

Efecto del Aditivo Tiourea utilizado en el proceso de la Electrodeposición de cinc en medio ácido.

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

En la condición inicial en que se usan cronoamperometrías para acondicionar el electrodo se encontró que las corrientes son menores con tiourea, durante todo el tiempo de la experiencia. En el pico c_1 a bajos sobrepotenciales de inicio de la voltametría, la tiourea disminuye las corrientes de pico de reducción del protón y no se encuentra zinc UPD con aditivo.

En la voltametría, la tiourea retrasa el proceso de inicio de la deposición a potenciales de 35 mV en una concentración de $10^{-5}M$ de aditivo. En la voltametrías el pico de nucleación c_2 , sin aditivo, presenta un plateau que desaparece en presencia de aditivo tiourea.

En la zona de control activado, en la solución con concentraciones adecuadas de tiourea, la pendiente j vs η , aumenta notablemente en la voltametría de electrodeposición. Se observa un aumento vertiginoso de corriente con tiourea, en la zona de control activo, se explica por un aumento de la cinética de electrodeposición porque aumenta la corriente de intercambio, i_0 , que está dado por $k \cdot C$, donde k es el la constante cinética de la reacción. La eficiencia de la reacción aumenta en presencia de tiourea en concentración adecuada (aproximadamente $3 \times 10^{-5}M$) como se muestra en las experiencias. Cuando comienza la zona de deposición con control activado, la deposición en presencia de aditivo, se adelanta a potenciales más positivos y la densidad de corriente j aumenta notablemente. Se discute la razón por la cual aumentan las corrientes en presencia de tiourea.

De igual forma, en la zona de potenciales del pico c_3 también aumenta el valor de la densidad de corriente, j , a un potencial aproximado de $-1,2$ V vs calomel, con tiourea. Simultáneamente el valor de potencial de c_3 se desplaza hasta unos 20 mV más positivos, según la concentración de aditivo, que posiblemente sea por la adsorción de tiourea en el potencial inicial. En las curvas de polarización las corrientes de corrosión son más bajas en presencia de tiourea, y los potenciales se desplazan a valores más positivos, lo que significa un material más noble. Se ha encontrado por SEM que con tiourea, los depósitos cubren toda la superficie. El análisis por XPS, revela que la tiourea no se incorpora a la superficie.

Voltimetría -microestructura-cincado-aditivos–voltimetría de onda cuadrada-XPS

Introducción

Las sustancias agregadas a las soluciones de electrodeposición denominadas "aditivos" son indispensables para obtener depósitos de calidad adecuada. Para mejorar las condiciones de electrocincado en presencia de un determinado aditivo, es básico entender su mecanismo de acción. Los mecanismos de acción de los aditivos fueron explicados por Oniciu y Muresan¹ y T. C. Franklin². Los aditivos modifican el potencial en el que se inicia la deposición desplazándolo hacia valores más negativos; complejan al metal que se está depositando modificando la cinética de deposición y particularmente la cinética de nucleación al inicio de la deposición lo que es fundamental para iniciar un buen proceso de deposición. Los aditivos como es conocido, se usan para refinar y nivelar los depósitos aumentando la velocidad de deposición.

Por esta razón, se profundiza en el estudio de la electrodeposición de cinc en presencia y ausencia de aditivos^(3,1). Se utilizan técnicas electroquímicas como la voltimetría cíclica en el estado inicial, de onda cuadrada, de disolución, saltos potencioestáticos y saltos galvanostáticos, deposición-disolución para determinar la eficiencia de reacción. Se hicieron voltametrías con aditivo tiourea y se encontró que la mayor eficiencia de reacción se produce a una densidad de corriente de 10 mAcm^{-2} .

El principal aporte de este trabajo, es el uso de varias técnicas se determinaron las condiciones óptimas de corrientes, potenciales y concentración de aditivo. Se estudió la condición inicial de potencial antes del inicio de la deposición y técnicas electroquímicas y no electroquímicas, fundamentales para las determinaciones.

- 1- La condición inicial⁰: En el potencial al que se acondiciona el electrodo, E_i , antes del inicio de la electrodeposición, en presencia de bajas concentraciones de tiourea (desde $5 \cdot 10^{-5}$ M), la corriente anódica observada durante el período de acondicionamiento, es notablemente menor que la que se observa en ausencia de aditivo (ver la figura 1). Este efecto, se explica por la inhibición de la disolución hierro⁽⁴⁾.
- 2- Nucleación: Se determinó claramente la zona de potenciales: en la que ocurre la nucleación en presencia y ausencia de aditivo.
- 3- Las técnicas electroquímicas utilizadas han sido fundamentales para el estudio: la técnica voltamétrica- potencioestática ha permitido determinar la eficiencia de reacción de forma conveniente.
- 4- Eficiencia con aditivo: Se encontró que creciendo galvanostáticamente los depósitos en solución con tiourea a distintas j , en distintas concentraciones de tiourea y luego, la disolución se obtiene mayor eficiencia con aditivo en relación a cuando se usa la solución sin aditivo.
- 5- Condiciones óptimas de densidad de corriente de 10 mAcm^{-2} y concentraciones de tiourea aproximadas de 3×10^{-5} M. Los estudios han permitido encontrar una densidad de corriente.
- 6- Análisis por la técnica de XPS, han permitido determinar que la tiourea no se ha incorporado a la superficie durante la electrodeposición.

Procedimiento experimental

1 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 $-0,65$ V 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} .

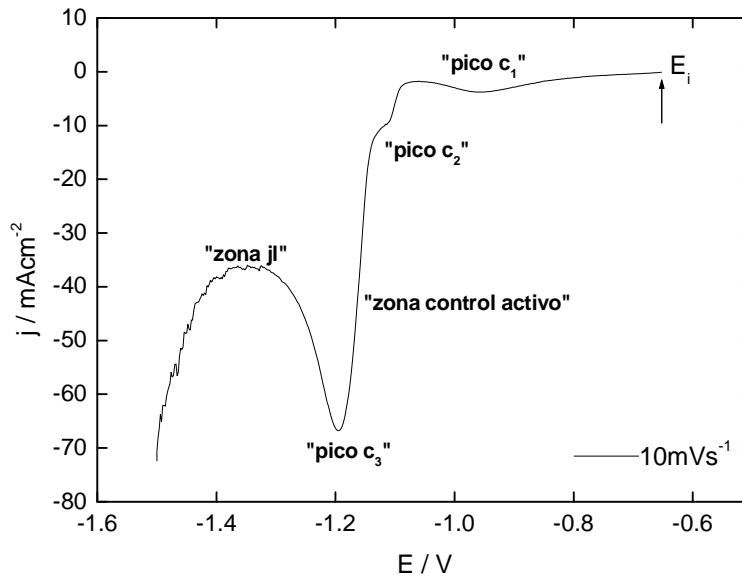


Figura a. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido $v = 10\text{mVs}^{-1}$, que muestra parámetros como i_{pc} , E_{pc} (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

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

2 Voltametría de Onda Cuadrada⁽⁵⁾.

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 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

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

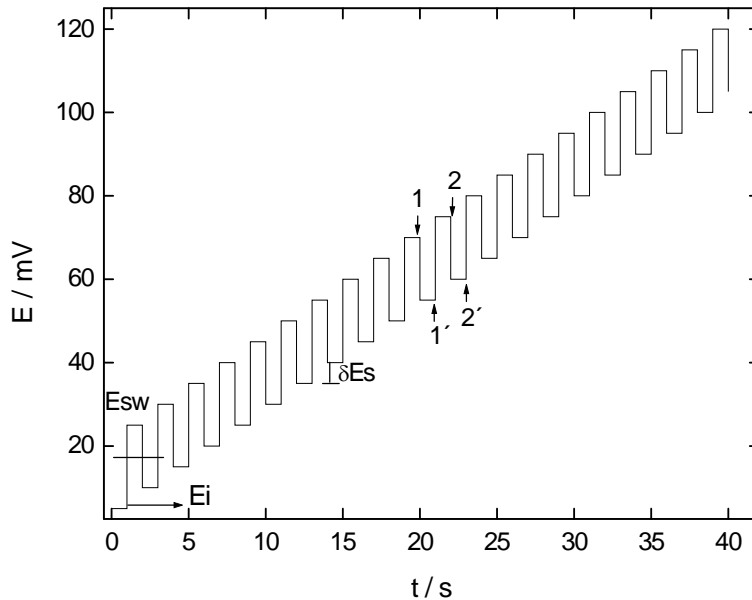


Figura b. Perturbación del sistema mediante una señal con escalones de potencial. Las flechas indican los puntos donde se hace la medida de corriente al final de cada hemicycle. Se fija el valor de δE de avance en mV de un escalón al siguiente.

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 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.

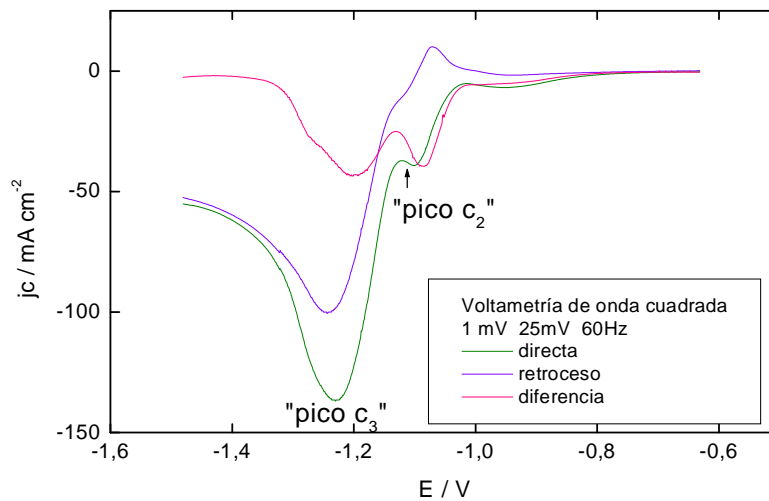


Figura c. Voltametría de onda cuadrada. Escalón aplicado de 1mV de ancho y de 25mV de alto, frecuencia 60 Hz. Perturbación del sistema mediante una señal (escalón) de potencial.

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} .

3 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.

La deposición voltamétrica como la potenciostática se utilizan en el laboratorio, mientras que la deposición galvanostática se aplica en la industria.

4 Galvanostática. Comparación de la galvanostática con la voltametría.

Con respecto a la técnica galvanostática es interesante analizarla porqué se usa en la industria para tener una mejor comprensión de los procesos que ocurren.

La galvanostática es una técnica transiente que consiste en la aplicación de una corriente constante entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, se mide y registra el potencial que adopta el electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia como una función del tiempo. Se utilizan industrialmente, por ello consideramos importante analizar desde el punto de vista básico porque en los espectros galvanostáticos (cronopotenciograma ó cronopotenciometría) se producen los saltos de potencial y como se relacionan con los procesos involucrados para la corriente elegida en cada caso.

Mientras que durante un transiente voltamétrico se puede analizar la deposición, en todo el rango de potencial. No es así en el proceso de deposición galvanostática en el que se fija la corriente constante i / A , y quedan determinados valores de potencial E / V , correspondientes a los distintos procesos.

En el transiente galvanostático primero el potencial permanece en un valor E_1 , durante un tiempo correspondiente a un primer proceso. Luego aparece un salto de potencial a E_2 en el que permanece un tiempo que corresponde

a un segundo proceso. Se puede explicar la galvanostática comparando con un transiente voltamétrico.

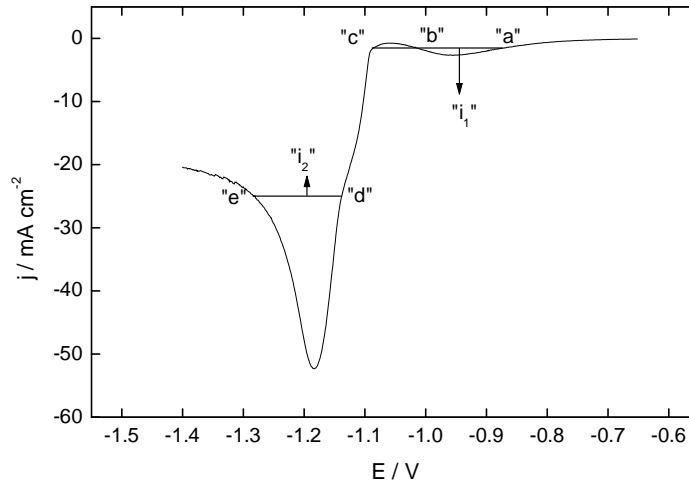


Figura d. Transiente voltamétrico que permite mostrar en cada potencial, las densidades de corriente j (mA/cm^2) y diferenciar los procesos que posiblemente ocurran durante la electrodeposición. Velocidad de barrido $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Si se interseca el espectro voltamétrico de la figura d, a corriente constante i_1 , se obtienen los puntos "a", "b", y "c" sobre la línea horizontal. En el transiente galvanostático a i_1 los saltos serán a los potenciales correspondiente a cada proceso relacionado a dichos puntos. Por ejemplo, en el transiente galvanostático a i_1 , primero el potencial permanece en el valor de E_{a} y permanece en ese valor un cierto tiempo hasta que termina el proceso en ese pico y salta hasta el potencial E_{c} del próximo proceso y permanece en ese valor el tiempo que dura el nuevo proceso.

Lo mismo se aprecia en la figura si se interseca a corriente i_2 , se obtienen sobre la horizontal los puntos "d" y "e". El transiente galvanostático a i_2 , mostrará el potencial E_{d} o uno próximo durante un tiempo y el salto al potencial del punto "e" o un valor próximo que durará el tiempo de ese proceso. Consiguientemente, mediante el transiente galvanostático sólo podemos determinar a cada densidad de corriente, la evolución E vs t para uno dos ó tres procesos y no podremos visualizar que ocurrirá en todo un

rango, los valores la corriente i , el potencial E , y el tiempo t tal como es posible en la voltametría.

5 Voltamétrica catódica seguida de potenciostática:

Los depósitos fueron obtenidos mediante un barrido voltamétrico rápido y seguidamente crecidos potenciostáticamente a distintos potenciales E_g , en la zona elegida para el estudio en la voltametría. Inicialmente para la deposición en todos los casos, se acondicionó el electrodo potenciostatizando a $E_i = -0.65\text{V}$ durante 300 s, luego se realizó un barrido rápido a 100 mV s^{-1} hasta el potencial E_g previamente elegido donde se potenciostatizó en E_g , hasta alcanzar una carga Q previamente fijada. En este último, el cinc electrodepositado se realizó mediante un barrido voltamétrico rápido a 100 mV s^{-1} seguido de crecimiento potenciostático a un potencial $E_g = -1,16\text{ V}$ (donde ocurre deposición masiva con control activado) hasta alcanzar una carga alta de 5C cm^{-2} .

6 Crecimiento galvanostático de depósitos:

Los depósitos fueron crecidos galvanostáticamente a distintas corrientes I_g , en la zona elegida para el estudio de la voltametría. Inicialmente después del acondicionamiento del electrodo se realizó un salto hasta I_g , previamente elegido y se mantuvo en ese valor un cierto tiempo, hasta alcanzar una carga Q previamente definida del orden de 0,5 a 1Ccm^{-2} .

7 Disolución voltamétrica lenta en solución diferente a la de deposición:

Se realizó la disolución voltamétrica en NaOH 1N, de depósitos previamente crecidos como se explicó en 5 y 6. La voltametría se hace desde un potencial suficientemente negativo, en este caso se encontró que para la disolución de depósitos de cinc debe ser de $-1,4\text{V}$ ó $-1,5\text{V}$ porque a potenciales más positivos no se puede visualizar el pico de disolución que es lo que se busca. El barrido para la disolución debe ser a una velocidad muy lenta de aproximadamente $0,5\text{ mVs}^{-1}$, a velocidades mas altas que 5 mVs^{-1} , es difícil de que aparezca el pico según el caso. En el caso que durante la disolución voltamétrica no se obtenga una campana de Gauss completa, es que no ocurre la disolución completa del depósito, se deberá partir en la

disolución de valores más negativos de potencial y con una velocidad de barrido muy baja ($0,1\text{mVs}^{-1}$ a $0,5\text{mVs}^{-1}$).

