

Voltimetría de Onda Cuadrada para estudiar la Electrodeposición de cinc en medio ácido. Zona de potenciales de control por transferencia de masa.

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

Se analizan en esta sección los procesos durante la deposición masiva. Se utilizan para éste estudio la voltimetría de onda cuadrada aparte de la voltimetría catódica de deposición, para determinar cómo influyen las zonas de potenciales de deposición masiva (pico c3 y densidad de corriente límite) en la calidad de los electrodepósitos. Se hace para analizar en la deposición, el efecto de variables como la velocidad de barrido, el pH y la temperatura.

Electrodeposición. Zinc. Voltimetría de onda cuadrada. SEM

Introducción

Se sabe que el material y el acondicionamiento del sustrato influyen notablemente en el depósito obtenido. Así también influye el tratamiento superficial previo. La condición inicial o el tratamiento de la superficie, anterior a la electrodeposición, influye en la formación del recubrimiento¹⁻⁴. Además es fundamental tener en cuenta que, la técnica de electrodeposición utilizada (galvanostática, potencioestática, voltimetría), es bien diferente el recubrimiento obtenido. La voltimetría de Onda Cuadrada⁵ también se usa para electrodeposición en laboratorio, y se usa para desglosar procesos durante la deposición. Fundamentalmente, es usada como técnica de Química Electroanalítica y 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 3, 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 de la ecuación (1):

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

La perturbación de potencial con deposición disolución y luego, deposición disolución, se da de acuerdo a la figura que sigue:

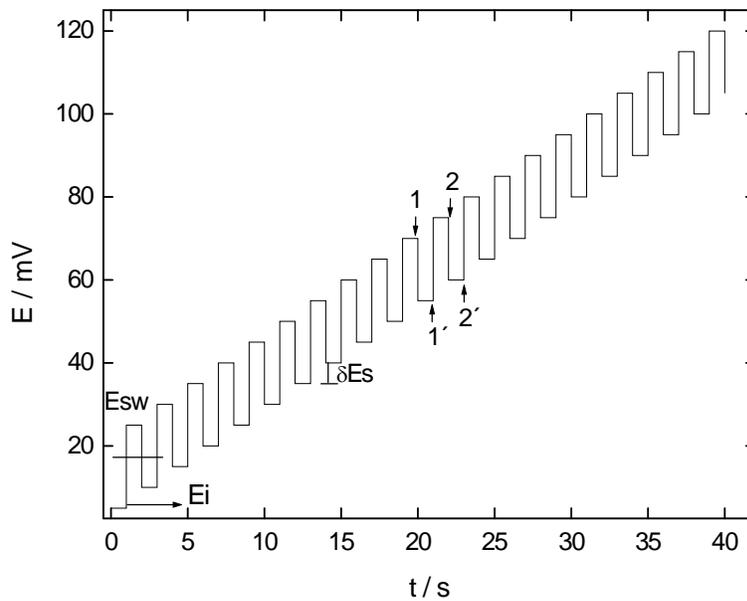


Figura a. Perturbación del sistema mediante una señal con escalones de potencial. Las flechas indican los puntos donde se hace la medida de corriente al final de cada hemicycle. Se fija el valor de δE de avance en mV de un escalón al siguiente.

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 éstos estudios se ha utilizado $\delta E_s = 1\text{mV}$ en todos 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.

Metodología empleada:

1-Preparación de la solución de electrodeposición:

La solución utilizada y elegida para la electrodeposición de zinc con pH 4 tiene una composición ZnCl_2 0,3M + NH_4Cl 4,2M. Se preparan para los estudios, soluciones con la fuerza iónica de $I = 5,1\text{M}$, 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. 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⁽¹⁾ "se pueden utilizar altas densidades de corriente, sin que los depósitos sean rugosos ó quemados".

2. Preparación de la solución de base

La solución de base de NH_4Cl 4,2 M a pH ajustado al valor de $3,9 \pm 0,1$, con HCl diluido 1/100 V/V se preparó substituyendo el catión cinc de la solución de electrodeposición, por otro catión que no se electrodeposite. En este caso, ión amonio, asegurando que se mantiene constante la fuerza iónica de los iones en la solución.

3. Sustrato o metal de base: se usó acero 1010, pulido con esmeril 600.

4. Potencial Inicial: se aplica al inicio de la experiencia y es 5 mV más anódico que el potencial de circuito abierto (sin pasaje de corriente) y próximo a $E_i = -$

0,65volt. El tiempo de acondicionamiento es de 300s a $E_i = -0,65v$. Luego, para la electrodeposición se usa la voltimetría de onda cuadrada.

5. Electrodeposición mediante la técnica de Voltimetría de Onda

Cuadrada VOC: Para ello, se producen escalones de 1 mV de ancho, 25 mV de alto y frecuencia 60 Hz. La velocidad de barrido elegida fue de $v = 60 \text{ mVs}^{-1}$.

6. Estudios de SEM: se analizó en todos los casos, un área de 1mm x 1mm. La preparación de las muestras con depósitos electrocincados se hicieron potencioestáticamente a E_g , potencial de deposición, durante 100 s, en medio de ZnCl_2 0,3M + NH_4Cl 4,2M.

Resultados obtenidos

1.1 Análisis del proceso de deposición masiva por la técnica de onda cuadrada "VOC".

Se encontró que se puede explicar mejor el proceso que ocurre en c_3 . Se visualizan en la figura 1, todas las zonas de potencial que corresponden a las reacciones del proceso de electrodeposición de cinc y en particular, la zona del pico c_3 .

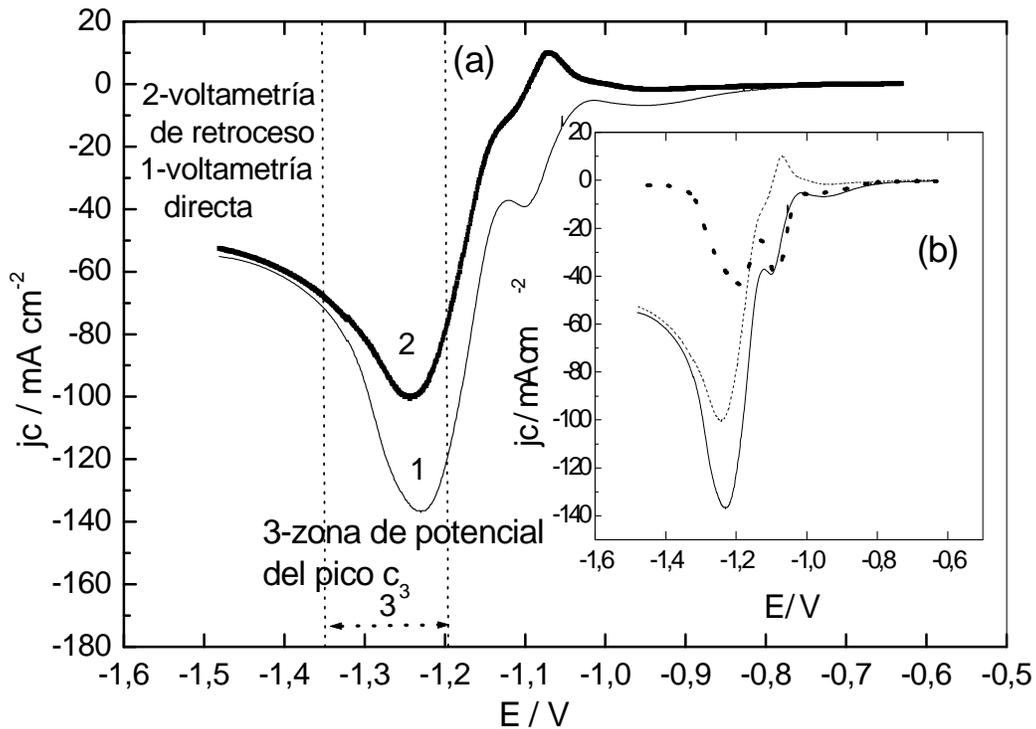


Figura 1.a. Voltametría de Onda Cuadrada en la zona del pico c_3 . 1- --directa, 2- — retroceso. $ZnCl_2$ 0,3M + NH_4Cl 4,2M. Sin agregado de aditivo. Acero pulido con esmeril 600. Potencial Inicial $E_i = -0,65$ volt. Tiempo de acondicionamiento 300s a $E_i = -0,65$ v. Se producen escalones de 1 mV de ancho, 25 mV de alto y frecuencia 60 Hz. Velocidad de barrido $v = 60$ mV-s. b) recuadro: Voltametría de onda cuadrada donde aparece la voltametría diferencia (“trazo grueso”).

Primeramente en la VOC, en cada paso de avance en el sentido catódico de potencial desde E_1 a E_2 se deposita cinc y se registra j_1 , densidad de corriente de deposición “directa” en la voltametría directa. En el paso siguiente, se produce un retroceso con salto al potencial E_1 , y registra j_2 de disolución, que aparece en la voltametría de retroceso. Desde E_2 a E_1 se produce la disolución de cinc previamente depositado, en el caso que lo hubiera. Luego en el salto a E_3 , se registra j_3 , que es más catódico que E_2 y, se produce electrodeposición. El proceso continúa así, hasta finalizar el barrido. En la zona del pico c_2 , las densidades de corriente de retroceso son positivas, al inicio de la deposición como se aprecia en la figura 1.a. y 1.b.

Por otra parte, en la "zona de potenciales del pico c_3 ", se mide una densidad de corriente de retroceso, catódica, ver la figura 1, curva 2. En la figura 1.b, recuadro, en la zona de potenciales del pico c_3 , se aprecia en la "voltametría diferencia" donde la densidad de corriente de "deposición neta, negativa", curva resultante es de trazo grueso, punteada. Los valores de densidades de corriente negativas, en cada potencial, evidenciarán que en la zona de c_3 , como consecuencia del fenómeno de la deposición masiva, la densidad de corriente de retroceso es muy alta y negativa porque se deposita mucho más que lo que se disuelve.

1.2 Influencia de la velocidad de barrido en el pico c_3 .

En la voltametría catódica a diferentes velocidades de barrido en las figuras 2, y 2.b), se demuestra la linealidad de la relación entre la densidad de corriente j_p del pico c_3 vs la velocidad de barrido $v^{1/2}$.

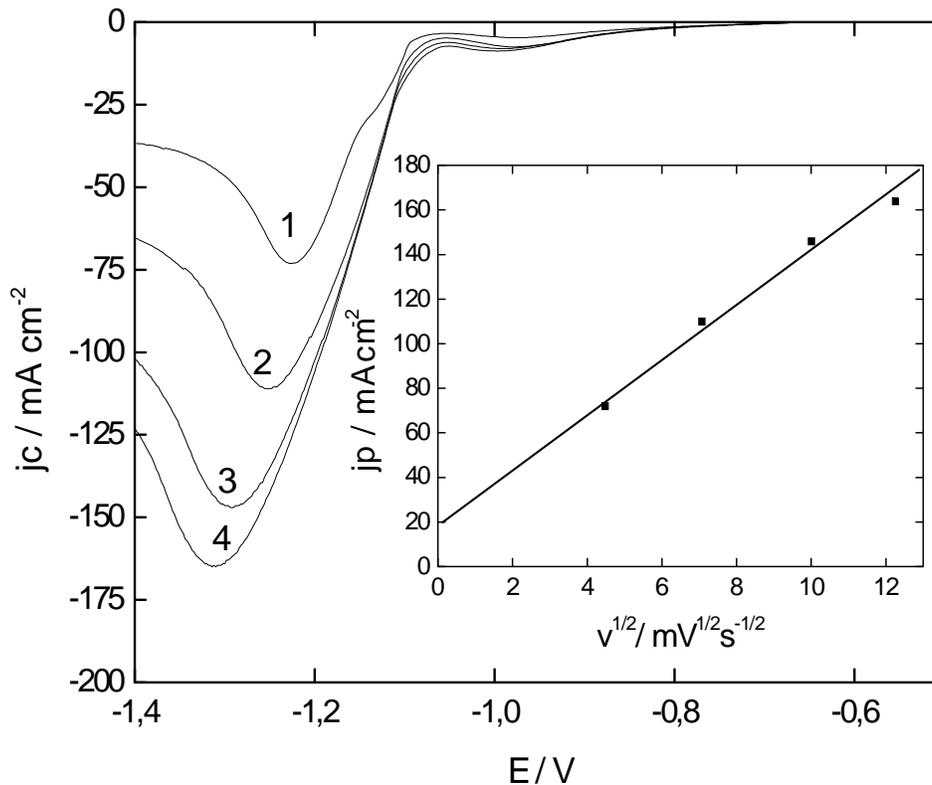


Figura 2. a) Voltametría a diferentes velocidades de barrido en la zona del pico c_3 , desde E_i inicial -0.65V hasta $E_f -1,4\text{ V}$. Velocidad de barrido v 1- 20mV s^{-1} , 2- 50mV s^{-1} , 3- 100mV s^{-1} , 4- 150mV s^{-1} . Solución de electrodeposición de NH_4Cl $4,2\text{M}$ + ZnCl_2 $0,3\text{M}$, $\text{pH } 3,9 \pm 0,1$. Después se realizó el barrido voltamétrico catódico. b) recuadro: j_p en el pico vs $v^{1/2}$.

La ordenada al origen está relacionada con la deposición de cinc y la reducción del protón a partir de la descomposición del agua.

