

Informe Técnico

Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos

Mahmud, Z., Gordillo, G.,

2016-10

Este documento forma parte de la colección de Reportes Técnicos de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Technical Report collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; . (2016-10). Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00015.pdf

Cita tipo Chicago:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; . "Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-10. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00015.pdf

Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos.

1-Zulema Ángela Mahmud (INTI) 2- Gabriel Gordillo (FCEN-UBA).

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

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

1-Resumen:

El objetivo de este capítulo es analizar la influencia de estos aniones en la electrodeposición voltamétrica de cinc a partir de soluciones de cloruros y de sulfatos. Las soluciones de estudio de (NH_4Cl 1,6 M + Zn Cl_2 0,3M) y de (NH_4)₂ SO_4 1,3 M + ZnSO_4 0,3M) se prepararon a fuerza iónica I = 2,5 M y pH = 4 ajustado con soluciones de sulfato de amonio diluido.

Por otra parte, se analizan las posibles reacciones de superficie que ocurren durante la deposición de cinc en éstas soluciones, mediante la técnica de XPS "X ray Photoelectron Spectroscopy", que permite reconocer elementos y su entorno en pocas monocapas en una profundidad de 20 - 30 Å.

Palabras Clave:

Electrodeposición de Cinc-Sulfatos-Cloruros-XPS-Análisis Superficial

2-Introducción:

Se analiza la deposición voltamétrica de mezclas 1:1 de cloruros y sulfatos. La forma de la voltametría durante la electrodeposición y los potenciales en los que ocurre cada proceso dependen de los aniones y sus concentraciones en la solución. Asimismo, su presencia influirá en la presencia de picos o en un valle "plateau" en cada zona de potenciales durante la electrodeposición. Los aniones su llegada a la superficie, su tamaño y la presencia de otros iones en solución y los aditivos, así como el pH, cambian el potencial en la superficie y hacen que los procesos se modifiquen notablemente, durante la

deposición voltamétrica. Se ha realizado un completo análisis en la tesis sobre los aditivos presentes en la solución de cincado y su influencia en la deposición voltamétrica¹⁻⁸. Con el objetivo de comparar las eficiencias de deposición de cinc en medio de cloruros y de sulfatos, se recurre a la disolución voltamétrica del depósito. Se realizaron análisis en la superficie para determinar los elementos y su entorno (compuestos presentes en la superficie) para poder dilucidar los posibles mecanismos que ocurren durante el proceso. Se utilizaron además otras técnicas como la Microscopía Electrónica de barrido, y la técnica de análisis superficial denominada XPS de los cincados estudiados.

3-Resultados

3.1 La deposición voltamétrica se puede apreciar en la Figura 1.1.

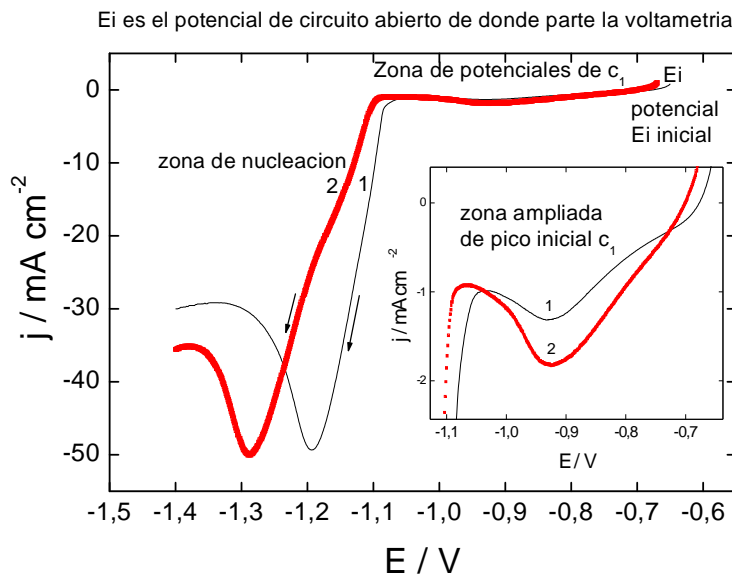


Figura 1.1.a. Depósito voltamétrico de cinc a partir de soluciones de electrodeposición a: (NH_4Cl 1,6 M + Zn Cl_2 0,3M) y solución b: (NH_4)₂ SO_4 1,3M ZnSO_4 0,3M). Potencial de partida E_i . voltametría 1- solución a: 100%. Voltametría 2- solución b: 100%. b. Ampliación en la zona de potenciales de c_1 a partir de cloruros ó de sulfatos. Velocidad de barrido 10 mV s^{-1} . pH 4, $I = 2,5\text{M}$.

Se ha demostrado en el capítulo 4.2, tesis de la referencia, que el pico c_1 , corresponde a la reacción de reducción del protón y que a la vez se produce la deposición de cinc UPD. El pico c_1 puede observarse en la figura 1.1, tanto para soluciones de electrodeposición en medio de cloruros como de sulfatos.

La zona de potenciales del pico c_2 , de nucleación comienza en potenciales más positivos en medio de cloruros, lo que indica que se facilita el proceso de la nucleación.

En soluciones con sulfatos el pico c_2 necesita mayores sobrepotenciales para que comience la nucleación. Para soluciones con sulfatos, la voltametría en la zona de potenciales de deposición masiva con control activado así como también del pico c_3 , y de la corriente límite, j_l , se desplazan hacia potenciales más catódicos.

A la densidad de corriente límite, se llega con igual velocidad en medio de Cl^- , que de sulfatos, porque es igual la pendiente desde el pico c_3 hasta la j_l , ver la curva 1, figura 1.1.

El desplazamiento de potenciales se corrige mediante el potencial de unión líquida de ambas soluciones. Danciu, V et al¹ han presentado el tipo de control durante la deposición (ya sea por transferencia de masa o cinético). Lo hicieron analizando voltametrías rotando en medio de cloruros, sulfatos, cada uno con aditivos o mezclas.

Considerando la voltametría, se trata ahora el tema de la eficiencia debida a las reacciones paralelas que ocurren durante la electrodeposición.

3.1.1 Carga recuperada respecto de la carga depositada en la zona de control activado en medio de sulfatos. También se llama Eficiencia de reacción.

Se realizaron primero deposiciones voltamétricas-potenciostáticas de cinc para realizar la disolución voltamétrica.

En la Figura 1.2, se presenta la disolución de depósitos obtenidos mediante voltametría catódica con un barrido a 100 mV/seg desde $E_i = -0.5.6$ volt, hasta el potencial E_g y seguidamente el depósito potenciostático en ese potencial. La carga se obtuvo creciendo los depósitos a E_g hasta $5C\text{ cm}^{-2}$. Consecutivamente se realizó la disolución voltamétrica lenta a $0,5\text{ mV s}^{-1}$ en solución de NaOH 1N. Pueden apreciarse las curvas obtenidas en iguales condiciones de deposición (con igual acondicionamiento y técnica de deposición voltamétrica – potenciostática) salvo que varió el potencial E_g para cada caso, las condiciones para la disolución fueron las mismas en todos los casos.

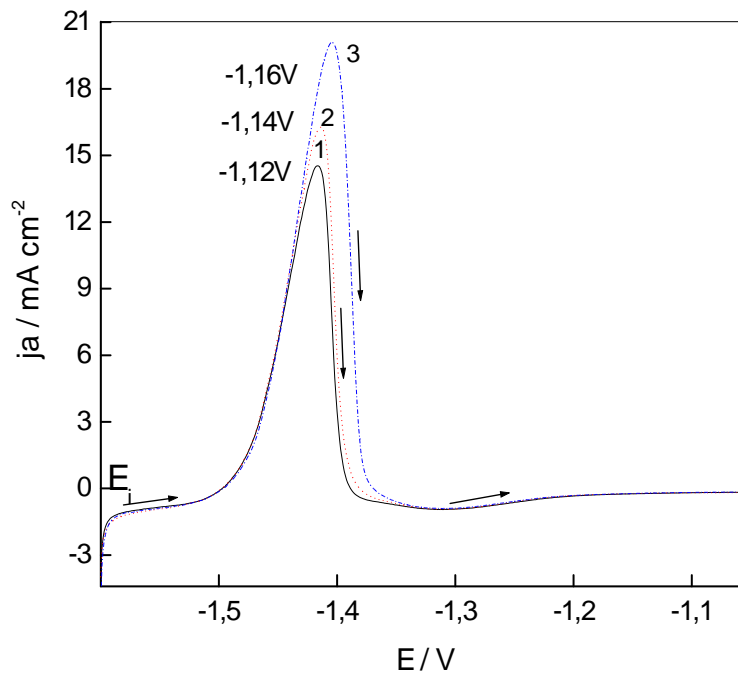


Figura 1.2.a Voltametrías de disolución en NaOH 1N de algunos depósitos mediante la voltametría de disolución anódica muy lenta a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Para la disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia, -1,6V, y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos en medio de sulfatos $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3M ZnSO_4 0,3M, sin aditivo, por la técnica voltamétrica-potenciostática: un barrido rápido a 100 mV s^{-1} desde el E_i hasta E_g y crecimiento de la carga siempre hasta $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ a E_g . Los distintos E_g utilizados están indicados en la figura y corresponden a un intervalo de E en la zona de control activado.

Se observa un aumento de la carga que es proporcional al área bajo las curva de disolución a medida que el potencial E_g aumenta. Además, en la curva de eficiencia %, el valor máximo obtenido en -1,16 V, puede estar relacionado a una mayor carga recuperada (porcentaje de la carga depositada).

3.1.2 Eficiencia % calculada o carga recuperada en función de la carga de deposición.

En la figura 1.3, se presenta la eficiencia o carga recuperada después de la deposición en medio de cloruros y sulfatos y la posterior disolución.

Los depósitos fueron realizados en forma voltamétrica rápida hasta E_g y luego potenciostática en cada potencial E_g . Pueden apreciarse las curvas superpuestas en las cuales la deposición se llevó a cabo en soluciones con anión Cl^- y SO_4^{2-} y luego de cada experiencia se llevó a cabo la disolución. Las eficiencias % en cada potencial, son el resultado de la carga disuelta sobre la carga depositada (Q de disolución / Q de deposición).

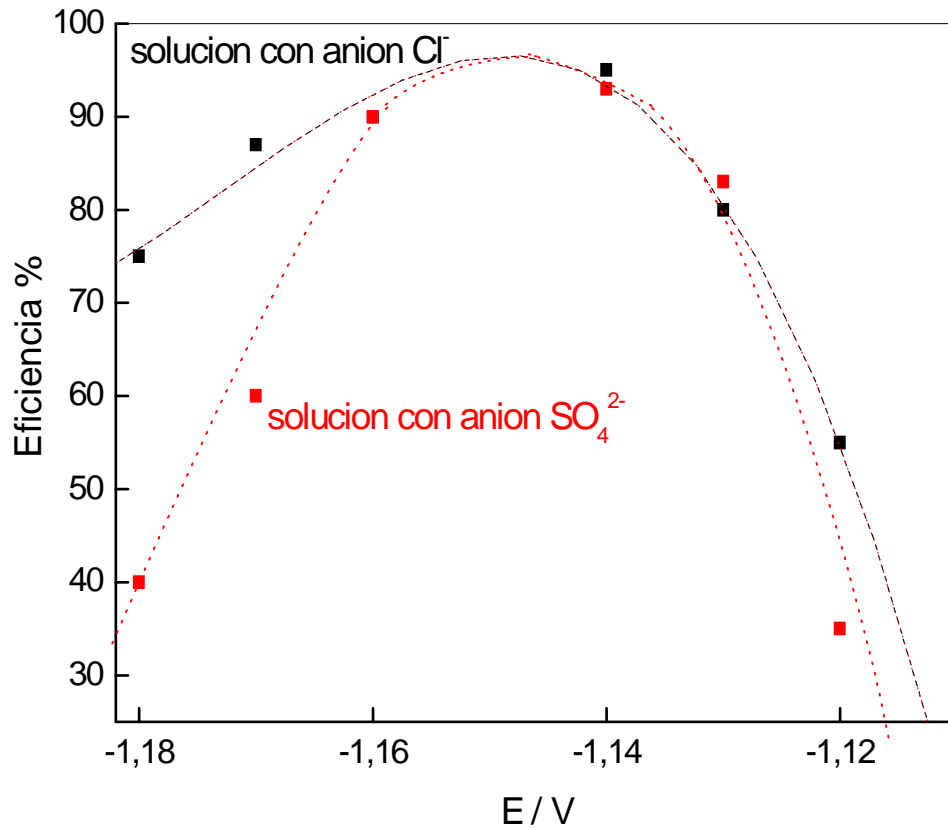


Figura 1.3. Eficiencia ó Carga Recuperada de reacción en medio de cloruros y de sulfatos. La disolución de los depósitos de cincado, se llevó cabo en Na OH 1N. Los depósitos fueron obtenidos voltaméricamente con un barrido a 100 mV s^{-1} hasta el potencial de deposición y crecimiento potenciostático E_g en cada potencial de la figura. Solución 1: NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M, 2- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3M ZnSO_4 0,3M). Igual para ambos casos. La solución de electrodeposición se hizo a $\text{pH} = 4$.

En la figura 1.3, queda demostrado que a partir de cierto valor de potencial de deposición disminuye la eficiencia. En valores de potenciales de -1,14 V a -1,16 V, en la zona de control activado, en ambas soluciones, valores más negativos de potencial hacen que sea menor la eficiencia ó carga

recuperada porque además de la deposición ocurre simultáneamente otra reacción. Lo que sucede, es que parte de la carga total depositada, se emplea para otra reacción paralela, como podría ser la descomposición del agua.

René Winand ^(2,3) presenta un gráfico de eficiencia η vs j / Adm^{-2} muestra valores para ambos aniones (Cl^- y SO_4^{2-}) para un rango de j entre 1 y 7 Adm^{-2} del orden del 95 %, aunque las condiciones de la experiencia de deposición son muy diferentes a las deposiciones realizadas en laboratorio en esta tesis. Ellos utilizan deposición de cinc en gancheras, agitando y utilizando densidades de corriente mucho mayores que las utilizadas aquí.

3.1.3 Análisis por SEM de depósitos obtenidos en la zona de control activado, en medio de cloruros y de sulfatos.

R. Winand ⁽³⁾ agrupó en una figura, las microestructuras posibles de los depósitos y las zonas de estabilidad de una determinada microestructura. En el mismo aparecía li vs el parámetro j / j_d . Donde li es la intensidad de inhibición y j / j_d es la relación entre la densidad j utilizada y j_d que es la densidad de corriente límite difusional. La intensidad de inhibición es un parámetro difícil de establecer que lo da el aditivo y su funcionamiento en la superficie.

J. W. Dini⁽⁴⁾ explica que “en un proceso de electrodeposición la estructura cristalina resultante es fuertemente dependiente de la formación y crecimiento de los núcleos”.

Tohru Watanabe⁽⁵⁾ respecto del cambio con el tipo de aniones, en la morfología superficial de recubrimientos explica que “el efecto de las sales metálicas es el mismo que el efecto de los aniones”, porque una sal se disocia en iones metálicos igual que las sales metálicas en la solución. “Se usan cuatro tipos de baños para electrodeposición de cinc con aniones mezclados que inciden en las morfologías superficiales de los cincados que son diferentes”. Además afirma que no ha sido demostrado hasta ahora el mecanismo de cómo actúan los aniones en la morfología de los depósitos. La misma se ve afectada por el peso molecular y el tamaño de los aniones”. Así, iones como los sulfatos SO_4^{2-} producen soluciones altamente viscosas y producen superficies mas lisas. Si la electrodeposición es en medio de cloruros Cl^- , por la baja viscosidad de la solución, el depósito es rugoso⁽⁵⁾.

Las fotomicrografías por SEM, fueron tomadas en depósitos obtenidos por la técnica voltamétrica rápida seguida de potenciostática en cada potencial E_g durante 100 s, ver el capítulo 3 de la tesis de la referencia. La solución de electrodeposición en medio de cloruros se preparó con la siguiente composición: 1- NH_4Cl 4,2 M + ZnCl_2 0,3 M, pH 4 y la solución en medio de sulfatos 2- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3 M + ZnSO_4 0,3 M con igual I y pH que la solución en medio de cloruros.

En las dos fotomicrografías en las figuras 1.4 a y b, se presentan cuales son las morfologías de los depósitos y cómo es la incidencia del tipo de anión Cl^- o SO_4^{2-} presente en la solución en cada caso. Se observa claramente que los depósitos son muy diferentes en ambos medios, la morfología de crecimiento es distinta con diferente inicio de la nucleación.

Se ven terrazas sobrepuestas tanto para Cl^- como para SO_4^{2-} con partículas mucho más pequeñas en medio de sulfatos.

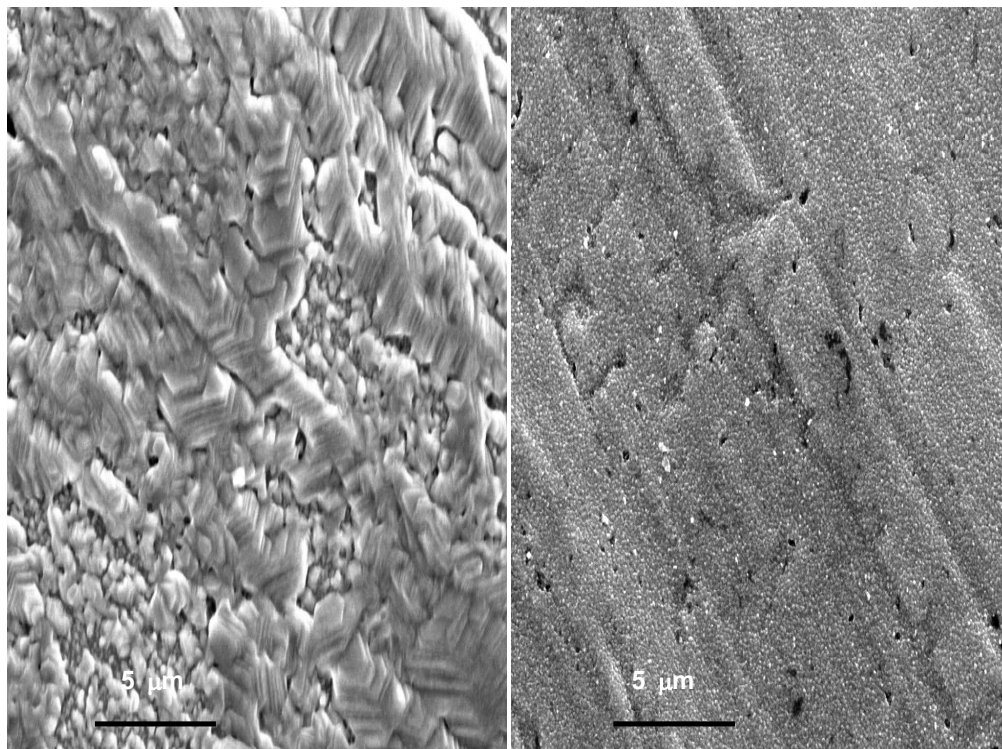


Figura 1.4. a. b Fotomicrografías obtenidas por SEM en depósitos (a) medio de cloruros y (b) medio de sulfatos. Se utilizó la técnica voltamétrica seguida de potenciostática sin aditivo. Voltamétrica desde $E_i = -0,5.6\text{V}$ hasta $I_g < 100 \mu\text{Acm}^{-2}$, luego el barrido a 100 mV s^{-1} hasta E_g , seguida de potenciostática en $E_g -1,14 \text{ V}$, durante 100 s. Soluciones de electrodeposición (a) NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3M + ZnSO_4 0,3M. $I = 5,1 \text{ M}$, pH = 4. 3000X.

La figura 1.5, muestra la fotomicrografía por SEM, a 10000 X de depósitos en medio de sulfatos.

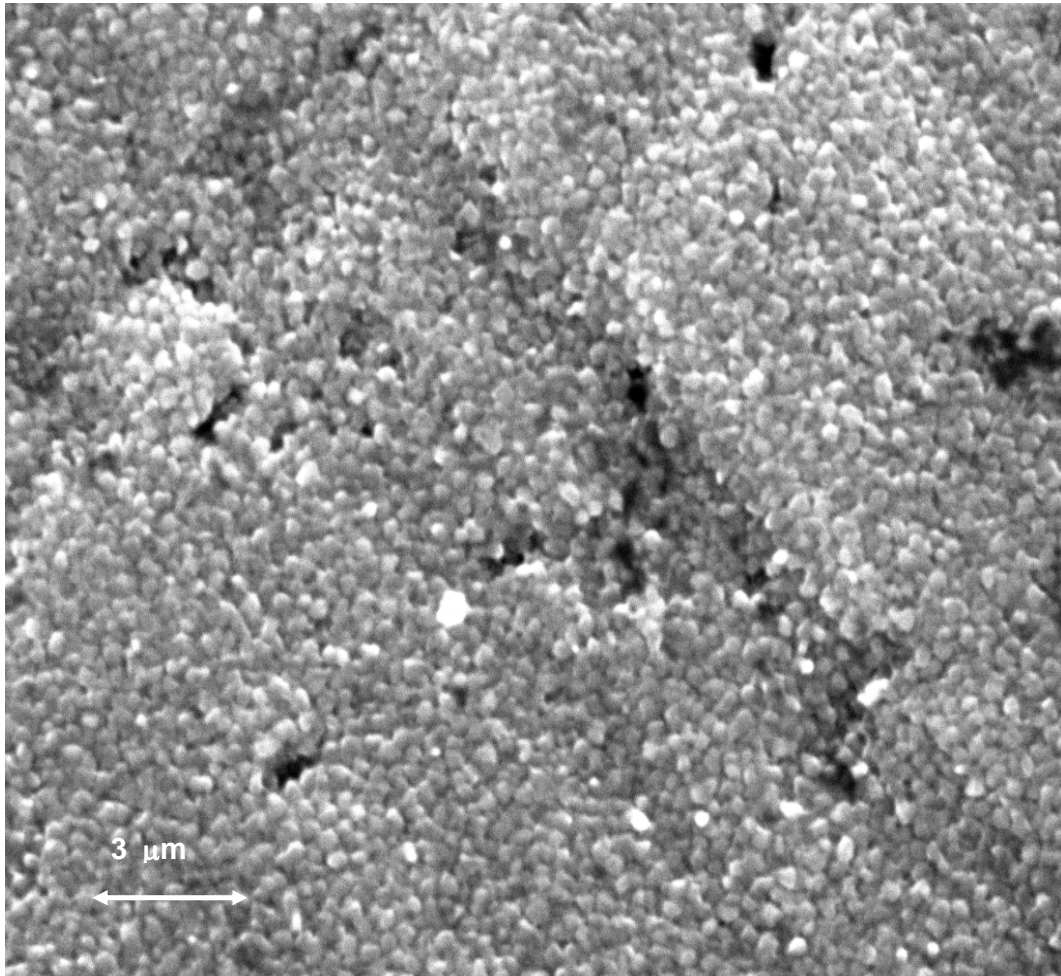


Figura 1.5. Fotomicrografía obtenida por SEM en depósitos (a) medio de sulfatos. Se utilizó la técnica voltamétrica seguida de potenciostática en la zona de control activado. Voltamétrica desde $E_i = -0,5.6V$ hasta $I_g < 100 \mu Acm^{-2}$, luego el barrido a $100 mV s^{-1}$ hasta E_g , seguido de deposición potenciostática en $E_g -1,14 V$, durante 100 s. Solución de electrodeposición: $(NH_4)_2SO_4$ 1,3M + $ZnSO_4$ 0,3M. Zona analizada 1mmx1mm. 10000X.

Se visualiza en la figura 1.5, en medio de sulfatos, que aparecen algunos poros, igual que en medio de cloruros. También en medio de sulfatos, se observan poros.

3.1.4 Análisis superficial de muestra preparada en una solución mezcla de cloruros y sulfatos mediante XPS- CNEA.

La técnica XPS es específica para el estudio de superficies^(6,7) y se explica en Materiales y métodos en el capítulo 3, ítem 3.6.14 y 3.6.15; y da 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. En la figura 1.6, se analiza una muestra obtenida a partir de solución mezcla de cloruros y sulfatos, potenciostatizando a $E_g = -1,15$ V, en la zona de control activado de potenciales, según se indica en la figura. En el análisis se indica cada elemento encontrado. En el espectro amplio "Wide" se observan los picos XPS de Zn, C, O, S y Cl y los picos Auger de Zn C, y O.

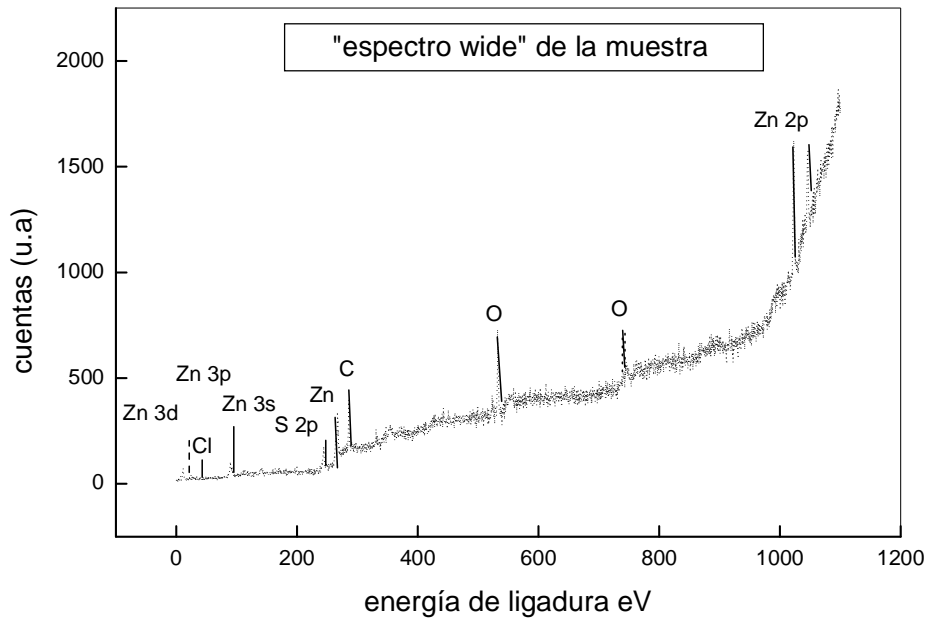
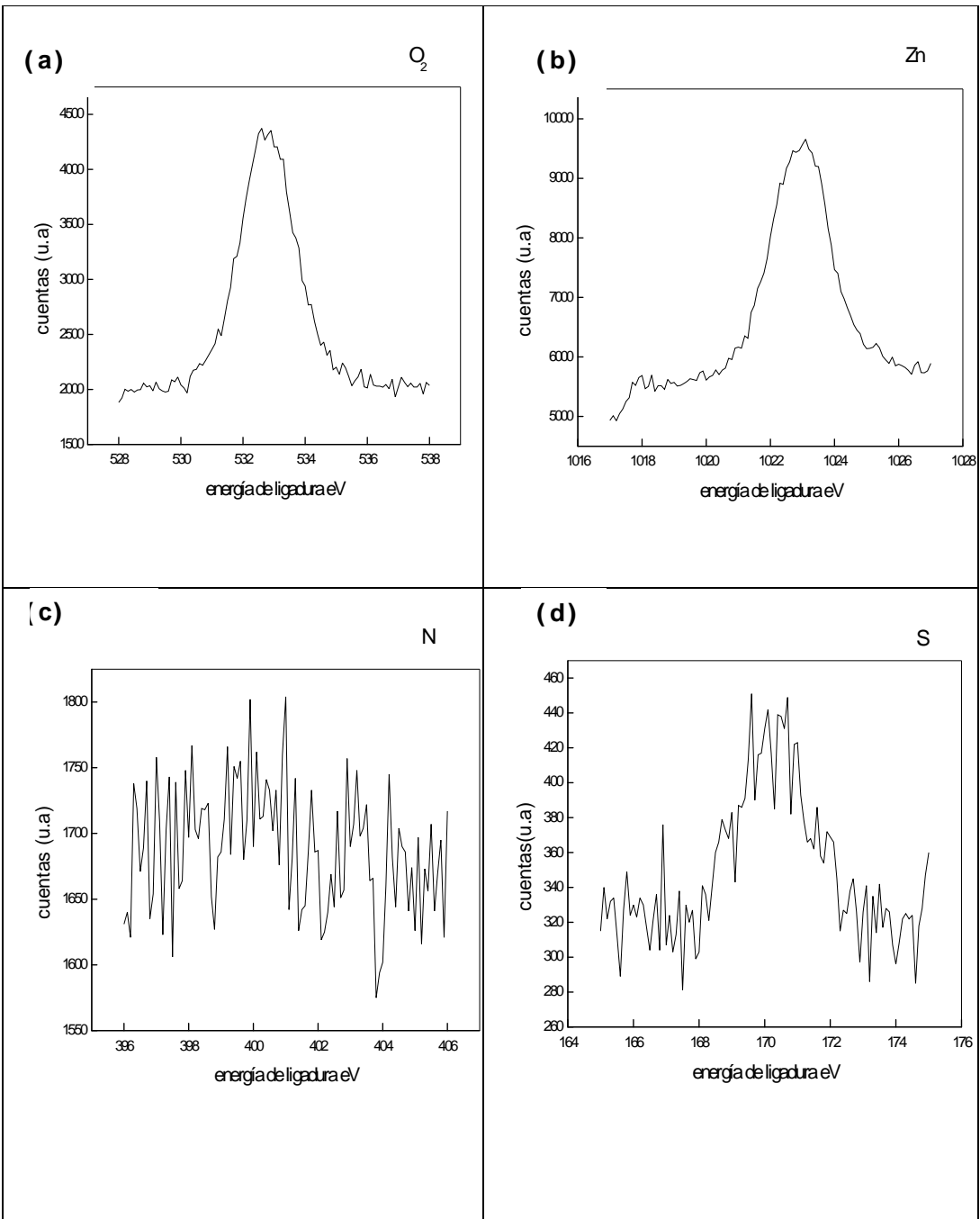


Figura 1.6. Espectro amplio "Wide" ó amplio en energía de la muestra.

Espectros "narrow" de la muestra a partir de soluciones de cloruros y de sulfatos. Se preparó una mezcla de (cloruro de amonio + cloruro de cinc) y de (sulfato de amonio + sulfato de cinc) ambas de igual fuerza iónica a pH 4.

La Figura 1.7.a representa el espectro O1s. El mismo está formado por dos componentes: una mayoritaria (82% de la señal) atribuible a O en sulfato o adsorbido molecularmente y otra (18% de la señal) combinado como óxidos o hidróxidos.



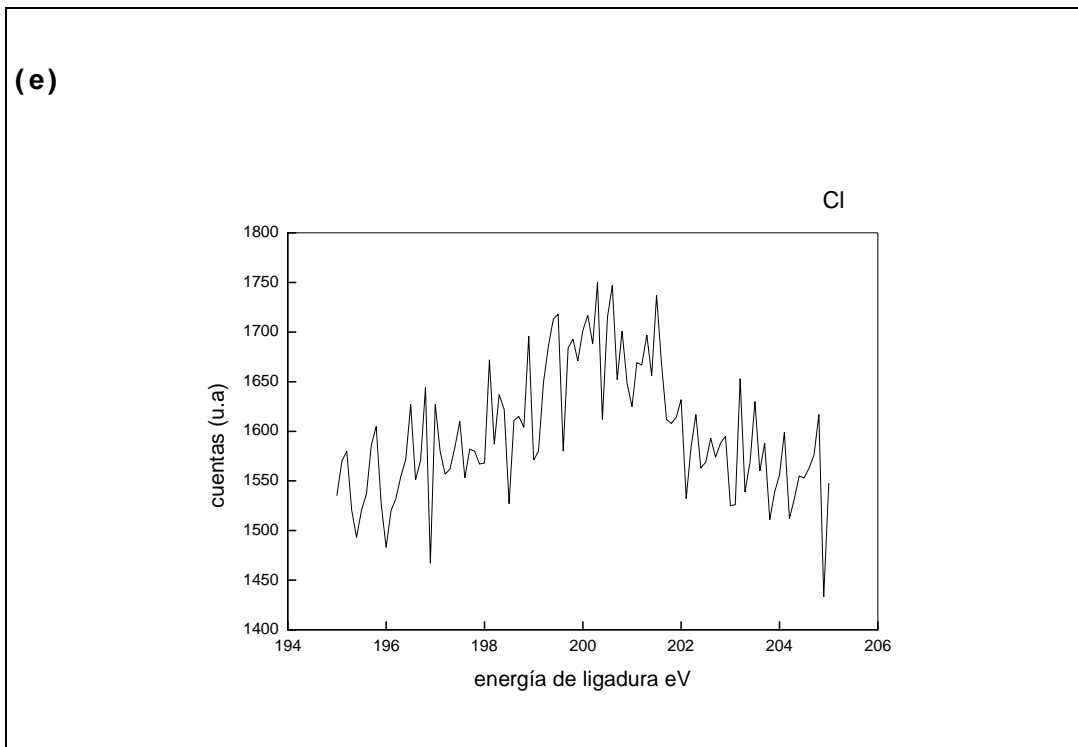


Figura 1.7. Análisis por XPS de una muestra preparada a partir de una mezcla de a- (NH_4Cl 4,2 M + ZnCl_2 0,3M, y b- (NH_4) $_2\text{SO}_4$ 1,3M + ZnSO_4 0,3M) ambas de igual fuerza iónica $I = 5,1$ M a pH 4. Espectros angostos en energía "narrow". Se depositó cinc a partir de la solución mezcla mediante la técnica voltamétrica potencioestática desde E_i ti y se barrió a 100mV s^{-1} , hasta $E_g = -1.15\text{V}$ y se potencioestató hasta que la carga alcanzó 1C cm^{-2} . Se lavó con abundante agua, se secó con el secador de aire frío y se guardó en desecador hasta el momento del análisis.

La señal $\text{Zn } 2p_{3/2}$ está representada en la Figura 5.7.b. También este elemento está formando por dos compuestos: ZnSO_4 ó ZnCl_2 (5.7% de la señal) como ZnO o Zn^0 (34% restante).

Solo se detectaron rastros de N, Figura 1.7.c. Podría atribuirse a N adsorbido o combinado como NH_3 o NH_4 .

El doblete $\text{S}2p$ está representado en la Figura 1.7.d. La buena definición del pico indica que hay una cantidad de S suficiente para ser detectado por XPS. Por la posición en energías puede estar combinado como ZnSO_4 , H_2S , CS_2 .

Se observó muy baja señal Cl 2p en superficie. Se repitió la medición permitiendo mayor entrada de fotoelectrones con menor resolución en energías ($E_{\text{paso}} = 50\text{eV}$) Figura 1.7.e. La posición en energías corresponde a ZnCl_2 o Cl adsorbido.

El resultado del análisis de la muestra mediante XPS.

1. El cloro se encuentra en la superficie en proporción baja, posiblemente adsorbido y como ZnCl_2 .
2. El cinc está como Zn^0 y también como ZnCl_2 y ZnSO_4 .
3. El S se incorpora a la superficie como SO_4^{2-} .
4. El N se encontró en escasa proporción, posiblemente adsorbido.

CONCLUSIONES

1. Las deposiciones voltamétricas en soluciones de sulfatos muestran que los potenciales de deposición masiva se desplazan hacia valores más negativos que en el caso de las soluciones de cloruros. Posiblemente sea por potencial de unión líquida, porque las soluciones tienen concentraciones con igual fuerza iónica I y pH.
2. La carga recuperada o eficiencia de deposición η , varía poco para cada ión según sea el potencial de deposición. Según, si se ha potenciostatizado a E_g , en la zona de inicio de la deposición, en la zona de control activado, o en la zona de potenciales de deposición masiva. El valor de η , varía poco en la zona de control activado para cloruros ó sulfatos. Sin embargo, en la zona de potenciales de control por transporte, o zona de tendencia a la densidad de corriente límite el valor de η % disminuye más en medio de sulfatos, como se obtiene de las experiencias. Esto puede ser porqué aparte de la reducción del metal ocurre la reacción paralela de reducción del agua que aumenta para el caso de soluciones con sulfatos en la zona de potenciales de j_l .
3. Se encontró que los depósitos presentan tamaños de grano mucho mayores en medio de Cl^- respecto de los depósitos en medio de SO_4^{2-} , para las condiciones de las experiencias en la zona de control activado. La disminución del tamaño de grano para el caso de los sulfatos, tal vez se puede explicar a causa de que se desplazan los potenciales más negativos a regiones donde se forman más núcleos y más pequeños.

4. En la zona de potenciales donde conviene depositar (zona de control activado), las técnicas superficiales utilizadas SEM o XPS permitieron mostrar la morfología y composición de los depósitos. Los compuestos encontrados fueron (ZnCl_2 , ZnSO_4) y los elementos que posiblemente estén adsorbidos (Cl y N).

Referencias

-
- ¹ Danciu. V.; Cosoveanu V.; Grunwald, E.; Oprea, G. Galvanotechnik 3/2003.
- ² R, Winand, Modern Electroplating, Fourth Edition. Ed Schlesinger and Paunovic. Vol 2. Chapter 10. 2000.
- ³ R, Winand. Journal of Applied Electrochemistry. 21 (1991) 377.
- ⁴ J. Dini. Electrodeposition. Noyes Publications. Ch. 6. 1993. p.147.
- ⁵ Tohru Watanabe. Nanopating. Chapter 1. Elsevier. 2004. p29.
- ⁶ 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) :
[http:// www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)
- ⁸ Mahmud, Zulema Angela. "Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido". Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2010 03 11.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf