

Informe Técnico

Electrodeposición de cinc en medio ácido. Eficiencia de la reacción en la zona de potenciales de deposición masiva con control activado

Mahmud, Z., Gordillo, G., Ventura D'Alkaine, C.,

2017-10

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.; Ventura D'Alkaine, C.; . (2017-10). Electrodeposición de cinc en medio ácido. Eficiencia de la reacción en la zona de potenciales de deposición masiva con control activado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00026.pdf

Cita tipo Chicago:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Ventura D'Alkaine, C.; . "Electrodeposición de cinc en medio ácido. Eficiencia de la reacción en la zona de potenciales de deposición masiva con control activado". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2017-10. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00026.pdf

Electrodeposición de cinc en medio ácido. Eficiencia de la reacción en la zona de potenciales de deposición masiva con control activado.

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 éste trabajo se utiliza la técnica de deposición voltamétrica rápida y el crecimiento potencioestático de los electrocincados. Luego la disolución de los depósitos en solución de disolución adecuada. La carga de disolución obtenida dividido la carga depositada permite obtener la eficiencia de reacción. En la zona de potenciales de control activado se obtienen las mayores eficiencias porque no se produce la reacción indeseable de descomposición de agua paralela a la deposición. Por lo tanto, la energía usada es solo para deposición. Se encontró en los estudios de SEM que los depósitos a potenciales más negativos son de grano más fino en la zona de potenciales de deposición masiva con control activado. Se obtuvieron por XPS especies que fortalecen idea de la formación del complejo de $\text{Cl}_4\text{Zn}^{2-}$.

Electrodeposición- zinc- voltametría-eficiencia de reacción- XPS

Introducción:

En la electrodeposición de zinc en medio ácido cuando la solución es más ácida se desplazan los potenciales de deposición, a valores de potenciales más positivos. Esto hace que se necesite menor energía para que la reacción se produzca. La deposición potencioestática se usa para los estudios de nucleación y crecimiento. La deposición galvanostática es de uso industrial porque permite controlar en que zona de corrientes usadas, en las cuales, los potenciales se mantienen constantes en el tiempo para que

ocurra solo la deposición y no otra reacción. En este trabajo, se busca especificar cómo influyen las variables, en la zona de potenciales de control activado ^{1,2,2',3,4}.

Metodología empleada

1.1 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 $-0,65V$ hasta el potencial final: E_f $-1.4 V$. En las voltametrías salvo que se especifique otro valor, el barrido catódico se realizó a 10 mV s^{-1} .

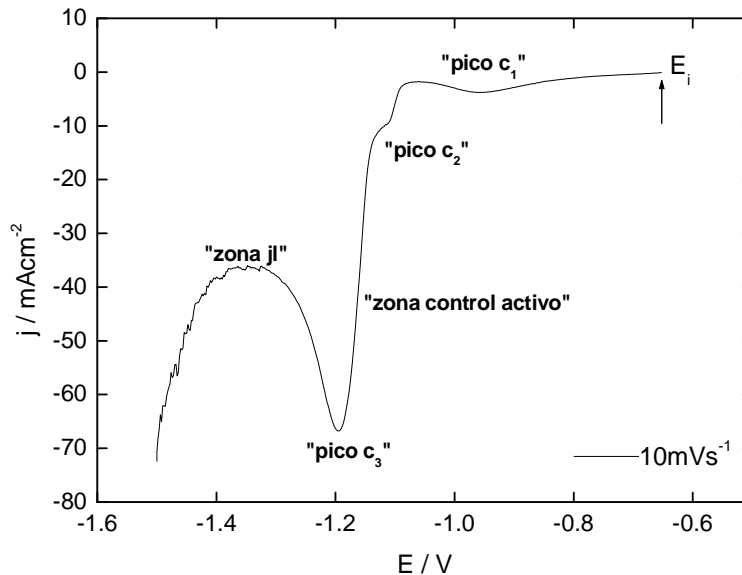


Figura 1'. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, que muestra parámetros como i_{pc} , E_{pc} (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

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

1.2 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.

1.3 Voltamétrica catódica seguida de potenciostática:

Los depósitos fueron obtenidos mediante un barrido voltamétrico rápido y seguidamente crecidos a potencial constante, 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. Por ejemplo, en el caso de las voltametrías comparando sustratos diferentes de acero y de cinc electrodepositado. En este último, el cinc electrodepositado se realizó depositando cinc 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 con control activado) hasta alcanzar una carga alta de 5C cm^{-2} .

1.4-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 3.6.9 ó en 3.6.10. 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.

Resultados

En la zona indicada por la flecha en la voltametría, figura 1, se marca la zona de control activado.

Se encontró en el análisis de "el pico c_2 " se corre hacia la zona de potenciales más positivos, en soluciones más ácidas y concentradas en Zn^{2+} . En los dos casos, es menor el sobrepotencial necesario para que el proceso ocurra, teniendo en cuenta el potencial reversible.