Para este sistema en el pico c_3 , los valores experimentales responden a la ecuación (1) que está dada por la siguiente expresión:

$$j_p(\text{mA cm}^{-2}) = 20,3(\text{mA cm}^{-2}) + 12,3v^{1/2} \cdot \text{mV}^{1/2} \text{s}^{-1/2} \quad (2)$$

El valor de j_p de acuerdo a la teoría^(2,3) para el caso de un barrido voltamétrico irreversible está dado por la ecuación (2):

$$j_p(\text{Acm}^{-2}) = (2,99 \times 10^2) n(\alpha n a)^{1/2} C_0 * D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

En base a los transientes voltamétricos, a velocidades de barrido crecientes, considerando que el número de electrones intercambiados para la electrodeposición de cinc es $n = 2$, $\alpha = 0,5$ (Bard, capítulo 3, α varía de 0 a 1, es el coeficiente de transferencia y está relacionado a las barreras de energía durante el transcurso de la reacción). Donde el valor de $\alpha * n a = 1$, siendo $n a$ el número de electrones intercambiados en la etapa controlante. La concentración molar de cinc $C_0 = 0,3 \text{ M}$ y v la velocidad de barrido de cada transiente de la figura 2. Los valores del coeficiente de difusión D_0 , se calcularon utilizando la ecuación teórica (3) en base a los datos experimentales que se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Coeficientes de Difusión calculados en base a la ecuación teórica y de los valores experimentales de j_p vs $v^{1/2}$, para el caso de sistemas irreversibles.		
v / Vs^{-1}	$j_p / \text{A cm}^{-2}$	$D_0 * 10^6 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$
0,02	0,073	8
0,05	0,111	8
0,10	0,147	7
0,15	0,165	6

El valor calculado promedio es de $D_0 \approx 7,25 * 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

G. Trejo y colaboradores ⁽⁴⁾, han publicado un valor del coeficiente de difusión igual a $D = 8 * 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ utilizando electrodo de disco rotante, calculado a partir de la cronoamperometría sobre grafito, para concentraciones de la solución de ZnCl_2 0,1M y de KCl 2,8 - 3,6M a pH 5. La diferencia que se observa en el coeficiente de difusión en estas experiencias y el valor publicado en la referencia ⁽³⁾, puede estar relacionado con la solución de electrodeposición utilizada en la tesis ZnCl_2 0,3 M y de NH_4Cl 4,2M a pH 4, los iones amonio en lugar del K y en menor medida el pH.

1.3 Efecto del pH en el pico c_3 .

Según la figura 3, a medida que aumenta el pH de la solución de electrodeposición, el potencial de pico c_3 se mantiene en valores entre -1,19 V y -1,20V y es independiente del pH, para valores entre 3,8 y 6,0. El pico se corre hacia valores de potencial más negativos para la solución a pH 7.

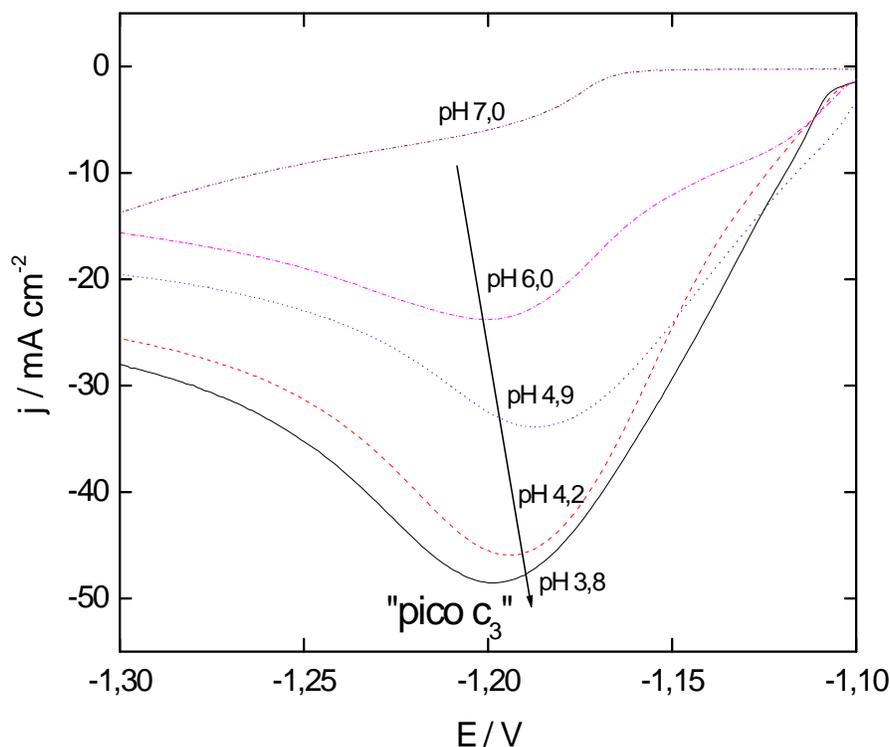
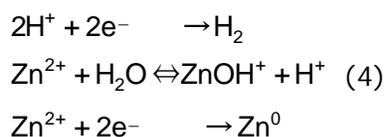


Figura 3.a Efecto del pH en la corriente del pico c_3 . Se obtuvieron las voltametrías para los siguientes valores de pH: 1- 3,8; 2- 4,2; 3- 4,9; 4- 6,0; 5-7,0. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

En la solución más ácida, a pH 3,8, la zona de control activo varía entre densidades de corriente de 20 y 60 mAcm^{-2} . A mayores pH, la zona de potenciales de control activo disminuyen, lo que está relacionado con una zona menor de potenciales en los que se puede depositar. Los valores de la corriente de pico c_3 aumentan para soluciones más ácidas.

Es necesario que el equilibrio de la reacción 2 b, se desplace hacia la izquierda, para que se forme Zn^{2+} para la reducción del cinc. En este

sentido, es fundamental que la solución no se alcalinice. El aumento en j_p (densidad de corriente del pico) a medida que aumenta la concentración de protones de la solución, se podría explicar considerando que ambas reacciones, tanto de deposición de cinc como la reducción del protón están asociadas. Las reacciones posibles de acuerdo al mecanismo planteado por Romankiw, son las que se transcriben a continuación:



De las ecuaciones surge que: a) cuanto mayor es la concentración de protones en la solución, se produce mayor evolución de hidrógeno así como también una mayor posibilidad de deposición de cinc por la formación de cationes Zn^{2+} . De ahí que, para soluciones más ácidas serán mayores las densidades de corriente en el pico c_3 , porque aumenta la deposición. Así, más protones en la solución de electrodeposición involucran una mayor área bajo la curva de deposición.

1.4 Efecto de la concentración de Zn^{2+} en el pico c_3

La figura 4 muestra las voltametrías a diferentes concentraciones de Zn^{2+} en la solución.

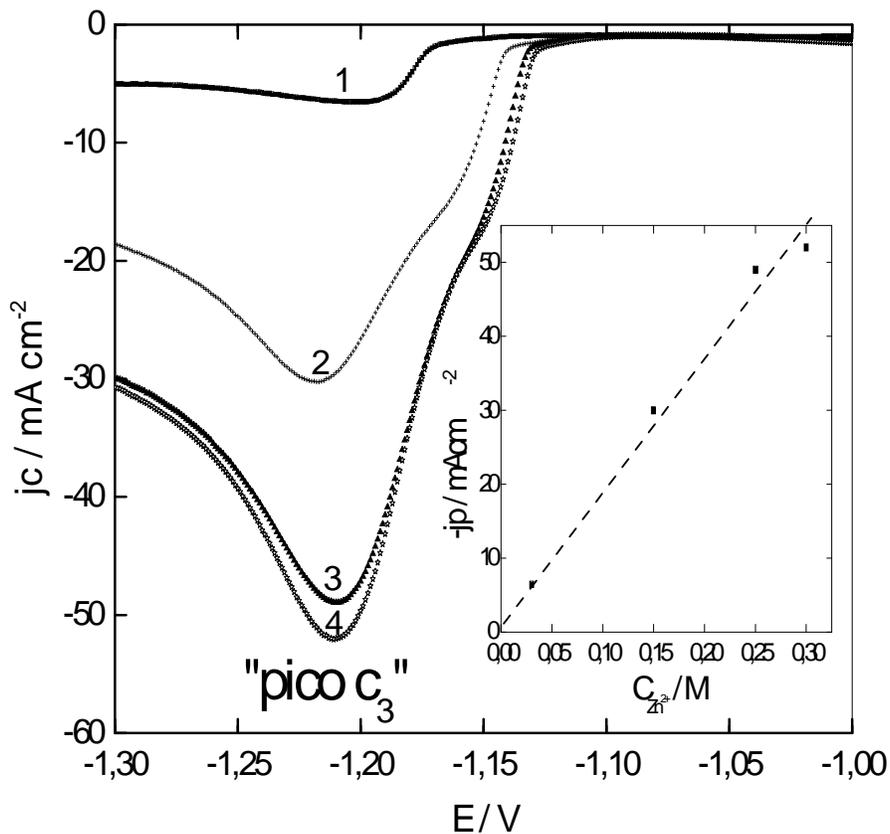


Figura 4. a Efecto de las concentraciones crecientes de Zn^{2+} en la solución en la corriente del pico c_3 . Se obtuvieron las voltametrías para los siguientes valores de $C_{Zn^{2+}}$ en la solución: 1- 0,03 M; 2- 0,15 M; 3- 0,25 M; 4- 0,30 M. b) recuadro: j_p vs $C_{Zn^{2+}}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

La figura 4.b) del recuadro muestra que se cumple la relación lineal de la teoría entre la densidad de corriente de pico, j_p , la velocidad de barrido $v^{1/2}$ y la concentración de ión Zn^{2+} presente en la solución, ver la ec. (56).

La ordenada al origen en la figura del recuadro, a la derecha, pasa por cero puesto que a $-1,2V$, en el potencial del pico c_3 la proporcionalidad se mantiene. En la mayor concentración de Zn^{2+} a $0,3 \text{ M}$, comienza el problema difusional. Se produce aparte de la deposición del zinc otra reacción, la reacción paralela del H_2O .

1.5 Morfología de electrocincados crecidos potencioestáticamente en medio de cloruro de cinc más cloruro de amonio.

Los depósitos se obtuvieron por la técnica voltamétrica-potencioestáticamente a $-1,2$ V. El barrido desde $E_i = -0,65$ V, después la voltamétrica a 100 mV s^{-1} , seguida de potencioestática en E_g 100 s $3000\times$ -sin aditivo – cloruro de amonio + cloruro de cinc.

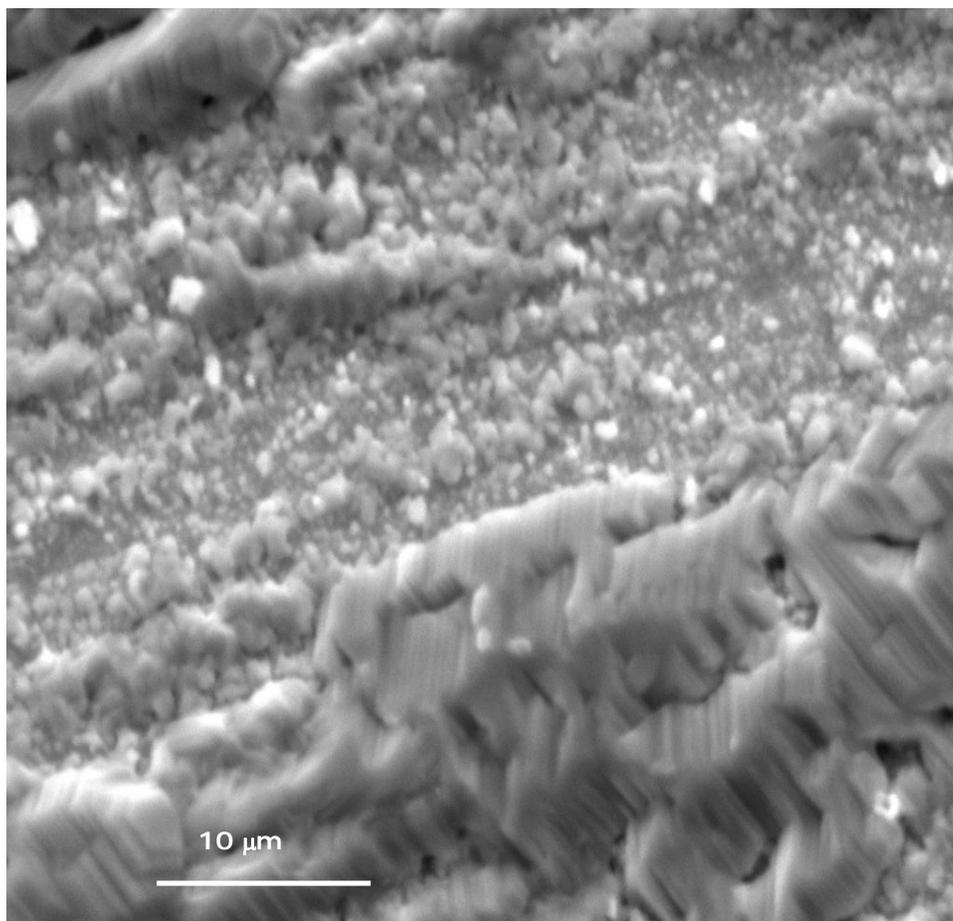


Figura 5. Fotomicrografía obtenida mediante SEM. Los depósitos electrocincados fueron crecidos potencioestáticamente a $E_g = -1,20$ V durante 100 s , en medio de ZnCl_2 $0,3\text{M}$ + NH_4Cl $4,2\text{M}$. Magnificación de $3000 \times$ Se analizó un área de $1\text{mm} \times 1\text{mm}$.

En esta fotomicrografía se observan depósitos alineados en forma de terrazas. Debe tenerse en cuenta, que en esta zona de potenciales se produce deposición masiva con control por transporte de materia. Luego, los depósitos son de poca calidad porque ocurren reacciones paralelas a la

electrodeposición, como ser la descomposición del agua y la alcalinización superficial.

Conclusiones en la zona de c_3 .

1. El proceso en c_3 es difusional con un valor calculado de $D = 7,25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.
2. Para soluciones más ácidas se deposita más cinc porque la reacción de reducción del cinc y la reacción de reducción del protón están asociadas.

1.6 Zona de potencial donde hay una "tendencia a la densidad de corriente límite, j_l ".

Se presenta la voltametría, con la zona diferenciada, en la figura 6. de "tendencia a la corriente límite" posterior al pico c_3 .

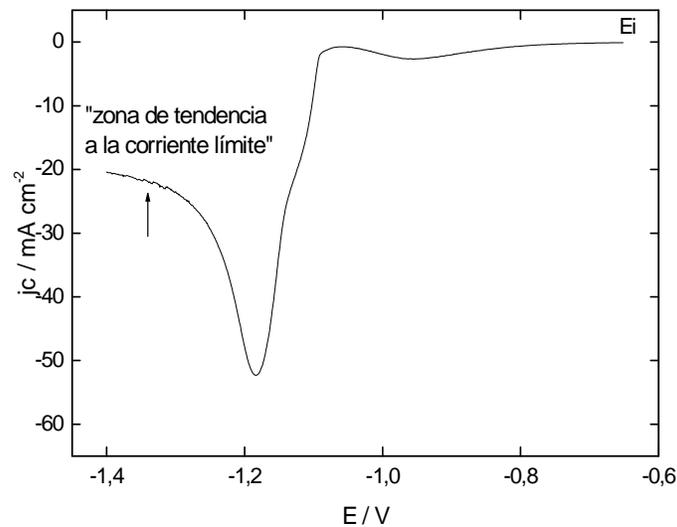


Figura 6. a) Zona de potenciales de tendencia a la densidad de corriente límite. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Se analiza en los siguientes ítems cómo influyen distintas variables en la corriente límite por el hecho de la presencia de la reacción de descomposición del agua, además de la deposición.

1.6.1 Dependencia del pH en la zona de potenciales de tendencia a la corriente límite difusional j_l

Según la figura 7, a medida que aumenta el pH de la solución de electrodeposición, el potencial de pico c_3 se mantiene en valores entre -1,19 V y -1,20V y es independiente del pH, para valores entre 3,8 y 6,0. El pico se corre hacia valores de potencial más negativos para la solución a pH 7.

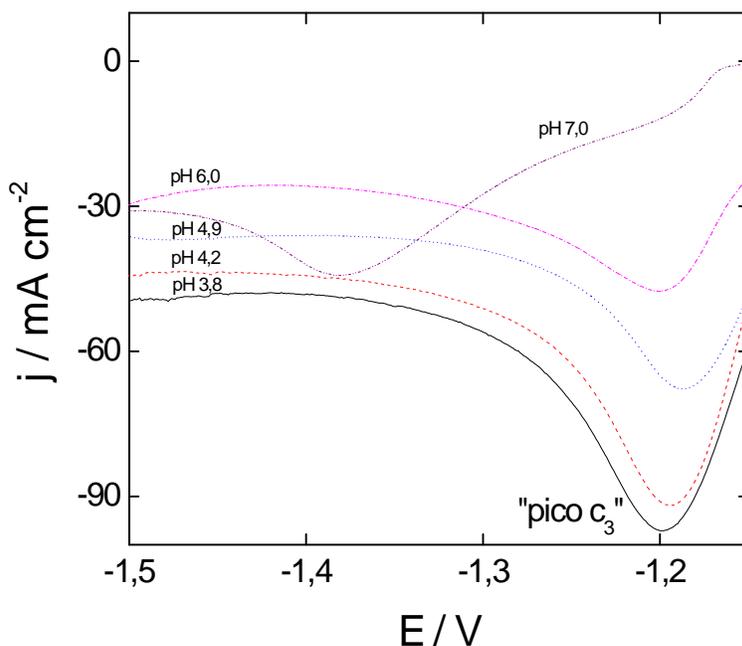


Figura 7. Efecto del pH en zona de potenciales de tendencia a la corriente límite. Se obtuvieron las voltametrías para los siguientes valores de pH: 1- 3,8; 2- 4,2; 3- 4,9; 4- 6,0; 5-7,0. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Se observa que en soluciones más ácidas es mayor la densidad de corriente mientras que disminuye la densidad de corriente en las voltametrías para soluciones más básicas. En el caso de la descomposición del agua

evoluciona a hidrógeno por la reducción del protón. En el caso, de la reacción de electrodeposición ocurre así:

$Zn^{2+} + H_2O \rightarrow (ZnOH)^+ + H^+$ (luego, la reducción del $Zn^{2+} \rightarrow Zn$ electrodepositado. Si se reduce la concentración del H^+ en la superficie se alcaliniza por las reacciones que ocurren según la ec (2). Como consecuencia, se deposita menos cinc, por eso es que se reduce la densidad de corriente, ver la figura 7.

En adelante, se analiza el tipo de depósitos que se obtienen en esta zona de potenciales.

1.6.2 Depósitos obtenidos j límite, muy lentamente a velocidad de barrido de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$.

Según la literatura, en esa zona de potenciales de tendencia a la corriente límite, los depósitos son pulverulentos, típico del quemado de depósitos, como se observa en la figura 56, obtenida en el Microscopio Óptico.

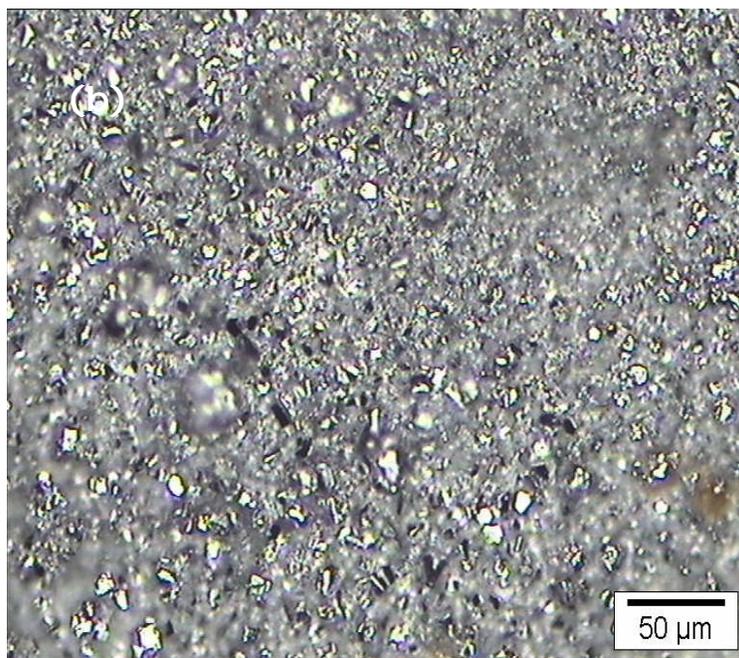


Figura 8. Fotomicrografía obtenida en el microscopio óptico a 200 X. Previamente los depósitos fueron obtenidos mediante un barrido voltamétrico lento a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ desde E_i hasta $-1,35 \text{ V}$.

En la misma zona de potenciales se obtuvo la fotomicrografía a 1000X.

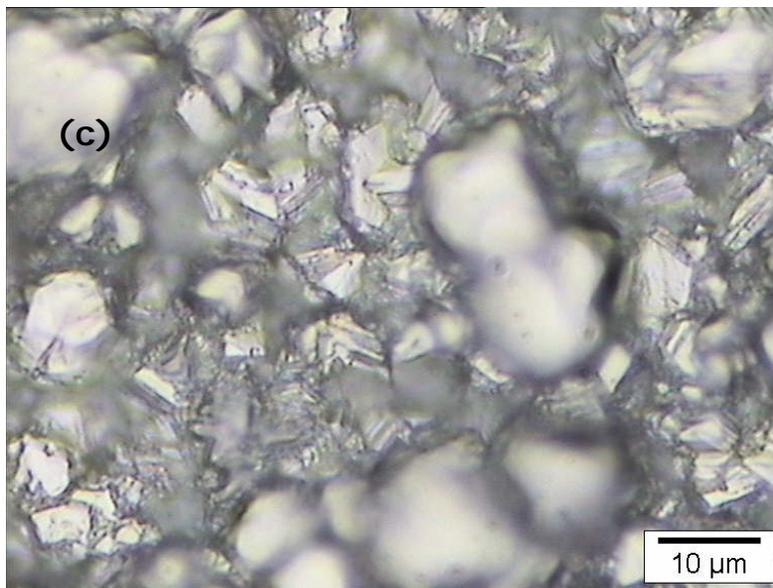


Figura 9. Fotomicrografía obtenida en el microscopio óptico a 1000 X. Previamente los depósitos fueron obtenidos mediante un barrido voltamétrico lento a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ desde E_i hasta $-1,35 \text{ V}$.

Ambas fotomicrografías muestran los mismos depósitos pulverulentos, típicos en el caso de soluciones sin aditivos a altísimos sobrepotenciales.

Conclusiones de la zona de jI

1. El catión cinc Zn^{2+} y la reacción de reducción del protón están asociadas.
2. En la zona de tendencia a la iL por la alcalinización superficial es que se producen depósitos quemados que se observan en las fotomicrografías por SEM.

Referencias

¹ M. R. Thompson. Published by permission of the Director of the Bureau of Standards, 1926. 193-213.

² Allen J. Bard. Larry R. Faulkner, Electrochemical methods. John Wiley and Sons. 2001.

³ K. J. Vetter. Electrochemical Kinetics, Academic Press. 1967.

⁴ 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.

⁵ Janet Osteryoung and O´Dea. Square Wave Voltammetry. Búfalo University. New York. 1985.

⁶ 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.

⁷ 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/gsdI-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=technicalreport&d=technicalreport_00016

⁸Mahmud, 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

⁹ 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

¹⁰ Mahmud, Zulema Ángela (2016). Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material.. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf