *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 2182.
- [28] S. Stayanov., *Thin Solid Films*, **3** (1969) 59.
- [29] R. Becker, W. Doring W., *Physik.*, **24** (1935) 719.
- [30] M. Fleischmann, R. H. Thrisk, P. Delahay, C. Tobias, *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, **3** (1963) 1.
- [31] W. K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* 243A, (1951) 299.
- [32] R. Winand, "Electrocrystallization-theory and applications" *Hydrometallurgy*, 29, (1992) 567 - 598.
- [33] R. Winand, "Electrocrystallization of copper" *Trans. Sect. C. Inst. Min. Metall.*, 84,(1975) 67 - 75.
- [34] A. A. Chernov, *Modern Crystallography III-Crystal Growth*, Springer, Berlín, (1984).
- [35] P. Bennema and G. H. Gilmer, in *Cristal Growth: An Introduction*, edited by P. Hartaman, North Holland, Ámsterdam, (1973) 263.
- [36] P. Bennema, in *Handbook in Cristal Growth*, edited by D. T. J. Hurle, North Holland, Ámsterdam, (1993) 477.

# CAPÍTULO 2

## ELECTROCRISTALIZACIÓN

### 2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La electrocristalización es un proceso muy importante de la electroquímica, ya que es la base de otros campos, por ejemplo: la corrosión, pasivación, catálisis, generación y almacenamiento de energía, electrodeósitos, anodizado, desarrollo de materiales electrónicos, etc. [1,2]. Las propiedades de depósitos metálicos, por ejemplo: mecánicas, eléctricas, cristalográficas y morfológicas, están determinadas por el arreglo y tamaño de cristales individuales.

Para explicar las etapas iniciales de la electrocristalización, los estudios potencioestáticos [3] proporcionan información directa de la cinética de nucleación y crecimiento del depósito en dos o tres dimensiones, de la morfología y de la superposición de centros de crecimiento [4,5]. El análisis de los transitorios experimentales se puede llevar a cabo utilizando modelos matemáticos que describen el comportamiento general de estos.

El término “electrocristalización” fue acuñado por Fischer en los años cuarenta para describir un proceso de cristalización de metales en el que la transferencia de masa se acompaña por una transferencia de carga [6]. Este proceso se lleva a cabo al aplicar una carga negativa sobre un electrodo que se encarga de transferir electrones a los iones de la solución que poseen carga positiva, debido a la cual son atraídos a la superficie del electrodo, donde son capaces de volver a su forma metálica. La electrocristalización metálica se realiza mediante la reducción de iones metálicos durante el proceso de electrodeposición metálica; o por la oxidación de un sustrato metálico en un medio iónico, formando una capa anódica [7].

En un estudio de electrocristalización, se considera toda una serie de factores como:

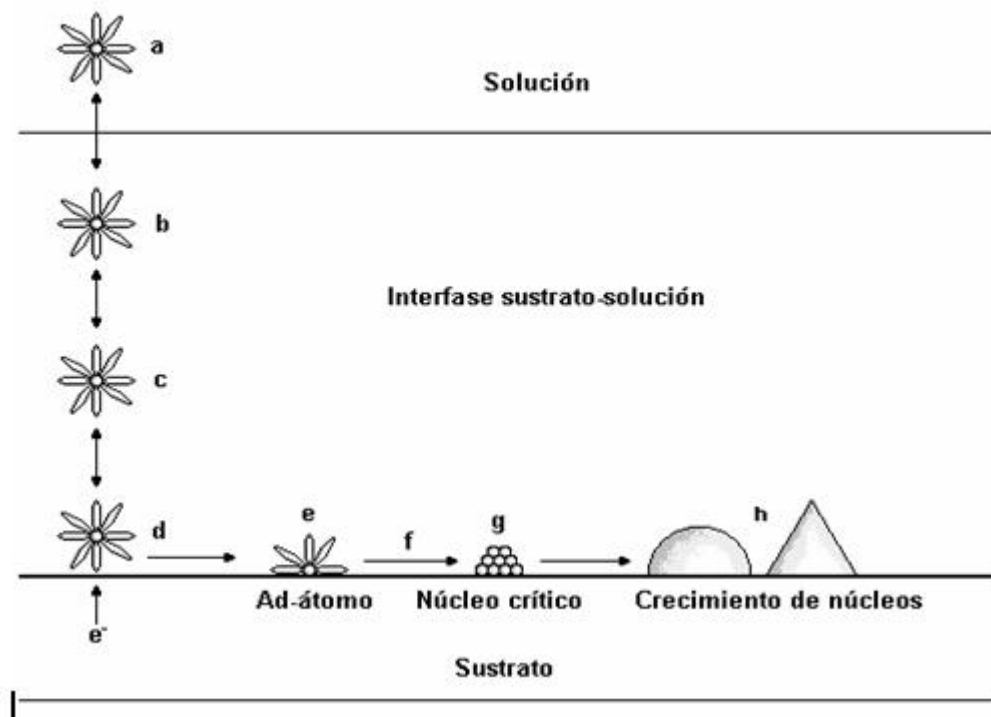
1. La naturaleza y la textura superficial del sustrato utilizado como conductor electrónico, presenta irregularidades en el ordenamiento de sus capas atómicas, llamadas dislocaciones, las cuales tienen influencia en la formación del depósito [8, 9].
2. La semejanza que existe entre la naturaleza de los iones que van a constituir el depósito metálico y los átomos del sustrato.
3. La etapa limitante del proceso total.

4. La geometría de los núcleos formados.
5. La posibilidad de que el electrodo se ionice u oxide anódicamente, formando una película superficial.
6. El tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase metálica en cada caso [10].

Tomando en cuenta estos factores, se han desarrollado modelos teóricos que pueden establecer la cinética de formación de agregados, de la nueva fase de crecimiento (nucleación) y el tipo de crecimiento (dimensión) producido en el proceso de electrocristalización [11, 12].

Al reducir un catión sobre la superficie del sustrato se forma un ad-átomo que migra a sitios energéticamente más favorables sobre la superficie, otros átomos del electrodeposición agregados junto con el primero, forman los núcleos de la nueva fase. La electrocristalización involucra pasos tan distintos como son: la completa desolvatación, transferencia electrónica del ion, difusión a nivel de superficie del ad – átomo, agrupamiento de los ad – átomos para formar el “núcleo crítico” en una superficie perfectamente pulida o en cualquier sustrato, y la incorporación de ad-átomo a los sitios del enrejado para desarrollar las características cristalográficas y morfológicas del depósito.

En la figura 2.1 se muestran las etapas involucradas en el proceso de electrocristalización, que se describen a continuación.



**Figura 2.1** Pasos involucrados en la electrocristalización [13].

A continuación se describe las etapas involucradas en el proceso de electrocristalización:

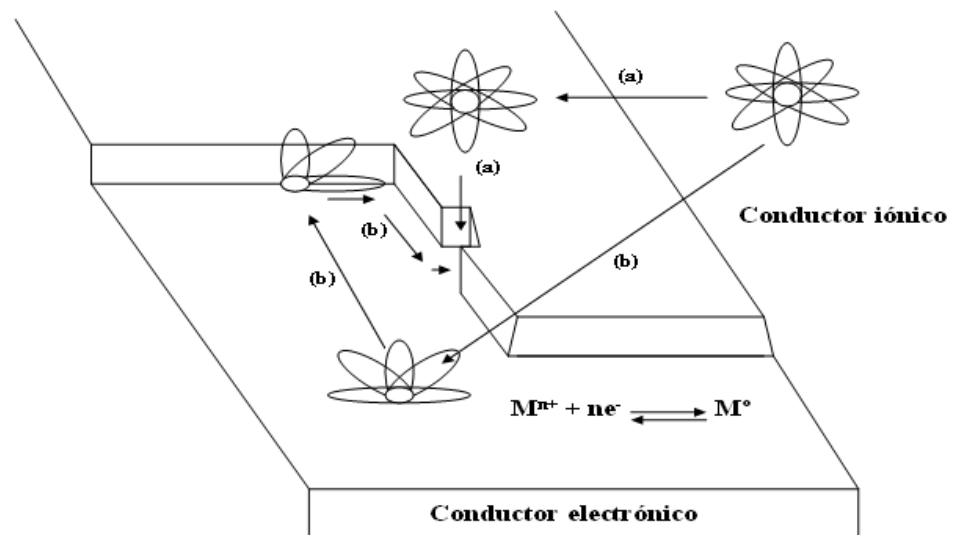
- a) Difusión del ión:** Se refiere al movimiento de los iones en el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo.
- b) Reacción química:** Durante el recorrido del ión en la interfase hacia el electrodo puede ocurrir cualquier reacción química.

- c) **Adsorción o desorción:** La adsorción es un fenómeno en el cual una fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia, esto ocurre mediante la liberación de energía calorífica, mientras que en la desorción, la fase desprende de su superficie una cierta cantidad de materia mediante la recepción de energía en forma de calor.
- d) **Transferencia de electrones:** La fase sólida (electrodo) cede electrones al ión adsorbido.
- e) **Desolvatación parcial y formación de un ad-átomo:** Se pierden algunas moléculas que forman la esfera de coordinación del ión adsorbido, donde este ión adsorbido constituye el ad-átomo.
- f) **Difusión del ad-átomo:** Es el movimiento del ad-átomo sobre la superficie del electrodo.
- g) **Formación de un núcleo crítico:** Es la unión de un átomo reducido a otro átomo reducido, hasta que se estabilizan termodinámicamente.
- h) **Crecimiento de núcleos:** Es el aumento de un aglomerado de átomos, ya sean en dos o tres dimensiones y que da lugar a la formación de una nueva fase.

## 2.2 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN

En una nucleación electroquímica, la reacción de transferencia de carga puede no producir un átomo neutro, es decir, forma especies que tienen

carga residual o parcial debido a que retienen parte de su esfera de solvatación. Conway y Bockris [8, 14] intentaron calcular los cambios de energía involucrados en la formación de ad-iones, concluyeron que las reacciones de transferencia de carga son más favorecidas en planos de superficie que en espirales. Además de que el crecimiento en capas o espirales podría involucrar una difusión superficial de los ad-iones (Figura 2.2).



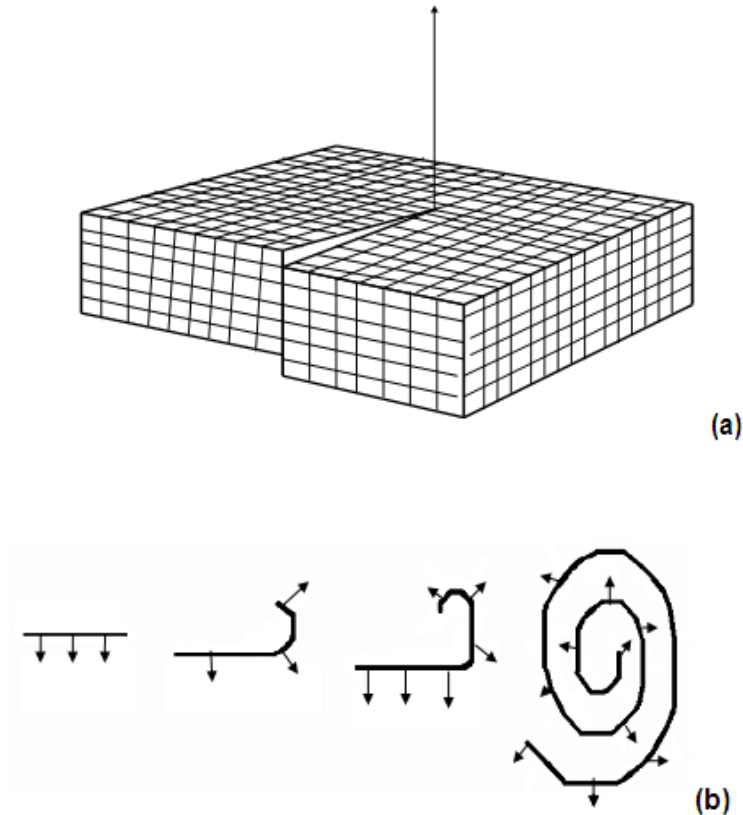
**Figura 2.2.** Representación del proceso de electrodeposición [11]

En la figura anterior se muestran los procesos sucesivos en la pérdida de moléculas de coordinación del átomo depositado hasta su incorporación al enrejado cristalino.

- a) Descarga directa del ión en la posición de incorporación a la red.
- b) Descarga seguida de difusión superficial a la posición de incorporación [15].

Por consiguiente, debe considerarse que el átomo a depositar tiene que alcanzar una posición energéticamente más favorable para formar el depósito, por lo que debe desprenderse de las moléculas que le solvatan en pasos sucesivos, partiendo desde una posición inicial,  $m = 1$ , en que este adsorbido hasta alcanzar una posición más estable,  $m = 5$ . El átomo realiza movimientos, dependiendo de la ruta (ver figura 2.2), hasta provocar la pérdida de la esfera de coordinación, en ese momento su carga es prácticamente nula quedando incorporado al sustrato. A nivel atómico, estas irregularidades superficiales no son las únicas que presentan los sustratos que constituyen los electrodos.

Las dislocaciones son elevaciones o depresiones que se transmiten en todo un volumen, provocadas por falla del orden espacial en la colocación atómica de los planos; originan situaciones favorables en la formación de depósitos, ya que estos crecen siguiendo las irregularidades existentes en los planos del sustrato. Tal es el caso de las dislocaciones de tornillo (Figura 2.3a), que se presentan cuando las nuevas capas de átomos crecen siguiendo un escalón en el cual genera un crecimiento desordenado, formando un espiral como lo muestra la Figura 2.3b.



**Figura 2.3.** a) Forma de dislocación de tornillo por el desplazamiento de átomos creadas en el borde en donde la incorporación al enrejado puede ocurrir, b) Crecimiento en forma de tornillo [13 - 17].

Burton, Cabrera y Frank [18] desarrollaron la teoría de crecimiento del cristal para dislocaciones tipo tornillo, siendo la extensión directa del caso electroquímico, ya que estos métodos favorecen que el cristal crezca con dislocaciones [19, 20], pues mantiene condiciones energéticas favorables para nuevos crecimientos o remociones. Budevsky [21] demostró que la naturaleza periódica de crecimiento de los cristales sigue el modelo de Kossel [17]. A una escala mayor se pueden formar ordenamientos no uniformes denominados dendritas [22], las cuales pueden ser de dos tipos: las formadas por una punta firme que crece en un

proceso de difusión esférica apoyada en círculos concéntricos, o bien aquellas en que la punta se ha abierto y crece de forma irregular.

