CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

EN ELECTROQUÍMICA

"ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DE OBTENCIÓN DE DEPOSITOS DE ALEACIÓN ESTAÑO - MOLIBDENO"

TESIS PRESENTADA POR:

L.Q. LYDIA EUGENIA MORON VERA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Noviembre, 2007

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de:

Dra. Julieta Torres González

INDICE

Indice

1. Introducción General.....1
2. Justificación.....6
3. Hipótesis y Objetivos.....7

Capítulo I Fundamentos Teóricos y Antecedentes de la Electrodeposición de Aleaciones

1.1 Introducción.....8
1.2.1 Principios.....10
1.2.2 Condiciones termodinámicas.....10
1.3 Aditivos 11
1.4 Molibdeno 12
1.5 Estaño 16
Bibliografía 21
Metodología 23

Capítulo II Pruebas preliminares: Determinación de parámetros de depósito

2.1 Condiciones experimentales.....24
2.2 Depósitos de Molibdeno.....25
2.3 Depósitos de Estaño.....38
2.4 Pruebas para la obtención de depósitos de Sn-Mo 42
2.4.1 Diseño experimental.....44
2.5 Conclusiones preliminares 49
Bibliografía 50

Capítulo III Estudio Electroquímico

3.1 Condiciones experimentales.....51
3.2 Agente complejante: Citrato de Sodio.....52
3.2.1 Estudio por voltamperometría cíclica.....53
3.3 Estaño.....54
3.3.1 Estudio por voltamperometría cíclica.....54
3.3.2 Estudio del efecto del citrato de sodio por VC.....56
3.4 Molibdeno.....59
3.4.1 Estudio por voltamperometría cíclica.....60
3.4.2 Estudio del efecto del molibdeno sobre la
reducción del estaño por voltamperometría cíclica.....62
3.5 Aditivos.....64
3.5.1 Voltametrías cíclicas del estaño en presencia de aditivos.....65
3.5.2 Estudio del aditivo Triton X-100..... 69
3.5.2.1 Estudio del aditivo Triton X-100 en presencia de molibdeno....70
3.6 Conclusiones preliminares 72
3.7 Depósitos de dos capas sobre acero AISI 1020.....73
3.8 Depósitos de óxidos de molibdeno sobre acero inoxidable 316.....74
Bibliografía 75

Capítulo IV Conclusiones Generales

Conclusiones Generales.....77
Perspectivas.....80

Anexos

Anexo A Técnica de Voltamperometría Cíclica.....I

Anexo B Estudio del mecanismo de depósito de óxidos de molibdeno por Espectroscopía Raman.....II

Anexo C Productos originados a partir de este proyecto.....III

INTRODUCCION GENERAL

Introducción General

El hombre, en su búsqueda de mejorar las condiciones de vida, ha recurrido al uso de metales, de tal forma que ahora los utilizamos en todo en la vida diaria y sin los materiales modernos, el desarrollo de la civilización no sería posible. Pero la sociedad se enfrenta al problema de que los metales siempre tienden a regresar a su estado original, es decir, estar en forma combinada con otros elementos como el oxígeno, azufre y cloro. A nivel mundial se pierde una gran cantidad de dinero en la recuperación de material debido a su gran deterioro, aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruida por la corrosión. En México, los costos totales de la corrosión metálica representan aproximadamente el 4.0% del PIB. Para evitar la corrosión se debe aislar el metal del medio ambiente y como una solución se ha recurrido a los recubrimientos metálicos.

La aplicación de recubrimientos es un arte muy antiguo, pues se ha practicado desde hace más de 2000 años, con el objetivo principal de evitar la corrosión del metal base así como para darle una mejor apariencia. Hasta 1838 los recubrimientos se obtenían partiendo de un solo metal, pero al igual que todo y siempre en busca de mejorar lo existente, se empezaron a desarrollar las aleaciones. Desde hace más de 5000 años, el hombre descubrió las aleaciones y como al combinar dos o más metales, cambiaban las propiedades de ambos y daban como resultado un material con propiedades mejores a las que se obtenían partiendo de un solo metal. Un ejemplo de esto es el bronce, que al combinar cobre con estaño produce un material más fuerte que los metales en forma individual.

Desde entonces, el hombre sigue en la búsqueda de nuevas aleaciones que proporcionen nuevas y mejores propiedades al metal por recubrir.

Actualmente los recubrimientos de aleaciones abarcan un gran mercado debido a la enorme cantidad de aplicaciones que se han desarrollado. Sus aplicaciones se extienden desde la industria electrónica hasta la automotriz, para proteger contra la corrosión, así como para dar diferentes propiedades al metal base, como hacerlo más

resistente al desgaste, a altas temperaturas, hacerlo magnético e incluso para darle una mejor apariencia y utilizarlo con fines decorativos.
Hasta el momento se pueden electrodepositar cerca de 113 aleaciones combinando únicamente los metales, algunos ejemplos son las de Ni-Zn, Sn-Zn, Ni-Mo, Zn-Co, Sn-Pb, Zn-Mn, entre otras. La aleación Sn-Zn es utilizada en los chasis de aparatos electrónicos y en partes automotrices para protección contra la corrosión, con el mismo fin la aleación Zn-Mn es usada en tornillos y en piezas pequeñas de la industria automotriz.

Pero en los tiempos que vivimos ahora, encontrar una aleación que reúna buenas propiedades físicas, ya no es suficiente, aunado a esto la aleación debe ser obtenida a partir de un baño que no contenga ni metales ni compuestos tóxicos, ya que las regulaciones ambientales lo impiden. Y además para tener un buen impacto a nivel industrial, los metales deben de ser fáciles de obtener y de bajo costo.

Dentro de los recubrimientos más utilizados se encuentra el de cromo. Actualmente, existe el gran reto, tanto para investigadores como para industriales, de encontrar alternativas para sustituir el uso del cromo hexavalente (Cr VI) en los baños de electrodepósitos, ya que diversas organizaciones protectoras de la salud y del medio ambiente han estipulado reglas muy estrictas para el uso de este metal.

El uso del cromo está siendo limitado tanto por su exposición al medio ambiente en forma de cromo hexavalente como por su presencia en materiales en forma de cromo metálico. Una de las restricciones más recientes fue dictaminada por la OSHA (Occupational Safety and Health Administration) en abril del 2006, la cual estableció un límite de exposición permisible de 5 μg Cr (VI)/m^3 de aire, esta regulación entrará en vigor hasta el 31 de mayo del 2010. Sumado a esto legislaciones europeas como la ELVD (End of Life Vehicle Directive) dictaminaron que para julio del 2007 los componentes de aparatos electrónicos y vehículos no deberán contener Cromo, esto debido a que no hay un tratamiento para el desperdicio que se genera después de su uso. De igual forma la EPA (Environmental Protection Agency) también estableció un

límite muy estricto en la cantidad de Cr (VI) desechada a través de los efluentes, la cual es de 5ppm de Cr (VI).

Conscientes de estas limitaciones en el uso del Cr (VI), se han desarrollado diversas aleaciones como la aleación Sn-Ni, Sn-Co, Ni-W y Co-W, entre otras. Estas aleaciones han presentado muy buenas propiedades, similares a las obtenidas en los depósitos de Cromo, en cuanto a dureza, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y cierta similitud en el color, sin embargo aún no se ha obtenido un recubrimiento que reúna todas las características necesarias para poder remplazar el uso del cromo hexavalente.

En el camino hacia la sustitución del cromo hexavalente, además de las aleaciones ya mencionadas, se han encontrado otras alternativas, que han mostrado buenos resultados en los estudios.

Una de las alternativas se apoya en el uso de aleaciones base Molibdeno, ya que el Molibdeno presenta características físicas y químicas similares a las del Cromo. Las aleaciones desarrolladas al presente son de Co-Mo, Ni-Mo y Fe-Mo.

Por otro lado, se han desarrollado selladores (para acero galvanizado) a base de molibdatos para sustituir los selladores a base de cromatos y los resultados han sido alentadores, lo cual sustenta que el molibdeno si puede ser una alternativa para sustituir al cromo.

Otra razón para elegir al Molibdeno como una buena opción para sustituir el cromo hexavalente, es que según análisis realizados en compuestos de molibdeno, éste presenta una menor toxicidad a la del cromo. Además las instituciones protectoras del medio ambiente no han limitado su uso.

Pero una desventaja del Molibdeno, es que es un metal que no puede depositarse si se encuentra sólo en solución acuosa, es decir, necesita de otro metal en la solución que

le induzca la deposición. Éste metal debe tener la capacidad de depositarse por si mismo en solución acuosa.
Para cumplir esta condición, escogimos al estaño, por que se puede depositar por si mismo en solución acuosa, pero además ya ha sido utilizado en depósitos de aleaciones para la protección de la corrosión así como con fines decorativos.

Los recubrimientos de estaño y sus aleaciones presentan buenas propiedades anticorrosivas, se utilizan como recubrimientos funcionales así como decorativos y protectores. En muchos casos han podido reemplazar a los recubrimientos con zinc e incluso con cadmio. Hasta el momento hay 20 diferentes aleaciones de estaño, en cuanto a su combinación con otros metales, entre las que se encuentra la de Sn-Co, Sn-Zn, Sn-Mn.

Una cualidad importante es que el Molibdeno es uno de los pocos metales que por el momento no tiene ninguna regulación en su uso ya que presenta baja toxicidad.

Tomando en cuenta el aspecto termodinámico, para llevar acabo la electrodeposición de una aleación, los metales involucrados deben tener sus valores de potencial de reducción cercanos, para así facilitar la codeposición. Este es otro motivo por el cual se escogió el estaño, ya que los potenciales de reducción de los metales Sn y Mo son -0.136V/ENH y -0.200V/ENH respectivamente.
La diferencia teórica de potencial entre estos valores es de aproximadamente 70mV, por lo que podríamos pensar que se pudieran codepositar sin dificultad partiendo de una simple solución, esto en el caso de que sea un codepósito normal.
Sin embargo estudios realizados con otros metales, demuestran que el hecho de tener valores de potencial cercanos no garantiza la codeposición de dichos metales. En la mayoría de los casos se requiere de un agente complejante que facilite la codeposición de los metales.

Formando parte del gran reto de encontrar la sustitución al uso del cromo hexavalente y siendo éste la justificación del presente, en este trabajo se estudia la posibilidad de desarrollar un recubrimiento partiendo de una solución con estaño y molibdeno, que

nos pueda ofrecer las características necesarias para sustituir al cromo hexavalente. Teniendo como **objetivo principal estudiar y analizar la viabilidad de obtener un recubrimiento basado en estaño y molibdeno.**

El desarrollo del trabajo consiste en pruebas preliminares en celda Hull y un estudio electroquímico, por lo que la tesis está dividida en cuatro capítulos.

El primer capítulo consta de una introducción, antecedentes y características de los metales estaño y molibdeno.

En el segundo capítulo se desarrollan las pruebas preliminares por celda Hull y placas paralelas para la obtención de recubrimientos de los metales individuales y como aleación. La morfología y composición de los recubrimientos obtenidos de estaño y molibdeno se analizaron por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y se obtuvo un microanálisis por (EDS).

En el tercer capítulo se describe el estudio electroquímico realizado para ver el comportamiento de los metales cuando están en un medio con citrato de sodio (como agente complejante) y también se observó su comportamiento en presencia de otros aditivos (PEG 3000, 8000, 20 000 y Triton X-100).

El estudio electroquímico se realizó por la técnica de Voltametría Cíclica. Se utilizó un agente complejante para acercar los potenciales de reducción de los metales, en este caso usamos citrato de sodio, ya que en literatura estaban reportados estudios donde se utilizó este compuesto con estaño para desplazar su potencial.
A partir de estas pruebas observamos el efecto del agente complejante sobre el comportamiento del estaño y del molibdeno. De igual forma se estudió la influencia de los otros aditivos con el objetivo de acercar más los potenciales de reducción de los metales en estudio. Además del citrato de sodio, se probaron los otros aditivos (PEG 3000, 8000, 20 000 y Triton X-100).

También se realizaron depósitos de dos capas, primero se depositaba una capa de estaño y después un recubrimiento de molibdeno no-metálico.

Y por último en un cuarto capítulo, partiendo de los resultados obtenidos se presentan las conclusiones más importantes de este trabajo.

HIPOTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

La teoría de la electrodeposición de aleaciones así como los antecedentes mencionados nos permiten desarrollar la siguiente hipótesis;

El molibdeno tiene características similares al cromo y ya hay aleaciones de Mo (Mo-Co, Mo-Ni) que se utilizan en reemplazo del cromo. Asimismo aleaciones de estaño (Sn-Co, Sn-Ni) que también han sido utilizadas para reemplazar algunas aplicaciones con cromo. Aunado a esto, en teoría la diferencia de potencial de los metales estaño y molibdeno es pequeña de aproximadamente 70mV, sin embargo ya se han probado aditivos que desplazan el potencial de reducción del estaño.

Bajo este contexto, se plantea que es posible obtener depósitos de la aleación Molibdeno-Estaño para llegar a sustituir algunas aplicaciones del cromo.

Objetivo General

Estudiar la factibilidad de lograr un depósito de la aleación de estaño-molibdeno sobre acero al carbón, la cual se utilizaría para sustituir los depósitos de cromo utilizados en la industria automotriz.

Objetivos particulares

a) Obtener depósitos de estaño y establecer las condiciones óptimas.

b) Obtener recubrimientos de óxido de molibdeno y establecer las condiciones óptimas.

c) Analizar la posibilidad de obtener depósitos de la aleación estaño y molibdeno partiendo de una solución con citrato de sodio como agente complejante.

d) Estudio de la acción de los aditivos (PEG 3000, 8000 y 20000 y Triton X-100) ya que está reportado que pueden inhibir el proceso de reducción de estaño (más noble) y así lograr acercar los potenciales del estaño y molibdeno.

Justificación

El presente trabajo surgió como respuesta a la necesidad de sustituir el uso del Cromo Hexavalente utilizado en los depósitos, por recubrimientos con metales menos tóxicos. Investigaciones han desarrollado ya aleaciones de Sn-Co y Mo-Co las cuales están empezando a sustituir algunas aplicaciones del Cromo.

CAPITULO I

“Fundamentos teóricos

y Antecedentes”

Capítulo I Fundamentos teóricos y Antecedentes de la Electrodeposición de aleaciones

Antes de iniciar una investigación siempre es importante tener el conocimiento acerca de lo que se va a trabajar, de los aspectos teóricos, es decir, de cómo se lleva a cabo el proceso, que parámetros son los importantes y cuáles son las condiciones para lograrlo. Aunado a esto debemos estar al tanto de las investigaciones hasta el momento realizadas sobre el tema.

Por esta razón a continuación se hace una reseña del proceso de electrodepositar aleaciones, también se mencionan las características de los metales a codepositar en nuestro caso son el estaño y molibdeno así como un resumen de los trabajos ya realizados sobre estos metales.

1.1 Introducción

La deposición de aleaciones es un arte tan viejo como la electrodeposición de metales individuales (ej. latón, el cual es una aleación de cobre y zinc, su deposición fue inventada cerca de 1840). Sin embargo poco estudio se ha realizado acerca de los mecanismos de deposición, pero como es de esperarse, los principios para electrodepositar una aleación son los mismos para depositar metales individuales (1).

El proceso de depositar un metal es un trabajo sencillo que se puede controlar ya sea aplicando una corriente o un potencial, también influyen otros factores como lo es el contenido de la solución, donde influye el pH, la concentración de las sales, los ánodos utilizados, la temperatura y otros.

En los últimos años ha incrementado la investigación sobre la codeposición de metales debido a que las propiedades que se pueden obtener en los recubrimientos son mejores que las obtenidas a partir de la deposición de un solo metal. Otra razón es que se han encontrado muchas ventajas en el proceso de utilizar aleaciones, como lo es la

disminución de costos, el cambio a metales que no afectan el medio ambiente y la gran cantidad de aplicaciones que se les han atribuido.

Los depósitos de aleaciones pueden tener diferentes propiedades dependiendo de su composición, pueden dar recubrimientos más duros, más densos, más fuertes, más resistentes a la corrosión, al desgaste y mejores propiedades magnéticas, entre otras.

Las variables que tienen efecto significativo sobre la estructura de la fase electrodepositada son (2):

a) La naturaleza y concentración de los iones en solución.
b) Las condiciones de electrólisis, tales como sobre-voltaje o densidad de corriente.
c) La presencia de sustancias que modifican la superficie del electrodo durante el proceso de electrodepósito, conocidas como aditivos.

Aunado a esto tanto la estructura como morfología de las superficies metálicas electrodepositadas dependen del sustrato.

En las aleaciones binarias electrodepositadas, la estructura así como las propiedades pueden o no ser las mismas a las que se forman de manera metalúrgica.

Según una definición del Manual de Metales; una aleación, es una sustancia que tiene propiedades metálicas y está compuesta de dos o más elementos químicos de los cuales por lo menos uno es un metal (2).

De acuerdo con Brenner, existen cinco tipos de aleaciones obtenidas por electrodeposición, dependiendo del mecanismo por el cual se formen (2):

a) Regular: El proceso está controlado por el fenómeno de difusión.
b) Irregular: El proceso está controlado por los potenciales de cátodo.
c) Equilibrio: Los dos metales están en equilibrio químico con el baño.
d) Anómala: El metal menos noble (más electronegativo) se deposita preferentemente.

e) Inducida: Los elementos que no se pueden depositar individualmente se pueden codepositar con otro metal.

1.2.1 Principios.

El proceso de electrodepositar una aleación requiere por definición, la codeposición de dos metales. En otras palabras los iones de los metales a depositar deben estar presentes en un electrolito cuya finalidad es proveer los elementos necesarios para formar la capa catódica, es decir el depósito. En el cual los potenciales individuales de deposición pueden estar cerca o estar en el mismo valor.

Un requisito indispensable para que se lleve a cabo la electrodeposición de una aleación, es que los potenciales de reducción deben ser cercanos entre sí. Un electrodo metálico puede tener solamente un potencial en solución en cualquier tiempo, por esta razón si se quiere que ocurra simultáneamente la deposición de más de un metal, los valores de potencial deben ser muy similares. Cuando en una solución se encuentran iones de diferentes metales, la deposición del más electropositivo ocurre primero y según se vaya haciendo más catódico el potencial, el segundo metal se empezará a depositar (2-3).

1.2.2 Condiciones termodinámicas.

La condición necesaria para que se lleve a cabo la descarga simultánea de dos iones metálicos diferentes, es que los valores de los potenciales estándar de ambos metales sean lo suficientemente cercanos, esta situación se describe por la siguiente ecuación (3);

$$E_A^{0'} + RT/n\,F \ln a_A + \eta_A = E_B^{0'} + RT/n\,F \ln a_B + \eta_B$$

$E_A^{0'}$ y $E_B^{0'}$ =potenciales estándar de los metales

a_A y a_B = actividades de los iones metálicos descargados

η_A y η_B = sobrevoltajes catódicos

Cuando el valor del potencial estándar de los metales es muy diferente, el potencial de depósito puede aproximarse cambiando la actividad de los iones electroactivos, por ejemplo, adicionando algún agente complejante o cambiando las concentraciones de los iones a depositar.

1.3 Aditivos

Los aditivos son compuestos indispensables en todos los baños de depósitos, estos compuestos ayudan a mejorar las características de los depósitos.
Algunas cualidades que presentan estos compuestos son; crear un grano de depósito más fino, mejorar la adherencia, hacer un recubrimiento más brillante, retardar o acelerar el proceso de reducción de los metales, entre otras (4-5).

Para nuestro estudio sólo nos enfocaremos en los agentes complejantes y en los que retardan el proceso de reducción del metal. Cabe mencionar que a pesar de que los aditivos (abrillantadores, niveladores, surfactantes) se agregan en concentraciones del orden de ppm (partes por millón), hay autores que clasifican a los agentes complejantes como aditivos debido a que éstos también mejoran la calidad del depósito.

(a) Agente complejante: La función de un agente complejante, es la de formar un complejo con el metal más noble o más electropositivo con el fin de impedir o retardar su electrodeposición, hasta que el proceso de electrodeposición del metal más noble este cercano al proceso de reducción del segundo metal, en cuyo valor de potencial se llevará a cabo la electrodepositación de ambos metales.

Los agentes complejantes pueden ser muy efectivos para lograr la codeposición de metales, es por esto que la composición de una aleación electrodepositada puede verse afectada por la concentración de éste. Los más utilizados son el citrato de sodio, el tartrato de potasio, la gelatina entre otros.

Además de acercar los potenciales de los metales, los baños con iones complejados ofrecen un mejor poder de penetración, orientan a tener un grano más fino, un depósito más suave y brilloso, pero la mayor ventaja es que ayudan a acercar los potenciales de los metales. Aunque se debe resaltar que el formar complejos no garantiza que se logren todas las codeposiciones (2).

Además del aspecto termodinámico, existe el aspecto cinético que de igual forma tiene influencia en la electrodeposición de una aleación.

(b) Surfactantes: Los compuestos de superficie activa tienen su efecto sobre la superficie del electrodo, es decir, las moléculas son adsorbidas al electrodo. Al ser adsorbidas bloquean los sitios activos donde se llevaría a cabo el depósito, provocando así un retraso o disminución de la reducción del metal. También tienen la habilidad de eliminar ciertas especies de la superficie como el hidrógeno, las cuales inhiben el depósito.
Entre estos se encuentran sales cuaternarias, alcoholes, sulfonatos de cadena larga, un ejemplo es el polietilenglicol (PEG) cuyo efecto depende de su peso molecular.

1.4 Molibdeno

El molibdeno es un elemento metálico cuyo uso principal es como elemento aleado en aleaciones, en acero inoxidable, en superaleaciones “Hastelloys” (las cuales son muy resistentes a altas temperaturas y a la corrosión debida a ataques químicos) y en la industria electrónica. Asimismo también se utiliza en compuestos inhibidores de la corrosión. Su adición en aleaciones realza y mejora la dureza, soldadurabilidad, la resistencia a temperaturas altas y la resistencia a la corrosión y al desgaste (6).

El molibdeno predomina en forma natural como molibdenita MoS_2, los yacimientos más grandes se encuentran en el estado de Colorado en EUA, en China y Chile (6).

La primera vez que se utilizó el molibdeno fue en la Primera Guerra Mundial para reforzar los recubrimientos de las armas, pero no fue hasta 1955, que se empezó a utilizar en depósitos aleado con metales como Ni, Co y Fe (2). Pero hasta el momento no hay mucha información sobre su comportamiento cuando esta aleado con otro

metal, sin embargo desde que se descubrió que el método de obtención electroquímico presentaba varias ventajas sobre los métodos físicos, se ha incrementado la investigación sobre éste. Las ventajas que presenta es que se puede realizar una producción alta en masa, el costo es menor y tiene la habilidad de cubrir sustratos no planos (7).

