

**Electrodeposición de cinc en medio ácido. Estudio de la
Nucleación mediante Voltametría de Onda Cuadrada.
Zona de sobrepotenciales del pico c_2 .**

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

Resumen

Es importante tener en cuenta la nucleación y crecimiento al inicio del proceso de electrodeposición, porque el recubrimiento queda determinado por los primeros estadios, cómo llegan los primeros núcleos a la superficie. Esto es así, porque según como comienza el proceso en la superficie, sigue. Según sea el metal de base, y su tratamiento superficial previo, y según sea la llegada de materia que depende de la agitación y de la composición de la solución (el pH, la presencia de aditivos, buffers, complejantes, aniones) es el inicio de la formación de los primeros núcleos y el tipo de recubrimiento que se obtiene, el tamaño de grano y sus propiedades. En éste trabajo, se estudian y presentan cómo afectan variables como el pH, la velocidad de rotación que regula la llegada de materia a la superficie, la concentración de Zn en la solución y el tipo de perturbación (voltametría, voltametría de onda cuadrada) que influyen en el desarrollo del proceso.

Electrodeposición-Nucleación y Crecimiento- Voltametría de onda cuadrada

Introducción:

El proceso que ocurre en la zona denominada "pico c_2 " corresponde a la nucleación del zinc sobre el metal base. Esto ha sido corroborado a través de la microscopía SEM aplicada a depósitos obtenidos a los potenciales correspondientes.

Las características del inicio de la deposición, es decir la nucleación, son importantes porque tienen influencia sobre la calidad del depósito final. En efecto, la evolución del depósito está condicionada por las propiedades de los primeros núcleos sobre el metal base. Estas dependen del metal que se está depositando, del metal sustrato, de la presencia de complejantes y aditivos en la solución de electrodeposición, del pH, la temperatura y el tipo de perturbación eléctrica aplicada (de deposición galvanostática, potenciostática, voltamétrica o voltametría de onda cuadrada y de redisolución). En este trabajo, se estudia el proceso de nucleación mediante la aplicación de éstas técnicas y ha permitido determinar el rango de potenciales en el cual la nucleación tiene lugar y analizar las características de este proceso bajo diferentes condiciones experimentales (agitación, pH, temperatura, $[Zn^{2+}]$). Ch. Johans et al¹ indican que "el crecimiento de cada núcleo está determinado por la incorporación de nuevos átomos y que cuando es rápida la cinética de incorporación de iones a los núcleos el crecimiento está controlado por la transferencia de masa". En esta condición, se generan campos difusionales alrededor de los núcleos. Esos campos difusionales pueden llegar a superponerse. En ese caso, se dice que "chocan entre sí", y la consecuencia es que queda dificultada la llegada de iones Zn(II) a la zona del sustrato entre ellos. La resolución matemática de este problema es compleja y no se puede obtener una solución exacta, aunque hay modelos consistentes con el fenómeno descrito². Es importante destacar que, a los efectos de la calidad del depósito, se puede distinguir entre dos tipos de colisión entre núcleos: colisión blanda y colisión dura, que se analizan a continuación.

En el caso de haber baja velocidad de rotación ó de no haber rotación se forman sobre los núcleos campos de mayor profundidad en la solución. En este caso, como se dificulta la llegada de materia y la corriente se mantiene constante o puede disminuir formándose un pico. Estas condiciones hacen

que los núcleos sobre la superficie crezcan hacia la solución con poco relleno del espacio entre ellos. Se produce así, lo que se conoce como colisión blanda o "soft collision" entre núcleos. De esta manera, la posterior deposición masiva se producirá sobre una base deficiente con depósitos porosos, malos. Los transientes corriente – tiempo obtenidos en los experimentos de deposición, corresponden a nucleación instantánea y se correlacionan con las curvas teóricas de nucleación instantánea o progresiva, propuestas por las conocidas ecuaciones de Scharifker y Mostany². Milan Paunovic⁽³⁾ et al han explicado el aumento de corriente por el área integral superficial cuando hay más núcleos en la superficie, y aumenta el espesor, y explican que cuando la superficie tiene un área que va disminuyendo porque se cierra la superficie, debido a que el área integral va disminuyendo, se refleja en una corriente que disminuye.

Derek Pletcher⁴ señala que "cuando mayor es la agitación, es mayor la densidad de corriente límite j_l y por consiguiente la masa depositada". Nicholas M. Martyak⁵, para el estudio del cincado en medio ácido, utiliza bajas velocidades de rotación y encuentra que para w de 250 rpm la corriente está controlada por transporte.

En la mayoría de los trabajos, se investiga la etapa de nucleación en electrodeposición, mediante la cronoamperometría para distintos metales (cobre, cinc, níquel, cadmio, estaño, plata). Se ha encontrado poca bibliografía en la que se estudie la nucleación usando la técnica voltamétrica con rotación del electrodo de trabajo. La voltametría de onda cuadrada en las condiciones elegidas en las experiencias ha permitido desglosar cada una de las zonas de potencial durante la electrodeposición y particularmente la zona de potencial de "nucleación y crecimiento".

Procedimiento Experimental

Voltametría Catódica.

En la figura a, 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} .

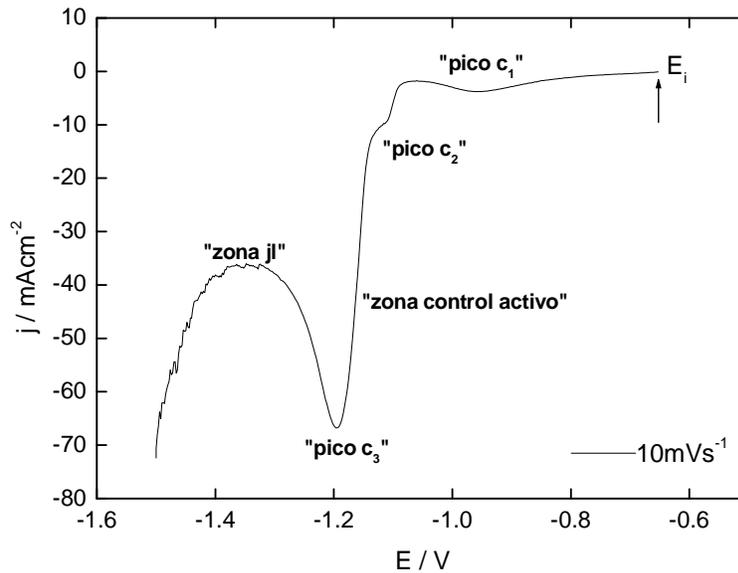


Figura a. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido $v = 10\text{mVs}^{-1}$, que muestra parámetros como i_{pc} , E_{pc} (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

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 $1\text{ o }2\text{ mV s}^{-1}$.

1.2 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 mVs^{-1} en todos los casos.

1.3 Fotomicrografías por SEM obtenidas en depósitos potenciostáticos a $-1,12\text{V}$ en el potencial $E_g = -1,12\text{ V}$.

1.4 Voltametría de Onda Cuadrada.

La voltametría de Onda Cuadrada consiste en un avance de potencial-tiempo mediante escalones. Los escalones son de un cierto ancho en mV y alto en mV. Cada punto se mide con una determinada frecuencia en s^{-1} .

En la figura b, se muestra como es la señal aplicada de potencial E / mV en función del tiempo t (segundos). El valor del potencial está dado por la fórmula

$$E_m = E_i - \left[\frac{m+1}{2} \right] \Delta E_s - E_{sw} \quad (50)$$

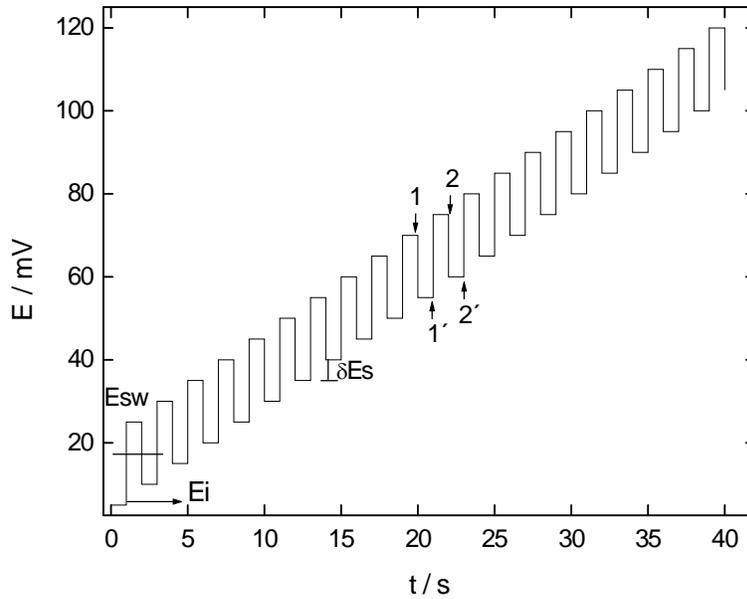


Figura b. Perturbación del sistema mediante una señal con escalones de potencial. Las flechas indican los puntos donde se hace la medición de corriente al final de cada hemiciclo. Se fija el valor de δE de avance en mV de un escalón al siguiente.

La voltametría de onda cuadrada "SWV square wave voltammetry", resulta de la medición de j y E , en cada escalón, en los puntos que se indican en las flechas, con la frecuencia fijada. Se registran los valores de corriente - potencial, simultáneamente en la voltametría directa, en la reversa y en la diferencia. En la "voltametría directa" para cada potencial se mide la corriente al final del escalón en cada pulso. La voltametría de onda cuadrada muestra la medición de la corriente en el potencial correspondiente al punto 1, de deposición, luego de la corriente al potencial siguiente, de disolución, en el punto 1', luego de la corriente de deposición en el potencial del pulso siguiente, en el punto 2, y luego la corriente de disolución en el potencial correspondiente a 2'. Se fija además cual es el

salto de potencial entre los puntos 2 y 2'. En los estudios se ha utilizado $\delta E_s = 1 \text{ mV}$ en todas las mediciones con voltametría de onda cuadrada.

Mientras que en la "voltametría reversa ó de retroceso" al final de cada escalón de potencial, se registra el valor de la corriente del proceso de disolución de lo depositado en el pulso anterior en los puntos 1' y 2'. En la "voltametría diferencia", al final de cada pulso se registra el valor diferencia de corriente entre los valores directo y el de retroceso.

En la "voltametría de onda cuadrada directa", figura c, el primer plateau es equivalente al "pico c_2 " ó proceso de nucleación que es equivalente al de la voltametría catódica porque pertenece a la misma zona de potencial. En la disolución se observa un pico que se puede asignar a un "pico de disolución" porque corresponde al retroceso con valores de j positivos, en la "voltametría de retroceso", que se corresponde con el c_2 de deposición.

El pico catódico durante la deposición masiva en el pico c_3 , en la "voltametría directa", no tiene un pico de disolución correspondiente en la voltametría de retroceso. Esto es así, porque el proceso de deposición se produce a potenciales mucho más negativos que el potencial reversible. Luego es mucho mayor velocidad de deposición con altos valores de j y también es alta la disolución con altos valores de j .

La "voltametría diferencia" corresponde al "proceso neto" de deposición menos el de disolución que ocurre en cada potencial.

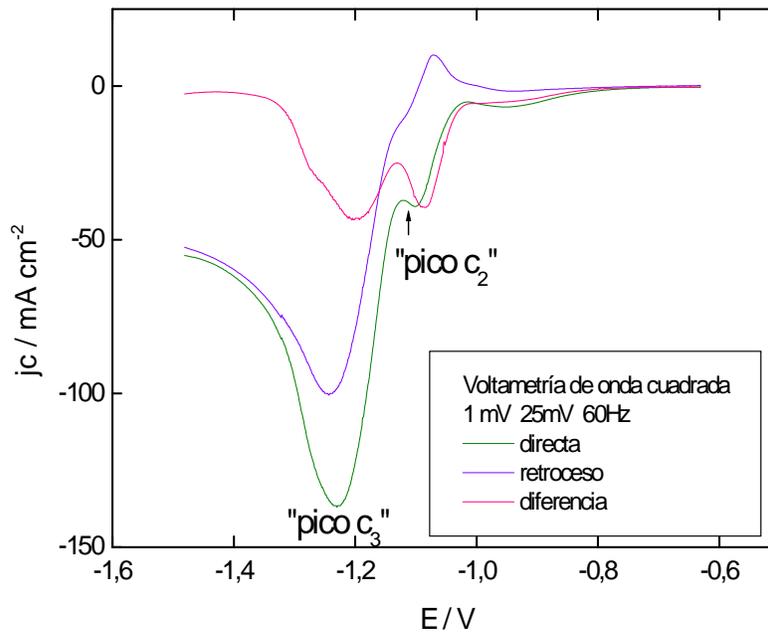


Figura c. Voltametría de onda cuadrada. Escalón aplicado de 1mV de ancho y de 25mV de alto, frecuencia 60 Hz. Perturbación del sistema mediante una señal (escalón) de potencial.

Se ven amplificados cada uno de los procesos que también se mostrarán en la voltametría catódica en los resultados experimentales. El avance en mVs^{-1} es el ancho del pulso multiplicado por la frecuencia. El resultado es $(1\text{mV} * 60\text{Hz})$ igual a 60mV s^{-1} .

Resultados

1.1 la relación entre c_2 y la nucleación.

La deposición iniciada voltamétricamente desde E_i y potenciostática en el potencial del pico c_2 , a $E_g = -1,12\text{V}$, se aprecia en la fotomicrografía, figura 1:

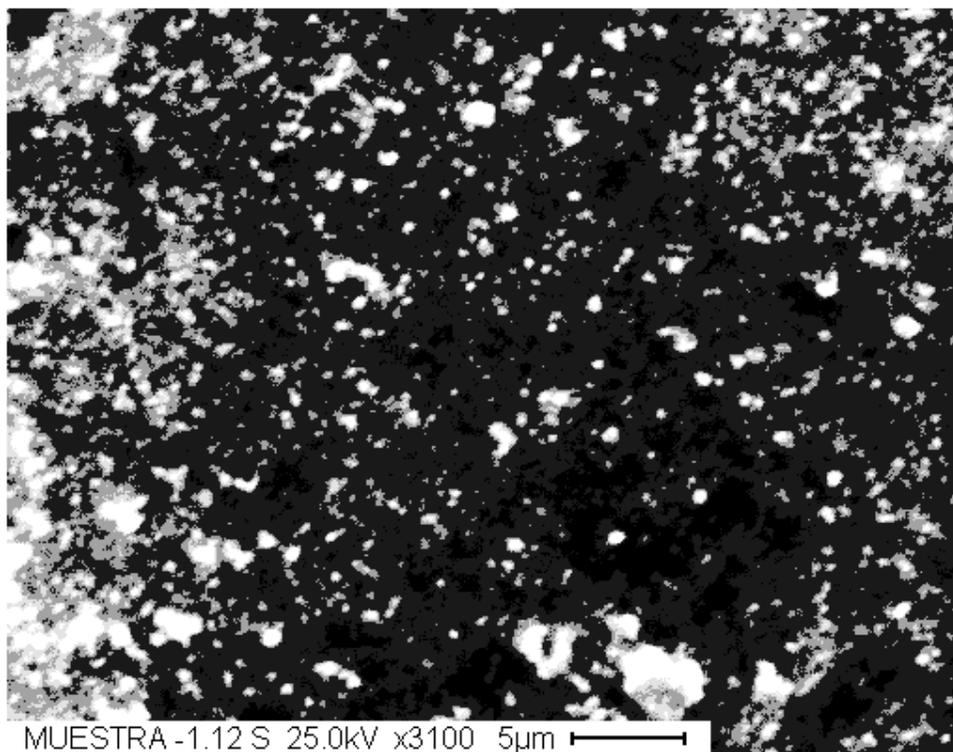


Figura 1. Fotomicrografía obtenida por SEM de depósitos voltamétricos potencioestáticos a E_g -1,12V durante 100 segundos, en la solución de electrodeposición de $ZnCl_2$ 0,3 M + NH_4Cl 4,2 M.

En ese potencial se observa que existe nucleación, fenómeno que no se observa a potenciales más positivos. En sistemas similares de electrodeposición de cinc sobre acero, en la bibliografía es conocido el inicio de la nucleación en sobrepotenciales próximos a $E = -1,10$ V ⁽⁶⁾, aunque las condiciones son transientes y los valores no son una constante.

Así, el pico c_2 en esa zona de potenciales está relacionado con el proceso de formación de núcleos al inicio de la electrodeposición.

La figura 2, muestra la dependencia de la densidad de corriente con el potencial, en la zona del pico c_2 , en condiciones hidrodinámicas controladas por la rotación del electrodo de trabajo. Se ve que según sean las condiciones de la experiencia, el proceso en c_2 puede originar un "plateau" ó un "pico" de corriente. Así a altas velocidades de rotación del electrodo, w , se observa la existencia de una "meseta" o "plateau" previa a la electrodeposición masiva.

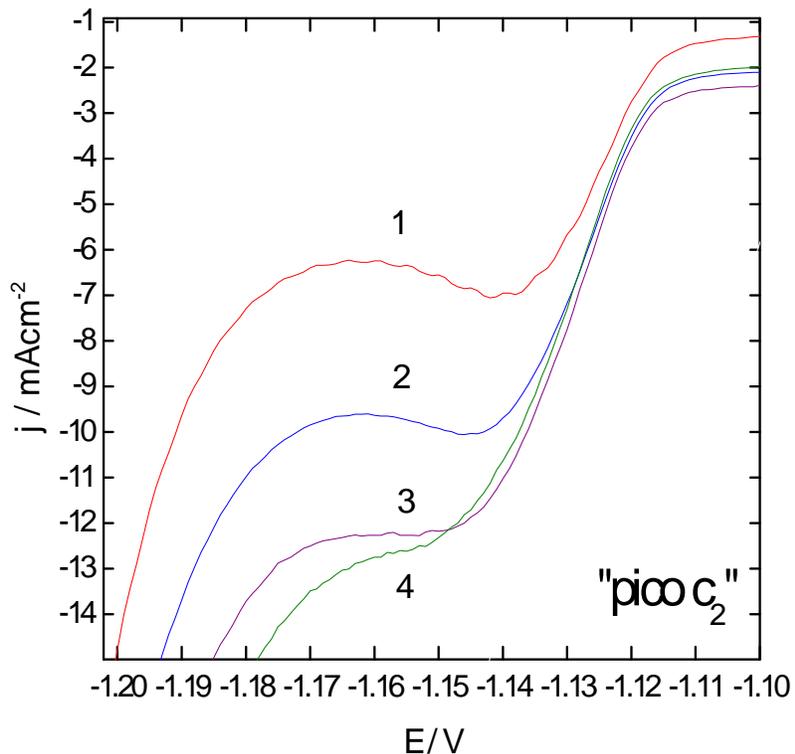


Figura 2. Efecto en el pico c_2 de la velocidad de rotación del electrodo, en solución de electrodeposición. Velocidad de rotación ω : 1- 500 rpm, 2- 1000 rpm, 3- 1500 rpm, 4- 2000 rpm. La velocidad de barrido $v=10 \text{ mVs}^{-1}$.

En el caso de una electrodeposición voltamétrica se obtiene una curva corriente - potencial típica en la que inicialmente la densidad de corriente aumenta mientras la transferencia de materia no limite la llegada de la especie a la superficie del electrodo. Cuando se llega a control difusional la corriente disminuye dando lugar a un pico voltamétrico. La agitación del electrodo permite controlar el espesor de la capa difusional, razón por la cual se puede llegar a un valor estacionario o meseta (corriente límite j_l)^(7,3). En el presente caso j_l depende de ω . Así, por ejemplo, trabajando a 10mVs^{-1} aparece un pico para rotaciones con $500 < \omega < 1000 \text{ rpm}$ y un plateau para rotaciones con valores de $1500 < \omega < 2000 \text{ rpm}$. Con la agitación y la consecuente mayor disponibilidad de materia para la electrodeposición, se forman más núcleos sobre la superficie. Lo que

conduce a una mayor área específica (área/volumen) de cada núcleo, llevando a una mayor área total. Se obtiene un depósito con más núcleos y "mayor refinamiento de grano". En la voltametría, el aumento del área superficial origina un aumento de la corriente al inicio del "plateau".

En otras palabras, el aumento de corriente se produce por la llegada de materia desde la solución a los núcleos formados. Este proceso de transferencia de materia ocurre según sea la disponibilidad del ión Zn^{2+} que se está depositando.

Cuando disminuye la disponibilidad del ión Zn (II) en la solución, ya sea por su complejamiento o por una baja concentración del mismo, se dificulta la llegada de masa a los núcleos, modificándose las características de la deposición. Así, el consumo de la especie activa genera un gradiente de concentración que puede llegar hasta el agotamiento en la superficie, llegándose al control difusional o por transporte.

Como se indicó anteriormente, la diferente forma en la voltametría es el resultado del balance entre el consumo y a la reposición de materia. Cuando la reposición y el agotamiento son iguales, la corriente en la voltametría con rotación, se mantiene constante (plateau). En cambio, si el consumo es mayor que la reposición se observa la disminución de la corriente en la voltametría (pico). La agitación de la solución además de facilitar la llegada de materia a los núcleos, afecta a los campos difusionales, porque disminuyen los gradientes de concentración en la solución. En este caso, la agitación hace que aumente la j_l límite y consecuentemente, con el mayor aporte de materia, la velocidad de crecimiento de los núcleos aumenta. El avance de este proceso lleva a que los núcleos "choquen" entre sí.

La rotación del electrodo modifica el perfil de concentración entre la solución y los núcleos incrementando el flujo de materia durante la deposición. Así, con el aumento de la velocidad de rotación del electrodo, la mayor disposición de iones zinc permite que los núcleos se recubran con mayor facilidad. Macroscópicamente se observa un aumento de la densidad de corriente de pico con el aumento de la velocidad de rotación, ver la figura 2. Como consecuencia, la etapa de nucleación se favorece con la rotación, por la mejora en la transferencia de materia.

La corriente en la voltametría aumenta más cuando es mayor el área o la superficie alrededor de los núcleos que se liga al refinamiento de grano.

Este refinamiento de granos contribuye a mejorar todo el proceso de electrodeposición. Por otra parte, se facilita el contacto entre los núcleos que además tienen un crecimiento lateral importante, llegando finalmente a colapsar. Se tiene así la "colisión dura" entre ellos o "hard collision".

En la figura 2, se advierte que a un dado sobrepotencial la densidad de corriente límite aumenta al aumentar w , lo que implica control por transferencia de materia. A partir de 1500 rpm ó 2000 rpm la corriente límite varía muy poco, lo que está asociado al pasaje de control por transferencia de materia a control activado.

En la figura 3, en función de los datos medidos en la potenciostática al inicio de la deposición (-1.12 V) y de las ecuaciones de nucleación instantánea y progresiva para el cinc, se grafica el adimensional $(i/i_m)^2$ vs $(t/t_m)^2$ para comparar los resultados.

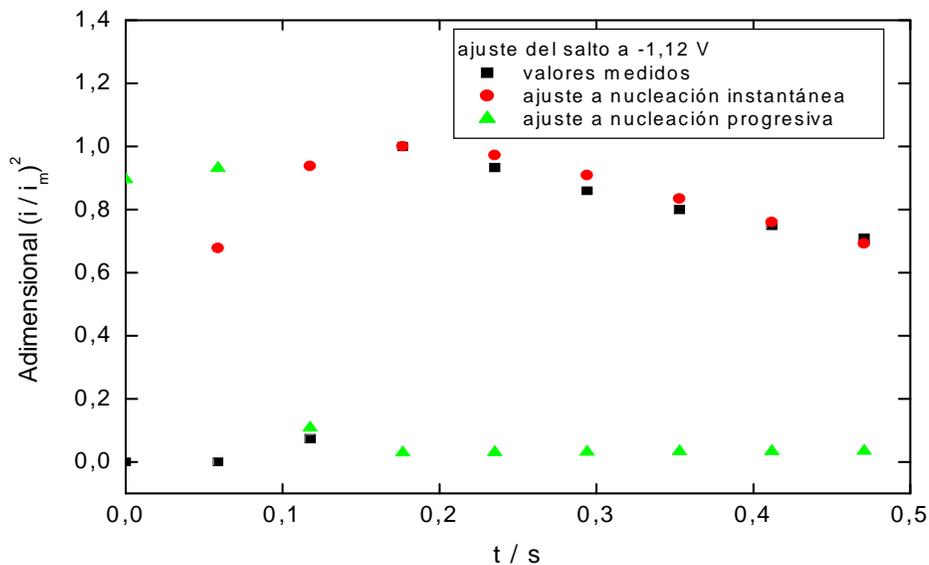


Figura 3. Ajuste al tipo de nucleación (instantánea o progresiva) del salto potenciostático (cronoamperometría) desde E_i a -1,12V.

En función de los datos obtenidos el salto se ajusta a nucleación instantánea.

1.2 El pico c_2 y la deposición.

En la figura 4, muestra una voltametría catódica típica en todo el rango de potenciales, superpuesta con una voltametría catódica –anódica (la voltametría con inversión) en la zona de potencial del pico c_2 .

La voltametría con inversión consistió en: 1- un barrido de potencial en dirección negativa hasta el potencial de inversión E_{inv} (elegido en la zona del pico c_2) y seguidamente 2- la voltametría anódica invirtiendo la dirección de barrido de potencial. Se observa un pico de redisolución en el barrido de inversión. En esta trabajo, se utiliza ésta técnica en forma novedosa para determinar el comienzo de la nucleación.

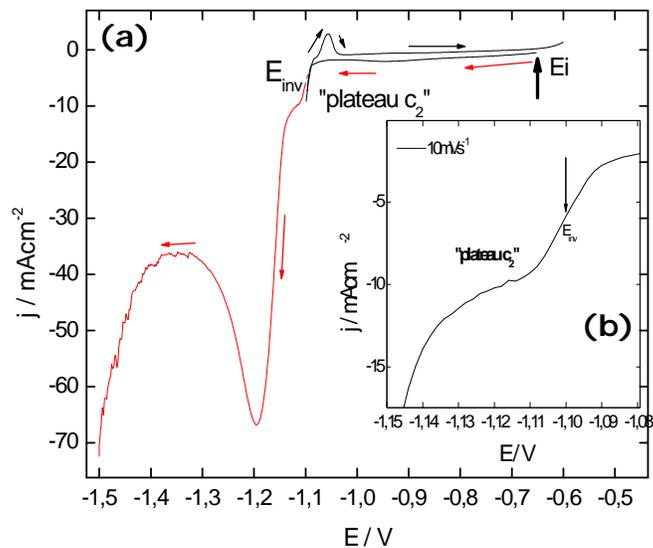


Figura 4. a Voltametría catódica en todo el rango de potenciales (color rojo) y b) voltametría catódica hasta $E_{inv} = -1,10V$ e inversión hasta el potencial inicial (color negro). Velocidad de barrido $v=10mVs^{-1}$.

La figura 4, muestra que cuando se barre desde E_i hasta el potencial $E_{inv} = -1,100V$ en la inversión, existe un pico. La ampliación en el recuadro a la derecha, figura 4(b), la flecha indica, que el potencial $E_{inv} = -1,100 V$ se encuentra al inicio del "plateau c_2 ".

El pico es debido a la disolución del cinc que previamente se deposita en el barrido hasta el potencial E_{inv} . De este modo, considerando lo discutido en la sección anterior, durante el berrido inverso se están redisolviendo los núcleos previamente formados.

Es importante tener en cuenta, que el potencial reversible del Zn / Zn²⁺, (dato medido experimentalmente a -1,07V, ver el trabajo, sobre el pico c₁). En la figura 5, se muestra el valor del potencial de inversión, E_{inv}, en el que comienza la deposición. Para demostrar en donde comienza la deposición, se realizaron los barridos desde el potencial inicial E_i, hasta distintos potenciales de inversión tomando valores cada 25 mV (por ejemplo, a potenciales de -1,050 V, -1,075 V y hasta -1,100V).

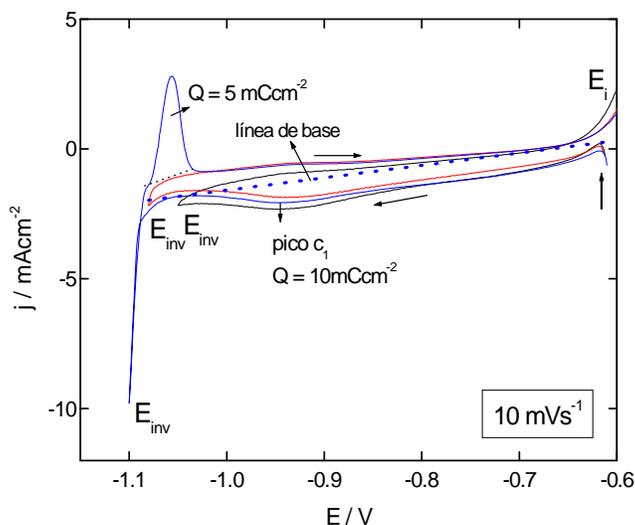


Figura 5. Voltametrías catódicas desde el potencial inicial E_i hasta los valores de potencial de inversión E_{inv} indicados: 1—1,050V, 2—1,075V, 3—1,100V y luego el barrido anódico hasta el potencial inicial.

Se encontró que se observa pico de redisolución en la inversión si se llega E_{inv} de aproximadamente -1,100 V. Para potenciales más positivos solo se obtiene corriente capacitiva. La carga de redisolución obtenida por integración del área entre el pico y la línea de base (línea azul punteada de la figura 4) es coincidente con la calculada por integración de la corriente de deposición hasta el potencial de inversión.

La carga correspondiente al pico es aproximadamente 12 mCcm⁻². El valor calculado se divide por el valor obtenido experimentalmente de la rugosidad R, que es 2 y el resultado es la carga de disolución Q_{dis} = 5 mCcm⁻², como se indica en la figura.

Estos valores de carga son altamente influenciados por los valores de la rugosidad (que pueden variar hasta $R = 6$, para el acero) durante la deposición y que dependen también del tipo de depósito. El tipo de depósito determina la rugosidad.

Este análisis demuestra que en los potenciales del pico c_2 , comienza la deposición. Por último, el valor obtenido de la carga de disolución, en la inversión después del pico c_2 es la deposición de unas 10 a 12 monocapas.

1.3 Deposición en el pico c_2 , analizada mediante la voltametría de onda cuadrada:

En la figura 6, se destaca en la voltametría de onda cuadrada, amplificada la zona de deposición y disolución en la zona de potenciales de c_2 .

Se comparan ambas voltametrías: de onda cuadrada y de barrido, ambas a una velocidad equivalente de unos 60 mVs^{-1} (considerando la frecuencia de la VOC de 60 Hz multiplicado por 1mV que es el ancho del escalón).

En la figura 6.a, en la voltametría de barrido curva 3, no se aprecia el pico c_2 , en la zona en que aparece en la voltametría de onda cuadrada "SWV".

Si bien, en las velocidades de barrido a 10 mVs^{-1} , ver la figura 4.b), el pico c_2 ocurre a los mismos potenciales. En la figura 6.b en la voltametría de onda cuadrada, en el recuadro de la derecha, se observa que el pico c_2 , comienza aproximadamente a $-1,040 \text{ V}$ y termina en $-1,140 \text{ V}$.

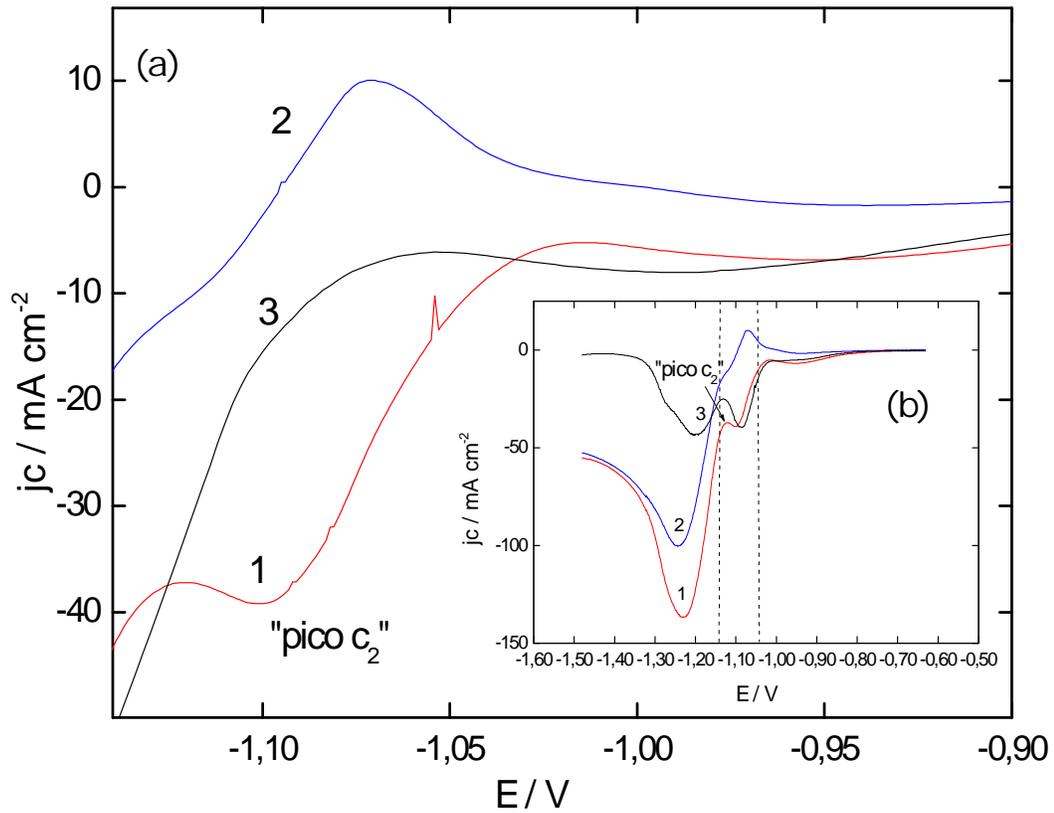


Figura 6. a Comparación en la zona del pico c_2 , entre la voltametría de onda cuadrada y la voltametría de barrido catódica: a) Voltametría de onda cuadrada 1 y 2. 1-rojo directa, 2- azul retroceso. Escalón aplicado de 1mV de ancho y de 25mV de alto, frecuencia 60 Hz. Perturbación del sistema mediante una señal escalón de potencial. 3- voltametría de barrido catódica a igual velocidad que la voltametría de onda cuadrada, $v = 60 \text{ mVs}^{-1}$. b) Voltametría de onda cuadrada en todo el rango de potenciales 1-rojo directa, 2- azul retroceso, 3-negro proceso neto. Las líneas punteadas verticales delimitan la zona de potenciales de c_2 .

La voltametría de onda cuadrada "SWV", figura 6.b, curva 3 en el recuadro, muestra dos picos debidos a procesos netos de deposición que corresponden a la zona de potenciales del pico c_2 y del pico c_3 en la voltametría de barrido catódica (figura 4.a).

La zona del pico c_2 de la voltametría de onda cuadrada (figura 6, curva roja) se corresponde con el proceso como el indicado en c_2 , porque se da en la misma zona de potenciales. Al mismo tiempo, la curva azul se corresponde con un proceso de disolución en los mismos potenciales que en la voltametría, figura 4.

En la figura 7, el máximo en la curva de "retroceso" puede interpretarse como ligado a un máximo de disolución cuando es máxima el área de cinc depositada sobre los núcleos. La disolución en la voltametría de onda cuadrada, pasa por un máximo en un potencial de $-1,070V$, en una densidad de corriente de j 10 mA cm^{-2} . Esta región de potenciales está relacionada con la zona del pico de disolución de la figura 5 (voltametría catódica), porque corresponde a la misma zona de potenciales.

Los pulsos hacen que el potencial de máximo se retrase respecto de lo que da la voltametría^(8,9).

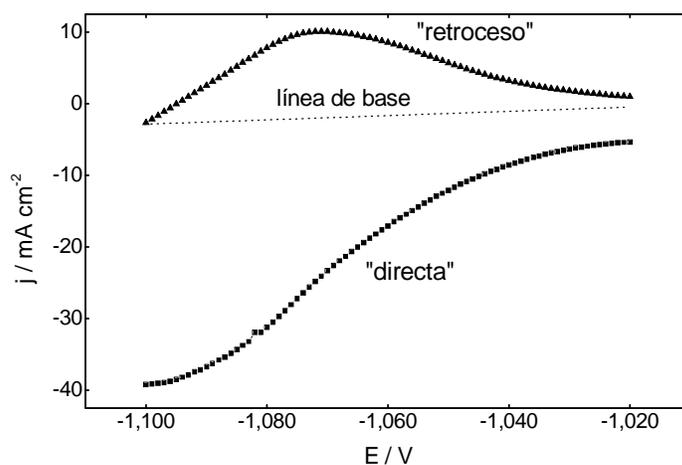


Figura 7. Voltametría de onda cuadrada en la zona del pico c_2 . Las condiciones de la experiencia fueron: barrido de onda cuadrada mediante saltos de ancho y altura de 1mV y 25 mV , respectivamente y a frecuencia de 60 Hz . 1- — "directa", 2- -- "retroceso".

Durante el barrido en la figura 6.b, al inicio, se toman los valores de j antes y después del potencial reversible. De este modo puede decirse que la curva "directa" representa el inicio de la nucleación en la electrodeposición, la

curva de "retroceso" corresponde a la disolución de los depósitos, en esa zona de potenciales.

Las dos técnicas: tanto la voltametría catódica, como la voltametría de onda cuadrada demuestran que la nucleación comienza en c_2 .

La nucleación en el pico o plateau en c_2 se evidencia mediante todas las técnicas utilizadas.

1.4 Análisis de incidencia de algunas variables en el proceso de nucleación

La nucleación depende de la velocidad de barrido, del pH, de la concentración de Zn^{2+} en la solución y de la velocidad de rotación.

Influencia de la velocidad de barrido en c_2 .

En la figura 8, se muestra la forma del pico c_2 en función de la velocidad de barrido. Se puede observar a velocidades entre 10 y 20 $mV s^{-1}$ un "plateau" en la zona de potenciales de c_2 , que no se distingue a mayores velocidades de barrido.

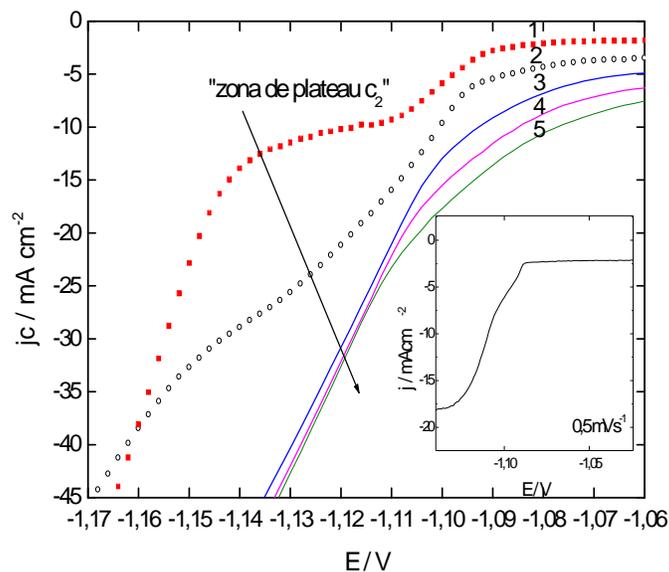


Figura 8. a) Influencia de la velocidad de barrido en la zona de potenciales del pico c_2 de la voltametría. Velocidad de barrido 1- 10 $mV s^{-1}$, 2- 20 $mV s^{-1}$, 3- 50 $mV s^{-1}$, 4- 75 $mV s^{-1}$, 5- 100 $mV s^{-1}$. b) 6- 0,5 $mV s^{-1}$.

El pico ó el plateau en c_2 , depende de las condiciones de la experiencia, y desaparece para velocidades mayores ó iguales que 50 mVs^{-1} .

A bajas velocidades de barrido, los tiempos largos dan mucho tiempo al proceso de reposición de materia y al consumo para la formación de los núcleos. De ahí, la formación del plateau (reposición y consumo son iguales). Mientras que a altas velocidades de barrido, los tiempos del barrido disminuyen y los sobrepotenciales para la nucleación se desplazan hacia valores más anódicos. En este caso, los cortos tiempos de barrido no permiten que haya reposición y consumo de materia a los núcleos para la nucleación. Por lo que los valores de j , aumentarán abruptamente en un pequeño rango de potencial. Se forman muchos núcleos que se recubrirán con otros núcleos. Por ello, ocurre el aumento vertiginoso de la nucleación con el consiguiente aumento de j . Por eso, no se ve el pico en la zona de potenciales de c_2 .

En la región del pico c_2 a muy baja velocidad de barrido de $0,5 \text{ mVs}^{-1}$, recuadro de la figura 8, prácticamente en condiciones estacionarias se ve que al comienzo del barrido se produce un plateau debido a la nucleación por la causa que se explicó más arriba. Mientras que en la figura 8. b, recuadro, a potenciales más negativos en la zona de deposición masiva con control por transferencia de materia aparece un "plateau", donde la densidad de corriente por el proceso difusional llega a un valor límite de la j de 18 mA cm^{-2} que se mantiene constante. Este valor calculado es típico para la concentración de Zn^{2+} utilizada de $0,3\text{M}$.

De manera que cuando v aumenta, el pico se adelanta hacia potenciales más anódicos ver la flecha en la figura 8.a.

1.5 Influencia del pH de la solución en c_2 .

El aumento de pH de la solución corre el pico c_2 en el sentido indicado en la figura 9. El pico se desplaza en el sentido anódico así como el pico c_3 , ver la misma figura 9b, recuadro. Este fenómeno del corrimiento del c_3 se podría explicar por el desplazamiento el equilibrio $\text{Zn}^{2+}/\text{ZnOH}^+$. Como es conocido, según sea la composición de la solución y el pH, cambia el diagrama de especiación.

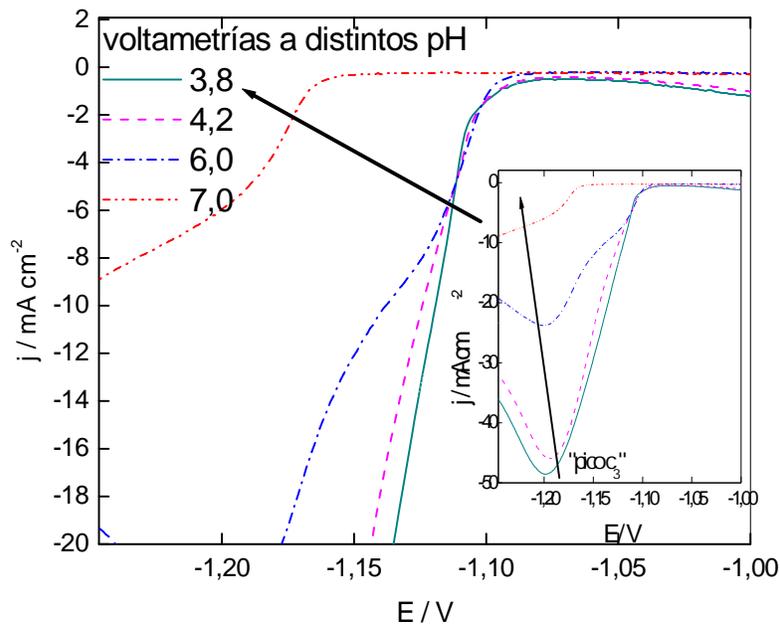


Figura 9. Influencia del pH de la solución de electrodeposición en el pico c_2 de la voltametría. 1- pH 3,8, 2- pH 4,2, 3- pH = 6,0, 4- pH = 7,0. La velocidad de barrido $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. b. recuadro influencia del pH en el pico c_3 .

En la figura 9, se observa que la zona de potencial del pico c_2 se desplaza hacia valores más anódicos para soluciones más ácidas.

Los sobrepotenciales η , para iniciar la nucleación son menores para soluciones más ácidas y, son mayores cuando menor es la concentración de protones, ver la flecha en la figura 9. Asimismo, cuando el pH es mayor, a pH = 7, el valor del sobrepotencial η necesario para iniciar la nucleación es mayor. Este fenómeno puede explicarse por una posible formación de protones asistida por el equilibrio $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$, al inicio de la deposición.

1.6. la concentración de cinc en la solución

A medida que aumentan las concentraciones de cinc en la solución, el pico se adelanta hacia potenciales más anódicos^(10,11).

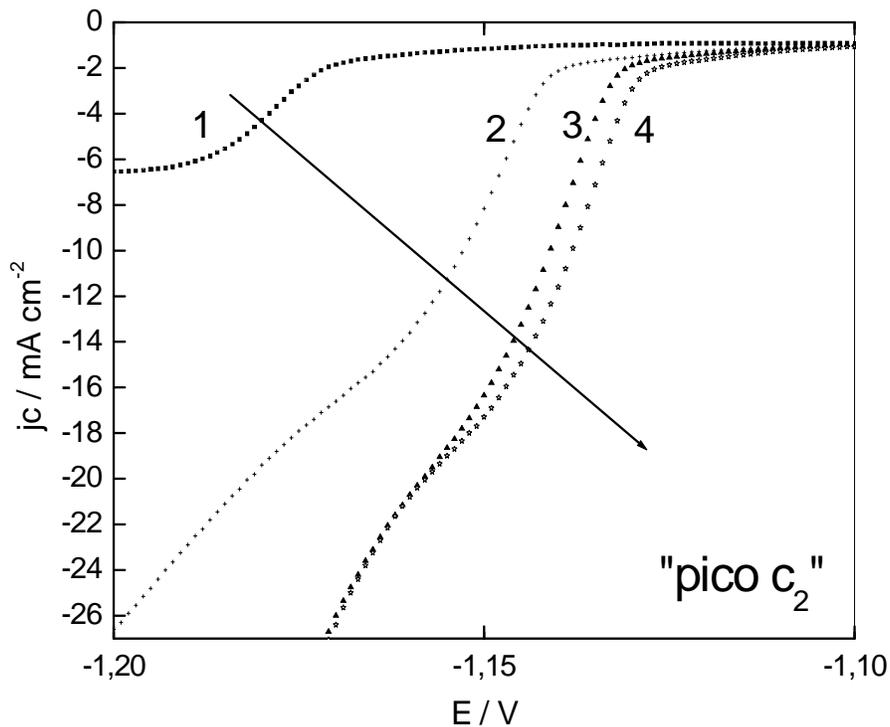


Figura 10. Efecto de las concentraciones crecientes de cinc en la solución de electrodeposición en el pico c_2 de la voltametría. Siendo los valores de C_{zn} 1- 0,03M; 2- 0,15M, 3- 0,25M, 4- 0,30M. La velocidad de barrido $v = 10\text{mVs}^{-1}$. $\text{pH} = 4$.

En este caso, los sobrepotenciales cambian con los iones Zn^{2+} presentes en la solución, del mismo modo que varían con la concentración de H^+ , como se puede apreciar en la figura 10.

Para soluciones más diluídas de Zn^{2+} , es mayor el sobrepotencial para el inicio del pico c_2 , que para el caso de soluciones más concentradas.

Se encontró que el desplazamiento es debido a que mayores son las concentraciones de Zn^{2+} , se ve facilitado el inicio del proceso de nucleación. Esto es así, porque es menor el sobrepotencial necesario para que comience la nucleación, debido a la mayor disponibilidad de iones que se reducen.

Mahmud. Z⁽¹²⁾ en su tesis ha demostrado que para depositar cinc a partir de soluciones fuertemente ácidas se necesitan menores sobrepotenciales o más bajas densidades de corriente" porque es más fácil que el equilibrio se

desplace en el sentido de producción de Zn, ver los resultados de la figura 9.

1.7 Análisis de la respuesta voltamétrica rotando el electrodo de trabajo a velocidad angular [ω / s^{-1}].

En las experiencias en condiciones de rotación del electrodo de trabajo se demuestra la linealidad entre j_p y $\omega^{1/2}$. Se utiliza este tipo de sistema, porque facilita el transporte de materia a la superficie del electrodo de acero. La ecuación teórica de Levich se emplea para este tipo de sistemas en los que la corriente límite i_l es proporcional a la velocidad de rotación $\omega^{1/2}$, y a la concentración de Zn^{2+} presente en la solución.¹³⁾

$$i_l = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_0^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \omega^{1/2} \quad (1)$$

En la ecuación todos los términos tienen el significado habitual. En la figuras 11 a y b, se demuestra que en el pico c_2 , en condiciones de rotación del electrodo existe linealidad entre el valor de j_p vs $\omega^{1/2}$, donde la ordenada al origen es igual a cero.

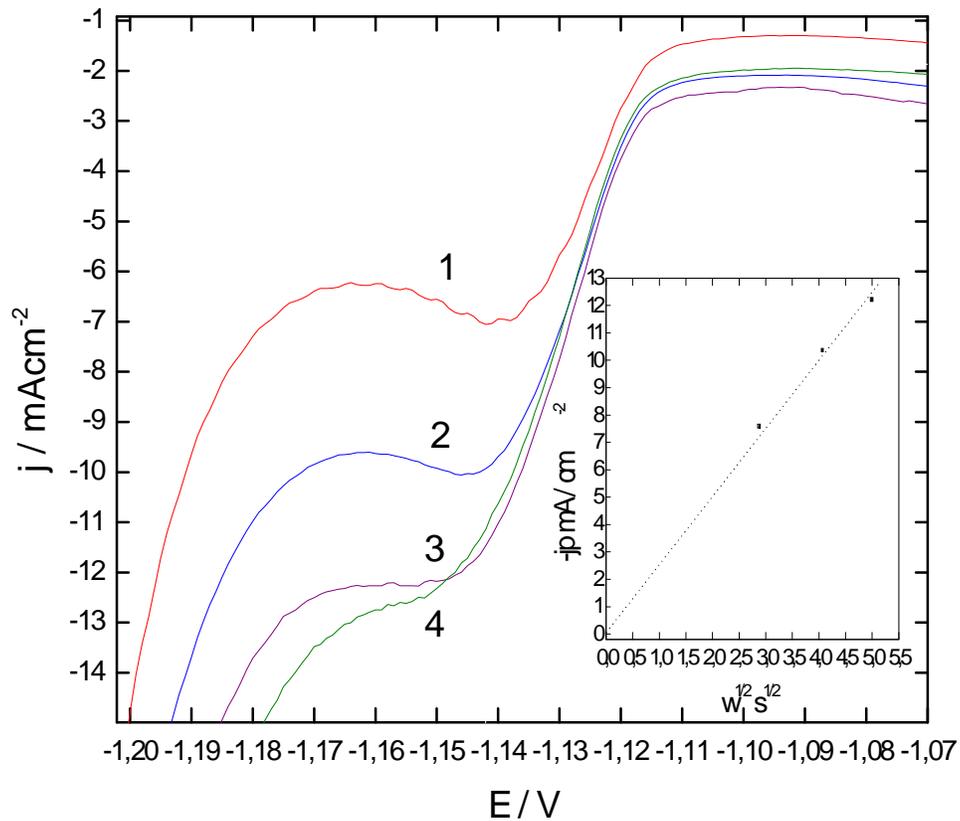


Figura 11. a) Efecto en la corriente del pico c_2 de la velocidad de rotación del electrodo, en solución de electrodeposición. Se obtuvieron las voltametrías para los siguientes valores de la velocidad de rotación: 500, 1000, 1500, y 2000 rpm. b) j_p del pico c_2 vs la velocidad de rotación $\omega^{1/2}$ s^{1/2}.

Los valores de la densidad de corriente estacionaria en el pico c_2 , para diferentes velocidades de rotación permiten deducir los valores de los coeficiente de difusión obtenidos de la ecuación (1). El valor promedio calculado es $D = 5 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹, es próximo a los valores calculados mediante voltametría para el caso de sistemas irreversibles. La linealidad de j_p vs $\omega^{1/2}$ indica que en la zona del pico c_2 el proceso es difusional.

1.8. Análisis de depósitos potencioestáticos

En la figura 12, se presentan los cronoamperogramas correspondientes a saltos potencioestáticos que se realizaron desde el potencial inicial E_i $-0,65V$, a los potenciales E_g , donde comienza el proceso de nucleación en la zona del pico c_2 .

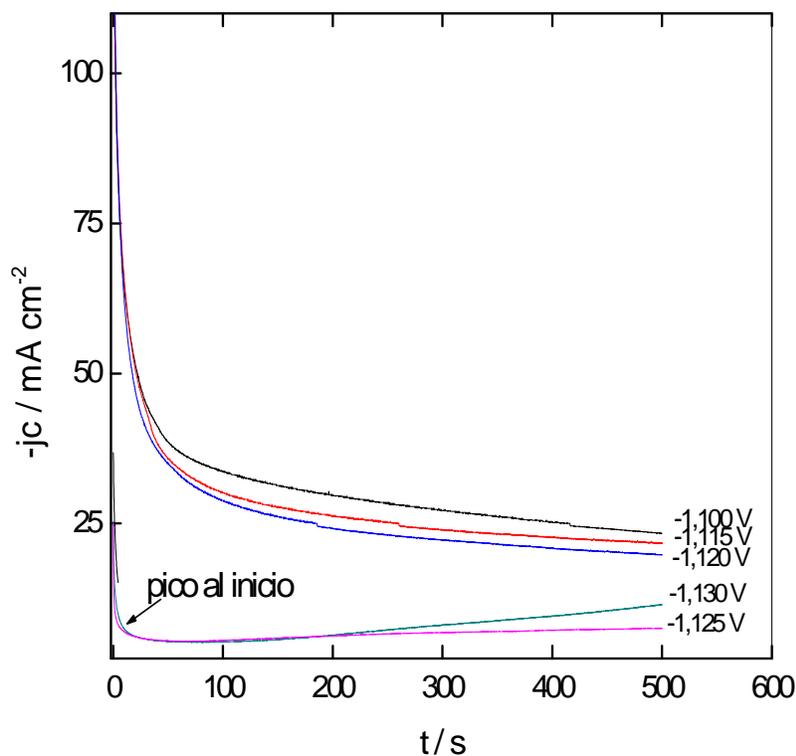


Figura 12. Familia típica de transientes potencioestáticos en solución de electrodeposición desde E_i hasta la zona de los potenciales E_g , del pico c_2 , de la voltametría catódica, 1) $-1,100V$, 2) $-1,115V$, 3) $-1,120V$, 4) $-1,125V$, 5) $-1,130V$.

Se puede notar en la figura, que al finalizar cada transiente, los saltos desde el potencial inicial $E_i = -0,65V$ hasta los potenciales E_g : $-1,100V$; $-1,115V$ y $-1,120V$, tienden a una j estacionaria y próxima. En ninguno de los tres casos se advierte al inicio, a bajos tiempos, un pico de corriente atribuible a la nucleación. Pero en los saltos a los potenciales $-1,125V$ y a $-1,130V$ se insinúa un pico de corriente en los inicios del transiente, que sí estaría relacionado con la nucleación, ver la figura 12.

Se ha visto que al inicio, antes de polarizar el electrodo de trabajo y después durante el experimento, el electrodo permanecía cubierto de una

gran cantidad de burbujas de hidrógeno. Al final de la experiencia, se observó la superficie con un área grande cubierta de burbujas, donde el depósito no llegaba a cubrir totalmente el sustrato, lo que indica la presencia de núcleos formando islas. Este fenómeno, posiblemente se deba a la formación de "campos difusionales" de Zn^{2+} alrededor de la superficie de los núcleos, que impiden la llegada de cinc al resto de la superficie. Al haber campos difusionales, queda inhibida la coalescencia de los núcleos, manteniendo la superficie del acero libre, donde se forman lugares propicios para la "reducción de protones" y consiguiente evolución de hidrógeno. En el caso del cinc, la densidad de corriente de intercambio j_0 es muy alta. Según Trejo y colaboradores⁽¹⁴⁾, G. Trejo, Gil e I. Gonzalez^(15,16) un valor de j_0 alto facilita la formación de campos difusionales sobre los núcleos, los que impiden la colisión dura entre ellos.

Si se modifica la constante de velocidad de llegada del metal a los núcleos, se modifica la nucleación, se mejora en forma notable el proceso de electrodeposición. Una posibilidad es con la utilización de complejantes o aditivo o mezclas de aditivos en la solución. Éste es un proceso deseable en electrodeposición de acuerdo a la teoría de S. Fletcher y J. Dini^(17,18).

Conclusiones

1. Los aportes en el trabajo respecto de la teoría de la nucleación se aplican los conceptos de "soft collision" y "hard collision", que se utilizan para diferenciar entre uno y otro caso de choque de núcleos y están asociados al cambio de densidad de corriente.
2. Se analiza el pico o plateau ligado a la reposición y consumo de materia. Asimismo es fundamental tener en cuenta, que se generan zonas de agotamiento de materia alrededor de los núcleos. Habiendo identificado el problema se ha solucionado rotando para mejorar la Transferencia de Materia. Se estudia el proceso de la nucleación mediante la voltametría de barrido a altas velocidades de rotación, w , del electrodo de trabajo.
3. Se utilizan la voltametría de barrido más la voltametría de inversión para determinar los potenciales en los que se inicia la deposición.

4. El desglose de cada uno de los procesos de electrodeposición se hace mediante la voltametría de onda cuadrada.
5. El proceso de nucleación modifica el proceso total de electrodeposición. Por eso se busca que la nucleación comience en las condiciones apropiadas durante la deposición. Así, puede producirse refinamiento de grano en el proceso final de electrodeposición cuando son buenas las condiciones al inicio durante la nucleación, por ejemplo, una buena agitación, una concentración adecuada del metal que se está depositando, una alta temperatura, una alta densidad de corriente o un alto sobrepotencial, un pH ácido adecuado y la presencia de aditivos.
6. La zona de potenciales de c_2 , se debe a la nucleación. La forma del plateau o del pico dependen de las condiciones de la experiencia, de la velocidad de barrido ó la velocidad de rotación del electrodo durante la voltametría. La agitación ayuda a reponer la masa para que el choque entre núcleos se transforme de choque blando "soft collition" a choque duro entre núcleos. Este tipo de choque es deseable para un buen proceso de electrodeposición.
7. El proceso de nucleación aparece como un pico a velocidades de rotación w de 500 o 1000 rpm, a la misma velocidad de barrido. De ese modo el inicio del proceso con el aumento de la corriente, está relacionado a los núcleos que se forman y su crecimiento. La disminución de corriente se relaciona con el agotamiento de la especie que está depositando. A velocidades más altas de $1500 < w < 2000$ rpm se pierde la forma de pico en c_2 y cambia por el plateau. El plateau está asociado a la reposición de materia a los núcleos y su consumo.
8. El fenómeno en c_2 depende también de la difusión. Cuando se agota el ión que llega a los núcleos se forman zonas de agotamiento ó "campos difusionales" sobre los núcleos.
9. Una alta concentración de ión cinc en soluciones ácidas, durante la nucleación, desplaza los sobrepotenciales hacia valores de potenciales más positivos porque se facilita la nucleación.

10. Cuando aumenta la velocidad de barrido, se facilita el proceso de nucleación porque el mismo se desplaza a potenciales más positivos.

11. En el caso de los saltos potencioestáticos sólo se observa un pico de nucleación, a partir de -1,125 V.

Referencias

¹ Christoffer Johans, Riika Latineen, Kyosti Kontturi, David J. Schiffrin, Nucleation at liquid liquid interfaces: electrodeposition without electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 488 (2000) 99-109.

² Scharifker, B.R., Mostany, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site, *J. Electroanal. Chem.*, 13 (1984), 177.

³ Milan Paunovic. *Modern Electroplating*. Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic. Fourth edition. pp. 10.

⁴ Derek Pletcher and F-C. Walsh. *Industrial Electrochemistry* - Springer. 1993.

⁵ Nicholas M. Martyak, Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes. *Electrochimica Acta* (2004). Elsevier

⁶ Joo-Yul Lee, Jae-Woo Kim, Min-Kyu Lee, Hyun-Joon Shin, Hyun-Tae Kim, and Su – Moon Park, Effects of organic additives on initial stages of zinc electroplating on iron *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C25-C31.

⁷ Derek Pletcher and Frank C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall. Second edition. 1990.

⁸ Janet Osteryoung and O´Dea. *Square Wave Voltammetry*. Búfalo University. New York. 1985.

⁹ A.J.Arvia and D. Posadas, in *Encyclopedia of the Elements*, Vol. 3, A. J. Bard. ed., Marcel Dekker. New York, 1975.

¹⁰ G. M. Westrip, Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer—engel theory for bonding in metals and intermetallic phases. *J. Chem Soc., London*, 125 (1924) 1112.

¹¹ A. L. Marshall, *Trans. Faraday Sc.*, 21 (1925) 297.

¹² 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.

¹³ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. New York. J. Wiley & Sons. 1980. J. Wiley & Sons. 1980.

¹⁴ G. Trejo, G, Ortega R. B., Meas Y. V, Ozil P., Chainet E., Nguyen B., Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 4090.

¹⁵ Trejo, A.F.Gil, and I. Gonzalez. Electrodeposition of gold in ammoniacal medium: influence of substrate and temperature *J. Applied. Electrochemistry*. 26 (1996) 1287.

¹⁶ G. Trejo, G-, Ortega R. B., Meas Y. V, Ozil P., Chainet E., Nguyen B., Temperature effect on the electrocrystallization processes of gold in ammoniacal medium. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3404.

¹⁷ S. Fletcher S., Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory. *J. Electroanal. Chem and Interfacial Electrochemistry*, 118 (1981) 419.

¹⁸ J. Dini. *Electrodeposition*. Noyes Publications. Ch. 6. 1993. p.147.

¹⁹ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C. El estado inicial durante el acondicionamiento del acero para la electrodeposición de Zinc en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires . 2016. http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=technicalreport&d=technicalreport_00016

²⁰ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C.. Electrodeposición de cinc en medio ácido: Influencia de aniones y aditivos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00017.pdf

²¹ Mahmud, Z.; Gordillo, G. Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00015.pdf