### 2.3 NUCLEACIÓN

Cuando se aplica un potencial a un electrodo, se inicia la formación de una nueva fase, y se observa una elevación en la corriente la que puede ser explicada por el fenómeno de la nucleación y crecimiento del cristal [23]. El análisis del transitorio corriente – tiempo obtenido a potencial constante ha sido la base de investigaciones sobre la cinética de la electrocristalización desde 1955 [23].

La forma de los centros de crecimiento determina la forma de los transitorios obtenidos a partir de un potencial aplicado. Si el crecimiento de los núcleos esta confinado solamente al plano  $x - y$  de la superficie del electrodo, entonces el proceso de nucleación y crecimiento será en dos dimensiones (2D).

Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesferas o conos, el proceso se designa como nucleación y crecimiento en tres dimensiones (3D).

El tratamiento de la velocidad que determina la nucleación en dos o tres dimensiones fue propuesta por Erdy – Gruz y Volmer [25]. Si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento; el proceso de nucleación se llama instantáneo; y si estos son formados como una función del tiempo, la nucleación se denomina progresiva [26].

## 2.4 TEORÍAS DE LA NUCLEACIÓN

Para explicar el fenómeno de nucleación hay dos modelos teóricos: la teoría clásica [27-28] y la teoría atomística [29 - 30], las cuales se basan, para una nucleación heterogénea, en el concepto de supersaturación y el trabajo necesario para la formación de núcleos estables. En 1878 Gibbs [31] introdujo las primeras aplicaciones cuantitativas de la teoría de crecimiento del cristal análogamente con la electrodeposición a partir de la fase vapor; así como, el concepto *forma de equilibrio para cristales*, que es la minimización de la energía libre total de superficie para un volumen dado.

La formación del núcleo se visualiza como una celda en la que los iones son transferidos de un plano del electrodo hacia el núcleo del electrodo a un sobrepotencial ( $\eta$ ). La aplicación de la teoría clásica de la nucleación al proceso de electrocristalización predice que el número de átomos en un núcleo crítico es solamente uno o dos [11, 32, 33]; mientras que en el modelo atomístico de la nucleación el núcleo crítico está definido como el conglomerado cuya probabilidad de crecer es menor o igual a un medio y que al incorporar un átomo, adquiere una probabilidad de crecer mayor que un medio [34 - 35].

### 2.4.1 TEORÍA CLÁSICA DE LA NUCLEACIÓN

El proceso de electrodeposición es muy similar a la formación de un precipitado en solución homogénea, la diferencia radica en que la formación del precipitado se

ve afectada por el grado de sobresaturación y la electrodeposición depende del sobrepotencial [36].

Normalmente la nucleación sigue una ley de primer orden:

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad (2.1)$$

Donde  $N_0$  es el número de sitios activos para la nucleación, y  $A$  es la constante de nucleación. Hay dos limitaciones para la ecuación (2.1):

1. **Nucleación instantánea:**  $N = N_0$ ,  $At \gg 1$ , lo cual es probable aplicando sobrepotenciales altos.
2. **Nucleación progresiva:**  $N = A N_0 t$ ,  $At \ll 1$ .

En la fase en crecimiento los núcleos pueden crecer paralelos y/o perpendiculares a la superficie. Si la probabilidad de crecimiento es igual en las tres dimensiones, se forman semiesferas con área superficial de  $2\pi r^2$ , donde  $r$  es el radio de la esfera.

Para un proceso controlado cinéticamente la corriente está dada por:

$$j_i = nFk(2\pi r^2) \quad (2.2)$$

Si se introduce la dependencia del radio “ $r$ ” sobre el tiempo “ $t$ ”, la ecuación queda como:

$$j_i = \frac{2\pi nFM^2k^2}{\rho^2}t^2 \quad (2.3)$$

Donde  $M$  es la masa molecular del electrodepósito,  $\rho$  es su densidad,  $F$  la constante de Faraday,  $n$  el número de partículas y  $k$  es una constante de proporcionalidad.

En el caso de una nucleación instantánea la ecuación 2.3 se transforma en:

$$j = \frac{2\pi nFM^2k^3N_0}{\rho^2}t^2 \quad (2.4)$$

Mientras que para una nucleación Progresiva

$$j = \frac{2\pi nFM^2k^3AN_0}{\rho^3}t^3 \quad (2.5)$$

Si el proceso es controlado por difusión, para valores de  $t$  pequeños; entonces se tiene la siguiente ecuación de nucleación instantánea:

$$j = \frac{2\pi nF(2Dc_{\infty})^{3/2} M^{1/2} N_0}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (2.6)$$

Para una nucleación progresiva tiene lugar:

$$j = \frac{4\pi nF(Dc_{\infty})^{3/2} M^{1/2} AN_0}{3\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (2.7)$$

La nucleación también puede ser diferenciada en función del aspecto estructural de los núcleos, como:

- **Nucleación Homogénea:** La formación de núcleos ocurre con igual probabilidad en todas las zonas de la superficie, es decir ocurre en el seno de la fase.
  
- **Nucleación Heterogénea:** El nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos se desarrolla con más frecuencia en unos sitios de la fase que en otros (ocurre en la interfaz).

En el proceso de electrodeposición se espera que el potencial aplicado al electrodo afecte el porcentaje de deposición y la forma estructural del depósito,

por lo que a valores de sobrepotencial bajos habrá más tiempo para el depósito, lo que da lugar a la formación de estructuras cristalinas perfectas.

También la forma del electrodo afecta el transporte de masa y la facilidad de los cationes a ser depositados. Generalmente es mejor aplicar el potencial adecuado para la formación de depósitos, porque aunque una estructura cristalina es deseable, no conviene el empleo de sobrepotenciales pequeños por el bajo porcentaje de electrodeposición obtenido [37].

## **2.6 PROCESO DE NUCLEACIÓN TRIDIMENSIONAL (3D)**

### **2.6.1 Centros de crecimiento con geometría hemisférica**

Generalmente se acepta [14] que al principio los núcleos crecen independientemente y el crecimiento es controlado por difusión hemisférica (a tiempos cortos); después de algún tiempo los campos de difusión interactúan alrededor de cada núcleo (se traslapan) hasta que eventualmente el crecimiento del depósito es controlado por difusión lineal sobre toda la superficie del electrodo (a tiempos largos) [14].

La variación del radio en función del tiempo, en el caso de una nucleación hemisférica tridimensional, es igual al de la cilíndrica. Integrando esta relación con respecto al tiempo de la aplicación del pulso de potencial, es posible determinar la variación del radio del núcleo con el tiempo, cuando el núcleo es hemisférico.

De la misma manera es posible determinar la corriente para la nucleación instantánea sin permitir el traslape:

$$j(t) = 2\pi z F k^3 N_0 \left( \frac{M}{\rho} \right)^2 t^2 \quad (2.8)$$

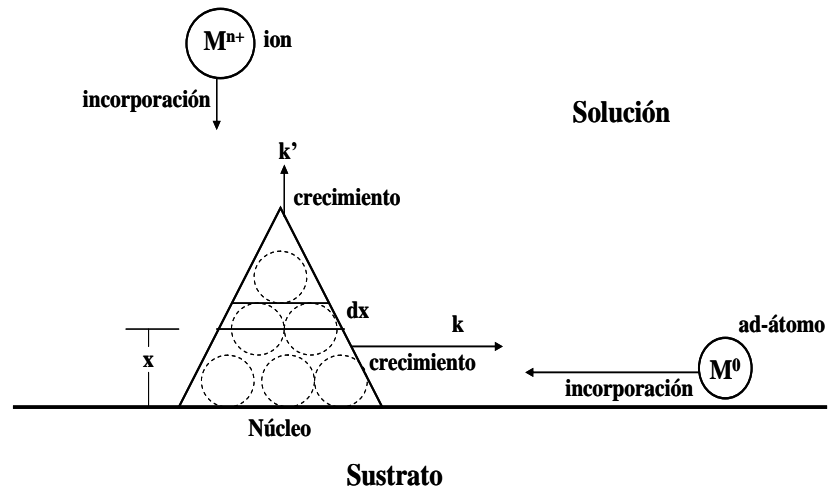
Y para una nucleación progresiva:

$$j(t) = \frac{2}{3} \pi z F k^3 A N_0 \left( \frac{M}{\rho} \right)^2 t \quad (2.9)$$

## 2.7 CENTROS DE CRECIMIENTO CON GEOMETRÍA DE CONOS Y CIRCULARES RECTOS.

El efecto del traslape en el transitorio para el crecimiento tridimensional considerando conos circulares rectos, fue estimado por Armstrong, Fleischmann y Thirsk [38, 39]. Considerando el centro de crecimiento con geometría de cono circular recto, en el cual el crecimiento paralelo a la superficie ocurre con la

constante de velocidad  $k$  y el crecimiento perpendicular a la superficie ocurre con la constante de velocidad  $k'$  de la figura 2.4.



**Figura 2.4** Crecimiento de un cono circular recto tridimensional sobre la superficie de un sustrato.

Por lo tanto, la densidad de corriente total debida a un proceso de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de núcleos, limitado por la incorporación de átomos en forma de conos circulares rectos esta dado por:

$$j_{3Di-li}(t) = zFk' \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\pi M^2 N_0 k^2 (t)^2}{\rho^2} \right) \right] \quad (2.10)$$

La forma general del transitorio potencioestático de corriente de la ecuación (2.10) se puede observar en la figura 2.5.

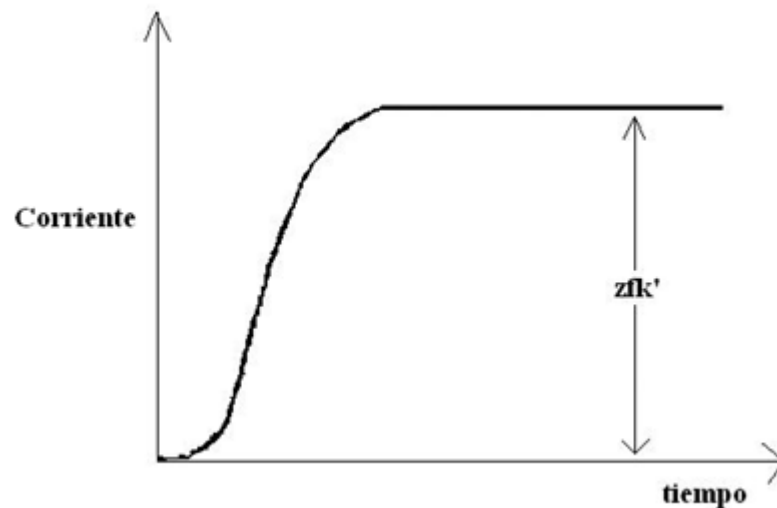


**Figura 2.5** Transitorio potencioestático teórico correspondiente a la nucleación y crecimiento tridimensional instantáneo limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.

Mientras que para una nucleación progresiva la densidad de corriente total de centros de crecimiento tridimensional de conos circulares recto es:

$$j_{3Dp-li}(t) = zFk' \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 AN_0 k^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad (2.11)$$

La forma general de los transitorios predichos por la ecuación (2.11) se representa en la figura 2.6, con los mismos datos que los utilizados en la figura 2.5 y considerando diferentes velocidades de nucleación.



**Figura 2.6** Transitorio potencioestático teórico correspondiente a un proceso de nucleación y crecimiento progresivo tridimensional limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.

## 2.8 CRITERIO PARA DISTINGUIR ENTRE NUCLEACIÓN INSTANTÁNEA O PROGRESIVA

En este caso la única forma de distinguir entre nucleación instantánea y progresiva es considerar tiempos cortos, aún cuando no se ha dado el traslape de los centros de crecimiento ya que para tiempos largos ambos tipos se aproximan de forma asintótica al mismo valor.

Las siguientes ecuaciones describen la nucleación instantánea y progresiva [40].

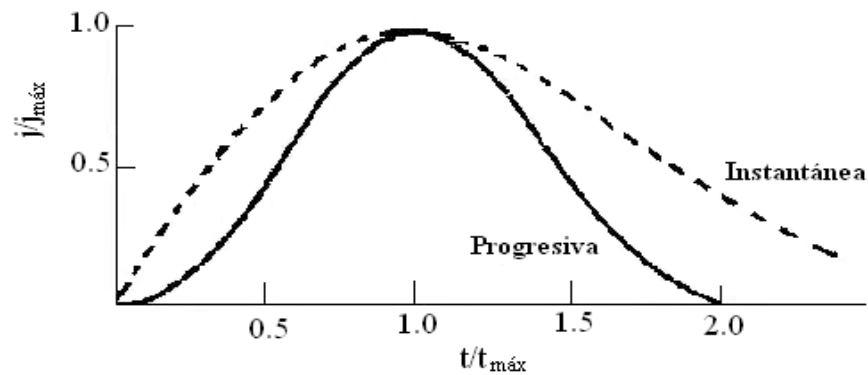
En el caso de nucleación instantánea tenemos:

$$\frac{j}{j_{m\acute{a}x}} = \frac{t}{t_{m\acute{a}x}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{t^2 - t_{m\acute{a}x}^2}{t_{m\acute{a}x}^2} \right) \right] \quad (2.12)$$

Y para una nucleación progresiva se tiene:

$$\frac{j}{j_{m\acute{a}x}} = \left( \frac{t}{t_{m\acute{a}x}} \right)^2 \exp \left[ -\frac{2}{3} \left( \frac{t^3 - t_{m\acute{a}x}^3}{t_{m\acute{a}x}^3} \right) \right] \quad (2.13)$$

El trazado de las ecuaciones (2.12) y (2.13) se puede observar en la figura 2.7; la comparación de los datos experimentales con los trazados de esta figura, es la forma más conveniente para clasificar el mecanismo de nucleación instantánea o progresiva.



**FIGURA 2.7** Curvas teóricas adimensionales respecto a las ecuaciones (2.12) y (2.13) para el crecimiento bidimensional del depósito.

El valor teórico de  $j_{m\acute{a}x}t_{m\acute{a}x}$  es independiente del potencial, pero depende de  $k$ . El valor de  $k$  es 0.6 para la nucleación instantánea y 1.0 para la nucleación progresiva. La constante  $j_{m\acute{a}x}t_{m\acute{a}x}$  con el potencial es una prueba experimental.

## 2.9 REFERENCIAS

- [1] D. D., Mac Donald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Ed. Plenum Press, New York, (1997).
- [2] Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ed. John Wiley and Sons, New York, (1985).

- [3] M. Fleischmann., R. H. Thrisk., P. Delahay., C. Tobias., Advances in Electrochem. And Electrochem. Eng., 3 (1963) 1.
- [4] Y. M. Abyaneh., Thesis Southampton University, (1980).
- [5] Y. M. Abyaneh., M. Fleischmann., J. Electroanal. Chem., 119 (1981) 189.
- [6] H. Fischer, Z. Electrochem. 49, 343, (1943) 376; Z. Electrochem. 55, (1954) 92.
- [7] C. F. Walsh., E. M. Herron., J. Phys. D: Appl. Phys., 24 (1991) 217.
- [8] O. M. J. Bockris., N. A. K. Readdy., "Electroquímica Moderna", Vol. 2, Ed. REVERTÈ, Barcelona,(1980).
- [9] R. Greef., L. Peat., M. Peter., D. Pletcher., J. Robinson., "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ed. Ellis Horwood Chichester, (1985), Chapter 9.
- [10] J. Koryta., J. Dvorak., L. Kavan., "Principles of Electrochemistry", Ed. Wiley and Sons, New York, (1993).
- [11] R. B. Scharifker., J. Mostany., J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 13.
- [12] R. H. Thrisk., A. J. Harrison., "A guide to the study of electrode kinetics", Ed. Academic Press, London, (1972) Chapter 3.
- [13] L. H. Mendoza Huizar., Tesis de licenciatura. U de G. Guanajuato, Mèxico, (1997).
- [14] E. B. Conway., M. J. O' Bockrid., Electrochim. Acta, 3 (1961) 340.
- [15] R. B. Scharifker., Mostany J. Electrocrystalización de metals con actividad electrocatalítica 1 (1996) 92-134 Stanski Z. Y., Physik. Chem., 136 (1958) 259.
- [16] J. K. Vetter., "Electrochemical Kinetics", Ed. Academic Press, New York, (1967) 283.
- [17] W. Kossel., Nachr. Ges. Wiss Gotting, Math. Physik., 135 (1927) K1.

- [18] J. W. Burton., N. Cabrera., C. F. Frank., Trans. Roy. Soc., A243 (1951) 299.
- [19] A. D. Vermilea., J. Chem. Phys., 25 (1956) 1254.
- [20] M. Fleischmann., R. H. Thrisk., Electrochim. Acta, 2 (1960) 22.
- [21] B. E. Budevski., Progress in Surface and Membrane Science, 11(1976) 71.
- [22] D. Barkey., J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2912.
- [23] M. Fleischmann., R. H. Thrisk., Trans. Faraday Soc., 51 (1955) 71.
- [24] G. Zinsmeister., Vacuum., 16 (1966) 529.
- [25] T. Erdy – Gruz., M. Volmer., Physik. Chem., 165 (1931) 258.
- [26] S. Stoyanov., Thin Solid Films, 3(1969) 59.
- [27] M. Volmer., A. Weber., Z. Physik. Chem., 119 (1925) 227.
- [28] M. C. Pound., H. Kargel., “Basic Problems in Thin Film Physic”, Ed. Nierdermayer R., Mayer H., Gottingen, (1996) 19.
- [29] A. Michel., S. Stoyanov., R. Kaishev., Thin Solid Films, 22 (1974) 267.
- [30] V. Tsakova., A. Milchen., J. Electronal. Chem., 235 (1987) 249.
- [31] W. J. Gibbs., Colleted Works Longmans, London, (1928).
- [32] G. M. Gomez., Ph. D. Thesis. Coventry Polytechnic, London, (1988).
- [33] Y. M. Abyaneh., Ph. D. Thesis, Southampton University, (1980).
- [34] A. Michev., S. Stoyanov., R. Kaishev., Thin Solid Films, 22 (1974) 255.
- [35] P. Walton., J. Chem. Phys., 37 (1962) 2182.
- [36] A. R. Despic., Comprehesive Treatise of electrochemistry, Plenum, New York. ed. B. E. Conway, JO’ M. Bockris, E. Yeager, & R. E. 7 (1983) 451-528.
- [37] M. A. C.Brett & Oliveiria A. Ma. Brett., Electrochemistry principles, methods, and applications, Oxford University Press Inc., New York, (1993) 341.

[38] R. D. Armstrong., J. A. Harrison., J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 328.

[39] R. D. Armstrong., M. Fleischann., H. R. Thrisk., J. Electroanal. Chem., 11 (1966) 208.

[40] L. Heerman., A. Tarallo; J. Electroanal. Chem. 470 (1999) 70.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los aspectos experimentales se describen en este capítulo, mismos que incluyen la selección de la celda utilizada, materiales de los electrodos (referencia, auxiliar y de trabajo), composición de la solución, y equipo utilizado. Se describen los detalles técnicos, pero sólo aquéllos de interés en la planificación para realizar los experimentos electroquímicos realizados del presente trabajo.

### 3.1 ELECTRODOS Y SU PRE-TRATAMIENTO

Los depósitos de zinc se obtuvieron sobre sustratos de oro Policristalino (BAS) y carbón vítreo. El electrodo de oro tiene un diámetro de 0.2 mm y un área de 0.031 cm<sup>2</sup>, mientras que el electrodo de carbón vítreo tiene un diámetro de 0.3 mm. y un área de 0.0707 cm<sup>2</sup>. El electrodo de referencia fue de plata/cloruro de plata saturado (Ag/AgCl) y el electrodo auxiliar fue una barra de carbón (grafito).

El electrodo de trabajo fue preparado puliendo su superficie con alúmina de 0.05 µm hasta darle acabado espejo y enseguida fue lavado con agua destilada.

Posteriormente se realizó una limpieza por medio de ultrasonido para eliminar todas las impurezas presentes y obtener mejores resultados.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en dos potenciostatos, BAS100B y Epsilon conectados a una computadora que ejecuta el software BAS 100W para permitir el control de los experimentos y la adquisición de datos, ver Figura 3.1.

Con el fin de verificar el comportamiento del baño y del electrodo en la electrodeposición, la voltametría cíclica se realizó en un rango de potencial de 600 a-1400 mV.



**Figura 3.1** Imagen de la celda electrolítica que contiene la solución de 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

### 3.2 SOLUCIONES DE TRABAJO

Los depósitos de zinc sobre los electrodos de oro y carbón vítreo se realizaron a partir del siguiente sistema:

0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

Todas las soluciones se prepararon a partir de reactivos de grado analítico con agua ultra pura (Millipore-Q system).

### **3.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA SOLUCIÓN**

Antes de obtener los electrodepósitos de zinc sobre los sustratos de oro policristalino y carbón vítreo; se realizó un estudio termodinámico de la solución; lo anterior para conocer las especies químicas que predominan, bajo las condiciones de trabajo. A través de la construcción de diagramas de Pourbaix, es posible obtener información, tal como especies predominantes en un baño electrolítico [1]. Un diagrama de Pourbaix es un gráfico que muestra, no solamente como varía el potencial de un par Redox con el pH, sino también las especies reales que existen a cada pH y los posibles pares redox en los que participan. Las regiones en el diagrama indican las condiciones de pH y potencial, bajo las cuales una especie en particular es estable [2]. La composición química del baño, juega un papel muy importante durante el proceso de electrodepositación, así las especies químicas específicas en la depositación del baño, pueden inducir cambios en la termodinámica y en los parámetros cinéticos durante el proceso de electrodepositación y puede inclusive modificar la estructura electrónica del sustrato [3]

### 3.4 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

La voltimetría es una técnica potenciodinámica, en la cual se varía el potencial de una manera controlada, y se registra el cambio de corriente con respecto al tiempo. Una variante de esta técnica es el barrido de potencial cíclico. Con la intención de definir los rangos de potencial donde se lleva a cabo el electrodepósito de zinc, la voltimetría cíclica se realizó en el intervalo de potencial de 600 a -1400 mV, El comportamiento electroquímico se analizó a diferentes velocidades de barrido 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150 y 200 mV .

El barrido inicio en la zona catódica y termina en la zona anódica. El sistema se desoxigenó burbujeando nitrógeno.

### 3.4 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

La cronoamperometría es una técnica potencioestática, en la cual se aplica un pulso de potencial al sistema y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo (cronoamperograma o transitorio).

Esta técnica es comúnmente utilizada para conocer la naturaleza de los procesos de nucleación, el coeficiente de difusión, la cinética de crecimiento de los depósitos sobre un electrodo de trabajo. La ventaja de este método radica en que es posible controlar la velocidad de nucleación y crecimiento en función del

potencial aplicado y el tiempo [4]. La cronoamperometría se realizó en el rango de potencial 600 a – 1300 mV.

El mecanismo cinético de la deposición del zinc sobre carbón vítreo se estudió en condiciones potencioestáticas para medir la densidad de corriente del transitorio experimental que se obtiene con la técnica de potencial de barrido. La perturbación del potencial del electrodo (primer pulso) siempre empezó en 600 mV. El segundo pulso de potencial sobre el electrodo de carbón vítreo se fijó en los valores de -900, -910, -920, -930, -940, -950, -960, 970, -980, -990, -1000, -1020, -1040, -1060, -1080, -1100, -1150, -1160, -1170, -1180, -1190, -1200, -1210, -1220, -1230, -1240, -1250, -1260, -1270, -1280, -1290 y -1300 mV. Los valores de potencial para el segundo pulso sobre el electrodo de oro fueron: -1000, -1020, -1040, -1060, -1080, -1100, -1150, -1160, -1170, -1180, -1190, -1200, -1210, -1220, -1230, -1240, -1250, -1260, -1270, -1280, -1290, -1300 mV.

### 3.6 REFERENCIAS

- [1] V. S. Pérez., “Química de las disoluciones: Diagramas y cálculos gráficos”, Ed. Alambra S.A., España (1979).
- [2] [http://dec.fg.edu.uy/ecampos/catedra\\_inorganica/generd2/biblio/6pdf](http://dec.fg.edu.uy/ecampos/catedra_inorganica/generd2/biblio/6pdf)
- [3] R. A. Hernández., M. T. Ramirez and I. González., Anal. Chim. Acta., (1993) 278 - 321.
- [4] S. M. Rehbach., J. O. J. H. Wijenberg., E. Bosco., H. J. Sluyters., J Electroanal.Chem.,(1987) 236.

# CAPÍTULO 4

## ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE CARBÓN VÍTREO

### INTRODUCCIÓN

Los electrodepuestos de zinc se utilizan para mejorar la resistencia a la corrosión y se sabe que varios factores tales como la densidad de corriente, la temperatura, el pH, la superficie del sustrato, preparación y composición del baño, influyen en su electrodeposición [1-5]. Se ha reportado que es posible obtener diferentes morfologías y texturas de los electrodepuestos de zinc, mediante la variación de los parámetros electroquímicos mencionados [1-8]. Sin embargo, a pesar de su gran importancia para la industria de los revestimientos, a menudo la nucleación y el crecimiento de zinc no se entienden bien. Aunque, la electrodeposición de zinc es bien reconocida, los parámetros de la cinética relacionados con este no están claros todavía. Algunos informes en la literatura proponen que la electrodeposición de zinc es rápida, y auto catalítica controlada por la transferencia electrónica de carga, [2-8]. Otros reportes sugieren un control por difusión [9-11]. Sólo pocos trabajos reportan los parámetros de nucleación asociado con la electrodeposición de zinc, especialmente sobre sustratos de carbono, [2-14]. Probablemente, la principal ventaja de electrodos de carbono en el uso de los estudios de electrodeposición, es que es un sustrato inerte, y es posible estudiar la nucleación y crecimiento sin la interacción metal-metal. Trejo encontró que la

electrodeposición de zinc sobre electrodos de carbón vítreo cambia de instantánea a progresiva al aumentar la concentración de los iones de zinc en el baño mientras que la velocidad de nucleación es controlada por transferencia de carga [15].

Dado lo anterior en el presente capítulo analizamos la electrodeposición de zinc a partir de baños de cloruro de amonio y haciendo uso de técnicas electroquímicas tales como voltametría cíclica y cronoamperometría, con la intención de obtener los parámetros de nucleación y crecimiento del zinc en medios amoniacaes.

#### **4.1 METODOLOGÍA**

Se realizó un estudio voltamperométrico y cronoamperométrico a partir de una solución de  $ZnCl_2$  0.01M y 1M de  $NH_4Cl$  como electrolito soporte. El pH de la solución se mantuvo en todos los experimentos en un valor de 6.0, el cual es el pH natural de la solución. Todos los experimentos se realizaron en un electrodo de carbón vítreo, con un electrodo Ag/AgCl saturado como referencia y uno de grafito de área superficial mucho mayor que la del electrodo de trabajo. Los experimentos se realizaron en dos potenciostatos-galvanostatos marca EPSILON y BASS100B.

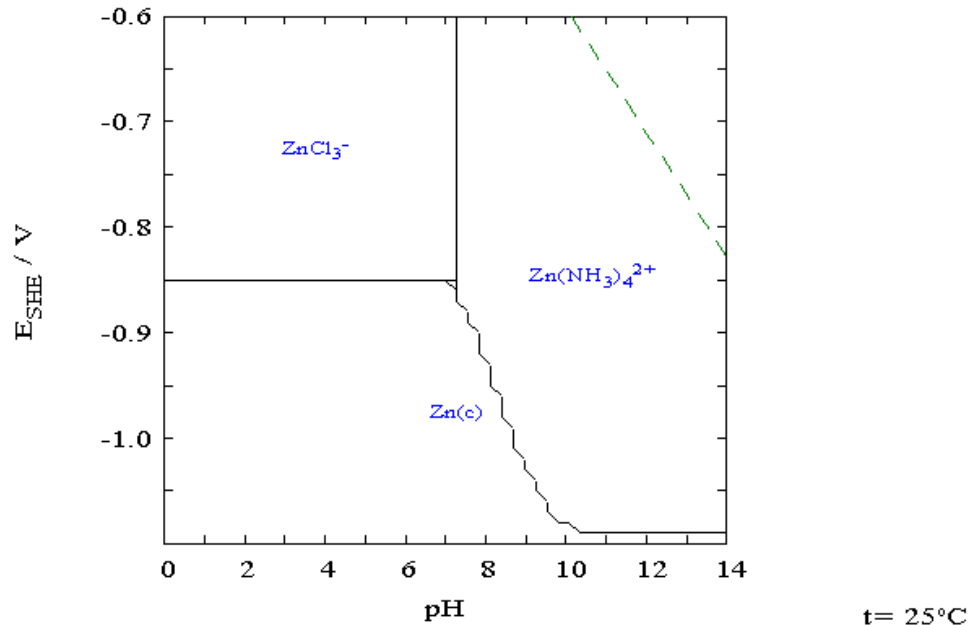
## 4.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO

La composición química del baño electrolítico tiene un papel muy importante en la electrodeposición. Las diferentes especies químicas presentes en el baño pueden producir cambios en la termodinámica y los procesos cinéticos de la electrocristalización. A fin de establecer las especies químicas presentes en el baño y el potencial de equilibrio en nuestras condiciones experimentales, se hizo un estudio termodinámico usando diagramas tipo Pourbaix. Tales diagramas se construyeron utilizando el software HYDRA-MEDUSA [16]. Las constantes de equilibrio de las especies relacionadas al proceso de electrodeposición estudiado se obtuvieron de la literatura, [16].