Las aleaciones con molibdeno hasta ahora reportadas presentan buenas propiedades anticorrosivas, tienen buena resistencia al desgaste, resisten altas temperaturas y según el metal con el que este aleado puede presentar propiedades magnéticas.

Entre las aleaciones ya desarrolladas se encuentran las de Mo-Fe, Mo-Ni, Mo-Co y Mo-Ni-P (8-17, 34). Estas aleaciones han sido creadas para diferentes aplicaciones, la Mo-Co se encamino a la tecnología microelectromecánica, en la biomedicina y en circuitos integrados. Otras aplicaciones es en componentes magnéticos, pero la principal aplicación es para proteger piezas contra la corrosión y el desgaste.

El molibdeno puede ser una opción para sustituir al cromo hexavalente, pues por la posición que ocupa en la tabla periódica ambos tienen la misma terminación electrónica que es d^5 y debido a que los electrones externos son los que interactúan cuando hay reacción, los dos metales tienen propiedades físicas y químicas similares (18).

Además pruebas de laboratorio han demostrado que el molibdeno no se combina lo suficientemente fuerte con compuestos fisiológicos para tener algún efecto nocivo en el proceso metabólico, por lo que su toxicidad es baja, lo cual le da ventaja sobre los metales tóxicos como el cromo (1).

Sin embargo una desventaja es que el Molibdeno, es uno de los metales que no pueden depositarse por sí solos en solución acuosa, requiere de la presencia de otro metal que lo induzca a depositarse (2). Cabe mencionar que con los estudios realizados hasta ahora sobre el molibdeno, no se ha podido dar una explicación detallada de por que el molibdeno no se puede depositar por sí mismo. Entre las razones que se pudieran dar, se descarta la termodinámica, ya que su valor de potencial de reducción está en el intervalo de los metales que si se logran depositar

(Tabla 1). Por lo tanto, la explicación se limita a decir que el molibdeno, al igual que el tungsteno y el germanio tienen ciertas características que no les permiten depositarse.

De acuerdo a la clasificación de aleaciones (según su proceso de electrodeposición) de Brenner, las aleaciones de molibdeno son de tipo inducida (2).

Aunque hay muy poca información acerca de los mecanismos que ocurren en el momento de la codeposición, se ha reportado que los óxidos de Molibdeno actúan como especies intermediarias en los procesos de electrodepósito de las aleaciones Co-Mo y Co-Ni-Mo. Es decir, durante el proceso de deposición se observa la formación de capas de óxidos de molibdeno, cuando la capa de óxidos esta formada tanto por coloraciones café-amarillas como azules, diferentes estados de oxidación de molibdeno están coexistiendo. Estudios previos han demostrado que la formación de los diferentes óxidos de Molibdeno depende en gran parte del pH (8).

La descarga de molibdato a molibdeno metálico ocurre a través de la formación de dichas especies intermediarias. La evolución de los óxidos hacia molibdeno metálico requiere la formación de un intermediario Mo_X-O_Y-M-complejo de citrato, donde M es Hierro, Cobalto o Níquel (8-12).
Una desventaja de la formación de los óxidos, es que son catalizadores para la evolución de hidrógeno lo cual puede llegar a obstruir el proceso a estudiar.

También se ha reportado que la presencia de un policarboxilato en el baño es necesaria para permitir la formación de la aleación (17). En estudios anteriores se ha

utilizado citrato de sodio, la presencia de éste en el baño, lleva a una formación de la estructura del óxido más ordenada ya que éste induce una velocidad de depósito más baja (8).

Hay varias teorías acerca del mecanismo de deposición del molibdeno, pero la mayoría concuerda con que es necesaria la formación de una especie intermediaria de óxido de molibdeno-metal a codepositar, la cual promueve la reducción del Molibdeno.

Reacciones propuestas (16):

Formación del óxido de molibdeno

$$H_rMoO_4Cit^{[5-r]} + (5-r)H^+ + 2e^- \longrightarrow MoO_2 + 2H_2O + HCit^{2-} \qquad (1)$$

Reducción del óxido de molibdeno a Mo metálico

$$MoO_2 + MCit^- \longrightarrow [MoO_2\text{-}MCit^-]_{ads} \longrightarrow Mo \qquad (2)$$

D. Ernst y M. Holt, proponen otro mecanismo que consiste en dos etapas para explicar el proceso de reducción del ion molibdato (33):

Formación del óxido de molibdeno

$$MoO_4^= + 4H_2O + ne^- \longrightarrow Mo\,(OH)_{(6-n)} + (2+n)OH^- \qquad (3)$$

Reducción del hidróxido de molibdeno a Mo metálico aleado a otro metal

$$Mo(OH)_{(6-n)} + (6-n)H + M \longrightarrow M \cdot Mo + (6-n)H_2O \qquad (4)$$

n= 1, 2 o 3

M=metal aleado con molibdeno (Fe, Ni, Co)

Se plantea que el metal y el ion molibdato son depositados partiendo del mismo complejo y que el hidrógeno se deposita simultáneamente con ellos.

De acuerdo con Ernst y Holt la razón por la que si es posible llevar a cabo la aleación, puede ser que el hidrógeno reduce el óxido o hidróxido de molibdeno el cual fue

formado de acuerdo a la ecuación (3). El hidrógeno es capaz de realizar esto y se mantiene en el lugar de la reacción por el enlace formado entre el hidrógeno y el metal a codepositar.

Tabla I. Potenciales de reducción:

Proceso de reducción	E° (V)
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
$Co^{2+} + 2e- = Co$	-0.277
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250
$Mo^{3+} + 3e- = Mo$	-0.200
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.136

1.5 Estaño

El estaño es uno de los primeros metales que fueron conocidos por el hombre, simplemente la formación del bronce uniendo este metal con cobre fue lograda hace más de 5,000 años. Pero los primeros recubrimientos de estaño obtenidos por electrodeposición se lograron hace más de 100 años, la primera referencia en literatura es una patente británica de 1843 en una solución alcalina.

Los depósitos obtenidos por estas soluciones eran muy delgados y no presentaban muchas ventajas sobre los recubrimientos obtenidos por inmersión. Sin embargo, durante 1920 y a inicios de 1930, investigaciones realizadas principalmente en EUA, condujeron a establecer buenos procesos comerciales para obtener electrodepósitos de estaño partiendo de soluciones tanto ácidas como alcalinas. Desde entonces el proceso electrolítico empezó a reemplazar al de inmersión en caliente ya que era más rápido y eficiente.

Por otro lado, casi al mismo tiempo se empezaron a obtener las aleaciones de estaño por electrodeposición, y como era de suponerse la primera fue de estaño-cobre partiendo de una solución de cianuro y estanato en el año de 1842.

Pero debido a la falta de conocimiento del proceso en sí, éste no tuvo mucho progreso. Y la primera aleación con importancia industrial fue la de estaño-plomo, obtenida a principios de 1920 para proteger de la corrosión los botes navales estadounidenses, ésta se obtuvo en un baño de fluoroboratos, el cual en la actualidad sigue siendo muy usado principalmente en la industria de electrónicos (19).

El estaño es un metal que predomina como casiterita (SnO_2) los mayores productores de estaño son el sureste de Asia, Bolivia, Brasil y Nigeria.

Desde la antigüedad se ha utilizado para fabricar piezas que sean resistentes al desgaste y a la corrosión, también se utiliza con fines decorativos (20).

En los últimos años ha aumentado el uso de este metal para hacer recubrimientos, los depósitos de estaño son ampliamente utilizados en la producción de comida procesada, así como en contenedores de comida, en bombas y pistones para automóviles, en alambres de cobre y acero y en diversas aplicaciones electrónicas e ingenieriles (21-23). Pero principalmente se utiliza en forma aleada, para usos decorativos y como recubrimiento anticorrosivo.

Una de las grandes ventajas del estaño, es que pertenece a los pocos elementos que no han sido identificados como tóxicos, y en contraste con el cromo aún no existen regulaciones estrictas respecto al uso y manejo de soluciones de estaño.

A diferencia del molibdeno, el estaño si puede electrodepositarse por sí sólo, aunque también se le ha codepositado con otros metales formando aleaciones como Sn-Ni, Sn-Co, Sn-Pb, entre otras (24-26). En la actualidad la aleación Ni-Sn se ha utilizando para sustituir al Cr en aplicaciones donde el recubrimiento es de uso decorativo y también la aleación Co-Sn ha podido sustituir al Cr en varias aplicaciones, ya que su apariencia y resistencia a la corrosión es muy similar a la del Cr.
Por esta razón se escogió para codepositarlo con el molibdeno.

Los recubrimientos de estaño se pueden obtener a partir de diferentes baños, pueden ser alcalinos partiendo de estanatos de sodio o potasio, o ácidos partiendo de sulfato de estaño, fluoroborato de estaño o ácido metano-sulfónico.

De estos baños, el alcalino es el que brinda un mejor poder de penetración, sin embargo se tiene que trabajar a temperaturas de 70 a 90° C y se les debe aplicar un tratamiento a los ánodos cada vez que se inicia a trabajar. Otra desventaja de los baños alcalinos es que en la solución el estaño se encuentra con una valencia de +4, mientras que en los electrolitos ácidos se encuentra con una valencia de +2, haciendo mas rápido su proceso de electrodepósito, reflejado en un menor gasto de energía, tomando en cuenta que la eficiencia del cátodo es prácticamente del 100% (22-23).

Los procesos de estaño ácido son más fáciles de controlar y mantener en buenas condiciones, además de que se trabajan a temperatura ambiente.

Comparando los baños ácidos encontramos que utilizando un baño con fluoroborato o uno de ácido metanosulfónico, se pueden tener concentraciones altas de metal en solución (100g/L) permitiendo un proceso de depósito más rápido, pero el costo de estos es el doble del baño de sulfato de estaño. En estos baños una baja concentración de estaño lleva a una mayor polarización catódica y aunada a esto a un mejor poder de distribución. El límite superior esta condicionada a la solubilidad de la sal de estaño, la cual a su vez depende de la concentración de ácido sulfúrico. Otros factores de relevancia en los depósitos de estaño, son las densidades de corriente empleadas, y el constante peligro de pasivación del ánodo según aumenta la concentración de estaño.

Un depósito de estaño ácido con sulfato de estaño puede ser brillante o mate, siendo el brillante el mejor de los dos, ya que da una mayor protección a la corrosión, así como una porosidad menor y su apariencia es mejor. El uso de abrillantadores favorece la velocidad de deposición así como el poder de penetración (27).

Se han obtenido depósitos de estaño a partir de soluciones con sulfato de estaño en ausencia de aditivos, pero los recubrimientos resultan porosos, ásperos, con poca

adherencia, presentan formación de agujas y crecimiento dendrítico. Debido a esto, el propósito de muchas investigaciones ha sido estudiar diferentes moléculas orgánicas con la finalidad de mejorar el poder de penetración, el refinamiento de grano, el brillo superficial, la protección a la corrosión y establecer propiedades antioxidantes de la solución estañosa (28-32).

En ausencia de aditivos la deposición de estaño esta controlada por difusión y análoga a esta se presenta la evolución del hidrógeno. La selección de los aditivos depende de la naturaleza del metal a depositar, del pH y la temperatura del electrolito.

Un problema que presentan los baños de Sn, es que los iones de Sn (II) son instantáneamente oxidados por aire a Sn (IV) y esto afecta el buen funcionamiento del baño, ya que la concentración de Sn (II) disminuye y el aumento de Sn (IV) provoca la formación de lodos en el baño. La temperatura también es un factor importante, ya que si se eleva a más de 40° C ocurre la oxidación.

El mecanismo que ocurre para la formación de los lodos, consiste primero en la formación de $Sn(SO_4)_2$, después este compuesto se puede hidrolizar lentamente para formar $SnO_2 \cdot nH_2O$ y la pérdida de agua conduce a la formación del insoluble SnO_2 siendo este la base de los lodos formados en el baño. Las reacciones que ocurren son las siguientes (20);

$$Sn(SO_4)_2 + 3H_2O \longrightarrow SnO_2 \cdot H_2O + 2H_2SO_4$$

$$SnO_2 \cdot H_2O \longrightarrow SnO_2 + H_2O$$

Los iones Cl^- se caracterizan por ser una contaminación dentro del baño de solución con Sn.

Las reacciones del proceso son;

ánodo $\quad Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$

cátodo $\quad Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$

También se dan unas reacciones secundarias en el ánodo;

medio ácido $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

medio alcalino $4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

Esto provoca un cambio en el pH de la solución, lo cual puede causar en el medio alcalino un decremento y en medio ácido ocasiona lo contrario acompañada de una baja en la concentración del ion metálico.
Durante el estudio se debe cuidar el pH de la solución el cual debe ser ácido, así como la temperatura para evitar la oxidación del estaño.

El estaño es uno de los metales con un alto sobrevoltaje de la evolución de Hidrógeno.

A pesar de que la demanda por las aleaciones de estaño ha variado mucho, desde su descubrimiento han sido de gran utilidad en la industria, es decir su uso ha sido constante. Sus aplicaciones han aumentado, además de usarlo con fines decorativos y como protección de la corrosión, últimamente se utilizan para diversas aplicaciones ingenieriles como la de Sn-Co, en la industria electrónica. Además por ser un metal que aún no tiene muchas limitaciones en su uso por cuestiones ambientales, es un buen candidato para seguir utilizando e investigando sobre su proceso de deposición.

Bajo este contexto, podemos decir que sería posible obtener una aleación de estaño-molibdeno. Pues a pesar de que el estaño es más noble que el molibdeno, tienen teóricamente una diferencia de potencial de aproximadamente 70mV. Aunado a esto el estaño posee propiedades físicas y químicas similares a las de los metales Fe, Ni y Co los cuales ya han sido codepositados con el molibdeno.

Asimismo, las condiciones termodinámicas son favorables, además ya hay estudios donde reportan el desplazamiento de reducción del estaño hacia valores más electronegativos cercanos al del molibdeno, con el uso de aditivos polietoxilados como el PEG y el Triton X-100.

Es importante señalar que fue difícil realizar un estudio termodinámico completo para obtener los diagramas de predominio de especies y de Pourbaix, debido a que la aleación Sn-Mo con citrato de sodio no ha sido investigada, así que las constantes necesarias para la construcción de éstos no están reportadas.

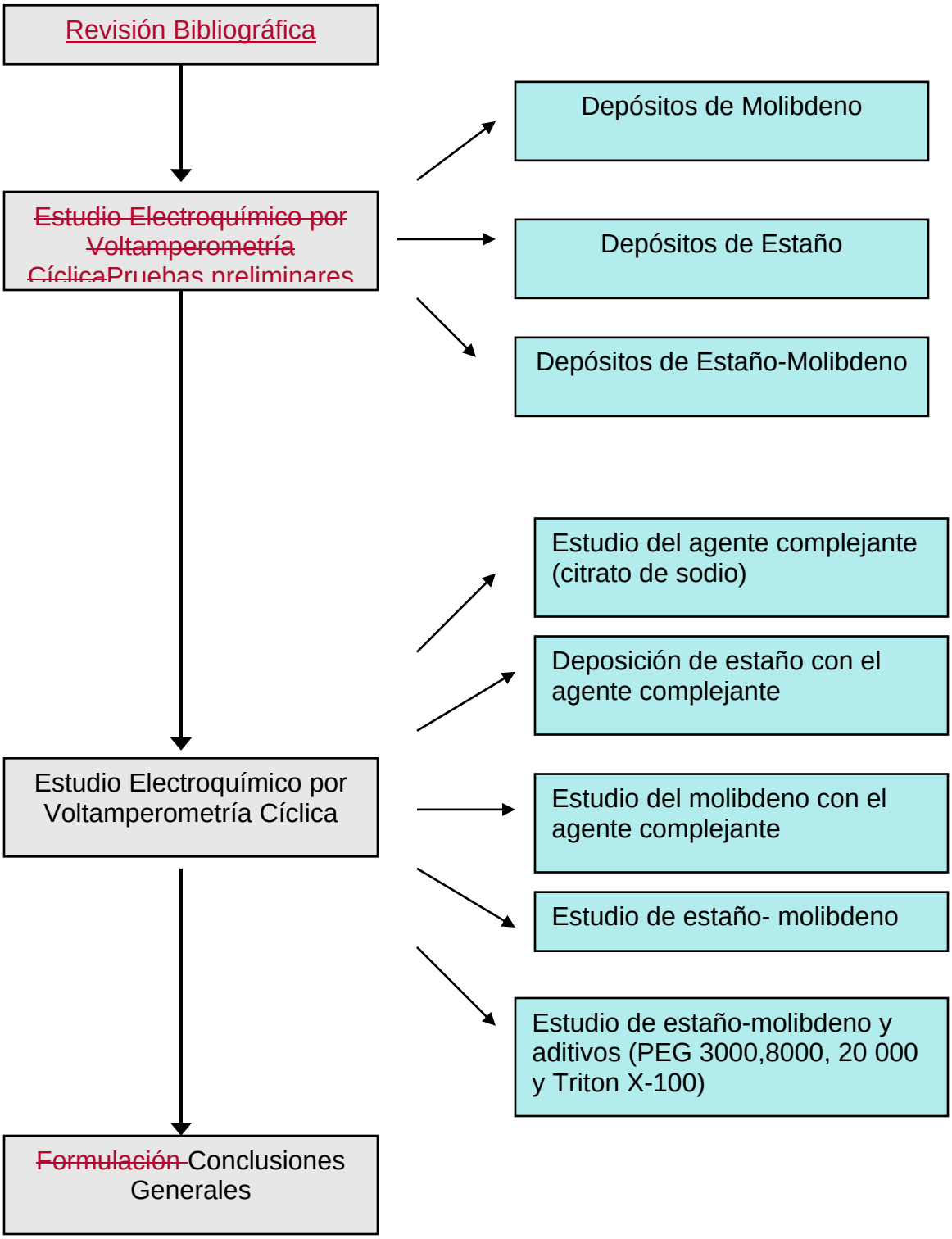
Bibliografía

1. Modern Electroplating, M. Schlesinger, M. Paunovic, Wiley-Interscience Publication, 4ta Edición. Pags. 29-32
2. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice, Vol.1, Academic Press, NY and London, 1963.
3. The Electrodeposition of Tin and its Alloys; M. Jordan, Germany, Edit. Leuze, 1995.
4. L. Bonou, M. Eyraud, Y. Massiani, Electrochimica Acta, 47 (2002) 4139.
5. T. C. Franklin, Surface and Coatings Technology, 30 (1987) 415.
6. Publicación de la Internacional Molybdenum Association. Bélgica, 2003.
7. H. Guo, S. Yao, Y. Zeng, Plating and Surface Finishing, Oct (1995) 64.
8. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanalytical Chemistry, 517 (2001) 109.
9. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanalytical Chemistry, 568 (2004) 29.
10. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanalytical Chemistry, 580 (2005) 222.
11. E. Gómez, E. Pellicer, M. Duch, E. Vallés, Electrochimica Acta, 51 (2006) 3214.
12. E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochemical Soc; 143, (1996) 893.
13. E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochemical Soc; 144, (1997) 1672.
14. J. Crousier, M. Eyraud, J.-P. Crousier, J. of Applied Electrochem; 22 (1992) 749.
15. E. Gómez et al. J. Electroanalytical Chemistry, 580 (2005) 238-244.
16. E. Gómez et al. J. Electroanalytical Chemistry, 556 (2003) 137.
17. E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochemical Soc; 143, (1996) 885.
18. Química General, Whitten. Edit. 1992.
19. Tin and Tin Alloy Plating; J. W. Price, Electrochemical Publications Ltd, 1983.
20. The Electrodeposition of Tin and its Alloys; M. Jordan, Germany, Edit. Leuze, 1995.
21. S. Morin, T. Jiang, N. Hall, Thin Solid Films, 471 (2005) 76-85.
22. M. Zahn, Metal Finishing, April 1995 P. 65-66.

23. M. Carano, Plating and Surface Finishing, August 2004 Page:35-37
24. S. Refaey, S. Abd El Rehim,
25. A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaité, Electrochimica Acta, 46 (2000) 571-577.
26. D. Radovic, Plating and Surface Finishing, Jan (1989) 52-57.
27. V. Kudryavtsev, K. Tyutina, Plating and Surface Finishing, July 1992. p:57-61
28. S. Park, H. Kim, B. Chang, J. Kim, J. Lee, J. Electrochem. Soc, 151 (5) (2004) C333.
29. R. Seefeldt, N. Martyak, Electrochimica Acta, 49 (2004) 4303-4311.
30. Y. Matsumoto, K. Imayoshi, M. Fukuda, Surface and Coatings Technology, 169-170 (2003) 128-131.
31. V. Muralidharan, M. Pushpavanam, V. Vasantha, Metal Finishing, Oct (1995) 16.
32. G. Tzeng, Plating and Surface Finishing, Nov (1995) 67.
33. D. W. Ernst, M. L. Holt, J. Electrochemical Soc; 105, (1958) 686.
34. R. Ortega, Y. Meas, Avances en Ingeniería Química, 5, (1995) 79.

Para la realización del proyecto se siguió la siguiente metodología.

Metodología



CAPITULO II

“Pruebas Preliminares: Determinación de parámetros de depósito”

Capítulo II Pruebas preliminares: Determinación de parámetros de depósito

Como inicio del proyecto, se realizaron pruebas preliminares utilizando Celda Hull y Celda de placas paralelas, ya que son herramientas que ayudan a encontrar las condiciones óptimas para obtener un depósito de forma rápida, estas pruebas dan resultados cualitativos.

La finalidad de esta primera parte, es encontrar las condiciones óptimas para depositar Sn, Mo y posteriormente Sn-Mo, variando los siguientes parámetros; la concentración de las sales metálicas, concentración de un agente complejante (citrato de sodio), temperatura, pH, tiempo de depósito y densidad de corriente. Se realizó una búsqueda bibliográfica para partir de las formulaciones ya existentes.

Es importante obtener como primera parte los recubrimientos de óxidos de molibdeno, ya que ha sido reportado que ésta capa es la base para que se lleve a cabo el depósito de la aleación de molibdeno.

Condiciones experimentales

Para hacer estos depósitos se utilizó una rejilla de platino como ánodo y se probaron dos sustratos, latón y acero al carbón AISI 1020, como cátodos. Para los depósitos de estaño se utilizo una barra de estaño (99%).
Los depósitos se llevaron a cabo utilizando una fuente de poder marca Equipar, como reactivos se utilizaron $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (MEYER), $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (BAKER), $SnSO_4$ (STREM), todos de grado analítico.

2.1 Depósitos de Molibdeno

Para obtener los depósitos de Mo, partimos de una patente de E.U.A. (1) cuya formulación se encuentra en la Tabla I.

Tabla I Composición del baño y condiciones de operación, de la patente No 2, 499,807.

Composición del baño y condiciones de operación	
MoO_3	5g
HCO_2H	75 mL
KOH	60 g
NH_4OH	55mL
Densidad de corriente	0.5 A/dm^2
pH	9.0
Temperatura	30° C

Debido a que se formaba un precipitado, se agregó un exceso de NH_4OH para eliminarlo.

Antes de hacer el depósito, la pieza es sometida a un tratamiento de limpieza, el cual consiste en lavarla primero con jabón, después se enjuaga con agua destilada, se sumerge por 5 min. en un desengrase que es una solución alcalina, se enjuaga y por último se sumerge en una solución de ácido sulfúrico al 15%, esto para activar la superficie y eliminar la posible capa de desengrase retenida en la superficie. Ya limpia la pieza se procede a realizar el depósito.

El recubrimiento obtenido era de color negro y se observaba que en la zona de alta densidad de corriente el depósito era no adherente (Fig. 1b).

Los depósitos de color negro que se obtuvieron con la solución de MoO_3 y NH_4OH han sido reportados por D. Ernest et al como la reducción parcial de los complejos de molibdeno (2). D. Ernst (12) reporta que éstos recubrimientos pudieran ser de $Mo(OH)_3$.

La muestra se analizó por Fluorescencia de Rayos-X con un equipo marca Fisher y se identificó la presencia de Molibdeno en el recubrimiento obtenido.

Se realizaron depósitos partiendo de la patente en la Tabla I obtenidos a diferentes tiempos, en la Tabla II se presentan sus características. Estas pruebas se realizaron por triplicado para verificar la reproducibilidad.

Tabla II Características de los recubrimientos de Molibdeno.

No prueba	tiempo (min.)	Características
1	1.5	Recubrimiento con bandas de colores a lo largo de la placa, hasta el negro en alta densidad de corriente.
2	5	Se eliminan las bandas de colores y es todo negro, en la zona de alta densidad de corriente se desprende el depósito.
3	10	Igual que con 5 min, el depósito es negro con desprendimiento en zona de alta densidad de corriente.
4	30	Depósito negro, en alta densidad de corriente se desprende con mucha facilidad en forma de astillitas.

Con los depósitos obtenidos por celda Hull a diferentes tiempos, observamos que a un tiempo menor se forma un depósito con bandas de distinta coloración, mientras que a mayores tiempos se obtiene un depósito negro (Fig. 1a-b).

Para un mejor análisis del depósito obtenido, se cortó un cuadro de 1.5cm^2 de esta placa y se llevó a analizar con el equipo GDS, sin embargo, ya que esta técnica succiona la pieza para sostenerla, y debido a que no era adherente el depósito, se desprendió todo el recubrimiento por lo que no fue posible llevar a cabo el análisis.

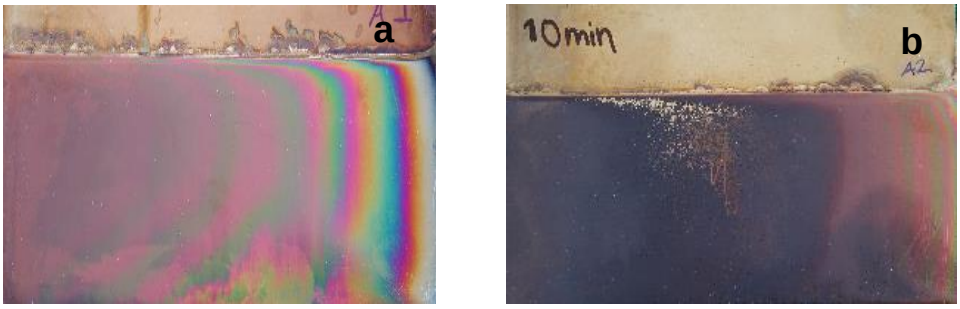


Fig. 1 Fotografías de depósitos obtenidos con la formulación de la patente (Tabla I) a diferentes tiempos. a) t=1.5 min. b) t=10 min.

Debido a que el depósito obtenido no era adherente, se probó otro baño reportado por H. Kitamura (3) para depositar molibdato partiendo de un baño con citrato (tabla III).

Tabla III. Baño para depositar óxidos de molibdeno.

Composición del baño y condiciones de operación	
Na_2MoO_4	0.1M
Na_2SO_4	0.2M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.1M
Densidad de corriente	0.1-0.2 A/dm^2
pH	7.0
Temperatura	25° C

La solución se dejó electrolizar por 30 min. a 25° C y 1.0A, utilizando platino como ánodo. Esto se hizo con la finalidad de estabilizar o poner a trabajar la solución. Al inicio la solución era transparente, después de electrolizarse cambió a amarillo claro.

Se hicieron pruebas en celda Hull y se obtuvieron recubrimientos con franjas de diferentes colores. Al igual que con el baño a base de MoO_3 se observó que el color de los depósitos cambiaba según el tiempo de depósito, por lo que se realizaron depósitos en celda de placas paralelas variando el tiempo de 5 a 15 min; manteniendo constante la densidad de corriente de 0.2 A/dm^2 y la temperatura a 25° C.

Las características de estos depósitos se describen en la Tabla IV y en la Fig. 2 se muestran los microanálisis realizados por EDS (Energy-dispersive X-ray spectrometer) así como las fotografías de los recubrimientos. El estudio por RAMAN de los óxidos de molibdeno se describe en el Anexo B.

Tabla IV. Características de depósitos de óxido de molibdeno obtenidos con la solución de la tabla III variando el tiempo. D.c.=0.2 A/dm^2 T=25° C

T (min.)	Características
5	recubrimiento homogéneo de color azul
10	recubrimiento homogéneo de color amarillo
15	recubrimiento homogéneo de color café

De acuerdo a la literatura, los diferentes colores obtenidos en los depósitos están relacionados a la presencia de vacancias de oxígeno (4). Otra teoría es que el color azul se le atribuye al número de hidrógenos presentes en el depósito (5).

E. Gómez ha propuesto que la formación del óxido de molibdeno ocurre de acuerdo a la siguiente reacción (14):

$$H_rMoO_4Cit^{[5-r]} + (5-r)H^+ + 2e^- \longrightarrow MoO_2 + 2H_2O + HCit^{2-}$$

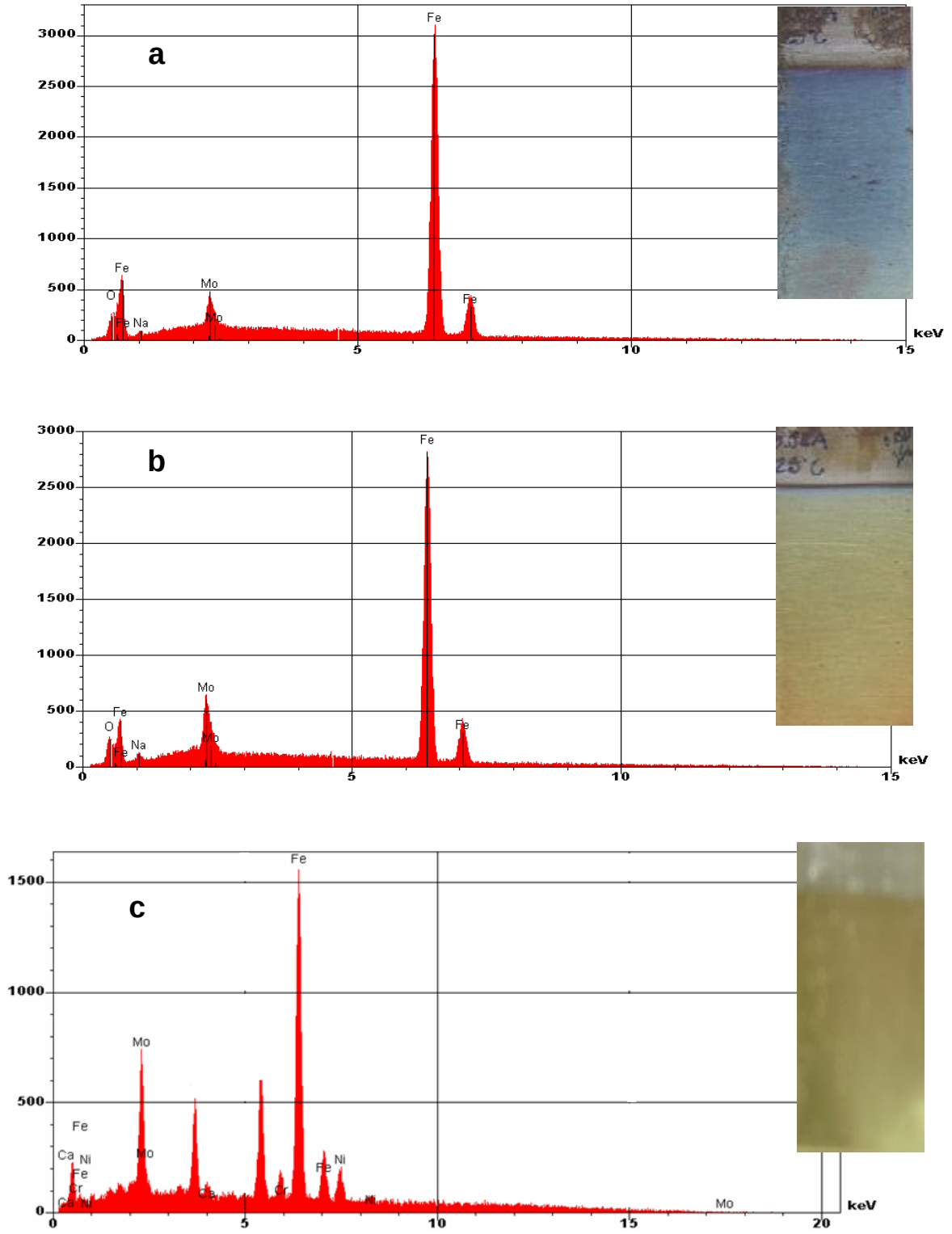


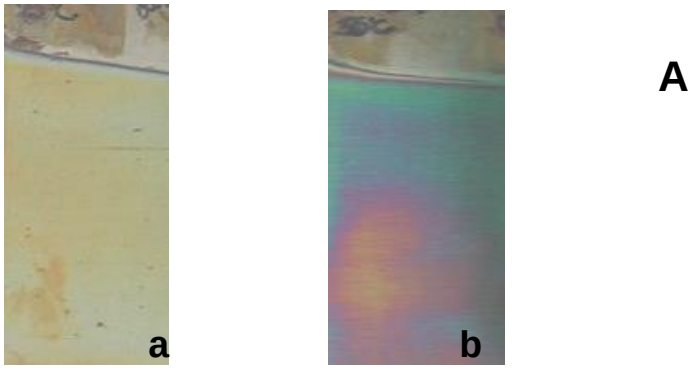
Fig. 2 Microanálisis y fotografías de los depósitos obtenidos en celda de placas paralelas, a diferentes tiempos. D.c.=0.2A /dm^2 T=25° C a) 5min b) 10min c) 15 min.

Bajo las mismas condiciones de las pruebas anteriores, se realizaron recubrimientos de óxido de molibdeno a una densidad de corriente de 0.6 A/dm^2, ya que en celda Hull se observó que bajo este valor de densidad de corriente también se podían obtener recubrimientos.

Como resultado se obtuvieron depósitos de diferentes colores (Fig. 3a), en la Tabla V se muestran las características de estos depósitos, en los cuales se varió el tiempo y se mantuvo constante la densidad de corriente y la temperatura. También se realizó el microanálisis de la muestra obtenida a un t=10min en el cual se observa la presencia del Molibdeno (Fig. 3b).

Tabla V. Características de los recubrimientos de óxidos de Molibdeno obtenidos con la solución de la tabla III variando el tiempo. D.c.=0.6 A/dm^2 T=25° C

t (min.)	Características
5	recubrimiento homogéneo de color amarillo
10	Recubrimiento heterogéneo de color azul-morado
15	recubrimiento homogéneo de color rojizo



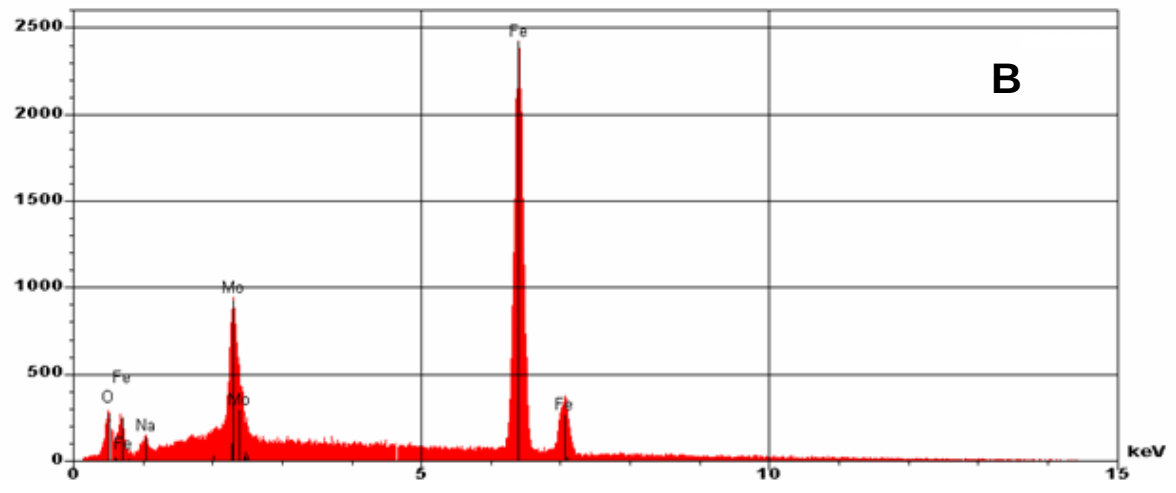


Fig. 3 A) Fotografías de los depósitos obtenidos con la solución de la Tabla III en celda de placas paralelas sobre un sustrato de acero al carbón AISI 1020, a diferentes tiempos. D.c.=0.6A /dm^2 T=25° C a) 5min b) 10min

B) Microanálisis del depósito a t=10min.

Como otra prueba exploratoria se realizó un depósito por inmersión, dejando la placa sumergida en la solución de la Tabla III. Se monitoreo la placa cada 15 min. hasta alcanzar un tiempo de 90 min. a una temperatura de 25° C. Se observó que durante los primeros 15 min. la placa seguía igual, es decir, sin ningún recubrimiento, hasta los 30 min. empezaba a adquirir un color azulado el cual aumentó su intensidad con el tiempo. Y a partir de los 60 min. ya no cambió. Como resultado se obtuvo un recubrimiento homogéneo de color azulado. En la Fig. 4 se muestra la placa con el recubrimiento

obtenido así como el microanálisis de la muestra. La formación de éste, se puede atribuir a la precipitación de un óxido o hidróxido de molibdeno.

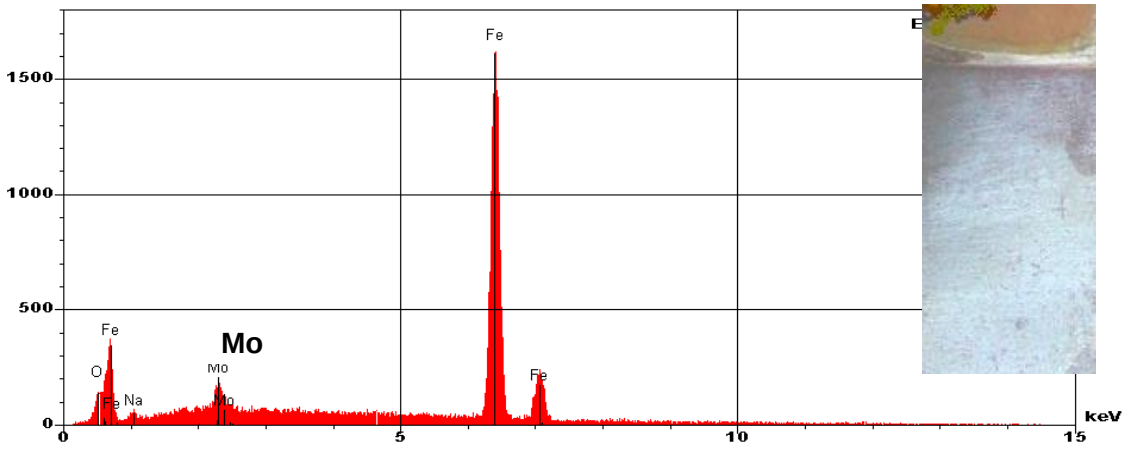


Fig. 4 Microanálisis y fotografía de la muestra obtenida por inmersión en la solución de la Tabla III. Sustrato de acero al carbón AISI 1020. T=25° C t=90min.

También se realizaron pruebas en la celda de placas paralelas aumentando la temperatura a 40° C, manteniendo los mismos parámetros de la Tabla III con una densidad de corriente de 0.2 A/dm^2 y un tiempo de 5 min. Los recubrimientos obtenidos eran tornasol (Fig. 5). La finalidad de realizar estas pruebas, es trabajar bajo condiciones similares a las establecidas en los baños utilizados en los procesos de galvanoplastia (placas paralelas).

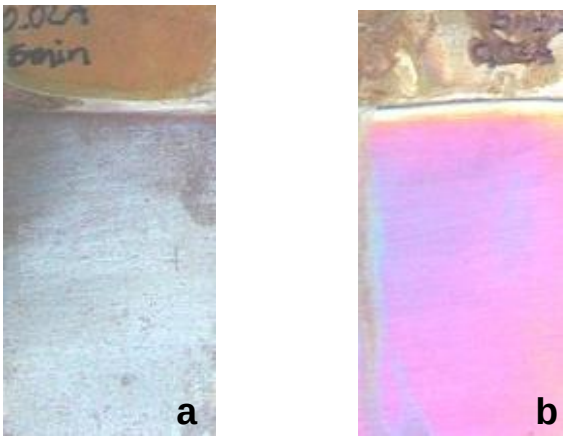


Fig. 5 Fotografía del recubrimiento obtenido con la solución de la Tabla III. Sustrato de acero al carbón AISI 1020 D.c.= 0.2 A/dm^2 t=5min, a) T=25° C b) T=40° C.

Con las pruebas anteriores en general observamos que variando el tiempo así como la densidad de corriente en los depósitos, se obtienen recubrimientos diferentes tanto en su color como en su morfología.

En la Fig. 6 se muestran los resultados del microanálisis e imágenes de microscopía de barrido electrónico de depósitos realizados a diferentes densidades de corriente.

En la Tabla VI se resume la descripción de los picos característicos obtenidos en el microanálisis.

Tabla VI. Descripción del microanálisis de los recubrimientos de óxido de molibdeno. T=25° C

t (min.)	I (A)	Características *
5	0,02	Se observan dos picos, uno del Mo y otro del O, el pico del Mo tiene mayor intensidad que el del O.
10	0,02	Se observan dos picos, uno del Mo y otro del O, pero el pico del Mo es mayor que el del O. **
10	0.06	Se observan los picos del Mo y del O, el pico de Mo tiene mayor intensidad que el del O. **
90	0	Se observan dos picos, uno del Mo y otro del O de igual intensidad.

* En todas se observaban picos de Fe correspondientes al sustrato.

** Se tomaron fotomicrografías de estas muestras.

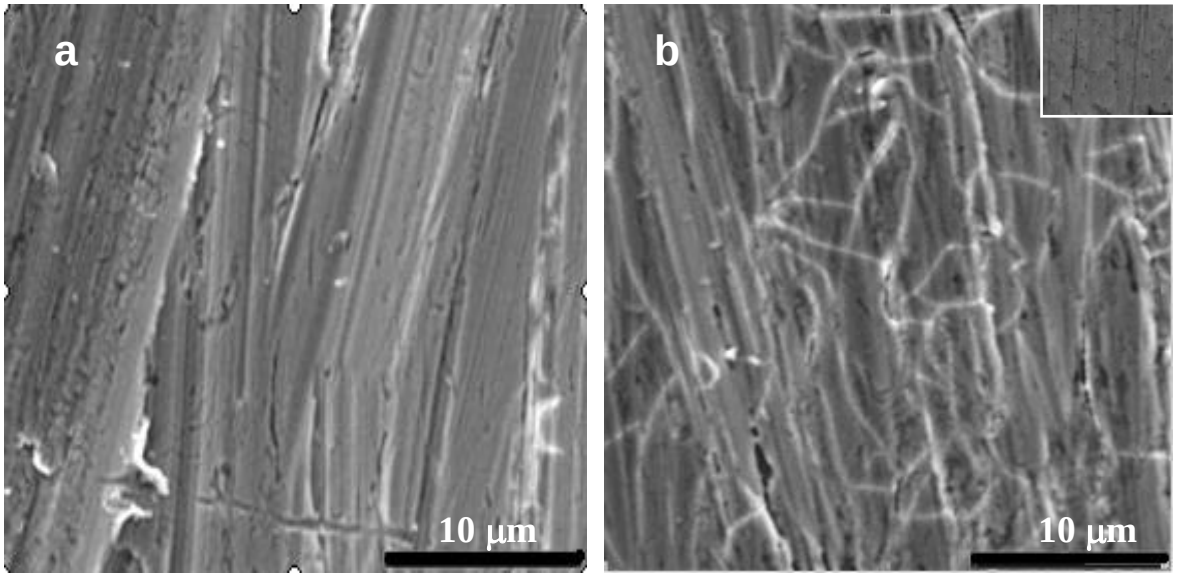


Fig. 6 Fotomicrografías obtenidas por microscopía de barrido electrónico (SEM). Los experimentos se obtuvieron con un voltaje de aceleración de 16kV y 3500X.
T=25° C t=10min. Solución de la Tabla III. a) D.c.=0.2A /dm^2 b) D.c.=0.6A /dm^2
En la esquina superior derecha de la figura b se muestra la fotomicrografía de la placa de acero sin recubrimiento.

Se observó que a mayor densidad de corriente mayor es la cantidad de Molibdeno, de igual forma influye el tiempo. Mientras más tiempo se le da al depósito, éste adquiere un espesor mayor y la coloración del depósito es oscura de color café. Respecto al oxígeno, no se detectó un cambio significativo en su pico, pero la presencia de éste nos indica que el recubrimiento no es metálico.

En la literatura está reportado que el color del depósito obtenido esta relacionado con el estado de oxidación del óxido de molibdeno depositado. E. Gómez (4) ha reportado que cuando el recubrimiento es de color café, se trata del MoO_3 y cuando en una sola muestra se presentan diferentes colores, entonces están coexistiendo varios estados de oxidación Mo^{4+} y Mo^{6+}.

Se obtuvieron los depósitos de óxido de molibdeno de color café (Fig. 7b), los cuales están reportados como los intermediarios hacia la reducción metálica del Molibdeno, y por RAMAN se obtuvo que la estructura más probable que se puede deducir del

espectro es MoO_3(Fig. 7a). Este resultado coincide con el reportado por E. Gómez, donde ha demostrado que el depósito de la aleación Co-Mo se forma sobre una capa formada de óxido de molibdeno (4).

Las mediciones de RAMAN fueron realizadas en un equipo de Espectroscopia Raman Dispersivo marca Jobin Yvon Horiba (T64000) con modo de trabajo triple monocromador equipado con microscopio (Olympus, BX41) usando un objetivo de 50X y un láser de Argon de 514.5nm ajustando una potencia de 10mw.

Por último se realizaron pruebas en celda Hull y se estableció la densidad de corriente para obtener recubrimientos homogéneos de óxidos de molibdeno de color café. Ya que en la literatura esta reportado que los óxidos de color café son los intermediarios para el depósito metálico del Molibdeno, siempre y cuando esté aleado con otro metal. Las condiciones de operación quedaron como se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII Composición del baño y condiciones de operación para obtener depósitos de óxido de molibdeno.

Composición del baño y condiciones de operación	
Na_2MoO_4	0.3M
Na_2SO_4	1.5 M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.3M
Densidad de corriente	0.2 A/ dm^2
pH	7.0
Temperatura	25° C

Para identificar los picos de molibdeno, se compararon con las bandas reportadas por Wang (6).

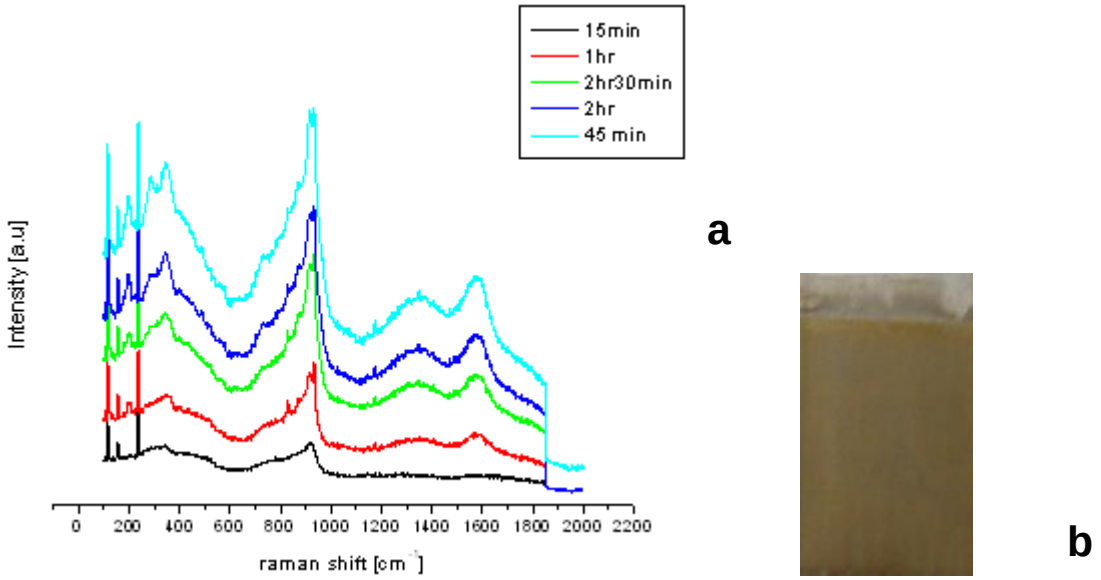
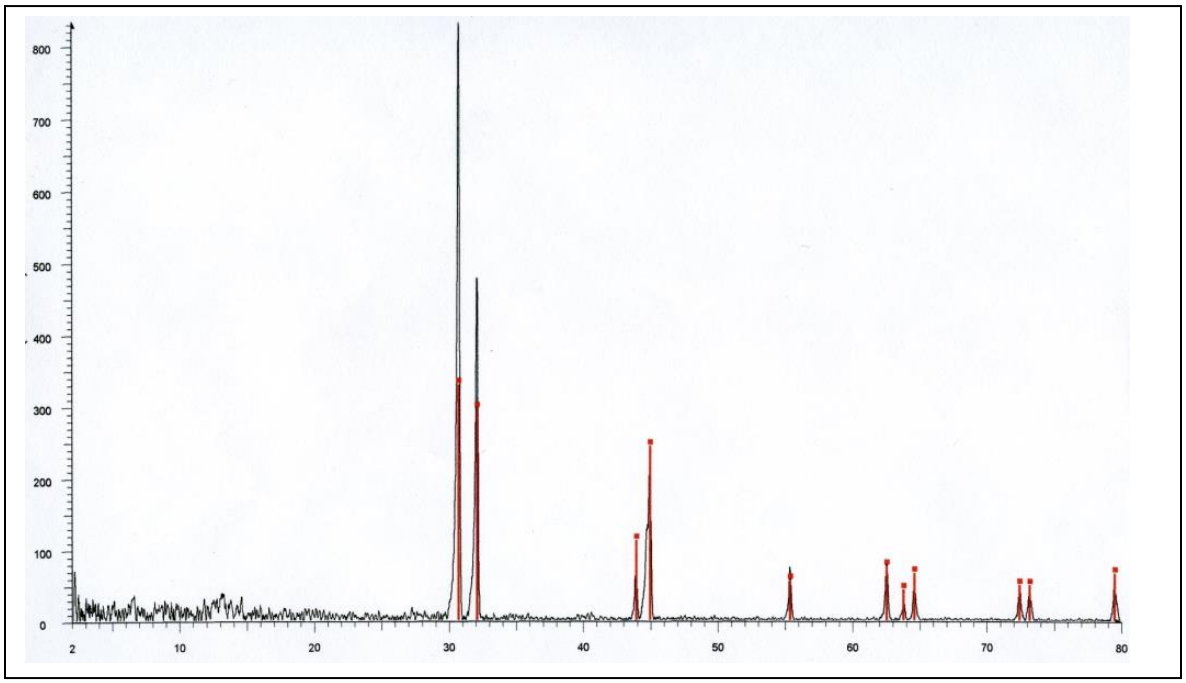


Fig. 7 a) Espectro de Raman del depósito de óxido de molibdeno obtenido con la solución de la Tabla VII. El espectro se obtuvo con una excitación de 514.532nm. b) Fotografía del depósito.

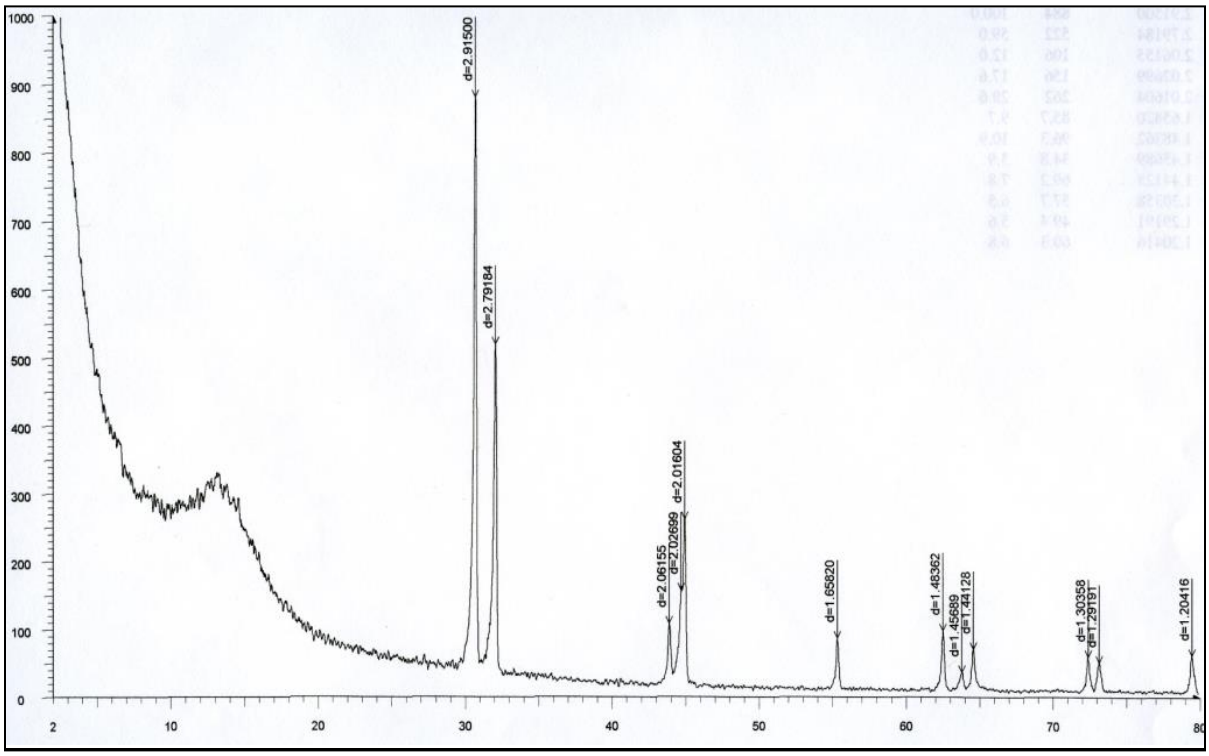
En literatura (11) está reportado que el Molibdeno metálico no puede depositarse por sí mismo a partir de soluciones acuosas, únicamente se puede codepositar con otros metales. También reportan que cuando se codeposita el Mo con otro metal como el Co, primero se forma una capa de óxido de molibdeno y sobre esta se empiezan a formar núcleos del molibdeno y del metal codepositado con este, como es el caso del Co (7, 10).

En la fig.8 se muestra el análisis por Difracción de Rayos-X de un depósito de óxido de molibdeno obtenido a partir de la solución en la Tabla VII. La figura muestra los picos correspondientes a las fases del Molibdeno.

El difractograma nos ayudó a comprobar que si se había obtenido un depósito con molibdeno, ya que se identificaron los picos que corresponden a las fases del molibdeno.



2-Theta- Scale



2-Theta- Scale

Fig. 8 Difractograma de rayos-x del depósito de óxido de molibdeno (MoO_3) obtenido con la solución de la Tabla VII.

Habiendo obtenido el recubrimiento de óxido de molibdeno que es el intermediario para la deposición metálica del Molibdeno, procedimos a realizar depósitos del metal con el que se codepositará, en este caso es el estaño.

2.3 Depósitos de estaño

Tras una búsqueda bibliográfica de baños comerciales para depositar estaño, se encontraron varias formulaciones en las que incluían citrato de sodio (8).
Partiendo de esto se prepararon las soluciones para realizar las primeras pruebas, las composiciones de baño y condiciones de trabajo se muestran en las Tablas VIII y IX.

Tabla VIII. Formulación de baño para depositar Estaño (13).

Composición del baño y condiciones de operación	
$SnCl_2$	0.1M
KCl	0.3 M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.08M
Densidad de corriente	0.2 A/ dm^2
pH	2.0 y 5.0
Temperatura	25° C

Tabla IX. Formulación de baño para depositar Estaño (13).

Composición del baño y condiciones de operación	
$SnSO_4$	0.05M
Na_2SO_4	0.2M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.08M
Densidad de corriente	0.2 A/ dm^2
pH	4.0
Temperatura	25° C

La solución de la Tabla VIII a un pH de 2.0 quedó incolora y con algo de precipitado blanco. Mientras que a un pH de 5.0 la solución fue de color verde pistache y precipitado blanco. Por medio de un análisis de la solución por ICP se encontró que el precipitado blanco era de hidróxidos de estaño, sin embargo la cantidad formada no es significante para alterar la concentración de estaño en la solución. En ambos casos se obtuvieron recubrimientos homogéneos semi-blancos pero no presentaban buena adherencia. El depósito se hizo sobre una placa de acero previamente limpiada y activada, utilizando una barra de estaño puro (99.9%) como ánodo. (Fig. 9a).

La solución de la Tabla IX quedó un poco turbia de color amarillenta, se realizaron depósitos y se obtuvieron recubrimientos del mismo color que los anteriores, pero con una tonalidad más oscura y una textura más lisa (Fig. 9b). Se realizó un microanálisis de este recubrimiento así como una microscopía de barrido electrónico (Fig. 10). Con esto identificamos que el depósito era de estaño.

Durante la preparación de las soluciones se tuvieron problemas de solubilidad con el $SnCl_2$ por lo que preferimos seguir haciendo pruebas únicamente con la sal de $SnSO_4$. Sin embargo la solución con $SnSO_4$ presentó algo de turbidez, pero esto se eliminó bajando el pH a 2. Por otro lado se subió la concentración del electrolito soporte (Na_2SO_4) para mejorar la conductividad de la solución. En la tabla X se presenta la formulación con los parámetros óptimos para obtener depósitos de estaño.

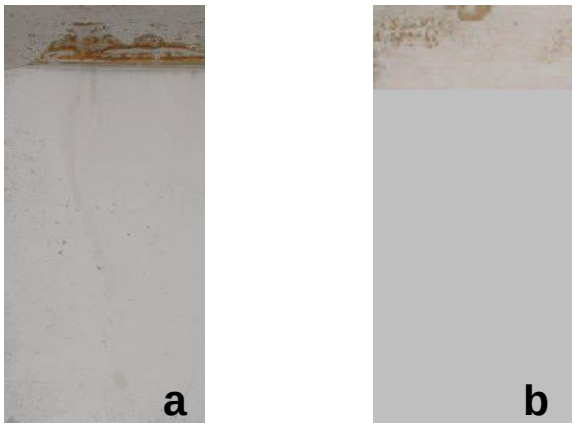


Fig. 9 Fotografía de depósito de estaño, bajo las condiciones de las Tablas VIII y IX. a) $SnCl_2$ b) $SnSO_4$ t=3 min. Sustrato de acero al carbón AISI 1020.

En literatura esta reportado que se puede depositar estaño a diferentes temperaturas, por lo que en celda Hull se estudió el efecto de ésta sobre la obtención de los depósitos. Las observaciones de las placas indican que trabajando a una temperatura de 25° C se obtiene una apariencia más homogénea y lisa de los depósitos en un rango más amplio de densidad de corriente, en comparación con los depósitos obtenidos a 30° y 45° C.

En la Fig. 11 se esquematizan los resultados de celda Hull, donde cada sección representa una parte del cátodo. Se observa que a diferentes temperaturas el depósito obtenido cambia, aplicando una temperatura mayor de 25° C el depósito obtenido empieza a ser no-homogéneo y disminuye el rango de densidad de corriente en el cual se obtiene un depósito brillante, por lo que decidimos trabajar a una temperatura de 25° C.

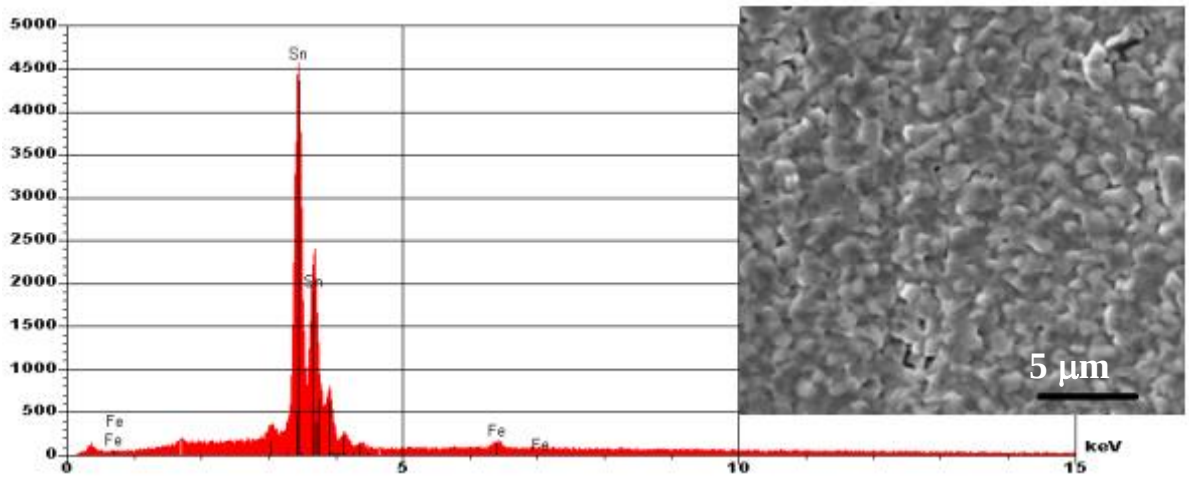


Fig. 10 Microanálisis de estaño depositado a partir de la solución en la Tabla IX y Fotomicrografía obtenida por microscopía de barrido electrónico (SEM). La imagen se obtuvo con un voltaje de aceleración de 16Kv y 3500X.

Tabla X. Baño para obtener depósitos de estaño con buenas características.

Composición del baño y condiciones de operación	
$SnSO_4$	0.18M
Na_2SO_4	2.0M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.2M
Densidad de corriente	0.2 A/ dm^2
pH	2.0
Temperatura	25° C

Fig. 11 Esquema del efecto de la temperatura sobre el depósito de Sn. Pruebas realizadas en Celda Hull aplicando una corriente total de 2.0A.

Manteniendo una temperatura de 25° C se realizaron pruebas en celda Hull para establecer la densidad de corriente óptima para obtener depósitos de estaño (Fig.12).

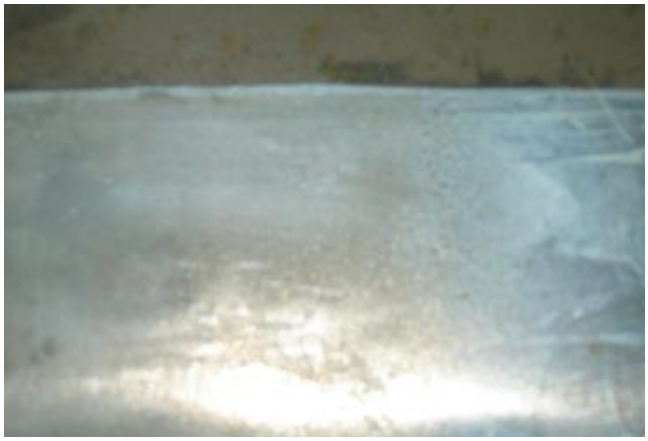


Fig. 12 Depósito de estaño obtenido con la solución de la Tabla X. D.c.=0.4A/dm^2 T=25° C t=5min.

2.4 Pruebas para la obtención de depósitos de estaño-molibdeno

Después de obtener los recubrimientos de molibdeno y estaño por separado, empezamos las pruebas para tratar de depositar la aleación formada por estos dos metales.

Tomando como referencia la formulación en la Tabla III, le añadimos 0.02M $SnSO_4$, la solución quedó de color café con poco precipitado, pero se disolvió al bajar el pH de la solución a 2.0 con ácido sulfúrico. Se realizó un depósito bajo las mismas condiciones de operación de la Tabla III por un tiempo de 5min. Como resultado se obtuvo un recubrimiento grisáceo-blanco en su mayoría homogéneo, sin adherencia. En la tercera prueba obtenida con esta misma solución se observó que el recubrimiento ya no era homogéneo y además de tener partes blancas, tenía partes moradas como de óxido de molibdeno. Este recubrimiento fue comparado con los recubrimientos de óxido de molibdeno obtenidos en la sección 2.2, y por su similitud podemos decir que las partes moradas correspondían a un óxido de molibdeno.

Se realizó otra prueba en las mismas condiciones y se obtuvo un recubrimiento no-homogéneo con manchas azules y moradas, sin partes blancas correspondientes al estaño, esto nos indicaba que la solución se había agotado de estaño.

Con esta evidencia podemos decir que el estaño se deposita primero que el molibdeno, ya que hasta que se agotó la solución de estaño se empezaba a depositar el molibdeno. Esto se pudo comprobar con las voltametrías realizadas en el Capítulo III.

Con este antecedente se realizaron pruebas en celda Hull para ver el efecto de la densidad de corriente, se utilizó la misma solución, únicamente se aumentó la concentración del electrolito soporte (Tabla XI).

Como resultado se obtuvieron depósitos no-homogéneos, pero conforme aumentaba la densidad de corriente se obtenían depósitos donde predominaba una capa azul como de óxido de molibdeno y muy poco depósito gris correspondiente al estaño.

De igual forma en celda Hull se probó el efecto de la temperatura, estableciendo temperaturas de 25, 45, y 65 ° C. En las tres se observaron recubrimientos con manchas azules y estaban parecidos entre sí, lo cual nos indica que con la temperatura no cambian mucho los depósitos.

Tabla XI. Baño para estudiar el codepósito del molibdeno y el estaño.

Composición del baño y condiciones de operación	
$SnSO_4$	0.02M
Na_2SO_4	2.0M
Na_2MoO_4	0.1M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.1M
pH	7.0
Temperatura	25° C

En otro intento por lograr la codeposición de los metales, se hicieron pruebas bajando la concentración del molibdeno. Ya que de acuerdo a Brenner otra opción para el depósito de aleaciones es que el metal más noble a codepositar (en este caso el Sn) se encuentre en una concentración mayor. Con base en esto se preparó una solución que contenía una concentración 0.2M $SnSO_4$ y 0.03M Na_2MoO_4 pero quedó una solución muy turbia.

Para identificar que reactivo provocaba la turbidez, se preparó una solución que contenía únicamente la sal de molibdeno y el citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) con pH=3, la cual no presento turbidez, después se preparó otra que contenía la sal de estaño y el citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) con pH=3 y esta fue de color transparente con un poco de turbidez. Después se tomó una alícuota de cada una de estas soluciones y se mezclaron y se formó una solución de color naranja con poca turbidez. Con estas soluciones nos dimos cuenta que el estaño es el que provoca la turbidez, y que éste reacciona con el molibdeno ya que al mezclarse, la solución que era incolora toma un color naranja. Se observó también que cuando esta solución está a pH menos ácido precipita.

A. Survila menciona que, para codepositar estaño y cobalto, utilizan citratos como complejantes y sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, pero primero se debe añadir el citrato, después se ajusta el pH a 5 y posteriormente se añade el sulfato de estaño ($SnSO_4$). A partir de aquí las soluciones se prepararon siguiendo este orden.

Tabla XII. Formulación de un baño para obtener depósitos de la aleación Mo-Sn, teniendo una concentración muy baja del Mo.

Composición del baño y condiciones de operación	
$SnSO_4$	0.2M
Na_2SO_4	2.0M
Na_2MoO_4	0.03M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.1M
Densidad de corriente	0.2 A/ dm^2
pH	7.0
Temperatura	25° C

Se realizaron depósitos con la solución en la Tabla XII, pero como resultado de esto se obtuvieron depósitos únicamente de estaño sin recubrimiento de molibdeno.
El comportamiento de este depósito se puede atribuir a que el molibdeno está en una concentración mucho menor a la del estaño, el cual es más noble que el molibdeno, por lo tanto se deposita primero.

2.4.1 Diseño experimental

Para lograr la codeposición de los metales, se hizo un diseño de experimentos donde se variaba la concentración de molibdeno, estaño y Citrato de sodio, manteniendo constantes la temperatura, la densidad de corriente y el tiempo Tabla XIII. Pero se suspendió a la mitad, ya que la finalidad de este era encontrar la formulación para codepositar el estaño y molibdeno, y por medio de las imágenes de SEM y los

microanálisis de los depósitos, se observó que cuando estaba presente el molibdeno únicamente se lograban cambios en la morfología de los depósitos, pero el microanálisis indicaba solamente la presencia de estaño. Es decir, que no se estaba logrando la codeposición. De esto concluimos que tanto el citrato como el molibdeno afectan la morfología del estaño dependiendo de la concentración, pero el molibdeno no se deposita.

Tabla XIII. Diseño de experimentos.

Intervalos de concentraciones de las sales y condiciones de operación	
$SnSO_4$	(0.15-0.25)M
Na_2SO_4	2.0M
Na_2MoO_4	(0.05-0.30)M
$Na_3C_6H_5O_7$	(0.10-2.0)M
Densidad de corriente	2.0 A/ dm^2
pH	2, 4, 6
Temperatura	25° C

Con las primeras pruebas del diseño experimental, pudimos ver el efecto de la concentración del citrato de sodio sobre la morfología del depósito de estaño, ya que según aumentaba la concentración, los cristales eran más definidos (Fig. 13).

En la Fig. 13 se puede observar que cuando la concentración es baja, los cristales depositados no tienen una forma definida, es decir que son amorfos, a una concentración mayor se empiezan a ver cristales con una forma rectangular y con la concentración más alta se observa un depósito formado por laminitas ordenadas. La presencia de citrato en el baño, lleva a una formación de la estructura del óxido más ordenada ya que éste induce a una velocidad de depósito más baja (9).

Por medio de SEM pudimos observar los cristales y con el EDS confirmamos que sólo se depositó estaño (Fig. 13 y 14). En la tabla XIV se presentan los resultados obtenidos.

Al igual que el citrato de sodio, observamos que el molibdeno también influye en la morfología del depósito de estaño, a pesar de que en microanálisis no hay evidencia de que se deposite (Fig. 14). Con las imágenes de SEM se puede apreciar que a una mayor concentración de molibdeno, el depósito formado es más compacto, los cristales son más pequeños y es más uniforme.

Tabla XIII. Resumen de los efectos de la concentración de citrato y de molibdeno sobre el depósito de estaño en sustrato de acero.

Concentración Citrato	Concentración Molibdeno	Forma de cristales	Depósito
baja	0.1M	Amorfos	no-uniforme
media	0.1M	Empieza la formación agujas	no-uniforme
alta	0.1M	Agujas con la misma orientación	homogéneo
0.5M	baja	Amorfos de gran tamaño	disperso
0.5M	media	Hexagonales de menor tamaño	no-uniforme
0.5M	alta	Hexagonales y pequeños	compacto

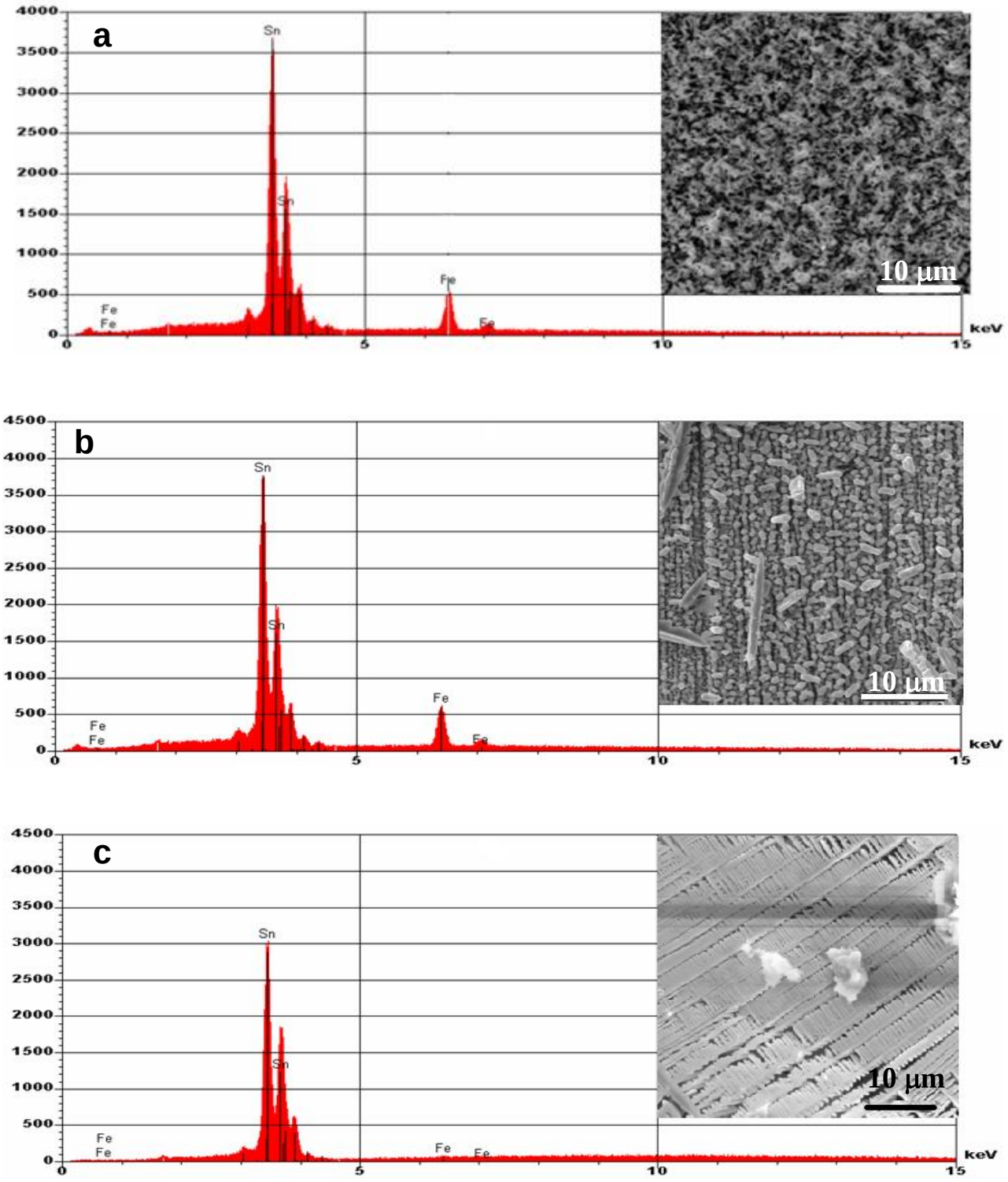


Fig. 13 Microanálisis obtenido por EDS y fotomicrografías obtenidas a 16kV y 2000X. Solución: 0.18M $SnSO_4$+0.1M Na_2MoO_4 y xM $Na_3C_6H_5O_7$ a) x=0.1, b) x=0.5 c) x=1.0 T=25° C t=5min. D.c.=0.2A/dm^2.

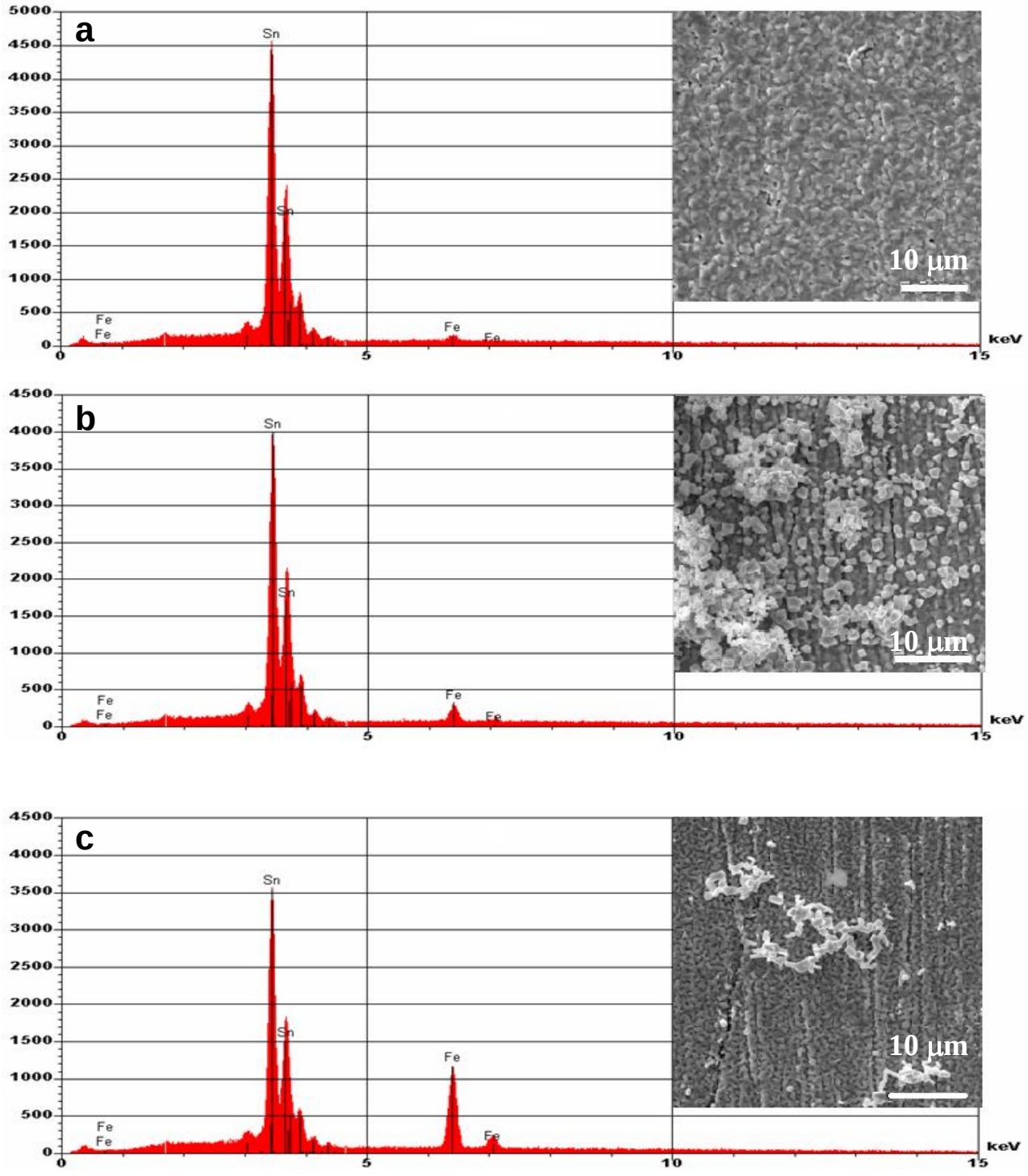


Fig. 14 Microanálisis obtenido por EDS y fotomicrografías obtenidas a 16kV y 2000X. Solución: 0.18M $SnSO_4$+0.5M $Na_3C_6H_5O_7$+ xM Na_2MoO_4 a) x=0.05, b) x=0.2 c) x=0.3 T=25° C t=5min. Dc=0.2A/dm^2 pH=2.0

2.5 Conclusiones preliminares

Con las pruebas realizadas obtuvimos capas de óxidos de molibdeno, las cuales están reportadas como la base para el depósito de la aleación del molibdeno. Y observamos que variando el tiempo y la densidad de corriente del depósito se obtienen capas de diferentes colores. El estudio de Raman demostró que se pueden tener diferentes estructuras dependiendo del tiempo y el color del óxido (Anexo B).

Se tuvieron problemas al preparar las soluciones con la sal de estaño, ya que ésta quedaba turbia y a pH alcalino precipitaba. La solución de estaño siempre tenía una coloración amarillo con un poco de precipitado ya que hay presente algo de Sn IV, el cual precipita.

Los recubrimientos que se obtuvieron de estaño eran semi-blancos y algunos homogéneos, pero se observó que la solución se agotaba muy rápido de Sn.
Respecto a la solubilidad, concluimos que el citrato de sodio facilita la solubilidad de una concentración mayor del $SnSO_4$.

Por el cambio de color en la solución al agregarle el molibdato de sodio, suponemos que se esta dando la formación de un complejo entre el estaño y el molibdeno.

Por las imágenes de SEM observamos que tanto el citrato de sodio como el molibdeno modifican la morfología del depósito, a pesar de que en el microanálisis no se percibió presencia de molibdeno.

Para identificar mejor la acción del molibdeno así como el comportamiento del estaño en presencia de citrato de sodio, se hará un estudio electroquímico.

Bibliografía

1. United States Patent Office Patent No 2, 499,807.
2. D. Ernest, R. Amlie y M. Holt; J. of Electrochemical Society, 102 (1955) 461.
3. H. Kitamura, T. Morikawa, H. Seiyama; Gyomen Gijutsu, 55 (2004) 42-
4. E. Gómez, E. Pellicer y E. Vallés; J. of Applied Electrochemistry 33 (2003) 245.
5. Liu, Q. Zhang, S. Dong; Electrochemistry Comm. 1 (1999) 365.
6. Wang, Kang, Electrochimica Acta, 43 (1998) 2459.
7. E. Gómez, E. Pellicer y E. Vallés; J. Electroanalytical Chemistry 580 (2005) 222.
8. J. Gong, G. Zangari, Materials Science and Engineering A344 (2003) 268.
9. E. Gómez et al. J. Electroanalytical Chemistry, 580 (2005) 238-244.
10. E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochemical Soc; 144, (1997) 1672.
11. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice, Vol.1, Academic Press, NY and London, 1963.
12. D. W. Ernst, M. L. Holt, J. Electrochemical Soc; 105, (1958) 686.
13. The Electrodeposition of Tin and its Alloys; M. Jordan, Germany, Edit. Leuze, 1995.
14. E. Gómez et al. J. Electroanalytical Chemistry, 556 (2003) 137.

CAPITULO III

“Estudio Electroquímico”

Capítulo III Estudio Electroquímico

Como una segunda etapa del proyecto, se realizó un estudio electroquímico. La finalidad de esta etapa, es estudiar los procesos de reducción del estaño y del molibdeno en presencia del citrato de sodio como agente complejante. También se estudió el efecto de otros aditivos como el polietilenglicol de diferentes pesos moleculares y el Triton X-100, con el propósito de acercar los potenciales de reducción del estaño y molibdeno.

Condiciones experimentales

Para el estudio se utilizaron los compuestos $Na_3C_6H_5O_7$, $SnSO_4$, Na_2MoO_4 y los aditivos PEG 3000, 8000 y 20,000 y el Triton X-100. El pH se ajustó con H_2SO_4.
El estudio se realizó por medio de la técnica de voltametría cíclica, se utilizó una celda de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó acero 1020 con un área geométrica de 0.19cm^2, dicho electrodo era pulido hasta acabado espejo.

Como electrodo auxiliar se empleó una lámina de Ti y un electrodo de calomel saturado como referencia, montado en un capilar de Luggin el cual contenía Na_2SO_4 0.5M. Antes de cada experimento se burbujeó la solución con nitrógeno para desoxigenar y mantener una atmósfera inerte de nitrógeno.
Se trabajó a una temperatura de 25 ^oC. Estas condiciones experimentales se mantuvieron durante todo el estudio.

Los experimentos se corrieron empezando del potencial a circuito abierto barriendo hacia potenciales negativos, para cada experimento se corrió un sólo ciclo.

3.1 Agente complejante: Citrato de Sodio

El tipo de aditivo más comúnmente empleado en los baños de depósitos, es el agente complejante. Éstos por lo general se añaden en concentraciones altas, por lo cual a veces no son tratados como aditivos. Su acción principal es formar complejos, disminuyen la concentración del ion que va a reducirse, originando así un desplazamiento en el potencial de reducción del ion. Pero en algunos casos, el efecto del agente complejante es promover el desplazamiento de potencial de reducción hacia potenciales menos catódicos, facilitando de este modo la reducción del ion metálico (1-2).

El citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) es un componente que se utiliza en diversos baños como agente complejante para depositar metales como el Sn, Mn, Mo, Co, Fe y Ni. Su función es formar compuestos más estables de las sales a depositar, así como acercar los potenciales de dos metales para lograr su codeposición (3-8).

De acuerdo a Y. Awakura et al, para obtener depósitos de aleaciones de molibdeno se requiere de la presencia de un policarboxilato.
En este caso seleccionamos el citrato de sodio, ya que está reportado su uso en baños tanto de molibdeno como de estaño. Estudios realizados por A. Survila et al. han demostrado que ayuda a estabilizar los baños de estaño formando complejos con este y también se ha reportado la formación de complejos con molibdeno (9-11, 18).

Por otro lado, E. Gómez et al, afirman que la presencia de citrato de sodio en un baño para depositar una aleación de molibdeno, induce el crecimiento de óxidos de molibdeno con un cierto grado de cristalinidad, esto debido a que se favorece una baja velocidad de depósito (11).

Otra razón para emplearlo es que los electrolitos con citrato aseguran un valor de pH estable durante el proceso de deposición (12).

Por ser el citrato de sodio uno de los constituyentes de mayor concentración en el baño, se analizará su electroactividad, para identificar el rango de potencial en el

cual se podrán trabajar los metales a depositar sin interferencias de procesos producidos por este.

3.2.1 Estudio por voltamperometría cíclica.

Antes de estudiar el comportamiento de los metales a depositar, realizamos voltamperometrías del agente complejante para conocer su perfil y tomarlo como un blanco.

Los experimentos se realizaron en soluciones de $Na_3C_6H_5O_7$ 0.5M. La solución tenía al inicio un pH de 7, y se ajustó a un pH de 5, ya que las soluciones con los metales se trabajan en este valor de pH.

Como resultado de la voltametría con la solución a un pH de 7, no se detecta corriente entre –1400mV y +700mV (Fig. 1). Mientras que a un pH de 5 en el mismo intervalo de potencial, empieza a ocurrir la evolución de hidrógeno, y a potenciales positivos se observan unos picos, relacionados con la oxidación del citrato. Este proceso esta reportado por E. Gómez (12).

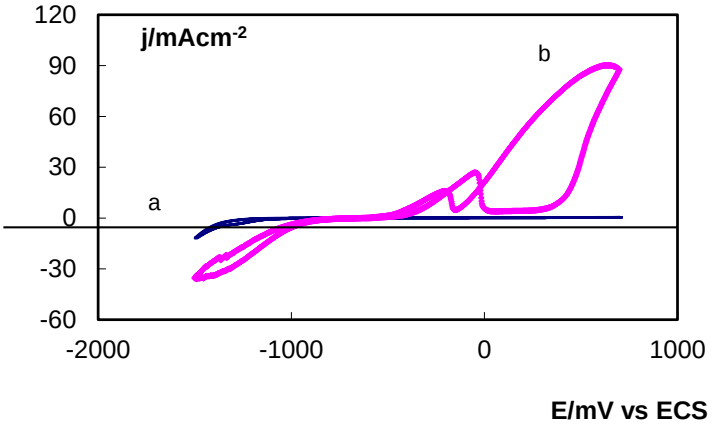


Fig. 1. Voltametría cíclica de (a) 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ pH=7 (b) 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ pH=5.

Comparando los voltamogramas obtenidos a diferente pH, observamos que la evolución de hidrógeno empieza a valores de potencial más positivos cuando es más ácido y los picos de oxidación del citrato aparecen a potenciales menos positivos.

A partir de este estudio determinamos que la ventana de potencial para trabajar con una solución a un pH de 5, sin interferencia de algún proceso de oxidación o reducción, puede ser desde -1000mV hasta -250mV/ECS.

3.3 Estaño.

Como se mencionó en los antecedentes, los primeros depósitos de estaño por electrodeposición fueron obtenidos hace más de 100 años y en la actualidad todavía se siguen realizando investigaciones acerca de su mecanismo. Una de las razones para seguirlo investigando es que es uno de los metales que aún no tiene tantas limitaciones en su uso debido a cuestiones ambientales.

En esta sección se estudia el proceso de reducción del estaño en una solución con citrato de sodio. Con la finalidad de obtener el perfil típico del estaño e identificar sus picos de oxidación y reducción.

3.3.1 Estudio por voltamperometría cíclica.

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de –1500 a +700 mV/ESC a 20mV/s. La figura 2 muestra el comportamiento típico obtenido por voltamperometría. Se observa que el proceso de reducción ocurre en un sólo paso (pico Ic) asociado a la reducción de Sn (II) a Sn (0). Y al invertir el barrido se aprecia un sólo pico de oxidación (pico Ia). También se observa un sobre-cruce entre el barrido anódico y el barrido catódico, este sobre-cruce indica un proceso de crecimiento.

La reacción asociada a este proceso es la siguiente:

$$Sn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Sn^{0}$$

Abriendo más la ventana de trabajo, en el sentido catódico además de observar el proceso de reducción del Sn (Ic), se observa otro pico (IIc), relacionado con la evolución de hidrógeno y en el sentido anódico se observa el pico de oxidación del Sn (Ia) y otros picos, estos pueden atribuirse a la oxidación del citrato de sodio (Fig.3).

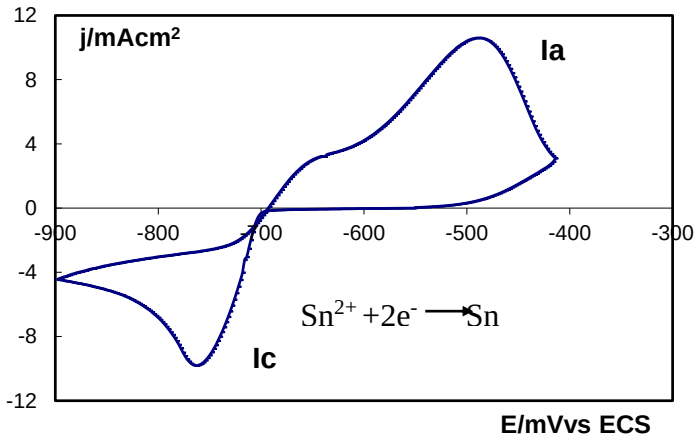


Fig. 2. Voltamperometría cíclica del perfil característico del Sn. Solución: 2.0M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ pH=5 Intervalo de potencial de -900mV a –400mV. v=20mV/s.

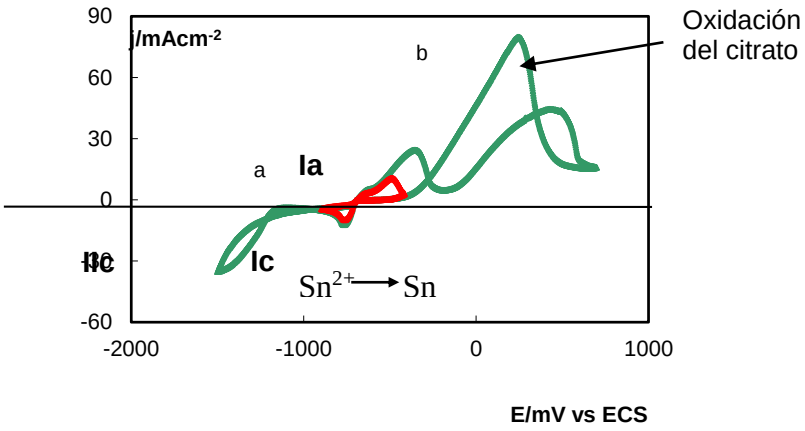


Fig. 3. Voltametría cíclica de 2.0M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ pH=5 (a) Limite de E_C=-900mV (b) Limite de E_C=-1500mV 20mV/s

Con estos gráficos se determina que el área electroactiva del estaño es de –900mV a –400mV. Este voltamograma se comparó con uno de la literatura, el cual también presenta un pequeño hombro al inicio del proceso de oxidación (13).

Habiendo identificado los picos de reducción y oxidación del estaño, se realizaron voltamperometrías cíclicas utilizando diferentes concentraciones de citrato de sodio con el propósito de ver su efecto sobre los valores de potencial de reducción del estaño. En la literatura está reportado que el estaño forma complejos con el citrato, pero no se han encontrado constantes reportadas.

3.3.2 Estudio del efecto del citrato de sodio por voltamperometría cíclica.

Es posible obtener recubrimientos de estaño en ausencia de algún aditivo, pero como resultado se obtienen depósitos no adherentes y quebradizos. Para mejorar los depósitos se agregan aditivos a los baños, los cuales según su función pueden mejorar de diferentes formas el depósito. En literatura ya existen baños para depositar estaño utilizando citrato de sodio [4, 6, 13, 14). Teniendo esto como referencia decidimos agregar citrato de sodio a la solución como un aditivo con función de agente complejante.

A diferencia de los abrillantadores, los niveladores u otros; los agentes complejantes se añaden en concentraciones altas a comparación con los otros aditivos. Por esta razón se corrieron voltametrías de la solución de estaño, variando la concentración de citrato de sodio de 0.1M a 2.0M (Fig. 4).

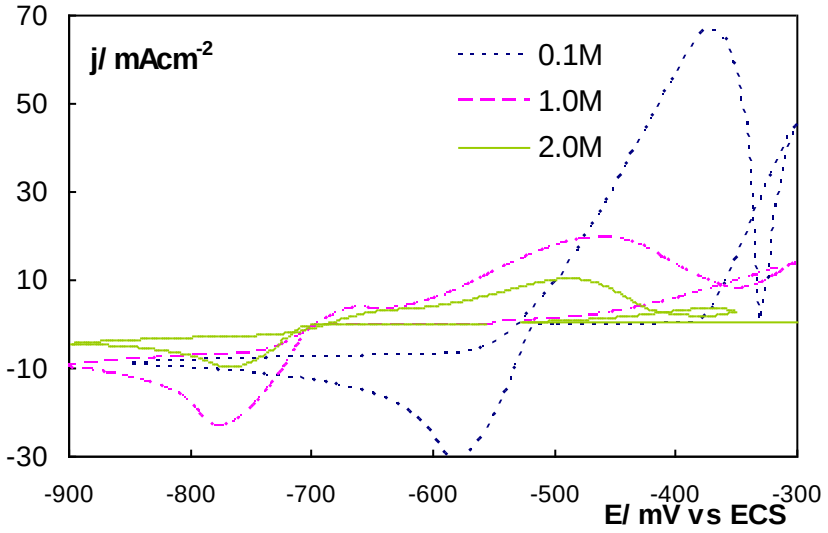


Fig. 4. Voltamogramas de solución de estaño con diferentes concentraciones de citrato de sodio. 2.0M $NaSO_4$ + xM $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ pH=2.0

En los voltamogramas se observó que conforme se aumentaba la concentración de citrato de sodio, el pico de reducción del estaño se desplaza hacia valores más negativos y al mismo tiempo la corriente disminuye. Este efecto se observa hasta llegar a una concentración 2.0M de citrato de sodio, ya que a concentraciones mayores el potencial ya no se desplaza más, es decir, alcanza un límite de desplazamiento del potencial. Asimismo se observa una disminución en la densidad

de corriente al aumentar la concentración del citrato, lo que indica que la cantidad de estaño reducida es menor. Esto puede atribuirse a que mayor cantidad de estaño esta complejada con el citrato, por lo que es probable que su reducción sea más difícil de llevarse a cabo.

Por lo tanto, el valor máximo de desplazamiento del potencial es de -782mV/ECS. A pesar de que el potencial inicial de reducción del estaño se recorrió aproximadamente 200mV, este valor aún no está cercano al proceso de reducción del molibdeno, el cual ocurre a valores más negativos, alrededor de –1400mV/ECS.

A partir de este experimento, se trabajó a un pH de 2.0 ya que en la solución se empezó a formar un precipitado blanco. Está reportado que a valores de pH arriba de 3.0, puede darse la formación de hidróxidos de estaño (19). También influye la facilidad que tiene el Sn (II) a oxidarse a Sn (IV):

$$Sn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow Sn(OH)_2 + 2H^+$$
$$2Sn^{2+} + O_2 + 6H_2O \longrightarrow 2Sn(OH)_4 + 4H^+$$

Un factor importante en la formación de depósitos, es el transporte de materia o transporte de carga en la solución (15-16).

Existen tres mecanismos de transporte por los cuales los solutos se pueden mover en la solución:

- Migración: Este ocurre cuando las partículas cargadas experimentan una fuerza al estar en un campo eléctrico, provocando así un gradiente de potencial.

- Difusión: A diferencia del mecanismo de migración y de convección, no hay una fuerza que se pueda identificar como la causa de la difusión. Este mecanismo ocurre cuando existe un gradiente de concentración, debido a especies que se mueven de una zona de mayor concentración hacia una de menor.

+ Convección: En contraste con los otros mecanismos, donde el soluto se mueve a través de la solución, en este caso toda la solución es movida por una diferencia de presión. Hay dos tipos; la convección forzada la cual ocurre por agitación, burbujeo de gas o rotación del electrodo. Y la convección natural, que sucede cuando hay diferencias de densidades o de temperatura.

Sin embargo, durante el estudio electroquímico, sólo nos enfocaremos a analizar el transporte por difusión, ya que los otros dos mecanismos están descartados. El electrolito soporte nos ayuda a minimizar el mecanismo de migración, ya que está a una concentración mucho mayor que la de los iones metálicos, disminuyendo así su efecto. Aunado a esto, los experimentos se realizaron sin agitación y se mantuvo una temperatura constante de 25° C utilizando una chaqueta de agua, por lo cual el efecto de convección también esta eliminado.

Para este estudio se corrieron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido. En la figura 5 se observa que conforme se aumenta la velocidad de barrido, la intensidad del pico de reducción aumenta. A partir de estos datos, se obtuvieron los picos de corriente catódica para graficarse en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.
Como resultado se obtuvo un comportamiento lineal (Fig. 5), teniendo un coeficiente de correlación de 0.977 por lo cual el proceso de reducción de la especie en presencia de citrato de sodio es controlado por la difusión.

En el gráfico también se observa que la intersección de la recta no está en el origen, esta desviación puede deberse a que existen otros procesos acoplados como la formación de nuevas fases sobre el sustrato.

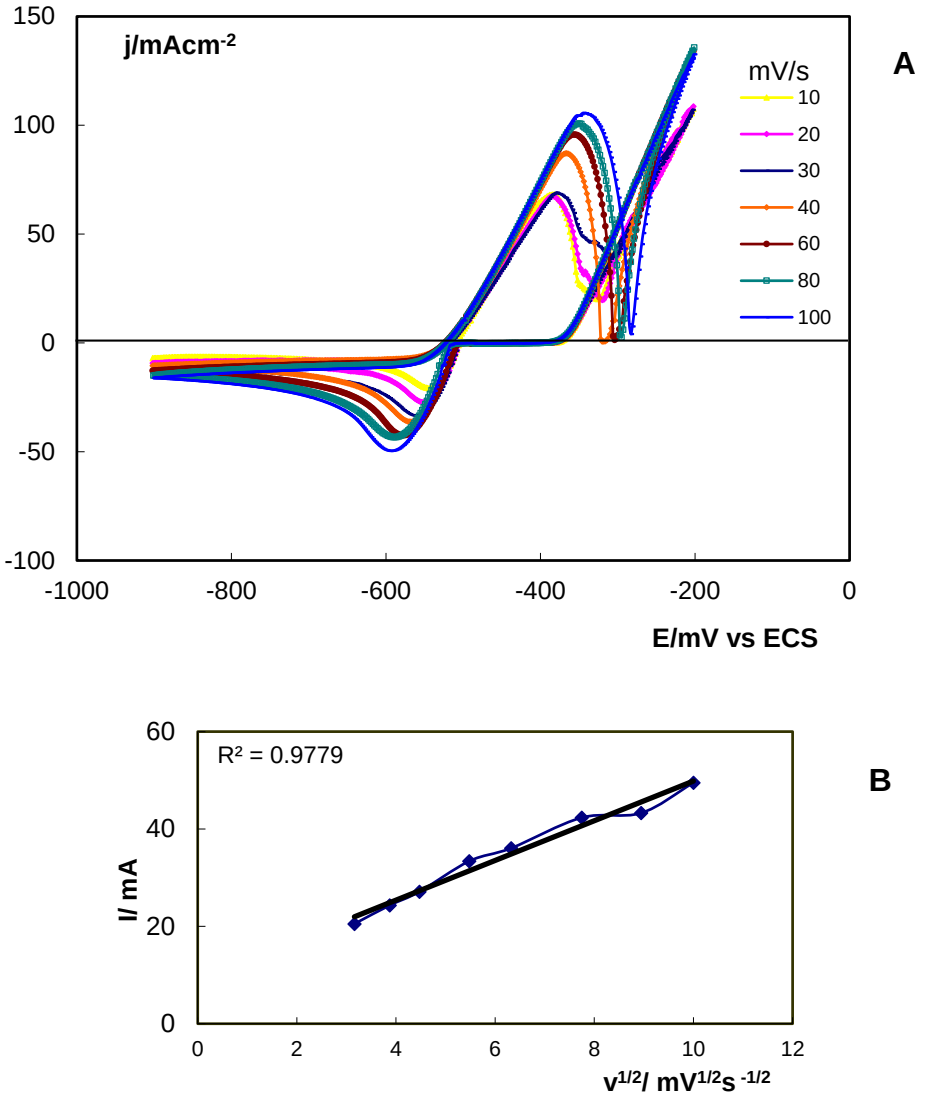


Fig.5 (A) Voltametría cíclica de 2.0M Na_2SO_4 + 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ pH=2.0 a diferentes velocidades de barrido. **(B)** Variación de la corriente pico catódica, en función de la velocidad de barrido.

Con el comportamiento lineal de la gráfica I_{pc} vs. $v^{1/2}$ comprobamos que el transporte de materia es por difusión, ya que la reducción de estaño en la superficie del electrodo genera un gradiente de concentración de las especies de estaño.

3.4 Molibdeno.

A diferencia de los depósitos de estaño, la investigación acerca de los depósitos de molibdeno no está muy desarrollada debido a varias razones. Una primera razón, es que el molibdeno es un metal que de acuerdo con Brenner no se puede electrodepositar por sí solo, necesita de otro metal para depositarse (2). Sin

embargo, ya existen baños que depositan aleaciones de molibdeno, pero a la fecha hay poco conocimiento de su comportamiento.

3.4.1 Estudio por voltamperometría cíclica.

Para estudiar el comportamiento del molibdeno, se realizó una voltametría con molibdato de sodio y citrato de sodio (Fig. 6), aunque se esperaba que no se presentara ningún pico de reducción para el molibdeno, ya que el molibdeno necesita de otro metal que le induzca a reducirse. Sin embargo se observó un pico de reducción que pudiera asociarse al proceso del molibdeno ó a la evolución del hidrógeno. Pues ha sido reportado por Ernst y Holt que el proceso de reducción del

molibdeno ocurre simultáneo a la evolución de hidrógeno, esto coincide con investigaciones realizadas por Gómez et al. quienes encontraron un pico de reducción a potenciales muy catódicos alrededor de -1000mV teniendo únicamente molibdeno en la solución (3, 8, 17).

En la figura 6 se muestra la voltametría con la solución de citrato de sodio y la voltametría con la solución de citrato de sodio y molibdato de sodio. Analizando la gráfica iniciando el barrido en sentido catódico únicamente se observa un sólo pico de reducción en ambos casos, el cual puede atribuirse a la evolución de hidrógeno. Sin embargo es evidente que cuando hay molibdato de sodio presente, disminuye la intensidad de este pico. De manera similar en el sentido anódico se observa que los picos relacionados con la oxidación del citrato obtenidos en los valores de potencial de -200mV, -50 y +500mV, también disminuyen en intensidad. Además sobre el electrodo se observó la formación de una capa delgada de color café, la cual se disolvió al terminar el ciclo de la voltametría. Investigaciones de E. Gómez afirman que esta capa es un óxido de molibdeno, también han reportado que la descarga de molibdato a molibdeno metálico ocurre a través de la formación de una especie intermediaria de óxidos de molibdeno (11, 18).

También se observa el desplazamiento de los picos de oxidación del citrato hacia potenciales menos positivos.

Con la disminución de los picos tanto de reducción como de oxidación podemos decir que la electroactividad del molibdeno ocurre aproximadamente entre -1500mV y +100mV.

El pico catódico obtenido a un E=-1350mV es muy parecido al reportado por E. Gómez el cual es asociado al proceso de reducción del Molibdeno, de acuerdo a la siguiente reacción (11):

$$MoO_4(H_3Cit)^{2-} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow MoO_2 + 2H_2O + HCit^{2-}$$

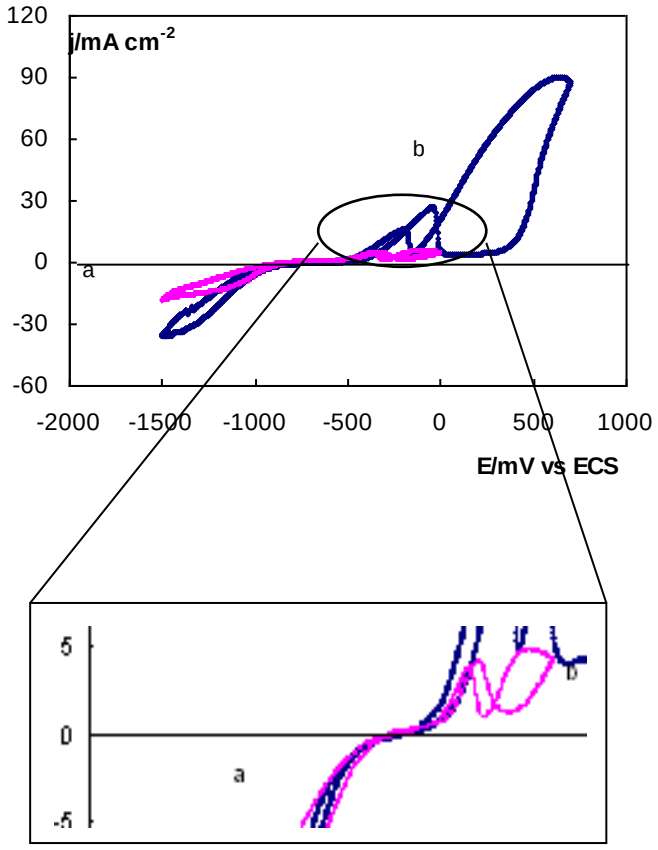


Fig. 6. Voltametría cíclica de (a) 2.0M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.3M Na_2MoO_4 pH=5 (b) 2.0M $Na_3C_6H_5O_7$ pH=5.

3.4.2 Estudio del efecto del molibdeno sobre la reducción del estaño por voltamperometría cíclica.

Teniendo como objetivo la obtención de la aleación molibdeno-estaño y habiendo identificado los procesos redox del estaño con el citrato y del molibdeno con el citrato, continuamos la investigación corriendo voltametrías de los dos metales (Sn y Mo) presentes en la misma solución con citrato de sodio (Fig. 7).

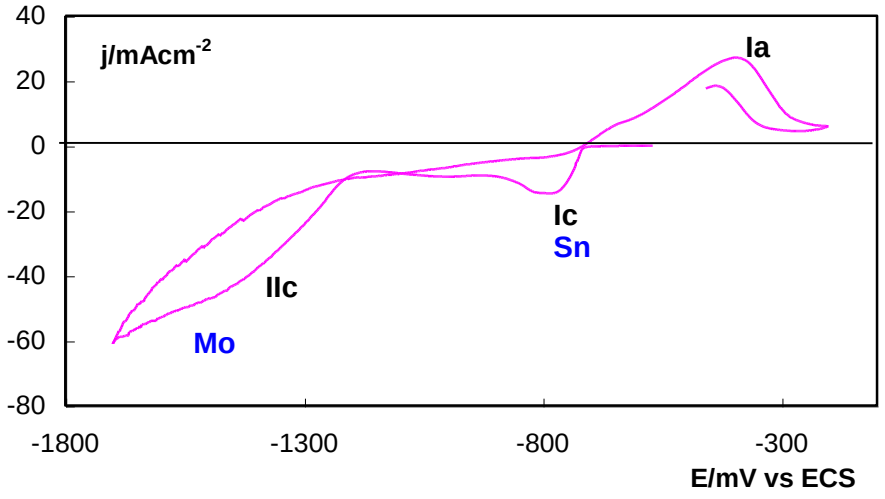


Fig. 7. Voltametría cíclica de 2.0M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ + 0.1M Na_2MoO_4 pH=2. 20mV/s

En la figura 7, observamos un primer pico de reducción (Ic) el cual esta asociado a la reducción del estaño, continuando en sentido catódico, a potenciales más negativos se presenta otro pico de reducción (IIc). De acuerdo a lo encontrado en los experimentos anteriores, este segundo pico de reducción se puede atribuir a dos procesos; a la evolución del hidrógeno y a la reducción del molibdeno.

En el sentido anódico se observa un pico de oxidación (Ia) el cual se asocia a la oxidación del estaño.

Estudios realizados por E. Gómez et al (11), reportan que la presencia de molibdeno en la solución, promueve y favorece el proceso de reducción del metal que se piensa codepositar con el molibdeno.

Teniendo esto en mente y para verificar si el molibdeno realmente afecta el proceso de reducción del estaño se prepararon soluciones con una concentración fija de citrato de sodio y estaño, variando la concentración de molibdeno (Fig. 8).

En la figura 8 se observa que conforme se aumenta la concentración de molibdeno en la solución, el potencial de reducción del estaño se desplaza un poco hacia valores más negativos y hay un ligero incremento en la corriente. Sin embargo, el pico de oxidación no se ve afectado. Pero al aumentar la concentración de molibdeno a 0.4M, tanto el pico de reducción como el de oxidación cambian, el pico de potencial catódico se desplazó a valores más negativos igual que el de potencial anódico, aunado a esto la corriente del pico anódico disminuye.

La disminución del pico de oxidación pudiera deberse a la presencia de reacciones químicas acopladas.

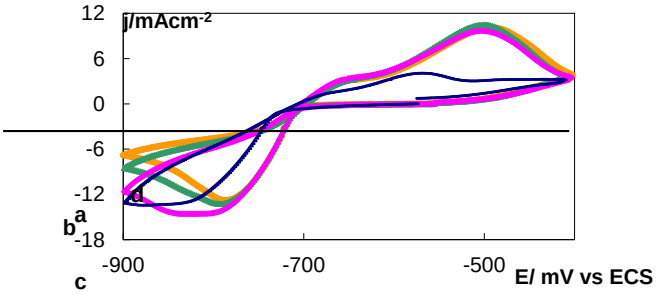
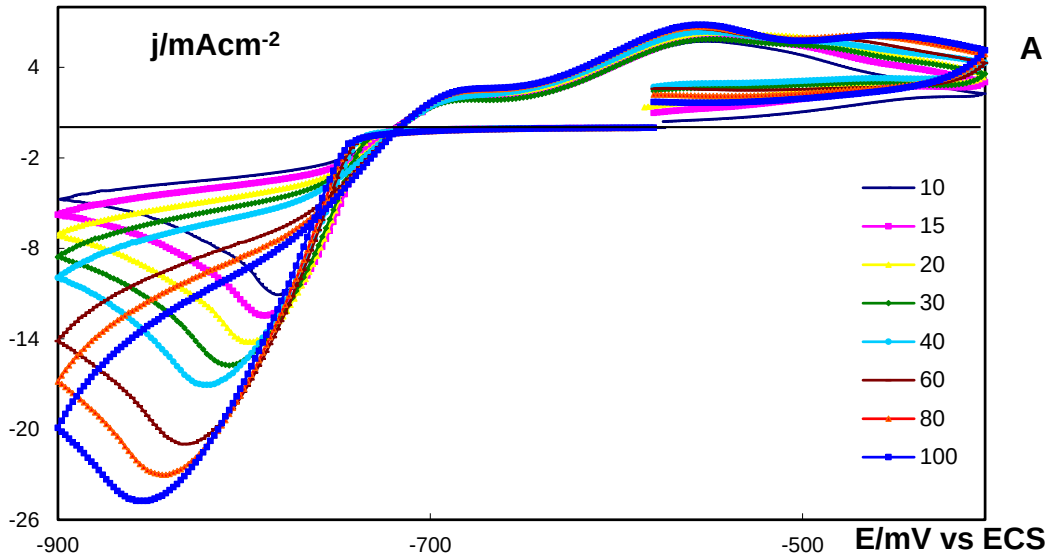


Fig. 8. Voltametría cíclica de 2.0M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ + x M Na_2MoO_4 pH=3
(a) x =0.05 (b) x = 0.1 (c) x = 0.2 (d) x = 0.4

Se realizaron voltametrías a diferentes velocidades de barrido (Fig. 9), en la parte catódica se obseva la misma tendencia que se presenta cuando hay ausencia de molibdeno, esta tendencia es el incremento en la corriente según va aumentando la velocidad de barrido. Sin embargo, en la parte anódica, los picos de oxidación no presentan un incremento lineal, no hay cambios en su perfil, la corriente se mantiene igual. Esto significa que se está reduciendo la misma cantidad, es decir que la cantidad de depósito es la misma.

A partir de los picos de corriente catódica se graficó la corriente de pico catódico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Y como resultado se obtuvo una relación lineal con un coeficiente de correlación de 0.99, esto nos indica que el proceso sigue controlado por difusión aún en presencia de molibdeno (Fig. 9).



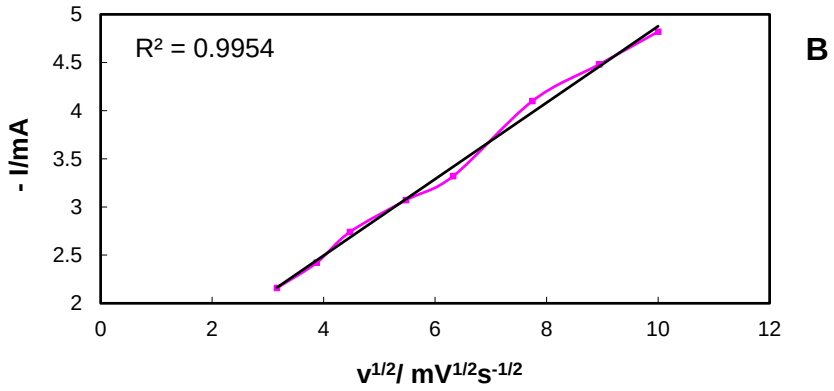


Fig. 9. (A) Voltametría cíclica de 2.0M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ + 0.05M Na_2MoO_4 pH=5 a diferentes velocidades de barrido (mV/s). **(B)** Corriente catódica vs. raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

3.5 Aditivos.

Al inicio del estudio electroquímico, únicamente se añadió citrato de sodio como aditivo, el cual además de mejorar el depósito, tenía la finalidad de desplazar el potencial de reducción del estaño hacia potenciales más negativos. Sin embargo, en los voltamogramas obtenidos observamos que el citrato de sodio sólo desplazaba el potencial hasta un valor de -782 mV/ECS, mientras que la reducción del molibdeno se lleva a cabo a potenciales más negativos entre -1200mV y -1500mV/ECS.

Debido a que el citrato de sodio no fue suficiente para acercar los potenciales de reducción de los metales, se decidió agregar otros aditivos y estudiar su efecto.

En el área de los depósitos, se sabe que los aditivos pueden actuar como catalizadores o inhibidores de un proceso de electrodeposición, para definir este fenómeno existen dos explicaciones (20-21):

(a) Las moléculas de los aditivos son adsorbidas en los sitios preferenciales para el crecimiento del depósito.
(b) Ocurre la formación de complejos con el ión metálico, y esto provoca un incremento en la polarización de los iones.

En el caso del estaño, A. Aragón y S. Meibuhr han reportado el uso del aditivo polietoxilado Triton X-100, el cual por medio de su adsorción en los sitios activos, provoca un incremento en el sobrepotencial de la reacción (21-22). Por otro lado, N. Martyak utilizó el aditivo PEG (PM=600) y también observó la inhibición del proceso de reducción del estaño logrando así un mejor depósito (23).

Asimismo diversos autores reportan que la acción de aditivos polietoxilados es ocupar los sitios activos del sustrato provocando así un retraso en la reducción del metal, estos aditivos actúan principalmente sobre la superficie del electrodo, bloqueando los sitios activos (20, 24-28).

Por lo anteriormente señalado, se probaron los siguientes aditivos:
PEG 3000, PEG 8000, PEG 20 000 y Triton X-100.

3.5.1 Voltametrías cíclicas del estaño en presencia de aditivos.

A la solución base del estaño (2.0M Na_2SO_4 + 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ pH=2.0) se le añadieron diferentes concentraciones de aditivo (0.4, 0.8, 1.2 g/L).
Cuando se añadió el aditivo PEG (pm= 3000, 8000 y 20 000) en los tres casos se observó una disminución de corriente del pico catódico del estaño (Ic), a mayor concentración de aditivo, mayor disminución de pico. A potenciales más negativose observa la formación de un segundo pico (IIc), éste pico se define mejor con el aditivo PEG 3000, mientras que con el PEG 8000 Y 20 000 el pico casi no se forma.

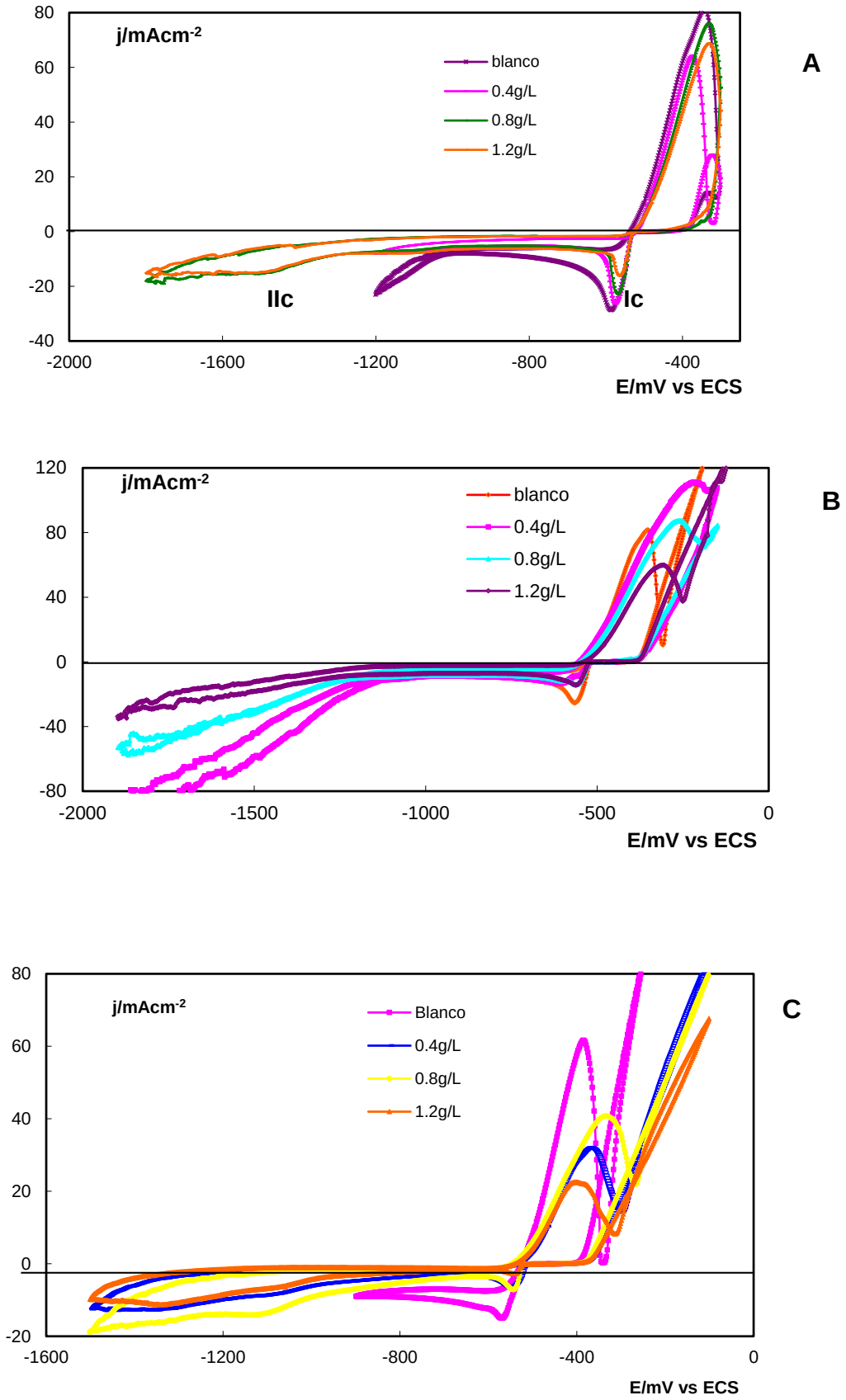


Fig. 10. Voltametrías cíclicas de solución: 2.0M Na_2SO_4 + 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ con diferentes concentraciones de aditivo PEG (g/L) pH=2.0 (A) PEG 3000 (B) PEG 8000 (C) PEG 20 000. v=20mV/s.

También se observa que el PEG 3000 inhibe en gran proporción la evolución de hidrógeno, al contrario del PEG 8000 donde la evolución es muy evidente. Y de manera similar al PEG 3000, el PEG 20 000 también inhibe la evolución de hidrógeno (Fig. 10). Esto puede atribuirse a la diferencia en su peso molecular que puede distribuirse de manera diferente sobre la superficie del electrodo, manifestando así efectos diferentes. En la Tabla I se muestra un resumen de los resultados obtenidos con los aditivos.

Después se probó con el aditivo Triton X-100, el cual en estudios anteriores también ha demostrado que si tiene un efecto en los depósitos de estaño (Fig. 11).

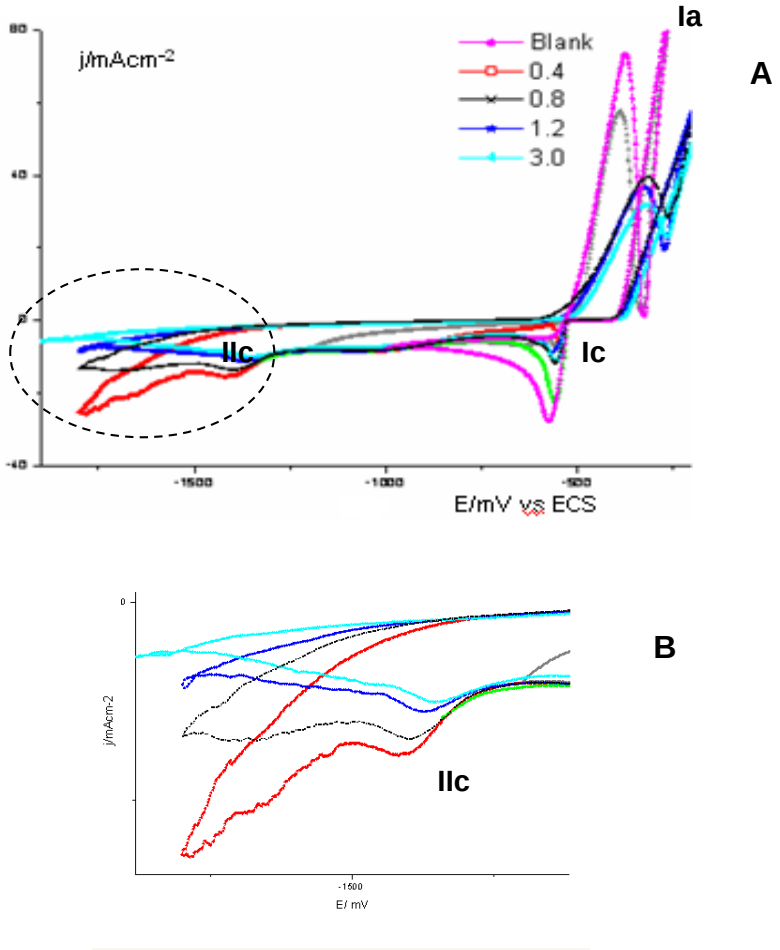


Fig. 11. **(A)** Voltametrías cíclicas de solución: 2.0M Na_2SO_4 + 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ pH=2.0 Con diferentes concentraciones de Triton X-100 (g/L). Velocidad de barrido=20mV/s. **(B)** Amplificación de la zona circulada en A.

En los voltamogramas de la figura 11 se observa que a mayor concentración de Triton X-100, la corriente del pico de reducción del estaño (Ic) empieza a disminuir y

a potenciales más negativos empieza a aparecer otro pico (IIc) que va en aumento. Siguiendo en sentido catódico, después del pico (IIc) se empieza a ver la evolución de hidrógeno, haciendo una amplificación de los voltamogramas (Fig. 11B), se observa que la evolución de hidrogeno empieza a inhibirse cuando se aumenta la concentración del aditivo, es decir, que el aditivo está suprimiendo la evolución de hidrogeno.

Tabla I. Resultados de los aditivos.

Aditivo	Potencial desplazado (mV)	Inhibición de la evolución de hidrógeno
PEG 3000	-1400	si
PEG 8000	-600	no
PEG 20 000	-1150	si
Triton X-100	-1400	si

Con el fin de verificar si el segundo pico de reducción (IIc) estaba asociado al proceso de reducción del estaño, se realizó un estudio por SEM y se obtuvo un microanálisis por EDS. Los depósitos se obtuvieron en forma potenciostática a un E= -1434mV/ECS por un tiempo de 3min (Fig. 12).

En la imagen de SEM, se observa la formación de cristales cuadrados, similares a los obtenidos en el primer pico de reducción del estaño. Con esto observamos que el aditivo Triton X-100 si modifica la formación de los cristales del estaño, ya que tienen una forma más definida.

Por medio del microanálisis comprobamos que en el segundo pico (IIc) si se estaba llevando a cabo el proceso de reducción del estaño.

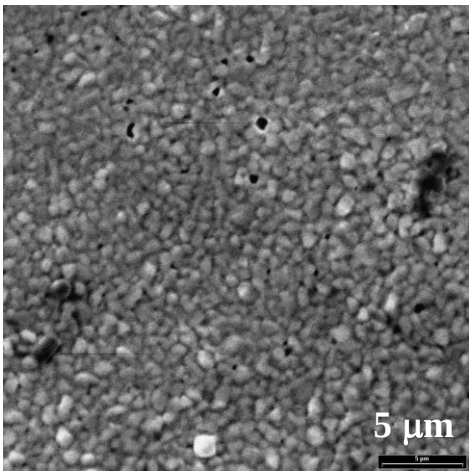


Fig. 12. Depósito obtenido potenciostáticamente con la solución: 2.0M Na_2SO_4 + 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ + 0.8g/L Triton X-100 pH=2.0 E=-1434mV t =3.0min

3.5.2 Estudio del aditivo Triton X-100.

Después de ver la influencia de los aditivos PEG Y Triton X-100, se decidió continuar trabajando únicamente con el Triton X-100, ya que con éste se pudieron identificar mejor los picos de reducción. A partir del estudio del aditivo Triton X-100,

se escogió la concentración de 0.8g/L del aditivo Triton X-100, la cual es suficiente para obtener el desplazamiento del pico catódico del estaño.

Se agregó esta concentración de aditivo a la solución base de estaño y se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, para estudiar su efecto en el transporte de masa. Se obtuvieron solamente picos bien definidos a una velocidad de barrido de 20mV/s. Al aumentar la velocidad, los picos de reducción no se alcanzaban a definir bien, eran muy irregulares. Se observó el primer pico de reducción y de manera muy irregular se observa el segundo pico de reducción que es el que empieza a crecer por la acción del aditivo Triton X-100 (Fig. 13). Por lo irregular de los picos de reducción (área dentro del círculo Fig. 13) no se puede afirmar que el proceso este controlado por difusión.

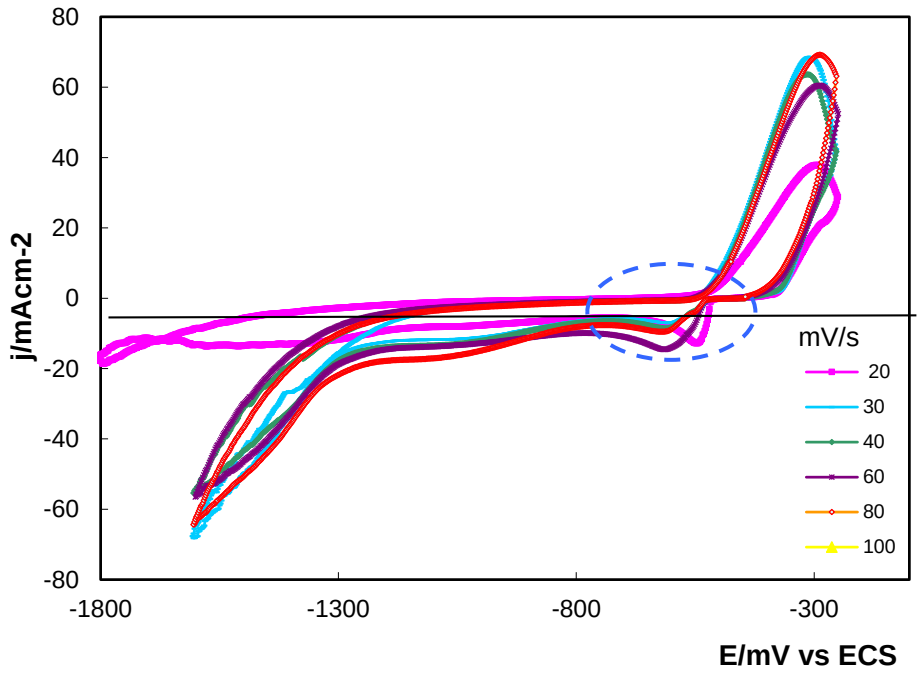


Fig.13 Voltametrías cíclicas de solución: 2.0M $NaSO_4$ + 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + $SnSO_4$ 0.2M + 0.8g/L Triton X-100 pH=2.0 A diferentes velocidades de barrido.

3.5.2.1 Estudio del aditivo Triton X-100 en presencia de molibdeno.

Utilizando la misma concentración de aditivo Triton X-100, se preparó una solución con estaño y molibdeno, para correr voltametrías cíclicas a diferente velocidad de barrido.

En contraste con el estudio anterior, se obtuvieron picos de reducción mejor definidos, por lo que se pudo obtener la gráfica de corriente catódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Fig. 14). La relación fue lineal con un coeficiente de correlación de 0.98 por lo cual el transporte de masa sigue controlado por difusión en presencia de molibdeno y de Triton X-100.

Se realizó un depósito potenciostáticamente en el mismo valor de E=-1434mV para verificar si se había depositado molibdeno. Pero en el microanálisis por EDS sólo se presentaba el pico del estaño, por lo que el molibdeno no se redujo a estos valores de potencial.

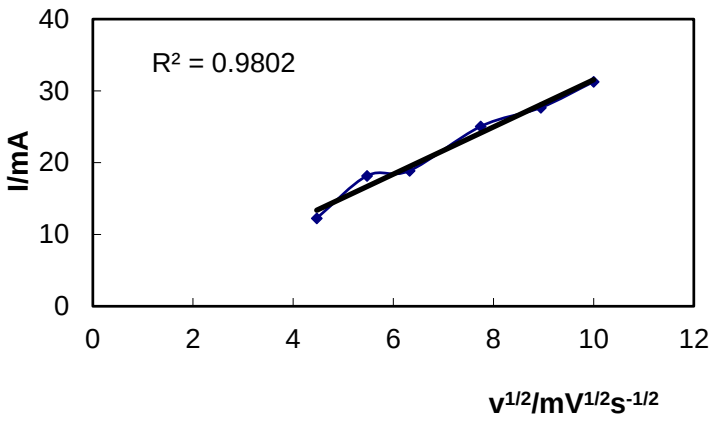


Fig. 14 Gráfica de Corriente vs. raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Solución: 2.0M $NaSO_4$ + 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + 0.2M $SnSO_4$ + 0.05M Na_2MoO_4 + 0.8g/L Triton X-100 pH=2.0

3.6 Conclusiones preliminares

A partir de las voltametrías identificamos el rango de potencial al que el estaño es electroactivo en presencia de citrato de sodio. Respecto al molibdeno se detectó un pico que pudiera corresponder a su reducción, pero no se pudo identificar bien debido a que ocurre cercano a la reducción de Hidrógeno y se está enmascarando. Estudios han demostrado que el proceso de reducción del molibdeno ocurre paralelo a la evolución de hidrógeno, sin embargo, durante el barrido catódico observamos la formación de la capa de óxido de molibdeno sobre la superficie del electrodo.

También observamos que la presencia de molibdeno puede afectar el proceso de reducción del estaño.

Con las voltametrías a diferente velocidad de barrido, obtuvimos la gráfica de corriente del pico catódico vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, la cual nos dio una relación lineal con lo que podemos decir que el proceso de reducción del estaño está bajo control difusional aún cuando esta el molibdeno y el aditivo Triton X-100 presentes.

Observamos que el citrato desplaza el pico de reducción del estaño, pero llega a un límite. Por esta razón se probaron otros aditivos.

De los aditivos probados, el Triton X-100 es el que mostró mejores resultados en el desplazamiento del proceso de reducción del estaño. Ya que con los PEG no se alcanzaba a detectar bien el segundo pico de reducción del estaño y al mismo tiempo podemos señalar que este aditivo también suprime la evolución del hidrógeno en el intervalo de potencial de trabajo.

Finalmente, con el depósito obtenido potenciostáticamente se observó que a pesar de que el aditivo Triton X-100 desplazó el potencial del estaño hasta –1400mV, en el estudio por SEM y EDS no se detectó el molibdeno. Lo cual nos indicó que aún en presencia del aditivo no se codepositan los dos metales.

3.7 Depósitos de dos capas sobre acero AISI 1020.

En otro intento por formar la aleación, se realizaron depósitos de dos capas, es decir, se realizó primero un depósito de estaño y sobre éste se depositó molibdeno. También se realizaron depósitos invirtiendo el orden de los metales a depositar, pero el estaño no tenía adherencia sobre el molibdeno. Los depósitos obtenidos se analizaron por Microscopio electrónico de barrido (MEB) y se llevó a cabo un microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS) para identificar los metales presentes en el depósito (Fig. 15).

Cuando se tenía sólo la capa de estaño, el depósito era homogéneo, de color blanco-gris, y cuando se le dio el baño de molibdeno, cambió a un color verde-azulado como el color que se presentaba en los depósitos formados por puro molibdeno.

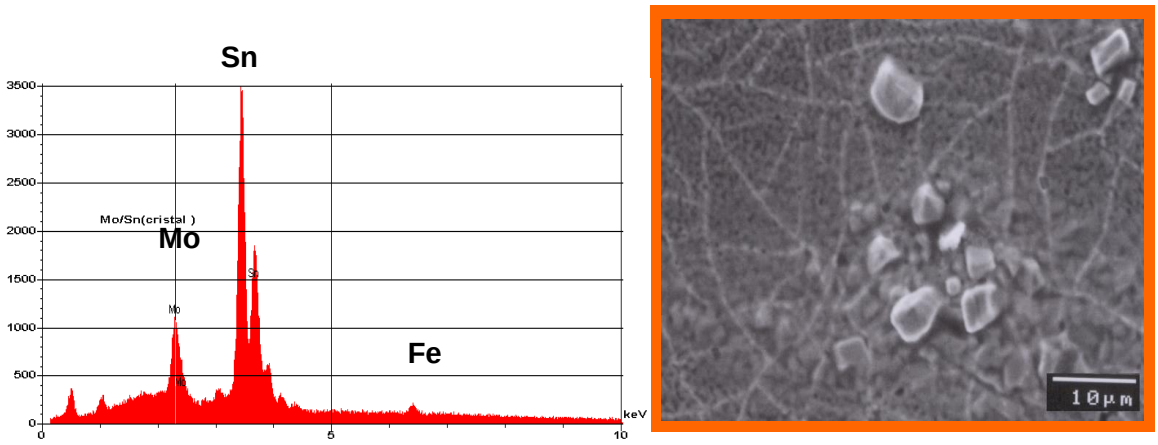


Fig. 15. Microanálisis obtenido por EDS y fotomicrografía obtenida a 16kV y 2000X. De los depósitos de dos capas, molibdeno sobre depósito de estaño.

A partir del microanálisis podemos decir que están presentes los dos metales (Sn-Mo) en el deposito, pero la cantidad de molibdeno es mucho menor que la del estaño. Se observó que con el baño de molibdeno se formó una capa muy delgada (menor a un 1 µm), en la literatura se reporta que los molibdatos pueden se usados como selladores, por lo que nos sugeriría que su función es como la de un sellador sobre el deposito de estaño (30).

En investigaciones anteriores se ha estudiado la posibilidad de emplear los molibdatos como selladores para sustituir los cromatos (30-31).

3.8 Depósitos de óxidos de molibdeno sobre acero inoxidable 316.

También se realizaron recubrimientos de molibdeno sobre placas de acero inoxidable 316, para observar el grado de protección contra la corrosión que pudiera darle al acero. Pero los estudios de corrosión demostraron que no era adherente el depósito en esta superficie. Los estudios de corrosión fueron realizados por M. E. Sandra V. Rivas (Anexo B).

Bibliografía

1. T. Franklin, Plating and Surface Finishing, april (1994) 62-67.

2. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice, Vol.1, Academic Press, NY and London, 1963.

3. D. Ernst and M. Holt, J. Electrochemical Soc; 105 (1958) 686.

4. A. Survila, Z. Mockus, Electrochimica Acta, 46 (2000) 571.

5. K. Murase, H. Ando, Y. Awakura, J. Electrochemical Soc; 147 (2000) 2210.

6. Y. Fujiwara, Thin Solid Films, 425 (2003) 121.

7. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, Surface Coat. Technol; 197 (2005) 238.

8. E. Gómez, E. Pellicer, M. Duch, E. Vallés, Electrochimica Acta, 51 (2006) 3214

9. St. Vitkova, V. Ivanova, G. Raichevsky, Surface and Coatings Technology, 82 (1996) 226-231.

10. E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochemical Soc; 143, (1996) 885.

11. E. Gómez et al. J. Electroanalytical Chemistry, 580 (2005) 238-244.

12. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanalytical Chemistry, 517 (2001) 109.

13. Sn hombro

14. The Electrodeposition of Tin and its Alloys; M. Jordan, Germany, 1995.

15. Fundamental of electrochemical Science; K. Oldham and J. Myland, Academic Press, Inc; 1998. p223.

16. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, P. Kissinger, W. Heineman, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc, 1996.

17. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanalytical Chemistry, 556 (2003) 137.

18. H. Pathan, S. Min, K. Jung, O. Joo, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 273.

19. J. Gong, G. Zangari, Materials Science and Engineering, A344 (2003) 268.

20. G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, J. of Applied Electrochemistry, 31 (2001) 685.

21. A. Aragón, M. Figueroa, R. Gana, J. J. of Applied Electrochemistry, 22 (1992) 558.

22. S. Meibuhr, E. Yeager, F. Hovorka, J. Electrochemical Soc; 110 (1963) 190.

23. N. Martyak, R. Seefeldt, Electrochimica Acta, 49 (2004) 4303.

24. G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, Plating and Surface Finishing, 6 (2002) 84.

25. G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, E. Chainet, J. of Applied Electrochemistry, 33 (2003) 373.

26. L. Bonou, M. Eyraud, Y. Massiani, Electrochimica Acta, 47 (2002) 4139.

27. V. Vasko, I. Tabakovic, M. Kiev, Microelectronic Engineering, 75 (2004) 71.

28. T. Safonova, G. Tsirlina, S. Vassiliev, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4752.

29. J. Crousier, M. Eyraud, J.P. Crousier, J. of Applied Electrochemistry, 22 (1992) 749. alloy Ni-Mo

30. M.E. Warwick, P. E. Davis, Plating and Surface Finishing, 12 (1897) 77.

31. Y. K. Song, F. Mansfeld, Corrosion Science, 48 (2006) 154.

CAPITULO IV

“Conclusiones Generales y Perspectivas”

Capítulo IV Conclusiones Generales

En este trabajo se presentan los resultados de los experimentos para analizar la viabilidad de la obtención de la aleación estaño-molibdeno en presencia de citrato de sodio como agente complejante y otros aditivos polietoxilados como el PEG de diferentes peso molecular y el Triton X-100.

Durante las pruebas preliminares en celda Hull, obtuvimos las condiciones óptimas para depositar estaño, los depósitos fueron homogéneos de color blanco.
Respecto al molibdeno, si bien esta reportado que no se puede depositar por si mismo a partir de soluciones acuosas, se realizó la electrólisis con la solución de molibdeno ya que en literatura se encontró que recubrimientos de óxido de molibdeno son la base para lograr la codeposición del molibdeno con otro metal. Como resultado se obtuvieron capas de diferentes colores dependiendo de las condiciones de trabajo (variando densidad de corriente y tiempo). Cabe destacar que bajo ciertas condiciones de preparación, se obtenía una capa de óxido de molibdeno de color azul, cuyo color tenía similitud al color azulado del cromo.

En esta etapa observamos que a una mayor concentración de citrato de sodio mejoraba la morfología del depósito de estaño, los cristales tenían una forma más definida. De igual forma se observó que cuando se agrega una concentración alta de molibdeno a la solución de estaño, la estructura del depósito también mejora, el depósito es más compacto y los granos están mejor definidos.
Sin embargo al estudiar los depósitos obtenidos con la solución de estaño y molibdeno, en el microanálisis por EDS no se detectó la presencia de molibdeno en el depósito, únicamente se manifestó el pico del estaño.

Para identificar mejor el comportamiento electroquímico de cada especie, se realizó el estudio electroquímico. En contraste con los valores de potencial de reducción reportados para el estaño y molibdeno, en las voltametrías se obtuvieron valores muy diferentes. Se obtuvieron los picos de reducción de ambos metales en presencia del agente complejante citrato de sodio, el estaño se redujo a un potencial de -782mV y

el proceso del molibdeno se observó a un potencial de -1400mV. Cabe mencionar que el proceso de reducción del molibdeno se lleva a cabo en el mismo intervalo de potencial que la evolución de hidrógeno, lo cual dificulta su clara identificación. Con estos valores obtenidos, la diferencia entre los potenciales de reducción de los metales a codepositar es mucho mayor de 70mV, por lo cual es difícil obtener la codeposición.

Los resultados obtenidos a partir del estudio electroquímico muestran que el proceso de reducción del estaño es simple, llevado a cabo en una sola etapa, asimismo observamos que la concentración del citrato recorre el potencial de reducción del estaño (aproximadamente 200mV) a valores más catódicos. Pero no lo desplaza lo suficiente para acercarlo al proceso de reducción del molibdeno. Se necesita recorrer el potencial de reducción del estaño hacia valores más negativos, para lo cual se propone probar otros aditivos de tipo surfactante.

Por el estudio del molibdeno podemos decir que su proceso se lleva a cabo a potenciales muy catódicos paralelo a la evolución de Hidrógeno, lo cual nos dificultó distinguir su proceso. Ésta es una de las razones por las que no se puede depositar el molibdeno, ya que su proceso está en competencia con el del hidrógeno.

Por otra parte, cuando se utilizaron los aditivos se observó que el efecto del Triton X-100 era más efectivo que el del PEG para favorecer nuestro sistema. El Triton X-100 actúa como un surfactante ya que suprime la evolución de hidrógeno al igual que el proceso de reducción del estaño, permitiendo así un acercamiento de los potenciales de reducción de los metales estaño y molibdeno.

El molibdeno es un metal con la característica de que necesita de otro metal que le induzca su deposición, hasta el momento no se tiene una explicación detallada del comportamiento de éste. Solamente se ha podido codepositar con metales como el Fe, Ni y Co. A diferencia de éstos, el estaño es un metal más noble, por lo que el potencial de reducción de la aleación según la teoría de Kroger, estaría determinado por el molibdeno, ya que su reacción de reducción es la limitante. Mientras que con los metales ferrosos el potencial donde se lleva a cabo la aleación depende de éstos,

permitiendo así la inducción al depósito del molibdeno. Además está reportado que estos metales también actúan como catalizadores en la reducción del molibdeno.

Otra posible razón por la cual no se codepositó el molibdeno, es que para que se lleve a cabo la codeposición con los metales ferrosos, es necesaria una reacción entre el metal (Fe, Ni, Co) y el molibdeno, la cual conduce a la formación del intermediario Metal-molibdeno, cuya función es promover la codeposición. Y es probable que por ser el estaño un metal más noble, no se esté logrando la formación de este intermediario.

En base a los resultados, podemos decir que es difícil obtener la aleación molibdeno-estaño por el método electroquímico. Sin embargo, no podemos asegurar que sea imposible, pues se necesita realizar más pruebas para tratar de obtenerla.

Quizá la mejor condición para lograr la aleación, consiste en utilizar un surfactante que suprima el proceso del estaño hasta alcanzar el valor de potencial donde se lleva a cabo la reducción del molibdeno, o promover que la reducción del estaño ocurra a potenciales más electronegativos a los del molibdeno.

Perspectivas

Para la continuación del trabajo proponemos que para separar la evolución de hidrógeno del proceso del molibdeno, se utilice un electrodo de carbón vítreo, así como estudiar el efecto de otros aditivos (de tipo surfactante).

Asimismo sería interesante estudiar el sistema por la técnica de Microbalanza de cristal de cuarzo para poder observar el cambio de masa en el depósito y tratar de conocer el mecanismo o las reacciones que ocurren. Y constatar si es posible la obtención de la aleación molibdeno-estaño.

En cuanto al depósito de dos capas, se ha observado que el molibdeno es bueno para evitar la corrosión y tuvo buena adherencia sobre el depósito de estaño, por lo cual se propone realizar pruebas de corrosión con la finalidad de analizar si los molibdatos pueden funcionar como selladores para los depósitos de estaño.

ANEXOS

Anexo A

Técnica Electroquímica: Voltamperometría Cíclica

Esta técnica electroanalítica, es la más efectiva y versátil para el estudio de sistemas redox, permite hacer un barrido del potencial de electrodo de manera rápida en busca de pares redox.

En esta técnica se impone al electrodo una variación lineal de potencial y se determina la corriente correspondiente. En la figura 1se muestra el tipo de perturbación y la respuesta típica obtenida para un sistema redox.

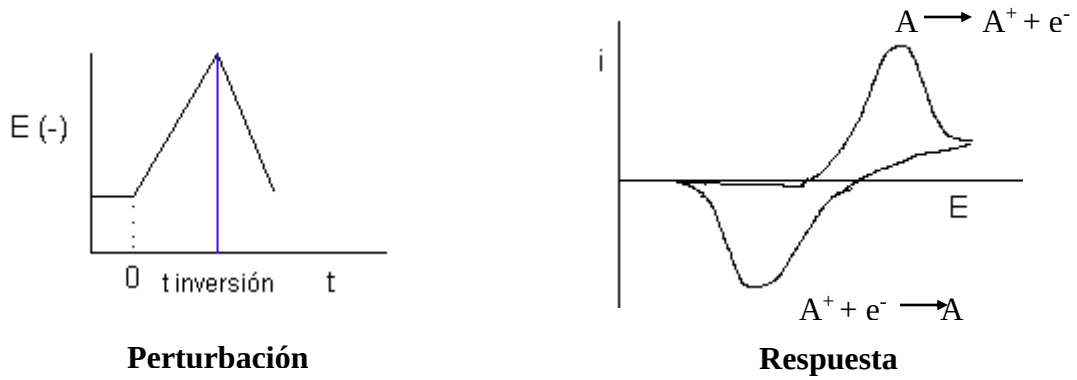


Fig. 1 Representación grafica de la perturbación de potencial en función del tiempo y gráfica de la respuesta de corriente en función del potencial aplicado.

Las curvas i(corriente) vs. E (potencial) aportan una primera información acerca del proceso de electrodepósito, el análisis de los picos de potencial (Ep), permite conocer la reversibilidad del sistema e identificar las etapas en las que se lleva a cabo. Además proporciona información acerca de la naturaleza de las especies electroactivas, aunado a esto se puede determinar si ocurre un proceso de nucleación a partir de que exista un sobre-cruce de la corriente catódica con la corriente anódica.

Los parámetros de interés en una gráfica de i vs. E son los picos de corriente catódica y anódica, y los picos de potenciales. Ya que la relación de picos de corriente (i_{pa}/i_{pc}) permite determinar si existe alguna reacción química acoplada y la diferencia de potenciales (E_{pa}-E_{pc}) indica si la reacción es reversible o irreversible.

Anexo B

Estudio del mecanismo de depósito de óxidos de molibdeno por Espectroscopía RAMAN.

S. Rivas, G.Orozco, L.Morón.

Introducción.

El mecanismo de corrosión por picaduras generadas por halogenuros sobre aceros inoxidables es complicado y no ha sido bien determinado; sin embargo, es bien conocido que un alto contenido de cromo y de molibdeno crean una alta resistencia a este tipo de corrosión. Boucherit [1] ha determinado por espectroscopía Raman que, una vez iniciada la picadura, el cromo en forma de $(Cr_2O_7)_2^-$ toma el lugar del halogenuro que indujo la picadura en la capa inestable de oxohidróxidos que se ha formado y este proceso protege de un nuevo ataque, pero simultáneamente cuando ocurre la picadura en la capa interna se forma $Fe_2(MoO_3)_3$ que cubre la picadura y la sella, previniendo un mayor ataque. De esta manera se da un efecto sinérgico entre ambos metales, el Cr elimina el halogenuro y Mo sella la picadura. Las investigaciones sobre la capa pasiva [2] ex situ e in situ se han realizado por técnicas de rayos x, por lo tanto la presencia de fases amorfas no han sido detectadas, como por ejemplo hidroxicloruros de Fe.

Experimentación.

El proceso de electrodepósito de Molibdeno está detallado en el Capítulo II. Una vez realizado el depósito se midieron espectros Raman de la superficie con un equipo de Espectroscopia Raman Dispersivo marca Jobin Yvon Horiba (T64000) con modo de trabajo triple monocromador equipado con microscopio (Olympus, BX41) usando un objetivo de 50X y un laser de Argon de 514.5 nm ajustando una potencia de 10mw. Se tomaron micrografías y mapeos mediante un Microscopio de Barrido Electrónico (SEM) marca Jeol modelo JSM-5400LV usando una aceleración de voltaje de 15kV.

Anexo C

Productos originados a partir de este proyecto

- ✓ Asistencia al Congreso Internacional “210th ECS Meeting - Cancun, México del 29-Octubre-03 Noviembre, 2006”.
  En el cual se participó con la exposición oral del trabajo:
  "Study of Electrodeposition of Molybdenum-Tin Alloys"
  En el Simposium de "Molecular Structure of the Solid-Liquid Interface and Its Relationship to Electrodeposition 5"

- ✓ Publicación del trabajo "Study of Electrodeposition of Molybdenum-Tin Alloys" en la "ECS Transactions - Cancun" Volume 3, en la sección "Molecular Structure of the Solid-Liquid Interface and Its Relationship to Electrodeposition 5", 2007.

Resultados

En el acero inoxidable los recubrimientos a veces no eran adherentes y se desprendían al ser sumergidos en las disoluciones ácidas, de tal manera que las corrientes de pasivación para algunas pruebas llegaron al orden de 10^{-8} Acm^{-2} mientras que en otras disminuían a 10^{-5} Acm^{-2}, que era una corriente mayor a la observada para acero inoxidables 304 y 316 sin recubrimiento. La microscopia electrónica reveló que el recubrimiento de Molibdeno sobre acero inoxidable no era regular y que presentaba en forma de cristales hexagonales. En la Figura 1 se muestra el mapeo por microscopia electrónico de barrido de las concentraciones relativas de Mo, Fe, y Cr y se observa que el depósito esta ubicado en un cristal, quizás hexagonal, pero que en otras zonas la distribución Mo es similar a la obtenida en los aceros sin recubrimiento. Por lo anterior en aceros inoxidables no se tomaron espectros Raman de superficie y se considero que el recubrimiento no se puede utilizar en condiciones de operación de una celda de combustible [4].

El proceso de electrodepósito resultó reproducible para acero al carbón y las micrografías SEM demuestran que es regular. Se tomaron espectros Raman con láser de excitación de 514 nm de recubrimientos realizados en diferentes tiempos. En la mayoría de la literatura se reporta el uso de un láser de excitación de 632 nm, debido a que los óxidos de Molibdeno pueden tener efecto raman resonante si el láser de excitación es de menor longitud de onda, sin embargo consideramos que para la identificación de las bandas de vibración de una coordinación octaédrica o tetraédrica del Molibdeno, se puede utilizar un láser de 514 nm.

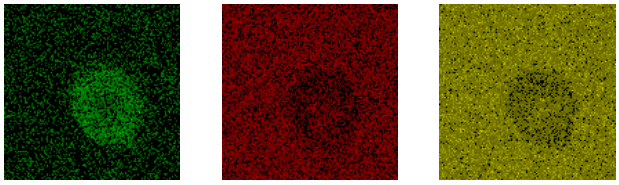
En la figura 2 se muestran los resultados de la Espectroscopia Raman y se puede observar que la definición de las bandas de vibración aumenta con el tiempo de deposito debido a un aumento del espesor del recubrimiento. En un recuadro a la izquierda arriba se muestra un espectro de Molibdato disódico donde la estructura del anión del molibdato (IV) es tetraédrica. Las bandas observadas se presentan a 319, 843 y 899 cm^{-1} y están reportadas por Wang [5] a 320, 836 y 900 cm^{-1}. Las bandas observadas en el recubrimiento se presentan a 200, 287, 354, 743, 854, 930, 1336, 1561 cm^{-1}. Las bandas obtenidas en el espectro de Molibdato disódico se presentan en números de onda diferentes a las obtenidas en el recubrimiento y la relación de

intensidades de las bandas no corresponde, por lo tanto no se espera que el recubrimiento tenga una estructura tetraédrica. Con base en las bandas observadas por Wang a 756 y 348 cm^{-1} y su relación de intensidades de los picos observados en el recubrimiento a 743 y 354 cm^{-1} se pueden asignar a una fracción del deposito con estructura de MoO_2. Py [6], Lee [7] y Dieterle [8] obtuvieron espectros Raman de cristales puros de MoO_3, de estructura octaédrica, donde se observan tres bandas intensas a 996 cm^{-1} (M=O vibración de tensión), 823 cm^{-1} (M=O vibración de tensión) y 667 cm^{-1} (O–M–O vibración de tensión). El espectro obtenido no presenta picos demasiado cercanos a los obtenidos con cristales de MoO_3 ni la relación de intensidades es igual. Por lo tanto el recubrimiento no debe tener una estructura cristalina de αMoO_3, sin embargo tampoco presenta picos anchos sin estructura como para afirmar que es un deposito muy amorfo de óxido del molibdeno (VI) como el obtenido por Lee [7].

La banda ancha observada a 854 cm^{-1} no parece corresponder a un MoO_3 amorfo y esta banda se relaciona con los picos a 671 y 821 cm^{-1} de la estructura cristalina. Lee relaciona la banda a 930 cm^{-1} al rompimiento de oxígenos que están unidos en las esquinas del octaedro y Wang en específico lo asocia a la hidratación de estos oxígenos formando un heptamolibdato (HM) $Mo7O_{24}^{6-}$. Los espectros obtenidos por Boucherit para heptamolibdato de hierro hidratado y no hidratado tienen una relación de picos similar a la observada en el espectro de esta investigación, es decir que el espectro obtenido es una mezcla de una estructura hidratada de heptamolibdato de hierro y de otra estructura no hidratada de este compuesto, predominando la estructura hidratada.

Lo anterior puede explicar la existencia en la forma hidratada de los picos observados a 1336, 1561 cm^{-1} correspondientes a oxido de hierro y agua respectivamente. Por lo tanto el proceso de electrodeposito se propone ocurre bajo la siguiente reacción:

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$$



Mo Cr Fe

Fig. 1 Se muestra el mapeo de microanálisis de tres elementos en acero inoxidable 316 una vez efectuado el electrodepósito. El aumento de la intensidad del color indica una mayor concentración de los elementos. Por lo tanto el depósito de Mo fue muy localizado.

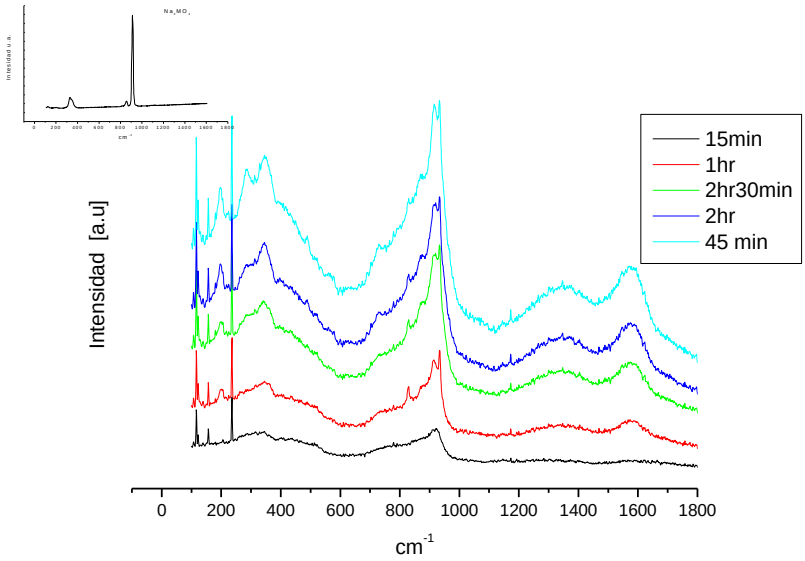


Fig. 2. Espectros Raman de recubrimientos de Mo sobre acero al carbón con diferentes tiempos de electrodepósito. En recuadro se muestra un espectro de $Na_2Mo_4.2H_2O$. El laser de excitación fue de 514 nm.

Conclusiones

El electrodepósito de Molibdeno es adherente solamente en acero al carbón. El recubrimiento es predominantemente una estructura hidratada de heptamolibdato de hierro ($Mo_7O_{24}^{6}$) mezclada con este compuesto no hidratado. Y en menor proporción tiene fases amorfas de MoO_3.

Bibliografía

1. Boucherit, Nadir; Hugot-Le Goff, Anne, Faraday Discussions 94 (1992) 137-47.
2. Olsson, C.-O. A.; Landolt, D., Electrochimica Acta (2003), 48(9), 1093-1104
3. L. E. Moron, Tesis de Maestría en proceso, Posgrado CIDETEQ (2007).
4. S. V. Rivas, F. Manriquez, I. R. Terol, L.G. Arriaga, G. Orozco, Corrosion Performance of Stainless Steel and Coatings in Simulated Fuel-Cell Media, Book of abstracts HU-19 and Completed HU-19, Proceedings HYPOTHESIS VII, HYdrogen POwer THeoretical and Engineering Solutions International Symposium, March 27-30 (2007), Mérida, Yucatan, México. ISBN 968-6114-21-1.
5. Wang, Kang; Li, Ying-Sing; He, Peixin, Electrochimica Acta (1998), 43(16-17), 2459-2467
6. M. A. Py, K. A. Maschke, Physica B, 1981, 105, 376
7. Lee, Se-Hee; Seong, Maeng Je; Tracy, C. Edwin; Mascarenhas, Angelo; Pitts, J. Roland; Deb, Satyen K. Solid State Ionics (2002), 147(1,2), 129-133
8. Dieterle, M.; Weinberg, G.; Mestl, G., Physical Chemistry Chemical Physics (2002), 4(5), 812-821.