En la voltametría, eligiendo en la zona con control activado un potencial E de $-1,16\text{ V}$ y potencioestaticando a ese E , se obtiene la figura 1b, del recuadro.

En la potencioestática (a $-1,16\text{ V}$) se advierte un decaimiento de la corriente que puede atribuirse al consumo de Zn^{2+} en la superficie del electrodo o a la disminución de la materia activa.

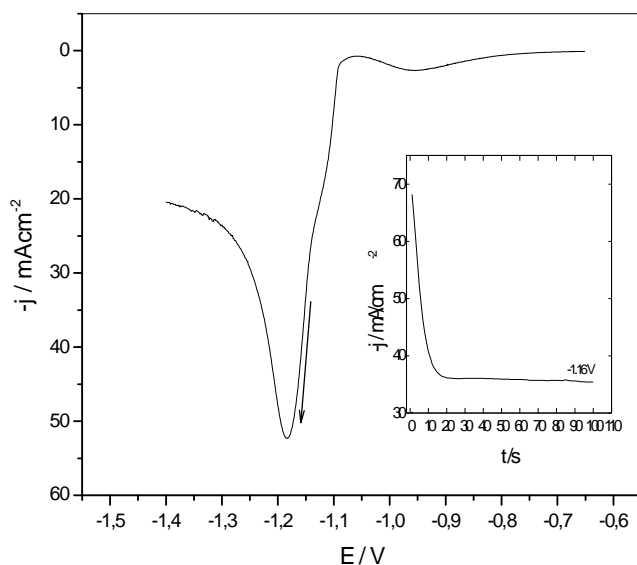


Figura 1. a) Voltametría catódica completa donde se observa la zona de deposición con control activado durante la voltametría. Solución de electrodeposición de NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M, pH 3,9 \pm 0,1. $I = 5,1$ M. Velocidad de barrido $v = 10\text{mV s}^{-1}$. b) Potenciostática en el potencial $E = -1,16\text{V}$, indicado por la flecha en la figura 1. a.

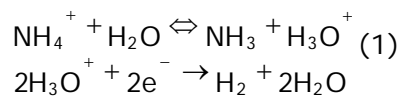
El valor de la densidad de corriente estacionaria alcanzado es de unos 37 mAcm^{-2} y se corresponde con el proceso de la deposición masiva dado el valor de la densidad de corriente.

En tanto, que en la voltametría a un potencial de $-1,16 \text{ V}$, la densidad de corriente correspondiente a 42 mAcm^{-2} . La voltametría y la potenciostática son técnicas transientes. Consecuentemente, aunque se repitan en cada experiencia todas las condiciones por una u otra técnica durante la deposición, pueden modificarse los valores de E y j medidos. Esto es así, porque los valores del potencial E y de la densidad de corriente j , dependen del estado superficial y del acondicionamiento del electrodo.

En cuanto a las propiedades y morfología de los cincados, la electrodeposición puede ser bien diferente según que técnica se utilice. Ya sea que se realice la deposición por medio de la técnica voltamétrica, potenciostática o galvanostática.

1.2 Efecto del cambio de pH en el barrido voltamétrico.

M. R. Thompson⁽⁵⁾, refiriéndose a la electrodeposición de cinc en medio ácido, indican que "el pH tiene muy poco efecto sobre la polarización, para valores de pH entre 4 y 6". Casanova et al⁶ postularon que, para la deposición de cinc por técnicas de polarización, no existe un efecto apreciable, en el rango de pH entre 3,8 y 5,8". En el caso de la solución con la presencia de amonio, estos autores proponían la formación de amoníaco y de H₃O⁺, el que a su vez se reduce para dar evolución de hidrógeno, donde el mecanismo de reacción que proponían era según las ecuaciones (1):



La evolución de hidrógeno resulta de la formación de H₃O⁺ que se reduce. En la figura 2, se presentan las voltametrías a diferentes pH en la solución.

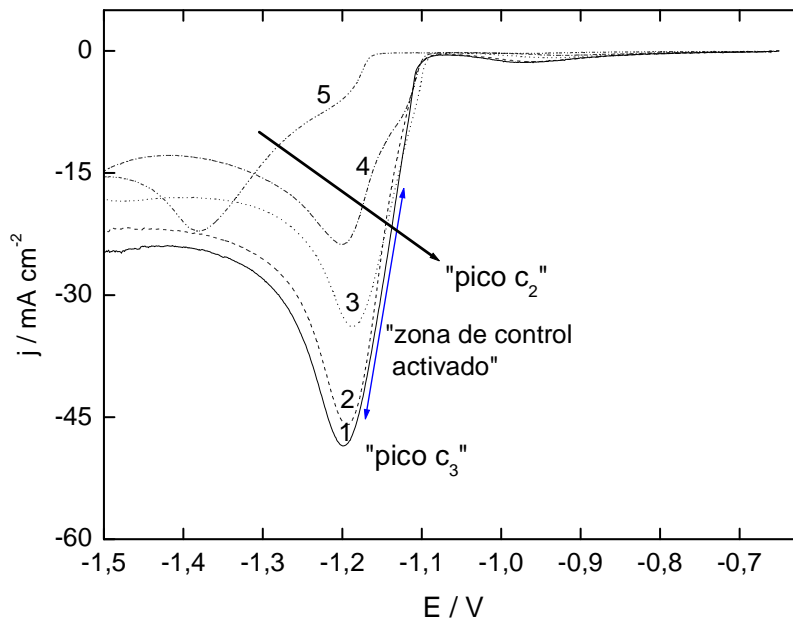


Figura 2.a Efecto del pH en la voltametría en la zona de deposición masiva con control activado. Se obtuvieron las voltametrías para los siguientes valores de pH: 1- 3,8; 2- 4,2; 3- 4,9; 4- 6,0; 5-7,0. La velocidad de barrido es $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Para soluciones más ácidas se produce el desplazamiento de la voltametría hacia valores de potenciales más positivos, ver las curvas 1, 2 y 3, figura 2.

Suponiendo que la reacción de deposición ocurre a pH más ácidos según la ecuación: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{H}^+$. En el caso en que aumenta la concentración del H^+ , el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, en el sentido de la formación de Zn^{2+} en la solución. A mayores concentraciones de cinc $[\text{Zn}^{2+}]$ en solución, la deposición se facilita de acuerdo a lo visto en los trabajos. En el caso contrario, si disminuye la concentración del $[\text{H}^+]$, el equilibrio se desplaza en el sentido de la formación de Zn, con la alcalinización de la superficie según Romankiw⁷. Éste autor estudió el cambio de pH en la superficie del electrodo durante la deposición del cinc y postuló en este caso que "el cinc actúa como un buffer". Donde la reacción que ocurre es la alcalinización superficial,

formándose el $ZnOH^+$ para dar el Zn electrodepositado, según la reacción $ZnOH^+ + 1e^- \longrightarrow Zn$, este tema se trata más adelante.

La experiencia indica que para soluciones más ácidas, es mayor el intervalo de densidades de corriente catódicas, dentro del cual se puede depositar cinc, ver en la figura 2, las curvas 1, 2, ó 3. Para valores de pH más alcalinos, se desplazan las curvas hacia valores de potenciales más catódicos, curvas 4 y 5 en la figura 2. En esas condiciones de la voltametría, prácticamente se superponen las zonas de deposición masiva 1- con control activado y 2- con control por transferencia de materia. La zona de potenciales en la que habitualmente conviene depositar es la de deposición masiva con control activado porque todo el cinc que llega a la superficie se deposita, hecho que se comprueba en la voltametría por el aumento permanente de j , en la zona de control activado. Pero para valores de $pH > 7$, la zona de control activado prácticamente desaparece, ver la figura. Así, en ésta zona de potencial es inconveniente depositar porque el rango de j es pequeño y el sobrepotencial es grande. En la curva 1, donde el $pH = 3,8$, las zonas de potencial de control activado varía entre 18 y 45 $mAcm^{-2}$, ver la figura. En la industria, se operan las soluciones de electrodeposición (baños) mediante la deposición galvanostática con valores de j entre 20 y 30 $mAcm^{-2}$. Estos valores de densidades de corriente, son diferentes a los límites de j , en los transientes voltamétricos, ver en la figura 2, para la zona de control activado. Según sea la técnica utilizada, ya sea la voltametría o la galvanostática, como son perturbaciones diferentes en cada caso, se llega a un estado estacionario diferente y por lo tanto será diferente el depósito. Por ejemplo, para valores adoptados por el electrodo de trabajo, donde $j = 20 mAcm^{-2}$ en el caso de la utilización de la voltametría o de la galvanostática.

1.3 Eficiencia de reacción de la deposición voltamétrica-potenciostática.

En la figura 3, se presenta la disolución de depósitos obtenidos mediante voltametría seguida de potenciostática. Este procedimiento es el mismo que fue utilizado en todos los casos de deposición voltamétrica-potenciostática.

Primero y para la deposición, se acondicionó el electrodo y luego se realizó un barrido a 100 mV s^{-1} hasta el potencial E_g de la zona de control activado. Ésta técnica es novedosa y no se ha encontrado en la bibliografía, primero por la deposición voltamétrica – potenciostática porque la deposición no se realiza por medio del salto. En este caso, el cambio de potencial es paulatino y se efectúa por medio de la voltametría rápida a v altos de 100 mVs^{-1} y luego la potenciostática en el potencial de interés.

Después de obtenido el depósito, se llevó a cabo la voltametría de disolución lenta, a una $v = 0,5 \text{ mVs}^{-1}$, desde un potencial inicial muy catódico.

En ese potencial E_g , la deposición se realizó creciendo la carga potenciostáticamente hasta un valor determinado Q_{dep} de la carga de deposición. Consecutivamente se sacó el electrodo de la solución de electrodeposición, se lavó y se realizó la disolución voltamétrica lenta a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ en solución de NaOH 1N. Pueden apreciarse en la figura 3, las curvas superpuestas de disolución, en iguales condiciones de deposición, salvo que varió entre una y otra curva, el potencial E_g de deposición, potenciales que aparecen indicados en la figura.