A partir de la figura 4.1 se puede observar que en las condiciones de trabajo (pH=6.0) la especie que predomina es el clorocomplejo  $ZnCl_3^-$ . Puede notarse también que la siguiente reacción electroquímica:



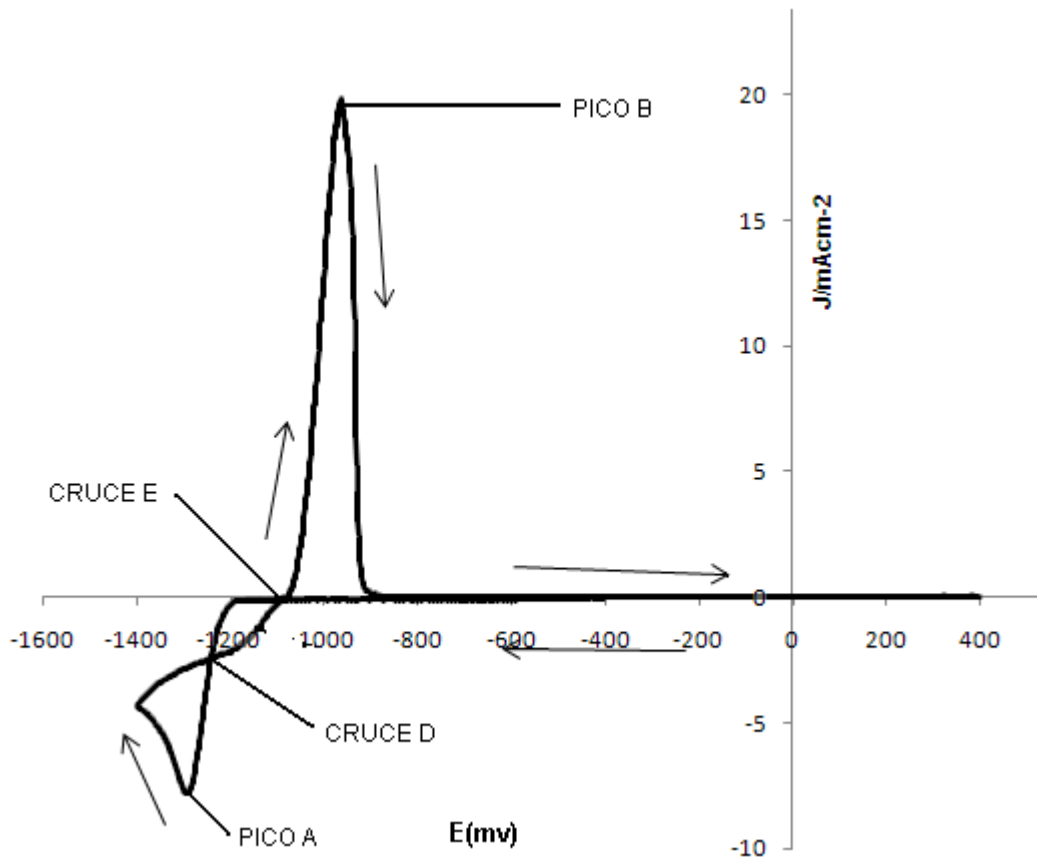
está ocurriendo a un potencial de -1.049 V vs Ag/AgCl (-0.85 vs SHE).



**Figura 4.1** Diagrama tipo Pourbaix para el sistema:  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

### 4.3 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

La figura 4.2 muestra un voltamperograma cíclico para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6, a una velocidad de barrido de  $60\text{ mVs}^{-1}$  en la ventana de potencial de 600 a  $-1400\text{ mV}$ . En el voltamperograma se puede observar la presencia de diferentes señales electroquímicas. En la zona de reducción se puede notar la formación de un pico A en  $-1326\text{ mV}$  el cual se atribuye al depósito de zinc [17]. Al invertir el barrido hacia la zona anódica se pudo observar el pico B a  $-984\text{ mV}$  el que corresponde a la disolución del zinc. También, es posible observar en el voltamperograma que se tienen 2 puntos de cruce D y E en  $-1270$  y  $-1110\text{ mV}$  respectivamente, los cuales son atribuidos a la formación de una fase nueva que involucra el proceso de nucleación [18-19].

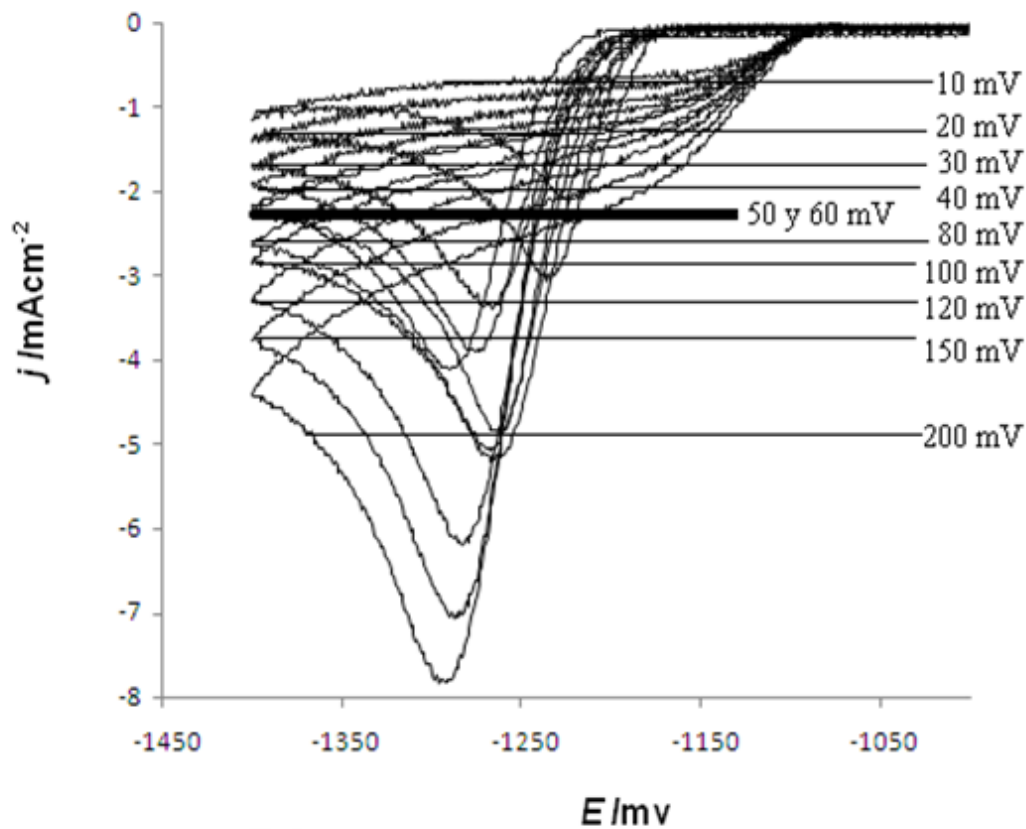


**Figura 4.2** Voltamperograma cíclico obtenido a  $60 \text{ mVs}^{-1}$  para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

#### 4.4 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO

En la sección anterior se describió de manera general un voltamperograma típico obtenido a partir de nuestro sistema. Una vez determinados los potenciales a los que se observan los procesos electroquímicos, se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, para identificar el comportamiento del depósito sobre el electrodo de trabajo. En la figura 4.3 se puede observar que al ir

al aumentar la velocidad de barrido los potenciales de disolución del zinc se desplazan ligeramente a la zona anódica. Este desplazamiento se atribuye al cambio en la velocidad de barrido, ya que es la única variable que se modifica en el sistema de estudio. Este cambio en la velocidad de barrido favorece un aumento en la coalescencia de los átomos de zinc y una disminución en el área.



**Figura 4.3** Ampliación de la zona catódica de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{pH } 6$  vs (Ag/AgCl).

En la tabla 4.1 se reportan los potenciales en los que inicia la electrocristalización del Zn y la oxidación del mismo (pico B) a las diferentes velocidades de barrido

usadas en el sistema de estudio. Observe que el E no cambia en la zona de electrocristalización y prácticamente se mantiene constante. Lo anterior se demuestra con el valor promedio del E, el cual es de -1161 mV con una varianza de 30 mV. De los datos reportados se puede concluir que al aumentar la velocidad de barrido la energía necesaria para disolver el depósito también aumenta.

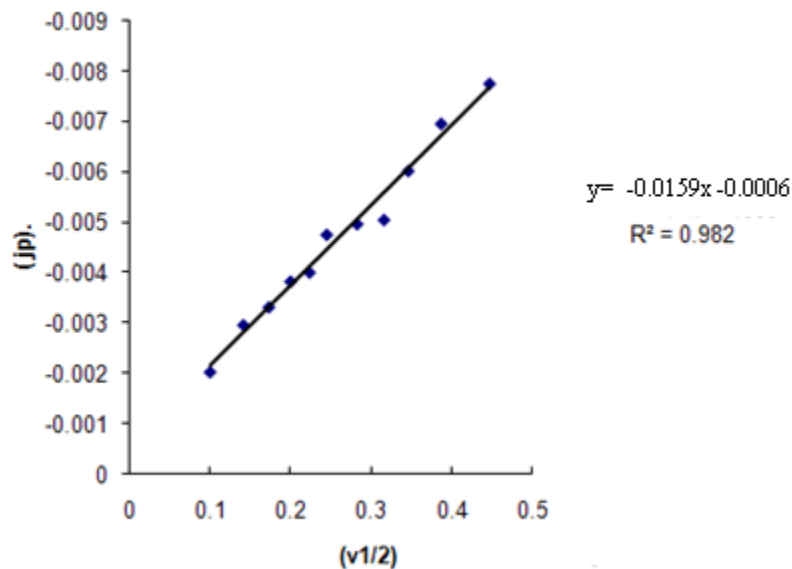
**Tabla 4.1** Velocidades de barrido y potenciales de cristalización y oxidación para el sistema 0.01M ZnCl<sub>2</sub> + 1M NH<sub>4</sub>Cl a pH 6. Sobre la superficie de carbón vítreo.

Velocidad de barrido (-mV s <sup>-1</sup> )	E <sub>Cristalización</sub> (mV)	E <sub>Oxidación</sub> (pico B, mV)
10	-1143	-994
20	-1145	-981
30	-1159	-988
40	-1167	-980
50	-1186	-967
60	-1167	-982
80	-1155	-980
100	-1159	-981
120	-1165	-979
150	-1170	-971
200	-1163	-972

A partir de los voltamperogramas cíclicos de la Figura 4.3, se determinó el tipo de control en el proceso de depósito. Lo anterior se identificó a través del trazado de la densidad de corriente máxima del pico de reducción ( $J_p$ ) en función de la velocidad de barrido ( $V^{1/2}$ ) en donde un comportamiento lineal sugiere un control por difusión de acuerdo con la ecuación de Berzins – Delahay [17].

$$j_p = \frac{i_p}{S} = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad (4.2)$$

Donde  $j_p$  es la densidad de corriente máxima (Amperes),  $n$  es el número de electrones transferidos,  $S$  es el área ( $\text{cm}^2$ ),  $C_0$  es la concentración en la solución,  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) y  $v$  es la velocidad de barrido ( $\text{volts s}^{-1}$ ). La ecuación (4.2) es una derivación de la ecuación de Nerst que corresponde a depósitos de una sustancia insoluble [5, 6]. El comportamiento lineal (ver figura 4.5), sugiere que se tiene un proceso controlado por difusión. A partir del valor de la pendiente (-0.0159) fue posible determinar el valor del coeficiente de difusión del  $\text{Zn}^{2+}$  en la solución mismo que tuvo un valor de  $D= 4.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , este valor es comparable con los reportados en la literatura ( $D= 7.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) [ 11].

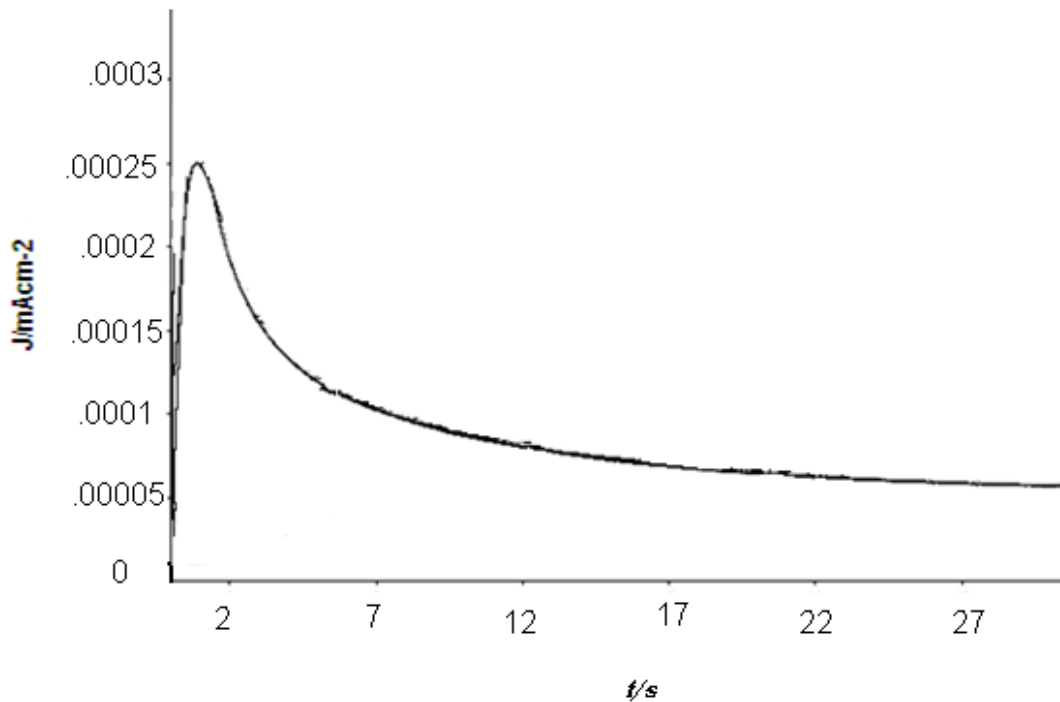


**Figura 4.5** Densidad de corriente ( $j_p$ ) vs velocidad de pico ( $v^{1/2}$ ) para el sistema

0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

#### 4.4.1 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO SOBRE CARBÓN VÍTREO.

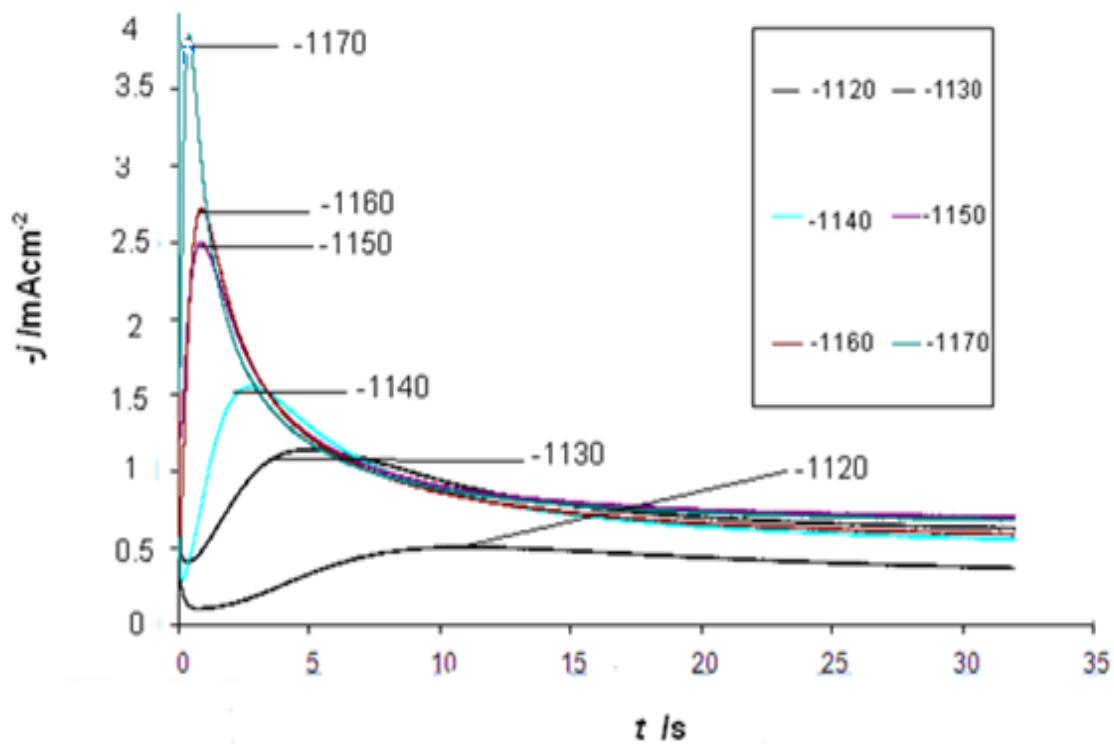
La formación de nuevas fases en general se produce a través de mecanismos de nucleación y crecimiento, y las corrientes transitorias correspondientes pueden proporcionar información valiosa sobre la cinética de electrodeposición. En la figura 4.6 se muestra un transitorio típico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo a partir del sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6. Observe que a tiempos cortos existe una caída de corriente la cual se ha asociado a un proceso de carga de la doble capa. Posteriormente, se observa el incremento de la corriente hasta alcanzar un pico máximo, el cual indica que el traslape es mucho más rápido por lo cual la superficie del electrodo se recubre rápidamente. La caída de corriente después del máximo indica que el proceso está controlado por difusión y se ha llegado a la zona de difusión planar.



**Figura 4.6** Cronoamperograma a un potencial de  $-1160\text{mV}$  a partir de una solución de  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{pH } 6$  vs ( $\text{Ag/AgCl}$ ).

En la figura 4.7 se muestra una familia de transitorios de corriente a diferentes pulsos de potencial, a partir de la solución  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{pH } 6$  sobre un electrodo de carbón vítreo. Todos los transitorios mostrados en la figura exhiben a tiempos cortos una caída de corriente que se encuentra asociada a la carga de la doble capa. Todos los transitorios muestran un máximo de corriente típico ( $j_{\text{max}}$ ) el cual es característico de un proceso de nucleación tridimensional con un control de difusión hemisférica (3D).

La caída de corriente nos indica que el proceso de nucleación del zinc es rápido y después de alcanzar un máximo se vuelve constante debido a que se da el traslape entre núcleos alcanzando la corriente limite en una difusión de tipo planar.



**Figura 4.7** Conjunto de corrientes transitorias experimentales obtenido de la solución acuosa  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 sobre carbono vítreo. En todos los casos el potencial de inicio fue de  $600\text{mV vs (Ag/AgCl)}$ .

Estos transitorios se obtuvieron aplicando un potencial inicial de  $600\text{mV}$  sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo. La descripción teórica de los transitorios mostrados en la figura 4.7 es posible utilizando el modelo de Hermann – Tarallo dado por la siguiente ecuación [20].

$$j_{3D-dc(HT)}(t) = zFDC \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \times \frac{\phi}{\theta} \times \left[ 1 - \exp\left(-\alpha_s N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \theta\right) \right] \quad (4.3)$$

$$\theta = 1 - \frac{(1 - \exp(-At))}{At} \quad (4.4)$$

$$\phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda = \quad (4.5)$$

$$= 1 - \frac{1}{(At)^{1/2}} \left( \frac{0.051314213 + 0.47910725(At)^{1/2}}{1 - 1.2068142(At^{1/2}) + 1.185724(At)} \right) \quad (4.6)$$

Donde  $j_{3D-dc(HT)}(t)$  es la densidad de corriente,  $z$  es el número de electrones

intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $\alpha_s = 2 \left[ 2V_m DC \right]^{1/2}$   $V_m$  es el

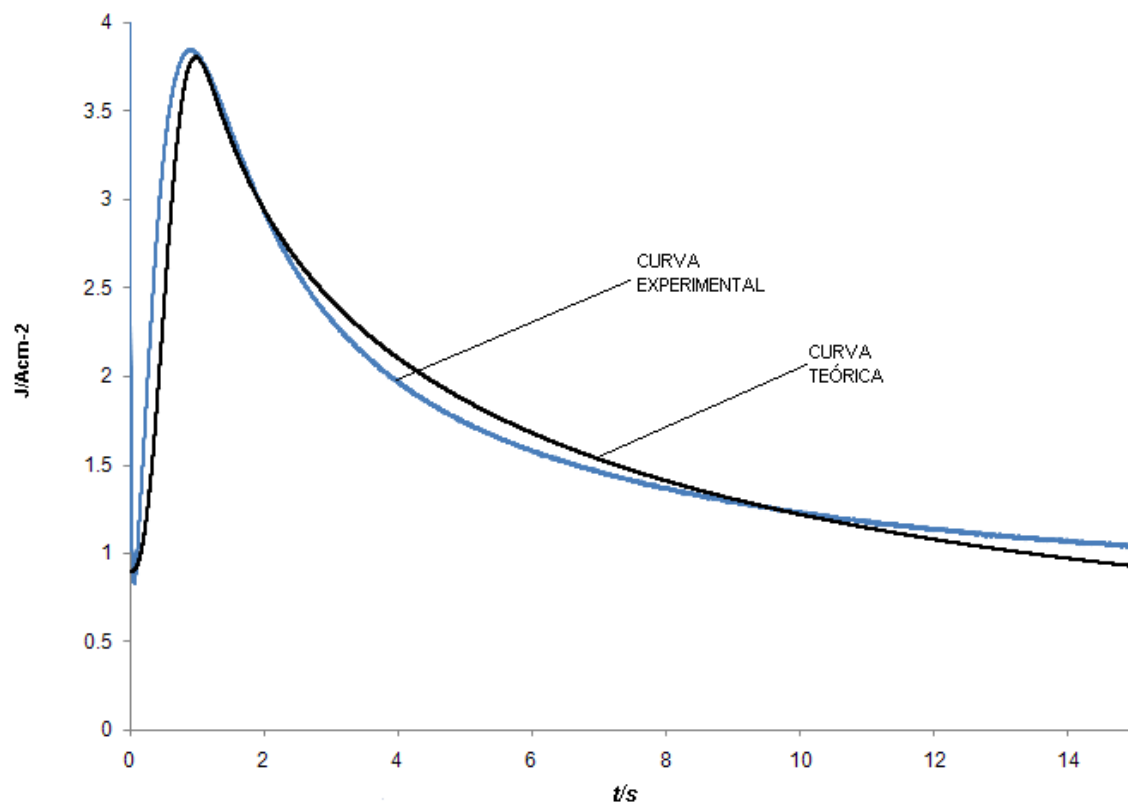
volumen molar del depósito,  $A$  es la velocidad de nucleación,  $N_0$  y es la densidad del número de sitios activos y todos los otros parámetros tienen su significado acostumbrado. Note que a tiempos iniciales existe una caída de corriente la que se debe a la carga de la doble capa y puede ser evaluada mediante la siguiente ecuación:

$$j_{dl} = -k_1 \exp(-k_2 t) \quad (4.7)$$

Dado lo anterior proponemos que la ecuación que describe completamente a los transitorios experimentales de la figura 4.7 está dada por:

$$j_t(t) = j_{dl}(t) + j_{3D-dc(HT)}(t) \quad (4.8)$$

La figura 4.8 muestra el ajuste del transitorio obtenido a -160m V, generado por la ecuación 4.8. Puede observarse que el modelo expresado por esta ecuación se adecua al comportamiento del transitorio experimental. Los parámetros físicos obtenidos para el sistema 0.01M ZnCl<sub>2</sub> + 1M NH<sub>4</sub>Cl a pH 6 sobre carbón vítreo, se muestran en la tabla 4.2. Observe que los valores de  $A$  y  $N_0$  incrementan conforme el potencial se incrementa lo que sugiere que el proceso de electrodeposición se favorece a medida que el sobre potencial aplicado es mayor. Esto significa que la energía libre superficial aumenta y el zinc se reduce rápidamente, haciendo que se forme a mayor velocidad el depósito del metal.



**Figura 4.8** Curvas experimental y teórica del ajuste hecho para el transitorio -160mV.

**Tabla 4.2** Valores de los mejores parámetros obtenidos y los parámetros cinéticos obtenidos al ajustar los datos

experimentales mostrados en la figura 4.7 con la ecuación (4.2).  $k_4 = \frac{2FD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}}, k_5 = \alpha_s N_0 (\pi D)^{1/2}$

<b>-E / mV</b>	<b>K<sub>1</sub></b> mol/cm <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup>	<b>K<sub>2</sub></b> /s <sup>-1</sup>	<b>A</b> s <sup>-1</sup>	<b>K<sub>4</sub></b> mAcm <sup>-2</sup>	<b>K<sub>5</sub></b> (s <sup>-1</sup> ) <sup>0.5</sup>	<b>DX10<sup>-6</sup></b> cm <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup>	<b>NoX10<sup>-6</sup></b> cm <sup>2</sup>
1120	0.227	1.132	0.222	2.694	0.194	4.811	3.554
1130	0.441	0.005	0.321	2.482	0.680	4.082	1.465
1140	0.247	0.950	0.245	3.432	2.733	7.806	3.086
1150	0.437	0.120	0.438	3.358	8.248	7.474	9.716
1160	0.109	0.000	0.854	3.222	8.588	6.880	1.099
1170	1.7x10 <sup>-2</sup>	0.630	1.415	3.562	20.486	8.407	2.145
1180	1.7E-2	0.690	1.485	3.537	16.543	8.293	1.756
1190	1.6E-2	6.8E-1	1.584	3.773	17.646	9.436	1.646
1200	1.5E-2	7.0E-1	2.030	3.534	16.358	8.277	1.740

### 4.5 CONCLUSIONES

Se realizó un estudio electroquímico de la electrodeposición de zinc a partir de la solución acuosa 0.01M  $ZnCl_2$  + 1M  $NH_4Cl$  a pH 6 sobre un electrodo de carbón vítreo. El análisis de los transitorios de densidad de corriente mostró que la electrodeposición de zinc es un proceso controlado por difusión con un mecanismo de nucleación y crecimiento típico 3D progresivo. Debe notarse que los valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ), número de sitios activos ( $N_0$ ) aumentan al incrementar el sobrepotencial aplicado. Lo que sugiere que al suministrar más energía al sistema se favorece la electrodeposición de zinc sobre carbón vítreo.

**4.6 REFERENCIAS**

- [1] G. Barcelo.; M. Sarret; C. Muller; Pregonas, J. *Electrochim. Acta*, 43, (1988) 13-20.
- [2] S. Rajendran.; S. Bharanti; C. Krishna, *Plat. Surf. Finish.*,84, (1997) 53-57.
- [3] A. Y.Hosny.; M. E. El-Rofei; T. A. Ramadan; B. A. El-Gafari, *Met. Finish.*, 93, (1995) 55-59.
- [4] B. Bozzini; Accardi, V. ; Cavalloti, P. L. ; Pavan, F. *Met. Finish.*, 97, (1999) 33-33.
- [5] G. Trejo; R. Ortega-Borges; Y. V. Meãs; Chainet, E.; Nguyen, B.; Ozil, P. J. *Electrochem. Soc.*, 145, (1998) 4090-4097.
- [6] D. D. N. Sing; M. Dey; Singh, V. *Corrosion*, 58, (2002) 971-980.
- [7] M. Sánchez-Cruz; F. Alonso; J. M. Palácios; *J. Appl. Electrochem.*, 23,(1993) 364-370.
- [8] J. Yu; X. Ai., Y. Chen; *Russ. J. Electrochem.*, 38, (2002) 321-325.
- [9] D. S. Baik; D. J. Fray; *J. Appl. Electrochem.*, 31, (2001) 1141-1147.
- [10] K. Raeissi; A. Saatchi; M. A. Golozar; J. A. Szpunar; *J. Appl. Electrochem.*, 34,(2004) 1249.
- [11] L. H. Mendoza-Huizar; C. H. Rios-Reyes; M. G. Gómez-Villegas; *J. Mex. Chem. Soc.*, 53, (2009) 243.
- [12] N. M. Younan; *J. Appl. Electrochem.*, 30, (2000) 55.
- [13] J. P. Millet; M. Gravria; H. Mazille; D. Marchandise; J. M. Cuntz; *Surf. Coat. Technol.*, 123, (2000) 164.