La eficiencia de la deposición se calcula de la relación $Q_{\text{dis}} / Q_{\text{dep}}$, donde la carga de disolución es el área bajo la curva en la voltametría de disolución obtenida en las condiciones antes explicadas en solución conveniente. La carga de deposición se mide y varía desde cero hasta el valor estipulado Q ya sea mediante la técnica potencioestática ó galvanostática.

8 Aproximación de Tafel, para la obtención del valor de j_0 en condiciones cuasi – estacionarias:

Se llevó a cabo un depósito de cinc sobre acero, potencioestáticamente en E_g hasta una cierta carga. Luego se midió el potencial a circuito abierto. El barrido voltamétrico anódico se realizó desde un potencial próximo al valor del potencial de circuito abierto, ECA. Aproximadamente a partir de unos 15 ó 20 mV más catódico que ECA y hasta 15 mV más anódico, a velocidades muy bajas, $v = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$, para obtener condiciones cuasi – estacionarias (no transientes) como en la mayoría de los casos en los que las velocidades v son mayores. Se utiliza la aproximación de Tafel para obtener el valor de j_0 , trazando las tangentes de las ramas anódica y catódica de la curva $\log j$ vs E .

9 Análisis por SEM de los depósitos

Se empleó la Microsonda electrónica EDX. Se han preparado las muestras igual que en el comienzo de las electrodeposiciones. Se potencioestatóizó la muestra al potencial E_g a estudiar. Por ejemplo, al potencial inicial $E_i = -0,65\text{V}$, ó en los potenciales en los que ocurren procesos en la voltametría catódica, en la zona de potenciales de los picos (E_{c_1} , E_{c_2} , E_{c_3}). En todos los casos, se potencioestatóizó hasta alcanzar una carga Q previamente establecida según la experiencia, a un valor de $Q = 1\text{C cm}^{-2}$. Se lavó la muestra, se secó con aire y luego se guardó en un desecador hasta el análisis por Microsonda Electrónica y el análisis de la morfología de los depósitos mediante SEM.

10 Análisis por XPS de depósitos

Se realizaron los análisis mediante XPS en el Departamento de Materiales- Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA.

Se realizaron las experiencias mediante XPS con el objetivo de ampliar el conocimiento de posibles elementos ó compuestos presentes en la superficie.

La técnica XPS es específica para el estudio de superficies ya que brinda información de los elementos que las componen y del estado de combinación química de los mismos. Su profundidad de análisis es de 20-30 Å y detecta todos los elementos de la tabla periódica excepto H y He. Se analizaron las muestras cincadas con el objeto de determinar los compuestos formados en los diferentes tratamientos. Para ello, en cada muestra se tomó primero un espectro extendido en energías, espectro wide, donde todos los elementos presentes en las superficies en cantidades detectables dieron origen a picos característicos XPS. Luego se midieron los espectros angostos o narrows, abarcando un rango acotado de energías alrededor del máximo de los picos característicos. Mediante la medición de las energías (de ligadura) y recurriendo a tablas ^(6,7), es posible identificar los compuestos formados en las muestras preparadas según 1 y 2 y luego, se analizan por XPS.

11 Análisis por las técnicas SEM, XPS, de la muestra preparada en solución de electrodeposición de cloruros con tiourea, se procedió así:

Se preparó una solución de cloruro de sodio + cloruro de cinc, con $3 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea de igual fuerza iónica que la solución de cloruro de amonio + cloruro de cinc a pH 4. Se preparó la solución con la misma técnica voltamétrica potencioestática a igual E_g y carga Q que en el párrafo anterior y se analizó.

Resultados

1. Influencia del agregado de tiourea en los valores de j en el potencial de acondicionamiento.

Se estudian las cronoamperometrías en el estado inicial en solución de base (en ausencia de cinc) y en solución de electrodeposición. Aquí se estudian las cronoamperometrías en presencia y ausencia de aditivo, para ello, se elige el potencial E_i , de acondicionamiento, ECA potencial de circuito abierto, y luego se potenciostatiza el electrodo en la solución de electrodeposición en figura 1.

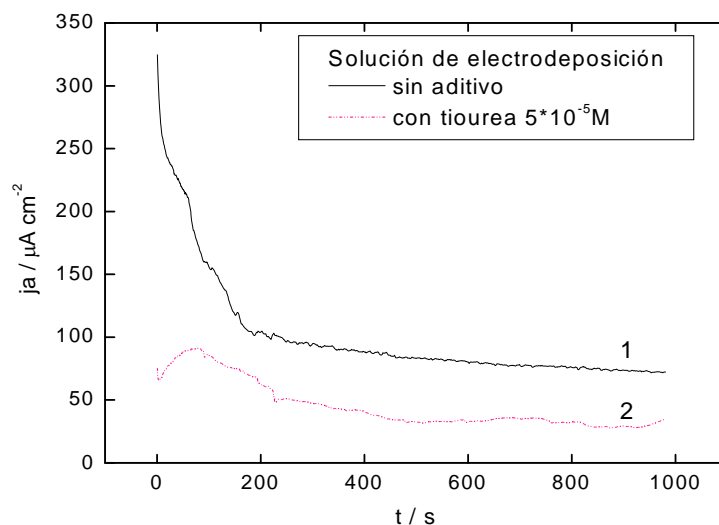


Figura 1. Cronoamperometría en el estado inicial potenciostatizando a $E_i = -0,65V$ y $pH = 4$ durante el acondicionamiento del electrodo: 1- sin aditivo y 2- con el agregado de $5 \times 10^{-5} M$ de tiourea. Solución de electrodeposición de $ZnCl_2$ $0,3M$ + $CINH_4$ $4,2M$. $I = 5,1M$.

La corriente durante el acondicionamiento en presencia de aditivo en la solución de electrodeposición cambia aún más que en ausencia del mismo. Se reduce j en el tiempo por la acción conjunta de a) la tiourea y b) los cationes amonio NH_4^+ y los cationes cinc Zn^{2+} además de los aniones cloruro.

En el potencial E_i en ausencia de aditivo, el valor de la densidad de corriente j_a anódica y estacionaria, tiende a un valor de $100 \mu A cm^{-2}$. En esa condición de potencial y corriente, se produce la disolución del acero.

Durante el curso de la experiencia, en presencia de tiourea, el valor de j alcanzado es aproximadamente de 28 a $30 \mu A cm^{-2}$ (ver la figura 1). El valor de j estacionaria con tiourea se reduce con respecto al valor de j sin

aditivo. Esto indica que la tiourea inhibe las reacciones que ocurren en el potencial inicial E_i .

Se investiga en los ítems que siguen, cómo influye la tiourea en los diferentes potenciales durante la deposición.

2 Deposición voltamétrica en presencia de aditivo.

En la figura 2, se aprecia como se modifica la respuesta voltamétrica en las diferentes zonas de potenciales, debido al agregado en concentraciones crecientes de tiourea a la solución de electrodeposición.

Con tiourea adicionada a la solución de electrodeposición, ver las figuras 2 y 3, se reducen las densidades de corriente de las reacciones que se producen en la zona del pico c_1 .

El plateau o el pico que aparece en la zona de c_2 corresponde a la nucleación (se observa "plateau" o "pico", según las condiciones de la experiencia). En presencia de aditivo, el potencial al inicio de la nucleación, se desplaza hacia potenciales más negativos. Las flechas verticales, en la figura 2, indican el inicio de la nucleación.

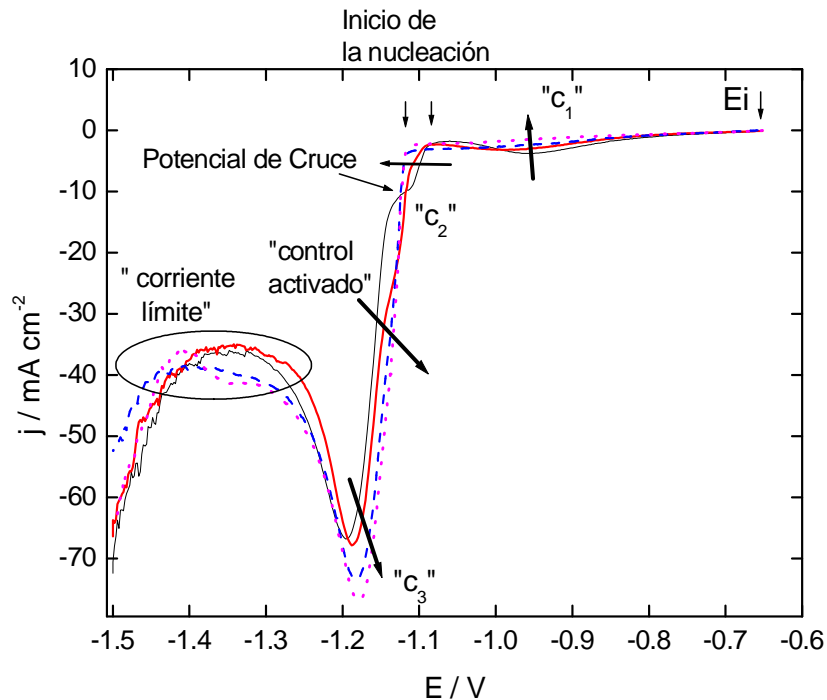


Figura 2. Voltametrías catódicas de la electrodeposición de cinc obtenidas: 1) negro sin agregado de aditivo. 2) rojo 10^{-5} M tiourea 3) azul 10^{-4} M tiourea 4) magenta 10^{-3} M. Solución de electrodeposición: ZnCl_2 0,3M + NH_4Cl 4,2M, pH 4, $I = 5,1\text{M}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

En la zona de potenciales del pico c_2 , antes del "potencial de cruce", queda inhibido el proceso de nucleación con tiourea, básicamente porque disminuyen los valores de densidades de corriente con aditivo j_{ca} respecto de los que tiene la densidad de corriente sin aditivo, j_{sa} , como se explicita, más adelante en la figura 7. En la figura 2, después del potencial de cruce, aumentan los valores de j del plateau con tiourea, curva roja. El mismo no tiene la forma típica de un plateau, lo que puede atribuirse a que se superponen dos procesos: el que ocurre en el plateau y el que ocurre durante la deposición masiva con control activado. Además, al aumentar la concentración de aditivo en la solución se ve que va desapareciendo el plateau en c_2 , ver la curva roja, la curva azul y la curva magenta, después del potencial de cruce.

En la zona de potenciales de control activado, la curva negra, que corresponde a solución de electrodeposición sin aditivo, aparece a potenciales más negativos. En esta misma zona, cuando la concentración de la tiourea presente en la solución aumenta, las curvas se desplazan hacia potenciales más anódicos. A cada potencial, el valor de j aumenta considerablemente cuando aumenta la concentración de tiourea, lo que

puede atribuirse a la formación de muchos núcleos porque la tiourea, o su complejo, se adsorben y cubren la superficie refinando el grano de zinc que se deposita. Así aumenta el área expuesta. De este modo, se facilita la deposición masiva porque cambia la cinética en la zona de control activado, lo que se evidencia por el incremento de la pendiente de J vs E en presencia de aditivo.

El pico c_3 , aumenta con la concentración de tiourea, ver la flecha en la figura 2. En la zona de tendencia a la densidad de corriente límite difusional, señalada en la figura, el valor de j medio aumenta con mayor concentración de tiourea. Esta j medio mayor en presencia de aditivo, puede explicarse como que se deposita más. Aunque se produce en esta zona de potenciales la evolución de H_2 por la descomposición del agua. En este caso, la evolución de hidrógeno es sobre cinc, porqué a estos potenciales ya se ha depositado cinc. La evolución de gas en esa zona de potenciales dificulta la comparación de los datos.

2.1. Efecto del agregado de aditivo tiourea en la zona de potencial del pico c_1 .

Se presenta en la figura 3, la incidencia de la tiourea adicionada a la solución de electrodeposición en el pico c_1 .

Como resultado, cuando en la solución está presente la tiourea en concentraciones crecientes, los valores de densidades de corriente en el

pico, j_p , son menores y disminuye el área y la carga debajo de las curvas. Este fenómeno, puede explicarse por la adsorción del aditivo, o su complejo, sobre la superficie de acero desnudo ^(4, 8, 9, 10).

A medida que aumenta la concentración de aditivo el potencial del pico c_1 se desplaza hacia valores más negativos según la flecha en la figura 3.

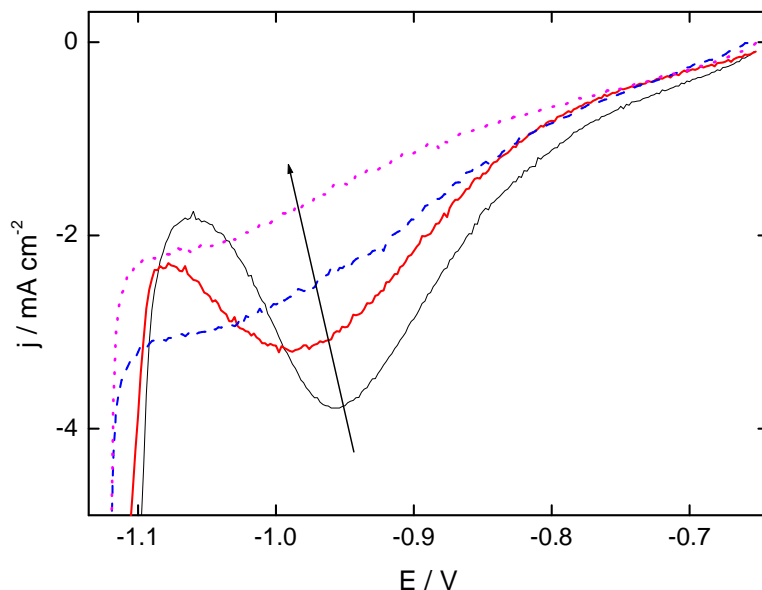


Figura 3. Voltametría catódica en la zona de potencial del pico c_1 con los agregados de tiourea indicados: 1) negro sin agregado de aditivo, 2) rojo $1 \times 10^{-5} \text{M}$ tiourea, 3) azul $1 \times 10^{-4} \text{M}$ tiourea 4) magenta $+1 \times 10^{-3} \text{M}$. Solución de electrodeposición: ZnCl_2 0,3M + NH_4Cl 4,2M, pH 4, $I = 5,1 \text{M}$. Velocidad de barrido $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Como se ha expresado, la densidad de corriente del pico, j_p , durante la reacción de reducción de protones disminuye después del pico por la deposición UPD del cinc.

Las ondas voltamétricas muestran que a medida que aumenta la concentración del aditivo tiourea, se inhibe más la reacción de desprendimiento de H_2 .

El UPD parece producirse independientemente de la tiourea, pero el efecto que le produce esta es desplazarlo hacia potenciales más negativos, esto es así según sea la concentración utilizada, ver la figura 3.

2.1.1 Influencia de la concentración de tiourea en el pico c_1 . En principio se intenta diferenciar la respuesta de la voltametría de barrido lineal y de onda cuadrada en el pico c_1 , c_2 , y de deposición masiva con control activado y de densidad de corriente límite.

En la experiencia de deposición mediante la voltametría de onda cuadrada directa, con tiourea en las concentraciones crecientes del aditivo indicadas se muestran los procesos que ocurren en la figura 4.

El pico c_1 , se encuentra ampliado en el recuadro, en la figura 4. b, a la derecha. A bajas concentraciones, son notables las diferencias en los valores de la densidades de corriente de pico, j_p . En el caso sin aditivo j_p es de unos 5 mAcm^{-2} . Para las concentraciones menores por ejemplo 10^{-7} M (curva oliva) y 10^{-6} M (curva azul) es j_p es $7,5 \text{ mAcm}^{-2}$.

Para las concentraciones mayores las corrientes son menores, por ejemplo, para 10^{-5} M (curva roja) y para 10^{-4} M (curva púrpura) j_p es $\sim 1,4 \text{ mAcm}^{-2}$ (figura 4.b). Las modificaciones que sufre el pico c_1 a medida que aumenta

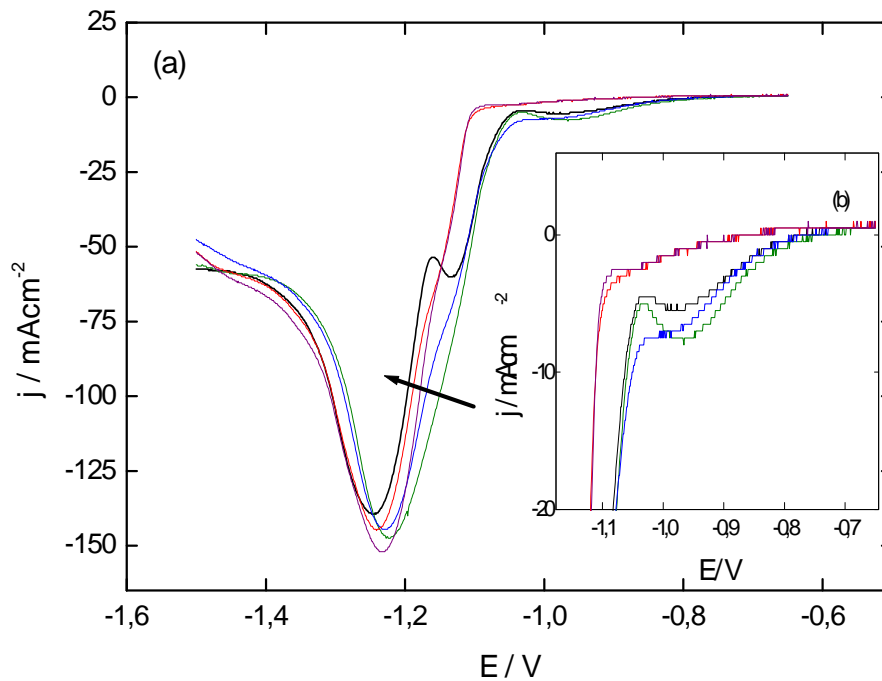


Figura. 4. Influencia de la tiourea adicionada a la solución de electrodeposición en la forma de la voltametría de onda cuadrada directa. Las adiciones: 1- negro sin aditivo, 2- oliva con 10^{-7} M , 3- azul 10^{-6} M , 4- rojo 10^{-5} M , 5- púrpura 10^{-4} M . En la voltametría se ha utilizado en la medición un escalón de altura: 25 mV , el ancho del escalón 1 mV , y la frecuencia 60 Hz . 1-Solución de ZnCl_2 $0,3 \text{ M}$ + NH_4Cl $4,2 \text{ M}$ $I = 5,1 \text{ M}$ a $\text{pH} = 4$. b. recuadro: Zona ampliada de potenciales del pico c_1 .

la concentración del aditivo muestran claramente que la tiourea inhibe la reacción de desprendimiento de H_2 . Además si sólo este fuera su efecto el E_i debería desplazarse hacia valores más negativos. Pero el agregado de tiourea, en E_i , desplaza el potencial en el sentido positivo, luego también afecta la disolución del hierro.

El inicio de la nucleación y la zona de control activado, tienen un desplazamiento de potencial hacia potenciales más negativos para concentraciones mayores que 10^{-5} M, curva roja. El pico c_3 aumenta para concentraciones de 10^{-4} M de tiourea, curva púrpura. Los fenómenos son los mismos que se observan en la voltametría de barrido para el caso de la tiourea en altas concentraciones mayores que 10^{-5} M: disminuye la reacción de reducción del protón, la nucleación se retrasa, aumenta la pendiente de la zona de deposición masiva con control activado facilitándose la deposición y aumenta la deposición masiva con control por transporte en el pico c_3 .

2.1.2 Efecto de la presencia de tiourea en la reducción del hidrógeno y la deposición del cinc UPD.

En la figura 5, se muestra el barrido catódico desde el potencial inicial, E_i , hasta el potencial de inversión, E_g , próximo a la finalización del pico c_1 , luego el barrido anódico hasta el potencial final, E_f , en soluciones de base, de electrodeposición y de electrodeposición con tiourea. Se empleó esta concentración de $5 \cdot 10^{-5}$ M porque la reducción del protón se inhibe notablemente para valores mayores que $1 \cdot 10^{-5}$ M, ver la figura 4.b. En este experimento se buscó entender si por la presencia de la tiourea, se modifican los procesos que ocurren en el pico c_1 y el pico anódico correspondiente.

En la figura 5, en solución de base no aparece el pico c_1 ni el correspondiente pico anódico. Claramente se ve que en solución de electrodeposición sin aditivo, curva 2 (roja), aparece el pico c_1 y el pico de disolución que corresponde al proceso de UPD del cinc en c_1 . En la voltametría en el barrido catódico, en solución con tiourea en concentración de 5×10^{-4} M, curva 3 (azul) no aparece el pico anódico que se corresponde al UPD del cinc. Con tiourea, contenida en la solución de electrodeposición, no ocurre la deposición de Zn UPD.

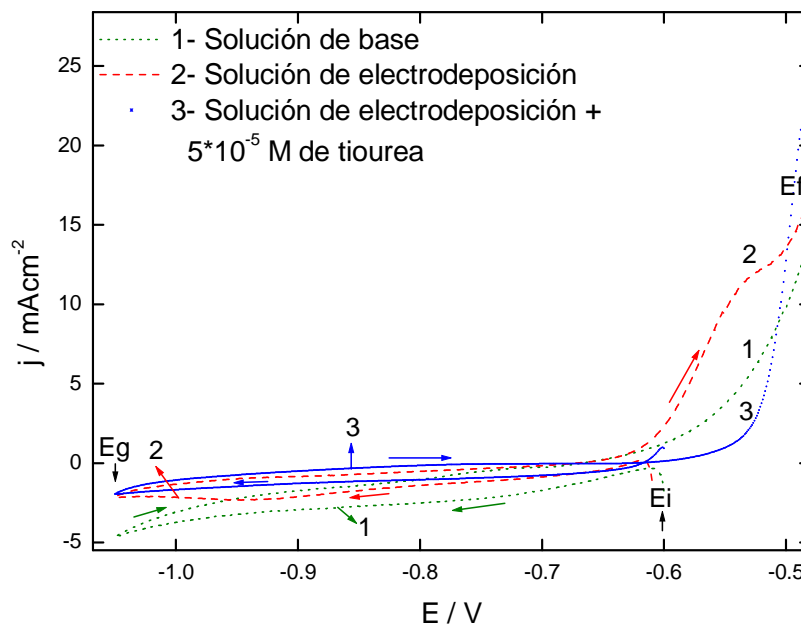


Figura 6.1.5. Barrido catódico - anódico en la zona de potenciales del pico c1, desde E_i , con inversión en $E_g = -1,05$ V, y luego el barrido anódico hasta el potencial final, E_f , en soluciones de base, de electrodeposición de $ZnCl + NH_4Cl$ y de electrodeposición con aditivo tiourea en una concentración de $5 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea. $V = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

A potenciales más positivos, en valores próximos a $-0,5$ V, ver la figura 5, aumenta la corriente en todos los casos curvas 1, 2 y 3 que se atribuyen a la disolución del hierro. Se observa que este aditivo produce una fuerte inhibición de la disolución del hierro a bajos sobrepotenciales anódicos.

2.1.3 Efecto de la presencia de tiourea en c_1 bajo condiciones hidrodinámicas controladas

Se observa en la figura 6, la voltametría en presencia de aditivo rotando el electrodo de trabajo. En la figura 6. b, en el recuadro j vs $w^{1/2}$ se intenta aclarar si el proceso es difusional o no.

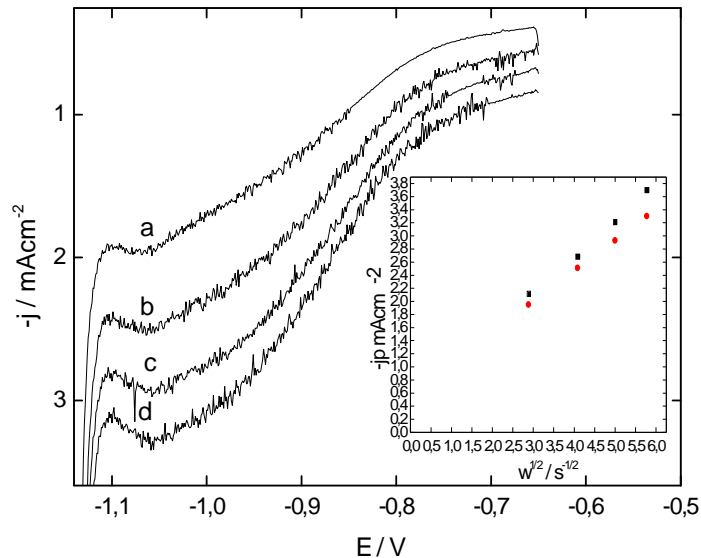


Figura 6. Barridos voltamétricos a 10 mV s^{-1} rotando a distintas velocidades de rotación a) 500 rpm b) 1000 rpm c) 1500 rpm y d) 2000 rpm. Solución de ZnCl_2 0,3 M + NH_4Cl 4,2 M con el agregado de $3 \cdot 10^{-5}$ M tiourea. b. recuadro: j_c vs $w^{1/2}$ a los mismos valores de w que la figura a. tomando los valores de j a un potencial de -1,06 V. Solución de electrodeposición: negro \blacklozenge sin aditivo. 2) rojo $\color{red}\blacklozenge$ con $3 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea.

La relación entre j_p y la velocidad de rotación $w^{1/2}$ en c_1 , es lineal en ausencia de aditivo y no es lineal en presencia de tiourea, con lo que no puede atribuirse a un proceso difusional.

2.2.1 Zona de potencial del pico c_2 de la voltametría.

Como se ha dicho con referencia al pico c_2 , esta es la zona de potencial donde comienzan a formarse los primeros núcleos.

En este sentido, interesa mostrar como se modifica esta etapa de la electrodeposición en la presencia de diferentes concentraciones de aditivo, en este caso la tiourea. En las voltametrías catódicas de la figura 7, se indican los detalles para los casos en los que se adiciona tiourea en concentraciones crecientes a la solución de electrodeposición.

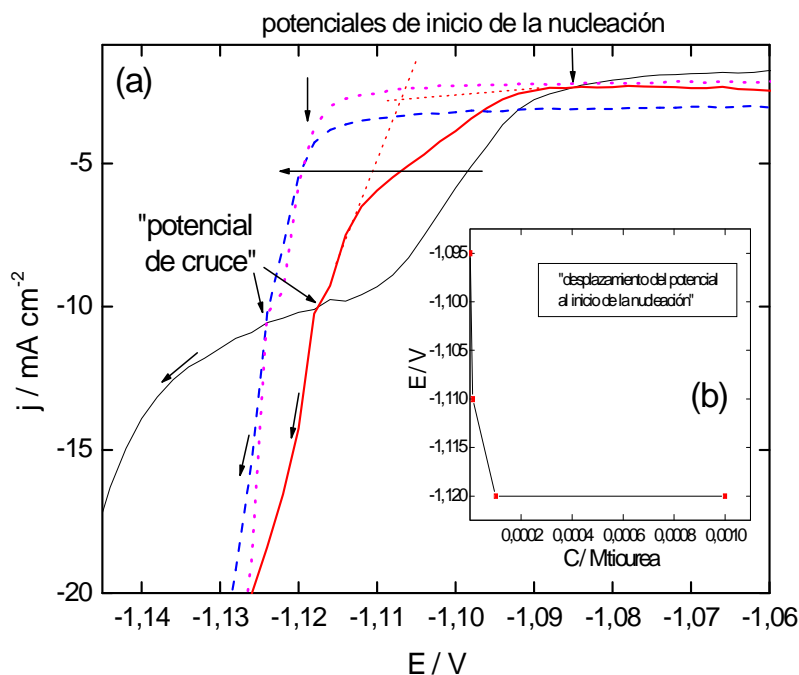


Figura. 7. a Efecto en las voltametrías en la zona del pico c_2 , de la adición de tiourea a la solución de electrodeposición: a) negro: sin tiourea, b) rojo: con 10^{-5} M, c) azul: con 10^{-4} M, d) magenta: con 10^{-3} M. 1-Solución de $ZnCl_2$ 0,3M + NH_4Cl 4,2M $I = 5,1M$ pH = 4. $I = 5,1M$. b recuadro. A partir de los datos de la figura 6.1.7 (a), a $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, se trazó la curva potencial de inicio de la nucleación vs concentración de tiourea. La velocidad de barrido $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

En la figura se muestra el desplazamiento del inicio de la nucleación en la zona del pico c_2 , por el agregado de diferentes concentraciones de tiourea. Ese potencial es de -1,08 V (para el caso sin aditivo) y se desplaza hacia valores más negativos, cuando la concentración de aditivo aumenta en la solución.

Danciu. V et al ⁽¹¹⁾ indican que en el proceso de cincado "se consiguen altos desplazamientos de potencial por la acción de un aditivo o por la interacción entre distintos aditivos". Estos mismos autores señalan que por los aditivos cambia la cinética de deposición que pasa a un proceso inhibido o de cinética dificultada. Se produce un desplazamiento de potencial de inicio de la nucleación de unos 25 mV con tiourea en una concentración de 10^{-5} M (por trazado de las tangentes en la curva roja) y un desplazamiento de 40 mV en el caso de adiciones de tiourea de 10^{-4} M ó 10^{-3} M a la solución de electrodeposición (curvas azul y magenta).

Los valores de la densidad de corriente, j , se obtienen dividiendo las corrientes medidas por el área geométrica del electrodo. Por esta razón los valores de corriente medidos son proporcionales a la sumatoria de las áreas de los núcleos en la superficie. Aunque a este efecto en presencia de tiourea, se le suma otro efecto que se produce durante la etapa de acondicionamiento en la que una menor corriente preserva una superficie más rugosa y es por esto que en todas las etapas se ve más corriente.

En la presencia de tiourea, al inicio de la zona de c_2 que se visualiza mejor en las curvas sin aditivo o con bajas concentraciones de tiourea, 1×10^{-5} M. El hecho que las corrientes sean menores en presencia de tiourea significa que son menores las áreas de los núcleos en la superficie. Consecuentemente, al haber áreas menores es porque el proceso de nucleación en c_2 queda inhibido cuando la tiourea está presente en la solución. Un detalle importante para destacar es que a mayores concentraciones de tiourea, después del "potencial de cruce" de las curvas sin y con aditivo, a cada potencial aumentan los valores de j respecto de los j sin aditivo. La nucleación comienza cuando aumenta la densidad de corriente en el rango de potenciales del pico c_2 , cuando la solución no contiene aditivo. Con la presencia de tiourea la nucleación se inicia en un potencial de 20 a 50 mV más negativos que en el caso anterior. En los potenciales de inicio de la nucleación, el aumento de j en ambos casos, puede atribuirse al aumento del área de los núcleos.

Los núcleos se forman y según sea el proceso de deposición chocan por colisión dura o blanda. En esa zona de control activado el choque es por colisión dura como es deseable para un buen proceso de deposición y por eso el área aumenta evidenciándose un aumento de j , hasta un punto en que la deposición masiva.

2.2.2 Efecto de la concentración de tiourea en la nucleación.

En la voltametría de onda cuadrada, en el avance en el sentido de potenciales negativos se produce deposición. En la voltametría de retroceso hay deposición a j negativas, y también se observa el proceso de la disolución a j positivas. Ver la figura 8.a. y 8. b.

Se eligió la voltimetría de onda cuadrada de retroceso porque permite obtener el pico de disolución amplificado.

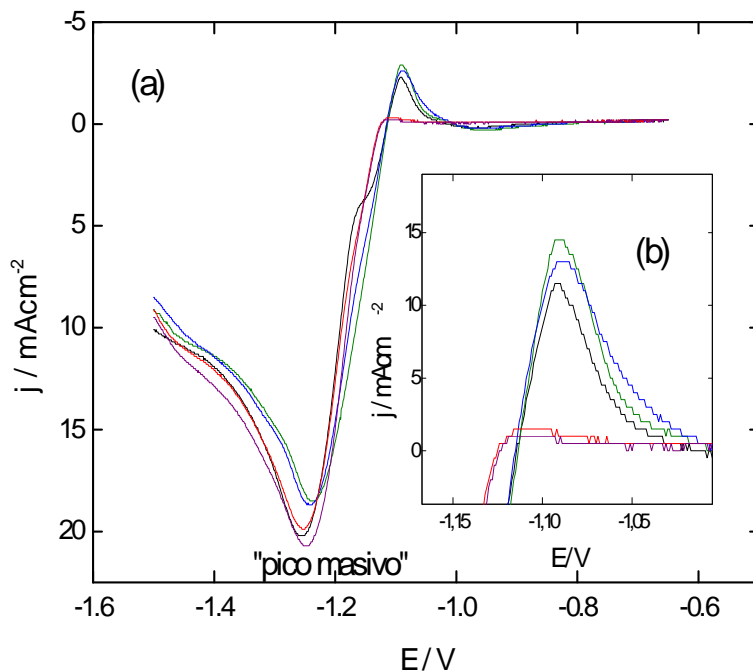


Figura. 8. Influencia del agregado de tiourea en la forma de la disolución del plateau de nucleación, de la voltimetría de onda cuadrada de retroceso. En las condiciones: 1- negro sin aditivo, 2- oliva con 1×10^{-7} M, 3- azul 1×10^{-6} M, 4- rojo 1×10^{-5} M, 5- púrpura 1×10^{-4} M. En las voltametrías se han utilizado en la medición un escalón de altura: 25mV, el ancho del escalón 1 mV, y la frecuencia 60 Hz. 1-Solución de $ZnCl_2$ 0,3M + NH_4Cl 4,2M I = 5,1M a pH = 4. 8.b) Ampliación del pico de disolución para concentraciones crecientes de tiourea.

En las figuras 8 y 8.b se observa que las voltametrías de onda cuadrada de retroceso tienen un pico de disolución de corriente positiva debida a los núcleos formados previamente, que se modifica según sea la concentración de aditivo en la solución.

Para concentraciones de tiourea de 10^{-7} M o 10^{-6} M, el pico de disolución es mayor que el pico en el caso en que solución no contiene aditivo. De esta manera, si el pico de disolución es mayor, es mayor la nucleación en el proceso previo. Las diferencias entre las áreas encerradas debajo de una y otra curva son altas del orden del orden de un 20 %, que no pueden atribuirse al error en la medición.

A otras concentraciones estudiadas de 10^{-5} M, ó de 10^{-4} M, ver la figura 8.b, el pico de disolución disminuye notablemente y los valores de j leídos son del orden de 1 mAcm^{-2} , en la base del pico (curvas roja y púrpura). Se puede decir que en esta condición, a estas concentraciones de tiourea, prácticamente no existe disolución lo que significa que la nucleación todavía no se inició o está inhibida.

En la voltametría de retroceso, luego de la zona de potenciales de disolución, los valores de j se vuelven negativos, lo que implica que el proceso neto es de deposición.

2.2.3 Efecto de la rotación en el pico c_2 en presencia de tiourea.

En la figura 9, se observa el efecto de la tiourea en condiciones hidrodinámicas controladas.

En la figura 9.a y 9.b, con aditivo, se puede asignar la nucleación a la zona de potenciales de c_2 . El proceso de nucleación en la zona de potenciales de c_2 , se evidencia, retrasado, por la rotación. En cambio en esa misma zona, sin rotación se insinúa un plateau.

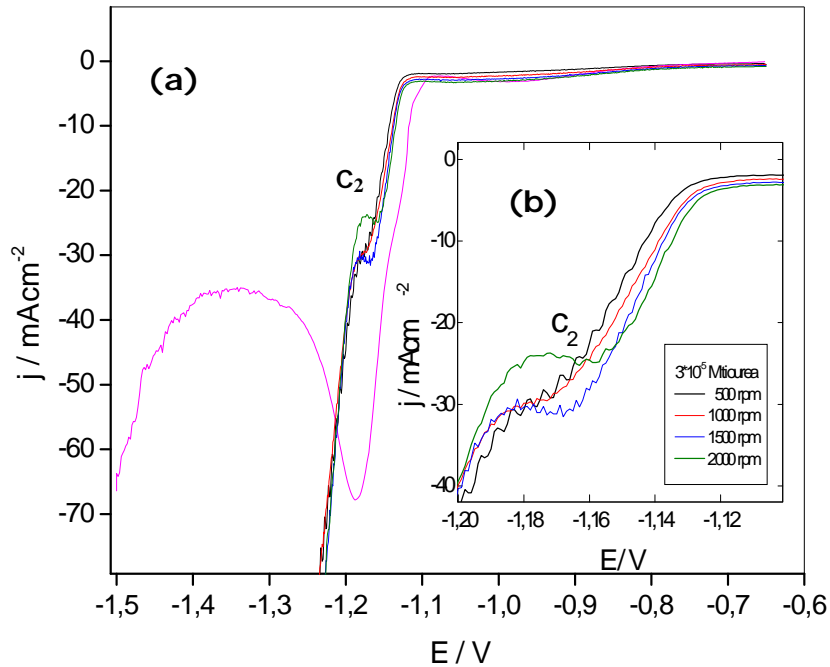


Figura 9 a. Efecto de la rotación en la voltametría con aditivo. Las voltametrías se llevaron a cabo con aditivo tiourea $3 \cdot 10^{-5}$ M en las condiciones: magenta- 0 rpm; negro- 500 rpm; rojo- 1000 rpm; azul- 1500 rpm; oliva – 2000 rpm. b. recuadro: ampliada la zona de c_2 en las mismas condiciones de 9.a. $V=10 \text{ mVs}^{-1}$.

Los potenciales de c_2 van desde aproximadamente -1,13 V hasta -1,15 V con aditivo, sin rotar, mientras que en las mismas condiciones rotando van desde -1,16 V hasta -1,19 V. La figura 9.b se amplía la zona del pico c_2 . Todo el proceso de nucleación en c_2 comienza en el UPD del zinc donde se forman los primeros núcleos. La rotación impide que en esa zona de potenciales después de c_2 , una segunda nucleación comience como lo explican Paulo C. Tulio et al ⁽¹²⁾. Por otro lado, se observa que con aditivo rotando se obtienen valores de j en c_2 que parecen depender del aditivo y de la rotación al mismo tiempo. La agitación ayuda a mejorar la transferencia de materia y se suma el efecto del aditivo. En éste caso, la colisión entre núcleos es como la colisión dura entre núcleos llamada "hard collition" por los efectos mencionados.

2.2.4 Efecto de la difusión en presencia de la tiourea.

En la figura 10.a, aparece en la zona del pico c_2 , aumentada la densidad de corriente j , en presencia de tiourea, cuando se rota el electrodo de trabajo.

En la figura 10.b, se grafican los valores de

j vs $w^{1/2}$ / rpm en el pico a un potencial en presencia y ausencia de aditivo.

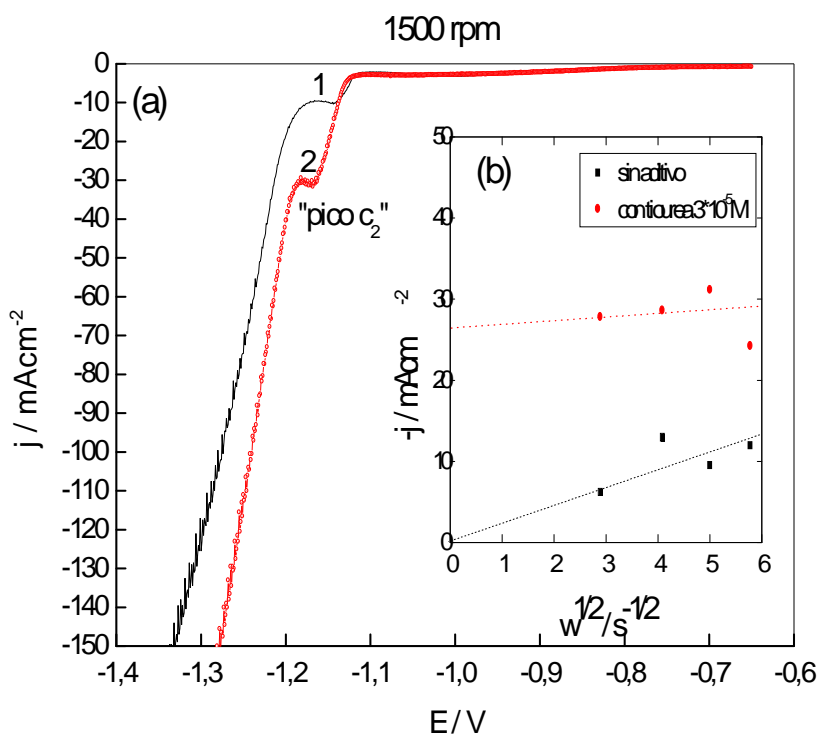


Figura 10.a Efecto del aditivo tiourea en el barrido voltamétrico a 1500 rpm en la zona de potenciales del pico c_2 obtenidas en las condiciones: 1-negro sin aditivo, 2-rojo con $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ de tiourea. La voltametría se efectuó rotando el electrodo de trabajo, a velocidad $v=10 \text{ mVs}^{-1}$. b) recuadro j_p vs $w^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$, en el potencial del pico c_2 con valores de j tomados a $-1,16 \text{ V}$, 1- negro sin aditivo, 2- rojo en presencia de tiourea.

Para las dos voltametrías, curvas 1 y 2, el pico en c_2 es debido al control por transporte en esa zona de potenciales. Al rotar, el valor del espesor de la capa difusional de Nernst δ disminuye, con lo que la corriente aumenta notablemente. En el pico c_2 , con tiourea, el aumento de la corriente es aún mayor en el caso de la curva 2.

Esto es así, porque el aditivo favorece aún más la nucleación lo que hace que aumente el área notablemente y por lo tanto los valores de j aumenten al triple en el pico. Los valores de j obtenidos y que aparecen en la figura

10. b, fueron extraídos de las voltametrías, en el pico, a cada velocidad de rotación.

En la figura 10.b, para el caso de la nucleación de cinc, sin aditivo, el proceso es controlado por transporte o transferencia de materia, para todas las velocidades de rotación. Para el caso de la electrodeposición con tiourea, el valor de j es independiente de la velocidad de rotación, lo que indica que en el proceso controla la cinética de la reacción y no se produce control por transporte. Se explica este fenómeno por la modificación de la cinética de deposición rotando en condiciones en las que se agrega aditivo a la solución de electrodeposición. Puede mantenerse la densidad de corriente constante j , con el aumento de w por la adsorción de la tiourea sobre los núcleos.

2.2.5 Efecto de la concentración de aditivo en la zona de control activado.

En este proceso de electrocincado, figura 2, se aprecia que mayores concentraciones de aditivo hacen que aumente j a cada potencial. Se muestra a continuación en la zona de inicio de potenciales de deposición de control activado, en la figura 11 ampliación de la figura 2.

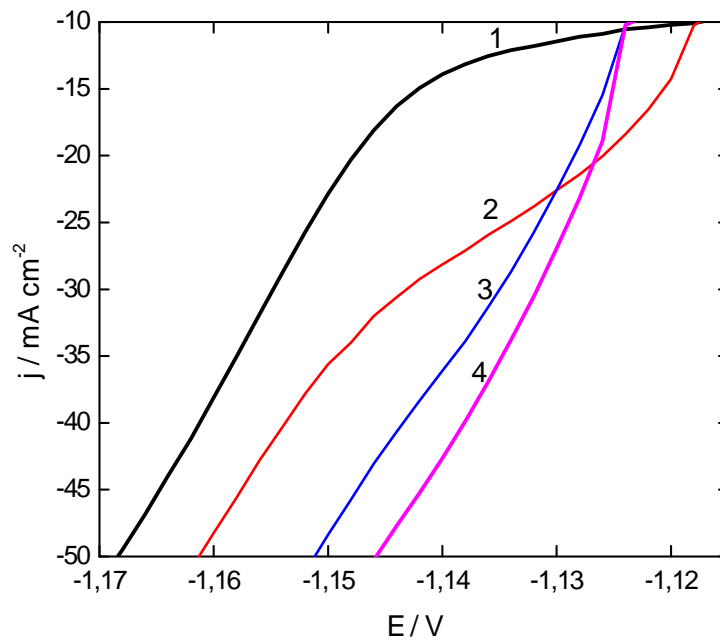


Figura 11. Voltametrías de la electrodeposición de cinc obtenidas con las adiciones de tiourea indicadas: 1) sin aditivo 2) rojo $1 \cdot 10^{-5}$ M tiourea 3) azul $1 \cdot 10^{-4}$ M tiourea 4) magenta $+1 \cdot 10^{-3}$ M. Solución de electrodeposición: ZnCl_2 0,3M + NH_4Cl 4,2M, pH 4, $I = 5,1\text{M}$, $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

En todas las voltametrías los valores de $j_{ca} > j_{sa}$. Estos valores de j son proporcionales al área del metal que se está depositando, en presencia de tiourea. Estos valores de j mayores con aditivo implica un área mayor en presencia de tiourea que se puede atribuir al mecanismo de refinamiento de grano que se evidencia en un cambio la microestructura de los depósitos ⁽¹⁾. R. Winand⁽¹³⁾ tratando el tema de la microestructura del metal que se está depositando con los valores aplicados de sobrepotencial η o densidad de corriente, j , indica que "a bajos sobrepotenciales se producen altas rugosidades, mientras que a altos sobrepotenciales los depósitos son lisos y menos rugosos". En el mismo tratado T. Watanabe⁽¹³⁾, p 46, indica "para metales puros que se depositan, los cristales crecen con granos largos y perpendiculares al sustrato. En estas condiciones, la superficie no necesariamente tiene que ser rugosa, puede ser lisa u ondulante dependiendo de los aniones y aditivos que están presentes en la solución". Por eso, para cada concentración de aditivo, los valores de j estarán relacionados con la rugosidad que es función: del tamaño de grano generado, el anión Cl^- presente en la solución, la acción del aditivo, en este caso la tiourea y la rugosidad del sustrato. Ésta, a su vez está influenciada por la acción del aditivo en la etapa de acondicionamiento.

En la teoría sobre los aditivos, se considera un mecanismo que explicaría la acción del aditivo tiourea durante la electrodeposición. El mismo se utiliza no sólo en el cincado, sino también en el cobreado y en el niquelado (para los baños de Watts de cloruro de níquel más sulfatos de níquel). Su acción produce el abrillantado y el nivelado en todos los casos. Como antes se dijo, la acción del aditivo depende del sustrato, de la solución y su química (aditivos, aniones, complejos, pH) y de la perturbación aplicada, siendo todos estos factores que condicionan el proceso. Según Oniciu y Muresan⁽¹⁾ la tiourea actúa refinando el grano en la deposición de cobre, compuestos de H_2S y NH_4CN . El H_2S reacciona con el Cu dando el SCu , que actúa por bloqueo de la difusión de adátomos de Cu, causando la nucleación y produciendo nuevos centros de crecimiento. T. Watanabe¹⁰, p 25, reporta que "mayores corrientes producen cristales o granos individuales de menor tamaño, con depósitos lisos. Altas corrientes o altos valores de j pueden deberse a procesos de deposición con formación de compuestos de S que

cambian la superficie cristalina". En este sentido, en el caso de los depósitos de cinc con tiourea por SEM, en las microestructuras ver el ítem 10, se observan núcleos sobre núcleos, con un refinamiento de grano en presencia de tiourea, que se observa en determinadas zonas de la superficie, que explica un cambio de la microestructura a altos sobrepotenciales que se corresponden con altos j .

M. S. Youssef et al¹⁴ indican que a medida que aumenta la concentración de tiourea se produce una disminución del tamaño de grano en los cincados que son brillantes y nivelados utilizando corriente pulsante. En una solución de cloruros concentrada, muestran morfologías de los depósitos y explican que el refinamiento de grano, se da por el incremento de la corriente utilizada. Respecto del sobrepotencial obtenido refieren que depende de la concentración de aditivo empleada y que se obtiene un plateau de η / V .

En las figuras 2 y 11, los valores de j altos y crecientes con la concentración de aditivo está relacionada con la teoría explicada para la acción de la tiourea por Oniciu y Muresan⁽¹⁾. Estos autores se refieren al efecto de los aditivos en el incremento de los valores de la densidad de corriente de trabajo, j , en la deposición. Aportan como ejemplo para la deposición de plata en medio de AgNO_3 , que adicionado el Na selenato el valor de j de trabajo, puede aumentarse de 40 a 100 mAcm^{-2} . Además, se refieren a un más eficiente nivelado cuando es más alta la densidad de corriente j en la que se puede trabajar, éste fenómeno lo llaman "extensión del rango de densidad de corriente".

La acción de la tiourea puede producir el cambio de tamaño de grano por el refinamiento de grano, o nivelar el depósito produciendo aumentos en j por el cambio del área y la velocidad de crecimiento superficial además de la modificación de la microestructura.

3. Utilización de la aproximación de Tafel para determinar el valor de j_0 en presencia de tiourea

La técnica que se utiliza consiste en un barrido anódico muy lento partiendo de un potencial 30 mV más catódico que el potencial de reposo hasta 30 mV más anódico. Seguidamente, del gráfico obtenido de $\log j$ vs E se obtiene la densidad de corriente extrapolada j_0 . Este valor de j_0 tiene mucha importancia en electrodeposición porque da idea de la calidad de los

depósitos ^(15, 16, 17, 18). La tiourea así como otras sustancias adicionadas a los baños de electrodeposición, modifican el valor de la densidad de corriente de intercambio j_0 en el potencial de reposo que en general disminuyen su valor. En esta experiencia partiendo de cinc electrodepositado obtenido voltamétrica- potencioestáticamente a $E_g = -1,12V$ hasta alcanzar $Q = 3,7$ $mC\ cm^{-2}$. Se lava y seca el electrodo y luego se realiza el barrido desde un potencial 30 mV más catódico que ECA, en el sentido anódico, a velocidad muy baja de $0.5\ mV\ s^{-1}$. Se realiza el barrido en solución de electrodeposición en presencia y ausencia de aditivo.

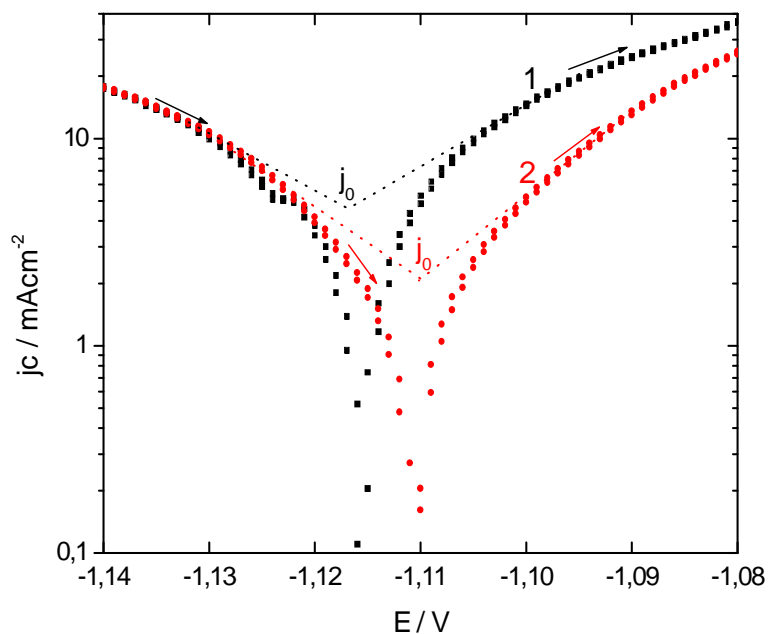


Figura. 12. Determinación del j_0 de acuerdo a la aproximación de Tafel en presencia y ausencia de tiourea. Se llevó a cabo sobre cinc previamente electrodepositado (voltamétrica-potencioestáticamente) en el potencial de deposición $E_g = -1,12V$. Durante el electrodeposito previo se llevó la carga en E_g , hasta alcanzar $Q = 3,7$ $mC\ cm^{-2}$. Luego se realizó el barrido de la figura en el sentido anódico, a velocidad muy baja de $0.5\ mV\ s^{-1}$. Las soluciones utilizadas: 1- $ZnCl_2\ 0,3M + NH_4Cl\ 4,2M$ sin aditivo, 2- $ZnCl_2\ 0,3M + NH_4Cl\ 4,2M + 2,5 \cdot 10^{-5}M$ tiourea. $I = 5,1M$ $pH = 4$.

En la figura 12, se observa que el aditivo modifica el potencial de reposo, en unos pocos mV (se corre el potencial hacia valores más positivos, con aditivo).

Al mismo tiempo, se espera que el valor de j_0 disminuya con tiourea respecto del j_0 en ausencia de aditivo. Se admite que el aditivo modifica principalmente la corriente de la rama catódica, porque la adsorción del aditivo es ahora sobre el zinc previamente depositado, al potencial ECA. Lo que hace que se produzca el cambio de la densidad de corriente j en cada potencial. Los valores experimentales de j_0 obtenidos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1.

Soluciones	j_0 / mA cm ⁻² (experimental)	j_0 / mA cm ⁻² ⁽¹⁹⁾ (según la bibliografía)
Solución de electrodeposición	4	2 - 4 - 3,9 - 16,4
Solución de electrodeposición + tiourea	2	-

Los valores de experimentales de j_0 , resultan del trazado de las tangentes en la rama catódica y anódica de la figura 13. Para el caso sin aditivo en solución, el valor de j_0 es de 4 mA cm⁻² y con tiourea en la solución, el valor es de 2 mA cm⁻².

D. S. Baik¹⁶ y Trejo y D. J. Fray ^(19, 20) mostraron los valores que se presentan en la tabla y precisaron que las diferencias entre uno y otro valor obedecían a las diferencias de pulido, en cada caso.

El modo en que se mide el valor de j_0 es muy importante porque varía considerablemente según sean las condiciones de la experiencia: la solución, el material del sustrato, el pulido, la velocidad de barrido y si el valor de la densidad de corriente, j_0 se mide rotando ó no. G. Trejo, R. Ortega B, and Y. Meas ^{V⁽²⁰⁾} publicaron los valores experimentales de j_0 vs concentración de ZnCl₂ en la solución que variaban en un rango muy amplio desde 0,36 hasta 101,2 mA cm⁻², según las concentraciones de cinc en la solución, desde 0,01 hasta 0,4 M, rotando el electrodo de trabajo: de

carbono vítreo, a 2000 rpm realizando un barrido a una velocidad $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Las condiciones de deposición determinan las características morfológicas de los depósitos. Como es de esperar, los valores de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , disminuyen en el caso del agregado de tiourea a la solución de electrodeposición de cloruros porque la misma reacciona adsorbiéndose sobre el metal disminuyendo la constante cinética k de la reacción de deposición sobre los núcleos que es proporcional a j_0 donde $j_0 = k c$ ^(9,21). La presencia de sustancias como aditivos o algunas impurezas disminuyen fuertemente la densidad de corriente de intercambio porque se adsorben mucho más fuertemente a la superficie que las moléculas de agua como ligandos del complejo metálico⁽²⁷⁾. Estos valores dependen fuertemente de la concentración de aditivo. El valor de j_0 puede también aumentar en el caso de utilizar aditivo en una concentración inapropiada.

De ahí, la importancia del uso de aditivos, debido a que reducen los valores de j_0 sobre los núcleos, luego no ocurre "polarización por concentración" sobre los mismos que no es deseable en un buen proceso de electrodeposición (los depósitos son porosos y por ello, de mala calidad). Como consecuencia, con un j_0 bajo se asegura que ocurren las colisiones entre núcleos pequeños que chocan por colisión dura, determinando depósitos de mejores características ^(15,22,23,24).

4. Efecto del agregado de tiourea en la morfología de los depósitos.

Se analizó el depósito previamente generado, por Microsonda Electrónica.

El propósito de esta experiencia fue la determinación de la morfología y el tamaño de grano, además del análisis con Microsonda para determinar si se incorporaba S a la superficie del electrodo proveniente de la tiourea.

En el inicio de la experiencia, como en todos los casos, se pulió el electrodo con esmeril 600. Se potenciostató a un potencial inicial E_i de $-0,65V$, acondicionando el electrodo de trabajo durante un tiempo de 300 s mediante un barrido voltamétrico catódico a 100 mV s^{-1} hasta $E_g = -1.12V$ seguido de crecimiento potenciostático hasta $0,5 \text{ C cm}^{-2}$. La solución contenía aditivo tiourea en una concentración de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

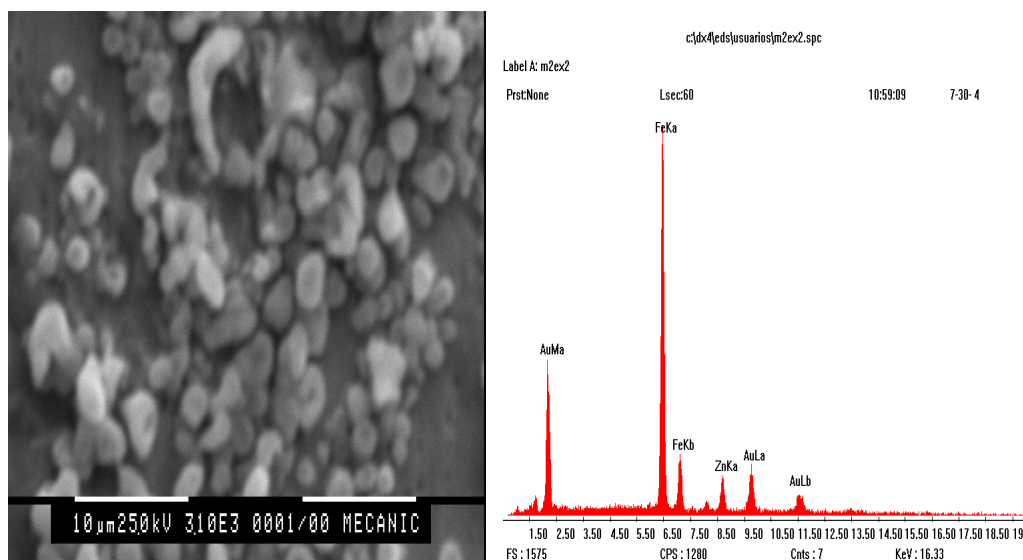


Figura 13. Fotomicrografía del depósito obtenido por: barrido voltamétrico seguido de potenciostática en $E_g = -1,12V$ hasta $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ en presencia de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ de tiourea. Análisis por Microsonda Electrónica de área de $0,1 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm}$. Magnificación: 3000X.

En el análisis de los depósitos, en el espectro por Microsonda Electrónica, se detectaron cinc Zn, hierro Fe y oro Au. El Zn es correspondiente al inicio de la electrodeposición, el hierro del sustrato y el Au por el metalizado de la muestra antes del análisis. No se encontró S que pudiera relacionarse con la tiourea incorporada en la superficie. En ausencia de tiourea, en la solución de electrodeposición, se obtuvieron pocos núcleos sobre la superficie del sustrato en un potencial de $E_g = -1,12V$, que corresponde al inicio de la nucleación. En presencia de tiourea, un potencial de $-1,12 \text{ V}$ corresponde a la zona de potenciales entre el pico c_2 y el pico c_3 (control por transferencia

de carga de la voltametría). Se observan numerosos núcleos como en la figura 13.

5. Eficiencia de deposición o carga recuperada en la zona de nucleación en presencia de tiourea.

La eficiencia de la deposición se calcula creciendo depósitos voltamétrica - potencioestática y luego la disolución, como está explicado en Materiales y Métodos.

La medición se hace a través de la relación de cargas de deposición y de disolución en la zona de potenciales de estudio, en este caso en el pico c_2 .

Se hace por disolución voltamétrica de depósitos obtenidos previamente mediante la técnica voltamétrica rápida y el crecimiento de depósitos potencioestático con tiourea⁽⁹⁾.

Se muestra la disolución de depósitos en NaOH 1N, a partir de depósitos realizados en soluciones de 4.2 M NH_4Cl + 0.3 M ZnCl_2 . con aditivo en concentraciones crecientes. Inicialmente para la deposición se acondicionó el electrodo igual que siempre y luego se realizó un barrido rápido a 100 mV s^{-1} y crecimiento de la carga en $-1,12\text{V}$, hasta un valor de $3,7\text{ C cm}^{-2}$, en las concentraciones que indica la figura 14.

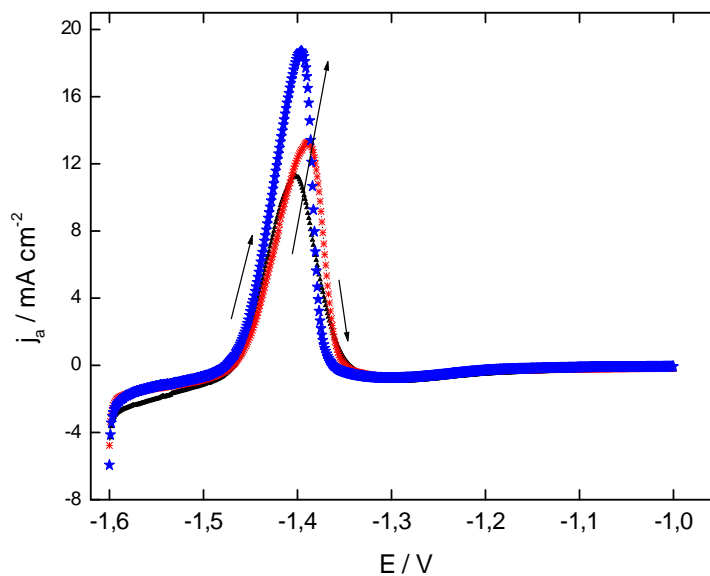


Figura 14. Voltametrías de disolución en NaOH 1N de algunos depósitos con aditivo mediante la voltametría de disolución anódica muy lenta a $0,5\text{ mV s}^{-1}$. Para la

disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia, -1,6V, y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones de 4.2M NH₄ Cl + 0.3 M ZnCl₂.+ aditivo. Negro ▲sin aditivo, rojo 10⁻⁴ M tiourea, azul 10⁻³M tiourea. La técnica de deposición utilizada fue la voltamétrica-potenciostática: un barrido rápido a 100 mV s⁻¹ desde el Ei hasta Eg = -1,12V y crecimiento de la carga siempre hasta 3,7 C cm⁻² que corresponde a un E en la zona de control activado.

En todos los casos, en la figura 14, pasando igual carga Q durante la deposición Q = 3,7 Ccm⁻², el área debajo del pico es proporcional a la carga de disolución. Se encuentra que para igual carga aplicada Q_{dep}, en todas las experiencias de deposición, con mayor concentración de aditivo aumenta el área debajo del pico de disolución Q_{dis}. Es que se deposita más cuando aumenta la concentración de tiourea (ver la figura 14). Luego, la eficiencia aumenta al potencial de deposición de -1,12 V y está dada por la relación:

$$\eta = \frac{Q_{dis}}{Q_{dep}}$$

Los valores de eficiencia η , así obtenidos se presentan en la figura 6.1.21, para un rango amplio de potenciales de deposición (zona de control activado, del pico c₃ y de tendencia a la corriente límite). Milan Paunovic²⁵ definió la eficiencia como la carga necesaria para la reacción dividido por la carga total que se pasa.

En este caso, en los potenciales de inicio de la deposición se sabe que la tiourea cataliza la reacción de deposición. Además el proceso también está influenciado por la constante de formación del complejo que se forma de zinc con tiourea. Es decir, la tiourea tiene un efecto sobre la cinética de la deposición del par Zn-Cl⁽²⁶⁾. La acción de los complejos de Zn[SC(NH₂)₂]₂²⁺.

6. Eficiencia o carga recuperada en la deposición galvanostática.

Se realizaron saltos a diferentes I_g en los que se hace la deposición, con una misma concentración de tiourea, figura 15.

Las curvas muestran la disolución de depósitos, a partir de soluciones de 4.2 M NH₄ Cl + 0.3 M ZnCl₂. obtenidos agregando a la solución de deposición una concentración de aditivo de 10⁻⁵ M. Inicialmente para la deposición se acondiciona el electrodo igual que siempre, luego se realiza el salto hasta los I_g indicados en la figura, y en cada caso se alcanza la carga Q de deposición previamente establecida, en este caso Q_{dep} = 1,5 Ccm⁻². Después se realiza la disolución voltamétrica desde un potencial negativo

como para visualizar la curva de disolución completa. En el caso en que no se viera la curva de disolución completa se realiza igual la deposición y se parte de un potencial más catódico para la disolución. Consecutivamente, se muestran las voltametrías de disolución de depósitos crecidos galvanostáticamente.

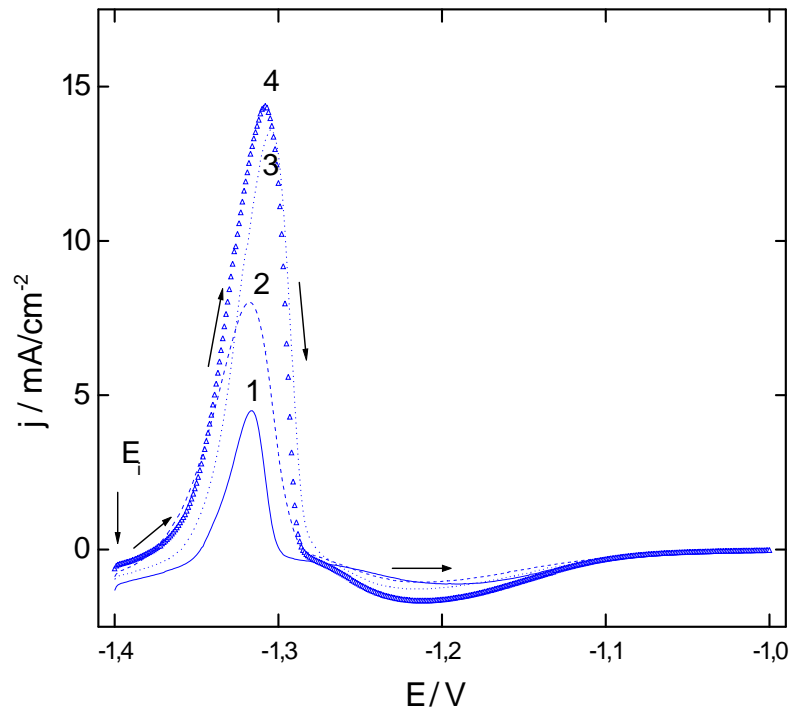


Figura 15. Voltametría de disolución en NaOH 1N de depósitos de cinc obtenidos galvanostáticamente a I_g . La solución en medio de $ZnCl_2$ 0.3M + NH_4Cl 4.2M + tiourea en una concentración de $10^{-5}M$. El valor de la carga $Q_{dep} = 1,5C\ cm^{-2}$ se obtiene galvanostáticamente a I_g : 1- $1\ mA\ cm^{-2}$, 2- $2\ mA\ cm^{-2}$, 3- $3\ mA\ cm^{-2}$, 4- $10\ mA\ cm^{-2}$. $v = 0,5\ mVs^{-1}$.

Se obtuvieron las eficiencias, η , de la relación de cargas de disolución y deposición como ya se explicó. Se encontró que aumenta la carga recuperada % a medida que aumenta la densidad de corriente.

Mediante la relación entre las cargas de disolución y de deposición se obtienen las eficiencias que se muestran en la figura 16, las curvas de I_g vs eficiencia para concentraciones de tiourea de 10^{-5} y 10^{-4} M.

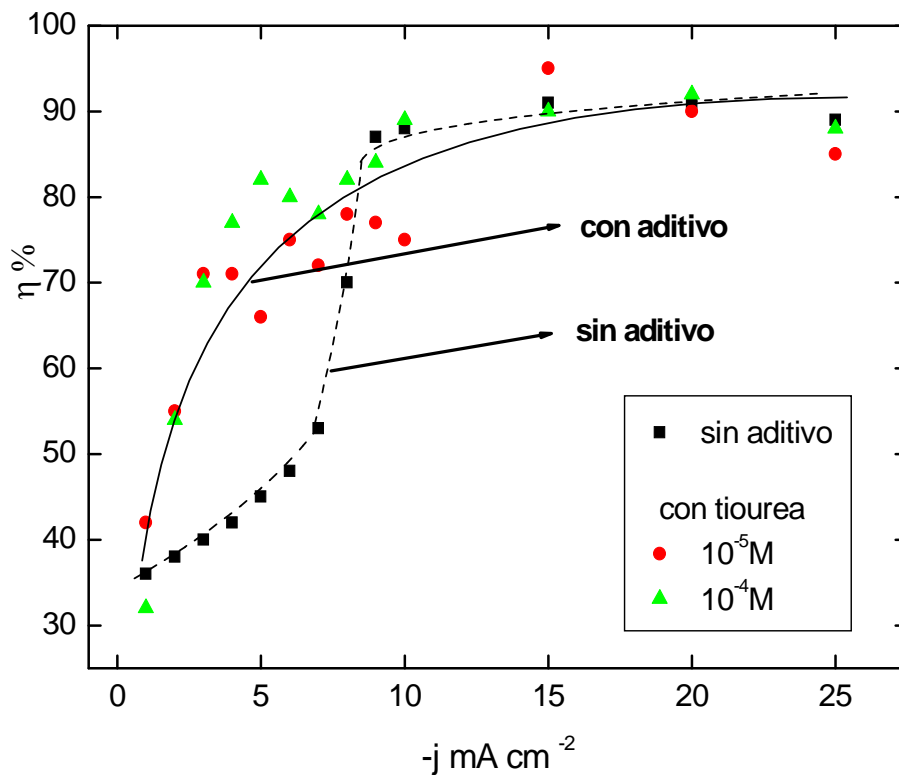


Figura 16. Influencia del agregado de tiourea en la eficiencia de deposición galvanostática. Las concentraciones del aditivo las que se indican. a) sin aditivo, b) $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, c) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. El crecimiento de los depósitos se realizó mediante los saltos a cada \lg de la figura.

En la figura 16, se indica que a mayores corrientes de deposición, \lg , en aumentan las eficiencias de deposición y que tienden a un valor alto y parecido de η , tanto en presencia de tiourea como en ausencia del aditivo (ver la línea llena que marca la tendencia a altas j).

Las eficiencias mejoran apreciablemente a bajas corrientes con el agregado de aditivo. A valores de \lg mayores, del orden de 8 mA cm^{-2} , se obtienen eficiencias altas con y sin aditivo. Aunque los depósitos son mejores (de color gris brillantes y claros) a partir de los 3 mA cm^{-2} y en densidades de corriente mayores, cuando la tiourea está presente en la solución aún en la menor concentración. Oniciu y Muresan, R. Winand V. y otros^(1,27,57) indican que se requieren altos sobrepotenciales o altas corrientes para producir una

alta velocidad de nucleación y un alto sobrepotencial de cristalización que causa nivelado y abrillantado en los depósitos, “mechanism of levelling and brightening” cuando se utilizan concentraciones apropiadas del aditivo. El recubrimiento es mejor y más nivelado por el aumento de densidad de corriente a bajos sobrepotenciales, que hace que se facilite la reacción de nucleación por el choque entre núcleos es duro y deseable (disminuyen los campos difusionales entre núcleos. De este modo, la densidad de corriente medida aumenta rápidamente y es proporcional el área total superficial por el fácil acceso de los iones a la superficie.

7. Deposición voltamétrica en la zona de potencial de control activado a bajas velocidades de barrido.

Se presenta en la figura 17, la voltametría en condiciones cuasi-estacionarias en la presencia y ausencia de aditivo tiourea. Se trata de calcular los valores de i_0 a partir de los datos experimentales.

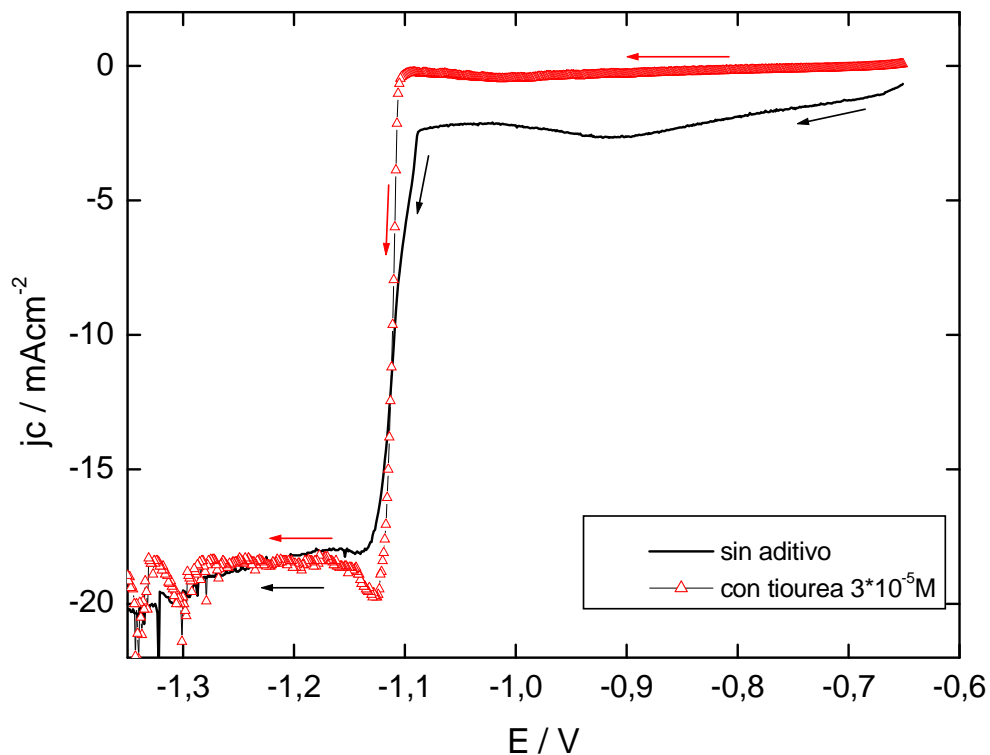


Figura 17. Deposición voltamétrica en el estado cuasi-estacionario a velocidad $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$, en presencia y ausencia de tiourea.

En la figura 17, el potencial de inicio de la nucleación prácticamente no se desplaza en presencia de tiourea. En este caso, en el barrido en estado estacionario, se advierte que el pico c_2 desaparece, lo que se corrobora en casi todos los casos (en esta zona de potenciales en la voltametría y la voltametría de onda cuadrada). En la zona de potenciales de nucleación, antes del cruce entre las curvas, para el mismo potencial $j_{ca} < j_{sa}$. Después del cruce, en la zona de nucleación, el $j_{ca} > j_{sa}$. La primera afirmación se relaciona con una inhibición de la nucleación en presencia de aditivo. En tanto, que con tiourea en solución, se puede afirmar que después del cruce para cada potencial, se facilita la deposición masiva, en la zona de control activado⁽²⁷⁾. Esto es así, porque los valores de j con aditivo son mayores que los de j sin aditivo, luego el aditivo acelera la nucleación en c_2 y la reacción de deposición en c_3 . En la zona de donde los valores tienden a la densidad de corriente límite, es la misma la densidad de la corriente j_l , con

y sin aditivo lo que se puede explicar por la desorción del aditivo en esos potenciales.

Los valores de j_0 en presencia y ausencia de aditivo han sido obtenidos de la pendiente a partir de la recta desde el inicio de la deposición. Considerando que la aproximación de Tafel está dada por la ecuación:

$$i = i_0 \alpha_n F \frac{1}{DT} \eta, \text{ considerando } n = 2, \alpha = 0,5 \text{ y siendo el valor de } \frac{RT}{F} = 0,025V$$

donde tomando el valor de la pendiente $\frac{\Delta i}{\Delta \eta}$ que se obtiene de la figura 17,

considerando el valor para potenciales entre el inicio de la deposición hasta aproximadamente 20 mV en el sentido catódico. Los valores calculados de i_0 aparecen en la tabla 2:

Tabla 2.

Valores de i_0 obtenidos en la zona de control activado	
Sin aditivo	8,9 mA cm ⁻²
Con aditivo	23,7 mA cm ⁻²

El valor que se obtuvo de j_0 es alto en el caso con aditivo y es mayor que en el caso sin aditivo. El valor mayor de j_0 con aditivo, se explica porque la tiourea aumenta la deposición masiva en la zona con control activado, donde prácticamente desaparece el pico c_2 y, aumenta el pico en la zona de control por transferencia de materia ver las figuras 2 y 10.

Los valores calculados son aproximados a los publicados en la literatura para deposición de cinc ^(19,20).

8 Carga recuperada o eficiencia de deposición (voltamétrica - potencioestática) en un potencial en la zona de control activado.

Se calcula mediante la disolución voltamétrica de depósitos crecidos potencioestática a distintos potenciales E_g para depósitos crecidos en la zona de control activado.

Se realiza el mismo procedimiento de deposición ya explicado, pero en este caso el potencial de deposición es $E_g = -1,14 V$, en presencia de tiourea en

la solución de electrodeposición, mediante un barrido rápido y luego el se realiza el crecimiento de la carga potenciostáticamente. en ese E_g igual que antes, y seguidamente se llevó a cabo la disolución voltamétrica. Manteniendo en todos los casos la carga de deposición y el potencial en el que la carga crece hasta $E = -1,14$ V, se puede observar en la figura 18, el caso de la voltametría de disolución de depósitos con el agregado de 10^{-5} M o 10^{-4} M de tiourea, a la solución de deposición.

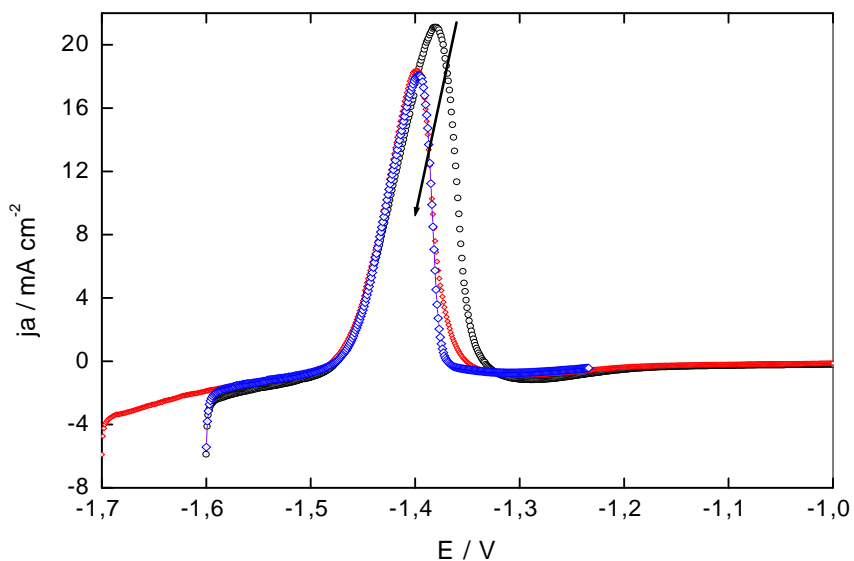


Figura 18. Voltametrías de disolución en NaOH 1N de algunos depósitos con aditivo mediante la voltametría de disolución anódica muy lenta a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Para la disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia, $-1,6\text{V}$, y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones de $4.2 \text{ M NH}_4 \text{ Cl} + 0.3 \text{ M ZnCl}_2$.+ aditivo. a- Negro 0 sin aditivo, b- rojo 10^{-5} M tiourea, c- azul 10^{-4} M tiourea. La técnica de deposición utilizada fue la voltamétrica-potenciostática: un barrido rápido a 100 mV s^{-1} desde el E_i hasta $E_g = -1,14\text{V}$ y crecimiento de la carga siempre hasta $3,7 \text{ C cm}^{-2}$ que corresponde a un E en la zona de control activado.

En los dos casos en los que se agregó aditivo en la solución de deposición es igual la curva de disolución. Lo que demuestra que la eficiencia se mantiene constante, a partir de concentraciones del aditivo en la solución iguales ó mayores que 10^{-5} M. Esta concentración es la máxima que debería utilizarse durante la deposición potenciostática de cinc, a $-1,14\text{V}$, porque

mayores agregados de tiourea en la solución, hacen que la eficiencia de deposición se mantenga constante.

En esta experiencia, el valor del grado de cubrimiento θ de la superficie se mantiene y del mismo modo se mantiene constante también la eficiencia η de reacción. Se podría suponer que existe la adsorción bloqueante del aditivo tiourea en la superficie en este potencial E_g ^(9, 28). El efecto de la adsorción bloqueante se ha encontrado para la electrodeposición de cadmio en presencia de otros aditivos, donde la eficiencia aumenta con la concentración del aditivo hasta un punto y luego disminuye por la evolución de hidrógeno⁽³⁷⁾. Si bien el efecto es parecido, no se ha encontrado bibliografía que reporte la adsorción bloqueante, en cincados para aditivo tiourea.

Por otra parte se confirmó que para valores de E_g $-1,16V$ mayores, la eficiencia disminuye, figura 19, cuando se agrega tiourea a la solución de deposición respecto del caso sin aditivo. En particular se realizó la experiencia para una concentración de tiourea en solución de $1 * 10^{-5} M$.

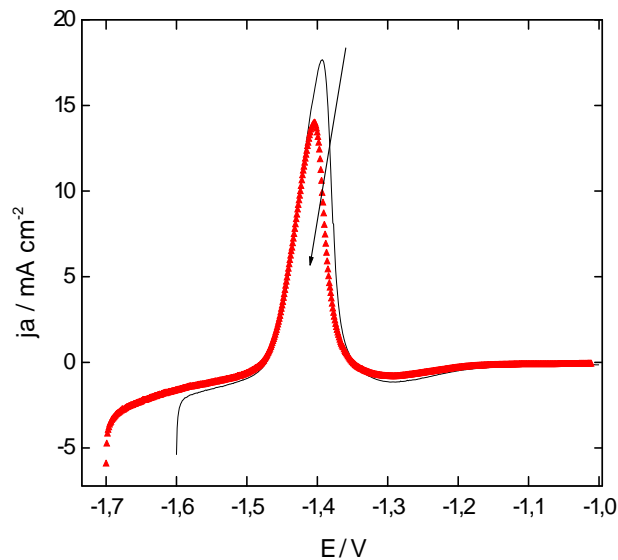


Figura 19. Voltametrías de disolución en NaOH 1N de algunos depósitos con aditivo mediante la voltametría de disolución anódica muy lenta a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Para la disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia, $-1,6V$, y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones de $4.2 \text{ M NH}_4 \text{ Cl} + 0.3 \text{ M ZnCl}_2$. + aditivo. Negro - sin aditivo, rojo Δ $1 * 10^{-5} \text{ M}$ tiourea. La técnica de deposición utilizada fue la

voltamétrica-potenciostática: un barrido rápido a 100 mV s^{-1} desde el E_i hasta $E_g = -1,16 \text{ V}$ y crecimiento de la carga siempre hasta $3,7 \text{ C cm}^{-2}$ que corresponde a un E en la zona de control activado.

Tomando en cuenta las curvas presentadas en las figuras 18 y 19 comparadas entre sí. Se puede ver que cuando se potenciostatiza y crece la carga igual que siempre, la eficiencia es menor en la deposición en $E_g = -1,16 \text{ V}$, porque disminuye la carga ó el área bajo la curva, respecto del caso anterior a $E_g -1,14 \text{ V}$. Todo ocurre como si como si hubiese un alto grado de cubrimiento de la superficie siempre que la tiourea está presente en la solución de deposición. La figura 20, muestra como varía la eficiencia o carga recuperada para la deposición a diferentes potenciales en presencia y ausencia de aditivo.

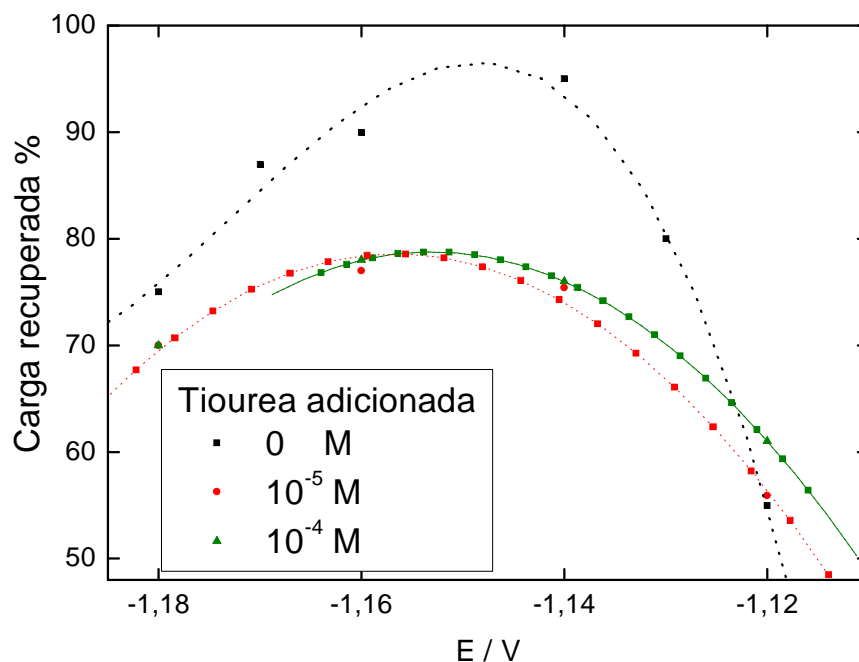


Figura 20. Carga recuperada vs potencial, obtenida a partir de voltametrías de disolución para concentraciones de tiourea 1- negro ■ sin aditivo, 2- ■ 10^{-5} M tiourea, 3- oliva ▲ 10^{-4} M tiourea. Datos obtenidos a partir de la disolución voltamétrica anódica de depósitos a partir de soluciones de $4.2 \text{ M NH}_4 \text{ Cl} + 0.3 \text{ M ZnCl}_2$. + aditivo y en ausencia del aditivo. La deposición previa se realizó mediante un barrido rápido a 100 mV s^{-1} hasta E_g potencial de la figura en el que se realizó el crecimiento de la carga Q hasta 3.7 C cm^{-2} . $v=0,5 \text{ mVs}^{-1}$.

Asimismo, en valores de potencial E_g de deposición más negativos, pequeñas concentraciones de aditivo disminuyen la eficiencia de la reacción, lo cual parece estar relacionado únicamente con la adsorción sobre el sustrato, e inhibición de la deposición del metal ⁽²⁹⁾.

Mientras que en el proceso de deposición a ciertos potenciales más negativos, disminuye la eficiencia, por la reacción de descomposición del agua que compite con la deposición conjuntamente a la evolución de hidrógeno y también la posible desorción del aditivo en esos potenciales ^(11, 30).

6.1.9 Ajuste de las ecuaciones teóricas de nucleación instantánea y progresiva para el cincado en presencia de tiourea en la solución.

En la figura 21, se presentan los cronoamperogramas que resultan de los saltos a los potenciales E_g ^(31,32,33).

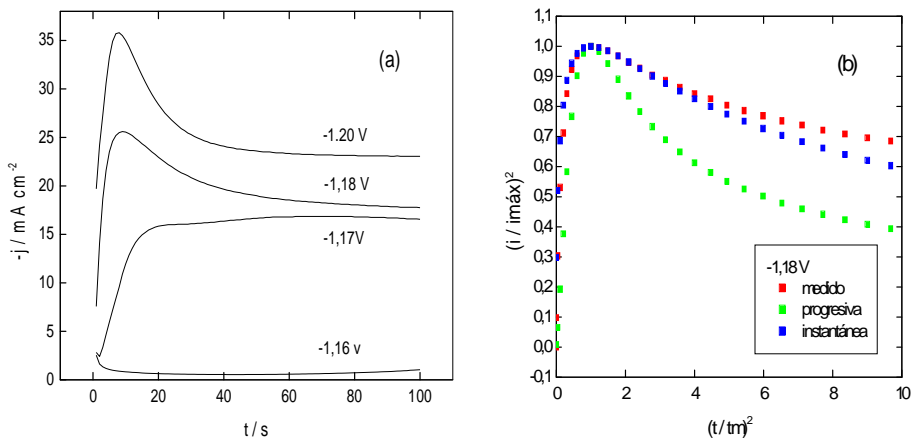


Figura 21. a. Saltos potenciales a los potenciales indicados en la figura en la zona de control activado con aditivo. b. Ajuste de los saltos a la zona de deposición masiva a las ecuaciones teóricas. Solución de electrodeposición de $ZnCl_2 + NH_4Cl$ con $3 \cdot 10^{-5} M$ de tiourea en las figuras (a) y (b).

En la figura 21.a, los saltos a cada potencial determinan un área bajo la curva que está relacionada a la carga correspondiente a la masa depositada o a otra reacción paralela como la descomposición del agua.

Durante años se han publicado artículos basados en las ecuaciones teóricas de Sharifker y Mostany referentes a electrodeposición de diferentes

metales, con el análisis del tipo de nucleación, detalles en relación del cambio de cinética que producen los aditivos en cada caso (56, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55).

De acuerdo con la figura 21.b, potenciostatizando a $-1,18\text{ V}$, en presencia de $3 \times 10^{-5}\text{ M}$ de tiourea, los datos se ajustan a las ecuaciones teóricas de nucleación instantánea en todo el rango de tiempos considerados.

A. E. Alvarez y D. R. Salinas ⁽⁵⁶⁾ para la deposición de cinc sobre HOPG (grafito altamente orientado, encontraron igual que en este trabajo que la nucleación se ajusta al modelo de nucleación instantánea en todos los saltos potenciostáticos, en presencia de tiourea.

6.1.10 Fotomicrografías obtenidas por SEM de depósitos potenciostáticos obtenidos en presencia y ausencia de tiourea.

En la figura 22, se observan los crecimientos a $-1,14\text{V}$ sin y con concentraciones crecientes de tiourea.

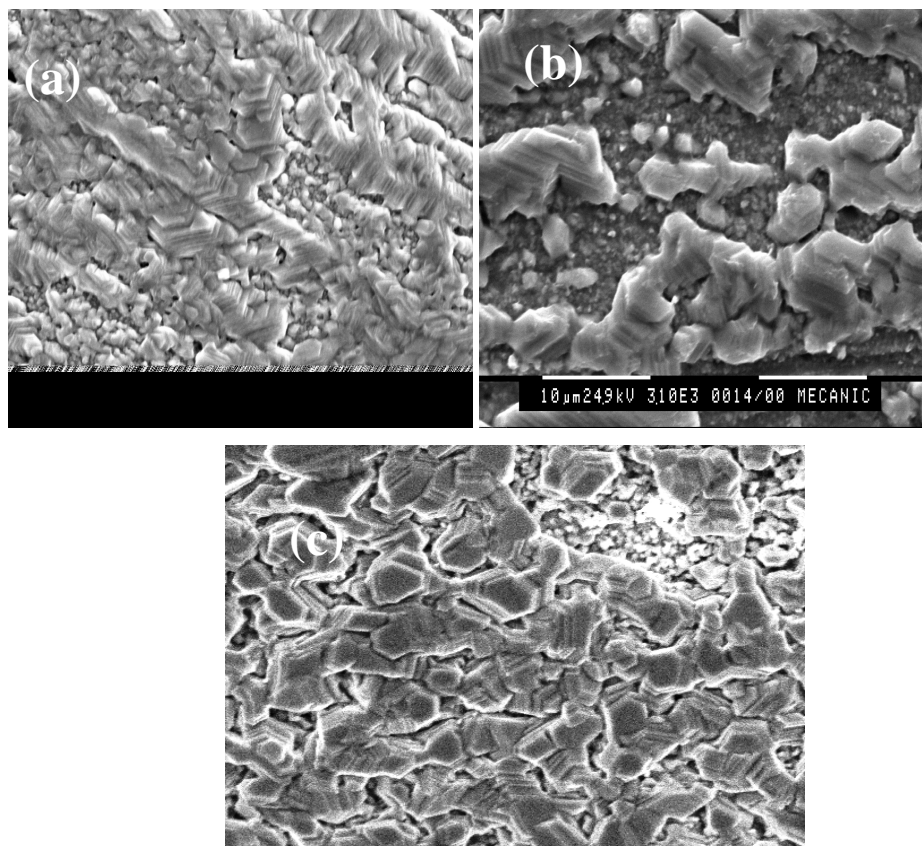


Figura 22. Voltamétrica potenciostática a $-1,14\text{V}$ 100s. Solución de electrodeposición $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ a) sin aditivo b) con $3 \times 10^{-5}\text{ M}$ tiourea c) con 10^{-4} M de tiourea.

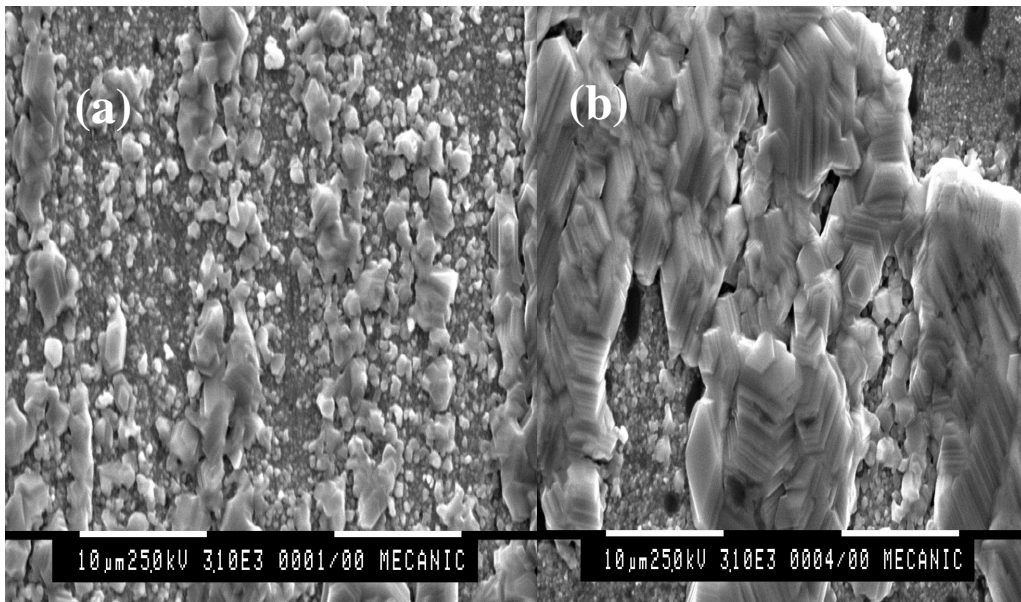


Figura 23. Voltamétrica potenciostática a $-1,16\text{V}$ 100s. a) sin aditivo b) con $3 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea

En todos los casos se encontró una microestructura hcp hexagonal compacta, tanto en presencia como en ausencia de tiourea. La diferencia encontrada cuando se agregó tiourea, es que aunque aparecen zonas que aparentemente son porosas y no están cubiertas que se analizaron por SEM dando presencia de cinc. Mientras que, en la zona analizada, el tamaño de grano es mucho menor, en presencia de tiourea. Es muy probable que en presencia de aditivos al desplazarse los potenciales hacia valores más negativos durante la deposición se depositen más núcleos y mas pequeños y sobre ellos nuevos núcleos de todo tamaño. En las figuras 22 y 23, se observan grandes cristales como si hubiera una segunda nucleación, sobre los cristales previamente depositados. A la vez la tiourea genera "screw dislocation" defecto superficial típico denominado dislocación tipo tornillo⁽⁵⁷⁾. Identificando el tipo de morfología y el tamaño de grano del cinc electrodepositado utilizando aditivo, se pretendió conocer si en el caso de la tiourea presente en la solución el S de su molécula se incorporaba a la superficie. Para ello se prepararon muestras con aditivo que luego se analizaron por la técnica superficial de XPS.

11 Análisis por XPS, de una muestra preparada en solución con tiourea.

Se preparó la muestra de acero acondicionándola y sobre la misma se depósito cinc, a partir de una solución de electrodeposición con tiourea $3 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea. El depósito se realizó mediante la técnica voltamétrica seguida de potenciostática igual que siempre siendo $E_g -1.15V$, en el que se potenciostató hasta $Q = 1C\text{ cm}^{-2}$. Luego se analizó por XPS. La figura muestra el espectro amplio de energías.

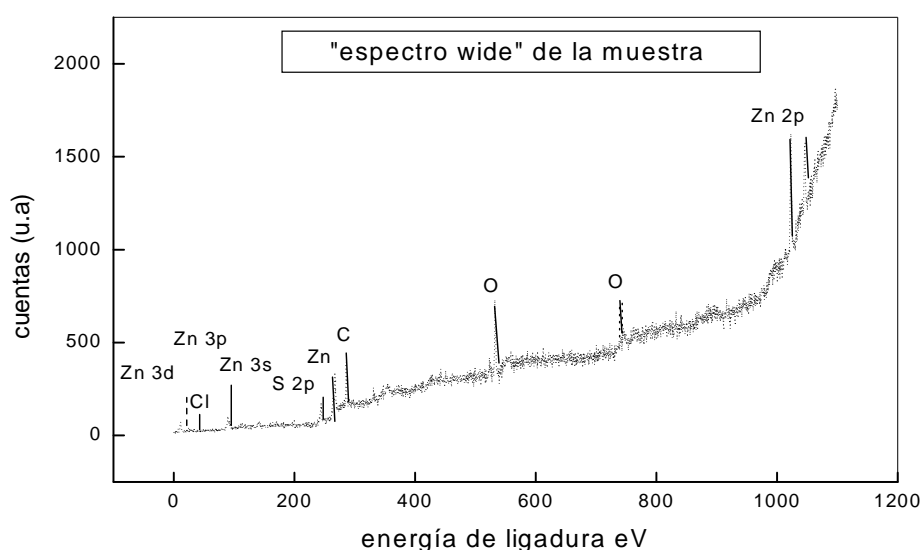


Figura 24. Espectro amplio "Wide" ó amplio en energía de la muestra. Espectros "narrow" de la muestra a partir de solución de cloruro con tiourea. Se preparó una mezcla de (cloruro de amonio + cloruro de cinc) a pH 4.

Aparecen los picos XPS de C, O, Zn y Cl y los picos Auger de Zn, C y O. El O presenta un pico asociado a óxidos ó hidróxidos.

El Cl presenta un pico 2p bien definido, con máximo en $200,2 \pm 0,2$ eV, posición atribuible a Cl adsorbido o combinado como $ZnCl_2$. No se detectaron los elementos S y N.

En esta muestra en la que se utilizó tiourea en la solución, el cloro se encuentra en la superficie en proporción bastante importante, sin combinar (posiblemente adsorbido) ó como cloruro de cinc (199.6eV).

1. No se observó S ni N en cantidades detectables.
2. La tiourea no se detectó en la superficie.

Conclusiones sobre la utilización de tiourea en la solución de electrodeposición.

1. Se comprueba experimentalmente la disminución de la densidad de corriente en el potencial E_i , en presencia de tiourea respecto de j medida en la solución de electrodeposición sin aditivo.
2. Igualmente el aditivo presente en la solución, produce la disminución de la densidad de corriente j sobre el óxido en la zona del pico c_1 . Del mismo modo, la disminución de la corriente en c_1 , produce la inhibición de la reacción de reducción de protones.
3. Se puede postular a través de los datos experimentales (Tafel sobre cinc) que los aditivos se adsorben y finalmente inciden en la cinética de deposición. Esto es así, porque la adsorción ocurre antes de iniciarse el proceso de nucleación tanto sobre el metal desnudo como sobre los óxidos.
4. Después del pico c_1 se encontró que no se deposita cinc, a un potencial aproximado de $-1,0$ V. Los aditivos corren el potencial de electrodeposición hacia valores más negativos.
5. La concentración mínima de tiourea, para lograr un corrimiento en el potencial de deposición debe ser por lo menos de $1 \cdot 10^{-5}$ M. La tiourea disminuye el valor j_0 , respecto del valor sin aditivo (ver la aproximación de Tafel). Lo que hace que choquen los núcleos pequeños que se formaron a potenciales más negativos.
6. A concentraciones crecientes de tiourea, aumenta la eficiencia de reacción de deposición en los potenciales donde se inicia la nucleación. La eficiencia disminuye para el caso de depósitos crecidos potencioestáticamente en la zona de potenciales de deposición masiva entre el prepico c_2 y c_3 , y luego disueltos voltamétricamente, por ejemplo a $-1,14$ V ó $-1,16$ V. Se puede explicar que al crecer la carga previamente potencioestáticamente según sea el potencial E_g , y al estar adsorbido el aditivo, se obtiene menor carga de disolución y por lo tanto menor eficiencia. Podrían interpretarse los resultados, por los cuales hay un

máximo de carga que se puede depositar, a la adsorción bloqueante del aditivo, en la superficie.

7. Para depósitos crecidos galvanostáticamente y disueltos voltamétricamente se determinó que las eficiencias obtenidas no varían apreciablemente en presencia de tiourea.

8. Se demostró en el análisis de la superficie de una muestra, por XPS, obtenida en la zona de potenciales de deposición, a $E_g = -1,15V$, con una concentración de tiourea, en la solución de deposición de $3 \cdot 10^{-5} M$, no se detectaron S ni N en la superficie, o lo que es lo mismo la tiourea no se incorpora a la superficie.

9. En el análisis mediante Microsonda Electrónica de una muestra preparada depositando a partir de una solución con aditivo, no se encontraron S ni N de la tiourea.

Referencias

⁰ Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Ventura D'Alkaine, C. El estado inicial durante el acondicionamiento del acero para la electrodeposición de Zinc en medio ácido. Reporte Técnico Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00016.pdf

¹ L. Oniciu and L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry* 21, (1991)565.

² T. C. Franklin. *Surface and Coatings Technology*. 30 (196.1.21) 415.

³K. Sykut. The Influence of Thiourea on the Two-Step Electroreduction of Zn (II) Ions. - *Monatshefte für Chemie/1999* – Springer. J. Electroanal. Chem. 6.1.24 (196.1.12) 299.

⁴Kazimierz Sykut, Jadwiga Saba, Barbara Marczewska, Grażyna Dalmata. The influence of thiourea on the electroreduction of Zn 2+ ions in various supporting electrolytes in respect to the cap-pair effect.

Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. Volume 178, Issue 2, 9 November 1984, Pages 295-303.

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

⁽⁶⁾ [1] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc. Edited by J. Chastain and R. King (1995).

⁽⁷⁾ Base de datos on-line de La Surface (V.G. Scientific – France).

⁸ZA Chikh, D Chebabe, A Dermaj, N Hajjaji, A Srhiri, Electrochemical and analytical study of corrosion inhibition on carbon steel in HCl medium by 1, 12-bis (1, 2, 4-triazolyl) dodecane. *Corrosion Science* 47 (2005) 447.

⁹ Z.Mahmud. Tesis. 2010. Influencia de los aditivos en el cincado en medio ácido. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf

⁹ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Gassa, L. ; Ventura D'Alkaine, C. Control of zinc plating solutions, determining the optimum concentration of thiourea additive by electrochemical techniques. Reporte Técnico Facultad de Ciencias Exactas y

Naturales Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00014.pdf

- ¹⁰ Joo-Yul, Jae-Woo Kim. J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C25-C31.
- ¹¹ Danciu.V, Cosoveanu,V.Grunwal,E.Galvanotechnik 3/2003.
- ¹² Paulo C. Tulio. Stanley E. B. Rodrigues and Ivaní A. Carlos. Surface and Coating Technology. 202 (2007) 91-99.
- ¹³ Tohru Watanabe. Nanoplatting. First Edition. Elsevier. (2004). p. 39.
- ¹⁴ KMS Youssef, CC Koch, PS Fedkiw. Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes. C.C. Koch. P.S. Fedkiw. J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C103-C111.
- ¹⁵ Rene Winand. Modern Electroplating. Fourth Edition. Edited by Mordechai Schlesinger. Cap 10 .p 431. 2000.
- ¹⁶ R Winand - **Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives.** Electrochimica Acta, 1994 – Elsevier.
- ¹⁷ R. Winand, Contribution to the study of copper electrocrystallization in view of industrial applications—submicroscopic and macroscopic considerations. Electrochimica acta, 1998.
- ¹⁸ S Fletcher, CS Halliday, D Gates, M Westcott. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. Volume 159, Issue 2, 23 December 1983, Pages 267-285.
- ¹⁹ D. S. Baik and D. J. Fray. Electrodeposition of zinc from high acid zinc chloride solutions. J. Appl. Electrochem., 31, 1141-1147 (2001).
- ²⁰ G. Trejo, R. Ortega B., and Y. Meas V. Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions. J. Electrochem. Soc. Vol. 145, N° 12, December 1998.
- ²¹ P. Delahay. Double layer and electrode kinetics. 1965 - John Wiley & Sons Inc.
- ²² D. J. Mackinnon, J. Brannen, and V. Lakshmanan, Zinc deposit structures obtained from synthetic zinc chloride electrolyte. J, Appl. Electrochem., 9, (1979) 603.
- ²³ D. J. Mackinnon, J. Brannen, and V. Lakshmanan, The effects of chloride ion and organic extradants on electrowon zinc deposits. J, Appl. Electrochem., 10, (1980) 321.
- ²⁴ DJ MacKinnon, JM Brannen, RM Morrison, Zinc electrowinning from aqueous chloride electrolytes. J, Appl. Electrochem., 12, 39 (1983).
- ²⁵ Milan Paunovic. Modern electroplating. "Kinetic and Mechanism of Electrodeposition". Fourth Edition. Edited by Schlesinger. Milan Paunovic. 2000. P15.
- ²⁶ Thomas C. Franklin, Tashica Williams, T. S. N. Sankara Narayanan, A comparison of the effects of ion pairing and blocking additives on electrodeposition of zinc and cadmium. J. Electrochem. Soc., Volume 144, Issue 9, pp. 3064-3066 (September 1997).
- ²⁷ Modern Electroplating. Third Edition. Edited by Frederick A. Lowenheim. John Wiley and Sons. Cap 1 .p 431.1974.
- ²⁸ Dini. J. Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates. 1993. Cap. 7.

-
- ²⁹ San Martín, S. Sanllorente and S. Palmero. Optimization of influent factors on nucleation process of copper in solutions containing thiourea using an experimental design *Electrochimica Acta*. Volume 44, Issue 4, 30 September 1998.
- ³⁰ E. Frackowiak. M. Kiciak. The influence of polyethylene glycol on some properties of zinc electrodes. *Electrochim. Acta* Volume 29, Issue 10, October 1984, Pages 1359-1363.
- ³¹ B. R. Scharifker, J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *Electrochimica Acta* 26(1996)451.
- ³² H. Tarallo and L. Heerman. Influence of thiourea on the nucleation of copper on polycrystalline platinum. *J. Electrochem. Soc.*, 29, (1999) 585.
- ³³ Y. Oren and U. Landau, Growth of zinc dendrites in acidic zinc chloride solutions. *Electrochim. Acta* 27, (1982) 739.
- ³⁴ B. R. Scharifker. And G. Hills al. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta* 28(1983)879.
- ³⁵ Sánchez Cruz Alonso y Palacios. Nucleation and growth of zinc electrodeposits on a polycrystalline zinc electrode in the presence of chloride ions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 23 (1993) 364.
- ³⁶ G. J. Hills, D. J. Schiffrin. and J. Thompson. Electrochemical nucleation from molten salts—I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 657.
- ³⁷ Franklin and Narayanan. The effect blocking additives on the electrodeposición of Cadmium. *J. Electrochem. Soc.*, Vol 143, N° 9, (1996) 26.
- ³⁸ Franklin and Narayanan. A Comparison of the effects of ion Pairing and Blocking Additives on Electrodeposición of Zinc and Cadmium. *J. Electrochem. Soc.*, Vol 144, N° 9, (1997)3064.
- ³⁹ C.A. Loto and I. Olejford. Surface effect of organic additives on the electrodeposition of zinc on mild steel in acid chloride solution. *Corrosion prevention & control*. 1992.
- ⁴⁰ E. Michailova, I. Vitanova, D. Stoychev and Milchev. Initial Stages of copper electrodeposition in the presence of organic additives. *Electrochimica Acta*, Vol 38, N° 16, 2455-2458, 1993.
- ⁴¹ F. Ganne. C. Cachet. R. Wiart. E. Chauveau and J. Petitjean. Impedance spectroscopy and modeling of zinc deposition in chloride electrolyte containing a commercial additive. *J. Electrochem. Soc.*, 30, 665, 2000.665.
- ⁴² James J. Kelly. Chunyan Tian , and Alan West. Leveling and Microstructural Effects of Additives for Copper Electrodeposition. *Journal of Electrochemical Society*. 146, (7) 2540-2545 (1999).
- ⁴³ [JJ Kelly, C Tian, AC West](#). Leveling and microstructural effects of additives for copper electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*(1999).
- ⁴⁴ S, Fletcher. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Extracting nucleation rates from current-times transients. Concluding remarks. 530 (2002) 119.
- ⁴⁵ J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia and N. Spyrellis en "Nickel Electrocrystallization: influence of insaturated Organic Additives on the mechanism of oriented Crystal Growth", en *Trans. I. M. F.* (1996) 55.

-
- ⁴⁶ D. F. Suarez, F.A. Olson. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992.
- ⁴⁷ René Winand. Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives. *Electrochimica Acta* Vol 39, (1994) N° 8,9 pp. 106.1.25- 1105.
- ⁴⁸ Trejo Gil e Ignacio Gonzalez. Temperature effect on the electrocrystallization processes of gold in ammoniacal medium. *J. Electrochem. Soc*, Vol 142, N° 10, Octubre 1995.página 3404.
- ⁴⁹ Tarallo and L. Heerman. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *Journal of Applied Electrochemistry*. 29 (1999) 56.
- ⁵⁰ Johans, C. Kontturi, K. Schiffrin, D.J., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, May 2002.
- ⁵¹ D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis. Texture and morphology of zinc electrodeposited from an acid sulphate bath. *Trans IMF*.79 (2001)107.
- ⁵² Jingxian Yu, Yongyan Chen, Hanxi Yang, and Qing'an Huang. *J. Electrochem. Soc*, 146 (1999)1789.
- ⁵³ Milchev A. J. Electrochemical nucleation on active sites—what do we measure in reality? Part I. *Electroanal. Chem.*, 457 (1998) 35.
- ⁵⁴ Milchev A. Electrochemical nucleation on active sites—what do we measure in reality? Part 2. *J. Electroanal. Chem.*, 457 (1998) 47.
- ⁵⁵ Milchev A. M. I. Montenegro. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 355-393.
- ⁵⁶ A. E. Alvarez, D. R. Salinas. Nucleation and growth of Zn on HOPG in the presence of gelatin as additive. *J. Electroanal. Chem.*, 566(2004)393-400.
- ⁵⁷ R. Winand, "ELECTROCRYSTALLIZATION", *Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition*, Y. H. Warren, Editor, Elsevier (1984) p. 47.
- ⁵⁸ 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
- ⁵⁹ 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