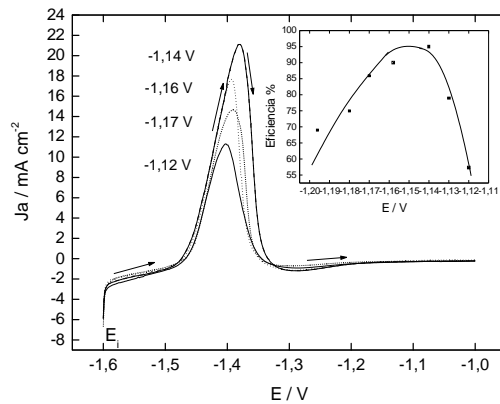


Figura 3.a Voltametrías de disolución en NaOH 1N de algunos depósitos mediante la voltametría de disolución anódica muy lenta a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Para la disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia, $-1,6\text{V}$, y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos por la técnica voltamétrica-potenciostática: un barrido rápido a 100 mV s^{-1} desde el E_i hasta E_g y crecimiento de la carga siempre hasta $3,7 \text{ C cm}^{-2}$ a E_g . Los distintos E_g utilizados están dados en la figura y corresponden a un intervalo de E en la zona de control activado. b. Eficiencia vs E .

Se realiza la disolución voltamétrica anódica, sin espera, a partir de un potencial de partida suficientemente catódico. Se ha encontrado en otras experiencias realizadas en iguales condiciones de deposición, que la curva de disolución aparece incompleta lo que se atribuye a que se disolvió sólo parte del depósito en la disolución voltamétrica. Esto fue así, porque se partió para la disolución de un potencial E_i más positivo que el valor de $-1,6$ V indicado en la figura para la disolución, por ejemplo en un E_i de $-1,4$ V. De ahí, la importancia, que el potencial inicial para la disolución sea suficientemente catódico para disolver todo el depósito. En la figura 3.b, se muestra la eficiencia vs potencial η vs E , que se calculó en base al cociente entre la carga de disolución Q_{dis} , (área debajo del pico de disolución de la voltametría anódica) y la carga depositada previamente Q_{dep} ($3,7V$), fijada previamente que fue la misma en todos los casos en esta experiencia.

En el recuadro, figura de la derecha, se encontró un máximo de eficiencia para el caso de depósitos obtenidos voltaméricamente hasta E_g , crecidos potencioestáticamente en un potencial $E_g = -1,15$ V. A potenciales más negativos que ese E_g de deposición, a pesar que se fija la misma carga Q que pasa, la eficiencia disminuye. Esto es así, porque comienza una reacción paralela de la evolución de H_2 a partir del H_2O , ver la figura 3.b del recuadro. Luego es menor la superficie debajo de la curva de disolución que dependerá de las otras reacciones que ocurren al mismo tiempo.

Se encontró en el trabajo de Ivaní A. Carlos⁸, un modo parecido de obtener la voltametría de disolución pero con diferente solución de disolución ($NaOH$ + diferentes concentraciones de $ZnSO_4$) y en el caso de un electrodo de Zn con agregados $ZnSO_4$ en medio alcalino con $NaOH$ sin cianuros. Los depósitos son diferentes a los cincados en medio ácido, además el medio básico de disolución inhibe al metal de base y por eso se agrega $ZnSO_4$ + aditivo.

1.4. Morfología de electrocincados crecidos potencioestáticamente en la zona de potenciales de control activado.

En este ítem, se intenta caracterizar la morfología de los depósitos obtenidos en la zona de control activado.

Se muestran las morfologías obtenidas con la misma técnica voltamétrica - potencioestática a ese potencial. Se realizó igual que siempre un barrido

voltamétrico rápido y se llevó la carga potencioestáticamente a E_g de $-1,14V$ hasta $0,5 C cm^{-2}$. Se analizaron los depósitos mediante un microscopio electrónico de barrido el cual posee un analizador dispersivo de energía de rayos X (EDX. Energy Dispersive Análisis of X-rays). En la Figura 4, se muestra la morfología del depósito que se obtuvo en el medio de cloruros. Se analizó un área de aproximadamente $1mm \times 1mm$.

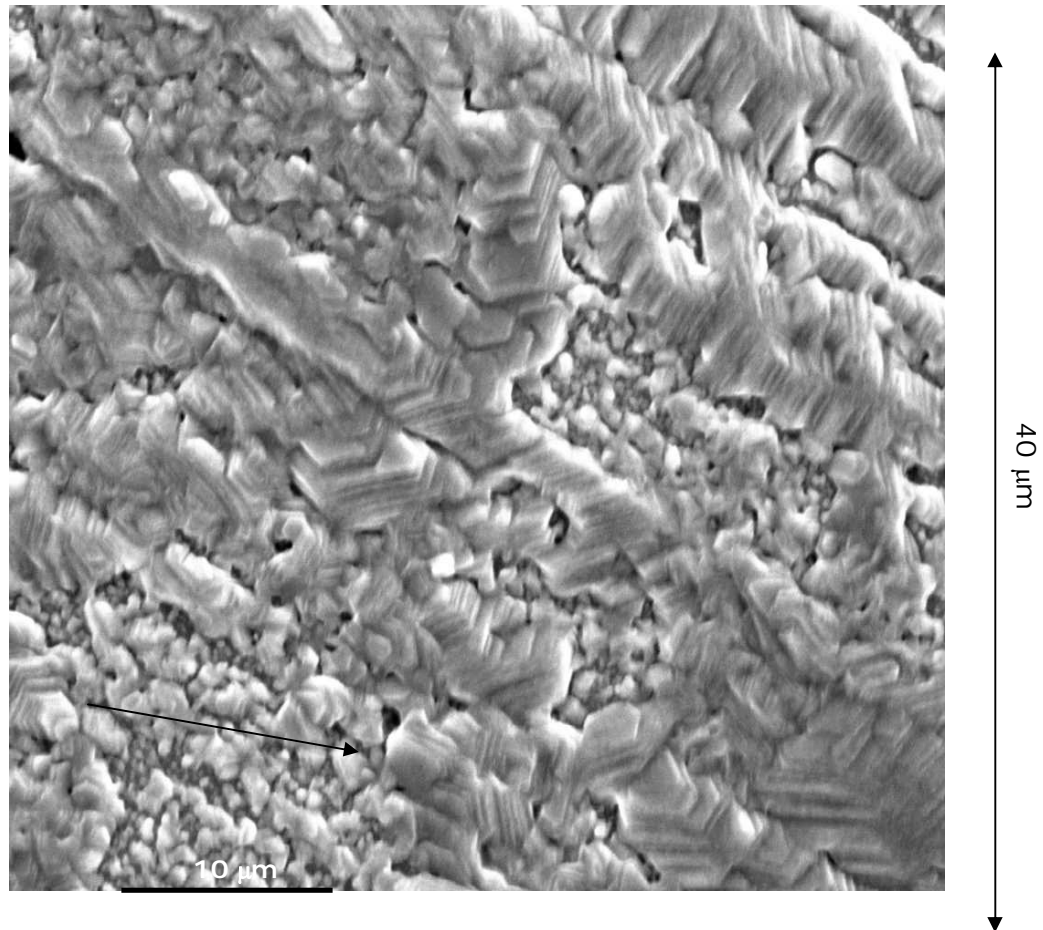


Figura 4. Fotomicrografía obtenida en el SEM de depósitos electrocincados crecidos potencioestáticamente a $-1,14 V$, en la zona de potencial de control activado. Se analizó un área de aproximadamente $1mm \times 1mm$.

La figura 4, fotomicrografía obtenida por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) "Scanning electron microscope, SEM" indica la formación de un depósito discontinuo e inhomogéneo, con zonas con terrazas superpuestas posiblemente por crecimiento a partir de algún defecto como podría ser del tipo de "screw dislocations". También se observan zonas con microestructuras particuladas, y la presencia de poros en el depósito

indicados por las flechas, como es esperable en el caso de electrodepósitos de baja calidad. Debe asumirse que para la obtención de este depósito, no se adicionó a la solución ningún aditivo, que pudiera modificar la formación de depósitos porosos.

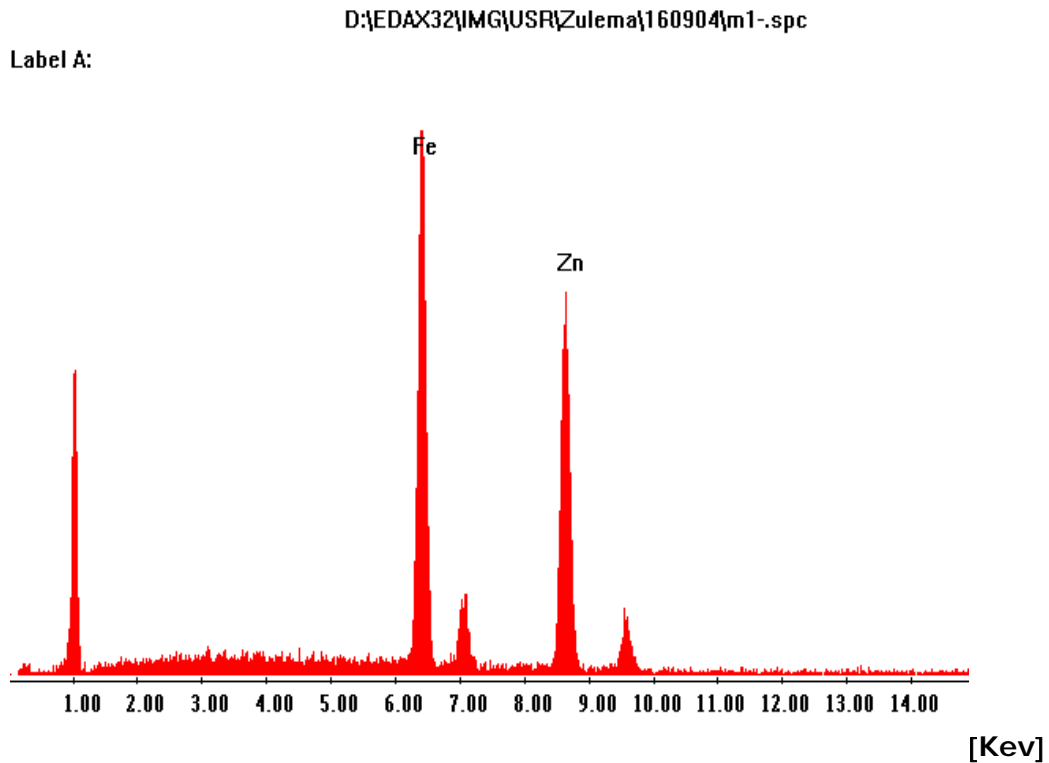


Figura 5. Espectro de EDX correspondiente a una de las zonas de la micrografía de la foto 4.

El espectro EDX corresponde al resultado del análisis de una de las zonas de la fotomicrografía de la Figura 4. Los picos detectados son las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ del Fe y las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ del Zn en el eje X [Kev]. En el eje y la representación es en unidades arbitrarias, la altura de los picos no son proporcionales directamente a la concentración de cada metal, debido a que hay diversos factores que se tienen en cuenta en el cálculo de las concentraciones (N° atómico, coeficiente de absorción, etc). El haz de electrones del microscopio excita un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$ y la profundidad de análisis de EDX es de alrededor de $1 \mu\text{m}$ (depende del voltaje de excitación), por lo cual puede haber una contribución del

sustrato en el resultado. En principio, el pico del cinc correspondería al recubrimiento y el pico de hierro estaría relacionado con el sustrato que es de acero.

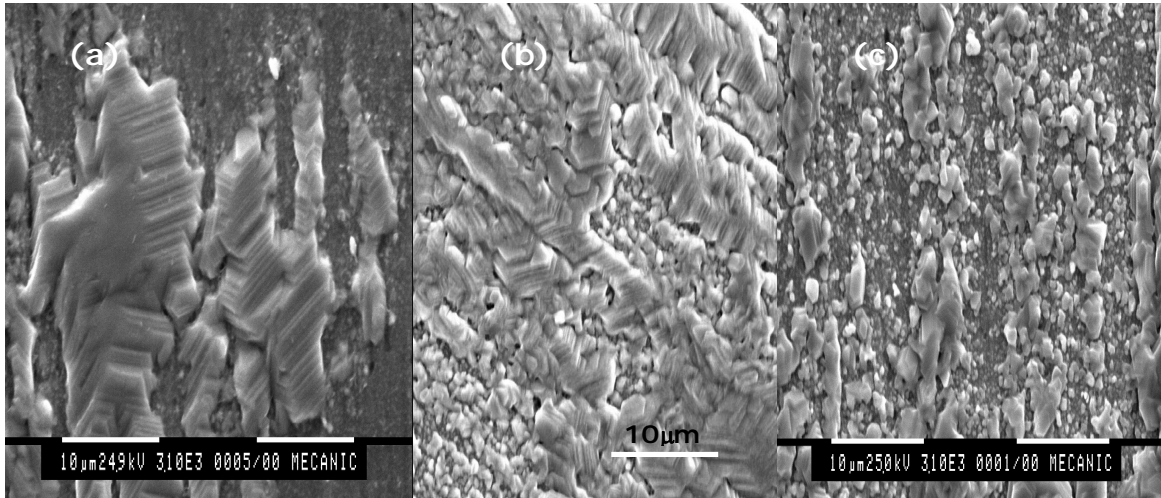


Figura 6. Morfologías de depósitos crecidos voltamétrica potenciostáticamente en la zona de control activado a los potenciales: a) $E_g -1,12$ V b) $-1,14$ V c) $-1,16$ V durante 100s. Área analizada de aproximadamente 1mm x 1mm.

En las fotomicrografías de la figura 6, se pueden distinguir las morfologías de depósitos crecidos con la misma técnica en distintos E_g que pertenecen a la zona en estudio. A medida que el potencial de deposición E_g es más negativo, es evidente que disminuye el tamaño de los cristales, ver la figura a, b y c. El apilamiento de los cristales es en todos los casos columnar, con una microestructura hcp: plana, hexagonal, compacta típica del cinc, que se puede observar en las tres fotomicrografías. En la figura 5.b, el segmento blanco equivale a $10\mu\text{m}$ como se indica en la figura.

1.5 Análisis de depósitos potenciostáticos

El sistema experimental utilizado para la deposición potenciostática fue el descrito. En la figura 7, se indican los cronoamperogramas correspondientes a saltos potenciostáticos que se realizaron desde E_i durante un tiempo t_i , hasta los potenciales en el proceso de electrodeposición en la zona de control activo: -1.130 V, -1.165 V, -1.170 V y -1.175 V.

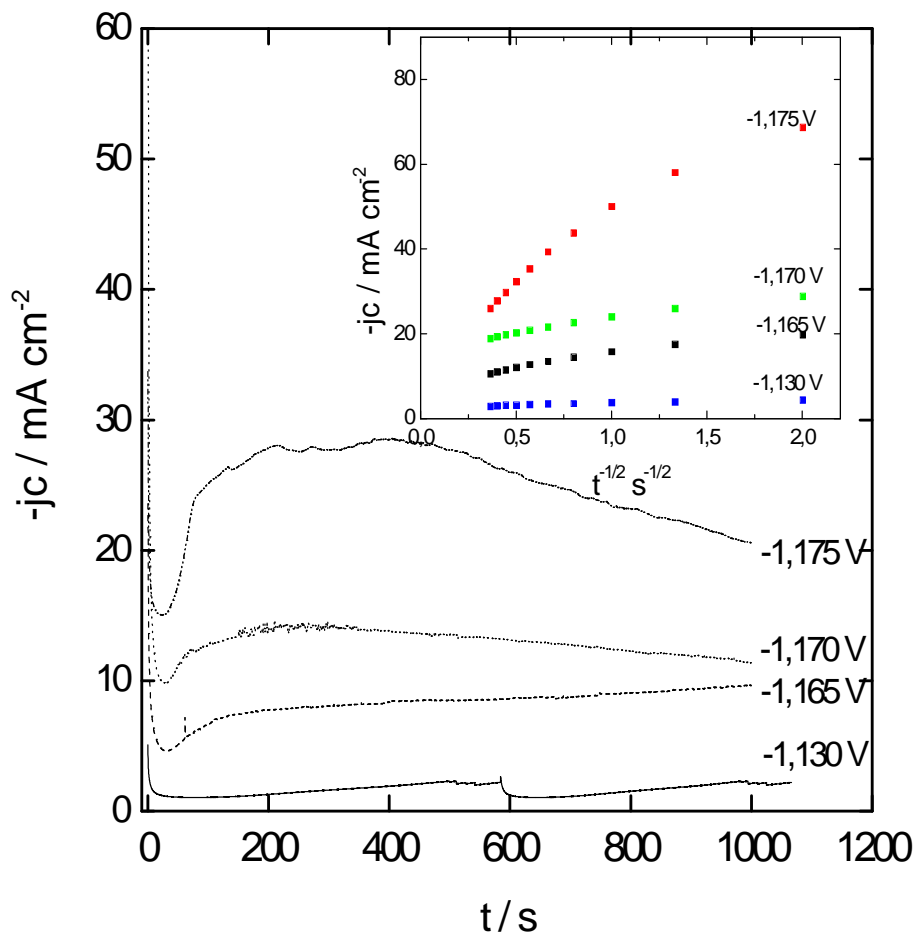


Figura 7. Cronoamperograma para los saltos potencioestáticos desde el potencial inicial hasta los potenciales en la zona de control activado que se indican: 1) $-1,130\text{V}$, 2) $-1,165\text{V}$, 3) $-1,170\text{V}$, 4) $-1,175\text{V}$. b. Representación de $-j_c$ vs $t^{-1/2}$.

Según se aprecia, en la figura 7, existe una alta dependencia de la forma del transiente con el sobrepotencial aplicado. En la descripción de transientes de este tipo, el profesor David Schiffrin explica que “la velocidad y extensión de la nucleación y crecimiento de los núcleos, es muy sensible al potencial aplicado”. La respuesta en corriente, para un pulso potencioestático, para un proceso controlado por difusión, en los primeros

instantes, debe caer con el tiempo para todos los potenciales, que se comprueba en la figura 7. Asimismo, debe haber linealidad por la ley de Cottrell, entre j y $t^{-1/2}$ para que haya un proceso difusional, que no se observa en la figura 7.b. Por lo tanto, según la experiencia y aplicando la ley de Cottrell, no controla el proceso difusional.

El proceso de deposición de cinc, en este caso es precedido por el proceso de nucleación, que no se visualiza. El pico de nucleación, no se puede observar por la magnitud del salto de potencial hasta un E_g muy alto (respecto del potencial de partida E_i) y mucho más negativo que el potencial de nucleación. En la figura 7, el primer pico, no es nucleación por el área debajo del pico que es proporcional a la carga y es altísima para ser de nucleación, donde las cargas pueden ser de unos 20 o 30 $mC\ cm^{-2}$.

1.6 Análisis por XPS de un depósito de cinc en la zona de potenciales de control activado.

La muestra se preparó como se especifica en el trabajo de Materiales y Métodos. Se efectuó el cincado potenciostaticando a $-1,15\ V$, que pertenece a esta zona de potencial y se encontró Zn metálico, $ZnCl_2$, Cl y N_2 posiblemente adsorbidos en la superficie. Esta tesis corrobora que durante la deposición por XPS, se verifica la presencia del compuesto complejo de $ZnCl_2$ que se combina con Cl para dar $Zn\ Cl_4^{2-}$. La teoría indica la presencia de $Zn\ Cl_4^{2-}$. Todo esto sobre la reducción del complejo formado, de la teoría.

Conclusiones

1. Uno de los métodos novedosos de este trabajo, es la determinación de la eficiencia de reacción en un determinado potencial o corriente. Se hace primero la deposición voltamétrica – potenciostática y luego, la disolución voltamétrica lenta del cincado, en solución adecuada (NaOH 1N en el caso del cincado) y luego la disolución, partiendo de un potencial inicial bien catódico.
2. La eficiencia de la reacción calculada a partir de la voltametría de redisolución, según el punto anterior a potenciales cada vez más

negativos. la eficiencia máxima en un valor y luego su disminución atribuida a la presencia de una reacción paralela de evolución de H_2 .

3. Se utilizó la técnica de análisis de superficie XPS usada para determinar los posibles elementos o compuestos a partir de muestras con depósitos obtenidos a diferentes potenciales en la zona de control activado.
4. La voltametría, en la zona de control activado, se corre hacia potenciales más anódicos, a medida que la solución es más ácida y concentrada en iones Zn^{2+} . A pesar que en la bibliografía, se remarca que el pH en un rango entre 3,8-4 a 5,8-6, tiene poco efecto en la deposición de Zn^{2+} . Las curvas obtenidas en éste trabajo varían poco entre pH 3,8 y pH 4,9. En el caso de pH más alcalinos, las voltametrías se desplazan hacia potenciales más negativos requiriendo mayores sobrepotenciales para la deposición.
5. En la zona de control activado, aumenta la eficiencia de corriente con el potencial E_g de deposición y en cierto valor del potencial, la eficiencia disminuye. El fenómeno se da así, porque durante el proceso de deposición masiva con control por transferencia de masa comienza una reacción paralela a la deposición. De este modo, de la carga total una parte se utiliza para otra reacción como es la reducción del agua. La eficiencia se mantiene y luego disminuye, ver la figura de eficiencia vs potencial.
6. Los cristales obtenidos en la deposición voltamétrica – potencioestática para todos los potenciales tienen la misma microestructura columnar, hexagonal compacta hcp típica del cinc. A medida que son más negativos los potenciales en que son obtenidos los depósitos, más pequeños son los cristales.
7. Los saltos potencioestáticos a la zona de control activado son muy sensibles al potencial aplicado. El pico al inicio en la potencioestática obtenido no es de nucleación, por la magnitud de carga involucrada. El proceso no es controlado por la difusión, según se demuestra experimentalmente.

8. En éste trabajo, se obtiene en el análisis por XPS, que en la deposición de cinc, se verifica la presencia del compuesto complejo de $ZnCl_2$ que se combina con Cl^- para dar $ZnCl_4^{2-}$.

Referencias

¹ Madai Granados-Ner; Luis Humberto Mendoza Huizar*; Clara Hilda Rios-Reyes. Electrochemical study about zinc electrodeposition onto GCE and HOPG substrates. Quím. Nova vol.34 no.3 São Paulo 2011

²Trejo, A.F.Gil, and I. Gonzalez. J.Applied. Electrochemistry. 26 (1996)1287.

² Mahmud, Zulema Angela. 2010 03 11 - Biblioteca Digital de la ...Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf

³ G. Trejo, G-, Ortega R. B., Meas Y. V., Ozil P., Chainet E., Nguyen B., J.Electrochem. Soc. 142 (1995)3404. G. Trejo. A, F. Gil. I. González. Electrodeposition of gold in ammoniacal medium: influence of substrate and temperature. Journal of Applied Electrochemistry. December 1996, Volume 26, Issue 12, pp 1287–1294

⁴ S. Fletcher S., Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 419-432.

⁵ M. R. Thompson, Fifteth General Meeting of the American Electrochemical Society, October 8, 1926.

⁶ T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, and J. Crousier, Hydrogen absorption during zinc plating on steel. Corros, Science 39 (March 1997) 529-537.

⁷ L. T. Romankiw. pH changes at the cathode during electrolysis of Ni, Fe, Cu and their alloys and a Simple Technique for measuring pH Changes at Electrodes. Proceedings of the Symposium of Electrodeposition Technology. Ed. D. H. Turner. 1987.

⁸ M.S. Pereira, L.L. Barbosa, C.A.C. Souza, A.C.M. de Moraes and I.A. Carlos. The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath. Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006)727–732.

⁹ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C. El estado inicial durante el acondicionamiento del acero para la electrodeposición de Zinc en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires . 2016.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=technicalreport&d=technicalreport_00016

¹⁰ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C.. Electrodeposición de cinc en medio ácido: Influencia de aniones y aditivos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00017.pdf

¹¹ 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

¹² Mahmud, Zulema Ángela (2016). Material compuesto de Aleación de Zinc Niquel, 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