- [14] C. S. Lin; H. B. Lee; S. H. Hsieh; *Metall. Trans. A*, 31A, (2000) 475.
- [15] G. Trejo; R. Ortega; Y. Meas; P. Ozil; E. Chainet; B. Nguyen; *J. Electrochem. Soc.* 4090 (1998) 145.
- [16] I. Puigdomenech; *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software* 2004, KTH Royal Institute of Technology, freely downloadable software at <http://www.kemi.kth.se/medusa>. acceso en Octubre de 2012.
- [17] T. Berzins; P. Delahay; *J. Am. Chem. Soc.* , 75, (1953) 555.
- [18] R. Greef; R. Peat; L. M. Peter; D. Pletcher; Robinson, J.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood: Chichester, (1985), ch. 9.
- [19] P. Delahay; *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience: New York, (1954) 122.
- [20] L. Hermann; A. Tarallo; (1999) *J Electroanal Chem* 470:70.

# **CAPÍTULO 5**

## **ELECTRODEPOSITACION DE ZINC SOBRE ORO**

### **POLICRISTALINO.**

#### **INTRODUCCIÓN**

Debido a su importancia en la industria, el electrodepósito de zinc se ha practicado por mucho tiempo y se ha acumulado una gran cantidad de información empírica sobre dicho proceso. Sin embargo, el proceso de nucleación y crecimiento de este metal no es bien entendido [1]. Se ha reportado que antes de que inicie el crecimiento tridimensional de zinc sobre platino y oro, existe un crecimiento bidimensional, que ocurre en la zona de depósito a subpotencial (upd) [2]. Sin embargo, hasta donde sabemos no se han realizado estudios cinéticos acerca de este proceso. En el presente trabajo realizamos un estudio cinético sobre el proceso de depósito a subpotencial de zinc sobre oro policristalino con la intención de elucidar el proceso cinético involucrado durante dicha transición, de crecimiento 2D a 3D.

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

---

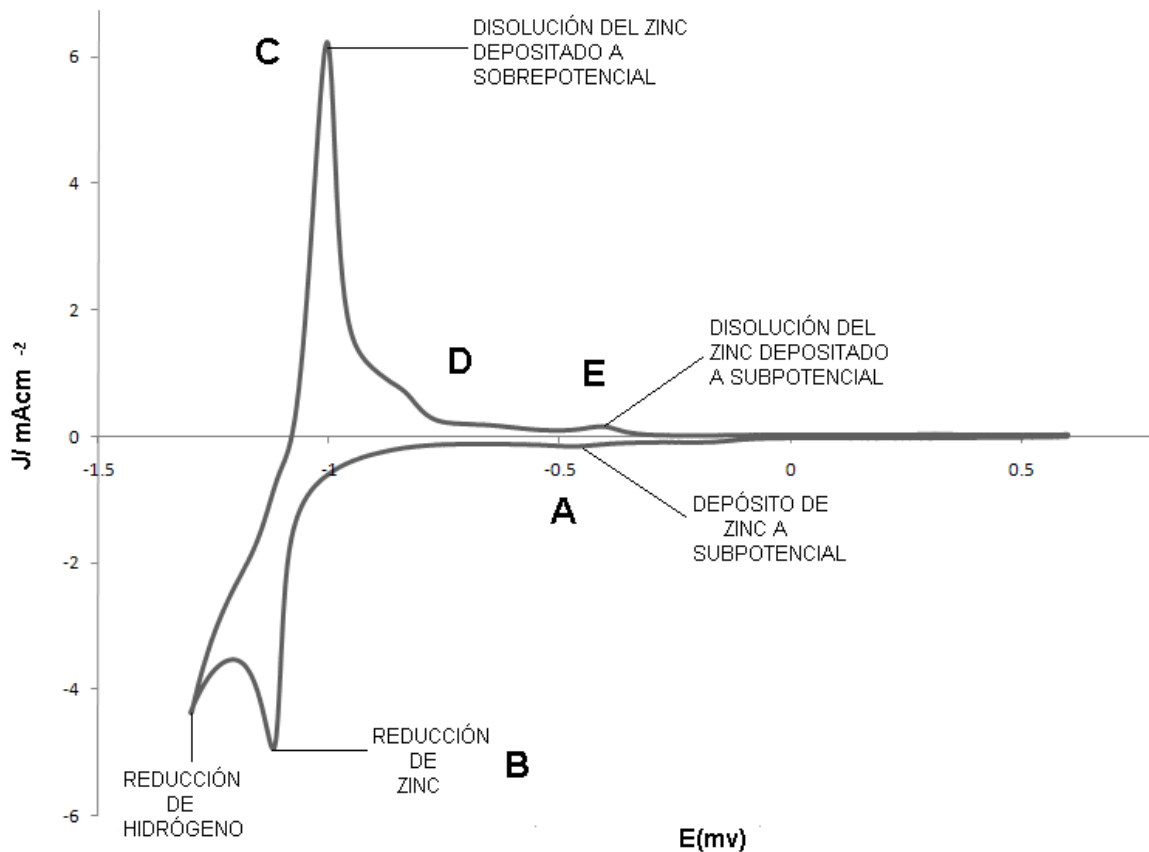
### 5.1 METODOLOGÍA

Se realizó un estudio voltamperométrico y cronoamperométrico a partir de una solución conteniendo  $\text{ZnCl}_2$  0.01M y 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como electrolito soporte. El pH de la solución se mantuvo en todos los experimentos en un valor de 6.0, el cual es el pH natural de la solución. Todos los experimentos se realizaron en un electrodo de oro Policristalino de marca BAS, con un electrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  saturado como referencia y uno de grafito de área superficial mucho mayor que la del electrodo de trabajo. Los experimentos se realizaron en un potenciostato-galvanostato marca BASS100B modelo EPSILON.

### 5.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

En la figura 5.1 se muestra un voltamperograma típico para el sistema 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6, sobre la superficie de oro policristalino. Durante el barrido directo se registraron dos picos: El pico A asociado a un proceso de depósito a subpotencial y localizado en -450mV, el Pico B, en -1100mV el cual nos indica el depósito masivo de zinc. La señal en -1200mV, es la zona en donde inicia la reducción de hidrógeno sobre la superficie de oro policristalino en forma predominante. El zinc depositado a subpotencial involucra dos fases de disolución, lo cual se observa al invertir el potencial hacia la zona anódica. Se tiene la formación del Pico C en -1030mV, un hombro en -800mV, pico (D), el voltamperograma presenta un pico E en la zona anódica, el cual es atribuido a la disolución del zinc depositado previamente en la zona de subpotencial.

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO



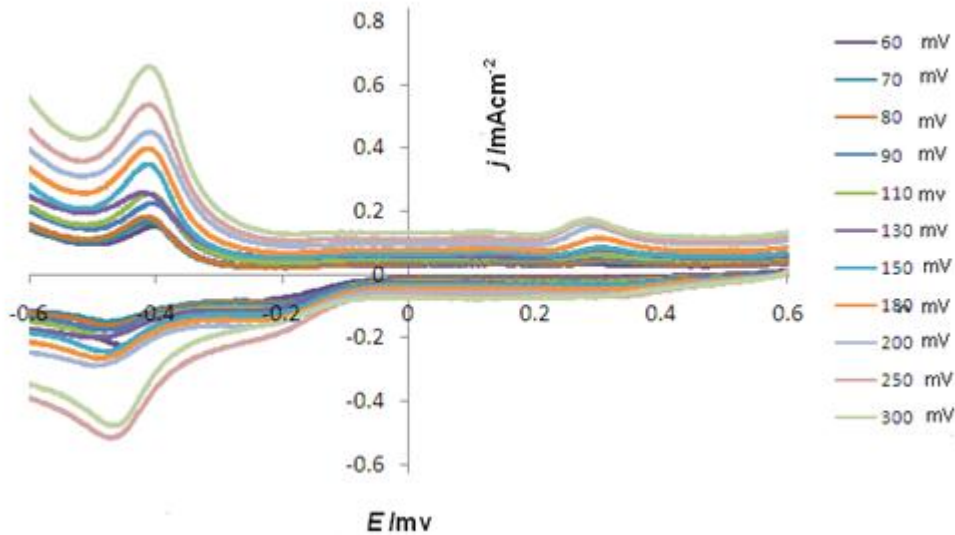
**Figura 5.1** Voltamperograma cíclico obtenido a  $60 \text{ mVs}^{-1}$  para el sistema  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 vs (Ag/AgCl).

Con la intención de analizar el comportamiento electroquímico del electrodo en el sistema se realizó un análisis a diferentes velocidades de barrido, ver Figura 5.2. Al modificar la velocidad de barrido en el sistema se puede observar que los potenciales asociados al pico A prácticamente se mantienen constantes.

El voltamperograma arroja evidencia suficiente para afirmar que se tiene la formación de una monocapa de zinc en la zona de subpotencial.

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

---



**Figura 5.2** Ampliación de la zona upd (pico A) del de sistema el 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

En la tabla 5.1 se reportan los potenciales upd (pico A) y opd (pico C) a las diferentes velocidades de barrido que se analizaron en el sistema.

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

---

**Tabla 5.1** Potenciales upd y Reducción del Zn (II).

Velocidad de Barrido ( $\text{mV s}^{-1}$ )	Pico A subpotencial (upd mV)	Pico C sobrepotencial (opd mV)
60	- 402	-1114
70	- 406	-1115
80	- 406	-1115
90	- 403	-1121
110	- 402	-1119
130	- 409	-1125
150	- 409	-1122
180	- 434	-1126
200	- 402	-1113
250	- 413	-1133
300	- 423	-1113

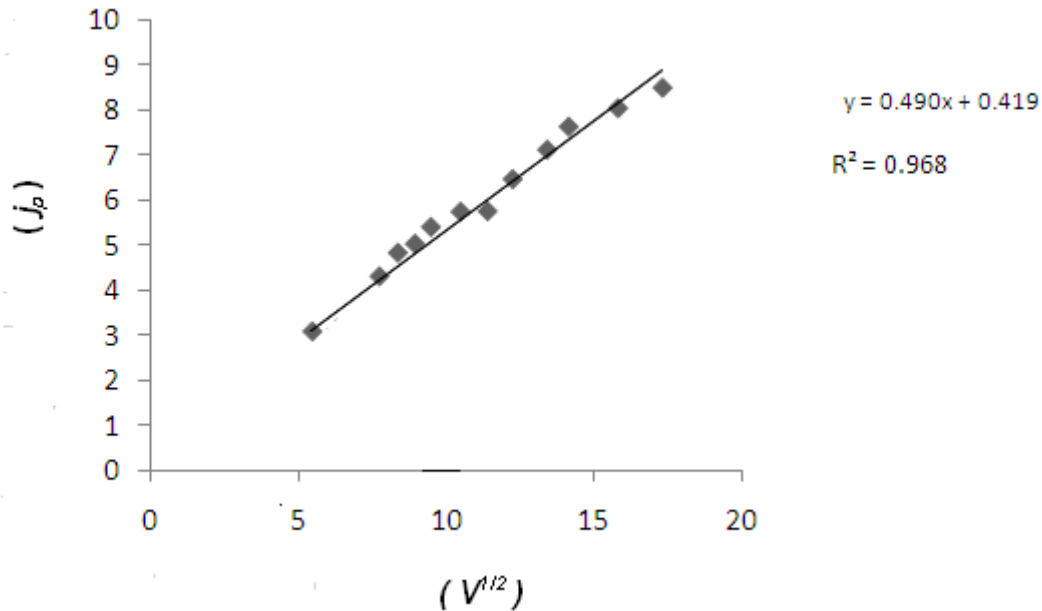
A partir de los voltamperogramas cíclicos de la Figura 5.2, se determinó el tipo de control en el proceso de depósito. Lo anterior se identificó a través del trazado de la densidad de corriente máxima del pico de reducción ( $j_p$ ), en función de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) en donde un comportamiento lineal sugiere un control por difusión de acuerdo con la ecuación de Berzins – Delahay [4].

Para la obtención del coeficiente de difusión se hizo uso de la ecuación 4.1.

El comportamiento lineal (ver figura 5.3), sugiere que se tiene un proceso controlado por difusión. A partir del valor de la pendiente (0.490) fue posible determinar el valor del coeficiente de difusión del  $\text{Zn}^{2+}$  en la solución mismo que

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

tuvo un valor de  $D = 4.09 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ , este valor es comparable con el reportado en la literatura  $D = 7.14 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$  [3].



**Figura 5.3** Densidad de corriente ( $j_p$ ) vs velocidad de pico ( $v^{1/2}$ ) para el sistema 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  + 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 6.

### 5.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO PARA ORO POLICRISTALINO.

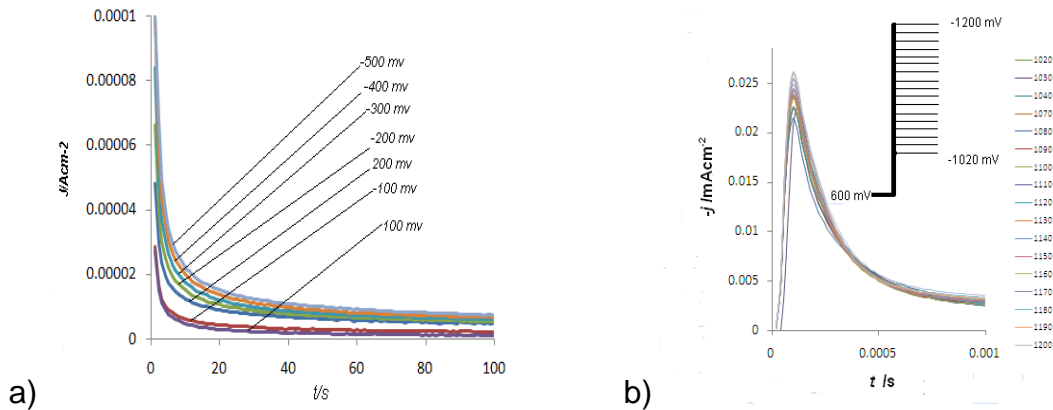
Es bien sabido que los transitorios de corriente pueden proporcionar información valiosa sobre la cinética del proceso de electrodeposición. Así, en este trabajo se realiza un estudio cinético empleando la técnica cronoamperométrica para evaluar los parámetros cinéticos asociados con la nucleación y crecimiento de zinc sobre oro policristalino. La Figura 5.4 muestra un conjunto de transitorios de densidad de corriente registrados a diferentes potenciales utilizando la técnica de pulso de

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

---

potencial. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación de un potencial inicial a -600mV en la superficie del electrodo de oro. En -500mV, la deposición de zinc se da en upd. Después de la aplicación de este potencial inicial, un paso de potencial negativo se aplicó sobre la superficie del electrodo dentro del rango de potencial -100 a 1,020 mV. La figura 5.4a muestra los transitorios obtenidos en la zona de upd, tenga en cuenta que estos transitorios son muy similares a los reportados por Holzle [5]. Durante el upd de cobre en electrodos de Au (111)X45 ([5]). Sin embargo, hasta donde sabemos, la cinética y el mecanismo de nucleación que implican este tipo de transitorios no se ha descrito en el caso de la electrodeposición de zinc sobre oro policristalino. Por otro lado, los transitorios obtenidos en la zona opd se obtuvieron en tiempos relativamente cortos, del orden de milisegundos ver Figura (5.4b) lo que indicó un proceso cinético favorecido en la región de sobrepotencial. Noté que en los transitorios  $j$  vs  $t$  la corriente pasa a través de un máximo y luego se aproxima a la difusión de corriente límite de un electrodo plano. Este comportamiento se ha relacionado con la nucleación múltiple 3D y los procesos de crecimiento controlados por una reacción de transferencia de masa [6].

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO



**Figura 5. 4.** Transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema 0.01M  $ZnCl_2 + 1M NH_4Cl$  a pH 6 para upd (a) y opd (b).

### 5.3.1 ESTUDIO CINÉTICO DE LOS TRANSITORIOS EN LA ZONA DE DEPÓSITO A SUBPOTENCIAL

La descripción teórica de transitorios potencioestáticos mostrados en la figura 5.4a ha sido correctamente descrita por la ecuación 5.1.

$$j_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{2Di-dc}(t) \quad (5.1)$$

Donde

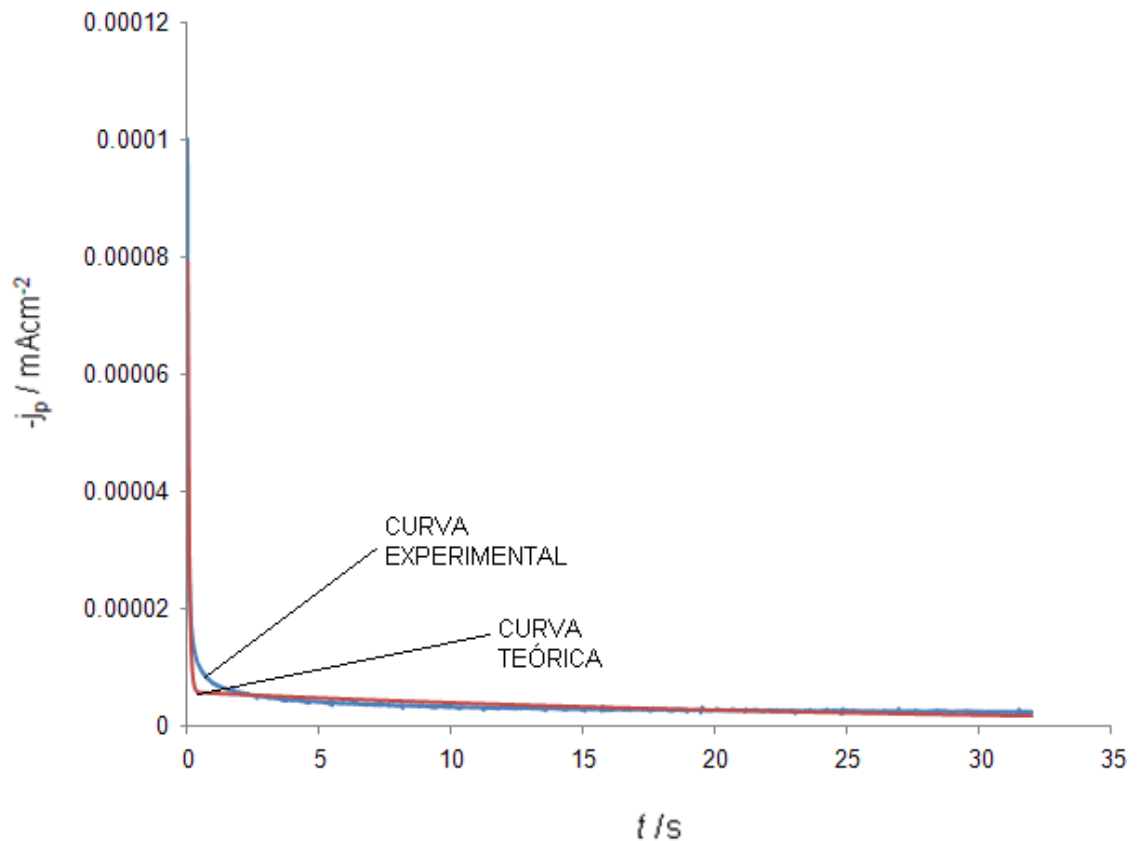
$$j_{ad}(t) = k_3 e^{-k_6 t} \quad \text{y} \quad j_{2Di-dc}(t) = k_7 e^{-k_8 t} \quad (5.2)$$

Donde:

$$k_3 = q_{mon} \pi S^2 D \quad , \quad k_6 = \pi S^2 D N_0 \quad \text{y} \quad k_7 = k_8 Q_{ads}$$

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

$j_{ad}(t)$  es la densidad de corriente tipo Langmuir para un proceso de adsorción-desorción,  $j_{2Di-dc}(t)$  está asociado a un mecanismo de nucleación bidimensional instantáneo,  $q_{mon}$  es la densidad de corriente asociada a la formación de la monocapa,  $Q_{ads}$  es la densidad de carga del proceso de adsorción y  $S$  es la constante controlada por el potencial. En la Figura 5.5 se muestra una comparación de un transitorio experimental con uno teórico generado a partir de la ecuación (5.2). Es claro que el proceso descrito por la ecuación (5.2) describe satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos.



**Figura 5.5.** Transitorio experimental obtenido a un potencial de -500mV y el teórico generado a partir de la ecuación (5.2).

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

---

**Tabla 5.2** Valores de los mejores parámetros cinéticos obtenidos al ajustar los datos experimentales en la zona de upd.

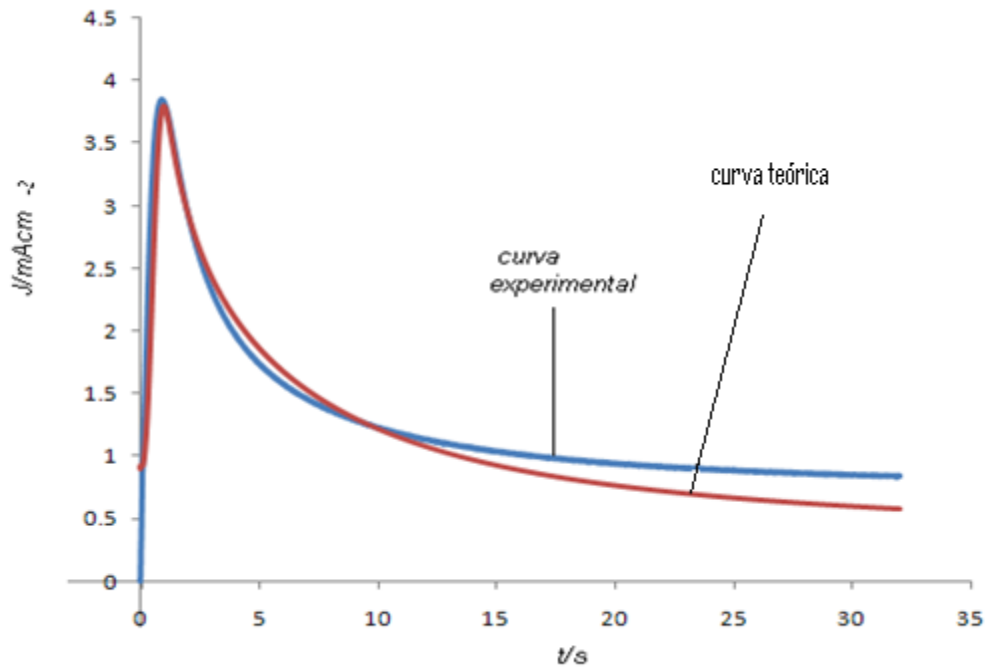
<b>-E/mV</b>	<b><math>K_3 \times 10^{-4}</math> / mA</b>	<b><math>K_6 \times 10^{-2}</math> / s<sup>-1</sup></b>	<b><math>K_7 \times 10^{-2}</math> / mA</b>	<b><math>K_8</math> / s<sup>-1</sup></b>
500	1.9	3.8	3.0	18.12

### 5.3.2 ESTUDIO CINÉTICO DE LOS TRANSITORIOS EN LA ZONA DE DEPÓSITO A SOBREPOTENCIAL

Los transitorios experimentales mostrados en la Figura 5.4b pueden explicarse mediante el modelo de Hermann y Tarallo, ver ecuación (4.2)

En la Figura 5.6 se muestra una comparación de un transitorio experimental con uno teórico generado a partir de la ecuación (Hermann y Tarallo). Es claro que el proceso descrito por la ecuación (4.3) describe satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos.

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO



**Figura 5.6** Ajuste del transitorio experimental al modelo teórico. Cronoamperograma a un potencial de  $-1160mV$  a partir de una solución de  $0.01M ZnCl_2 + 1M NH_4Cl$  a pH 6.

Los parámetros físicos obtenidos para el sistema  $0.01M ZnCl_2 + 1M NH_4Cl$  a pH 6 sobre oro, se muestran en la tabla 5.3. Observe que los valores de  $A$  y  $N_0$  incrementan conforme el potencial se incrementa.

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

**Tabla 5.3** Valores de los mejores parámetros cinéticos obtenidos al ajustar los datos experimentales en la zona de opd.

-E/mV	$K_1 \times 10^{12}$ $\text{molcm}^{-2}/\text{s}^{-2}$	$K_2 \times 10^{12}$ $\text{s}^{-1}$	A $\text{s}^{-1}$	$K_4$ $\text{molcm}^{-2}/\text{s}^1$	$K_5$ $\text{molcm}^{-2}/\text{s}^1$	$D \times 10^{-6}$ $\text{cms}^{-1}$	$N_0 \times 10^8$ $\text{cm}^2$
1020	2.14	4.25	0.693	3.128	255.184	8.3	1.9
1030	2.14	4.25	0.697	3.050	268.319	7.9	2.0
1040	2.14	4.25	0.692	3.067	266.873	7.9	2.0
1070	2.14	4.63	0.680	3.110	281.744	8.2	2.1
1080	2.14	4.63	0.683	3.143	276.907	8.3	2.1
1090	2.14	4.63	0.686	3.089	279.567	8.1	2.1
1100	2.14	4.63	0.680	3.077	281.124	8.0	2.1
1110	2.14	4.63	0.682	3.277	267.707	9.1	2.0
1120	2.14	4.63	0.678	3.280	267.151	9.1	2.0
1130	2.14	4.63	0.693	3.228	269.121	8.8	2.0
1140	2.14	4.63	0.694	3.243	282.422	8.9	2.1
1150	2.14	4.63	0.689	3.198	281.959	8.6	2.1
1160	2.14	4.63	0.687	3.381	276.969	9.6	2.1
1170	2.14	4.63	0.682	3.356	276.865	9.5	2.1
1180	2.14	4.63	0.689	3.430	281.767	9.9	2.1
1190	2.14	4.63	0.684	3.400	282.123	9.7	2.1
1200	2.14	4.63	0.692	3.576	260.376	9.1	2.0

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

---

### 5.5 CONCLUSIONES

Se realizó un estudio electroquímico de la electrodeposición de zinc a partir de la solución acuosa  $0.01\text{M ZnCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$  a pH 6 sobre un electrodo de oro policristalino. El análisis de los transitorios de densidad de corriente mostró que la electrodeposición de zinc es un proceso controlado por difusión con un mecanismo de nucleación 3D para la zona de opd. Se tiene la formación de una monocapa de zinc en la zona de upd. Se observa que los valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ), se mantienen prácticamente constantes y el número de sitios activos ( $N_0$ ) también son constantes. Esto se puede deber a la interacción metal – substrato (M-S), la cual es de tipo metálico, lo que favorece la electrodeposición del zinc.

## CAPÍTULO 5: ELECTRODEPOSITACIÓN DE ZINC SOBRE ORO POLICRISTALINO

---

### 5.6 REFERENCIAS

- [1] L. H. Mendoza-Huizar; C. H. Rios; and M. M. G. Gómez; *J. of Mexican Chemical Society*. Vol. 53, No. 4, (2009) 243.
- [2] M. Nakamura, A. Aramata, A. Yamagishi, M. Taniguchi. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 227, (1998) 446.
- [3] L. H. Mendoza-Huizar; C. H. Rios-Reyes; M. G. Gómez-Villegas; *J. Mex. Chem. Soc.* 5,. (2009) 243.
- [4] Berzins, T.; Delahay, P.; *J. Am. Chem. Soc.* 75,(1953) 555.
- [5] M.H. Holzle, U. Retter, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 371, (1994) 101.
- [6] A. A. Christy; O. M. Kvalheim; R. A. Velapold; *Vib Spectrosc* 9:19. Christy A. A, Kvalheim O. M, Velapold R. A (1995) *Vib Spectrosc* 9:19

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

### 6.1 CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo se sintetizaron electrodepósitos metálicos de zinc. Se analizó el efecto del sustrato en el proceso de electrodeposición.

En el capítulo 4 se analizó el proceso de electrodeposición de Zn sobre carbón vítreo partiendo del baño electrolítico 0.01M  $ZnCl_2$  + 1M  $NH_4Cl$  en solución acuosa a pH 6. Del estudio termodinámico, fue posible determinar que bajo nuestras condiciones de trabajo, la especie química predominante es el complejo  $ZnCl_3^-$  y el potencial de equilibrio fue -0.85V vs SHE. El estudio potencioestático reveló que el proceso de electrodeposición de zinc sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento típico 3D progresivo. El coeficiente de difusión calculado para este sistema fue  $4.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

En el capítulo 5 se estudió el efecto del sustrato durante el proceso de electrodeposición de zinc, partiendo del baño electrolítico 0.01M  $ZnCl_2$  + 1M  $NH_4Cl$  a pH 6 sobre oro policristalino. Mediante voltamperometría encontramos que la electrodeposición de zinc favorece la formación de una monocapa en upd a -0.5 V sobre este sustrato. El análisis de los transitorios de corrientes experimentales permitió determinar que los depósitos de zinc crecen mediante un proceso controlado por difusión con un mecanismo de nucleación 3D para la zona de opd.

En base a todo lo anterior, es posible establecer que el substrato juega un papel importante en la cinética y termodinámica de nucleación. Y dependiendo de los intereses particulares del investigador, pueden aprovecharse los efectos del substrato, ya sea para obtener depósitos metálicos o favorecer la formación de monocapas.

Los parámetros físicos obtenidos para ambos substratos permiten concluir que la velocidad de nucleación ( $A$ ) es mayor para carbón vítreo que para oro policristalino, el número de sitios activos ( $N_0$ ) es mayor para el oro que para el carbón vítreo. Esta situación puede explicarse debido a que la naturaleza del substrato influye en el proceso de electrodeposición, debido a las posibles interacciones Metal-Substrato (M-S).

### 6.2 PERSPECTIVAS

- ❖ Realizar un estudio morfológico para observar los electrodepósitos obtenidos y sus características de tamaño y forma.
  
- ❖ Estudiar e investigar las propiedades de los electrodepósitos obtenidos, para aportar nueva información al campo científico y tecnológico.

## ANEXO A

# VOLTAMETRÍA

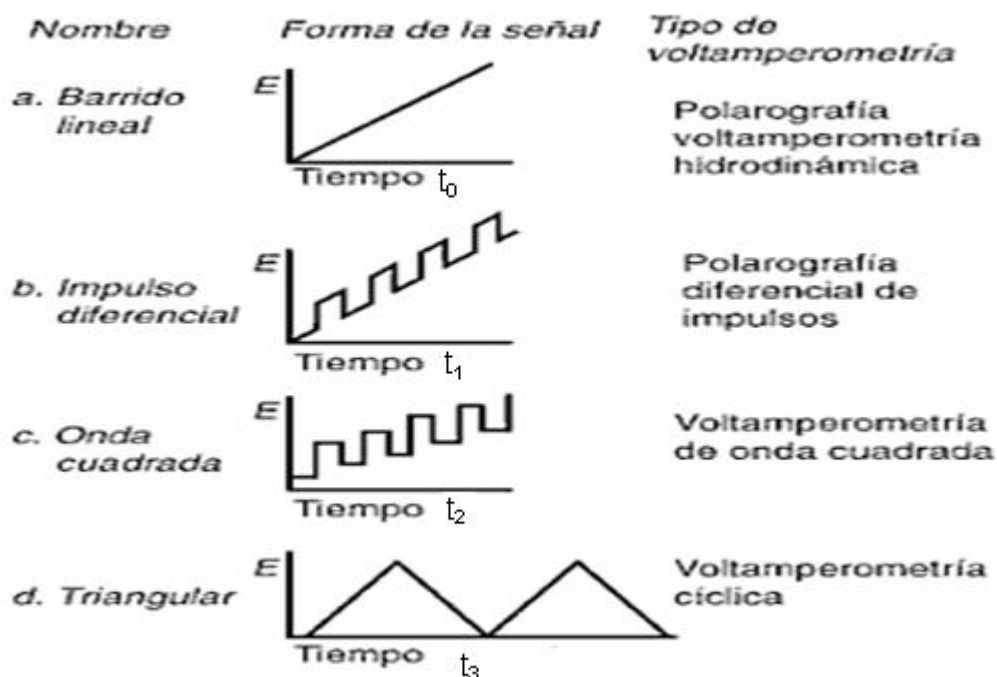
De todos los métodos disponibles, para estudiar los procesos que ocurren en el electrodo, los métodos de barrido de potencial son probablemente los más usados particularmente por los electroquímicos. Estos métodos consisten en la aplicación continua de la variable potencial-tiempo, al electrodo activo; y ocasiona la reducción u oxidación de la especie electroactiva de la solución. La técnica de barrido de potencial es normalmente utilizada para electrodos estacionarios, pero también puede ser usada para electrodos hidrodinámicos. Los principales usos que se le han dado, son los mecanismos de diagnóstico de reacciones electroquímicas, para la identificación de especies presentes en la solución y del análisis semicuantitativo de velocidades de reacción [1-3]. Hasta hace poco tiempo era difícil determinar parámetros cinéticos exactos de estos resultados experimentales, sin embargo, los nuevos métodos para el análisis y la simulación de las curvas voltamperométricas ahora permiten una exactitud mucho mayor en la determinación de las constantes de velocidad.

## A – 1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Históricamente, la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, que es un tipo particular de voltamperometría descubierta por el químico checo Jaroslav Heyroosky a principios de 1922 y por el cual obtuvo el premio nobel de Química en 1959 [4,5].

La voltametría es una técnica potenciodinámica, en la cual se varía el potencial de manera controlada, y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo. Una variante de esta técnica es el barrido de potencial cíclico; la cual es muy útil para estudiar productos de reacción. Al ser un método simple y directo para medir el potencial formal de media reacción cuando ambas formas, oxidación – reducción son estables durante el tiempo requerido es posible obtener el voltamperograma curva corriente – potencial característico del sistema bajo estudio [6,7].

La voltametría se divide en cuatro tipos principales, mismos que se esquematizan en la figura A-1.

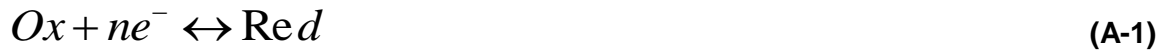


**Figura A-1** Señales de excitación de los métodos voltamperométricos.

Los experimentos presentados en este trabajo se obtuvieron aplicando voltametría cíclica, esquematizada en la figura A-1d [8]. En donde después de aplicar una rampa lineal de voltaje entre los tiempos  $t_0$  y  $t_1$  (típicamente unos pocos segundos), se invierte la rampa para llevar de nuevo el potencial a su valor inicial en el tiempo  $t_2$ .

Los gráficos de la voltametría cíclica constan de una corriente residual [8] seguida de una catódica, y al disminuir el potencial la corriente aumenta. Esta disminución tiene lugar porque desaparece el analito en las proximidades de la superficie del

electrodo y la difusión desde el seno de la solución es demasiado lenta para restituir la concentración cerca del electrodo, donde se lleva a cabo una reacción como la siguiente.



En una reacción reversible los picos de las corrientes catódica y anódica son iguales, por lo que:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{59.16}{n} (mV)(25^{\circ}C) \quad A-2$$

donde  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  son los potenciales a los que se miden los picos de las corrientes anódicas y catódicas y el número de electrones ( $n$ ) de la semirreacción.

El potencial de onda media,  $E_{1/2}$  se encuentra a la mitad de los dos potenciales.

En una reacción irreversible los picos anódicos y catódicos están muy separados; en el límite de la irreversibilidad, cuando la oxidación es muy lenta no se observa pico anódico.

Para el caso de los electrodepósitos obtenidos mediante voltamperometría cíclica la ecuación de Berzins-Delahay [9] describe el comportamiento de la corriente de pico ( $j_p$ ), la cual es directamente proporcional a la concentración del analito y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

$$j_p = \frac{i_p}{S} = 367n^{3/2}cD^{1/2}v_{barrido}^{1/2} \quad (\text{A-3})$$

Donde  $n$  es el número de electrones de la semireacción,  $S$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $c$  es la concentración ( $\text{mol/L}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ( $\text{cm s}^{-1}$ ) y  $v$  es la velocidad de barrido.

Si la especie electroactiva se localiza en la superficie del electrodo, el pico de corriente es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

## A-2 REFERENCIAS

- [1] D. D. Macdonald, Transient techniques in electrochemistry, Plenum, New York, 1977, Charter 6.
- [2] V. D. Parker, Comprehensive chemical kinetics, Elsevier, Amsterdam, Vol. 26, 1996, ed. C. H Banford and R. G Compton, Charter 6.
- [3] P. T. Kissinger, W. R. and Heinemann, J. Chem. Ed. 1983, 60, 702.
- [4] Heyrovsky J., Chem. Listy, 16 (1922) 256.

[5] A. D. Skoog, J. J. Leary; "Análisis Instrumental", 4ª Edición, Ed. Mc Graw-Hill, (1994) 604.

[6] G. M. Oliveira, L. L. Barbosa, R. L. Broggi, I. A. Carlos, J. Electroanal. Chem., 578 (2005) 151.

[7] M. J. O. Bockis, N. A. K. Reddy, "Electroquímica Moderna", Vol. 1, 1ª Edición, Ed. REVERTÉ S. A., (1978) Cap. 13.

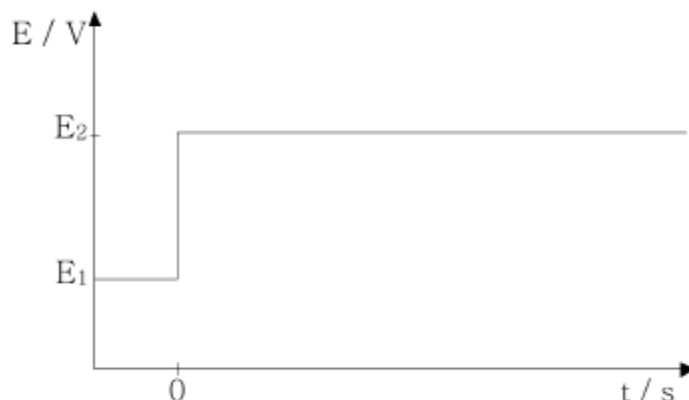
[8] Harris Daniel C., Análisis Químico Cuantitativo, 2ª edición, ED. REVERTÉ S. A. España (2001) 479.

[9] T. Berzins and P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 555.

## ANEXO B

### CRONOAMPEROMETRÍA

La cronoamperometría es una técnica en la cual el potencial del electrodo de trabajo se cambia instantáneamente y se mide la corriente en función del tiempo. En la figura B-1 se muestra esquemáticamente la perturbación de potencial aplicada al electrodo de trabajo en función del tiempo.



**FIGURA B-1** Potencial en función del tiempo para un experimento de cronoamperometría.

Donde  $E_2$  es tal que la reducción de una especie electroattractiva (O) transcurre a una velocidad controlada por difusión, el proceso queda caracterizado por las leyes de Fick. Imponiendo las condiciones de contorno adecuadas [1].

$$\text{A } t = 0, C_0(x,0) = C_0^*$$

$$\text{Para } t > 0, \lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x,t) = C_0^*$$

$$C_0(0,t) = 0$$

Donde  $C_0^*$  es la concentración de  $O$  en el seno de la solución. Inicialmente ( $t = 0$ ) la concentración de  $O$  es uniforme ( $C_0 = C_0^*$ ), luego de aplicada la perturbación, la concentración de  $O$  se agota sobre la superficie del electrodo y en todo momento ( $C_0 = C_0^*$ ) lejos del electrodo (difusión lineal semi infinita). Las ecuaciones pueden ser resueltas aplicando la transformada de Laplace a la expresión correspondiente a la segunda ley de Fick, pudiéndose obtener las expresiones para el perfil de concentración de la especie  $O$  en función del tiempo y de la distancia. La dependencia de la corriente con el tiempo viene dada por:

$$i = nFAD_0 \left[ \frac{\partial C_0}{\partial x} \right]_{x=0} \quad \text{(B-1)}$$

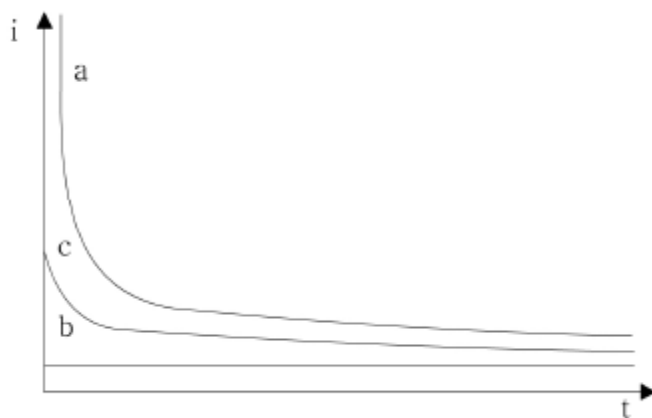
Que lleva a la respuesta cronoamperométrica conocida como la ecuación de Cottrell:

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{(B-2)}$$

Donde  $i$  es la intensidad de corriente,  $n$  el número de electrones intercambiables en la reacción,  $A$  es el área del electrodo,  $D_0$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, en este caso  $O$ ,  $F$  es la constante de Faraday y  $t$  el tiempo.

Esta ecuación relaciona la corriente  $i$  con  $t^{1/2}$ , a partir de un gráfico de  $i$  vs  $t^{1/2}$  puede obtenerse el coeficiente de difusión de la especie O.

La forma del transitorio de corriente depende del tipo de proceso que esté controlando la velocidad de la reacción de electrodo. En la figura B-2 se muestran distintos tipos de transitorios posibles.



**FIGURA B-2** Corriente vs. Tiempo para experimentos de salto de potencial, a) control difusional, b) control cinético, c) control mixto.

Cuando la reacción está controlada por difusión, se tiene una respuesta corriente-tiempo según la curva de figura (B-2 a), cuando la reacción está controlada cinéticamente la respuesta de corriente es del tipo representado en la curva de la figura (B-2 b), esto ocurre cuando la constante de la velocidad de la reacción es pequeña (o cuando el valor de  $E_2$  impone un sobrepotencial muy bajo para la reacción), entonces la concentración de la especie O no cambia de manera significativa ya que el sobrepotencial aplicado no es muy grande y por lo tanto la

difusión no juega un rol muy importante para determinar la velocidad de la reacción. En esta situación intermedia entre los casos a y b tenemos el transitorio correspondiente a la curva c en la cual la velocidad de transferencia de carga y la velocidad de difusión son comparables y la corriente cae en el tiempo, pero de una manera más suave, se dice que el sistema se encuentra bajo control mixto.

### **B-1 REFERENCIA**

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2<sup>a</sup> Edition, Wiley and Sons Inc., (2001) 174.