

# **Electrodeposición de cinc en medio ácido. Deposición de Zinc UPD en la zona de bajos sobrepotenciales**

1-Zulema Ángela Mahmud, 2-Gabriel Gordillo, 3-Carlos V. D´Alkaine

1-Instituto Nacional de Tecnología Industrial. INTI. Gral Paz 5445. Buenos Aires-Argentina

2-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-FCEN-UBA. Ciudad Universitaria-Pabellón2.

Buenos Aires- Argentina

3-Universidade Federal de Sao Carlos-UFSCar-Rod. Washington Luís

km 235 - Sao Carlos-SP-Brasil

[zulema@inti.gob.ar](mailto:zulema@inti.gob.ar)

## **Resumen**

En este trabajo, se analiza el primer pico ( $c_1$ ) que aparece en las voltametrías catódicas tanto en solución de electrodeposición (en presencia de  $Zn^{2+}$ ). La naturaleza del pico  $c_1$  ha sido objeto controversia. Este pico se encuentra a potenciales más positivos que el potencial reversible,  $E_r$ , razón por la cual en esta zona el cinc metálico no se deposita masivamente. Diferentes autores sostienen que el mismo se genera a causa de un proceso de deposición a subpotenciales (UPD). Sin embargo, dado que la carga de una monocapa es de  $440 \mu C cm^{-2}$ , los altos valores de carga desarrollados en dicho pico generan dudas acerca de la naturaleza de los procesos involucrados en él.

## **Electrodeposición- cincado- voltametría- Zn UPD**

### **Introducción**

Joo- Yul Lee, Jae- Woo Kim et al <sup>(1)</sup> comparando las ondas voltamétricas en  $c_1$  en presencia y ausencia de aditivo propusieron que el pico es debido a la deposición de cinc UPD. J.Y.Lee et al <sup>(2)</sup> realizaron la deposición voltamétrica de cinc sobre acero en solución de  $ZnCl_2$  1,38 M+  $NH_4Cl$  4,38 M e indicaron que en la zona de potenciales de  $c_1$  es posible que ocurra la reducción del protón, proceso que se vería suprimido por el comienzo de la deposición UPD del cinc. Sin embargo, no demuestran la presencia o ausencia de cinc UPD, pero comparan las alturas del pico en cada caso. T. Casanova et al<sup>3</sup> indicaron que "el pico podría ser una consecuencia del cinc UPD". Es claro que la alta carga involucrada en el pico no puede ser asignada solamente a

un proceso UPD. Según S. Trasatti, "cuando la función trabajo del metal que se está depositando es menor que la función trabajo del metal del sustrato, se produce la deposición UPD del metal<sup>(4)</sup>. Esta condición se cumple para el sistema en estudio ya que la función trabajo para el cinc es 4,3 eV, en tanto que para el hierro es 4,5 eV. En este sentido, D. M. Kolb, M. Prazanski and H. Gerischer<sup>(5)</sup> puntualizaron que "la deposición de una cantidad de monocapas sobre un sustrato distinto que el metal que se está depositando, ocurre a potenciales más positivos que el potencial reversible".

Si bien T. Biegler et al<sup>(6)</sup> encontraron relaciones teóricas para la deposición del cinc UPD sobre oro, aluminio, HOPG (grafito altamente orientado) y otros metales, el caso de la deposición sobre acero fue estudiada por Jae-Woo Kim et al<sup>(4)</sup>. Estos autores explican que la deposición UPD del cinc en la zona de potenciales de  $c_1$  suprime la reducción del protón produciendo la disminución de la corriente del pico.

Para entender los procesos que se producen en la zona de potenciales previa a la deposición masiva, se investigan las reacciones que ocurren en la zona del pico  $c_1$ . Lo más interesante es que se demuestra teóricamente que el cinc se adsorbe en la zona de bajos sobrepotenciales del pico.

## **Materiales y Métodos.**

### 1.1 Equipamiento utilizado

Las experiencias se realizaron con un potencióstato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research Par 273 y 273 A. También se usó un programa M270 y M352 para los experimentos de electrodeposición y disolución.

### 1.2 Celda: su limpieza y preparación.

La celda electroquímica de vidrio, utilizada para electrodeposición estuvo constituida por un arreglo de 3 electrodos: el electrodo de trabajo de acero, el contraelectrodo de platino y el electrodo de referencia ER de calomel saturado.

En todos los experimentos, antes de iniciar las mediciones, se lavó la celda con dos soluciones: primero con una solución de permanganato de potasio en medio básico, que es un oxidante fuerte y sirve para eliminar la materia orgánica del vidrio y segundo un lavado con solución de agua oxigenada en

medio ácido. Se llevaron a cabo enjuagues (con agua corriente y agua bidestilada) después del tratamiento con permanganato y luego el tratamiento con agua oxigenada, el doble enjuague final.

### 1.3 Electroodos:

#### 1.3.1 El electrodo de trabajo ET.

Se utilizó un electrodo de acero 1010, de bajo contenido de carbono, cuya composición química en C es de 0,10 %. El acero del electrodo de trabajo, se ensambló en resina epoxi, con el objeto de evitar problemas de corrosión por rendijas denominada comúnmente "crevice corrosion". De este modo se logra una mejor protección del electrodo de trabajo y se evitan medidas incorrectas de la densidad de corriente durante el proceso de electrodeposición.

La superficie expuesta del electrodo de trabajo ha sido de 0,2cm<sup>2</sup>. Antes de cada una de las experiencias, y en todos los casos se pulió el acero con esmeril 600 al agua, luego se lavó cuidadosamente el electrodo con agua corriente y destilada, se secó con papel tissue antes de introducirlo en la celda. Inmediatamente se sumergió en la solución de base o de electrodeposición según el caso.

Se descartó el pulido con otros elementos como por ejemplo alúmina porque resulta difícil eliminar el aluminio como contaminante superficial, después del pulido.

#### 1.3.2 Contraelectrodo CE

El electrodo consistió en una chapa de platino de 1x 1 x 0,1 cm x cm x cm.

#### 1.3.3 Electrodo de referencia ER

El electrodo de referencia tiene muy alta impedancia de entrada a los efectos de que no se polarice durante cada medición. Se ha usado un electrodo de calomel Hg / HgCl<sub>2</sub> saturado como electrodo de referencia, que se eligió porque tiene alta impedancia y es "no polarizable".

#### 1.4.1 Solución de electrodeposición en medio de cloruros

En todos los estudios se utilizaron soluciones de electrodeposición concentradas similares a las concentraciones utilizadas por la industria por ejemplo la solución de cloruros: 0,3 M  $ZnCl_2$  + 4,2 M de  $NH_4Cl$  de  $pH \approx 4$  y que se ha publicado en bibliografía<sup>(7)</sup>

Se preparó la solución de electrodeposición de cinc cloruro se midió su  $pH = 3,9 \pm 0,1$ , y el cálculo de su fuerza iónica  $I$  se mantuvo constante. Según la bibliografía<sup>(8)</sup> los valores de  $pH$  varían entre 3,5 a 4,5 para este tipo de soluciones en medio ácido. Se ajustaron los valores de  $pH$  de todas las soluciones utilizadas al valor 4, para analizar la condición inicial, al valor de la solución antes medido. Se prepararon para los estudios de la condición inicial, soluciones con la fuerza iónica de  $I = 5,1M$ , para mantener iguales los coeficientes de actividad de los iones en las soluciones estudiadas, a los respectivos coeficientes de actividad en la solución de electrodeposición de  $NH_4Cl$  4,2M +  $ZnCl_2$  0,3M. Para ello se corrigió también el  $pH$  de cualquiera de las soluciones estudiadas, al mismo valor de  $pH$  de la solución de electrodeposición.

En las condiciones de la experiencia, de electrodeposición, en que la concentración de cloruro de cinc es 0,3 M, y de  $NH_4Cl$  4,2M, el valor de  $pZn = 0,52$  y el de  $pCl^- = -0,65$ , para un  $pH$  5, el complejo estable corresponde a  $ZnCl_4^{2-}$ , ver la teoría en el capítulo 2.1. Se han presentado en un diagrama, la distribución de las especies, complejos existentes, en función de la concentración de cloruro  $pCl^-$ , donde la concentración de  $Cl^-$  total está dada por la suma de las concentraciones para el  $NH_4Cl$  y  $ZnCl_2$ . En cuanto a la conductividad, la misma se incrementa mucho, con el agregado de  $NH_4Cl$  ó de  $NaCl$  a soluciones de  $ZnCl$  ó  $ZnSO_4$  y según M. R. Thompson<sup>(8)</sup> "se pueden utilizar altas densidades de corriente, sin que los depósitos sean rugosos ó quemados".

### 1.5 Voltametría Catódica.

En la figura 1 se da como ejemplo el barrido de potencial llevado a cabo al electrodo de trabajo durante todas las electrodeposiciones desde un potencial inicial:  $E_i -0,65V$  hasta el potencial final:  $E_f -1.4 V$ . En las voltametrías salvo que se especifique otro valor, el barrido catódico se realizó a  $10 mV s^{-1}$ .

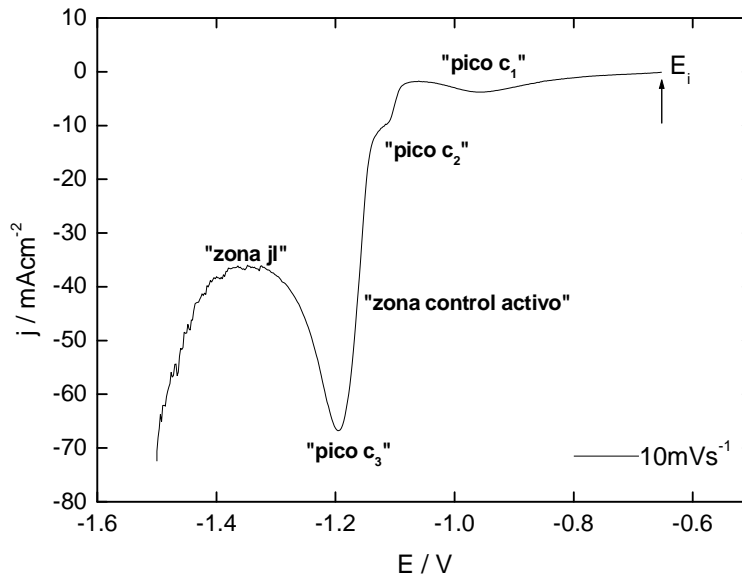


Figura 1'. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido  $v = 10\text{mVs}^{-1}$ , que muestra parámetros como  $i_{pc}$ ,  $E_{pc}$  (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

En los casos en los que se necesitó observar los procesos en condiciones cuasi-estacionarias se aplicaron velocidades con valores entre  $0,5\text{ mVs}^{-1}$  hasta  $1\text{ o }2\text{ mV s}^{-1}$ .

#### 1.5.1 Voltametría catódica con electrodo de disco rotatorio

Se utilizó un sistema de tres electrodos igual que en las voltametrías catódicas, con el electrodo de disco rotante a 500, 1000, 1500 y 2000 rpm a una velocidad de barrido de  $10\text{ mVs}^{-1}$  en todos los casos.

#### 1.6 Potenciostática

Consiste en aplicar un potencial constante entre electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, para lo cual el potenciostato pasa la corriente necesaria entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Se registra la corriente que circula en función del tiempo. Se denomina también cronoamperograma ó cronoamperometría.

## Resultados

### 1 Comparación de la deposición voltamétrica catódica en solución de electrodeposición y de base en acero y cinc.

En la figura 1, se muestran las voltametrías de barrido catódico en soluciones de base y de electrodeposición sobre acero a partir de  $E_i$  (curvas 1 y 3 respectivamente). En la curva 2, se muestra la voltametría en solución de base sobre cinc.

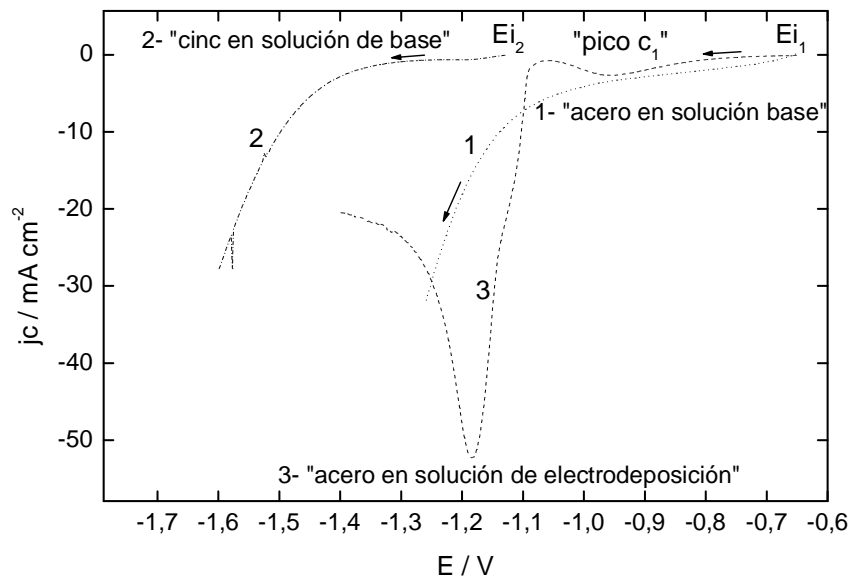


Figura 1. Efecto del cambio de sustrato en solución de base en las voltametrías catódicas, curvas 1 (acero) y 2 (cinc electrodepositado). Efecto del cambio de la solución para acero en soluciones de base y de electrodeposición: curvas 1 (acero) y 3 (acero). Solución de electrodeposición:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,2M +  $\text{ZnCl}_2$  0,3M, pH  $3,9 \pm 0,1$ . Solución de base: de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5,1M. Fuerzas iónicas iguales.

Cuando se trabaja sobre sustrato cinc, en solución de base (ausencia de  $\text{Zn}^{2+}$ , curva 2), el potencial inicial medido es mucho más negativo que el potencial inicial  $E_i$  medido sobre sustrato acero (curva 1, figura 1). En la misma figura se observa que el sobrepotencial para la reducción del protón sobre acero es mucho menor que sobre cinc<sup>(9)</sup>. La curva 3, en solución de electrodeposición, presenta el pico  $c_1$  en la zona de bajos potenciales, mientras que en solución de base (curva 1) no aparece dicho pico. Para ésta última solución sólo se observa en esa zona de potenciales una subida

continua de la densidad de corriente ( $j$ ) con valores más altos que los valores en solución de electrodeposición. Por otra parte, en el caso del sustrato cinc (curva 2) las densidades de corriente en la zona de  $c_1$  son menores que las medidas utilizando acero (curva 1).

T. Casanova et al<sup>3</sup> muestran las voltametrías en las soluciones de base ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y de ( $\text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) y de electrodeposición ( $\text{ZnCl}_2$  0,5 M+  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M) y de ( $\text{ZnCl}_2$  0,5M+  $\text{KCl}$  2,5M+  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,4M) sobre sustratos de acero y cinc, semejantes a las presentadas en la figura 1.

### 1.1 Zona $c_1$ en la solución de base.

En soluciones de base aunque se modifique el pH no aparece el pico  $c_1$ . Como se ve en la figura 2, para potenciales cercanos a  $-0,95\text{V}$ , sólo se observa un "plateau" de densidad de corriente  $j \cong -1,9 \text{ mAcm}^{-2}$ .

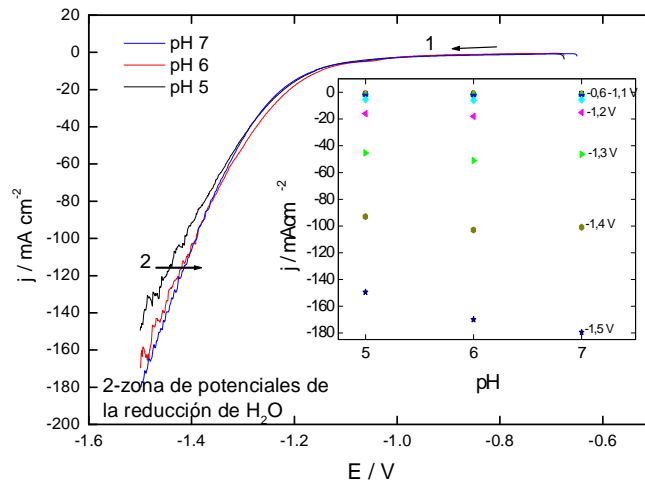
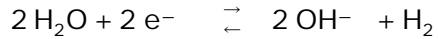


Figura 2. Efecto del cambio de pH en solución de base de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,2M en las voltametrías catódicas a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  sobre acero. b) recuadro  $j$  vs pH a  $E = \text{cte}$  indicado en la figura. Velocidad de barrido  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .

En soluciones de base ocurre la reducción del protón a todos los sobrepotenciales negativos. En la zona de potenciales próximos al  $E_i$ , el valor de densidad de corriente varía poco con el pH (figura 2, recuadro). A altos  $E$ ,  $j$  cambia en mayor proporción con el pH. Lo mismo ocurre en soluciones de electrodeposición.

Como es conocido, en la zona de altos sobrepotenciales, tanto en la solución de base como de electrodeposición se produce de reducción del agua,

además de la evolución de  $H_2$ , como consecuencia se produce la alcalinización superficial.



En la figura 3, se muestra cual es la influencia del pH sobre el barrido catódico en la solución de base, en la zona de potenciales donde aparece el pico  $c_1$  cuando se utiliza solución de electrodeposición.

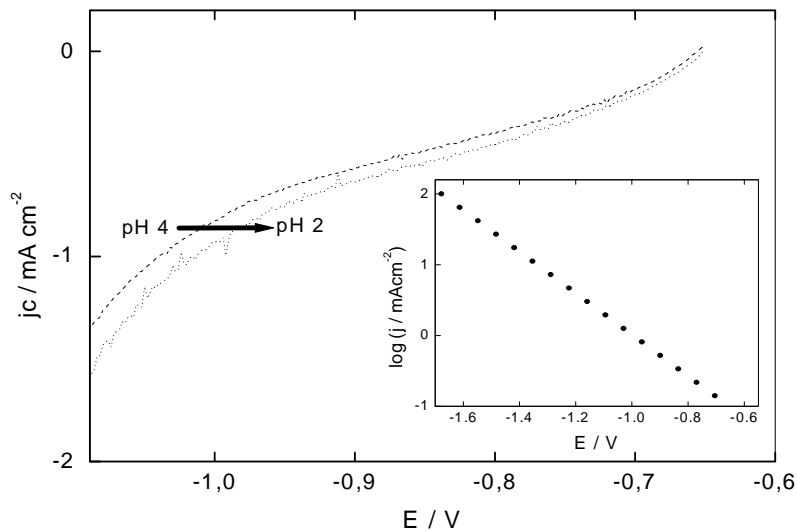


Figura 3. Efecto de la variación de pH en la solución de base en la voltametría catódica sobre acero:  $I = 5,1M$ .  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .

La dependencia de  $j$  con el potencial es exponencial. Esto se verifica en el recuadro de la figura 3 para  $\text{pH} = 4$ , (el valor de la pendiente es  $3,38 \text{ V}^{-1}$ ). Asimismo, para soluciones más ácidas, ver la flecha en la figura 3, en una  $j$  de  $-1 \text{ mAcm}^{-2}$ , el potencial se desplaza en sentido positivo, por el aumento de la concentración de los protones presentes en la solución. Para un potencial  $E$  de  $-1V$ , a  $\text{pH} 4$ , el valor de  $j = -0,82 \text{ mAcm}^{-2}$  y para  $\text{pH} = 2$ , el  $j = -0,92 \text{ mAcm}^{-2}$  o lo que es lo mismo, la reacción de reducción del protón se ve favorecida a mayor concentración de protones a  $\text{pH} 2$ .

Cómo se especificó en las voltametrías de la figura 1, no existe pico en solución de base. El aumento del  $\log j$  vs  $E$  (figura 3) con la concentración de protones, demuestra que la reacción correspondiente es debida a la reducción del protón.



## 1.2 Zona $c_1$ en la solución de electrodeposición.

En la figura 4, se amplifica la zona de potenciales del pico  $c_1$  en solución de electrodeposición ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,2M +  $\text{ZnCl}_2$  0,3M) y de base. En ella, se visualiza un pico en solución de electrodeposición, el cual, como ya ha sido señalado, no aparece en la solución de base.

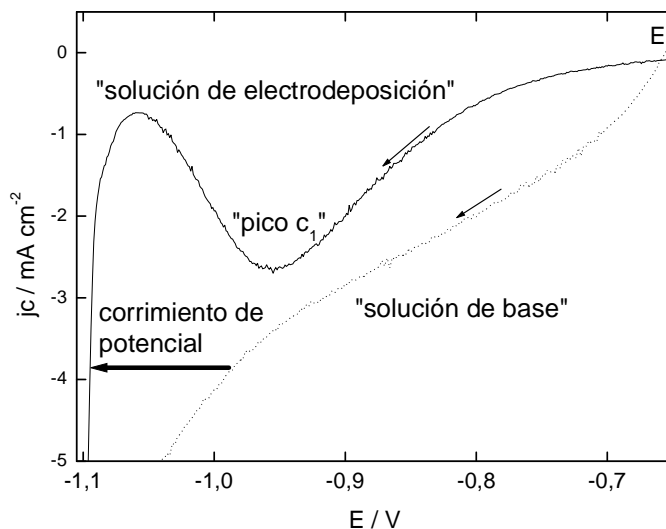


Figura 4. Curvas voltamétricas en la zona de potenciales del pico  $c_1$ . Voltametría catódica en solución de electrodeposición (línea continua) y de base (línea punteada).  $I = 5,1\text{M}$ ,  $\text{pH} = 4$  en las dos soluciones. La velocidad de barrido  $v = 10\text{mV s}^{-1}$ .

En este caso el valor de  $j_p$  medido es de  $2,5 \text{ mAcm}^{-2}$ , mientras que la carga  $Q$  involucrada en el pico es de unos  $40 \text{ mCcm}^{-2}$ . Estos valores son semejantes a los reportados por T. Casanova et al<sup>(3)</sup> de densidad de corriente del pico  $j_p$  de  $3,5 \text{ mAcm}^{-2}$  y cargas del orden de 10 o  $20 \text{ mCcm}^{-2}$ , para una solución de electrodeposición  $\text{ZnCl}_2$  0.5M +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M. Por otro lado, para la solución de  $\text{ZnCl}_2$  + KCl el valor de la densidad de corriente del pico  $j_p$  que obtuvieron es más alta y la carga  $Q$  es aproximadamente igual que la que obtuvieron para el baño con amonio de unos  $20 \text{ mCcm}^{-2}$ . Considerando la densidad de carga catódica involucrada en el barrido hasta el pico  $c_1$  (ca.  $40 \text{ mC cm}^{-2}$ ), y una rugosidad superficial  $R = 1$ , el depósito correspondería a unas 90 monocapas ( $440 \text{ } \mu\text{Ccm}^{-2}$ / monocapa). En el caso

de un pulido previo del electrodo con lija 600, se debería dividir la carga por 3, un valor típico de R encontrado experimentalmente para la granulometría de la lija 600. Luego, si toda la carga correspondiera al depósito metálico, éste tendría aproximadamente un espesor medio de unas 30 monocapas, valor demasiado elevado como para considerar que existe UPD.

Casanova et al<sup>(3)</sup>, utilizando la técnica de Devanathan, encontraron que se produce absorción de hidrógeno en el metal en esta zona de potenciales en  $c_1$ , lo cual prueba que se produce la reducción de protones. Además indicaron que en esa zona de potencial "quizá ocurra primero la absorción del hidrógeno sobre el acero desnudo que es retardada por el UPD".

La densidad de corriente medida en el pico,  $j_p$ , varía con el pH de la solución, por lo cual se puede considerar la evolución de hidrógeno sobre acero contribuye la densidad de corriente del pico  $c_1$ , en coincidencia con lo que se indica para sistemas similares en la bibliografía<sup>(1,5)</sup>.

Un hecho llamativo es que la densidad de corriente  $j$  en la zona de potenciales del pico  $c_1$  es siempre menor que la correspondiente a la de la solución de base, donde sólo se espera la evolución de hidrógeno. El inicio con una menor densidad de corriente es consistente con la adsorción de  $ZnCl_4^{2-}$  en la superficie.

Sin embargo, el problema fundamental es porque se obtiene un pico en la solución de electrodeposición y no en la solución de base, aún cuando ambas tienen una concentración protónica de  $10^{-4}$  M.

Una posible explicación para este fenómeno es que se produzca deposición UPD de cinc. Como el sobrepotencial para la evolución de  $H_2$  es mucho mayor en el Zn, un paulatino cubrimiento de la superficie por átomos de cinc produciría un paulatino descenso de la corriente de evolución de  $H_2$ .

Para entender todos estos aspectos se analiza a continuación la posibilidad de que ocurra en esta zona de potenciales la deposición UPD del ión  $Zn^{2+}$  presente en la solución.

### **1.3 Estudio de la posible deposición de cinc UPD en $c_1$ .**

Se realizaron experiencias para demostrar si efectivamente en la zona de potenciales del pico  $c_1$  se produce ó no electrodeposición de cinc UPD.

Primero se determinó el potencial reversible del cinc para asegurar que no se esté trabajando en la zona de deposición masiva de este metal. Para el

mismo se midió un valor de  $E_r = -1,07$  V (figura 5). Como la electrodeposición masiva comienza después del potencial reversible, se ve que la reacción del pico en  $c_1$  no corresponde a este proceso.

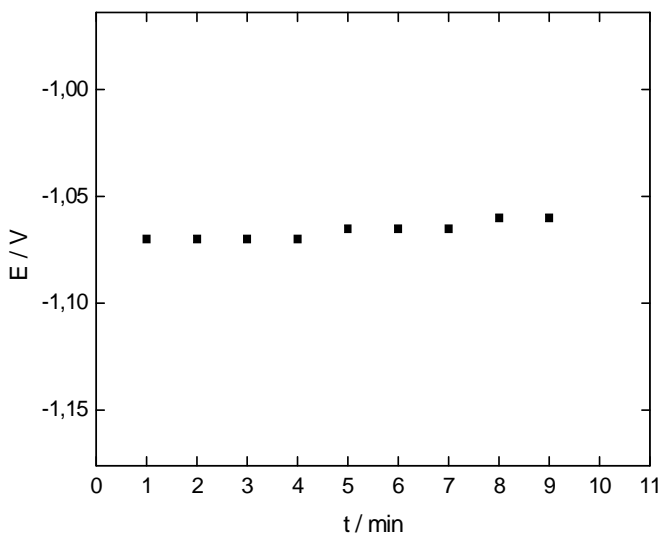


Figura 5. Potencial reversible  $E_{Zn/Zn^{2+}}$  experimental para un electrodo de cinc inmerso en solución de electrodeposición.

El valor de  $E_r$  es consistente con el calculado teóricamente. Para aplicar la ecuación de Nernst hay que considerando que el electrodo está sumergido en solución de electrodeposición 0,3 M en  $Zn(II)$  a  $pH = 4$ , y que los coeficientes de actividad iónicos medio estimados para la fuerza iónica de trabajo son  $\gamma = 0,18$  para  $ZnCl_2$ ,  $\gamma = 0,56$  para  $NH_4Cl$  y el valor de  $\gamma \sim 1$  para  $Zn$ . Así el valor de potencial calculado es  $E -1,07$  V en coincidencia con la medida experimental.

La existencia de un depósito de cinc en la zona de potenciales del pico  $c_1$  se puede verificar realizando una voltametría de redisolución como se indica a continuación: se realiza un barrido catódico hasta un potencial de inversión,  $E_{inv}$ , sin salir de la zona del  $c_1$ , barriéndose luego el potencial hacia valores positivos. De esta manera si hubiera cinc en la superficie se debería visualizar un pico anódico de disolución. Casanova et al<sup>(3)</sup> realizaron una experiencia concluyendo que "no había pico anódico por la deposición UPD

del cinc". Posiblemente hayan realizado esta afirmación porque el barrido anódico lo realizaron hasta un potencial que no era suficientemente positivo como para encontrar disolución del cinc. En cambio, aplicando un barrido anódico en el que se llega a un potencial suficientemente positivo como el mostrado en la figura 6, se observa la presencia de un pico de disolución correspondiente con el  $c_1$ .

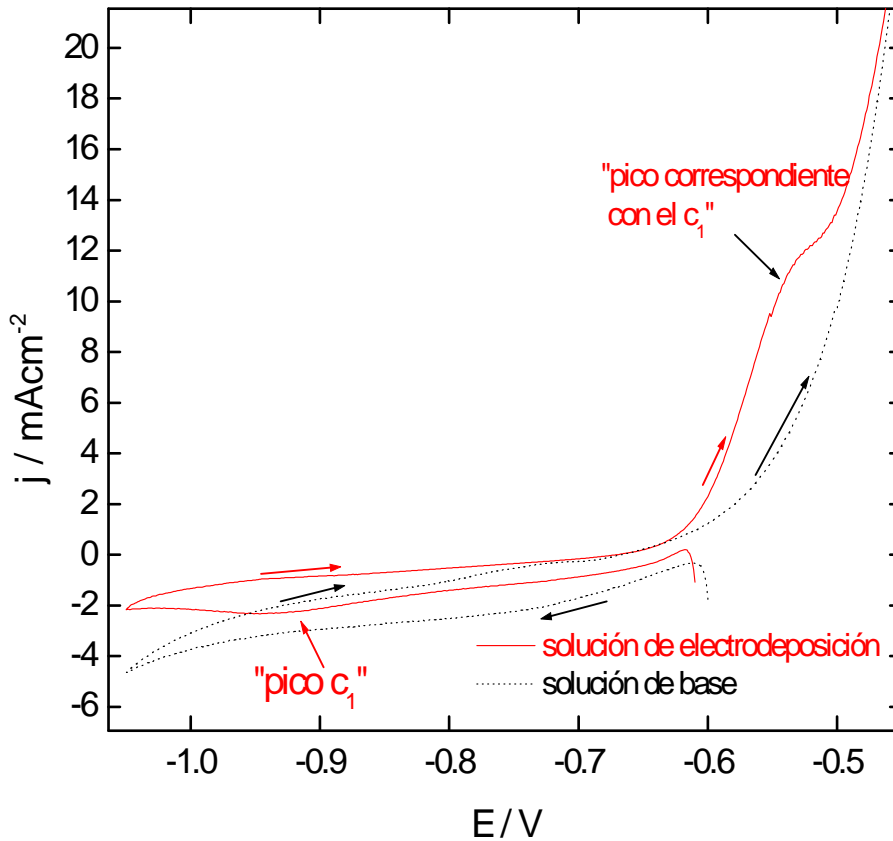


Figura 6. Barrido catódico desde  $E_i$  hasta  $E_g$  en la zona del pico  $c_1$  con reversión a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , en solución de electrodeposición.

Se confirma que el pico  $c_1$  es por la deposición del cinc, porque eliminando el  $\text{Zn}^{2+}$  del electrolito (solución de base) desaparece tanto el pico catódico en  $c_1$  como el hombro de disolución anódica, figura 6., curva punteada.

Teniendo en cuenta lo indicado previamente se puede afirmar que existe un depósito de cinc cuando se supera  $c_1$ .

Considerando las evidencias anteriores, lo reportado por Casanova et al.<sup>(4)</sup>, y que la alta carga correspondiente al pico  $c_1$  no puede ser atribuida a la deposición de cinc, se concluye que el pico  $c_1$  es por la reducción del protón y simultáneamente va depositándose Zn UPD. La forma de pico se debe a que esta última reacción es inhibida por la deposición UPD del cinc que avanza en la medida que se barre el potencial. En otras palabras, la presencia del ión  $Zn^{2+}$  que se va depositando, disminuye el área para la reducción del protón y queda así afectada la cinética de la reacción mencionada.

En conclusión, queda demostrado que la zona de potenciales del pico  $c_1$  no es de deposición masiva, es de deposición UPD de cinc y también es de reducción de protones por las altas cargas involucradas debajo del pico.

#### 1.4 El pico $c_1$ y su relación con la reacción de reducción del $H^+$ .

En la figura 4.2.8, se muestra la voltametría catódica, en la zona de pico  $c_1$ , a diferentes velocidades de barrido.

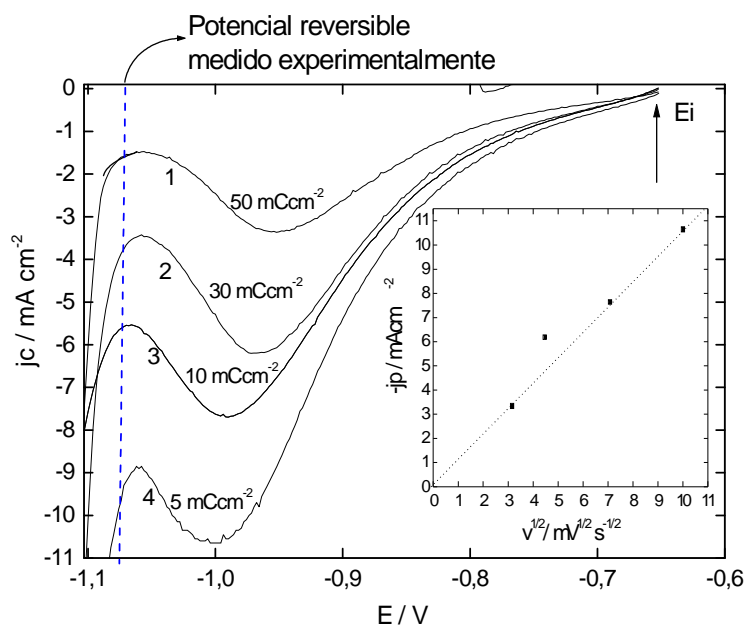


Figura 7.a. Voltametrías catódicas en la solución de electrodeposición a diferentes velocidades de barrido  $v$ , en la zona de potenciales del pico  $c_1$ , 1-  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , 2 -  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , 3 -  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , 4 -  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . b) recuadro: Dependencia  $j_p$  vs  $v^{1/2} / \text{mV}^{1/2} \text{s}^{-1/2}$ .

En el recuadro se observa que  $j_p$  varía linealmente con  $v^{1/2}$ . No se han descontado de las corrientes de pico los valores de la línea de base, ya que éstas últimas al ser de origen capacitivo, son mucho menores. Por otra parte, las cargas bajo los picos son altas y pueden estar influenciadas por el pulido.

Según la teoría de la voltametría de una especie no adsorbida existe una relación lineal entre la densidad de corriente de pico  $j_p$  y la velocidad de barrido  $v^{1/2}$ . Esta representación de pasar por cero ( $j=0$  para  $v=0$ ) y ser lineal (ver figura 7.b, recuadro a la derecha) demuestra la presencia de un proceso difusional. Este caso corresponde a una especie no adsorbida, el hidrógeno y, el UPD del cinc, aunque la voltametría en este sistema se da como en el caso de una especie no adsorbida. Por ello se puede justificar el proceso difusional del protón.

Por otra parte, teniendo en cuenta que en  $c_1$  ocurre el proceso del cinc UPD, la corriente está dada por:

donde  $\theta$  representa  $j_c = k_c C_{H^+} (1-\theta) \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT} \eta\right]$  la superficie cubierta por el Zn UPD.

Tomando el inicio de las curvas de  $J_c$  vs  $E$  (entre -0.72V y -0.84V), donde el cubrimiento del cinc es  $\theta = 0$  si se representa  $\ln J$  vs  $E$  se obtiene que  $\alpha F/RT = 11 \text{ V}^{-1}$  y  $\ln K_c = 10$ .

Luego reconstruyendo la curva que se hubiese obtenido hasta -1.07V si no hubiera cinc, como:

$$j_o = K_c \exp(-\theta F/RT E)$$

Así  $J_c/J_o = 1-\theta$ , o sea  $\theta = 1- J_c/J_o$

Se calcula como varía  $\theta$  en cada uno de los experimentos. El gráfico en este caso es como el que sigue:

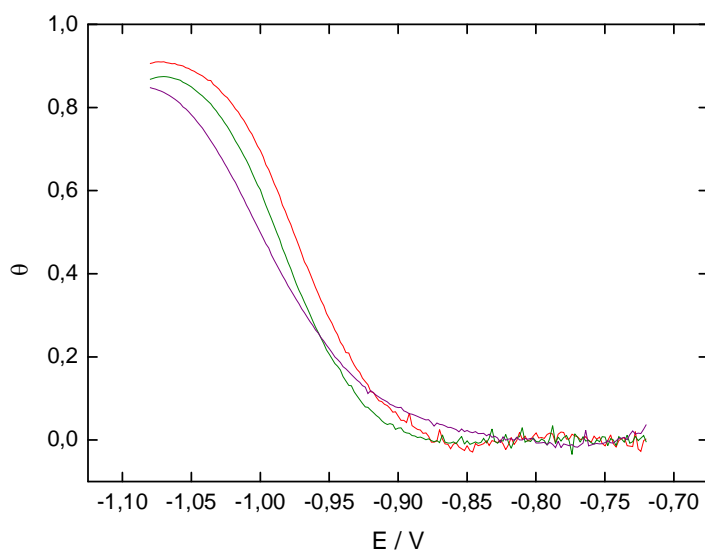


Figura 8. Grado de cubrimiento del Zn UPD en la zona de potenciales del pico  $c_1$ .

El aumento del cubrimiento de la superficie con Zn UPD inhibe la reducción del protón haciendo que la corriente pase por un máximo. Es decir, la corriente del pico se debe fundamentalmente a la evolución del protón conjuntamente con el UPD del Zn.

Seguidamente se analiza la respuesta del sistema utilizando un electrodo de trabajo consiste en un disco de acero 1010 rotante, para facilitar el transporte de materia. Se obtuvieron las voltametrías en medio de  $ZnCl_2$  0,3M +  $NH_4Cl$  4,2M pH 4, igual que siempre a una velocidad de barrido  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ , rotando el electrodo. Previo a los barridos voltamétricos se pulió el electrodo con esmeril 600. En la figura 9.b., en el recuadro, se representa  $j_p$  vs  $w^{1/2} / \text{s}^{-1/2}$  en la zona de potenciales del pico  $c_1$ . La figura 28, muestra los resultados de los experimentos en los que se emplea el electrodo de disco rotante.

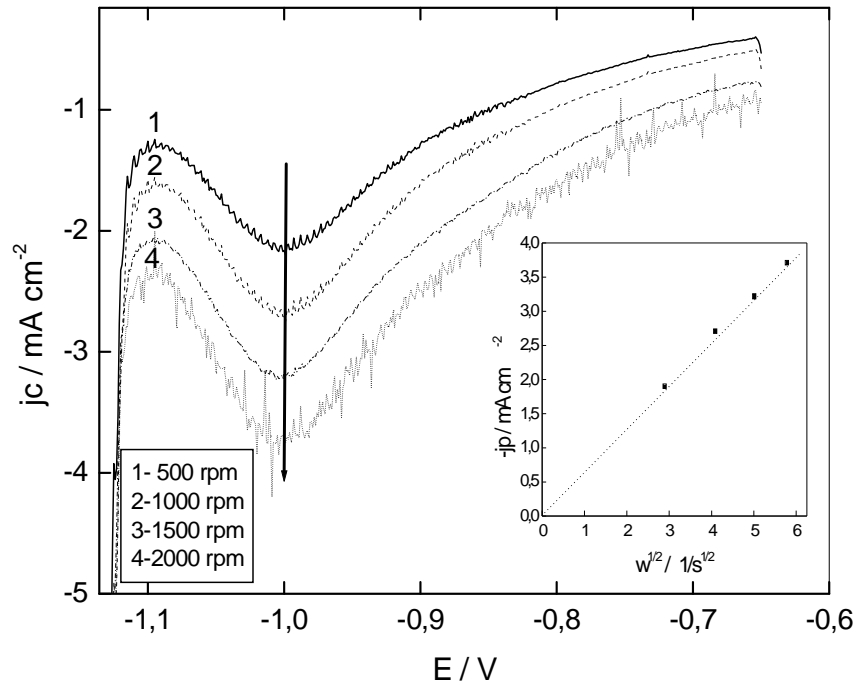


Figura 9.a. Efecto de la velocidad de rotación sobre la corriente del pico  $c_1$  en el caso de un electrodo rotatorio de acero. b) recuadro: Representación de  $j_p$  vs  $w^{1/2} / s^{-1/2}$ . Las velocidades de rotación, están destacadas en la figura.

En este caso la corriente está determinada por el flujo de masa a la superficie del electrodo donde la ecuación teórica está dada por:

$$i_p = 0,62 * n * F * A * D_0^{2/3} * \nu^{1/6} * C_{O^+} * w^{1/2} \quad (1)$$

donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo de trabajo de acero,  $D$  es el coeficiente de difusión en  $cm^2 s^{-1}$ ,  $\nu$  es la viscosidad de la solución en  $cm^2 s^{-1}$ ,  $C_{O^+}$  es la concentración del protón que es la especie que se reduce ( $10^{-4}M$ ) expresada en moles  $cm^{-3}$ , en la solución de electrodeposición a  $pH = 4$ ,  $w$  es la velocidad de rotación en  $s^{-1}$ , y la corriente expresada en A.

En la figura 9.b, en la zona de potenciales del pico  $c_1$ , se cumple la ecuación teórica en el pico, es decir la linealidad entre  $j_p$  vs  $w^{1/2}$  que es propia de un proceso con control por transferencia de materia.



Rotando el electrodo de acero a velocidades crecientes durante el barrido catódico, desde  $E_i$ , la densidad de corriente de pico,  $j_p$ , aumenta linealmente con  $w^{1/2}$ . La extrapolación de  $j_p$  vs  $w^{1/2}$  cuando  $w$  es igual a cero, pasa por cero (ver figura 9.b). La ordenada al origen igual a cero indica la existencia de un proceso con control difusional.

Con la finalidad de confirmar si en la zona de potenciales de  $c_1$ , ocurre la difusión del protón, se calculó el coeficiente de difusión  $D$  que fue próximo al valor encontrado de tablas de Parsons (<sup>10</sup>) para la difusión del protón. El valor obtenido experimentalmente es  $7,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , mientras que el tabulado para el  $\text{H}^+$  es  $9,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Dado que ningún metal reducible tiene un coeficiente de difusión tan elevado, es posible relacionar al pico  $c_1$  con la reducción del protón.

### **1.5 Procesos que ocurren en la zona de potenciales de $c_1$ en condiciones potencioestáticas.**

Se analiza en esta sección, la deposición potencioestática porque permite comprobar si en los potenciales estudiados se inicia ó no la nucleación.

Se acondiciona el electrodo igual que cuando se prepara el electrodo para una voltametría u otro transiente, para el caso de utilizar acero como material de sustrato. Luego, se aplica el salto hasta el potencial  $E_{c_1}$  (próximo al potencial del pico  $c_1$  de la voltametría catódica). En la figura 10. se observa la cronoamperometría correspondiente.

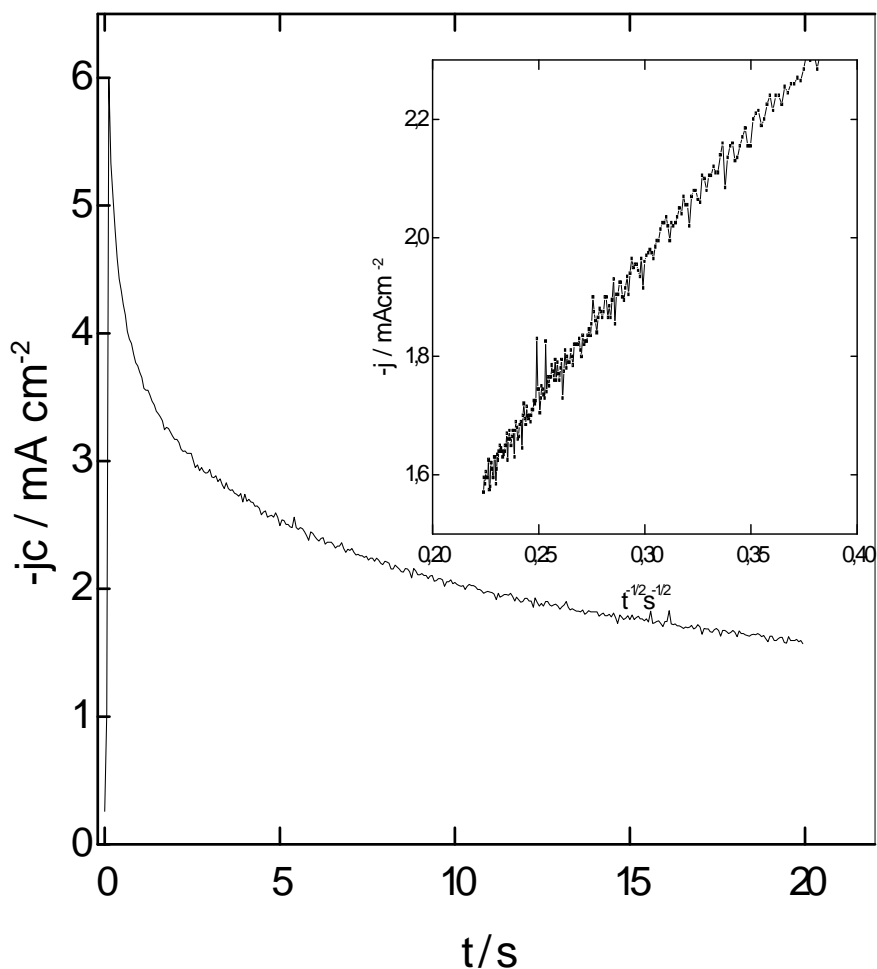


Figura 10.a Cronoamperometría obtenida por el salto potencioestático desde  $E_i$  hasta el potencial  $E_g$  en la zona de potencial del pico  $c_1$  ( $\sim -0.95V$ ), de la voltametría catódica. b) recuadro: Ajuste de los datos experimentales a la ecuación teórica de Cottrell en la zona del pico  $c_1$ .

No se observa un pico en los instantes iniciales, como típicamente debería aparecer en el caso de existir un proceso de nucleación y crecimiento, como cuando se inicia la electrodeposición.

Se sabe que en el caso de un proceso difusional, se cumple la ecuación de Cottrell que está dada por la expresión:

$$j = nFD^{1/2}C^* \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{1}{t^{1/2}} \quad (2)$$

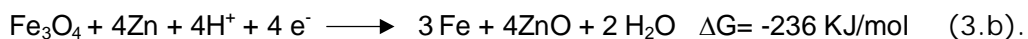
La linealidad observada para  $j$  vs  $t^{-1/2}$  en la figura 9 b indica que el proceso involucrado en esas condiciones en  $c_1$  es difusional. El valor del coeficiente de difusión calculado con la ecuación anterior es  $D = 7,60 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Este valor, muy cercano al tabulado para el  $\text{H}^+$  ( $9,52 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), es consistente con el proceso que ocurre en  $c_1$  sea la reacción de reducción del  $\text{H}^+$ . La pendiente del gráfico del inserto siendo  $n=1$

$$= 5mAc_m^{-2} s^{1/2} \cdot 10^{-3} = n F (\text{Coul mol}) D C (\text{mol} \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-3}) / 3^{1/2} \longrightarrow$$

$$D = 8 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

Se analizan seguidamente las reacciones propuestas en la bibliografía, en la zona de potencial de  $c_1$

J.Y.Lee et al<sup>(4)</sup>, en muestras obtenidas potencioestáticamente en la zona de potenciales del pico  $c_1$ , encontraron  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por la técnica "soft X rays absorption". En el espectro encontraron dos picos a -532 eV atribuibles al carácter hibridizado del oxígeno 2p con el Fe 3d de los metales de transición. Estas características son típicas de los  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de la superficie de Fe oxidada. Ellos propusieron que el Zn generado sobre el hierro reacciona con los óxidos y los reduce para dar óxidos de cinc, ZnO, que luego pasarían a Zn ó  $\text{Zn}^{2+}$ , de acuerdo al pH de la solución y que los equilibrios posibles serían:



Estos autores sostenían que desde el punto de vista termodinámico las dos reacciones (3) son posibles, porque la variación de energía libre en ambas es  $\Delta G < 0$ .

Se prepararon para el análisis por XPS, muestras potencioestabilizando en el potencial de  $c_1$  de acuerdo a lo especificado en Materiales y Métodos. Se obtuvieron óxidos de Fe y un pico mayoritario de Zn más ZnO (que correspondía al 2% de los componentes en la muestra). Esto muestra que es consistente considerar que la reacción de reducción del protón se vea inhibida por cambios en la composición superficial, debido a la formación del cinc UPD, generándose como consecuencia un pico de corriente.

## 1.6 Influencia de la concentración de cinc en el pico $c_1$

En la figura 11.a se muestra la incidencia en la corriente de pico de la concentración de ión  $Zn^{2+}$  en la solución.

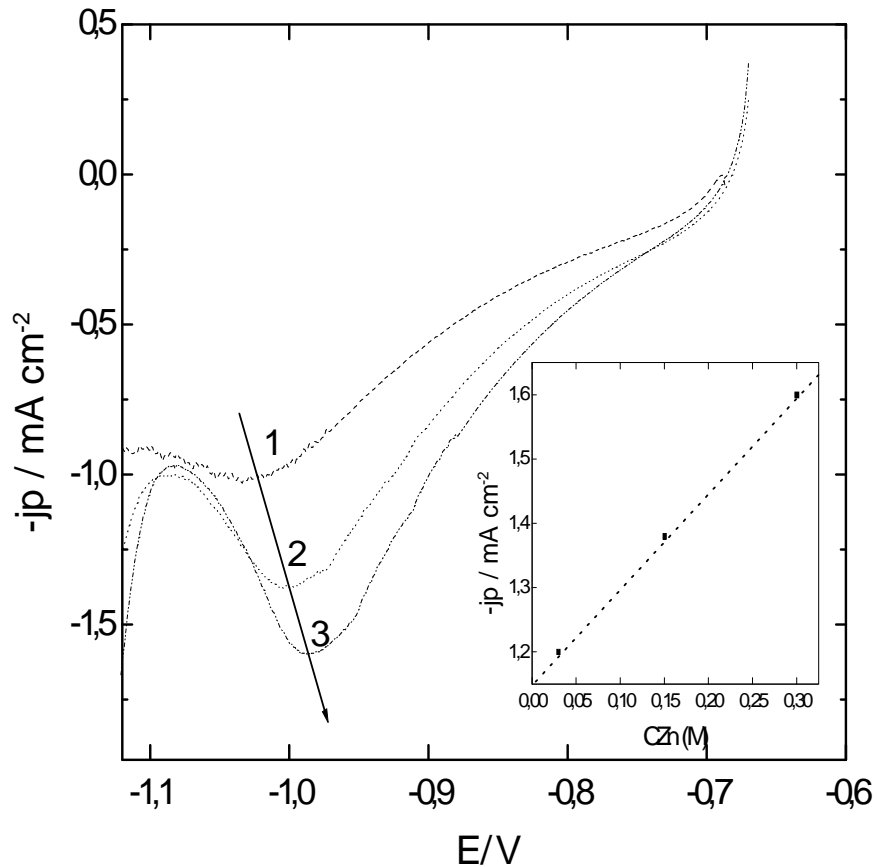


Figura 11.a Efecto en el pico  $c_1$  del agregado de concentraciones crecientes de cinc a la solución de base. b) recuadro:  $j_p$  vs  $C_{Zn}^{2+}$ . Incidencia de la concentración de cinc en la voltametría: 1- Zn 0,03 M, 2- Zn 0.15 M, 3-Zn 0.30 M. La velocidad de barrido  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .

El sentido de la flecha, indica que con el aumento de la concentración de cinc en la solución, se produce un aumento de la densidad de corriente del pico,  $j_p$ , además del corrimiento del potencial del pico  $E_p$  hacia valores más positivos.

Como se evidencia en la experiencia en el pico  $c_1$ , un aumento en la concentración de cinc presente en la solución, afecta la concentración de protones en la superficie. La adsorción de  $ZnCl_4^{2-}$  produce un cambio en el potencial en el plano externo de Helmholtz hacia valores más negativos

generando un incremento de la concentración superficial de protones. Esto explica el adelanto de la corriente al inicio de  $c_1$ . Sin embargo el aumento de las concentraciones de cinc y de  $H^+$  en la superficie provoca que el UPD del Zn se adelante, adelantándose también la inhibición de la reducción de protones. Así, se observa un corrimiento del potencial  $E$  en el pico  $c_1$  en el sentido positivo. Paralelamente, el aumento de la concentración de  $Zn(II)$  acidifica la solución. Se ha realizado la experiencia con adiciones de concentraciones crecientes de  $Zn^{2+}$ , donde se midió el pH en la solución.

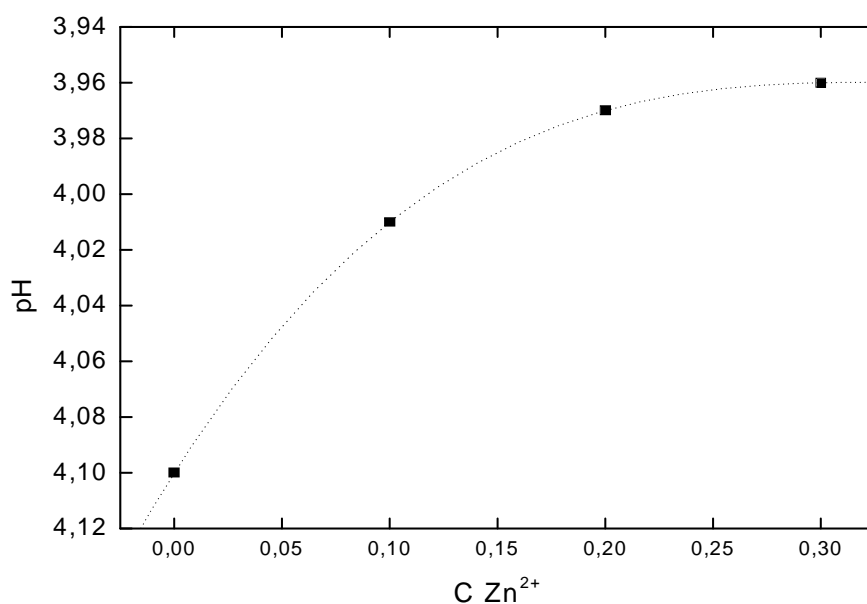


Figura 12. Efecto del pH vs  $C Zn^{2+}$  [M] en la solución de base de  $NH_4Cl$ .

La figura 12, corrobora que mayores concentraciones de  $Zn^{2+}$  en la solución, se promueve la acidificación de la solución: desde la solución base hasta 0.3M en  $Zn^{2+}$  hay un incremento de 0.16 unidades en pH.

El pico  $c_1$  se adelanta en la figura 11, porque al haber mas cinc se produce el UPD a potenciales más positivos, lo cual inhibe antes el desprendimiento de  $H_2$ .

**1.7 Efecto del pH en la densidad de corriente del pico  $c_1$  en solución de electrodeposición.**

La figura 13., muestra que a medida que es más ácida la solución de electrodeposición, la corriente del pico  $j_p$  es mayor, porque se favorece la reacción de reducción de protones, según indica la flecha. Al mismo tiempo, se determina que a mayor acidez de la solución, los potenciales de pico se desplazan hacia valores más negativos.

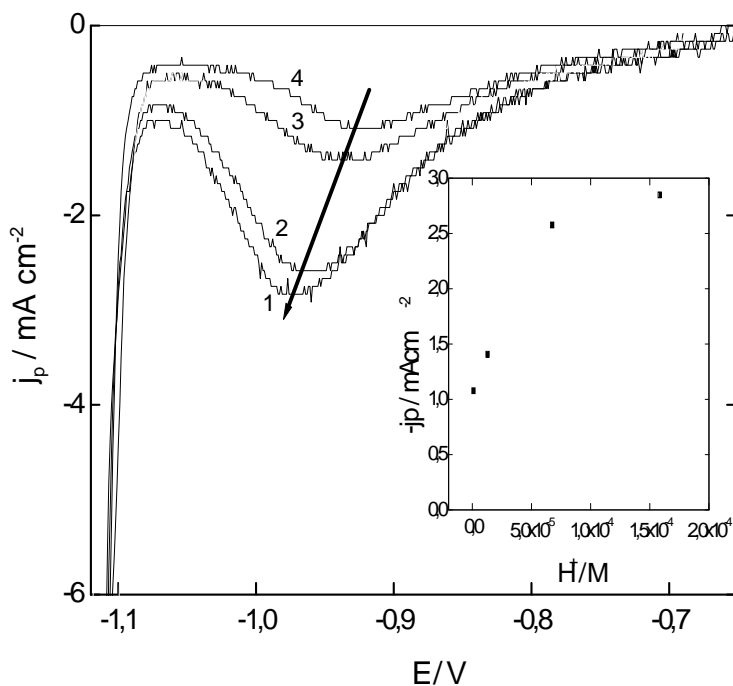


Figura 13.a. Efecto del pH en la corriente del pico  $c_1$ . Se obtuvieron las voltametrías para los siguientes valores de pH: 1- 3,80; 2- 4,17; 3- 4,90; 4- 6,00. b) recuadro:  $j_p$  vs  $c_{\text{H}^+}$  en la solución para cada pH.

El aumento de la corriente de pico está relacionada con el aumento de la concentración de  $\text{H}^+$  (figura 13.a, mientras que el desplazamiento hacia valores negativos del potencial del pico  $c_1$  se puede atribuir a que la deposición UPD del cinc no se ve prácticamente afectada en ese rango de pH.

### Conclusiones

1. En la zona de potenciales del pico  $c_1$ , se producen la deposición de cinc UPD y la reducción del protón.

2. El aumento de la concentración de  $Zn^{2+}$  en la solución, aumenta la corriente del pico porque se favorece la reacción de reducción del protón. Además mayores  $[Zn^{2+}]$  corren los potenciales de pico a valores de potenciales más anódicos por la hidrólisis del  $Zn^{2+}$ . El corrimiento del potencial del pico  $E_{c_1}$  en el sentido positivo se produce por el UPD del Zn que estará relacionado con el aumento de la concentración de  $Zn_{ads}$  en la superficie que hace que se produzca un cambio del potencial en el plano externo de Helmholtz en el sentido negativo.
3. En la zona del pico  $c_1$  no se produce nucleación y crecimiento en 3D.

## Referencias

- 
- <sup>1</sup> G. Trejo, R. Ortega B., ang Y. Meas V.P. Ozil, E. Chainet, and B. Nguyen. Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions J. Electrochem. Soc., 12, 145(1998) 4091.
- <sup>2</sup> Joo- Yul Lee, Jae- Woo Kim, Min-Kyn Lee, Hyun Joon Shin, Hyun-Tae Kim, and Su-Moon Park . Effects of organic additives on initial stages of zinc electroplating on iron. Journal of the Electrochemical Society, 151(2004) C25 - C31.
- <sup>3</sup> T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, and J. Crousier, Hydrogen absorption during zinc plating on steel. Corros, Science 39 (1997) 529.
- <sup>4</sup> Trassatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: II. Potentials of zero charge and "electrochemical" work functions J. Electroanal. Chem. 1971, 33,351.
- <sup>5</sup> Kolb. D.;Przasnyski,M.;Gerisher,H. Underpotential deposition of metals and work function differences. J. Electroanal. Chem. 1974, 54,25.
- <sup>6</sup> T Biegler, EJ Frazer. The coulombic efficiency of zinc electrowinning in high-purity synthetic electrolytes. Journal of applied electrochemistry, 1986 – Springer.
- <sup>7</sup> Practical Electroplating Handbook (Hardcover) by N.V. Parthasarady. 1989.
- <sup>8</sup> M. R. Thompson. Published by permission of the Director of the Bureau of Standards, 1926. 193-213.
- <sup>9</sup> K. J. Vetter Electrochemical Kinetics. Academic Press. 1967.
- <sup>10</sup> Roger Parsons. Handbook of electrochemical constants. New York, Academic Press, 1959.
- <sup>10</sup> Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido ZA Mahmud - 2010 - [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_4634\\_Mahmud.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf)