



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**ESTUDIO DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE ALEACIONES OBTENIDAS
POR ELECTRO CO DEPOSICIÓN DE MOLIBDENO Y NÍQUEL EN SOLUCIONES DE
CITRATO AMONIO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MENCIÓN QUÍMICA**

PAMELA ALEJANDRA LAZO ACUÑA

**PROFESOR GUÍA:
DR. LUIS CIFUENTES SEVES**

**PROFESOR CO GUÍA:
DR. TOMÁS VARGAS VALERO**

**COMISIÓN:
DR. PAULO ARAYA FIGUEROA
DR. JUAN PATRICIO IBÁÑEZ RIVERA
DR. RODRIGO PALMA HILLERNS**

**SANTIAGO DE CHILE
JUNIO 2011**

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo el estudio del mecanismo de nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni electro depositadas desde soluciones de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel en solución. Se estudia también el comportamiento electroquímico de electrolitos de citrato amonio con distintas razones de concentración de molibdeno y níquel en solución ($[Mo]/[Ni]_{solución}$), con la finalidad de determinar las condiciones bajo las cuales es posible electro obtener una aleación completamente metálica.

Se emplean técnicas electroquímicas como voltametría de barrido lineal y crono amperometría para caracterizar la cinética de las soluciones en estudio y determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni. Se emplea una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo para determinar las principales reacciones laterales que participan en el proceso. Finalmente, a partir de un modelo de nucleación de aleaciones de molibdeno, se obtienen los principales parámetros cinéticos que caracterizan el proceso de co deposición de Mo-Ni.

Los resultados obtenidos muestran que a medida que disminuye la razón $[Mo]/[Ni]_{solución}$, el incremento de la densidad de corriente asociado probablemente a la reducción del níquel presente en solución, se inicia a potenciales más positivos. Del mismo modo, el porcentaje de metalización de molibdeno en depósitos obtenidos a distintas razones de $[Mo]/[Ni]_{solución}$, muestra una transición hacia un depósito completamente metálico a medida que el potencial se hace más catódico, como también a medida que disminuye la razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$. Se obtiene una completa metalización de molibdeno en los depósitos electro obtenidos desde una solución con una razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ igual a 0,25, donde experimentalmente se favorece la incorporación de níquel en el depósito en comparación con la composición que teóricamente debiera tener. Para las otras razones estudiadas, siempre un porcentaje de compuestos oxidados de molibdeno está presente, favoreciéndose la incorporación de molibdeno y oxígeno en el depósito.

El estudio de la morfología de aleaciones de Mo-Ni indica que están conformadas por estructuras globulares similares a una coliflor. Por otra parte, desde las metalografías obtenidas para aleaciones completamente metálicas se observa un crecimiento dendrítico del depósito.

El estudio del mecanismo de nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni electro obtenidas en un baño de citrato amonio con una razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ igual a 0,25, indica que bajo las condiciones estudiadas el proceso de nucleación es instantáneo para potenciales más catódicos que -1002 mV, iniciándose la formación de la aleación a un potencial aplicado de -927 mV.

A partir del ajuste de los datos experimentales a un modelo de nucleación existente, es posible indicar que los cristalitos de Mo-Ni presentan forma hemisférica. El coeficiente de difusión asociado al proceso de metalización de molibdeno es cercano a $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, y su bajo valor indica un proceso de difusión en el sólido. Es por esto que probablemente, la reducción de los óxidos de molibdeno depositados a cortos tiempos en la superficie del cátodo, a su estado metálico, sea un proceso controlado por la difusión de protones a través del sólido.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que me han acompañado durante estos años de estudio.

A mis padres por su apoyo incondicional, a mi hermana por ser mi mejor amiga y a la distancia a mi querido tata por su cariño y sabios consejos.

A los profesores Tomás Vargas y Luis Cifuentes por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo de tesis, como también a los profesores que conforman la comisión evaluadora: Sr. Paulo Araya, Sr. Juan Patricio Ibáñez y Sr. Rodrigo Palma por sus valiosos comentarios que ayudaron a mejorar la calidad del trabajo realizado.

Agradezco especialmente a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Gobierno de Chile por haber financiado mis estudios de doctorado y a la Beca de estancias cortas de investigación de la Universidad de Chile.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES GENERALES	1
1.2. ESTADO DEL ARTE.....	2
1.3. HIPÓTESIS DE TRABAJO	8
1.4. OBJETIVOS.....	9
1.4.1. Objetivo general	9
1.4.2. Objetivos específicos	9
CAPÍTULO 2	10
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
2.1. METALURGIA DEL MOLIBDENO Y NÍQUEL	10
2.1.1. Propiedades, características y existencia del molibdeno	10
2.1.1.1. Minería y procesamiento del molibdeno	11
2.1.1.2. Usos del molibdeno	12
2.1.2. Propiedades, características y existencia del níquel	13
2.1.2.1. Minería y procesamiento del níquel	13
2.1.2.2. Usos del níquel	15
2.2. EL PROCESO DE ELECTRO DEPOSICIÓN	16
2.2.1. Co deposición inducida	16
2.2.2. Co deposición inducida de aleaciones de Mo-Ni	17
2.2.2.1. Mecanismo de co deposición de Mo-Ni	18
2.3. ESTUDIO DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO	20
2.3.1. Formación y crecimiento de un grupo de adiones	21
2.3.2. Estudio de la morfología	22
2.4. TEORÍA DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.....	25
2.4.1. Nucleación en sitios activos	25
2.4.2. Análisis de las transientes de corriente.....	26
2.4.2.1. Corriente asociada al crecimiento de un núcleo controlado por difusión	26
2.4.2.2. Transientes de corriente en ausencia de traslape	26
2.4.2.3. Transientes de corriente después del traslape.....	27

CAPÍTULO 3.....	30
TRABAJO EXPERIMENTAL	30
3.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	30
3.1.1. Voltametría de barrido lineal.....	30
3.1.2. Cronoamperometría.....	30
3.1.3. Microbalanza de cristal de cuarzo	32
3.1.4. Metalografías.....	33
3.1.5. Microscopio electrónico de barrido.....	34
3.1.6. Micro análisis de rayos x por dispersión de energías.....	34
3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	35
3.2.1. Obtención de aleaciones de Mo-Ni a corriente constante para distinta composición del electrolito en estudio.....	35
3.2.2. Realización de metalografías.....	37
3.2.3. Estudio electroquímico de molibdeno y níquel en soluciones de citrato amonio mediante voltametría de barrido lineal y obtención de transientes de corriente por cronoamperometría.....	38
3.2.4. Estudio electroquímico de molibdeno y níquel en soluciones de citrato amonio realizado en microbalanza de cristal de cuarzo	39
 CAPÍTULO 4.....	 41
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1. PRINCIPALES REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE CO DEPOSICIÓN DE Mo-Ni	41
4.2. OBTENCIÓN DE ALEACIONES DE Mo-Ni A CORRIENTE CONSTANTE PARA DISTINTA COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO EN ESTUDIO.....	44
4.2.1. Cálculo de eficiencia de corriente y consumo específico de energía	44
4.2.2. Descripción de los resultados obtenidos.....	47
4.2.3. Medición de Eh, pH y tensión de celda de las soluciones estudiadas	53
4.2.4. Metalografías realizadas a depósitos de Mo-Ni obtenidos a corriente constante para distinta composición del electrolito en estudio	54
4.2.5. Conclusiones desprendidas del estudio de aleaciones de Mo-Ni obtenidas a corriente constante para distinta composición del electrolito en estudio.....	55
4.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE SOLUCIONES DE CITRATO AMONIO QUE CONTIENEN MOLIBDENO Y NÍQUEL	56
4.3.1. Especiación de soluciones de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel.....	56
4.3.2. Estudio del comportamiento electroquímico de soluciones de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel mediante voltametría de barrido lineal	57
4.3.3. Estudio electroquímico de soluciones de citrato amonio para tres razones de concentración de molibdeno y níquel en solución realizado mediante voltametría de barrido lineal y cronoamperometría.....	61

4.3.4. Conclusiones desprendidas del estudio electroquímico de soluciones de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel.....	75
4.4. ESTUDIO DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE ALEACIONES DE Mo-Ni	75
4.4.1. Conclusiones desprendidas del estudio de la nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni	82
4.5. OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	82
4.5.1. Conclusiones desprendidas desde el cálculo de los parámetros cinéticos.....	91
CAPÍTULO 5.....	92
5.1. CONCLUSIONES GLOBALES	92
REFERENCIAS	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de un ión hidratado en el plano externo de Helmholtz esperando su depósito e incorporación al retículo cristalino.....	20
Figura 2. Proceso electroquímico de nucleación y crecimiento.....	21
Figura 3. Mecanismo de transferencia de iones desde el borde del sustrato.	22
Figura 4. Mecanismo de transferencia de iones desde una terraza e incorporación a un sitio esquina.....	23
Figura 5. Gráfica de i versus E , donde E_p^c representa el potencial correspondiente al pico de corriente de la reacción catódica.	30
Figura 6. Perfil de tiempo-potencial, E_1 es el valor inicial y E_2 es el potencial donde no ocurre reducción de O.....	31
Figura 7. Respuesta de corriente debido a cambios en el potencial.....	31
Figura 8. Esquema del equipo experimental empleado en la electro co deposición de aleaciones de Mo-Ni a corriente constante.....	36
Figura 9. Esquema del equipo experimental empleado en el estudio electroquímico de aleaciones de Mo-Ni.....	39
Figura 10. Esquema del equipo experimental empleado en la electro co deposición de aleaciones de Mo-Ni en microbalanza de cristal de cuarzo.....	40
Figura 11. Parte anterior y posterior de los depósitos obtenidos.	47
Figura 12. (a, b) Experimento 1: Imagen de la parte anterior y posterior del depósito, respectivamente, obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (c, d) Experimento 7: Imagen de la parte anterior y posterior del depósito, respectivamente, obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (e) Experimento 9: Imagen de la parte posterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (f) Experimento 10: Imagen de la parte anterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x. I, II y III corresponden a los puntos analizados en los depósitos.....	48
Figura 13. (a) Experimento 2: Imagen de la parte anterior del depósito obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (b) Experimento 4: Imagen de la parte anterior del depósito obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (c) Experimento 12: Imagen de la parte posterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (f) Experimento 13: Imagen de la parte anterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x. I, II y III corresponden a los puntos analizados en los depósitos.....	51

Figura 14. Metalografías obtenidas de los depósitos resultantes: (a) experimento 7 y (b) experimento 10.	54
Figura 15. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	58
Figura 16. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$	59
Figura 17. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,05 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	60
Figura 18. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$ y 0,05 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$	61
Figura 19. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,1 mol/L $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,025 mol/L $\text{Ni}_{\text{solución}}$	63
Figura 20. Depósito obtenido a -1177 mV con aumento 2000x.	63
Figura 21. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,025 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	64
Figura 22. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	65
Figura 23. Depósito obtenido a -877 mV con aumento 2000x.	66
Figura 24. Depósito obtenido a -977 mV con aumento 2000x.	67
Figura 25. Depósito obtenido a -1177 mV con aumento 2000x.	68
Figura 26. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	70
Figura 27. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	71
Figura 28. Depósito obtenido a -877 mV con aumento de 2000x.	72
Figura 29. Depósito obtenido a -1177 mV con aumento de 2000x.	73
Figura 30. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	74
Figura 31. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	77

Figura 32. Variación de la masa depositada en función del tiempo a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	79
Figura 33. Densidad de corriente asociada a la deposición de Mo-Ni en función del tiempo a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	79
Figura 34. Densidad de corriente versus tiempo ^{3/2} para nucleación progresiva a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	80
Figura 35. Densidad de corriente versus tiempo ^{1/2} para nucleación instantánea a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	80
Figura 36. Densidad de corriente asociada a la evolución de hidrógeno en función del tiempo a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	81
Figura 37. Densidad de corriente asociada a la deposición de níquel y molibdeno en función del potencial en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	84
Figura 38. Log (i) en función del potencial asociada a la deposición de níquel en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	85
Figura 39. Ajuste de datos experimentales de densidad de corriente en función del tiempo asociados a la deposición de Mo-Ni a distintos valores de potencial aplicado en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	87
Figura 40. Variación del número de núcleos en función del potencial obtenida a partir del ajuste de parámetros.....	88
Figura 41. Reducción del molibdeno presente en solución para formar dióxido de molibdeno.....	89
Figura 42. Reducción del níquel presente en solución para formar níquel metálico y una capa de compuestos oxidados de molibdeno.....	89
Figura 43. Proceso de reducción de MoO_2 a molibdeno metálico, con la consiguiente formación de la aleación de Mo-Ni.....	90
Figura 44. Esquema del proceso de nucleación y crecimiento obtenido para aleaciones de Mo-Ni electro depositadas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de las soluciones utilizadas, valores de densidad de corriente aplicada, temperatura de trabajo y velocidad de rotación.....	36
Tabla 2. Composición porcentual del MoO ₃ de grado químico.	37
Tabla 3. Relación [Mo]/[Ni] _{solución} y Mo/Ni _{atómica} , porcentaje atómico de níquel y molibdeno, peso del depósito, eficiencia de corriente y consumo específico de energía.....	45
Tabla 4. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 1.	49
Tabla 5. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 1.	49
Tabla 6. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 7.	49
Tabla 7. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 7.	49
Tabla 8. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 9.	50
Tabla 9. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 10.	50
Tabla 10. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 2.....	52
Tabla 11. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 4.....	52
Tabla 12. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 12.....	52
Tabla 13. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 13.....	52
Tabla 14. Especiación de soluciones de citrato amonio con distintas razones de concentración de molibdeno y níquel en solución.....	57
Tabla 15. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -1177 mV.....	64
Tabla 16. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -877 mV.....	66

Tabla 17. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -877 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.	66
Tabla 18. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -977 mV.	67
Tabla 19. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -977 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.	68
Tabla 20. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -1177 mV.	69
Tabla 21. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -1177 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.	69
Tabla 22. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -877 mV.	72
Tabla 23. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -877 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.	73
Tabla 24. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -1177 mV.	73
Tabla 25. Composición elemental del depósito obtenido potencioestáticamente a -902 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	76
Tabla 26. Composición elemental de la aleación de Mo-Ni electro depositada sobre una capa de óxidos a -1127 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$	76
Tabla 27. Razón de composición Mo/ Ni_{peso} obtenida en los depósitos electro obtenidos a distintos potenciales aplicados.	78
Tabla 28. Valores de α empleados en el ajuste del modelo.	86
Tabla 29. Valores de V_{Mo} y V_{Ni} empleados en el ajuste del modelo.	86
Tabla 30. Valores obtenidos para D, k y N a partir del ajuste de los datos experimentales.	87

LISTA DE DEFINICIÓN DE SÍMBOLOS

A = constante de velocidad de nucleación [s^{-1}].

A^* = área del electrodo [m^2].

α = fracción de masa de níquel depositada sobre la masa total del depósito.

c = concentración de las especies electro activas en el seno de la solución [mol/m^3].

D = coeficiente de difusión [m^2/s].

ρ = densidad [kg/m^3].

F = constante de Faraday [C/mol].

f_0 = frecuencia de resonancia del modo fundamental del cristal [Hz].

Δf = cambio en la frecuencia de oscilación [Hz].

I_{celda} = intensidad de corriente de celda [A].

i = densidad de corriente [A/m^2].

k_{ox} = constante de proporcionalidad [$mol/m^2 \cdot s$].

k_{Mo} = velocidad de deposición del metal [m/s].

M = peso molecular del metal depositado [kg/mol].

$m_{depositada}$ = masa de la aleación depositada [kg].

Δm = cambio en la masa interfacial depositada sobre el electrodo de trabajo [kg].

N_0 = densidad de sitios activos para la nucleación [m^{-2}].

$N_{(\infty)}$ = número de sitios activos en la superficie del electrodo [m^{-2}].

$N_s(\eta)$ = número de saturación de sitios activos que dependen del sobre potencial aplicado [m^{-2}].

η_c = sobre potencial crítico de nucleación [V].

P_e = peso equivalente de la aleación [kg/keq].

R = constante universal de los gases ideales [$J/mol \cdot K$].

S_{ox} = superficie del electrodo cubierta por óxidos [m^2].

t = tiempo [s].

μ = módulo de cizalla del cristal [$\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$].

V_{celda} = tensión de celda [V].

V_{Ni} = volumen molar de níquel [m^3/mol].

V_{Mo} = volumen molar de molibdeno [m^3/mol].

W = energía necesaria para la electro deposición [J].

z = valencia del ión metálico.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES GENERALES

El molibdeno es un elemento que no puede ser electro depositado como metal desde soluciones acuosas ya que es altamente reactivo en agua y se deposita como una mezcla de óxidos y/o hidróxidos. Sin embargo, puede ser co depositado con elementos del grupo hierro (Ni, Fe y Co) en presencia de aniones orgánicos (ej. citrato) formando una aleación a través de un fenómeno llamado co deposición inducida (Brenner, 1963).

Se han realizado numerosos estudios sobre el proceso de co deposición de molibdeno y níquel, ya sea en electrolitos ácidos desde los cuales experimentalmente se ha observado que es posible obtener depósitos con un bajo contenido en molibdeno, como también en medios alcalinos donde el molibdeno puede alcanzar el 33 por ciento en peso. Del mismo modo, se ha observado que la presencia de hidróxido de amonio en solución mejora la eficiencia de corriente del proceso, mientras que la presencia de citrato entrega depósitos más homogéneos, como también mantiene un pH estable durante el proceso de electro deposición.

En soluciones acuosas que contienen molibdeno, un elemento del grupo hierro y un compuesto orgánico, la reducción del molibdeno presente en solución a su estado metálico ocurre en etapas, que pueden estar acompañadas por la acumulación en el baño de compuestos de molibdeno de valencia intermedia, lo cual produce cambios graduales tanto en las propiedades como en la composición de las aleaciones obtenidas. Sin embargo, la razón para este fenómeno aún no está clara, debido a que el proceso que ocurre en el cátodo, como las reacciones anódicas que suceden en ánodos insolubles en una solución que contiene iones de molibdeno multi cargados, aún no han sido clarificadas (Eliaz, 2006). Es por esto, que la investigación sobre el mecanismo involucrado en el proceso de co deposición de molibdeno con cada uno de los metales del grupo hierro es esencial para poder obtener una buena relación entre las propiedades del depósito obtenido y las condiciones de electro deposición.

Durante el proceso de electro deposición los núcleos metálicos son producidos por reducción de los iones metálicos desde un electrolito y posteriormente estos núcleos crecen hasta formar una capa del metal de un espesor deseado sobre el cátodo. La cinética de nucleación y el mecanismo de crecimiento de los primeros núcleos metálicos formados sobre el sustrato inicial son críticos, ya que determinan las propiedades físico químicas de los materiales electro depositados, por lo que constituyen aspectos básicos que deben ser estudiados y comprendidos. Es en este contexto, que la electro deposición de molibdeno ha ganado importancia debido a las características magnéticas y electro catalíticas de sus aleaciones (Gómez et al., 2004).

1.2. ESTADO DEL ARTE

A la fecha se han realizado diversos estudios sobre el proceso de co deposición de Mo-Ni. La mayor parte de las investigaciones han estado enfocadas en el estudio del efecto que tienen los distintos parámetros operacionales, tales como concentración de especies en solución, temperatura, pH y potencial aplicado, entre otros, sobre la composición y morfología de las aleaciones electro depositadas de Mo-Ni. Por otro lado, algunas investigaciones se han centrado en caracterizar la cinética del proceso de co deposición de Mo-Ni, basándose principalmente en estudiar cómo las distintas razones de especies de molibdeno y níquel presentes en solución afectan la cinética del proceso de electro deposición. Otra área de investigación ha abordado el estudio de las propiedades estructurales, especialmente la resistencia a la corrosión que poseen las aleaciones que contienen molibdeno y níquel, y cómo la incorporación de los elementos que conforman la aleación inciden en cada una de estas propiedades. En cuanto al estudio del mecanismo del proceso de co deposición de Mo-Ni, una serie de trabajos se han centrado en este tema. Menor atención se ha puesto en el estudio de las especies químicas presentes en un baño de citrato amonio en el cual molibdeno y níquel están presentes, siendo estos estudios desarrollados principalmente en electrolitos de sulfato-citrato a pH ácido, debido a la mayor complejidad de la química de las especies presentes en medios alcalinos, mientras que el estudio de la nucleación de aleaciones de Mo-Ni no ha sido abordado en profundidad en ninguna investigación, siendo este último tema de estudio desarrollado preferentemente sobre la electro deposición de aleaciones de Mo-Co en medio ácido.

A continuación se entrega una breve descripción de las principales investigaciones realizadas sobre el proceso de co deposición de Mo-Ni y los principales resultados obtenidos en cada una de ellas.

A la fecha una serie de investigaciones se han realizado con la finalidad de describir el posible mecanismo de reducción (en múltiples etapas) de las especies de molibdeno presentes en un electrolito empleado para electro depositar aleaciones de Mo-Ni. Chassaing et al., 1989, propusieron un mecanismo de co deposición basado en una reducción gradual (paso a paso) del molibdato en solución, que involucra la formación de un intermediario de MoO_2 , el cual es posteriormente reducido a molibdeno metálico por acción de los átomos metálicos de níquel.

Estos investigadores identificaron tres dominios principales del proceso en función del potencial: (i) a bajos valores de potencial ocurre la reducción del molibdeno presente en solución a un óxido de Mo(IV) por acción de las especies de Ni^{+2} presentes en el baño, formando un óxido mixto de molibdeno-níquel con la fórmula tentativa MoO_2Ni_4 , el cual facilita la descarga de hidrógeno generada por la reducción de citrato, (ii) a elevados valores de potencial ocurre la reducción del óxido mixto de molibdeno-níquel, generando evolución de hidrógeno que inhibe la formación de compuestos en la superficie (reacción lenta) y (iii) la reducción del óxido mixto facilitada por el paso anterior, lo que lleva a la formación de la aleación de Mo-Ni.

Posteriormente, y entre los trabajos más citados se encuentran los realizados por Podlaha et al., 1996a, 1996b, 1997, quienes estudiaron el proceso de electro co deposición de molibdeno con un elemento del grupo hierro a pH básico en soluciones con hidróxido de amonio y citrato de sodio.

A partir de este estudio ellos postularon un posible mecanismo de co deposición de molibdeno con un metal del grupo hierro y un modelo matemático que trata de explicar este mecanismo de co deposición. El mecanismo propuesto se basa en que la reducción de los metales del grupo hierro ocurre en dos pasos, donde se genera una especie monovalente adsorbida sobre la superficie del electrodo, la cual posteriormente es reducida al metal sólido. Por otra parte, supone que las especies divalentes del grupo hierro presentes en el electrolito también participan en la reducción del molibdeno a su estado metálico, lo cual involucra la formación de un intermediario entre molibdeno y el metal del grupo hierro que es adsorbido en la superficie del electrodo; de este modo, la competencia por los sitios libres en la superficie del electrodo por estos dos tipos de intermediarios determina la velocidad relativa de deposición de molibdeno y del metal del grupo hierro. De acuerdo con el mecanismo propuesto, diferencias en la cinética de reducción del metal del grupo hierro (adsorción del intermediario de la reacción) son responsables de la variación observada en el contenido de molibdeno presente en el depósito (Podlaha et al., 1996b).

Estos investigadores establecieron que el transporte de masa es un importante parámetro en el proceso de electro deposición de aleaciones de Mo-Ni bajo condiciones donde la concentración de molibdeno en el electrolito es menor que la de níquel. De este modo, la co deposición de Mo-Ni está fuertemente influenciada por la velocidad rotación del electrodo. Por otro lado, encontraron que en un electrolito rico en molibdeno la velocidad de deposición está limitada por el flujo de níquel.

Ellos estudiaron el efecto de parámetros como: temperatura, velocidad de rotación, concentración de citrato, entre otros, sobre la composición y estructura de aleaciones de Mo-Ni obtenidas en electrolitos con una mayor concentración de níquel que de molibdeno en solución. Las principales observaciones desprendidas de este trabajo fueron:

- La concentración de molibdeno en la aleación aumenta a medida que aumenta la velocidad de rotación, lo cual es consistente con un control por transporte de masa, a su vez, que la deposición de níquel está controlada por transferencia de carga.
- El contenido de molibdeno en la aleación se incrementa con el incremento de la concentración de molibdeno en solución; sin embargo, este comportamiento presenta un límite.
- A bajas densidades de corriente ($< 300 \text{ A/m}^2$) y concentraciones de molibdeno en solución menores a $0,045 \text{ mol/L}$, los depósitos obtenidos son negros constituidos principalmente por óxidos e hidróxidos; en cambio, para concentraciones mayores los depósitos son metálicos y de color gris.

- El aumento de la concentración de citrato en solución incrementa el contenido de molibdeno en la aleación; sin embargo, este efecto alcanza un máximo a una cierta concentración de citrato, a partir de la cual otras adiciones no implican un cambio significativo en el contenido de molibdeno presente en el depósito.
- Un incremento en la concentración de citrato causa la disminución del espesor de la aleación y, por ende, de la eficiencia de corriente.
- A todas las temperaturas se produce un incremento en el porcentaje de molibdeno que aumenta a medida que la densidad de corriente aumenta.
- La concentración de hidróxido de amonio es un factor crítico. A grandes concentraciones de amonio (sobre 0,4 mol/L), el contenido de molibdeno en la aleación disminuye a cualquier valor de densidad de corriente.
- Un alto contenido de molibdeno en el depósito produce una aleación con grietas y pequeños huecos, mientras que aleaciones con bajo contenido de molibdeno presentan una estructura granular y sin quiebre, que pudieran presentar un mayor interés práctico.

Además del caso anterior, en este trabajo se estudió un electrolito que contenía una mayor concentración de molibdeno que de níquel en solución. En este caso, sería de esperar que la deposición de níquel estuviera controlada por transporte de masa y la deposición de molibdeno estuviera bajo control por transferencia de carga. Sin embargo, experimentalmente se ha observado que no ocurre un cambio significativo en la composición de la aleación con la variación de la velocidad de rotación, así la corriente parcial de níquel exhibe un plató limitado por transporte de masa cuya altura se incrementa con la velocidad de rotación. Por otro lado, inesperadamente, se ha observado que la corriente parcial de molibdeno también es controlada por transporte de masa; de este modo, a medida que la velocidad de rotación se incrementa las dos corrientes parciales aumentan en la misma proporción, de manera que la composición de la aleación es independiente de la velocidad de rotación. De esta forma, a partir del comportamiento observado es posible indicar que la velocidad de deposición de molibdeno en el electrodo es controlada por el flujo de níquel.

De acuerdo a lo anterior, si la concentración de níquel en el electrolito es mucho más pequeña que la de molibdeno, la densidad de corriente parcial de molibdeno es controlada por la velocidad de deposición de níquel. Esto entrega una evidencia directa del efecto inductor que tiene la deposición de níquel sobre la deposición de molibdeno. Así también, hasta ahora ha sido aceptado que cuando la concentración de molibdeno en la aleación se incrementa, la eficiencia de corriente catódica acompañante disminuye.

Si bien el mecanismo propuesto por estos investigadores es el más aceptado hasta la fecha, ha sido fuertemente criticado por algunos investigadores (Eliaz, 2006), ya que el modelo matemático

que surge de éste considera una gran cantidad de parámetros ajustables e implica una serie de suposiciones. Adicionalmente, no explica cómo ocurre la reducción de los dos iones solubles involucrados, que por comprender la transferencia de dos electrones no puede ser un proceso que involucre sólo un paso.

Otras investigaciones se han enfocado en estudiar las especies químicas presentes en los electrolitos empleados en electro depositar aleaciones de Mo-Ni. Entre éstas encontramos la de Uekawa et al., 1998, quienes mediante el estudio de los espectros de absorción visible de tres electrolitos que contenían molibdeno, níquel y citrato en solución, níquel y citrato en solución, y níquel y molibdeno en solución a pH 5,0, determinaron las principales especies químicas que participan en el proceso de co deposición de aleaciones de Mo-Ni. A partir de este estudio, ellos determinaron que en un electrolito que contiene molibdeno y níquel en solución, se forma un cluster de $\text{Ni}^{+2}\text{-MoO}_4^{-2}$ el cual es roto al añadir citrato a la solución, siendo esta la causa de la imposibilidad de obtener una aleación metálica de Mo-Ni en ausencia de citrato en solución. Por otra parte, determinaron que en electrolitos con $\text{Ni}^{+2}/\text{MoO}_4^{-2}/\text{Cit}^{-3}$ en solución a razón 1/1/1 la obtención de aleaciones de Mo-Ni no es posible debido a que si bien la formación del cluster $\text{Ni}^{+2}\text{-MoO}_4^{-2}$ no ocurre, por un lado, el níquel no se encuentra completamente acomplejado con citrato, y por otro, experimentalmente demostraron que el níquel en solución no puede ser reducido electroquímicamente a su estado metálico a pH 5,0 en ausencia de citrato, por lo cual el níquel es depositado como NiOH impidiendo la deposición de la aleación metálica.

En ésta área de investigación también encontramos el trabajo realizado por Murase et al., 2000, quienes emplearon espectroscopía Raman para determinar las especies de Mo(VI) presentes en un electrolito de citrato a un pH 5,0, ajustado por la adición de ácido sulfúrico. A partir de este estudio y al igual que Uekawa et al., 1998, determinaron que la electro deposición de aleaciones no es posible en un electrolito que no contiene citrato, ya que éste interactúa formando especies tanto con níquel como con molibdeno. Por otra parte, indicaron que un exceso de citrato en el baño produce una disminución de la eficiencia de corriente. Estos investigadores compararon las especies que se forman en un baño que contiene níquel y citrato en solución, y otro que contiene níquel, molibdeno y citrato en solución, determinando que las especies presentes en ambos baños son idénticas, corroborando con esto, el importante rol que juega el níquel en la deposición de aleaciones de Mo-Ni.

Entre las investigaciones que abordan el estudio de la resistencia a la corrosión de aleaciones electro depositadas de Mo-Ni, encontramos el trabajo realizado por Chassaing et al., 2004, quienes investigaron aleaciones de Mo-Ni electro depositadas desde un baño de citrato amonio a un pH de 8,5 y 9,5, con la finalidad de determinar cómo el contenido de molibdeno presente en el depósito y/o las condiciones en las cuales se realiza la electro deposición, afectan el tamaño de grano del depósito y a su vez, cómo éste influye en la resistencia a la corrosión del depósito. Ellos a partir del empleo de una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM), determinaron que la evolución de hidrógeno se inicia a potenciales más anódicos que la deposición de la aleación de Mo-Ni. Por otra parte, empleado la misma herramienta electroquímica en el estudio de la corrosión de estas aleaciones, establecieron que a medida que el contenido de molibdeno en la aleación se incrementa y el tamaño del grano del depósito disminuye, la resistencia intrínseca a la corrosión de la aleación de Mo-Ni aumenta; obteniendo la

mayor resistencia a la corrosión en aleaciones con un porcentaje en peso de molibdeno entre el 15 y 30 por ciento.

Como se mencionó anteriormente, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre el proceso de co deposición de Mo-Ni han estado enfocadas en determinar el efecto que tienen los parámetros operacionales sobre el proceso de co deposición de Mo-Ni y sobre las propiedades de las aleaciones electro depositadas. Así, dentro de esta área de estudio encontramos el trabajo realizado por Chassaing et al., 1995, quienes estudiaron el proceso de electro co deposición de Mo-Ni desde un baño de citrato amonio ajustado a un pH de 9,0, empleando como electrodos de trabajo diversos sustratos como: níquel, platino y discos de carbono. A partir del estudio de pulsos anódicos, observaron que en el rango de potencial comprendido entre -250 a -100 mV no se produce disolución de níquel ni de la aleación Mo-Ni; sin embargo, cuando la polarización fue de -100 mV aparece una corriente anódica, lo cual indica que ocurre una reacción de disolución que probablemente corresponde a la disolución de molibdeno. Por otro lado, observaron que los depósitos obtenidos son nodulares, e igualmente que por medio de la aplicación de corriente continua para efectuar la deposición, la eficiencia de corriente para la obtención de superficies sin quiebres con un contenido de molibdeno sobre el 30 por ciento es muy baja (aproximadamente 45%).

Marlot et al., 2002, estudiaron la electro deposición de aleaciones de Mo-Ni mediante pulsos en electrolitos ricos en níquel, con el objetivo de lograr una mejor comprensión de cómo los parámetros de pulsos de platinado influyen en el proceso de co deposición de Mo-Ni en un baño de citrato amonio. A partir de este estudio, observaron que existen diferencias en el comportamiento del sistema Mo-Ni dependiendo del largo del pulso aplicado. Así, para pulsos menores de 10 segundos la composición de la aleación es igual a la obtenida desde la aplicación de corriente continua e independiente de los parámetros del pulso; en cambio, para pulsos más largos el contenido de molibdeno en la aleación se incrementa en relación al método de corriente continua.

Sanches et al., 2003, también estudiaron la electro deposición de aleaciones de Mo-Ni desde un baño de sulfato-citrato a pH 4,0, realizando una caracterización del sistema a partir de voltametrías cíclicas y determinando la influencia de la concentración de los iones metálicos en el proceso de electro co deposición. A partir de lo anterior, indicaron que la electro deposición de Mo-Ni sólo se logra a potenciales muy negativos (-1200 mV) donde se produce, además, evolución de hidrógeno. Por otra parte, observaron que en electrolitos con razones de Mo:Ni en solución 1:10, el molibdeno presente en solución como Mo(VI) es en primer lugar reducido a un óxido de Mo(IV) y subsecuentemente depositado en la aleación, concluyendo así, que para esta razón de concentración la deposición de Mo-Ni es un proceso anómalo, es decir, el metal menos noble es depositado preferentemente.

Donten et al., 2005, estudiaron el proceso de co deposición de Mo-Ni a partir de un baño que contenía pirofosfato, cloruro de amonio, sulfato de níquel y molibdato de sodio en solución a un pH \approx 8,5 en una celda de tres electrodos con una lámina de cobre como electrodo de trabajo. Ellos obtuvieron aleaciones más bien rugosas, lo cual fue contra restado con la incorporación al baño de agentes de brillo y humectación. Experimentalmente, al igual que Podlaha et al., 1996a,

observaron que la cantidad de molibdeno depositada se incrementa al incrementar la cantidad de molibdeno en solución, lo que es acompañado de una disminución de la velocidad de deposición, y a su vez está ligado a una disminución de la eficiencia de corriente. Estos investigadores asocian este cambio con una mejora de las propiedades catalíticas del níquel hacia la reacción de evolución de hidrógeno.

Kuznetsov et al., 2003, 2005, 2006, estudiaron el efecto de los iones amonio y citrato en el proceso de electro deposición de Mo-Ni. Ellos indicaron que el aumento de la concentración de ión amonio en solución, produce un aumento en la velocidad de reducción de óxidos de molibdeno, como también un aumento en el contenido de níquel presente en la aleación. Por otra parte, determinaron que el incremento de la concentración de citrato en solución tiene un efecto inhibitor sobre la formación de óxidos de molibdeno, llevando a aleaciones con un mayor contenido de molibdeno para mayores contenidos de citrato en solución. Estos investigadores indicaron también que en un baño de citrato amonio, el proceso de co deposición de Mo-Ni se iniciaría a -930 mV, obteniendo sólo óxidos de molibdeno a menores potenciales.

Yagi et al., 2007, estudiaron la obtención de aleaciones de Mo-Ni mediante electrolisis de pulsos alternados sobre un sustrato de níquel en un baño de citrato donde el pH fue ajustado a 1,0 y 5,0 mediante la adición de ácido sulfúrico. A partir de este estudio, ellos demostraron que es posible obtener aleaciones de Mo-Ni de distinta composición sin la necesidad de preparar electrolitos con distintas razones de especies en solución, sino más bien a partir del control de los parámetros de pulso de la electrólisis.

En cuanto al estudio de aleaciones que contienen más de un metal del grupo hierro co depositado con molibdeno, se encuentra el trabajo realizado por Dolati et al., 2003, quienes han investigado la electro deposición de aleaciones de Fe-Cr-Ni-Mo a partir de un baño de cloruro con dos agentes complejantes: citrato de sodio y ácido glicólico ($C_2H_4O_3$), con el objetivo de estudiar el efecto de estos últimos, como también el efecto que tienen parámetros experimentales como pH, densidad de corriente y composición del baño en la composición de la aleación resultante. Debido a que el potencial catódico es el factor de control durante la co deposición, el cambio en la calidad y composición de la aleación por efecto del potencial catódico fue estudiado mediante curvas cronoamperométricas. Además, se realizaron una serie de voltametrías de barrido lineal para ilustrar la relación entre la densidad de corriente y el potencial catódico en electrolitos que contenían Mo-Ni, Mo-Fe-Ni y Mo-Fe-Cr-Ni en solución. A partir de este estudio, se determinó que la presencia en el electrolito de los dos agentes complejantes antes mencionados incrementa notablemente la estabilidad del baño. Además, observaron que el contenido de cromo en la aleación aumenta cuando en el electrolito está presente ácido glicólico. Por otra parte, indicaron que la reducción de molibdeno es dependiente de la concentración de níquel en solución lo cual está de acuerdo con el mecanismo de co deposición inducida.

Gómez et al., 2005a, 2005c, por su parte, han estudiado la electro deposición de aleaciones de Mo-Co-Ni a partir de un baño de sulfato y citrato de sodio a pH 4,0, con el objetivo de determinar la capacidad de obtener aleaciones ternarias controlando la incorporación de molibdeno y níquel en el depósito, establecer las etapas de deposición de la aleación, además, de evaluar las propiedades morfológicas, estructurales, como también el comportamiento magnético y

resistencia a la corrosión de los depósitos obtenidos. Para esto, emplearon técnicas electroquímicas como: voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal y cronoamperometría. A partir de los estudios realizados fue posible determinar que para una composición dada del baño, el porcentaje de molibdeno en el depósito disminuye a medida que el potencial se hace más negativo, y aumenta a medida que se incrementa la concentración de molibdeno en solución. Por su parte, el contenido de níquel en el depósito también se incrementa a medida que el potencial se hace más negativo. Estos autores establecieron que la co deposición de Mo-Ni es anómala para ciertas concentraciones de especies en solución. Por otra parte, indicaron que la incorporación de níquel en el depósito no produce una mejora en las propiedades magnéticas del depósito, pero sí en la resistencia a la corrosión en comparación con una aleación de Mo-Co.

A partir de lo anterior, es posible notar que la mayor parte de los estudios realizados sobre el proceso de electro co deposición de Mo-Ni han estado enfocados en lograr optimizar las condiciones de electro deposición de estas aleaciones, con el fin de controlar la incorporación de cada uno de los elementos aleantes en el depósito para su uso en aplicaciones específicas, principalmente, magnéticas o como cátodos catalizadores de HER (reacción de evolución de hidrógeno). Es así, que la mayor parte de la información existente sobre el proceso de co deposición de Mo-Ni se refiere a la composición y propiedades de estas aleaciones electro depositadas en variadas condiciones experimentales. Menor atención se ha puesto en el estudio de la nucleación y crecimiento de estas aleaciones; es por esto, que el presente trabajo abarca este tema de estudio con la finalidad de complementar la reducida información existente al respecto.

1.3. HIPÓTESIS DE TRABAJO

En el presente trabajo se postulan las siguientes hipótesis:

Hipótesis 1: La relación de concentración de las especies de molibdeno y níquel presentes en solución afecta el proceso de co deposición de Mo-Ni, produciendo cambios en el comportamiento de la corriente en función del potencial, lo cual incide en la composición del depósito electro obtenido.

Hipótesis 2: Debe existir una relación específica entre las especies presentes en un baño a partir del cual se desea electro obtener aleaciones de Mo-Ni completamente metálicas, razones distintas a ésta producen la incorporación de compuestos oxidados en el depósito.

Hipótesis 3: A elevados potenciales catódicos, la nucleación de Mo-Ni es instantánea y se minimiza la formación de óxidos de molibdeno, la cual constituye la etapa intermediaria para la deposición de molibdeno metálico desde soluciones de citrato amonio con molibdeno y níquel.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo general

- Determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento de aleaciones de Molibdeno – Níquel electro depositadas desde soluciones de citrato amonio.

1.4.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la cinética del sistema en estudio mediante una serie de barridos realizados con voltametría lineal.
- Determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento, como también los procesos relacionados como adsorción y/o evolución de hidrógeno de las aleaciones electro depositadas de Mo-Ni mediante cronoamperometrías.
- Estudiar la morfología de los depósitos electro depositados de Mo-Ni mediante metalografías y clasificarlos de acuerdo a los tipos propuestos por Fischer.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. METALURGIA DEL MOLIBDENO Y NÍQUEL

2.1.1. Propiedades, características y existencia del molibdeno

El molibdeno (Mo) es un metal de transición ubicado en el grupo 6 de la tabla periódica entre el cromo y el tungsteno. Su número atómico es 42 y su peso atómico es 95,94 g/mol (International Molybdenum Association, 2010).

El molibdeno tiene una de las temperaturas de fusión más altas de todos los elementos 2623 °C aproximadamente, su densidad es 10220 kg/m³, su coeficiente de dilatación es el menor de todos los materiales empleados en ingeniería ($4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 25 °C), mientras que su conductividad térmica excede la de la mayoría de los elementos (138 W/m·K a 20 °C).

Los compuestos de molibdeno que se encuentran frecuentemente en la naturaleza presentan molibdeno en su estado de oxidación más alto, ejemplo de ello son el trióxido de molibdeno (MoO₃), molibdato de sodio (Na₂MoO₄ · 2H₂O), di molibdato de amonio ((NH₄)₂Mo₂O₇) y heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O), entre otros. En solución acuosa el molibdeno se encuentra principalmente como ión molibdato (MoO₄⁻²).

El mineral más común de molibdeno es la molibdenita (MoS₂) donde el molibdeno se encuentra en su estado de oxidación (IV), el mismo estado que presenta el dióxido de molibdeno (MoO₂).

Químicamente el molibdeno es extraordinariamente versátil, presenta estados de oxidación entre -2 y 6, números de coordinación desde 4 a 8 y, en consecuencia, una estequiometría muy variada. Tiene la capacidad de formar compuestos con ligandos inorgánicos y orgánicos con preferencia particular por oxígeno, azufre, flúor y cloro; también puede formar compuestos bi-y polinucleares que presentan enlaces molibdeno-molibdeno y puentes de óxidos. Es esta versatilidad lo que hace que las aplicaciones actuales y potenciales de los compuestos de molibdeno sean muy variadas.

Cuando el molibdeno es añadido en aceros y hierro fundido, mejora la resistencia, la templabilidad, dureza, resistencia a altas temperaturas y resistencia a la corrosión. En aleaciones en base a níquel, el molibdeno mejora la resistencia a la corrosión y la resistencia a la deformación a elevadas temperaturas. Las aleaciones basadas en molibdeno tienen una combinación de propiedades únicas como: alta conductividad térmica y eléctrica, elevada resistencia a las altas temperaturas y baja expansión térmica.

2.1.1.1. Minería y procesamiento del molibdeno

El molibdeno está presente en variados minerales; sin embargo, sólo la molibdenita (MoS_2) está disponible para la producción industrial de productos de molibdeno comercializables. La molibdenita puede producirse por mineralización del cuerpo mineral, aunque frecuentemente se encuentra asociada con sulfuros minerales de otros metales, principalmente cobre. Generalmente, el contenido de molibdeno presente en los cuerpos minerales disponibles se encuentra entre el 0,01 y 0,25 por ciento.

Las minas de molibdeno pueden agruparse en tres clases dependiendo de la composición del cuerpo mineral, así tenemos, las minas primarias cuyo objetivo es solamente la recuperación de molibdenita, las minas de sub productos donde el objetivo principal es la recuperación de cobre, siendo la recuperación de molibdenita un valor económico adicional, y las minas cuya viabilidad requiere que sean recuperados tanto cobre como molibdenita.

Si el mineral se encuentra cerca de la superficie se emplea la tecnología de tajo abierto, en la cual se excava hasta revelar el cuerpo mineral para una fácil extracción. Por otra parte, si el mineral se encuentra bajo tierra se emplea la técnica de espeleología de bloques, donde grandes bloques de mineral se debilitan y se permite que colapsen bajo su propio peso extrayendo la roca resultante a la superficie para su procesamiento.

En cuanto al procesamiento del mineral para la obtención de molibdeno éste está compuesto por varias etapas. La primera etapa del procesamiento consiste en la molienda y chancado del mineral extraído a partículas finas de 1 a 3 μm de diámetro, posteriormente, el mineral molido se mezcla con un líquido y se airea en la etapa de flotación, levantando el mineral de menor densidad que la espuma para ser recogido, mientras que la ganga se hunde para ser desechada. Mediante el proceso de flotación se separan los minerales metálicos de la ganga, y de esta manera en el caso de minerales que contienen cobre y molibdeno, se separa la molibdenita del sulfuro de cobre. El concentrado de MoS_2 resultante, contiene entre 85 y 92 por ciento de MoS_2 . Posteriormente, puede utilizarse el tratamiento de lixiviación ácida para disolver las impurezas como el cobre y el plomo, si es necesario.

La siguiente etapa corresponde al tostado de MoS_2 en aire a temperaturas entre 500 y 650 $^{\circ}\text{C}$ obteniendo como producto MoO_3 concentrado, también conocido como óxido de molibdeno técnico. La molibdenita tostada concentrada resultante suele contener un mínimo de 57 por ciento de molibdeno y menos del 0,1 por ciento de azufre, y puede entregar una serie de productos entre los cuales encontramos:

Ferromolibdeno: Entre el 30 y el 40 por ciento del trióxido de molibdeno producido se transforma en ferromolibdeno (FeMo). Para esto, el óxido técnico se mezcla con óxido de hierro y la mezcla se somete a una reacción térmica reduciéndola con aluminio. El producto resultante son lingotes de ferromolibdeno de varios cientos de kilogramos los cuales contienen entre 60 y 75 por ciento de molibdeno, siendo el contenido restante principalmente hierro. Los lingotes son enfriados al

aire para posteriormente triturarlos y seleccionarlos de acuerdo a los tamaños de partícula especificados para ferromolibdeno.

Productos químicos: La molibdenita tostada concentrada (cerca del 25 por ciento de trióxido de molibdeno) puede dar origen a una serie de productos químicos, a través de sublimación para producir MoO_3 puro, como también a través de procesos de química húmedos. A partir de estos últimos es posible obtener una amplia gama de productos de molibdeno, principalmente óxidos y molibdatos, lo cual se logra mediante la disolución del concentrado tostado en un medio alcalino (hidróxido de sodio o amonio) y la eliminación de las impurezas mediante precipitación y filtración y/o extracción con solventes. La solución resultante de molibdato de amonio se convierte en una serie de productos de molibdato por cristalización o precipitación ácida, los cuales pueden ser procesados posteriormente por calcinación a trióxido de molibdeno puro.

Producción de molibdeno metálico: También es posible obtener molibdeno metálico a partir de la reducción de trióxido de molibdeno puro o molibdato de amonio mediante hidrógeno, a través de dos fases, debido a que la conversión directa del metal libera calor que inhibe el proceso. La primera fase de reducción entrega MoO_2 y se realiza a temperaturas entre 450 a 650 °C, mientras que la segunda fase comprende la reducción del dióxido de molibdeno a molibdeno metálico a temperaturas entre 1000 y 1100 °C.

2.1.1.2. Usos del molibdeno

Como se describió anteriormente, de la minería y procesamiento de minerales que contienen molibdenita surgen una serie de productos, entre los cuales encontramos productos químicos como, por ejemplo, el MoS_2 que se emplea en aditivos solubles en formulaciones de lubricantes y como un importante catalizador en la industria del plástico y del petróleo.

Los molibdatos por su parte, son empleados como inhibidores de la corrosión. El molibdato de sodio se ha utilizado durante muchos años como sustituto de cromatos para la inhibición de la corrosión de los aceros dulces en un amplio rango de pH. Esto se debe a que los molibdatos tienen una toxicidad muy baja y son menos oxidantes y agresivos que los cromatos por los aditivos orgánicos que pueden ser utilizados en las formulaciones inhibidoras de corrosión.

El molibdeno además, es empleado en formulaciones de abonos debido a que constituye un oligoelemento esencial, es decir, un elemento químico requerido en cantidades mínimas por plantas y animales ya que es un componente de la enzima nitrogenasa que cataliza la conversión del nitrógeno atmosférico.

Otros productos como óxido de molibdeno técnico, ferromolibdeno y molibdeno metálico en pellets, son empleados en la fundición como aditivos en aleaciones con acero, níquel, hierro y titanio, lo que produce aleaciones con una excelente resistencia y estabilidad mecánica a altas

temperaturas (hasta 1900 °C). Por otro lado, su gran ductilidad y tenacidad proporcionan en comparación con la cerámica una mayor tolerancia a las imperfecciones y fractura frágil.

2.1.2. Propiedades, características y existencia del níquel

El níquel (Ni) es el elemento 28 de la tabla periódica, su peso atómico es 58,71 g/mol y junto con el hierro y el cobalto constituye el grupo de elementos de transición en la tabla periódica. La estructura cristalina del níquel a través del rango completo de temperaturas sobre su punto de fusión es cúbica centrada en las caras (fcc). Su densidad es 8908 kg/m³ a 25 °C y su punto de fusión y ebullición son aproximadamente 1453 °C y 2730 °C, respectivamente (ASM International, 2000).

El níquel no es un elemento químicamente activo y requiere la presencia de agentes oxidantes para sufrir corrosión. Si bien condiciones reductoras retardan su corrosión como condiciones oxidantes la aceleran, el níquel es también capaz de formar una capa pasiva de óxido resistente a la corrosión bajo ciertas condiciones oxidantes.

En la naturaleza existen una serie de minerales que contienen níquel; pero sólo unos pocos son suficientemente abundantes como para ser significativos para la industria. Las fuentes más importantes de níquel son los sulfuros y las lateritas.

2.1.2.1. Minería y procesamiento del níquel

Como se mencionó anteriormente, la fuente de níquel más importante son los sulfuros. Para recuperar el níquel desde éstos existen tres vías. En la primera de éstas, los sulfuros primeramente son molidos y chancados para liberar los valores minerales y posteriormente sometidos a flotación para concentrar los constituyentes valiosos y descartar la ganga o fracción de roca. Dependiendo del contenido en cobre y pirrotita (hierro) presente en el mineral, es posible obtener un concentrado de cobre y un concentrado de pirrotita en forma separada. Procesos de flotación selectiva y separación magnética pueden emplearse para dividir el concentrado en níquel, cobre y fracciones ricas en hierro para someterlos a tratamientos separados.

A partir del concentrado de hierro puede obtenerse un mineral con alto grado en hierro, óxido de níquel y ácido sulfúrico. Así también, el concentrado de níquel es tratado por proceso piro metalúrgico. La mayor porción es sometida a un proceso de tostado parcial en hornos múltiples o en hornos de lecho fluidizado para eliminar cerca de la mitad del sulfuro y oxidar el hierro asociado. El calcinado caliente es fundido en gas natural u hornos a carbón operando cerca de los 1200 °C, y el producto resultante (mata) es enriquecido con níquel obteniendo una escoria para descarte. Posteriormente, la mata fundida es transferida a un convertidor Pierce Smith donde se oxida el hierro remanente asociado al sulfuro, entregando como producto una mata Bessemer que contiene níquel, cobalto, cobre, pequeñas cantidades de metales preciosos y aproximadamente 22

por ciento de azufre. La escoria generada en la operación de conversión es retornada al horno de fundición para recuperar sus metales valiosos.

La mata Bessemer fundida es moldeada y sometida a un lento enfriamiento controlado para promover la formación de cristales relativamente grandes y discretos de sulfuro de cobre, sulfuro de níquel y una pequeña cantidad de una fase metálica correspondiente a una aleación de níquel y cobre que recoge la mayoría de los metales preciosos. Después de la molienda y el chancado, los elementos metálicos son removidos magnéticamente y tratados en un complejo de refinamiento para recuperar los metales de valor, y la principal fracción de sulfuro es separada por flotación en un concentrado de sulfuros de cobre y sulfuros de níquel.

El sulfuro de níquel es convertido en un óxido granular de níquel sintetizado en un reactor de lecho fluidizado. Una porción de este producto es vendido directamente para la producción de aceros inoxidable, el restante es tratado por cloración a alta temperatura (1200 °C) para disminuir su contenido en cobre hasta aproximadamente 0,5 por ciento, y entonces es reducido por hidrógeno aproximadamente a 500 °C para alcanzar un producto altamente metalizado (95 por ciento) para la venta.

El óxido remanente puede ser convertido en metal puro mediante dos procesos. En uno de ellos, el metal fundido es reducido para producir ánodos metálicos, sometido a refinamiento electrolítico usando un electrolito de cloruro o sulfato con celdas divididas y purificación permanente del electrolito, resultando cátodos de níquel electrolítico y sub productos de cobalto y metales preciosos.

El otro proceso es el proceso carbonyl a presión atmosférica, en el cual el óxido de níquel sintetizado es reducido con hidrógeno y tratado con monóxido de carbono aproximadamente a 50 °C para volatilizar el níquel como carbonilo de níquel gaseoso, el cual posteriormente es descompuesto a 200 °C obteniendo pellets de níquel de alta pureza. El residuo producido contiene sales de cobre, de cobalto y metales preciosos los cuales son recuperados.

La aleación de cobre y níquel obtenida desde el paso de separación de la mata descrito anteriormente, que contiene una cantidad significativa de metales del grupo del platino es derretida en un convertidor de soplado superior rotatorio y su contenido en sulfuro es ajustado mediante soplado con oxígeno a temperaturas sobre 1600 °C. El metal producido es granulado con agua y secado para su posterior tratamiento en reactores de alta presión (6,7 MPa) con monóxido de carbono a 150 °C obteniendo carbonilo de níquel y algunos carbonilos de hierro. Esta mezcla de carbonilos es separada por fraccionamiento y el carbonilo de níquel puro es descompuesto aproximadamente a 200 °C para entregar pellets de alta pureza y níquel en polvo para la venta.

La segunda forma de recuperar el níquel desde los sulfuros, consiste en un procedimiento simple que puede ser usado para procesar minerales de sulfuro de níquel con menor contenido de cobre. Mediante flotación selectiva se produce un concentrado de níquel bajo en cobre, y una pequeña

cantidad de concentrado de cobre para tratamiento posterior. El concentrado de níquel deshidratado es tostado en lecho fluidizado para eliminar el sulfuro, y el flujo calcinado es fundido en un horno de arco eléctrico. Los residuos de la escoria de los hornos se granulan para su disposición, mientras que la mata fundida es transferida a un convertidor Pierce Smith para su posterior conversión a mata Bessemer. Todas las trazas de hierro son eliminadas de la mata mediante soplado de aire, y la escoria producida es retornada al horno eléctrico para recuperar los valores metálicos. La mata convertida, constituida principalmente por sulfuros de níquel (Ni_3S_2) es moldeada en ánodos, los cuales se electrolizan para entregar azufre elemental en el ánodo, y níquel puro como cátodo. La operación de refinamiento también produce óxido de cobalto y residuos de metales preciosos.

La tercera vía para obtener níquel es a través de procesos hidrometalúrgicos, en los cuales el mineral de níquel es concentrado por flotación y posteriormente fundido con un flujo de aire enriquecido en oxígeno para producir una mata fundida y un residuo de escoria. La mata fundida es enfriada, chancada y finamente molida para luego ser llevada a la planta hidrometalúrgica donde es sometida a un proceso de lixiviación bajo presión en una solución concentrada en amonio, empleado aire para solubilizar los metales valiosos, produciendo sulfato de amonio. El licor de lixiviación es tratado por remoción de las impurezas y luego es reducido con hidrógeno a una elevada presión (3 MPa) y 190 °C, obteniendo como producto un granulado de polvo de níquel.

Por otra parte, la recuperación de níquel desde las lateritas (menas de óxidos y silicatos de níquel) consiste básicamente en el secado y precalentamiento del mineral, usualmente bajo condiciones reductoras. La carga caliente producida es posteriormente reducida y fundida en un horno de arco eléctrico, y el metal crudo es refinado y moldeado obteniendo ferroníquel como producto.

2.1.2.2. Usos del níquel

El níquel es uno de los elementos más versátiles e importantes en la industria. Forma parte de aceros inoxidable, hierro fundido y aleaciones no ferrosas. Las aleaciones basadas en níquel son empleadas en aplicaciones que requieren resistencia al calor y corrosión, mientras que las aleaciones de níquel y hierro presentan expansión térmica controlada y características magnéticas blandas, es decir, con baja histéresis.

El níquel junto con el cobalto y el hierro tienen la característica de ser fuertemente ferromagnéticos a temperatura ambiente. Raramente el níquel puro es empleado como material magnético; sin embargo, muchos tipos de aleaciones con níquel explotan las propiedades ferromagnéticas del níquel, entre estas encontramos materiales con alta permeabilidad, aleaciones magnéticas blandas de alta coercitividad y aleaciones permanentemente magnéticas. Aunque generalmente, estas aleaciones son en base a hierro, frecuentemente contienen entre 10 y 20 por ciento o más de níquel.

Un porcentaje pequeño de níquel es empleado en una variedad de propósitos como, por ejemplo, la producción de monedas, baterías de cadmio y níquel e hidruros metálicos que contienen níquel, los cuales son ampliamente usados en baterías de teléfonos celulares, video cámaras y otros aparatos electrónicos, así también, el níquel puede ser empleado como catalizador en ciertas reacciones químicas.

2.2. EL PROCESO DE ELECTRO DEPOSICIÓN

El proceso de electro deposición puede ser definido como el proceso de deposición de una sustancia sobre un electrodo por electrolisis. Este proceso se ha practicado por más de 150 años en la industria y por mucho tiempo fue considerado como un proceso tecnológico empírico de bajo nivel. Si bien, muchos electrolitos se han desarrollado, como también se han identificado diversos aditivos para mejorar las características de los depósitos obtenidos por electro deposición, la mayoría de estos avances han sido en base a métodos de prueba y error más que por haber logrado un profundo entendimiento de los aspectos científicos en este campo.

El proceso de electro deposición ofrece diversas e importantes ventajas comparadas con la mayoría de otras tecnologías de producción de recubrimientos, entre estas encontramos (Eliaz, 2006):

- Bajo costo.
- Equipamiento bastante simple y asequible.
- Posibilidad de cubrir superficies porosas o geométricamente complejas, entre otras.
- Asegura que el metal sea depositado sólo donde es requerido por medio de una adecuada configuración de la celda y de los electrodos.
- Producción de estructuras de gran calidad con buena precisión.
- Operación a temperaturas relativamente bajas, permitiendo la formación de depósitos altamente cristalinos con menor estrés residual.
- Control preciso del espesor, la composición y microestructura del depósito.
- Obtención de materiales densos de alta pureza, con baja densidad de defectos y distribución restringida en cuanto al tamaño de grano.

La mayor variable que afecta al proceso de electro deposición es la distribución de corriente en el cátodo, la cual está determinada por diversos parámetros, tales como la geometría del ánodo y del cátodo, su posición relativa en el baño, la cinética del proceso de transferencia de carga y las condiciones del transporte de masa. Estos parámetros determinan el espesor de los recubrimientos y su uniformidad, como también la composición química local de la aleación depositada.

2.2.1. Co deposición inducida

Ciertos elementos como molibdeno, tungsteno y fósforo, entre otros, no pueden ser electro depositados a su estado metálico desde sus soluciones acuosas; sin embargo, pueden ser

fácilmente co depositados con elementos del grupo hierro, mediante un proceso llamado co deposición inducida.

El término co deposición inducida fue acuñado por Brenner en 1963 para describir un proceso donde (Brenner, 1963):

“un metal que no puede ser depositado solo desde su solución acuosa es co depositado en presencia de otro metal, formando una aleación”.

Primeramente este término fue empleado para describir el proceso de deposición electrolítica de aleaciones Ni-P y posteriormente fue extendido a otros procesos de electro deposición de aleaciones como W, Mo y elementos del grupo hierro.

Es de gran interés desde el punto de vista científico, como también para el desarrollo de electrolitos adecuados para electro deposición, comprender el mecanismo de co deposición inducida. Este proceso puede ser considerado indudablemente como anómalo en el sentido de que no es posible predecir la composición de la aleación desde el comportamiento electroquímico de los elementos individuales que la conforman.

2.2.2. Co deposición inducida de aleaciones de Mo-Ni

Como se mencionó anteriormente, el molibdeno no puede ser obtenido en forma metálica por electro deposición en solución acuosa, pero sí puede ser obtenido por co deposición inducida formando una aleación con un elemento del grupo hierro.

Las aleaciones de Mo-Ni poseen diversas propiedades que las hacen muy útiles, como su elevada resistencia a la corrosión y buenas propiedades físicas y mecánicas, mientras que su actividad catalítica para la evolución de hidrógeno ha sido una de las propiedades más investigadas en la literatura. Por otra parte, constituyen una buena alternativa para reemplazar los recubrimientos basados en cromo que son electro depositados desde electrolitos basados en cromo (VI) altamente tóxicos y con propiedades carcinógenas (Hu et al., 2000, Kuznetsov et al., 2008, Simpraga et al., 1995).

Las aleaciones de Mo-Ni son resistentes a la corrosión en ácidos no oxidantes, álcalis y líquidos que contienen cloruros. Su dureza es alta (5 - 14 GPa) y en contraste con la electro deposición de cromo ésta no disminuye a temperaturas sobre 500 °C.

Las aleaciones de Mo-Ni pueden ser producidas por diversos métodos. La metalurgia del polvo y la producción mecánica de aleaciones son las técnicas más usadas para la preparación de estas

aleaciones; sin embargo, todos estos métodos son muy caros en comparación con la electro deposición de recubrimientos de Mo-Ni (Eliaz, 2006).

Los electrolitos que se han probado para electro depositar aleaciones de Mo-Ni con alto contenido en Mo contienen iones amonio y aniones, tales como ácidos orgánicos poli básicos como citrato, tartrato y ácidos oxálicos, encontrándose el valor de pH de trabajo en estos electrolitos entre 6,0 y 9,0, y si bien ha sido posible obtener aleaciones de Mo-Ni con un contenido de molibdeno que puede llegar a un 33% en peso, aún no existe un mecanismo que permita entender completamente el proceso de reducción de Mo y Ni desde estos electrolitos.

La electro deposición de Mo-Ni es poco empleada en la práctica en comparación a la co deposición de molibdeno con cobalto o hierro y esto es debido a la inestabilidad de los baños de citrato amonio, lo cual se manifiesta en cambios en la eficiencia de corriente del proceso, cambios en la composición de la aleación y variación en la incorporación de óxidos de molibdeno en el depósito de Mo-Ni durante el proceso de electro deposición. Por lo cual, la reproducibilidad de los resultados es baja (Eliaz, 2006, Kuznetsov et al., 2003).

La mayoría de las investigaciones concernientes a electro deposición de recubrimientos compactos de Mo-Ni han sido referentes al mecanismo de deposición, caracterización morfológica y composición de estas aleaciones, mientras que la cinética del proceso ha sido estudiada en relativamente una pequeña cantidad de trabajos.

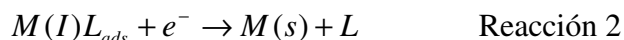
2.2.2.1. Mecanismo de co deposición de Mo-Ni

Se han propuesto una serie de teorías para explicar el mecanismo de co deposición inducida. Entre estas tenemos la de Myers, 1941, quien propuso un mecanismo para explicar el proceso de co deposición inducida de molibdeno en un baño de pirofosfato. De acuerdo a este modelo, una capa de hidróxidos de molibdeno y de metales del grupo hierro se deposita sobre el cátodo, lo cual supuestamente alteraría la permeabilidad de la película, de manera tal que ésta puede ser penetrada por iones de molibdato, siendo de otro modo sólo posible la descarga de hidrógeno.

Otra teoría es la propuesta por Ernst et al., 1958, quienes sugieren que el molibdeno primeramente es depositado como un óxido en presencia de un metal del grupo hierro, el cual podría ser reducido a metal por acción del hidrógeno. Esta teoría considera que el número de electrones impares en el metal del grupo hierro es un índice de su habilidad para formar enlaces con hidrógeno y de esta forma reducir el óxido de molibdeno a su estado metálico.

Un tercer mecanismo y más aceptado hoy en día, es el propuesto por Podlaha et al., 1996b. Estos investigadores postulan que el precursor de la deposición de Mo-Ni es un complejo mixto entre molibdeno y el metal del grupo hierro, el cual es adsorbido en la superficie del cátodo y posteriormente reducido permitiendo la deposición de molibdeno metálico.

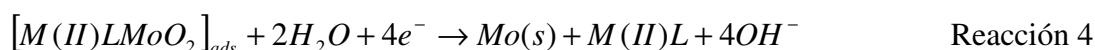
El mecanismo se basa en la premisa de que la reducción del metal del grupo hierro ocurre en dos pasos vía adsorción de un intermediario, tal como se observa en las reacciones 1 y 2:



Donde M representa uno de los intermediarios del grupo hierro (en el caso en estudio Ni) y L es un ligando en este caso el ión citrato.

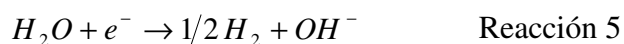
A partir de investigaciones previas se sabe que la deposición de un metal simple como níquel puede ser descrita por un mecanismo de 2 pasos, donde el ión intermediario monovalente es adsorbido en la superficie del electrodo.

El modelo considera también que la reducción del molibdeno en solución, por un lado, depende de las especies intermediarias del metal del grupo hierro debido a la competencia por los sitios disponibles en la superficie del electrodo, y que por otro lado, es catalizada por las especies M(II) presentes en solución, siendo las reacciones involucradas las siguientes:



De esta forma, el níquel se estaría incorporando a la aleación mediante la reducción directa de las especies de níquel en solución, como a través del intermediario adsorbido en la superficie del electrodo, mientras que la incorporación de molibdeno sólo sería por esta última vía.

Es importante además, notar la existencia de reacciones laterales las cuales deben ser consideradas con la finalidad de determinar la eficiencia de corriente para la deposición de la aleación. En este caso, la reducción de agua para formar hidrógeno es la reacción lateral dominante.



Si bien es cierto que este mecanismo es el más aceptado a la fecha, aún existen dudas sobre su aplicabilidad ya que no se ha podido identificar en solución la existencia del complejo intermediario metal molibdeno.

2.3. ESTUDIO DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

La aparición de estructuras estables conocidas como núcleos, es característica en los procesos que involucran transformaciones de fase. Estas estructuras son conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación, y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia, así como también, frecuentemente transformaciones químicas en la interfase entre el núcleo en crecimiento y la fase madre. La secuencia de eventos que conducen a la formación y crecimiento de los núcleos de la fase en formación reduce la sobre saturación (o energía libre de Gibbs en exceso) del sistema y ocurre en todas las transformaciones de fase de primer orden. La nucleación de una fase nueva puede producirse entonces, como consecuencia de variaciones de temperatura, presión o composición y en forma particular, en sistemas electroquímicos, por cambios de potencial eléctrico (Scharifker et al., 2003).

El mecanismo de nucleación y crecimiento consiste en que en el electrolito los iones metálicos que se encuentran solvatados o formando complejos con otros iones presentes en la disolución, tienden a viajar hacia el cátodo cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos. Se forma así la llamada capa de difusión, que tiene un ancho típico del orden de $1 \mu\text{m}$ y que corresponde a la zona de la disolución donde se producen los fenómenos de transporte que abastecen de iones al electrodo. Algunos de los iones que viajan al llegar al electrodo se desolvatan totalmente, por lo cual sobre la superficie del cátodo básicamente se encuentran moléculas de agua orientadas, iones desolvatados y iones solvatados que forman la llamada capa de Helmholtz, con un plano interno definido por los iones desolvatados y un plano externo delimitado por los iones solvatados, tal como se observa en la Figura 1. Esta doble capa presenta un ancho típico de 1 nm (Bockris, 1980, Garcia, 1999).

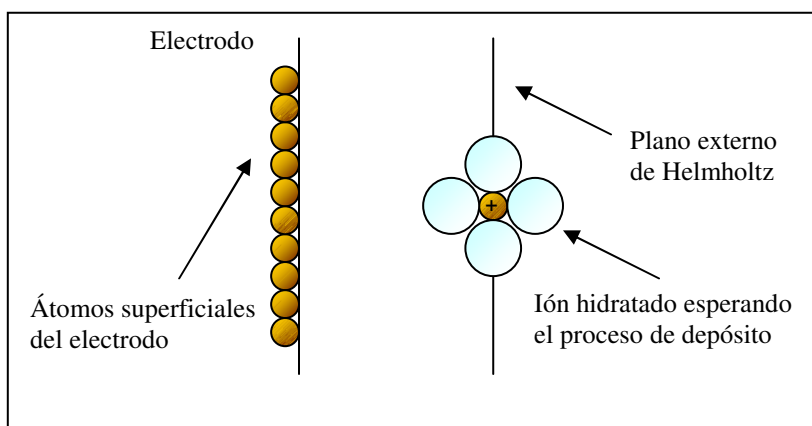


Figura 1. Representación de un ión hidratado en el plano externo de Helmholtz esperando su depósito e incorporación al retículo cristalino.

Luego de esto, los iones desolvatados que están adsorbidos en la superficie del sustrato experimentan la transferencia de carga, reduciéndose hasta átomos neutros, los cuales posteriormente difunden sobre la superficie del sustrato hasta encontrar una posición estable en la zona de crecimiento del depósito.

Un esquema del mecanismo antes descrito se presenta en la Figura 2.

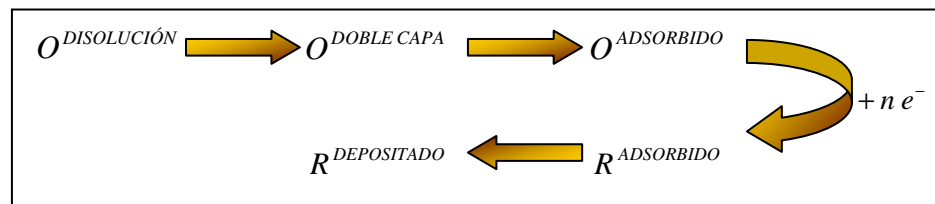


Figura 2. Proceso electroquímico de nucleación y crecimiento.

Así, el proceso de nucleación y crecimiento tiene una velocidad determinada por el paso más lento.

2.3.1. Formación y crecimiento de un grupo de adiones

En la formación y crecimiento de un grupo de adiones existen dos procesos que son fundamentales, el primero corresponde a la llegada y adsorción de los iones (átomos) a la superficie, y el segundo al movimiento de estos iones adsorbidos (adiones, adátomos) en la superficie. Un adión que es depositado en la superficie de un cristal perfecto permanece en ésta, tal como un adión, sólo temporalmente ya que su energía de enlace al cristal es pequeña por lo cual no es una entidad estable en la superficie del cristal, pero puede incrementar su estabilidad por la formación de grupos de adiones. De este modo, la energía libre de formación de un grupo de X iones $\Delta G(X)$ está compuesta por dos términos (Paunovic, 2006), tal como se presenta en la ecuación 1:

$$\Delta G(X) = -X \cdot z \cdot e |\eta| + \phi(X) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde el primer término se relaciona con los X iones transferidos desde la solución a la fase cristalina y el segundo término se relaciona con el incremento en la energía superficial debido a la creación de un cluster de adiones en la superficie. Este incremento en la energía superficial o este exceso de energía, es igual a la diferencia entre las energías de enlace de X iones en el seno de la solución y X iones posicionados en la superficie del cristal.

Así también, ambos términos en la ecuación 1 son función del tamaño de X, mientras el primer término incrementa linealmente con X, el segundo término incrementa en función de $X^{2/3}$.

Cuando se alcanza el máximo valor en ΔG , el tamaño del cluster se conoce como núcleo crítico, siendo éste dependiente del potencial. Así, el crecimiento espontáneo del grupo de átomos es posible después de que se alcanza el máximo en ΔG .

Este grupo de átomos conocido como núcleo crítico es el núcleo de la nueva fase y se caracteriza por presentar la misma probabilidad de crecer o disolverse.

2.3.2. Estudio de la morfología

Debido a que las superficies no son homogéneas, un ión metálico proveniente de la solución dependiendo del sitio en el que se incorpore tendrá asociadas distintas cantidades de energía, por lo que la probabilidad de incorporación de un átomo a la superficie de un cristal será mayor en los sitios de mayor energía de ligadura.

El proceso atómico que constituye el proceso de electro deposición puede ser representado por un ión cuyo estado inicial (presente en solución) es $[X(H_2O)_x]^{n+}$ y su estado final es X^{n+} presente en el enrejado, siendo el estado final de la estructura un adátomo X localizado en un sitio “esquina”. El paso final de la reacción, es la incorporación del adión X^{n+} dentro del sitio “esquina”; sin embargo, debido a la inhomogeneidad de la superficie de un sustrato, la transición desde el estado inicial (solución) al estado final (sitio esquina) puede suceder por dos mecanismos. De este modo, si bien el ión puede encontrar inmediatamente un sitio esquina y ser incorporado dentro de la red, también puede alcanzar el borde del sustrato y de acuerdo al proceso de difusión superficial ser transferido a una esquina, tal como se presenta en la Figura 3 (Paunovic, 2006, Winand, 1992).

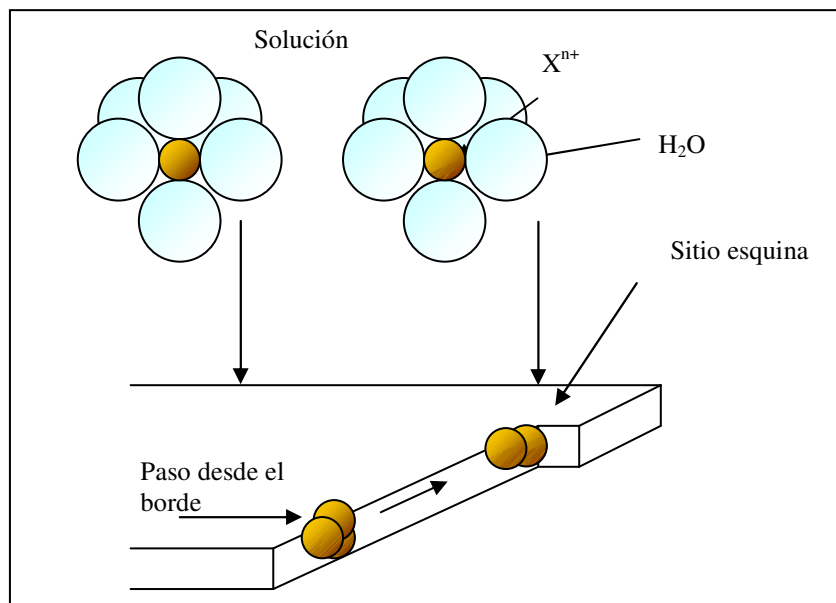


Figura 3. Mecanismo de transferencia de iones desde el borde del sustrato.

Sin embargo, si se termina una fila es necesario que ocurra nucleación unidimensional en una terraza del sustrato, generando más esquinas y permitiendo que el cristal mantenga su estructura (Figura 4, (A)).

La formación de escalones repetibles no es la única vía de crecimiento de un cristal, también es posible que los adátomos que difunden por las terrazas colisionen y formen núcleos en 2D (Figura 4 (B)), los cuales crecerán mediante la incorporación de más adátomos desde la terraza. La característica de la nucleación en 2D es que los núcleos mantienen la orientación cristalina del depósito, pudiendo formar dislocaciones (defectos en la red cristalina) al coalescer. Ahora bien, al existir una mayor interacción entre los adátomos entre sí y con el sustrato, se produce nucleación en 3D.

De este modo, la competencia entre los fenómenos antes descritos, el tipo de depósito y las condiciones de electro deposición determinan la morfología del depósito.

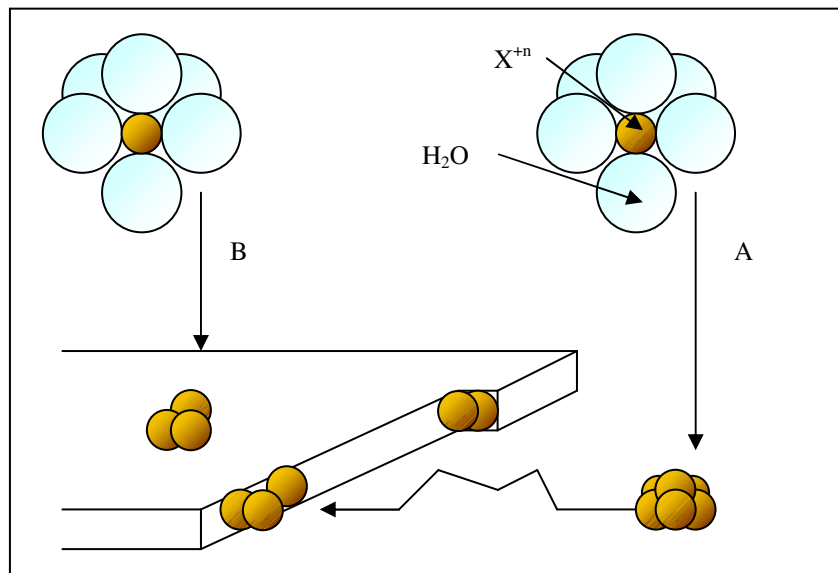


Figura 4. Mecanismo de transferencia de iones desde una terraza e incorporación a un sitio esquina.

Así, de acuerdo a Fischer, 1968, los depósitos policristalinos pueden ser clasificados como (Winand, 1992):

FI, aislado orientado según el campo: este tipo de crecimiento se observa cuando existe baja inhibición o cuando la densidad de corriente se incrementa. Se caracteriza por presentar forma de dendritas o púas.

BR, estructura que reproduce la base: este tipo de crecimiento se observa cuando la inhibición y/o la densidad de corriente es moderada. Se caracteriza por que los cristales reproducen la estructura de la base, derivando en el tiempo en un crecimiento lateral.

FT, texturado orientado según el campo: esta estructura se observa a baja inhibición y/o densidad de corriente. Está constituida por cristales alargados perpendiculares al sustrato que entregan coherencia al depósito.

Z, estructura intermedia: como su nombre lo indica esta estructura es intermedia entre BR y FT.

UD, disperso sin orientación: este tipo de crecimiento se obtiene a elevada inhibición y/o densidad de corriente. El depósito que presenta este tipo de crecimiento no mantiene la estructura ya que presenta nucleación en 3D, es coherente y está constituido por pequeños cristallitos.

El término inhibición mencionado con anterioridad, de acuerdo a Fischer, 1968, se refiere a la presencia en la superficie del electrodo, en la doble capa, o en la capa de difusión de sustancias (moléculas, átomos u iones) diferentes del ión en estudio o de los correspondientes adátomos. Estas sustancias bloquean el proceso catódico y son llamadas inhibidores. Estos usualmente no cubren completamente la superficie catódica y favorecen los sitios activos, y frecuentemente son físicamente o químicamente adsorbidos. Los principales efectos de inhibidores sobre los procesos catódicos son:

- Catálisis negativa de una pre o post reacción (envenenamiento, induciendo un sobre potencial de reacción).
- Reducción simultánea del inhibidor, resultante en una disminución en la densidad de corriente parcial para la reducción catódica del ión en estudio y, por lo tanto, de la eficiencia de corriente; y usualmente también en una contaminación del metal por descomposición de residuos de las moléculas del inhibidor.
- Cambios en la estructura metalográfica y en la textura cristalográfica del depósito.
- Cambios en los valores de los diferentes tipos de sobre potenciales.

De acuerdo a la capacidad de los metales de experimentar inhibición se pueden clasificar en: metales normales, intermedios e inertes. Por otro lado, en el caso de los inhibidores podemos encontrar varios tipos (aniones y cationes inorgánicos, compuestos orgánicos, etc.) los cuales pueden presentar diversos efectos como, por ejemplo, cambiar la estructura de la doble capa influenciando el sobre potencial de transferencia de carga, o adsorberse en el metal cambiando el sobre potencial de transferencia de masa, entre otros.

2.4. TEORÍA DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

2.4.1. Nucleación en sitios activos

Los conceptos básicos de nucleación y crecimiento durante las etapas iniciales de electrocristalización sobre un sustrato determinado son complejas (Varma, 1991). Por ello han surgido diversas teorías para determinar la dependencia del número de núcleos en función del tiempo, que están basadas en que el proceso de nucleación es controlado por la disminución progresiva de sitios activos los cuales van siendo ocupados por los núcleos que nacen.

Fleischmann et al., 1960, asumen que todos los sitios activos sobre un electrodo tienen con el tiempo la misma probabilidad de convertirse en sitios para la nucleación. De acuerdo a esto, la velocidad de nucleación puede ser expresada como (Gunawardena et al., 1982):

$$\frac{dN(t)}{dt} = A \cdot [N_0 - N(t)] \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde A es la constante de velocidad en s^{-1} y N_0 es la densidad de sitios activos para la nucleación en m^{-2} .

Al integrar la expresión anterior desde $t = 0$ hasta $t = t$, donde para $t = 0$, $N_0 = 0$, se obtiene la siguiente expresión para la densidad nuclear en función del tiempo:

$$N(t) = N_0 \cdot [1 - \exp(-A \cdot t)] \quad \text{Ecuación 3}$$

A partir de esta ecuación pueden surgir dos casos; el primero de ellos para $A \ll 1$, cuando el número de núcleos se incrementa linealmente con el tiempo y que se conoce como nucleación progresiva. Para ésta, la ecuación 3 se reduce a:

$$N = A \cdot N_0 \cdot t \quad \text{Ecuación 4}$$

El segundo caso llamado nucleación instantánea ocurre para $A \gg 1$, donde el máximo número de núcleos se forma inmediatamente después de la perturbación de potencial, y la ecuación 3 se reduce a:

$$N = N_0 \quad \text{Ecuación 5}$$

2.4.2. Análisis de las transientes de corriente

Debido a que desde el análisis matemático de las transientes de corriente obtenidas experimentalmente es posible obtener valiosa información sobre las etapas iniciales de nucleación y crecimiento de depósitos metálicos, fue necesario desarrollar expresiones matemáticas en las cuales los parámetros cinéticos que caracterizan el mecanismo de nucleación estén presentes de forma explícita.

A continuación se presentan las ecuaciones de corriente en función del tiempo que se han desarrollado con la finalidad de obtener información del mecanismo de nucleación.

2.4.2.1. Corriente asociada al crecimiento de un núcleo controlado por difusión

Salvo para soluciones concentradas es posible indicar que el crecimiento de núcleos metálicos está controlado por transferencia de masa y la corriente se encuentra determinada por la velocidad de difusión hemisférica, la cual es independiente de la forma del núcleo en crecimiento (Varma, 1991).

De este modo, la corriente relacionada a un núcleo hemisférico en crecimiento controlado por transferencia de masa durante una perturbación del potencial, obtenida a partir de la resolución de una ecuación esférica semi infinita está dada por:

Corriente en función del tiempo asociada al crecimiento de un núcleo controlado por difusión:

$$I(t) = z \cdot \pi \cdot F (2 \cdot c \cdot D)^{3/2} \cdot M^{1/2} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right]^{3/2} \cdot \frac{t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde c es la concentración de las especies electro activas en el seno de la solución, $z \cdot F$ es la carga molar de las especies electro depositadas, M es el peso molecular del metal depositado y ρ es la densidad.

2.4.2.2. Transientes de corriente en ausencia de traslape

A partir de la expresión para $N(t)$ propuesta por Fleischmann, Sluyters-Rehbach et al., 1987, fueron los primeros en considerar y determinar una expresión matemática para la densidad de corriente total para multi nucleación antes del traslape de las zonas de difusión. La ecuación 7 presenta la forma general para el cálculo de la densidad de corriente en ausencia de traslape.

Densidad de corriente en función del tiempo asociada al crecimiento de múltiples núcleos controlado por difusión en ausencia de traslape:

$$i(t) = z \cdot \pi \cdot F \cdot c \cdot (2 \cdot D)^{3/2} \cdot \left(\frac{M \cdot c}{\rho} \right)^{1/2} \cdot \frac{N_0}{A^{1/2}} \left[(A \cdot t)^{1/2} - \exp(-A \cdot t) \int_0^{(A \cdot t)^{1/2}} \exp(\lambda^2) d\lambda \right] \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde para grandes valores de $A \cdot t$ la ecuación anterior se reduce al caso de nucleación progresiva (ecuación 8) siendo la densidad de corriente total proporcional a $(2/3)N_0 \cdot A \cdot t^{3/2}$, mientras que para valores pequeños se reduce al caso de nucleación instantánea (ecuación 9) con una densidad de corriente proporcional a $N_0 \cdot t^{1/2}$.

Densidad de corriente en ausencia de traslape para nucleación progresiva:

$$i(t) = 2 \cdot A \cdot N_0 \cdot z \cdot \pi \cdot F \cdot M^{1/2} \cdot (2 \cdot D \cdot c)^{3/2} \cdot \frac{t^{3/2}}{3 \cdot \rho^{1/2}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Densidad de corriente en ausencia de traslape para nucleación instantánea:

$$i(t) = N_0 \cdot z \cdot \pi \cdot F \cdot M^{1/2} \cdot (2 \cdot D \cdot c)^{3/2} \cdot \frac{t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad \text{Ecuación 9}$$

2.4.2.3. Transientes de corriente después del traslape

Cuando el crecimiento de los núcleos está controlado por difusión, las zonas desarrolladas alrededor de cada núcleo en crecimiento comienzan a agotarse, y a medida que el crecimiento continúa estas zonas comienzan a traslaparse, por lo cual las expresiones para densidades de corriente anteriormente indicadas son inválidas (Varma, 1991).

De acuerdo a lo anterior, las zonas de difusión hemisféricas aisladas coalescen a columnas de zonas de difusión, lo cual se hace equivalente a la difusión lineal para una superficie plana. El traslape de la zona de difusión de los núcleos en nacimiento es equivalente al traslape de parches circulares, lo que resulta en nucleación en dos dimensiones.

Asumiendo que el radio de una zona de difusión hemisférica simple que crece en el tiempo está dado por:

$$r_d = (k \cdot D \cdot t)^{1/2} \quad \text{Ecuación 10}$$

Siendo k una constante numérica determinada bajo condiciones experimentales, la zona de difusión que cubre un área planar viene dada por:

$$\pi \cdot r_d^2 = \pi \cdot k \cdot D \cdot t \quad \text{Ecuación 11}$$

Y considerando que inmediatamente al tiempo $t = 0$, ocurre la nucleación de N núcleos por unidad de área, a un tiempo posterior es posible obtener el área fraccional cubierta por las zonas de difusión asumiendo que no existe solapamiento y que esta dada por:

$$\theta_{ex} = N \cdot \pi \cdot D \cdot t \quad \text{Ecuación 12}$$

Ahora bien, en el caso de núcleos aleatoriamente distribuidos habrá solapamiento de las zonas de difusión, y la zona fraccional de área cubierta por estos núcleos puede ser relacionada con θ_{ex} por medio del teorema de Avrami. Obteniendo:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Ecuación 13}$$

Así, la densidad de corriente en función del tiempo puede ser calculada considerando difusión lineal a partir de la ecuación de Cottrell (Varma, 1991) para un electrodo de área fraccional $\theta(t)$, tal como:

$$i(t) = z \cdot F \cdot c \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-\theta_{ex})] \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde para nucleación progresiva el área cubierta por zonas de difusión esta dada por:

$$\theta_{ex} = \int_0^t A \cdot N_0 \cdot \pi \cdot k \cdot D \cdot t \, dt = \frac{A \cdot N_0 \cdot \pi \cdot k \cdot D \cdot t^2}{2} \quad \text{Ecuación 15}$$

Y para nucleación instantánea por:

$$\theta_{ex} = N_0 \cdot \pi \cdot k \cdot D \cdot t \quad \text{Ecuación 16}$$

De acuerdo a lo anterior, la densidad de corriente en la superficie total del electrodo esta dada para nucleación progresiva por la ecuación 17 y para instantánea por la ecuación 18, respectivamente:

Densidad de corriente después del traslape para nucleación progresiva:

$$i(t) = z \cdot F \cdot c \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{A \cdot N_0 \cdot \pi \cdot k^* \cdot D \cdot t^2}{2} \right) \right] \quad \text{Ecuación 17}$$

Densidad de corriente después del traslape para nucleación instantánea:

$$i(t) = z \cdot F \cdot c \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \left[1 - \exp(-N_0 \cdot \pi \cdot k \cdot D \cdot t) \right] \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde k y k^* son constantes que se obtienen a partir de la densidad de corriente en ausencia de traslape, ya que cuando $t \rightarrow 0$ la densidad de corriente en el área del electrodo θ debe ser idéntica a la densidad de corriente en ausencia de traslape. Igualando la ecuación 17 a la ecuación 8 y la ecuación 18 a la ecuación 9 para $t \rightarrow 0$ se obtienen los siguientes valores para k y k^* :

$$k^* = \frac{4}{3} \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot c \cdot M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 19}$$

y

$$k = \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot c \cdot M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 20}$$

Así, a partir de la correlación lineal de los datos experimentales en una gráfica de i versus $t^{1/2}$ o i versus $t^{3/2}$ de la zona ascendente de la transientes de corriente (antes del solapamiento de las zonas de difusión) es posible determinar si el mecanismo de nucleación existente es instantáneo o progresivo.

CAPÍTULO 3

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1.1. Voltametría de barrido lineal

La voltametría de barrido lineal (LSV) es la técnica en la cual el potencial aplicado a un electrodo es variado con el tiempo en dirección positiva o negativa desde un valor inicial E_i a un valor final E_f a una velocidad constante de barrido (Christensen, 1995).

Las características del voltamograma obtenido en LSV dependen de una serie de factores como:

- La velocidad de transferencia de electrones.
- La reactividad química de las especies electro activas.
- La velocidad de barrido de potencial.

Un voltamograma de barrido lineal, entonces corresponde a la gráfica de corriente en función del potencial (dependiente del tiempo), tal como se muestra en la Figura 5.

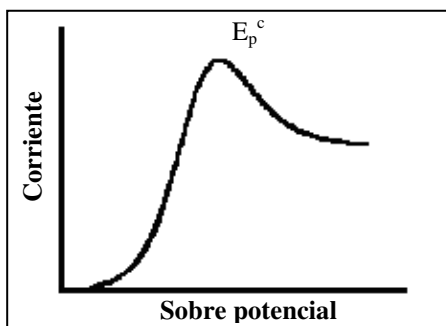


Figura 5. Gráfica de i versus E , donde E_p^c representa el potencial correspondiente al pico de corriente de la reacción catódica.

3.1.2. Cronoamperometría

Esta técnica consiste en aplicar un potencial constante al electrodo de trabajo y registrar la corriente en función del tiempo. Esta es una técnica muy útil para obtener información acerca del proceso de nucleación y crecimiento de un sistema en estudio, ya que desde las transientes de

corriente es posible obtener cantidades, tales como el coeficiente de difusión y la carga de deposición (Bard, 1980).

El principio de la técnica consiste en llevar el potencial a su valor de reposo donde no ocurren reacciones faradaicas y consecuentemente no fluye una corriente significativa. A $t = 0$ el potencial es cambiado instantáneamente hasta un nuevo valor de potencial y se registra la corriente en función del tiempo.

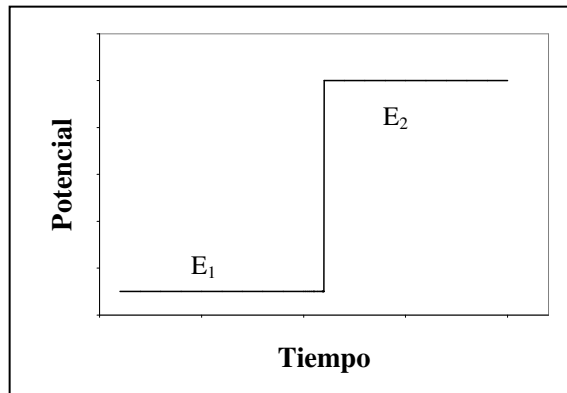


Figura 6. Perfil de tiempo-potencial, E_1 es el valor inicial y E_2 es el potencial donde no ocurre reducción de O.

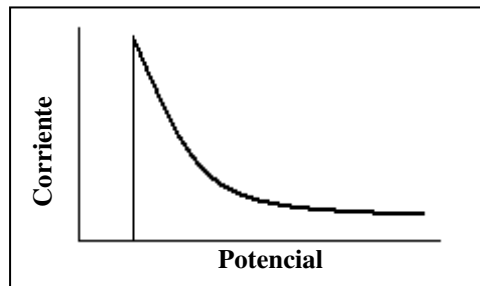


Figura 7. Respuesta de corriente debido a cambios en el potencial.

La caída de la corriente faradaica cuando el potencial es llevado hasta E_1 es descrita por la ecuación de Cottrell (Bard, 1980):

$$I(t) = \frac{n \cdot F \cdot A^* \cdot D^{1/2} \cdot c}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde n es el número de electrones, F es la constante de Faraday en C/mol, A^* es el área del electrodo en m^2 , D es el coeficiente de difusión en m^2/s , c es la concentración en el seno de la solución en mol/m^3 y t es el tiempo en s.

Para procesos controlados por difusión la corriente cae en función de $t^{-1/2}$, esta característica es frecuentemente empleada como prueba del tipo de proceso. Por otra parte, desde la pendiente de I versus $t^{-1/2}$ puede calcularse el coeficiente de difusión D.

3.1.3. Microbalanza de cristal de cuarzo

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) es una poderosa herramienta en el estudio de procesos electroquímicos (EQCM), entre otros (CH Instruments, Electrochemical instrumentation, 2010).

La técnica se basa en las propiedades piezo eléctricas de un cristal de cuarzo que se encuentra entre un par de electrodos de oro. Cuando los electrodos son conectados a un oscilador y una corriente alterna es aplicada sobre estos, el cristal de cuarzo comienza a oscilar a su frecuencia de resonancia debido al efecto piezo eléctrico.

Pequeñas variaciones en la masa depositada en un electrodo localizado en la superficie del cuarzo produce un cambio en su frecuencia de resonancia, permitiendo que cambios de masa producidos por un proceso de electrodo puedan ser determinados in situ.

La ecuación de Sauerbrey relaciona el cambio de masa Δm , con el cambio asociado en la frecuencia Δf , de acuerdo a:

$$\Delta f = \frac{-2 \cdot f_0^2}{A^* \cdot \sqrt{\mu \cdot \rho}} \Delta m \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde Δf es el cambio en la frecuencia de oscilación del cristal en Hz, f_0 es la frecuencia de resonancia del modo fundamental del cristal en Hz, Δm es el cambio de masa interfacial sobre el electrodo en kg, A^* es el área del disco de oro depositado sobre el cristal ($2,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$, para el cristal empleado en este estudio), ρ es la densidad del cristal (2648 kg/m^3) y μ es el modulo cizalla del cristal ($2,947 \cdot 10^{10} \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2$).

La sensibilidad de la microbalanza de cristal de cuarzo es aproximadamente 100 veces mayor que la de una microbalanza electrónica fina, lo que significa que es capaz de medir cambios de masa tan pequeños como una fracción de una monocapa o una simple capa de átomos. Su alta sensibilidad y su monitoreo en tiempo real de cambios de masa sobre el cristal sensor hacen de la QCM una técnica muy atractiva para una gran cantidad de aplicaciones, entre ellas, las aplicaciones electroquímicas, y si bien está claramente establecido que la EQCM puede determinar capas electro depositadas, aún se discute si esta técnica puede efectivamente medir propiedades de la doble capa, tales como adsorción de iones y/o solventes.

3.1.4. Metalografías

La metalografía es una poderosa técnica para estudiar la micro estructura de metales y aleaciones, pudiendo detectar defectos de fabricación y las causas de las fallas de materiales (Günter, 1994).

El examen micrográfico permite observar la microestructura del material. La preparación metalográfica usualmente requiere una secuencia específica de operaciones que incluyen, corte transversal, montaje, desbaste y pulido, limpieza y ataque. Cada uno de estos pasos puede ser llevado a cabo por diversas vías y pueden variar de acuerdo a las propiedades específicas del material a estudiar. A continuación se describen brevemente cada una de las etapas antes mencionadas.

Corte transversal: consiste en cortar el espécimen en trozos pequeños, escogiendo una muestra representativa del material a estudiar. Existen diversos métodos para seccionar el material, entre estos encontramos: corte abrasivo, cincelado por ultrasonido y corte con arco entre otros.

Montaje: El montaje del espécimen en una probeta o dispositivo de sujeción es necesario cuando éste es demasiado pequeño, irregular, poroso o frágil. Un medio de sujeción adecuado debe presentar una buena adhesión al espécimen, resistencia mecánica y resistencia a los atacantes o solventes usados durante la preparación. Dos son los tipos básicos de montaje, colocar la muestra en un soporte o incrustarla en un molde de material orgánico u inorgánico.

Desbaste y pulido: Una vez montada la muestra se realiza el proceso de desbaste, en primer lugar, se realiza el desbaste grueso en el cual la muestra se desbasta con papel lija de manera uniforme disminuyendo sucesivamente el tamaño del grano de la lija. Posteriormente, se realiza el desbaste fino donde la muestra es pulida hasta alcanzar un brillo especular, en esta situación la superficie refleja la luz por igual como un espejo sin generar detalles en la imagen, permitiendo así visualizar la microestructura. Para este procedimiento, generalmente, se emplea una rueda giratoria, alúmina o polvo de diamante, entre otros, con granulometrías cada vez más finas y un paño para pulir el cual se humedece con agua destilada.

Limpieza: comprende eliminar todos los remanentes de los compuestos empleados en la etapa de desbaste y pulido, de modo de evitar la contaminación de la muestra. Frecuentemente, la muestra es limpiada en agua corriente o por ultrasonido por 10 a 30 segundos.

Ataque: El ataque evidencia la estructura del metal o aleación. Existen diversos tipos de ataques físicos y químicos, siendo éste último el más empleado. En el ataque químico la muestra se sumerge con su cara pulida hacia arriba en un reactivo adecuado; posteriormente, la muestra se lava con agua y enjuaga con alcohol o éter. Si el metal en estudio está constituido sólo por un constituyente metalográfico, los límites de grano están sujetos a ataques selectivos debido a las imperfecciones u orientaciones que presentan las impurezas, lo que acelera el ataque local. Por otro lado, si el metal está constituido por más de un constituyente, el constituyente metalográfico

de mayor velocidad de reacción es atacado más rápido por lo cual se verá más oscuro, mientras que el menos atacado reflejará más la luz y se verá más brillante en el microscopio.

Posteriormente a la preparación de la muestra, los depósitos se colocan en un microscopio metalúrgico para ser analizados.

3.1.5. Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un microscopio electrónico de superficie, que permite manipular una gran cantidad de especímenes con muy poca preparación permitiendo el estudio de la morfología de éstos. El SEM produce imágenes de alta resolución, lo cual permite que las características del espécimen en estudio puedan ser examinadas con alta magnificación (Iowa State University, 2006).

La técnica se basa en hacer incidir un haz de electrones en un punto del espécimen analizado, lo cual da como resultado la aparición de diferentes señales, las que al ser captadas con detectores adecuados entregan información sobre la naturaleza de la muestra.

Este bombardeo de electrones también referidos como electrones primarios, expulsa electrones desde la propia muestra; los electrones expulsados también conocidos como electrones secundarios, son atraídos y recogidos por un detector y trasladados a la señal.

La señal de electrones secundarios entrega una imagen de la morfología de la muestra y es la que frecuentemente se emplea para obtener la imagen de la muestra, ya que proporciona una imagen más real de la superficie en estudio.

Por su parte, la señal de electrones retro dispersados se relaciona con el número atómico del material (a mayor número atómico la señal es más intensa). A partir de esto, es posible distinguir en el material distintas fases con diferente composición química, ya que las zonas con menor número atómico se verán más oscuras, mientras que las zonas con mayor número atómico se verán más claras.

3.1.6. Micro análisis de rayos x por dispersión de energías

La espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) es una técnica analítica que utiliza rayos X que son emitidos desde el espécimen cuando éste es bombardeado por un haz de electrones y que permite identificar la composición elemental del espécimen (Herguth Laboratories, 2010).

De este modo, cuando una muestra es bombardeada por un haz de electrones en el SEM, los electrones son eyectados desde los átomos de la superficie de ésta, resultando en una vacancia de electrones que es llenada por un electrón de un nivel más elevado; y un rayo X es emitido para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones. El detector de rayos X de EDS mide el número de rayos X emitidos versus su energía. La energía de los rayos X es característica del elemento desde el cual el rayo X fue emitido. Así, se obtiene un espectro de energía versus la cuenta relativa de los rayos X detectados, el cual permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes.

3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.2.1. Obtención de aleaciones de Mo-Ni a corriente constante para distinta composición del electrolito en estudio

Los experimentos de electro deposición de Mo-Ni a corriente constante fueron realizados en una celda de dos electrodos, el cátodo fue una lámina de cobre de 99,9 por ciento de pureza, con una superficie expuesta de 7,5 cm² unida a un vástago de 10 cm de largo el cual fue cubierto con resina epóxica. El ánodo fue una lámina de platino cuya superficie expuesta fue de 9,0 cm².

Las aleaciones de Mo-Ni fueron electro depositadas desde soluciones acuosas que contenían sulfato de níquel (NiSO₄ · 6H₂O), citrato tri sódico (Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O), hidróxido de amonio (NH₄OH) todos de grado analítico, y trióxido de molibdeno (MoO₃) proporcionado por Molymet. Las soluciones empleadas fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica, para determinar la concentración inicial de níquel y molibdeno en solución.

Se empleó un volumen de 200 mL de solución de trabajo, el cual fue desoxigenado por burbujeo de nitrógeno, la solución fue mantenida bajo agitación constante a lo largo de cada experimento con ayuda de un agitador magnético Mirak Thermodyne. Todos los experimentos fueron realizados a una temperatura constante con ayuda de un baño termo regulado Julabo 13.

Las muestras fueron electro depositadas durante 14400 segundos con ayuda de una fuente de poder marca GW, modelo GPC 3030D. Los experimentos fueron realizados en duplicado. Una vez finalizado el proceso de electro deposición los depósitos fueron lavados con agua desionizada y acetona. La tensión de celda fue medida hasta obtener un valor estable y luego de alcanzar este valor, las mediciones se efectuaron cada 600 segundos. Se registró el peso de los cátodos antes de ser utilizados y una vez finalizados los experimentos. Se midieron los valores de Eh y pH tanto para las soluciones iniciales y finales.

Se obtuvieron imágenes de los depósitos con un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410 del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago, el cual está equipado con micro sonda para análisis de energía dispersiva de rayos X empleada para obtener los análisis de composición de los depósitos con ayuda del Software Vantage 1.4.

Un esquema del equipo experimental se presenta en la Figura 8, mientras que en la Tabla 1 se resumen los valores de los parámetros operacionales y la composición de las soluciones usadas en cada uno de los experimentos realizados.

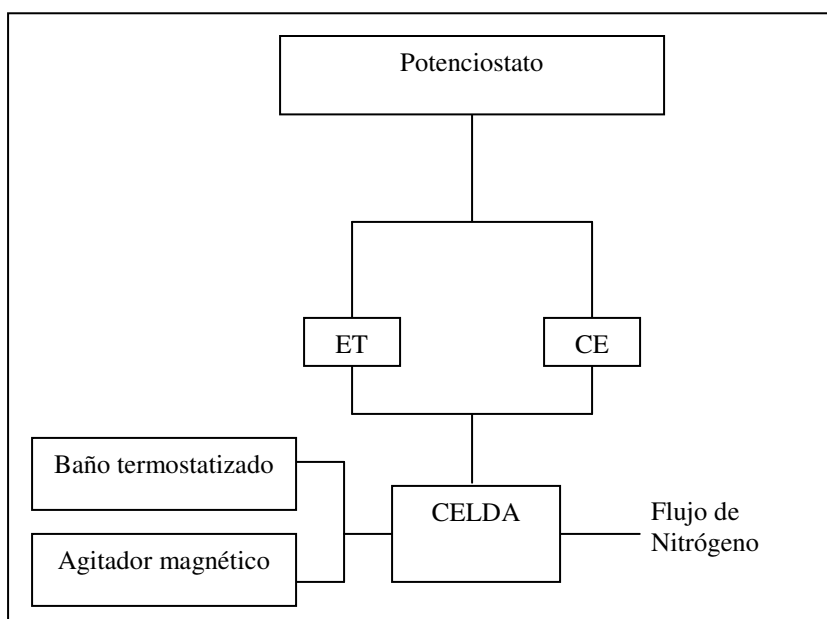


Figura 8. Esquema del equipo experimental empleado en la electro co deposición de aleaciones de Mo-Ni a corriente constante.

Tabla 1. Composición de las soluciones utilizadas, valores de densidad de corriente aplicada, temperatura de trabajo y velocidad de rotación.

Experimento	Mo _{solución} mol/L	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O mol/L	Vel. de rotación rpm	T _{trabajo} °C	Densidad de corriente A/m ²
1	0,05	0,5	150	50	1200
2	0,05	0,5	150	50	200
3	0,05	1,0	150	50	1200
4	0,05	1,0	150	50	200
5	0,02	0,5	150	50	1200
6	0,02	0,5	150	50	200
7	0,05	0,5	150	25	1200
8	0,05	0,5	150	25	200
9	0,05	0,5	75	50	1200
10	0,05	0,3	150	50	1200
11	0,05	0,2	150	50	1200
12	0,15	0,5	150	50	1200
13	0,05	0,5	150	50	3000
14	0,05	0,5	150	50	2000

* Ni_{solución} = 0,2 mol/L y NH₄OH = 0,7 mol/L para todos los experimentos.

Es importante mencionar que el trióxido de molibdeno que se usó en los experimentos presenta una gran cantidad de impurezas, algunas de las cuales fueron detectadas en el análisis de composición de las aleaciones de Mo-Ni electro depositadas. Es por esto, que en la Tabla 2 se entrega la composición química del MoO₃ utilizado.

Tabla 2. Composición porcentual del MoO₃ de grado químico.

Elemento	% en peso
Mo	6,7E+01
O	3,3E+01
Al	1,0E-03
As	1,0E-03
Ca	5,0E-04
Co	1,0E-03
Cr	5,0E-04
Cu	5,0E-04
Fe	2,0E-03
K	1,0E-02
Mg	5,0E-04
Mn	1,0E-03
Ni	5,0E-04
Na	1,0E-03
P	1,0E-03
Pb	1,0E-03
Si	1,0E-03
Sn	1,0E-03
Ti	5,0E-04
V	1,0E-03
Zn	1,0E-03
Zr	1,0E-03
Otras impurezas	5,2E-02

3.2.2. Realización de metalografías

Para la realización de las metalografías los depósitos obtenidos fueron colocados en un molde de resina y una vez secos fueron pulidos con lijas de distinta graduación hasta que el depósito quedó expuesto por uno de sus lados. Posteriormente, el depósito fue pulido con alúmina de 0,1 y 0,05 µm hasta alcanzar un brillo especular y fue colocado en baño de ultrasonido marca Cole-Parmer 8851 por 120 segundos para eliminar las impurezas.

Se realizó el ataque químico de la muestra sumergiéndola en una mezcla de ácido nítrico concentrado y agua desionizada en partes iguales durante 300 s, luego la muestra fue limpiada en baño de ultrasonido por 120 s. Finalmente, la muestra fue observada con microscopio óptico.

3.2.3. Estudio electroquímico de molibdeno y níquel en soluciones de citrato amonio mediante voltametría de barrido lineal y obtención de transientes de corriente por cronoamperometría

Los experimentos se realizaron en una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo utilizado en los experimentos de voltametría de barrido lineal y de cronoamperometría fue un cilindro de cobre de 99,9 por ciento de pureza, 0,35 cm de diámetro y con una superficie expuesta de $0,39 \cdot \text{cm}^2$, mientras que en el estudio de la composición de los depósitos se empleó una lámina de cobre de $0,04 \text{ cm}^2$ de 99,9 por ciento de pureza. El contra electrodo fue un alambre de platino de $1,25 \cdot \text{cm}^2$ de superficie expuesta y el electrodo de referencia fue Ag/AgCl en capilar de Luggin, todos los resultados se expresan en función de NHE.

Antes de cada experimento el electrodo de trabajo fue pulido con alúmina de $1 \mu\text{m}$, limpiado en baño de ultra sonido marca Cole-Parmer 8851 por 120 s y posteriormente lavado con agua desionizada.

El pH de las soluciones fue ajustado a 9,0 mediante la adición de H_2SO_4 y la temperatura de trabajo fue $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las soluciones en estudio contenían heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sulfato de níquel $(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, citrato tri sódico $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e hidróxido de amonio (NH_4OH) todos de grado analítico.

En el caso de los experimentos realizados con la técnica de voltametría de barrido lineal, se estudió el comportamiento de cada una de las especies presentes en solución en un baño de citrato amonio para cuatro valores de concentración de níquel y molibdeno en solución.

En los experimentos de cronoamperometría como en la obtención de aleaciones de Mo-Ni, se trabajó en electrolitos donde la razón analítica de concentración de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]$ en solución fue de 0,25, 1,0 y 4,0.

Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados 5 veces, obteniendo una buena reproducibilidad de los resultados. La concentración de las especies presentes en solución tanto de las soluciones iniciales como de las finales, cuando fue requerido, fue determinada por espectroscopía de absorción atómica.

Los depósitos de Mo-Ni fueron obtenidos aplicando un potencial constante por 900 segundos, para lograr depósitos de mayor espesor. El análisis de composición de las aleaciones se realizó con micro sonda para análisis de energía dispersiva de rayos X, mientras que las imágenes fueron obtenidas con microscopio electrónico de barrido JEOL 5410 del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Santiago. La configuración experimental se presenta en la Figura 9.

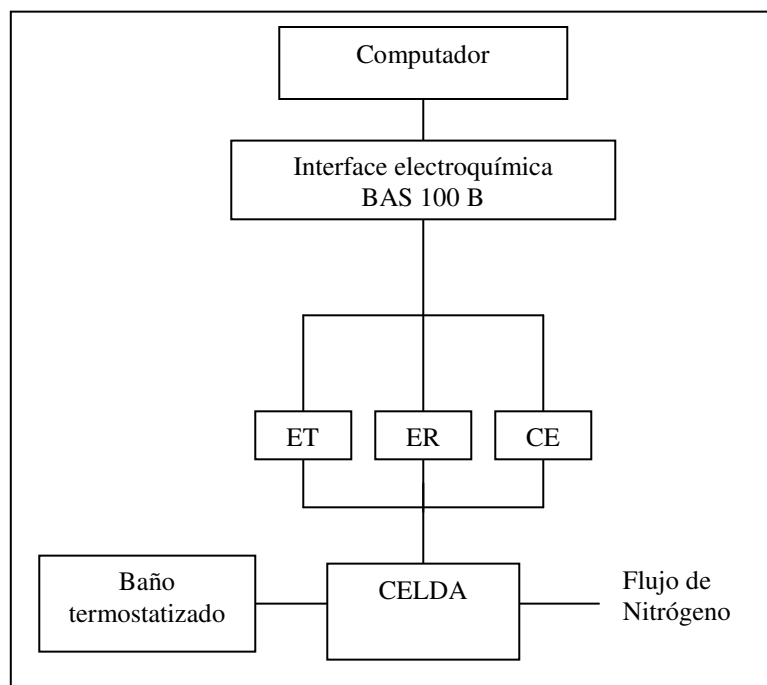


Figura 9. Esquema del equipo experimental empleado en el estudio electroquímico de aleaciones de Mo-Ni.

3.2.4. Estudio electroquímico de molibdeno y níquel en soluciones de citrato amonio realizado en microbalanza de cristal de cuarzo

Los experimentos fueron realizados en una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un electrodo de oro de $0,205 \text{ cm}^2$ sobre el cual se electro depositó cobre, con la finalidad de continuar con la misma superficie de trabajo empleada en los experimentos descritos en los puntos anteriores. El contra electrodo fue un alambre de platino con una superficie expuesta de $0,0314 \text{ cm}^2$ y el electrodo de referencia Ag/AgCl. Todos los resultados se presentan versus NHE.

Para la realización de los experimentos se utilizó una microbalanza de cuarzo marca CHI 440. Se empleó una celda de 4 mL de capacidad, usando 3 mL de solución en cada experimento. La celda se encontraba inserta en un compartimiento de 200 cm de largo, 200 cm de ancho y 200 cm de alto el cual fue llenado con argón antes de cada experimento, del mismo modo, las soluciones fueron burbujeadas con argón por 300 segundos antes de cada experimento manteniendo el flujo de argón en el compartimiento exterior durante el transcurso de éstos.

Las soluciones empleadas contenían heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, sulfato de níquel $(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, citrato tri sódico $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e hidróxido de amonio (NH_4OH) , todos de grado analítico. El pH de las soluciones fue ajustado a 9,0 mediante la adición de H_2SO_4 . Cuando fue necesario, la concentración de níquel y molibdeno de las soluciones iniciales y finales fue analizada por el método de plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

En los experimentos de electro deposición de cobre se empleó una solución que contenía sulfato de cobre y H_2SO_4 , ambos reactivos de grado analítico. La electro deposición se efectuó por 5 segundos aplicando un potencial de $-0,30$ V versus NHE.

Todos los experimentos fueron realizados temperatura ambiente (20 °C aproximadamente). Antes de cada experimento la balanza fue estabilizada hasta alcanzar una frecuencia estable. Cada experimento fue realizado 5 veces logrando una buena reproducibilidad de los resultados obtenidos. La configuración experimental se presenta en la Figura 10.

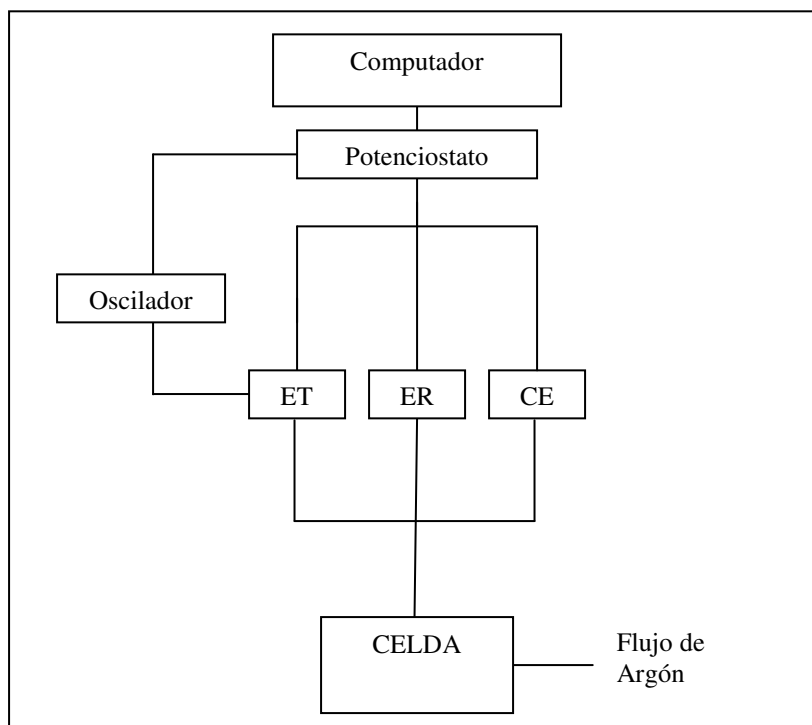


Figura 10. Esquema del equipo experimental empleado en la electro co deposición de aleaciones de Mo-Ni en microbalanza de cristal de cuarzo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de aleaciones de Mo-Ni electro co depositadas desde soluciones de citrato amonio. Los resultados obtenidos se dividen en tres partes, la primera de ellas corresponde al estudio del efecto de parámetros operacionales sobre la composición de aleaciones de Mo-Ni electro co depositadas a corriente constante. Posteriormente, el trabajo se centra en el estudio electroquímico de soluciones acuosas de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel en solución en razones de concentración iguales a 0,25, 1,0 y 4,0, empleando técnicas electroquímicas como LSV y cronoamperometría, incluyendo también una especiación cualitativa del sistema en estudio. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos al trabajar en una microbalanza de cristal de cuarzo, la cual permite obtener el comportamiento electroquímico de una solución de citrato amonio que contiene una razón de concentración de molibdeno níquel en solución igual a 0,25 sin la interferencia de la reacción de evolución de hidrógeno, la cual constituye la principal reacción lateral que afecta el proceso. A partir de estos resultados y desde el ajuste de los datos experimentales de densidad de corriente en función del potencial aplicado a un modelo matemático existente, se entregan los parámetros cinéticos que permiten caracterizar el sistema en estudio.

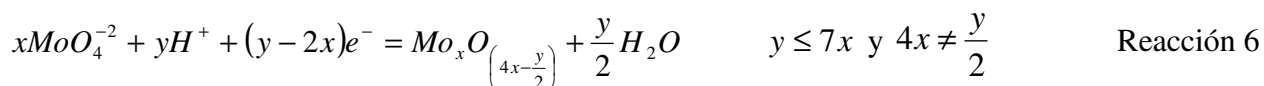
Es importante mencionar que los términos empleados como $\text{Mo}_{\text{solución}}$ o molibdeno en solución y $\text{Ni}_{\text{solución}}$ o níquel en solución se refieren a las concentraciones analíticas (en mol/L) de molibdeno y níquel en solución que fueron determinadas por EAA. Así también, se hace referencia a la razón $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ la cual corresponde a la razón analítica de concentración (en mol/L) de molibdeno y níquel presente en solución, mientras que las razones $\text{Mo}/\text{Ni}_{\text{atómica}}$ y $\text{Mo}/\text{Ni}_{\text{peso}}$ corresponden a la relación de los porcentajes atómicos y en peso, respectivamente, de molibdeno y níquel presentes en los depósitos y que fueron determinados por EDS.

Antes de iniciar la descripción de los resultados se presenta una breve sección que incluye las principales reacciones involucradas en el proceso de co deposición de Mo-Ni en soluciones de citrato amonio, con el objetivo de lograr una mejor comprensión de los resultados obtenidos.

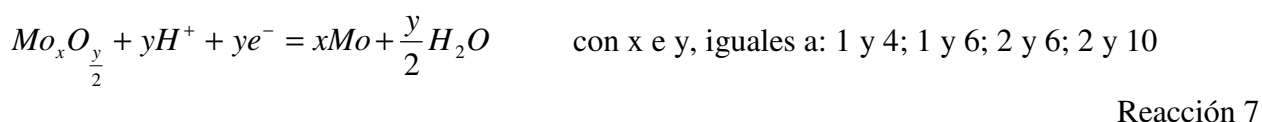
4.1. PRINCIPALES REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE CO DEPOSICIÓN DE Mo-Ni

El proceso de co deposición de Mo-Ni aún no ha sido bien entendido, ya que involucra una serie de reacciones catódicas de reducción de especies complejas formadas por níquel y molibdeno en solución de citrato amonio, muchas de las cuales aún no han sido determinadas. Por otra parte, la reducción del agua para producir hidrógeno gaseoso es una reacción lateral importante de considerar bajo ciertas condiciones experimentales.

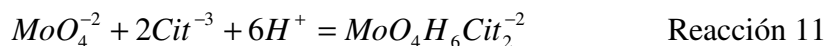
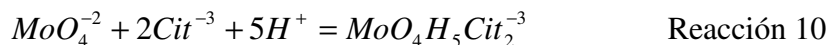
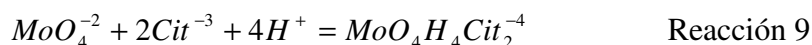
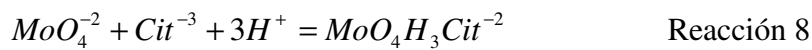
En solución de citrato amonio a pH básico el molibdeno en solución se encuentra principalmente como molibdato, el cual puede ser reducido en solución a compuestos de molibdeno de valencia intermedia de acuerdo a la reacción general que se presenta a continuación:



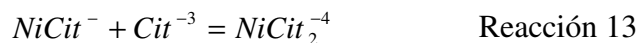
Los compuestos oxidados de molibdeno a su vez pueden reducirse a molibdeno metálico de acuerdo a:



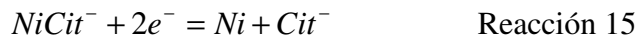
El molibdeno en solución también puede formar complejos con citrato siendo predominantes en solución las especies formadas de acuerdo a las reacciones 8 a la 11.



En relación al níquel presente en una solución de citrato amonio a pH básico, éste puede formar complejos con citrato y amonio. Ya que las constantes de formación de las especies de níquel-citrato son mayores a la de las especies de níquel-amonio, las principales especies complejas presentes en solución son formadas de acuerdo a las reacciones 12 y 13.



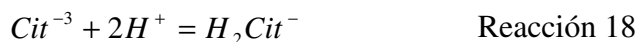
Y las principales reacciones electroquímicas que puede experimentar el níquel son las siguientes:



Otra reacción electroquímica a considerar en el sistema en estudio es la reducción del agua para formar hidrógeno gaseoso de acuerdo a la reacción 16.

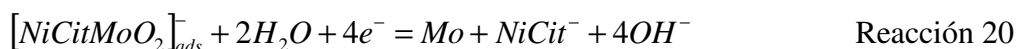
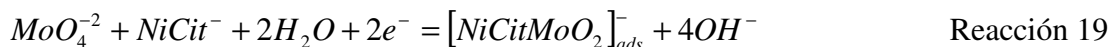


Por otra parte, en electrolitos que contienen una elevada concentración de citrato en solución los equilibrios presentados en las reacciones 17 y 18 cobran importancia.



Si bien es cierto, las reacciones descritas son las reportadas en la literatura para molibdeno y níquel en solución acuosa, experimentalmente se ha visto que no es posible electro depositar molibdeno metálico desde soluciones acuosas en ausencia de un elemento del grupo hierro.

Como fue mencionado anteriormente, las reacciones que se postulan que ocurren en una solución de citrato amonio que contiene níquel y molibdeno, y que hacen posible la reducción del molibdeno a su estado metálico son las siguientes:



De acuerdo a esto, el proceso de co deposición de Mo-Ni se considera que ocurre en etapas, las cuales involucran la reducción del molibdeno en solución (presente principalmente como Mo(VI)) a un óxido de molibdeno de valencia intermedia, el cual posteriormente es reducido a molibdeno metálico desde una especie intermediaria formada con citrato y níquel, cuya fórmula tentativa es $NiCitMoO_2^{-}$. Por su parte el níquel presente en solución, el cual se encuentra

principalmente formando complejos con citrato, puede reducirse a su estado metálico directamente a partir de éstos o desde la especie intermediaria NiCitMoO_2^- .

4.2. OBTENCIÓN DE ALEACIONES DE Mo-Ni A CORRIENTE CONSTANTE PARA DISTINTA COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO EN ESTUDIO

Los resultados presentados a continuación corresponden al estudio del efecto de algunos parámetros operacionales como son: temperatura, densidad de corriente, concentración de citrato y distintas razones de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ en la composición de aleaciones de Mo-Ni electro obtenidas a corriente constante en electrolitos de citrato amonio.

En la Tabla 3 se entregan los valores de eficiencia de corriente, consumo específico de energía, como también los porcentajes atómicos y en peso de los elementos que componen las aleaciones obtenidas en cada uno de los 14 experimentos realizados.

4.2.1. Cálculo de eficiencia de corriente y consumo específico de energía

Para poder caracterizar el proceso de co deposición de molibdeno y níquel en las distintas condiciones experimentales estudiadas se calculó la eficiencia de corriente y el consumo específico de energía en cada caso. Para el cálculo de la eficiencia de corriente se recalcularon los porcentajes atómicos considerando sólo los elementos níquel y molibdeno, con éstos, la Ley de Faraday (ecuación 23) y el área del electrodo de trabajo se obtuvo la densidad de corriente empleada en depositar Mo y la aleación Mo-Ni. Posteriormente, se calculó la eficiencia de corriente de acuerdo a la ecuación 24 en base a la densidad de corriente antes determinada y la densidad de corriente aplicada a la celda.

$$I = \frac{m_{\text{depositada}} \cdot F}{t \cdot P_e} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde F es la constante de Faraday en C/keq, $m_{\text{depositada}}$ es la masa de la aleación depositada en kg, P_e es el peso equivalente de la aleación en kg/keq y t es el tiempo de duración del proceso de deposición en s.

$$\eta_{\text{corriente aleación}} = \frac{I_{\text{Mo-Ni}}}{I_{\text{celda}}} \quad \text{ò} \quad \eta_{\text{corriente Molibdeno}} = \frac{i_{\text{Mo}}}{i_{\text{celda}}} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde $i_{\text{Mo-Ni}}$ es la densidad de corriente empleada en electro co depositar la aleación de Mo-Ni en A/m^2 , i_{Mo} es la densidad de corriente empleada en electro co depositar molibdeno en A/m^2 y i_{celda} es la densidad total de corriente en A/m^2 .

También se calcularon los valores de consumo específico de energía del proceso de electro deposición de Mo-Ni (ecuación 26), el cual fue obtenido a partir del cálculo de la energía necesaria para realizar el proceso en función de la ecuación 25.

$$W = V_{celda} \cdot I_{celda} \cdot t \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde W es la energía en Joule necesaria para la electro deposición, V_{celda} es la tensión de celda en Volt, I_{celda} es la intensidad de corriente de celda en Ampere y t es el tiempo de electro deposición en segundos.

$$CEE = \frac{W}{m \cdot 3,6 \cdot 10^6} \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde CEE es el consumo específico de energía en kWh/kg, W es la energía necesaria para la electro deposición en J y m es la masa electro depositada en kg.

Tabla 3. Relación $[Mo]/[Ni]_{solución}$ y $Mo/Ni_{atómica}$, porcentaje atómico de níquel y molibdeno, peso del depósito, eficiencia de corriente y consumo específico de energía.

Exp.	$[Mo]/[Ni]_{solución}$	$Mo/Ni_{atómica}$	% at _{Mo}	% at _{Ni}	Peso _{Mo-Ni} g	η_{Mo-Ni}	η_{Mo}	CEE kWh/kg
1	0,25	0,34	14,6	43,5	2,79	79,6	32,6	6,46
2	0,25	0,12	9,04	73,5	0,0780	12,5	2,39	16,6
3	0,25	0,28	17,0	59,8	0,965	27,2	9,97	19,0
4	0,25	0,24	13,1	53,6	0,0767	12,8	4,20	17,8
5	0,10	0,10	6,84	70,0	2,40	63,5	9,95	7,34
6	0,10	0,23	17,8	77,9	0,384	63,9	20,0	3,66
7	0,25	0,27	19,0	70,4	2,58	72,3	25,4	11,0
8	0,25	0,23	7,71	33,5	0,179	29,7	9,35	8,49
9	0,25	0,22	16,3	74,0	2,44	67,5	20,6	6,31
10	0,25	0,25	18,1	72,0	3,05	85,1	28,5	6,36
11	0,25	0,28	13,7	49,0	3,15	88,8	32,1	6,76
12	0,75	0,52	14,4	27,5	4,58	13,8	7,31	38,3
13	0,25	0,11	8,13	75,7	2,98	31,5	85,4	29,0
14	0,25	0,30	8,53	28,2	2,95	50,2	19,2	14,8

Como se observa en la Tabla 3, la mayor eficiencia de corriente es obtenida en el experimento 11 con un valor de 88,8 por ciento, en el cual la concentración de citrato añadida al baño es igual a la concentración de níquel en solución, en segundo lugar se encuentra el experimento 10 con una eficiencia de corriente de 85,1 por ciento y en el cual la concentración de citrato presente en el electrolito es levemente superior a la suma de las concentraciones de níquel y molibdeno en solución. Posteriormente, se encuentran los experimentos 1 y 7 ambos realizados con una

concentración de citrato que dobla la suma de las concentraciones de níquel y molibdeno en solución, estos experimentos fueron realizados a una densidad de corriente de 1200 A/m^2 y a una temperatura de trabajo de 50 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Para las mismas condiciones experimentales a excepción de la densidad de corriente aplicada, los experimentos que presentan resultados más similares tanto para 200 A/m^2 como para 1200 A/m^2 fueron los experimentos 5 y 6 donde la concentración de molibdeno en solución fue 10 veces menor a la concentración de níquel en solución. Una eficiencia de corriente sobre el 50 por ciento se obtiene también para el experimento 9 realizado en condiciones similares al experimento 1, pero a una menor velocidad de agitación de la solución.

Por otro lado, las eficiencias de corriente más bajas las entregan los experimentos 2 y 4 ambos realizados a 200 A/m^2 con una concentración de citrato que es dos y cuatro veces, respectivamente, la suma de las concentraciones de níquel y molibdeno en solución, así también una baja eficiencia de corriente se obtuvo en el experimento 12 que fue realizado a una densidad de corriente aplicada de 1200 A/m^2 y el experimento 13 en el cual la densidad de corriente fue de 3000 A/m^2 .

En cuanto al CEE, el menor consumo se obtiene para el experimento 6 donde la razón de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ fue 0,1, seguida por los experimentos 1, 9, 10 y 11 con un CEE en el rango de 6 a 7.

Para experimentos realizados bajo las mismas condiciones experimentales salvo la concentración de citrato añadida al baño, es posible observar que a mayor contenido de citrato menor es la eficiencia de corriente obtenida en el proceso. Esto se debe a la reacción catódica de reducción de citrato, específicamente, de su grupo alcohol que produce evolución de hidrógeno.

A continuación se entrega una breve descripción de los experimentos que presentan los mejores resultados en cuanto a eficiencia de corriente, consumo específico de energía e incorporación de molibdeno al depósito, correspondientes a los experimentos 1, 7, 9 y 10. Aunque el experimento 11 presenta una eficiencia de corriente superior a la obtenida en el experimento 9, el depósito obtenido en este último experimento no presenta oxígeno en su composición. Por otra parte, los experimentos con menor eficiencia de corriente y mayor consumo de energía corresponden a los experimentos 2, 4, 12 y 13.

En la descripción de los resultados se hace referencia a dos zonas que están presentes en los depósitos. Tal como se observa en la Figura 11, la parte anterior se refiere a la zona expuesta del depósito, es decir, la parte del depósito que se formó en contacto directo con la solución, mientras que la parte posterior se refiere a la zona del depósito que se formó en contacto con la lámina de cobre, zona que fue posible de analizar sólo en aquellos casos en que el depósito se desprendió del sustrato.

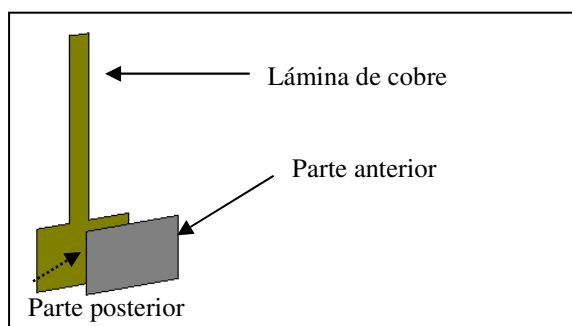


Figura 11. Parte anterior y posterior de los depósitos obtenidos.

4.2.2. Descripción de los resultados obtenidos

Tal como se observa en la Figura 12, los depósitos obtenidos en los experimentos 1, 7 y 10 presentan en su parte anterior estructuras globulares semejantes a una coliflor, siendo de mayor tamaño las estructuras presentes en los depósitos resultantes de los experimentos 7 y 10. El depósito obtenido en el experimento 9 también presenta estructuras globulares en su parte anterior; sin embargo, sólo se cuenta con la imagen posterior del depósito. Desde el simple análisis visual de los depósitos se observó que todos presentaron apariencia metálica, cubrieron completamente la superficie del cátodo y se desprendieron fácilmente de éste.

Los depósitos obtenidos en los experimentos 9 y 10 no presentan oxígeno en su composición, en los depósitos restantes siempre está presente el oxígeno encontrándose mayormente en la parte anterior del depósito, tal como se observa desde la Tabla 4 a la Tabla 9. Las condiciones experimentales de los experimentos 1 y 9 son las mismas, a excepción de la velocidad de agitación de la solución, de lo cual se desprende que al incrementarse la velocidad de agitación de la solución se produce una mayor incorporación de oxígeno en el depósito. Por su parte, los experimentos 1 y 10 sólo se diferencian en la concentración de citrato añadida al baño, indicando que éste es un factor determinante en el contenido de oxígeno presente en el depósito y, por ende, en la deposición de compuestos oxidados depositados junto a la aleación metálica.

La presencia de impurezas en los depósitos, tales como silicio, sodio, y potasio, entre otros, provienen de las impurezas presentes en el MoO_3 , siendo también posible la incorporación de estos dos últimos elementos desde las impurezas contenidas en el citrato.

Los depósitos resultantes de los experimentos 1, 7, 9 y 10 presentaron elevados porcentajes en peso de molibdeno, encontrándose en la mayoría de los casos cercanos al 30 por ciento.

En cuanto a las razones $\text{Mo}/\text{Ni}_{\text{peso}}$ obtenidas en los depósitos, se observa que el depósito resultante del experimento 1 presenta una razón igual a 3 en la zona correspondiente a la matriz de la muestra y cercana a 0,4 en las zonas restantes, como se observa en las Tablas 4 y 5. Debido a esto, probablemente, la composición de la aleación dependa del tiempo de electro deposición.

Por su parte, los depósitos obtenidos en los restantes experimentos presentan razones cercanas a 0,4 en todas las zonas analizadas.

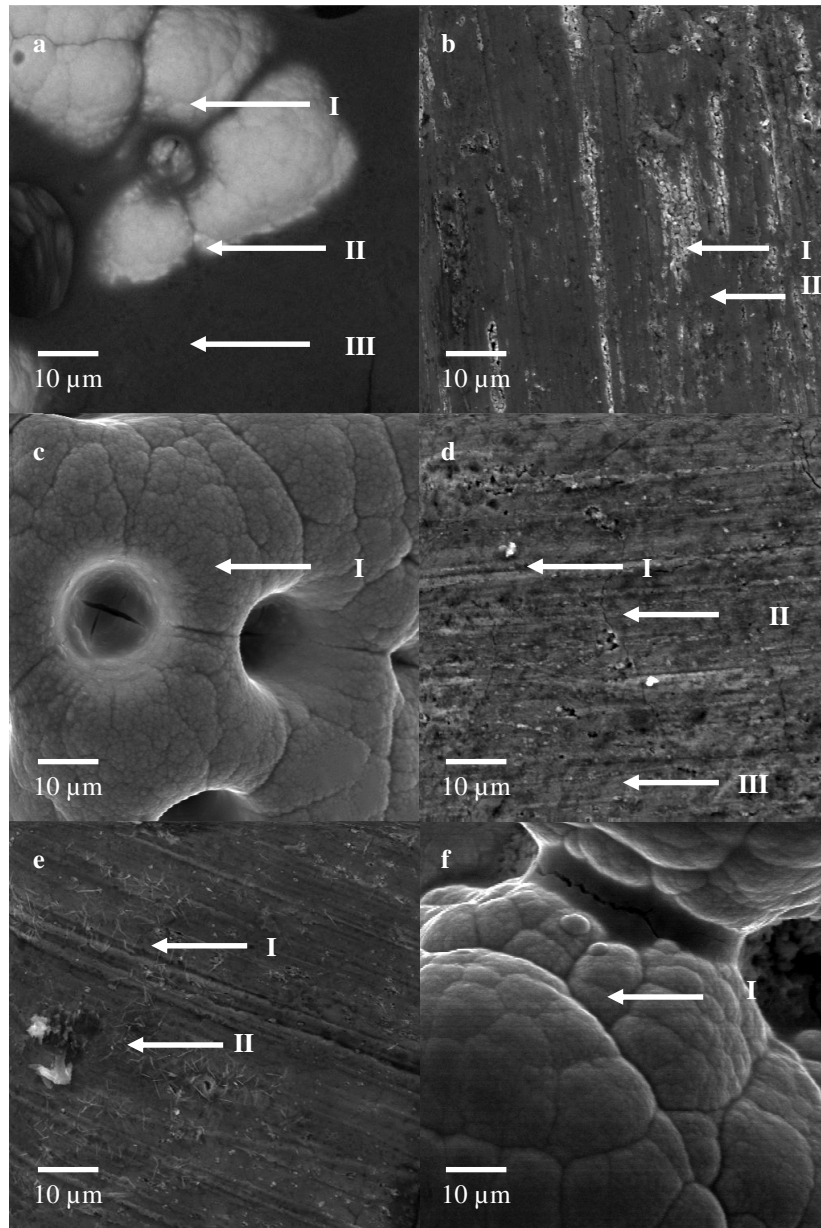


Figura 12. (a, b) Experimento 1: Imagen de la parte anterior y posterior del depósito, respectivamente, obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (c, d) Experimento 7: Imagen de la parte anterior y posterior del depósito, respectivamente, obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (e) Experimento 9: Imagen de la parte posterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (f) Experimento 10: Imagen de la parte anterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x. I, II y III corresponden a los puntos analizados en los depósitos.

Tabla 4. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 1.

Elemento	Parte I		Parte II		Parte III (matriz)	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	8,75	3,37	14,62	6,30	41,96	31,72
Mo-L	17,45	28,09	15,13	27,23	11,29	35,61
Ni-K	67,99	66,97	56,66	62,39	5,74	11,09
O-K	5,81	1,56	13,59	4,08	41,01	21,58
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 5. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 1.

Elemento	Parte I		Parte II	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Mo-L	22,56	33,06	22,63	32,69
Ni-K	73,65	66,02	75,66	66,90
O-K	3,79	0,93	1,71	0,41
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 6. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 7.

Elemento	General		Parte I	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Mo-L	18,96	29,71	27,21	37,92
Ni-K	70,44	67,53	72,79	62,08
O-K	10,59	2,77	n/d	n/d
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Donde: n/d corresponde a un elemento no detectado.

Tabla 7. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 7.

Elemento	General		Parte I		Parte II		Parte III (matriz)	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	6,24	2,49	13,32	5,97	9,17	3,94	2,49	0,93
Mo-L	16,32	27,16	15,68	29,33	13,32	23,87	19,67	30,60
Ni-K	65,66	66,87	50,34	57,63	60,03	65,81	69,67	66,31
O-K	11,26	3,13	19,25	6,00	14,89	4,45	7,95	2,06
Si-K	n/d	n/d	0,20	0,11	n/d	n/d	0,22	0,10
Ca-K	0,52	0,36	1,23	0,96	2,59	1,94	n/d	n/d
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Donde: n/d corresponde a un elemento no detectado.

Tabla 8. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 9.

Elemento	General		Parte I		Parte II	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	9,64	3,61	3,71	1,27	8,68	3,20
Mo-L	16,34	25,55	26,15	37,38	18,24	28,05
Ni-K	74,02	70,84	70,14	61,35	73,07	68,75
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 9. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 10.

Elemento	General		Parte I	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	9,99	3,71	5,07	1,77
Mo-L	18,06	28,00	23,45	34,28
Ni-K	71,95	68,29	71,49	63,95
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

En cuanto a los experimentos en los cuales se obtuvieron las menores eficiencias de corriente y una menor incorporación de molibdeno al depósito encontramos los experimentos 2, 4, 12 y 13.

Como se observa en la Figura 13, el depósito obtenido en el experimento 2 presenta estructuras globulares con forma de coliflor, similares en forma, pero de menor tamaño a las obtenidas en el experimento 1 realizado bajo similares condiciones experimentales, pero a mayor densidad de corriente. Los depósitos obtenidos en los experimentos 4, 12 y 13 son más irregulares y presentan una serie de gránulos y quiebres en toda la superficie producto de la evolución de hidrógeno producida bajo éstas condiciones experimentales.

Todas las muestras presentan oxígeno en su composición, como se observa desde la Tabla 10 a la Tabla 13, por lo tanto, la mayor parte del molibdeno presente en el depósito se encuentra formando óxidos y/o hidróxidos. Los depósitos resultantes de los experimentos 4 y 13 presentan zonas en las que el oxígeno estuvo ausente. Desde el simple análisis visual de ambos depósitos se observa que poseen zonas formadas por delgadas y frágiles capas de depósito de apariencia metálica en su zona expuesta, mientras que en la zona más cercana al sustrato de cobre presentan un color oscuro correspondiente, probablemente, a una mezcla de óxidos y/o hidróxidos de molibdeno.

Como se observa en la Tabla 10, en todas las zonas analizadas el depósito resultante del experimento 2 presenta un porcentaje en peso de molibdeno que no supera el 20 por ciento, mientras que el de níquel cuadruplica esta cantidad. En cuanto al depósito obtenido en el experimento 4 y cómo es posible observar en la Tabla 11, el porcentaje en peso de molibdeno fue cercano al 26 por ciento y la razón Mo/Ni_{peso} aproximadamente 0,24, razón menor a la obtenida en el experimento 3 realizado bajo las mismas condiciones experimentales, pero a una mayor

densidad de corriente. En relación al experimento 12 y tal como se observa en la Tabla 12, el porcentaje en peso de molibdeno obtenido en el análisis puntual de la zona “I” es el mayor de los 14 experimentos realizados (50,63 %), producto de lo cual la zona presenta la mayor razón Mo/Ni_{peso} con un valor de 5,56; en las zonas restantes el contenido de molibdeno supera el 30 por ciento en peso. El depósito obtenido en el experimento 13 y como se puede observar en la Tabla 13, posee un bajo porcentaje en peso de molibdeno y su razón Mo/Ni_{peso} se encuentra ente 0,17 y 0,33 siendo el primero de estos valores una de las menores razones obtenidas en todos los experimentos realizados.

Las micrografías como los análisis de composición obtenidos para estos experimentos se detallan a continuación.

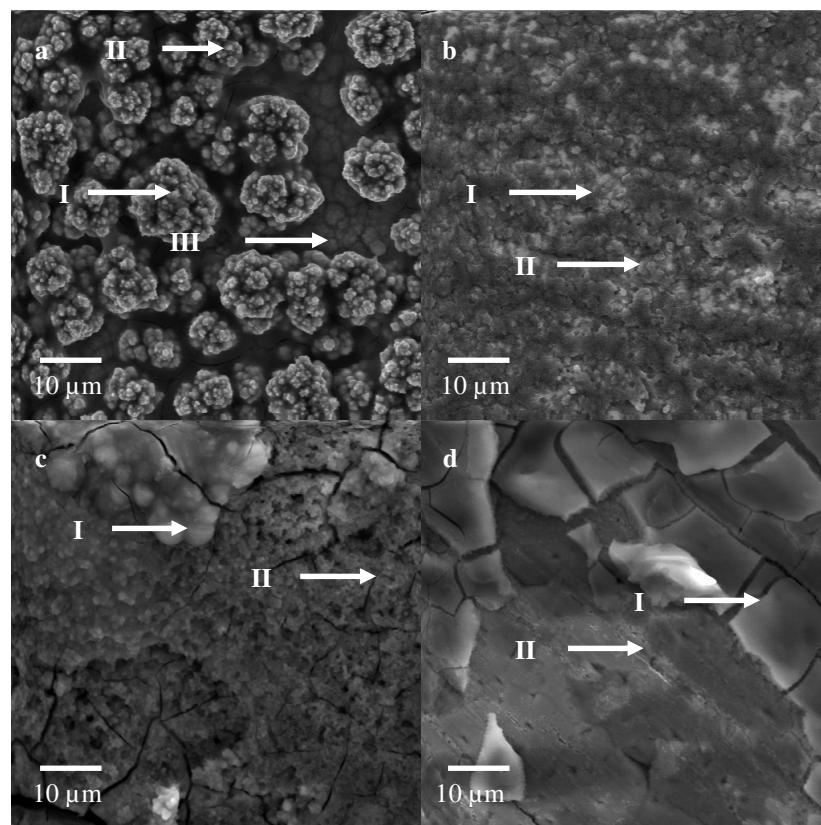


Figura 13. (a) Experimento 2: Imagen de la parte anterior del depósito obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (b) Experimento 4: Imagen de la parte anterior del depósito obtenida por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (c) Experimento 12: Imagen de la parte posterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x; (f) Experimento 13: Imagen de la parte anterior del depósito obtenido por microscopio electrónico con aumento de 2000x. I, II y III corresponden a los puntos analizados en los depósitos.

Tabla 10. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 2.

Elemento	Parte I		Parte II		Parte III	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	10,38	4,40	11,11	4,81	6,75	2,66
Mo-L	8,24	14,55	6,94	12,52	11,95	19,64
Ni-K	72,58	78,46	72,17	79,73	75,77	76,19
O-K	8,80	2,59	9,78	2,95	5,54	1,52
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 11. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 4.

Elemento	General		Parte I		Parte II	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	13,79	6,30	n/d	n/d	11,20	4,25
Mo-L	13,07	24,91	17,31	25,49	15,78	24,99
Ni-K	53,64	62,58	82,69	74,51	73,01	70,75
O-K	19,50	6,20	n/d	n/d	n/d	n/d
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Donde: n/d corresponde a un elemento no detectado.

Tabla 12. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte posterior del depósito obtenido en el experimento 12.

Elemento	General		Parte I		Parte II	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	31,69	17,57	33,32	21,34	32,59	18,77
Mo-L	14,37	33,25	18,94	50,63	13,89	33,40
Ni-K	27,54	39,00	5,67	9,27	24,63	36,24
O-K	26,40	10,19	42,07	18,75	28,89	11,58
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 13. Valores de % atómico y en peso obtenidos por EDS para la parte anterior del depósito obtenido en el experimento 13.

Elemento	General		Parte I		Parte II	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Na-K	16,15	6,63	16,39	10,09	5,58	2,27
Mo-L	8,13	13,94	6,44	16,54	16,77	28,45
Ni-K	75,72	79,43	35,27	55,42	62,63	65,03
O-K	n/d	n/d	41,90	17,94	15,02	4,25
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Donde: n/d corresponde a un elemento no detectado.

4.2.3. Medición de Eh, pH y tensión de celda de las soluciones estudiadas

En los 14 experimentos realizados se registró el valor de pH y Eh de la solución utilizada al inicio y término de cada experimento, como también la tensión de celda a lo largo de todo el proceso de electro deposición. En relación a los valores obtenidos es posible indicar que:

- Todos los valores de pH disminuyeron al finalizar el experimento, encontrándose una variación en el rango de 0,4 a 1,2 unidades de pH. Esta disminución se asocia con la reacción anódica que produce evolución de oxígeno y H^+ .
- En experimentos realizados con distinta concentración de citrato añadida al baño, en los cuales las restantes condiciones experimentales se mantuvieron constantes, se observa que a mayor concentración de citrato se produce una mayor disminución del pH de la solución. Esto probablemente se relaciona con los equilibrios químicos que sufre el citrato en solución y que liberan H^+
- Todos los valores de Eh disminuyeron al finalizar el experimento, lo cual se debe a que la solución va perdiendo su poder oxidante a lo largo del tiempo debido a la disminución de la concentración del molibdeno en solución (el cual predominantemente está como Mo(VI) a pH básico) y el aumento de las especies de molibdeno con un menor número de oxidación que se están produciendo durante el proceso de electro deposición.
- En cuanto a la tensión de celda, ésta inicialmente disminuyó para luego estabilizarse y comenzar levemente a aumentar a partir de los 10500 segundos, aproximadamente, salvo en los experimentos 3, 7, 8 y 12 donde la disminución es permanente. El aumento de la tensión de celda se relaciona con la disminución de la conductividad de la solución, tal como se desprende de las ecuaciones 27 y 28.

$$V_{celda} = \eta_a + |\eta_c| + IR \quad \text{Ecuación 27}$$

$$R = (1/\kappa) \cdot (d_{ac}/A) \quad \text{Ecuación 28}$$

Donde η es el sobre potencial en V, R es la resistencia eléctrica en Ω , I es la intensidad de corriente en A, κ es la conductividad en $\Omega^{-1}m^{-1}$, d_{ac} es la distancia ánodo cátodo y A es el área superficial del cátodo en m^2 .

4.2.4. Metalografías realizadas a depósitos de Mo-Ni obtenidos a corriente constante para distinta composición del electrolito en estudio

A continuación se presentan las imágenes de las metalografías realizadas a los depósitos anteriormente descritos, como se puede ver en la Figura 14 sólo pudieron obtenerse metalografías de los depósitos resultantes de los experimentos 7 y 10, ambos caracterizados por ser completamente metálicos.

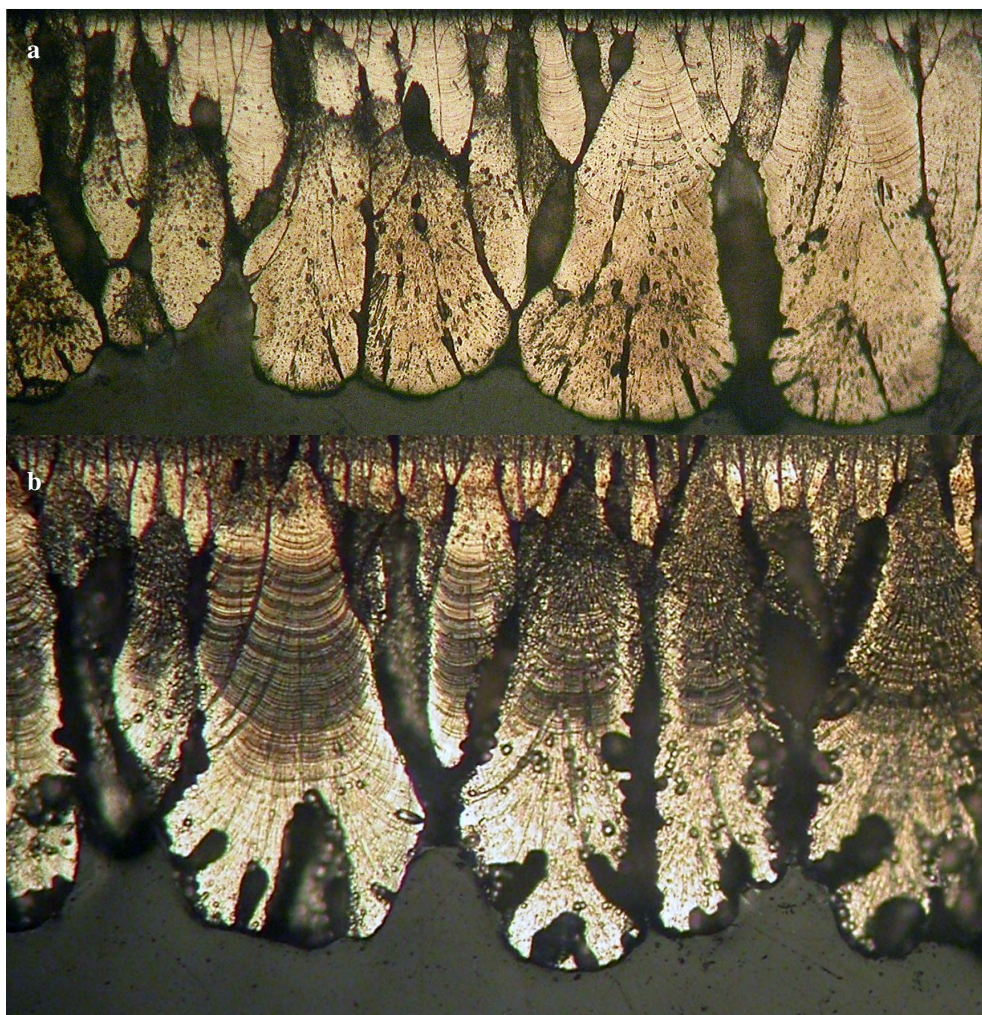


Figura 14. Metalografías obtenidas de los depósitos resultantes: (a) experimento 7 y (b) experimento 10.

Como se observa la Figura 14 correspondiente al corte transversal de los depósitos, éstos presentan un crecimiento dendrítico y presentan estructuras globulares semejantes a una coliflor cuando son observados por su parte anterior.

4.2.5. Conclusiones desprendidas del estudio de aleaciones de Mo-Ni obtenidas a corriente constante para distinta composición del electrolito en estudio

De los resultados anteriormente presentados, se puede observar que bajo las mismas condiciones experimentales en un electrolito que contiene una mayor concentración de níquel que de molibdeno en solución, a medida que la concentración de molibdeno disminuye en el baño, la incorporación de molibdeno en el depósito también disminuye.

Por otra parte, cuando se trabaja en soluciones donde la concentración de molibdeno en solución es más cercana a la de níquel, el contenido de oxígeno detectado en el depósito es más elevado, produciéndose una transición hacia un depósito completamente metálico a medida que disminuye la razón de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$.

La formación de un depósito metálico en electrolitos que presentan una menor concentración de molibdeno que de níquel en solución, probablemente se debe a que a medida que se incrementa la concentración de molibdeno en solución, se favorece la formación de compuestos oxidados de molibdeno en la superficie del cátodo. Esto se traduce en una menor superficie disponible para que se produzca la adsorción del complejo intermediario formado por molibdeno y níquel; y que de acuerdo al mecanismo más aceptado a la fecha para el proceso de co deposición de Mo-Ni, corresponde al paso intermediario para la formación de molibdeno metálico. Es este mismo hecho el que lleva a obtener una menor eficiencia de corriente a medida que se incrementa la razón $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$, ya que los óxidos y/o hidróxidos de molibdeno depositados en la superficie del cátodo tienen un efecto catalizador sobre la evolución de hidrógeno.

No se observa un efecto notorio de la agitación de la solución sobre la razón de composición Mo/Ni_{peso} presente en el depósito, aunque sí se observa un efecto positivo sobre el contenido de oxígeno en la aleación. Por su parte, la temperatura ejerce un leve efecto sobre el contenido de níquel presente en el depósito cuando se trabaja a 200 A/m², donde el contenido de níquel se incrementa con el incremento de la temperatura.

La concentración de citrato en solución, cumple un rol importante en la reducción de las especies presentes a su estado metálico. A partir de los experimentos realizados a una densidad de corriente aplicada de 1200 A/m² (que fueron los que comparativamente entregaron mejores resultados) se observa que el depósito electro obtenido desde soluciones donde la concentración de citrato es superior a la suma de las concentraciones de molibdeno y níquel en solución, presenta un porcentaje menor o incluso ausencia total de oxígeno en comparación con un depósito electro obtenido desde una solución en la cual la concentración de citrato es menor a la suma de las concentraciones de molibdeno y níquel en solución, el cuál presenta un importante incremento en el contenido de oxígeno, lo que indica la deposición de compuestos oxidados de molibdeno en la superficie del cátodo.

Por otro lado, para experimentos realizados bajo las mismas condiciones experimentales salvo la concentración de citrato añadida al baño, se observa que a medida que se incrementa la

concentración de citrato sobre la suma de las concentraciones de molibdeno y níquel presente en solución, se produce una disminución de la eficiencia de corriente, lo que se debe a la mayor evolución de hidrógeno producida por la reducción del citrato presente en la solución.

El efecto que tiene el citrato sobre el proceso de co deposición de Mo-Ni puede explicarse desde los complejos que forma con níquel (Green et al., 1998, Ibáñez et al., 1998, Murase et al., 2000), ya que cuando la concentración de citrato es mucho mayor a la concentración de níquel en solución, el principal complejo es NiCit_2^{-4} el cual es muy estable e impide la deposición de níquel metálico; en cambio, si existe una menor relación de citrato y níquel en solución el principal complejo es NiCit^- que es más inestable y del cual el níquel puede reducirse a su estado metálico, obteniendo depósitos con una cantidad mayor de molibdeno a medida que se incrementa la razón $[\text{Cit}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$.

Finalmente, de las metalografías realizadas se puede concluir que las aleaciones de Mo-Ni tienen un crecimiento dendrítico y de acuerdo a la clasificación propuesta por Fischer, 1968, correspondería a una estructura tipo FI. Este tipo de crecimiento es la forma principal que presentan los depósitos metálicos cuando se forman bajo un control por transporte de masa.

4.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE SOLUCIONES DE CITRATO AMONIO QUE CONTIENEN MOLIBDENO Y NÍQUEL

Una vez obtenida una visión general del proceso de co deposición de Mo-Ni, el trabajo se enfocó en el estudio electroquímico de soluciones de citrato amonio con razones de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ de 0,25, 1,0 y 4,0.

También se realizó una especiación cualitativa del sistema en estudio, con la finalidad de lograr un mejor entendimiento del comportamiento observado en las voltametrías lineales, mediante la estimación cualitativa de las posibles especies presentes en solución. Los resultados obtenidos en el desarrollo de la especiación del sistema en estudio se presentan a continuación.

4.3.1. Especiación de soluciones de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel

Se realizó la especiación cualitativa de soluciones de citrato amonio ajustadas a pH 9,0 con: níquel, molibdeno y ambas especies en razones de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ iguales a 0,25, 1,0 y 4,0.

Se incorporaron todas las reacciones determinadas a la fecha y que involucran reacciones de óxido reducción y reacciones de formación de especies complejas entre: níquel-citrato, níquel-amonio y molibdeno-citrato.

Las reacciones utilizadas y sus constantes de equilibrio se obtuvieron de Cruywagen et al., 1995, Cruywagen et al., 2002, Murase et al., 2000, Phelan et al., 1984, Pourbaix, 1963, y Uekawa et al., 1998. El programa empleado fue Phreeqc 2.0. En la Tabla 14 se presentan los resultados de la especiación de las soluciones en estudio.

Como se puede observar en la Tabla 14, en el caso de trabajar con soluciones de citrato amonio que contienen sólo níquel, las especies predominantes son: NiCit_2^{-4} y NiCit^- . Cuando la solución en estudio contiene sólo molibdeno, las especies predominantes corresponden a complejos de molibdato-citrato, tales como: $\text{MoO}_4\text{H}_5\text{Cit}_2^{-3}$, $\text{MoO}_4\text{H}_6\text{Cit}_2^{-2}$, $\text{MoO}_4\text{H}_4\text{Cit}_2^{-4}$ y $\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}^{-2}$. Finalmente, las especiaciones realizadas para soluciones que contienen diferentes razones de concentración de molibdeno y níquel en solución, indican que las especies predominantes son: NiCit^- , NiCit_2^{-4} , NiHCit , $\text{MoO}_4\text{H}_6\text{Cit}_2^{-2}$, $\text{MoO}_4\text{H}_5\text{Cit}_2^{-3}$ y $\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}^{-2}$

Tabla 14. Especiación de soluciones de citrato amonio con distintas razones de concentración de molibdeno y níquel en solución.

Solución	Especies predominantes de níquel en solución	Especies predominantes de molibdeno en solución
Sólo $[\text{Ni}]_{\text{solución}}$	NiCit_2^{-4} , NiCit^-	-----
Sólo $[\text{Mo}]_{\text{solución}}$	-----	$\text{MoO}_4\text{H}_5\text{Cit}_2^{-3}$, $\text{MoO}_4\text{H}_6\text{Cit}_2^{-2}$, $\text{MoO}_4\text{H}_4\text{Cit}_2^{-4}$, $\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}^{-2}$
$[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}} = 4,0$	NiCit_2^{-4}	$\text{MoO}_4\text{H}_6\text{Cit}_2^{-2}$, $\text{MoO}_4\text{H}_5\text{Cit}_2^{-3}$, $\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}^{-2}$, $\text{MoO}_4\text{H}_4\text{Cit}_2^{-4}$
$[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}} = 1,0$	NiCit^- , NiCit_2^{-4} , NiHCit	$\text{MoO}_4\text{H}_6\text{Cit}_2^{-2}$, $\text{MoO}_4\text{H}_5\text{Cit}_2^{-3}$, $\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}^{-2}$
$[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}} = 0,25$	NiCit_2^{-4} , NiCit^-	$\text{MoO}_4\text{H}_6\text{Cit}_2^{-2}$, $\text{MoO}_4\text{H}_5\text{Cit}_2^{-3}$, $\text{MoO}_4\text{H}_4\text{Cit}_2^{-4}$, $\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}^{-2}$

4.3.2. Estudio del comportamiento electroquímico de soluciones de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel mediante voltametría de barrido lineal

Mediante voltametría de barrido lineal se estudió el comportamiento de níquel y molibdeno cuando éstos se encuentran juntos así como cuando están en forma independiente en una solución de citrato amonio. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

1. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,05-0,075 y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

En un electrolito que contiene níquel en solución, para todas las concentraciones de níquel estudiadas, se produce un incremento de la corriente aproximadamente a -800 mV presentando un peak alrededor de -970 mV, tal como se observa en la Figura 15.

Si bien el potencial estándar del níquel es -250 mV, se sabe que cuando existen complejos en solución el potencial de reducción de la especie en solución se desplaza a potenciales más catódicos (Ibáñez et al., 1998). Por otra parte, Kobayashi et al., 2000, indicaron que en un electrolito en el cual citrato y níquel están presentes la electro deposición de níquel sucede a potenciales comprendidos entre -700 y -1100 mV. De acuerdo a esto, el peak observado en la gráfica probablemente corresponde a la reducción de níquel desde sus complejos con citrato.

De acuerdo a la literatura y como se determinó desde la especiación realizada, los complejos predominantes en una solución en la cual coexisten níquel y citrato son NiCit^- y NiCit_2^{-4} , aumentando la concentración del primero y disminuyendo la concentración del segundo a medida que disminuye la razón $[\text{Cit}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$. Lo anterior se refleja en que para menores concentraciones de níquel en solución, el peak de corriente observado es menor debido a que el complejo formado en este caso es muy estable y bloquea la reducción de níquel a partir de éste.

Para 0,1 mol/L de níquel en solución, el peak de corriente se desplaza levemente a potenciales más catódicos. Por otra parte, a -1200 mV la corriente aumenta abruptamente debido a la evolución de hidrógeno.

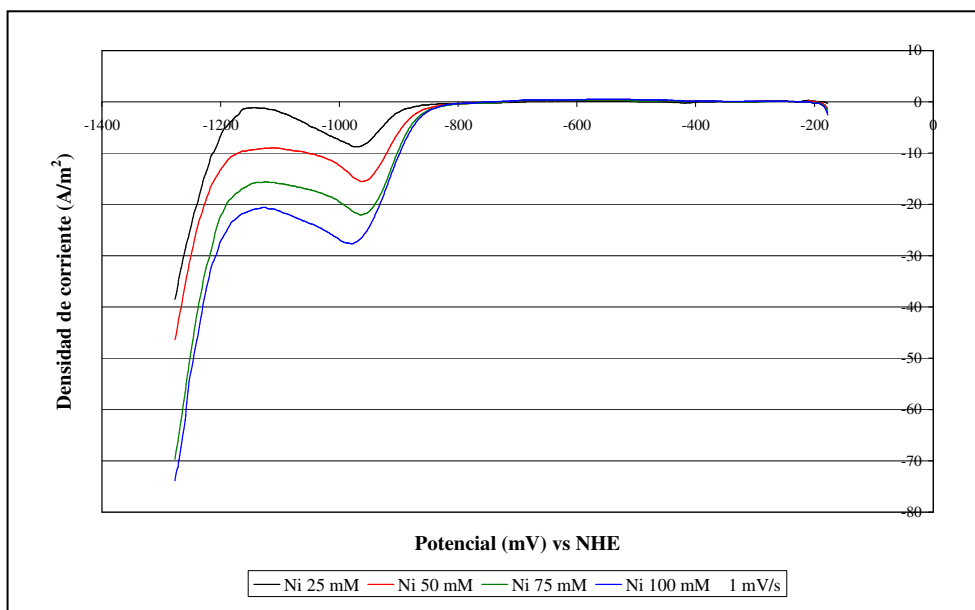


Figura 15. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

2. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,05-0,075 y 0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$.

En la Figura 16 presentada a continuación, se observa que en un electrolito de citrato amonio que contiene una concentración creciente de molibdeno en solución, la corriente presenta un incremento a partir de -800 mV. Este incremento probablemente esté asociado a la reducción de molibdeno (VI) a óxidos y/o hidróxidos de molibdeno.

De la gráfica se observa que a medida que se incrementa la concentración de molibdeno en solución, el aumento de la corriente se produce a potenciales menos catódicos, lo que puede deberse a que a medida que aumenta la razón $[\text{Mo}]/[\text{Cit}]_{\text{solución}}$ la proporción de molibdeno no acomplejado es mayor, favoreciéndose la deposición de óxidos y/o hidróxidos de molibdeno; lo cual está de acuerdo a lo reportado por Kuznetsov et al., 2006, quienes indicaron un efecto inhibitor del citrato sobre la formación de óxidos de molibdeno.

Posteriormente, a -1000 mV la corriente presenta un agudo aumento producto de la evolución de hidrógeno. Como puede observarse desde la gráfica y en comparación al caso anteriormente descrito en el cual níquel está presente en una solución de citrato amonio, la reacción de evolución de hidrógeno es catalizada por la formación de óxidos y/o hidróxidos de molibdeno (Gómez et al., 2003b, 2005b) desplazándose aproximadamente 200 mV hacia potenciales más nobles.

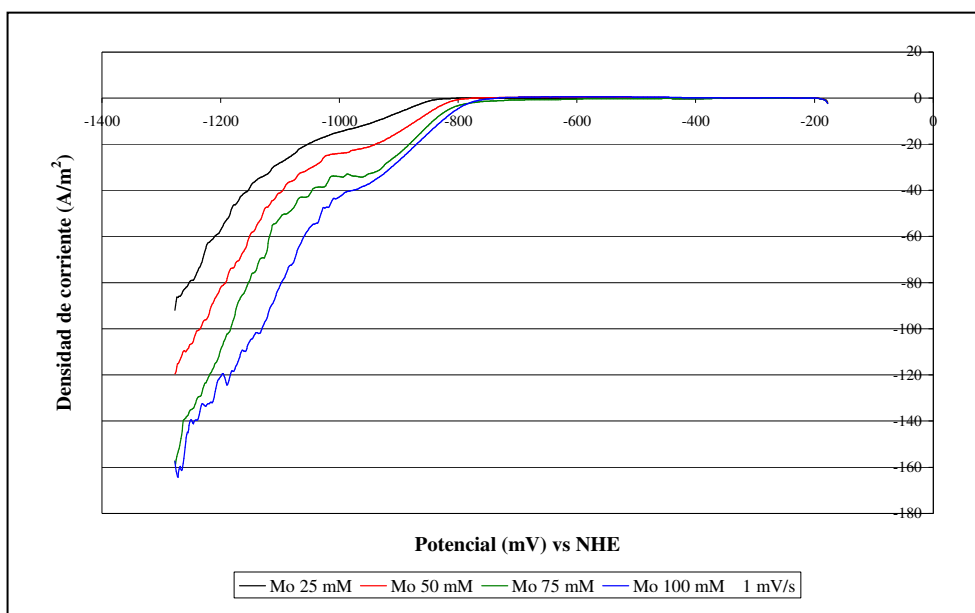


Figura 16. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$.

Como se observa en las Figuras 15 y 16, en soluciones acuosas de citrato amonio que contienen níquel o molibdeno en solución, ambas especies se reducen en un rango similar de potencial,

mientras que la evolución de hidrógeno se produce a potenciales menos catódicos en una solución que contiene molibdeno, lo cual indica que los óxidos y/o hidróxidos de molibdeno depositados en la superficie del cátodo actúan como catalizadores para la evolución de hidrógeno.

3. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,05-0,075 y 0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,05 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

En un electrolito que contiene níquel y molibdeno en solución donde la concentración de este último se incrementa gradualmente, tal como se presenta en la Figura 17, se observa la aparición de un peak que se desplaza a potenciales más catódicos a medida que aumenta la concentración de molibdeno en solución. Este peak podría estar asociado a la reducción del níquel presente en solución, reacción que sería retardada a medida que se incrementa la concentración de molibdeno en solución, favoreciéndose de esta forma la deposición de óxidos y/o hidróxidos de molibdeno, lo cual estaría relacionado con el desplazamiento hacia potenciales menos catódicos que sufre la reacción de evolución de hidrógeno a medida que aumenta la concentración de molibdeno en solución, y con ello la cantidad de óxidos depositados en la superficie del cátodo.

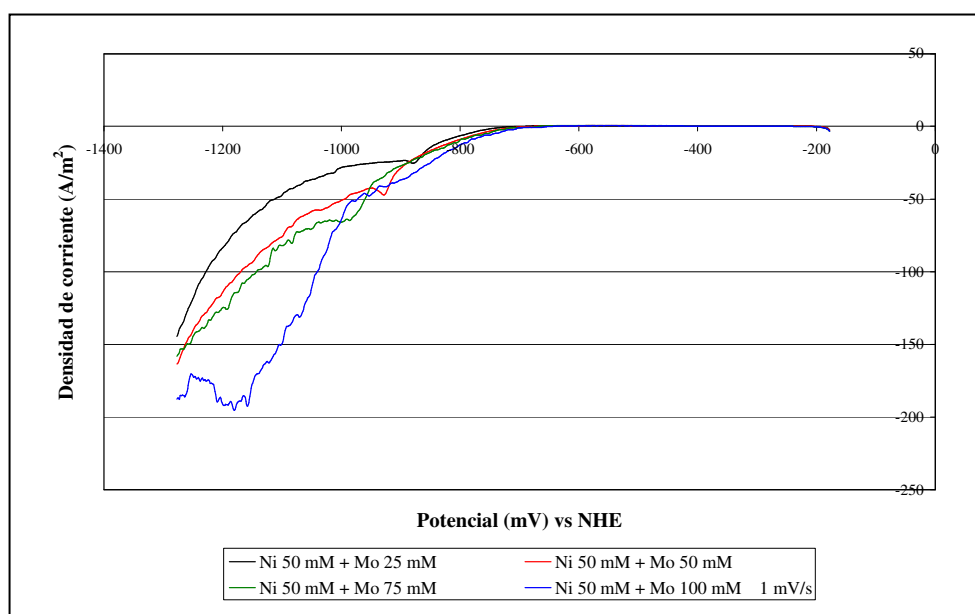


Figura 17. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,05 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

4. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,05-0,075 y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$ y 0,05 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$.

En la Figura 18 se observa que en un electrolito con una concentración fija de molibdeno en solución y una concentración creciente de níquel en la solución, el incremento de la corriente, como también el peak que se aprecia (para soluciones que contienen una concentración de

molibdeno igual o menor a la concentración de níquel) aparece levemente a potenciales más positivos a medida que aumenta la concentración de níquel en solución. Este peak probablemente esté asociado a la reducción del níquel; así a medida que aumenta la concentración de níquel en solución, mayor es la concentración del intermediario de la reacción que de acuerdo a Podlaha et al., 1996b, sería el responsable de la deposición de la aleación Mo-Ni.

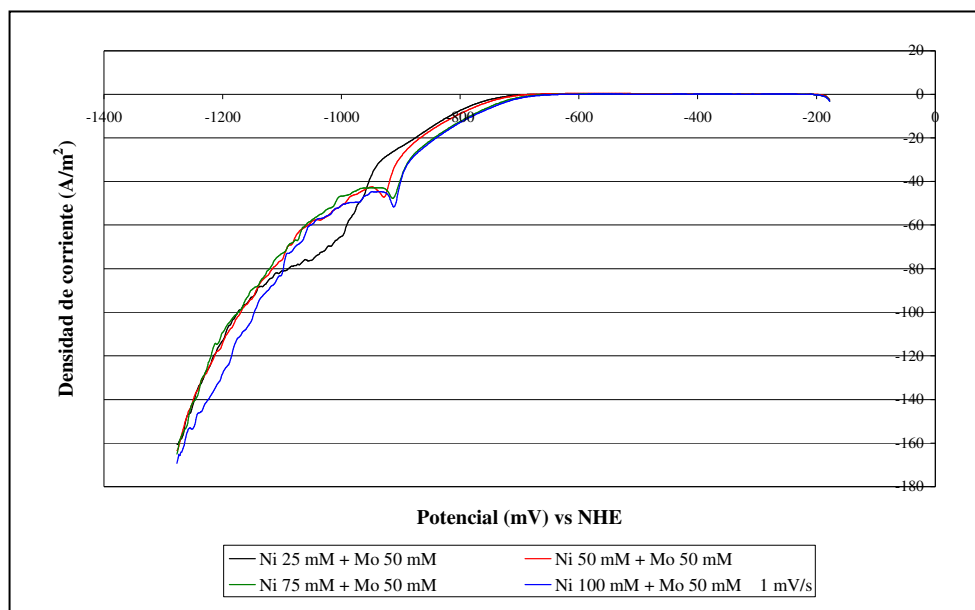


Figura 18. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025-0,050-0,075-0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$ y 0,05 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$.

4.3.3. Estudio electroquímico de soluciones de citrato amonio para tres razones de concentración de molibdeno y níquel en solución realizado mediante voltametría de barrido lineal y cronoamperometría

En función de la caracterización anterior del sistema se seleccionaron 3 razones de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$, las cuales fueron 0,25, 1,0 y 4,0. Las soluciones fueron caracterizadas mediante voltametría de barrido lineal, y para cada solución en estudio se obtuvieron depósitos a distintos valores de potencial aplicado, determinando la composición de los depósitos mediante EDS.

Para aquellos depósitos constituidos por molibdeno y níquel se calculó el porcentaje de metalización de molibdeno. En aquellos depósitos en que se detectó oxígeno, se asumió que éste se encontraba formando compuestos oxidados con molibdeno del tipo MoO_2 . A partir del porcentaje de metalización de Mo y con el valor de densidad de corriente registrado en las voltametrías de barrido lineal para cada potencial aplicado, se calculó la composición teórica de los depósitos basándose en la suposición de que la densidad de corriente de una aleación corresponde a la suma de la densidad de corriente de los elementos que la conforman.

A continuación se detalla cada uno de los casos en estudio. En cada caso se presentan cuatro curvas de voltametría de barrido lineal correspondientes a:

- a. LSV obtenida en una solución de citrato amonio con molibdeno.
- b. LSV obtenida en una solución de citrato amonio con níquel.
- c. LSV obtenida en una solución de citrato amonio con molibdeno y níquel.
- d. LSV obtenida a partir de la suma de las curvas (a) y (b), con el objetivo de observar los cambios en el comportamiento de la densidad de corriente en relación a una solución de citrato amonio que contiene níquel y molibdeno en solución, basándose en la premisa de que la densidad de corriente en una aleación es igual a la suma de las densidades de corriente de los elementos que la conforman.

1. Solución 0,5 mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L NH_4OH con 0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,025 mol/L $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

En un electrolito de citrato amonio que contiene una razón de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ igual a 4,0, tal como se observa en la Figura 19, la corriente comienza a aumentar aproximadamente a -750 mV presentando un peak no muy agudo centrado en -960 mV. Un comportamiento similar presenta la curva obtenida de la suma de las corrientes individuales de molibdeno y níquel en solución, aunque el incremento inicial de la corriente se ve levemente desplazado hacia potenciales más catódicos.

Cuando sólo existe molibdeno en solución, si bien no es notorio un peak de corriente, ésta se incrementa en los mismos rangos de potencial probablemente debido a la reducción de Mo(VI) para formar óxidos y/o hidróxidos de molibdeno.

En cuanto a la voltametría de barrido lineal obtenida cuando sólo existe níquel en solución, se observa que la corriente presenta un peak de reducción entre -900 y -1000 mV, correspondiente a la deposición de níquel desde las especies formadas con citrato.

Por otra parte, es fácil observar que cuando níquel y molibdeno, como también sólo molibdeno están presentes en solución, la reacción de evolución de hidrógeno se desplaza a potenciales más nobles en comparación con una solución de citrato amonio que sólo contiene níquel.

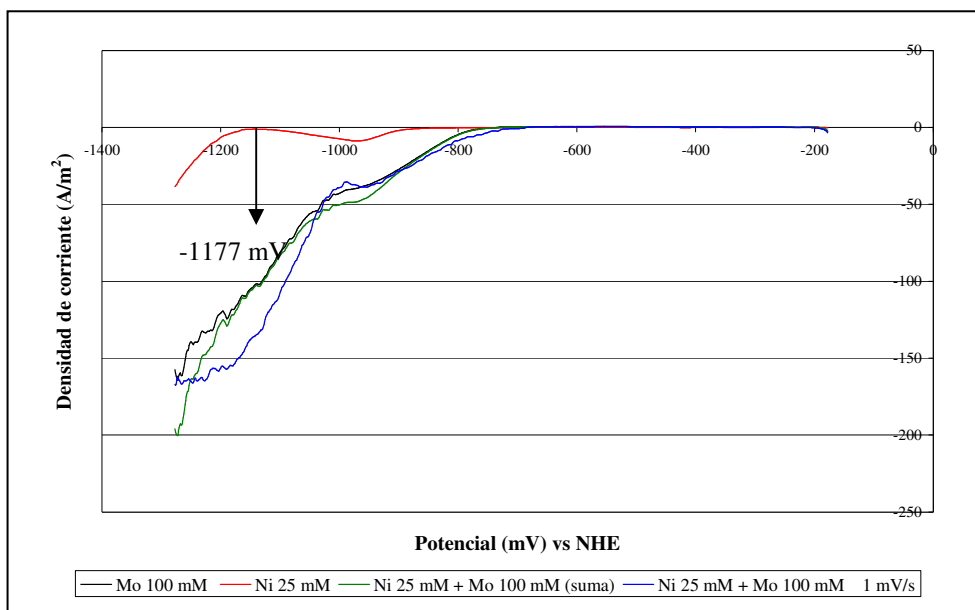


Figura 19. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,1 mol/L $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,025 mol/L $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Para esta composición de electrolito el depósito analizado fue electro depositado a -1177 mV. El análisis de composición, como también las imágenes obtenidas se presentan a continuación.

i Depósito electro obtenido a -1177 mV:

El depósito obtenido a un potencial aplicado de -1177 mV presenta en su superficie gran cantidad de grietas debido a la evolución de hidrógeno, tal como se observa en la Figura 20.

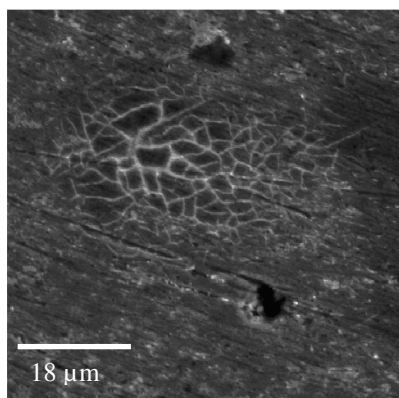


Figura 20. Depósito obtenido a -1177 mV con aumento 2000x.

A este potencial aplicado la carga transferida es de 4,76 Coulomb y la densidad de corriente promedio 1323 A/m^2 .

Tabla 15. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -1177 mV.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	62,65	91,47
O	37,35	8,53
Total	100,0	100,0

El análisis elemental presentado en la Tabla 15, indica que el depósito está constituido por una mezcla de óxidos e hidróxidos de molibdeno y no presenta níquel en su composición. Si se considera que la corriente asociada a una solución de citrato amonio que contiene molibdeno y níquel corresponde a la suma de las corrientes individuales de dos soluciones que contienen molibdeno y níquel en forma independiente, como se observa en las voltametrías lineales presentadas en la Figura 19, una pequeña cantidad de níquel debiera estar formando parte del depósito; sin embargo, esto no sucede. Así también, se observa que la curva de corriente resultante para níquel y molibdeno en solución se asemeja más a la curva obtenida en una solución en la cual sólo el molibdeno está presente (donde sólo óxidos de molibdeno son depositados), produciéndose la evolución de hidrógeno en un rango similar de potencial.

ii. Comportamiento de la corriente en el tiempo a distintos valores de potencial aplicado:

La Figura 21 presenta el comportamiento de la corriente en el tiempo para distintos valores de potencial aplicado. A todos los potenciales estudiados sólo una pequeña porción de la superficie del cátodo es cubierta por depósito. La corriente no se incrementa en el tiempo para ningún potencial aplicado, lo cual puede deberse a la baja conductividad eléctrica que poseen los óxidos de molibdeno.

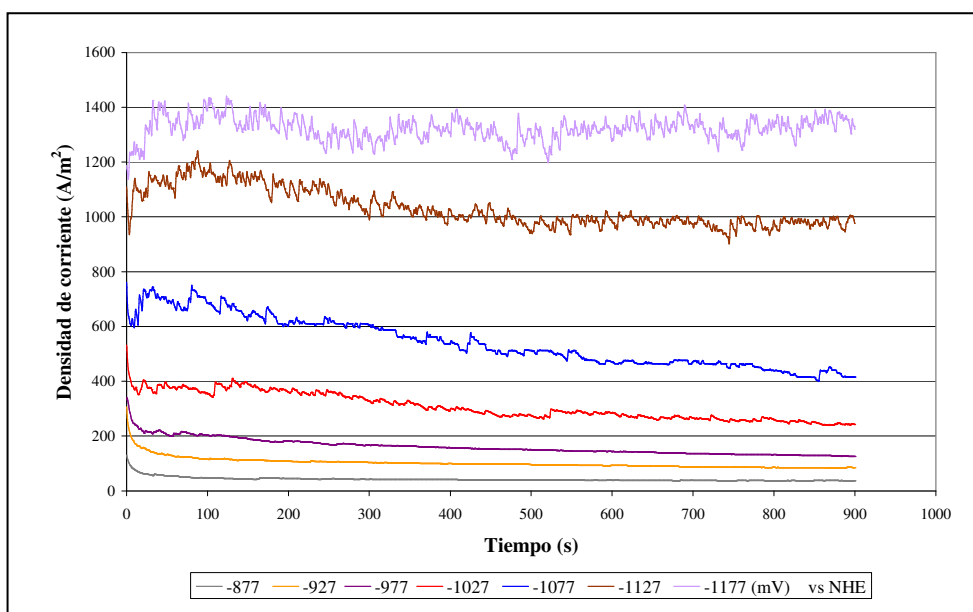


Figura 21. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,1 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,025 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

2. Solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

En este caso se estudió un electrolito en el cual la concentración de molibdeno y níquel en solución es igual. Como se observa en la Figura 22, cuando níquel y molibdeno están presentes en solución, la corriente comienza a incrementarse aproximadamente a -700 mV observándose un peak de corriente centrado a -977 mV y posterior a éste un agudo incremento de corriente efecto de la evolución de hidrógeno.

La curva obtenida desde la suma de las corrientes individuales de níquel y molibdeno en solución, presenta un peak a potenciales levemente más positivos en comparación a una solución de citrato amonio en la cual molibdeno y níquel están presentes, mientras que el incremento inicial de la corriente se desplaza a potenciales más catódicos iniciándose aproximadamente a -800 mV.

En relación a la corriente asociada a níquel en solución, se observa que ésta se incrementa aproximadamente a -855 mV, presentando un peak centrado a -963 mV asociado probablemente a la deposición de níquel metálico desde sus complejos con citrato.

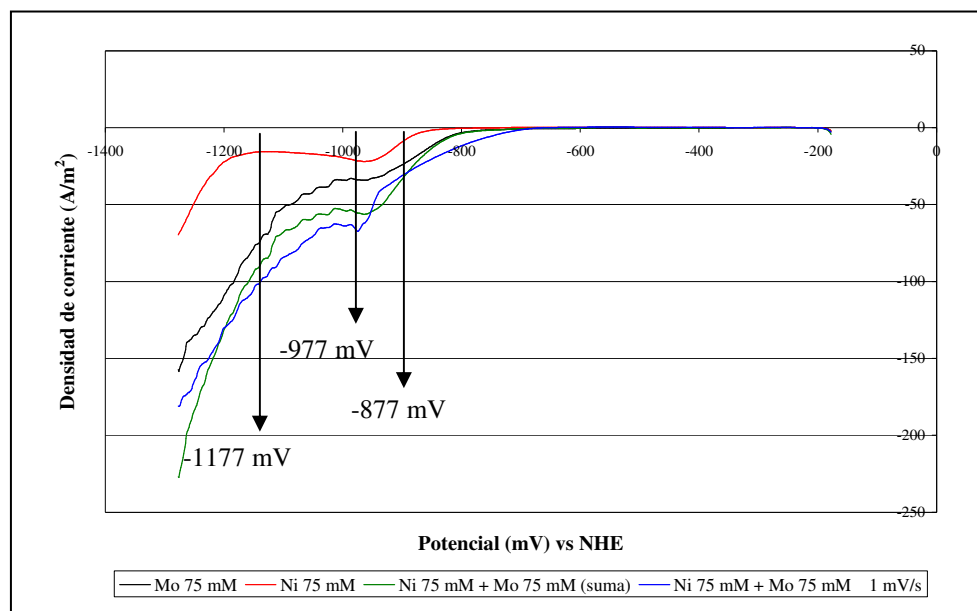


Figura 22. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

En este caso se obtuvieron depósitos a potenciales aplicados de -877 mV, -977 mV y -1177 mV y las imágenes y análisis de composición se presentan a continuación.

i Depósito electro obtenido a -877 mV:

En la micrografía obtenida para este depósito la cual se presenta en la Figura 23, se observa que la superficie del sustrato sólo es cubierta parcialmente por el depósito.

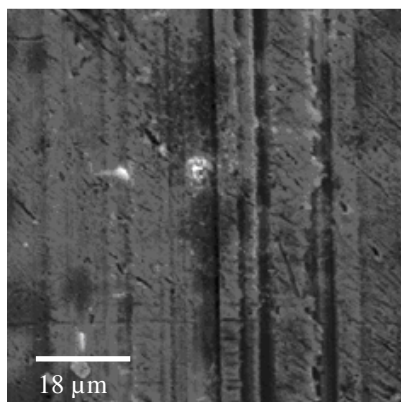


Figura 23. Depósito obtenido a -877 mV con aumento 2000x.

Para este valor de potencial aplicado la carga transferida es de 1,19 Coulomb, con una densidad de corriente promedio de 330 A/m².

En la Tabla 16 se presenta el resultado del análisis de composición del depósito en el cual se observa que está constituido por molibdeno, níquel y oxígeno. El porcentaje de metalización de molibdeno es 67,95%, de acuerdo a este valor la composición teórica calculada para el depósito es la presentada en la Tabla 17.

Tabla 16. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -877 mV.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	56,18	83,84
Ni	7,93	7,17
O	35,98	8,99
Total	100,0	100,0

Tabla 17. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -877 mV en solución 0,5 mol/L de Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O y 0,7 mol/L de NH₄OH con 0,075 mol/L de Mo_{solución} y 0,075 mol/L de Ni_{solución}, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.

Elemento	% atómico
Mo	38,65
Ni	16,07
O	45,29
Total	100,0

Como se observa de las Tablas 16 y 17, experimentalmente la incorporación de molibdeno en el depósito se ve favorecida en comparación al contenido teórico que debiera tener, obteniendo un 56,18% atómico de molibdeno en comparación a un 38,65% calculado teóricamente, así también, el contenido de níquel y oxígeno experimental es menor al calculado teóricamente.

ii. Depósito electro obtenido a -977 mV:

Como se observa en la Figura 24, a un potencial aplicado de -977 mV en la superficie del electrodo comienzan a aparecer estructuras globulares de distintos tamaños. El análisis de composición presentado en la Tabla 18 indica que el depósito está constituido por molibdeno, níquel y oxígeno, al igual que el depósito electro obtenido a un potencial aplicado de -877 mV.

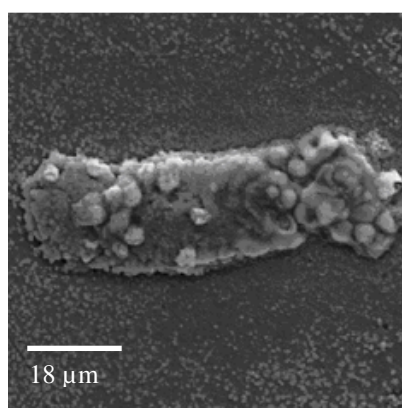


Figura 24. Depósito obtenido a -977 mV con aumento 2000x.

Tabla 18. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -977 mV.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	51,19	67,60
Ni	11,95	2,62
O	36,86	29,78
Total	100,0	100,0

A este valor de potencial aplicado la carga transferida es de 1,99 Coulomb a una densidad de corriente promedio de 552 A/m². El porcentaje de metalización de molibdeno alcanza el 64,03 %. La composición teórica elemental del depósito calculada a partir del porcentaje de metalización y la densidad de corriente registrada en las voltametrías de barrido lineal a -977 mV se presenta en la Tabla 19.

Tabla 19. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -977 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.

Elemento	% atómico
Mo	29,75
Ni	32,91
O	37,34
Total	100.0

Igualmente que a un potencial aplicado de -877 mV la deposición de molibdeno es favorecida experimentalmente; sin embargo, el porcentaje de metalización de molibdeno es levemente menor, lo cual se debe a que para este potencial los porcentajes atómicos oxígeno teórico y experimental son similares.

iii. Depósito electro obtenido a -1177 mV:

El depósito obtenido a un potencial aplicado de -1177 mV presenta estructuras globulares que cubren parcialmente el sustrato, tal como se observa en la Figura 25.

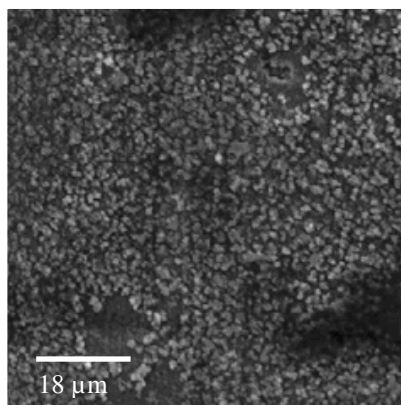


Figura 25. Depósito obtenido a -1177 mV con aumento 2000x.

A este potencial aplicado se obtuvo una carga transferida de 5,93 Coulomb, una densidad de corriente promedio de 1647 A/m^2 y un porcentaje de metalización de molibdeno de 73,89%.

En la Tabla 20 se presentan los porcentajes atómicos experimentales obtenidos para este depósito, mientras que la Tabla 21 entrega los porcentajes teóricos calculados a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal y el porcentaje de metalización de molibdeno.

Tabla 20. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -1177 mV.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	62,92	88,64
Ni	4,24	3,64
O	32,84	7,72
Total	100,0	100,0

Tabla 21. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -1177 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.

Elemento	% atómico
Mo	41,55
Ni	15,69
O	42,76
Total	100,0

Como se observa en las Tablas 20 y 21, se mantiene el comportamiento observado a potenciales aplicados de -877 y -977 mV, es decir, experimentalmente se favorece la incorporación de molibdeno en el depósito y disminuye el porcentaje atómico de níquel y oxígeno en relación al porcentaje teórico.

En resumen en un electrolito de citrato amonio en el cual la concentración de níquel y molibdeno en solución es la misma, es posible indicar que para todos los potenciales estudiados, experimentalmente la deposición de molibdeno es favorecida, obteniéndose un porcentaje mayor al teórico calculado bajo la suposición de que la corriente de la aleación corresponde a la suma de las corrientes individuales de las especies que la conforman. Este hecho puede explicarse desde las voltametrías lineales presentadas en la Figura 22, ya que como se mencionó anteriormente, el incremento de la corriente en una solución que contiene níquel y molibdeno se inicia a potenciales más nobles en comparación con la curva resultante de la suma de las corrientes individuales, lo que pudiera indicar un efecto catalítico sobre la deposición de molibdeno para esta composición del electrolito en estudio.

Así también, se observa un aumento del porcentaje de metalización de molibdeno a medida que aumenta el potencial aplicado. Si bien para -877 mV y -977 mV el porcentaje de metalización es similar, claramente se observa un incremento de éste para un potencial aplicado de -1177 mV.

iv. Comportamiento de la corriente en el tiempo a distintos valores de potencial aplicado:

La respuesta de corriente en el tiempo para distintos potenciales aplicados, obtenida en una solución de citrato amonio con igual concentración de molibdeno y níquel en solución, se presenta en la Figura 26.

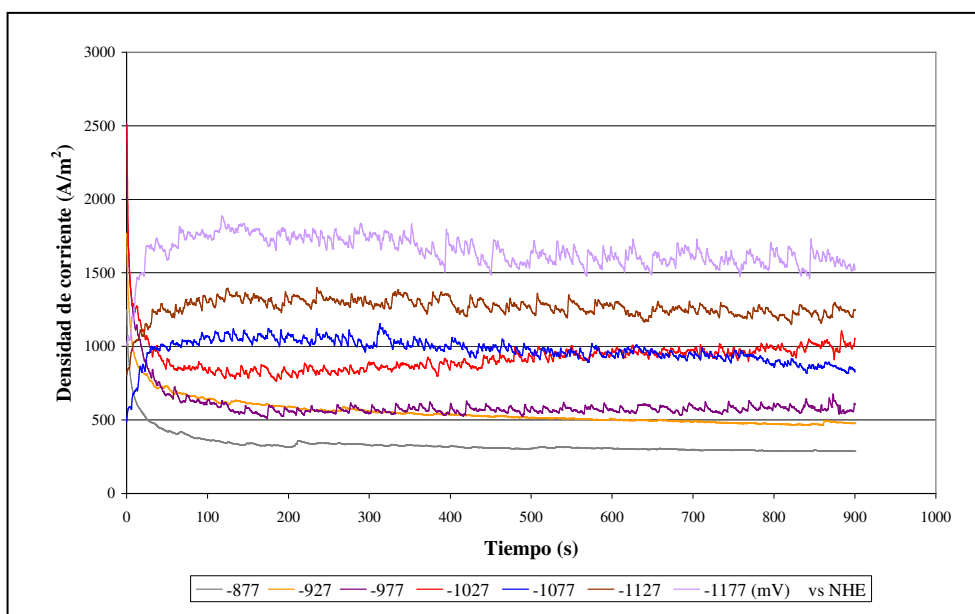


Figura 26. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,075 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,075 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Como se observa en de la Figura 26, a potenciales más nobles que -1027 mV la corriente cae inmediatamente, mientras que a potenciales más catódicos la corriente aumenta para luego disminuir lentamente. Este incremento de corriente podría ser un indicio de la deposición en estado metálico de la aleación Mo-Ni; sin embargo, siempre existe una cantidad de compuestos oxidados de molibdeno presentes en la superficie del cátodo. A simple vista se observa que el electrodo toma un color plateado a los -1027 mV.

3. Solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Como se observa en la Figura 27, en una solución de citrato amonio que contiene una concentración de níquel en solución cuatro veces superior a la concentración de molibdeno en solución, el incremento de la corriente se inicia aproximadamente a un potencial de -700 mV hasta alcanzar un plató aproximadamente a -856 mV.

De acuerdo a la especiación realizada y considerando, por un lado, que la constante de formación de las especies complejas formadas entre níquel y citrato es mucho mayor que la de las especies de molibdeno-citrato y níquel-amonio (Green et al., 1998, Murase et al., 2000, Uekawa et al., 1998), y por otro, que la concentración de citrato en solución es 5 veces superior a la concentración de níquel, es posible considerar que todo el níquel en solución se encuentra formando complejos con citrato del tipo NiCit_2^{4-} .

El incremento inicial de corriente observado en la curva correspondiente a níquel y molibdeno en solución de citrato amonio puede ser atribuido a la deposición de compuestos oxidados de

molibdeno, y níquel metálico desde los complejos menos estables formados con citrato. A potenciales más catódicos se observa un agudo incremento de la corriente debido a la evolución de hidrógeno.

La respuesta de la corriente en función del potencial de una solución que contiene níquel y otra que contiene molibdeno, como también la curva resultante de la suma de ambas corrientes individuales presenta un incremento inicial aproximadamente a -850 mV.

En cuanto al comportamiento de la corriente asociada a níquel en solución, al igual que la obtenida por la suma de las corrientes individuales de molibdeno y níquel en solución, presentan un peak de reducción que se desplaza a potenciales menos nobles en comparación con una solución en la cual níquel y molibdeno están presentes.

Por otro lado, se observa un efecto catalítico sobre la evolución de hidrógeno cuando molibdeno, y molibdeno y níquel se encuentran presentes en solución (Hu et al., 2000, Kuznetsov et al., 2008, Simpraga et al., 1995).

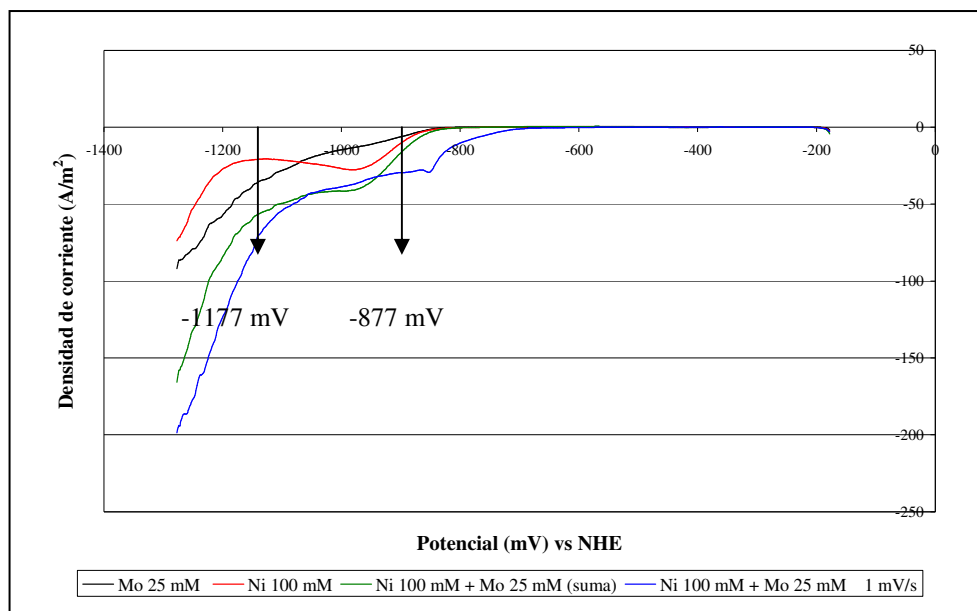


Figura 27. Voltametría de barrido lineal realizada en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Con la finalidad de determinar el comportamiento de la corriente asociada a níquel y molibdeno en una solución de citrato amonio, se obtuvieron potenciales de deposición a -877 mV y -1177 mV, que corresponden a los valores de potencial donde se observan los incrementos de corriente en la Figura 27.

i. Depósito electro obtenido a -877 mV:

La muestra electro depositada a un potencial aplicado de -877 mV presenta una gran superficie sin cubrir, tal como se observa en la Figura 28.

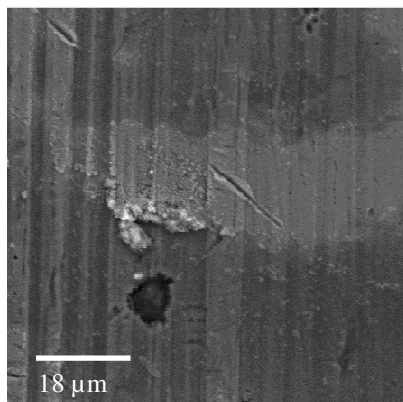


Figura 28. Depósito obtenido a -877 mV con aumento de 2000x.

Del análisis de composición obtenido del depósito y que se presenta en la Tabla 22, se observa que éste está constituido por molibdeno y níquel presentando un pequeño porcentaje de oxígeno que probablemente esté formando compuestos oxidados con molibdeno.

La carga transferida durante el proceso es de 0,32 Coulomb y la densidad de corriente promedio 88 A/m^2 . En este caso y para el mismo valor de potencial aplicado, la carga transferida es 3,8 veces menor y la densidad de corriente promedio 3 veces menor en comparación con una solución conteniendo una razón de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ igual a 1.

El porcentaje de metalización de molibdeno en el depósito es de 91,86%. El porcentaje atómico experimental obtenido para el depósito, como el obtenido teóricamente se presentan a continuación.

Tabla 22. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -877 mV.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	11,06	17,10
Ni	87,14	82,43
O	1,80	0,47
Total	100,0	100,0

Tabla 23. Composición teórica de un depósito electro obtenido a -877 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$, calculada a partir de los valores de densidad de corriente registrados en las voltametrías de barrido lineal.

Elemento	% atómico
Mo	20,89
Ni	70,35
O	8,77
Total	100,0

Como se observa en las Tablas 22 y 23, experimentalmente se cataliza la reacción de reducción de níquel, mientras que el porcentaje atómico de molibdeno y oxígeno son menores al calculado teóricamente.

ii. Depósito electro obtenido a -1177 mV:

Como se observa en la Figura 29, a un potencial aplicado de -1177 mV el depósito está compuesto por estructuras globulares similares a una coliflor que cubren por completo la superficie del sustrato.

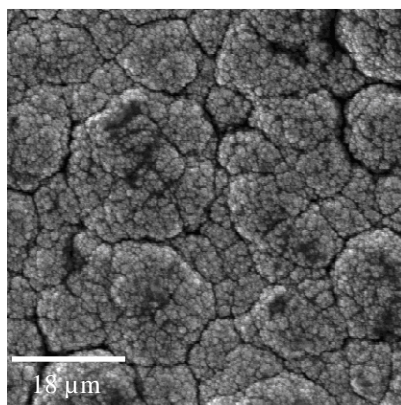


Figura 29. Depósito obtenido a -1177 mV con aumento de 2000x.

El depósito obtenido en este caso no presenta oxígeno en su composición y consiste en una aleación de Mo-Ni completamente metálica, tal como se observa en la Tabla 24. El porcentaje de metalización de molibdeno es del 100%.

Tabla 24. Análisis de composición realizado al co depósito electro obtenido a -1177 mV.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	16,65	24,61
Ni	83,35	75,39
Total	100,0	100,0

Para este valor de potencial aplicado la carga transferida es de 3,12 Coulomb y la densidad de corriente promedio 1279 A/m². En comparación con una solución con una razón de [Mo]/[Ni]_{solución} igual a 4,0 la carga transferida en este caso es menor, mientras que los valores de densidad de corriente promedio son similares. Así también, ambos valores son menores a los obtenidos en una solución donde ambas especies se encuentran en igual concentración.

iii. Comportamiento de la corriente en el tiempo a distintos valores de potencial aplicado:

La Figura 30 presenta el comportamiento de la corriente en función del tiempo. Como se observa en la figura, la corriente comienza a incrementarse levemente a -877 mV produciéndose un agudo incremento en la corriente a -927 mV. El incremento de la corriente en el tiempo probablemente esté ligado al inicio de la reducción de los óxidos de molibdeno a su estado metálico en la superficie del cátodo, lo que concuerda con lo reportado por Kuznetsov et al., 2006. De este modo, para potenciales más nobles sólo es posible obtener compuestos oxidados de molibdeno en la superficie del cátodo.

De acuerdo a lo anterior, es posible que los elementos comiencen a ser reducidos a su estado metálico en la zona donde se produce el plató de corriente para una solución que contiene níquel y molibdeno, como es observado desde las voltametrías lineales anteriores.

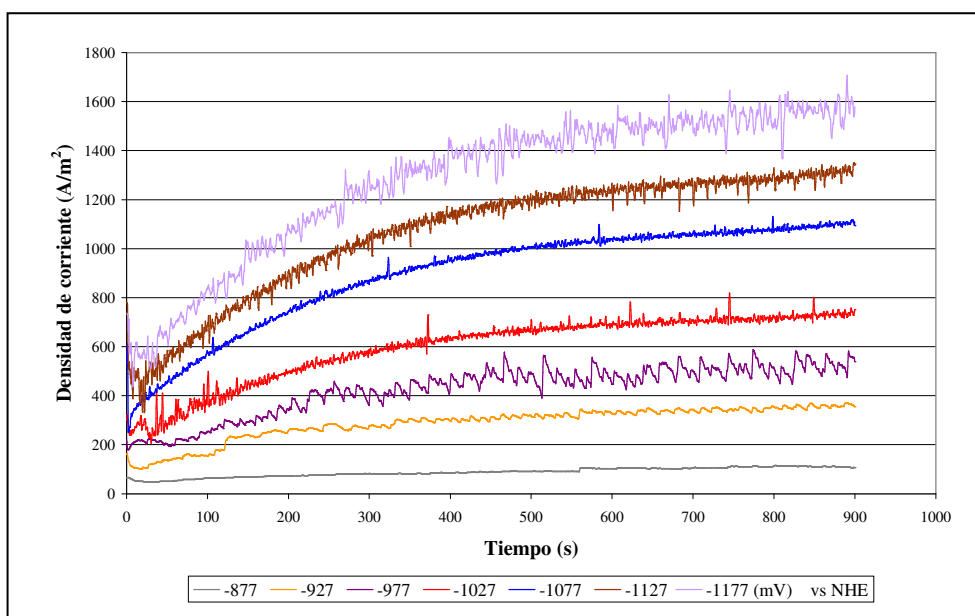


Figura 30. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O y 0,7 mol/L de NH₄OH con 0,025 mol/L de Mo_{solución} y 0,1 mol/L de Ni_{solución}.

4.3.4. Conclusiones desprendidas del estudio electroquímico de soluciones de citrato amonio que contienen molibdeno y níquel

Es posible electro obtener aleaciones de Mo-Ni libres de oxígeno en electrolitos en los cuales la concentración de níquel en solución es superior a la concentración de molibdeno en solución. Por otra parte, en soluciones donde la razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ es igual a 4,0 sólo son depositados óxidos de molibdeno en la superficie del cátodo.

A partir de la respuesta de la corriente en el tiempo para las soluciones anteriormente descritas es posible indicar que cuando en el electrodo sólo existen óxidos o hidróxidos de molibdeno la corriente no se incrementa en el tiempo, este incremento se inicia cuando comienzan a depositarse níquel y molibdeno en estado metálico.

Se observa una transición hacia un depósito completamente metálico a medida que se incrementa la concentración de níquel sobre la de molibdeno en solución, por otra parte, es posible observar que para razones de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ iguales a 1,0 y 0,25 se produce un incremento en el porcentaje de metalización de molibdeno a medida que el potencial se hace más catódico.

Además, es posible indicar que para una solución con una razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ igual 0,25 y para la cual se obtuvo el mayor grado de metalización de molibdeno en el depósito, experimentalmente es favorecida la incorporación de níquel en el depósito, siendo para las otras razones en estudio favorecida experimentalmente la incorporación de molibdeno y oxígeno en relación a la composición teórica que debiera tener el depósito.

Finalmente, es posible observar la aparición de estructuras globulares similares a una coliflor a medida que aumenta el porcentaje de metalización de molibdeno en el depósito.

4.4. ESTUDIO DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE ALEACIONES DE Mo-Ni

Debido a que sólo es posible electro depositar una aleación completamente metálica desde electrolitos que contienen una concentración de níquel mayor a la concentración de molibdeno en solución, se escoge una razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ igual a 0,25 para realizar el estudio del proceso de nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni y determinar los parámetros cinéticos que caracterizan el proceso.

El estudio del mecanismo de nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni se realiza empleando una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM), registrando la respuesta de la corriente en función del tiempo y el cambio de frecuencia en función del tiempo a distintos valores de potencial aplicado.

Los resultados presentados a continuación se dividen en dos partes. La primera parte corresponde al estudio de las etapas mediante las cuales ocurre la deposición de la aleación de Mo-Ni, y la segunda abarca el estudio del mecanismo de nucleación de aleaciones de Mo-Ni electro depositadas desde una solución de citrato amonio con una razón de $[Mo]/[Ni]_{\text{solución}}$ igual a 0,25 mediante el empleo de una EQCM.

1. Estudio de las etapas de electro deposición de aleaciones de Mo-Ni:

El primer objetivo abordado en esta parte del estudio consistió en determinar si la aleación de Mo-Ni efectivamente se deposita sobre una capa de compuestos oxidados de molibdeno. Para esto, se obtuvo potenciales estáticamente un depósito por 14400 segundos aplicando un potencial de -902 mV, posteriormente sobre el depósito obtenido se aplicó un potencial de -1127 mV por el mismo periodo de tiempo. El análisis de composición realizado a los depósitos obtenidos se presenta a continuación.

Tabla 25. Composición elemental del depósito obtenido potenciales estáticamente a -902 mV en solución 0,5 mol/L de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $Mo_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $Ni_{\text{solución}}$.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	41,36	72,06
Ni	14,03	14,98
O	44,61	12,96
Total	100,0	100,0

Tabla 26. Composición elemental de la aleación de Mo-Ni electro depositada sobre una capa de óxidos a -1127 mV en solución 0,5 mol/L de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $Mo_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $Ni_{\text{solución}}$.

Elemento	% atómico	% en peso
Mo	30,95	42,27
Ni	69,05	57,3
Total	100,0	100,0

Como se observa en las Tablas 25 y 26, es posible electro depositar una aleación de Mo-Ni completamente metálica a partir de una capa de compuestos oxidados de molibdeno en la cual níquel igualmente está presente, quedando de manifiesto el efecto inductor del níquel sobre la deposición de molibdeno metálico.

2. Estudio del proceso de electro deposición de aleaciones de Mo-Ni empleando una EQCM:

Una vez que se ha establecido que la obtención de molibdeno en su estado metálico ocurre a partir de la reducción desde sus óxidos, el estudio se centra en determinar el mecanismo por el

cual ocurre la nucleación de aleaciones de Mo-Ni. Para ello, se determinó el comportamiento de la corriente en función del tiempo para la solución en estudio a potenciales más catódicos que -927 mV, tal como se observa en la Figura 31.

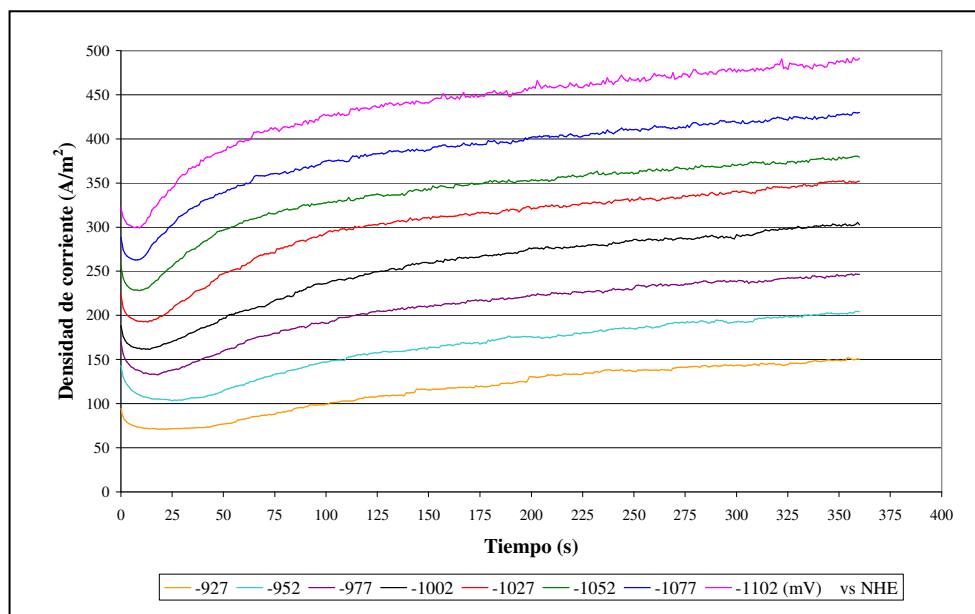


Figura 31. Transientes de corriente obtenidas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Como muestra la gráfica, para todos los potenciales estudiados inicialmente se produce una disminución de la corriente hasta aproximadamente los 15 segundos, luego de la cual la corriente comienza a incrementar en función del tiempo. Este incremento de la corriente se asocia a la formación de la aleación de Mo-Ni en la superficie del cátodo.

La disminución inicial de la corriente se observa para todos los valores de potencial aplicado en estudio y se asocia con la deposición de compuestos oxidados de molibdeno en la superficie del cátodo (Gómez et al., 2003b, 2004). Igualmente, se observa que a medida que el potencial se va haciendo más catódico, la disminución inicial de la corriente se ve minimizada, produciéndose el incremento de corriente a menores tiempos de deposición.

Con la finalidad de observar los cambios en la composición de la aleación en función del potencial aplicado, como también obtener los parámetros necesarios para el ajuste de los datos experimentales a un modelo de nucleación existente, se determinó la composición de los depósitos electro obtenidos a cada uno de los potenciales en estudio.

Como se observa en la Tabla 27 presentada a continuación, a un potencial aplicado de -927 mV se obtiene la mayor razón $\text{Mo}/\text{Ni}_{\text{peso}}$ presente en el depósito, lo cual se debe a que se favorece la deposición de molibdeno frente a la deposición de níquel en la superficie del cátodo. A medida que el potencial se hace más catódico la completa reducción de los óxidos y/o hidróxidos es más

rápida, favoreciéndose la deposición de la aleación metálica y produciéndose también una mayor incorporación de níquel al depósito, disminuyendo la razón de $\text{Mo/Ni}_{\text{peso}}$ presente en éste. Posteriormente, a un potencial aplicado de -1027 mV se observa el comportamiento opuesto, es decir, la razón de $\text{Mo/Ni}_{\text{peso}}$ comienza a incrementarse, aunque el cambio es más leve que el anteriormente descrito.

Tabla 27. Razón de composición $\text{Mo/Ni}_{\text{peso}}$ obtenida en los depósitos electro obtenidos a distintos potenciales aplicados.

Potencial	$\text{Mo/Ni}_{\text{peso}}$
-927	4,80
-952	1,96
-977	1,02
-1002	0,388
-1027	0,219
-1052	0,250
-1077	0,271
-1102	0,301

Como se mencionó anteriormente, una de las principales reacciones laterales que participa en el proceso de co deposición de Mo-Ni es la reducción de agua para producir hidrógeno gaseoso. Es por esto, que es necesario obtener el comportamiento de la corriente en función del tiempo de la solución en estudio sin la influencia de esta reacción lateral.

El trabajar en una microbalanza de cristal de cuarzo permite obtener (a partir del registro del cambio de frecuencia en función del tiempo Δf , y empleado la ecuación de Sauerbrey) la variación de la masa de Mo-Ni depositada en función del tiempo y, por consiguiente, la corriente asociada exclusivamente a la deposición de molibdeno y níquel sobre el cátodo.

Para realizar los experimentos en EQCM se escogieron 5 valores de potencial aplicado comprendidos entre -1002 y -1102 mV, de modo tal que la formación de óxidos de molibdeno en el cátodo sea minimizada en el tiempo.

La Figura 32 presenta la variación de la masa en función del tiempo para los potenciales en estudio. Como es esperado la masa depositada se incrementa a lo largo del tiempo presentando un cambio en la pendiente aproximadamente a los 15 segundos, lo que puede asociarse con la deposición a cortos tiempos de una mezcla de óxidos y/o hidróxidos de molibdeno en la superficie del cátodo, mientras que a mayores tiempos comienzan a depositarse en su estado metálico los elementos que componen la aleación.

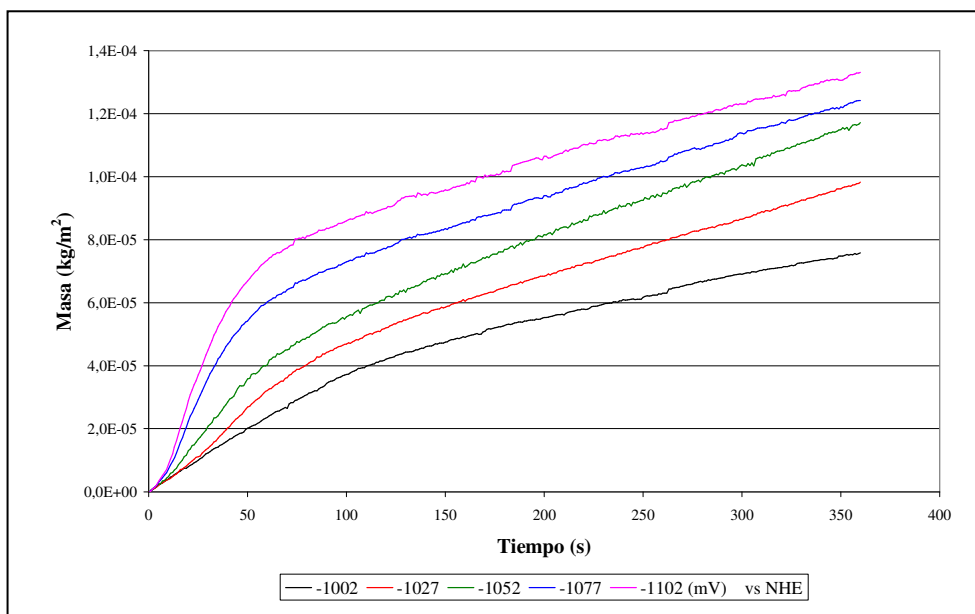


Figura 32. Variación de la masa depositada en función del tiempo a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

A partir de la variación de la masa depositada en función del tiempo, y con las razones de composición de los depósitos presentadas anteriormente en la Tabla 27, es posible obtener la densidad de corriente asociada al proceso de co deposición de molibdeno y níquel sin la influencia de la reacción lateral de evolución de hidrógeno, la cual se presenta en la Figura 33 para los potenciales en estudio.

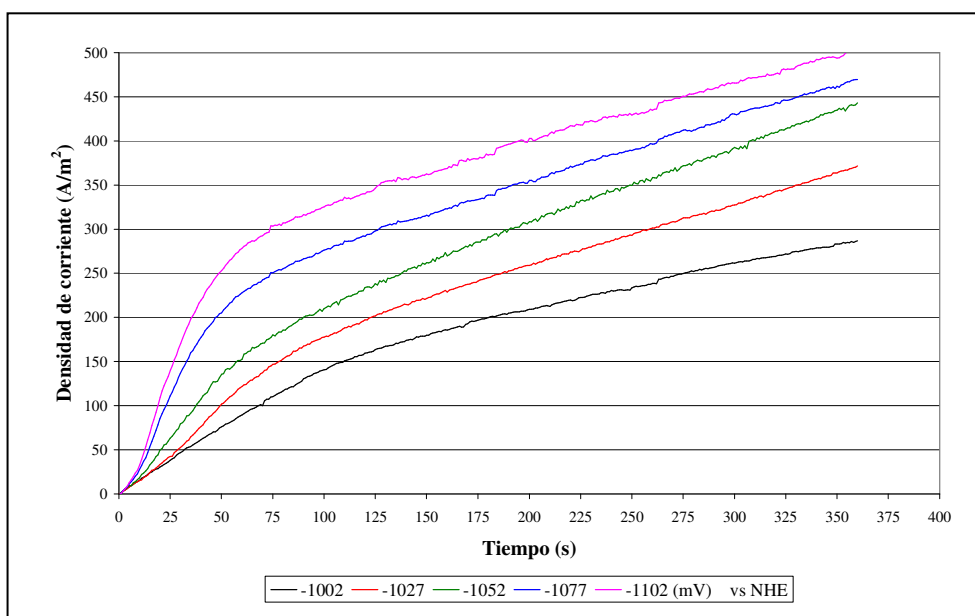


Figura 33. Densidad de corriente asociada a la deposición de Mo-Ni en función del tiempo a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Una vez obtenido el comportamiento de la densidad de corriente en el tiempo es necesario determinar si el proceso de co deposición de Mo-Ni ajusta mejor a un mecanismo de nucleación progresivo o instantáneo. Para ello se emplean las ecuaciones 8 y 9 (Sección 2.4.2.2.), obteniendo las gráficas de densidad de corriente en función de $t^{3/2}$ y $t^{1/2}$, presentadas en las Figuras 34 y 35.

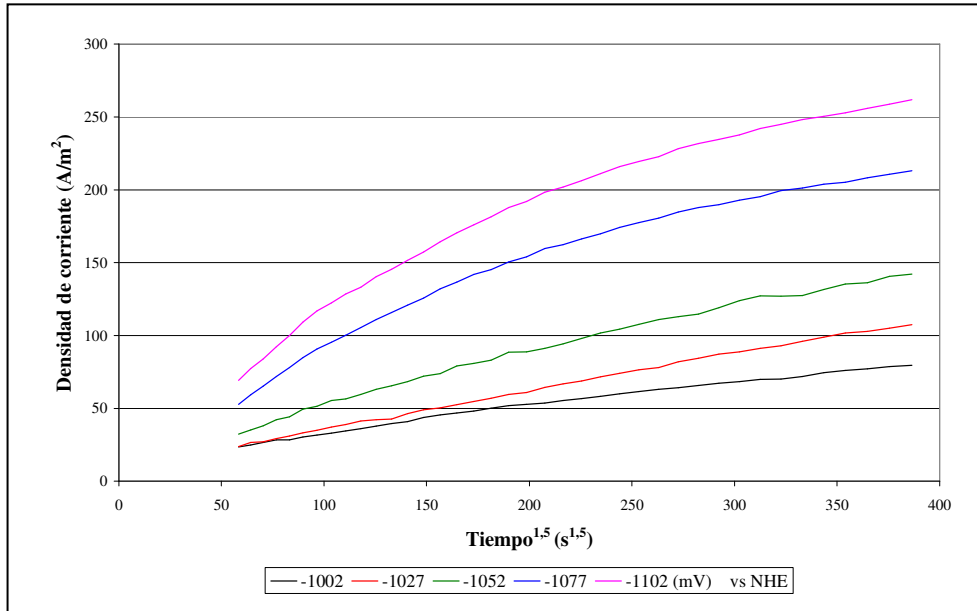


Figura 34. Densidad de corriente versus tiempo^{3/2} para nucleación progresiva a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

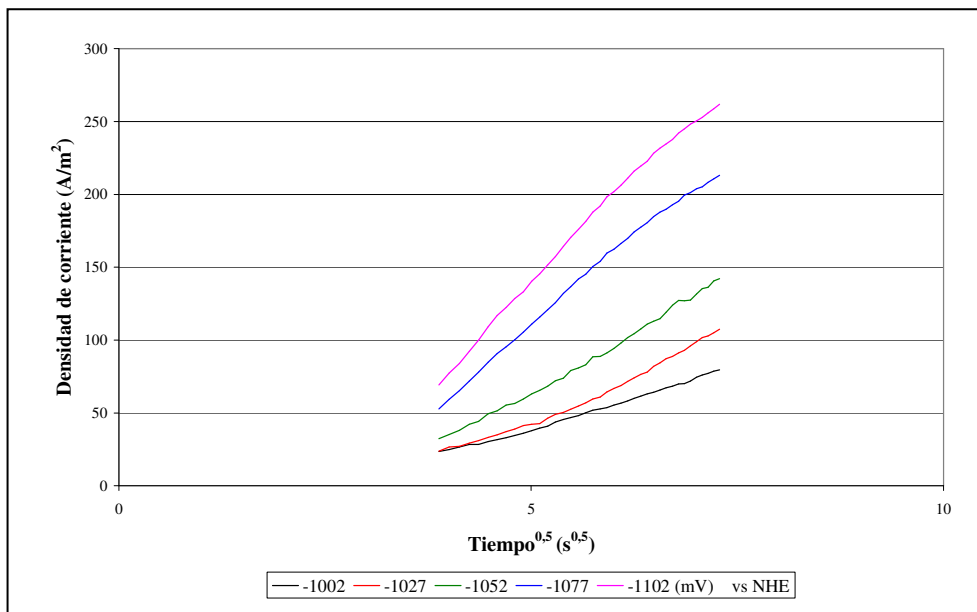


Figura 35. Densidad de corriente versus tiempo^{1/2} para nucleación instantánea a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Mediante el ajuste de los datos por mínimos cuadrados se observa que para potenciales aplicados de -1002, -1052, -1077 y -1102 mV los datos ajustan a una línea recta con un mejor coeficiente de correlación para nucleación instantánea, en el caso de -1027 mV los datos presentan un mejor coeficiente de correlación para el mecanismo de nucleación progresiva. Por lo tanto, ya que de los 5 valores de potencial estudiado los tres potenciales más catódicos y el potencial más anódico ajustan a nucleación instantánea, se asume que el mecanismo de nucleación es instantáneo para el rango de potencial estudiado.

Una vez obtenida la densidad de corriente asociada al proceso de co deposición de Mo-Ni y conociendo la densidad de corriente total (Figura 31), es posible obtener la densidad de corriente asociada a la reacción de evolución de hidrógeno por simple sustracción de las curvas anteriores. La curva de densidad de corriente en función del tiempo para la reacción de evolución de hidrógeno a los valores de potencial estudiados se presenta a continuación.

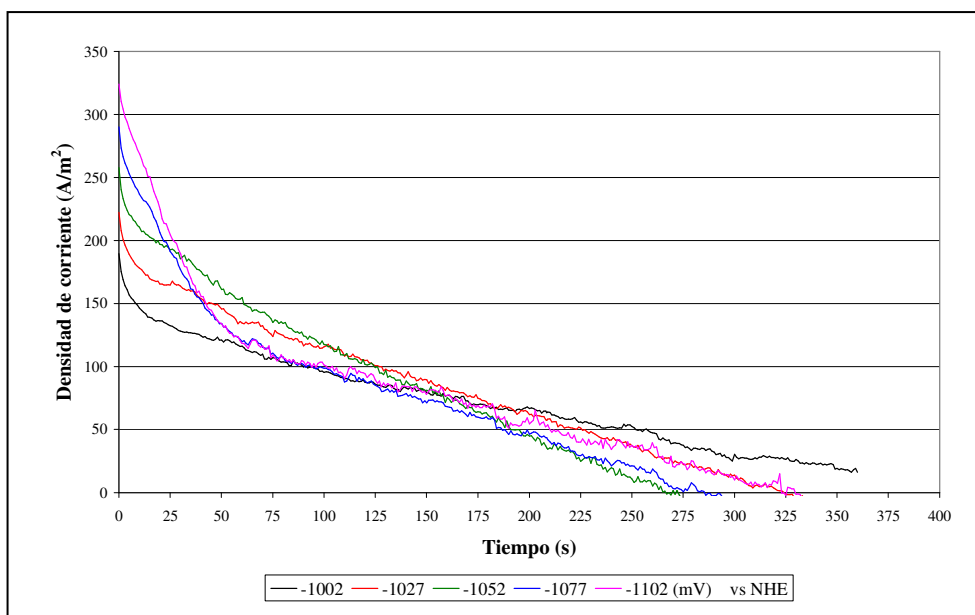


Figura 36. Densidad de corriente asociada a la evolución de hidrógeno en función del tiempo a potenciales comprendidos entre -1002 y -1102 mV en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Como se observa en la Figura 36, la densidad de corriente para la reacción de evolución de hidrógeno disminuye a lo largo del tiempo. El cambio en la densidad de corriente es más pronunciado para menores tiempos; esto se debe a que a cortos tiempos se produce la deposición de óxidos de molibdeno en la superficie del cátodo los que catalizan la evolución de hidrógeno, de este modo, a medida que se incrementa el tiempo y los elementos se reducen a su estado metálico la densidad de corriente asociada a la reacción de reducción de agua disminuye.

4.4.1. Conclusiones desprendidas del estudio de la nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni

Como se pudo observar desde los resultados anteriores, la etapa inicial de formación de la aleación de Mo-Ni es la deposición de una película de óxidos de molibdeno, en la cual el níquel está igualmente presente.

Para potenciales más catódicos que -1002 mV la nucleación resulta ser un proceso instantáneo. Por otra parte, desde las transientes de corriente se observa que la disminución inicial de la corriente, la cual ha sido atribuida a la deposición de óxidos de molibdeno, se ve minimizada a medida que el potencial se va haciendo más negativo.

Trabajando en una microbalanza de cristal de cuarzo es posible determinar la densidad de corriente asociada a la deposición de la aleación Mo-Ni sin la influencia de la reacción de evolución de hidrógeno.

A partir de los valores de densidad de corriente asociados a la evolución de hidrógeno es posible observar que esta reacción es más importante a menores tiempos de deposición, produciéndose más rápidamente a medida que el potencial se vuelve más catódico.

4.5. OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

En la obtención de los parámetros cinéticos se realizó el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto por Gómez et al., 2003. El modelo se basa en la suposición básica de que la corriente de una aleación de molibdeno a un determinado potencial, es igual a la suma de las corrientes de cada uno de los elementos que la conforman. Así, $i_{aleación}(t)$ corresponde a:

$$i_{aleación}(t) = i_{Mo}(t) + i_{Ni}(t) \quad \text{Ecuación 29}$$

El modelo asume que la deposición de níquel ocurre bajo control por transferencia de carga. En cuanto a la deposición de molibdeno, el modelo considera que ésta ocurre bajo condiciones de control mixto debido a que la deposición de molibdeno es un proceso en dos etapas, donde la primera etapa corresponde a la deposición de óxidos de molibdeno que es controlada por transferencia de carga, y la segunda etapa corresponde a la deposición de molibdeno metálico a partir de estos óxidos, la cual es controlada por transporte de masa.

Las transientes de corriente que se ajustan al modelo son las obtenidas para los valores de potencial aplicado de -1002, -1027, -1052, -1077 y -1102 mV en los cuales la nucleación es instantánea (Figura 35), minimizando de este modo la formación de óxidos en la superficie del

cátodo. Así, para el caso instantáneo se tiene que $N(t)=N_0$ y la expresión para el cálculo de densidad de corriente asociada a la deposición de molibdeno está dada por la ecuación 30, mientras que la densidad de corriente asociada a la deposición de níquel por la ecuación 32:

$$i_{Mo}(t) = z_{Mo} \cdot F \cdot c_{Mo} \cdot k_{Mo} \cdot \exp\left(\left(\frac{k_{Mo}}{D_{Mo}^{0.5}}\right)^2 \cdot t\right) \operatorname{erfcf}\left(\frac{k_{Mo}}{D_{Mo}^{0.5}} \cdot t^{0.5}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot N_0 \cdot D_{Mo} \cdot H(t)}{k_{Mo} \cdot \exp\left(\left(\frac{k_{Mo}}{D_{Mo}^{0.5}}\right)^2 \cdot t\right) \operatorname{erfcf}\left(\frac{k_{Mo}}{D_{Mo}^{0.5}} \cdot t^{0.5}\right)}\right) \right] \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde:

$$H(t) = \left[\left(\left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right)^2 + 2 \cdot \pi \cdot D_{Mo} \cdot c_{Mo} \cdot V_{Mo} \cdot t \right)^{0.5} - 2 \cdot \left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right) + \frac{\left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right)^2}{\left(\left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right)^2 + 2 \cdot \pi \cdot D_{Mo} \cdot c_{Mo} \cdot V_{Mo} \cdot t \right)^{0.5}} \right] \quad \text{Ecuación 31}$$

$$i_{Ni}(t) = \frac{2 \cdot z_{Ni} \cdot F \cdot N_0 \cdot D_{Mo} \cdot c_{Mo} \cdot V_{Mo}}{V_{Ni}} \cdot \left[1 - \frac{\left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right)}{\left(\left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right)^2 + 2 \cdot D_{Mo} \cdot c_{Mo} \cdot V_{Mo} \cdot t \right)^{0.5}} \right] \cdot \exp(-N_0 \cdot R^2(t)) \int_0^{R(t)} \exp(N_0 \cdot y^2) dy \quad \text{Ecuación 32}$$

Donde:

$$R(t) = R_{Ni}(t) = R_{Mo}(t) = \left(\left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right)^2 + 2 \cdot D_{Mo} \cdot c_{Mo} \cdot V_{Mo} \cdot t \right)^{0.5} - \left(\frac{D_{Mo}}{k_{Mo}} \right) \quad \text{Ecuación 33}$$

Considerando además, que D_{Mo} es el coeficiente de difusión asociado a la reducción a molibdeno metálico en m^2/s , k_{Mo} es la constante de velocidad de deposición de molibdeno m/s , N_0 es el número de núcleos en m^{-2} y V_{Mo} es el volumen molar de molibdeno en m^3/mol .

Con la finalidad de determinar si el modelo escogido es posible de aplicar al sistema en estudio, se determinó la composición de una serie de depósitos electro obtenidos a distintos potenciales aplicados desde una solución de citrato amonio con una razón $[Mo]/[Ni]_{solución}$ igual a 0,25. Empleando la ecuación de Faraday y a partir del análisis de composición de los depósitos que fue presentado en la Tabla 27, se calculó la densidad de corriente en función del potencial asociada a la deposición de níquel y molibdeno. La Figura 37 presenta el comportamiento de la corriente en función del potencial para níquel y molibdeno en una solución de citrato amonio.

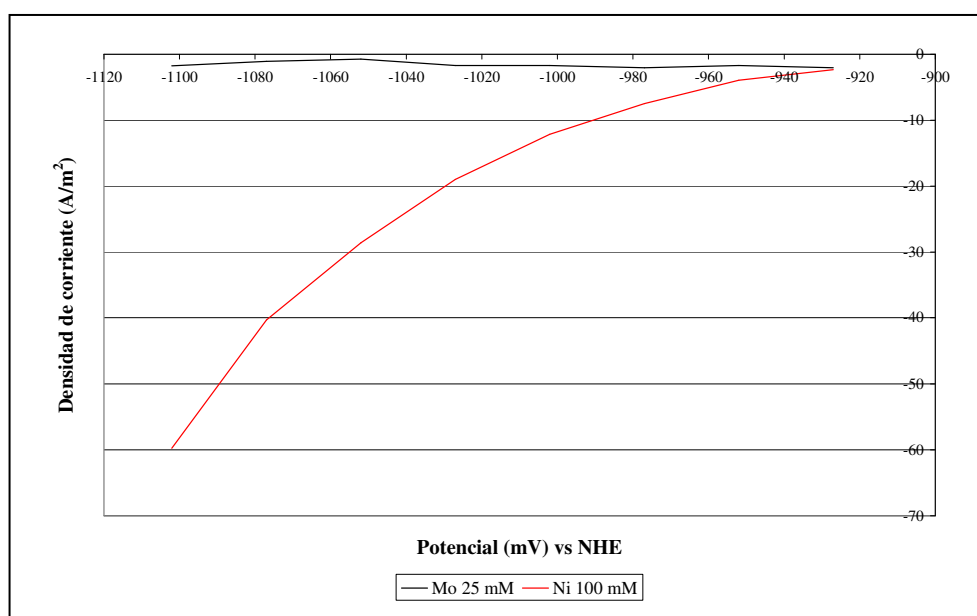


Figura 37. Densidad de corriente asociada a la deposición de níquel y molibdeno en función del potencial en solución 0,5 mol/L de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $Mo_{solución}$ y 0,1 mol/L de $Ni_{solución}$.

Como se observa en la gráfica, la densidad de corriente asociada a la deposición de molibdeno no presenta una variación importante en función del potencial, por lo tanto, es probable que para los potenciales estudiados la densidad de corriente se encuentre en la zona de control por transporte de masa. Por otro lado, debido a que en este trabajo no se estudia la deposición de óxidos de molibdeno se asume que estos se depositan por control de transferencia de carga.

Por su parte la deposición de níquel es un proceso bajo control por transferencia de carga, lo cual es corroborado por la relación lineal de $\log(i)$ en función del potencial, tal como lo indica la ecuación de Tafel (ecuación 34). La Figura 38 presenta la gráfica de $\log(i)$ versus potencial para la solución en estudio.

$$N = a \cdot b \cdot \log(i)$$

Ecuación 34

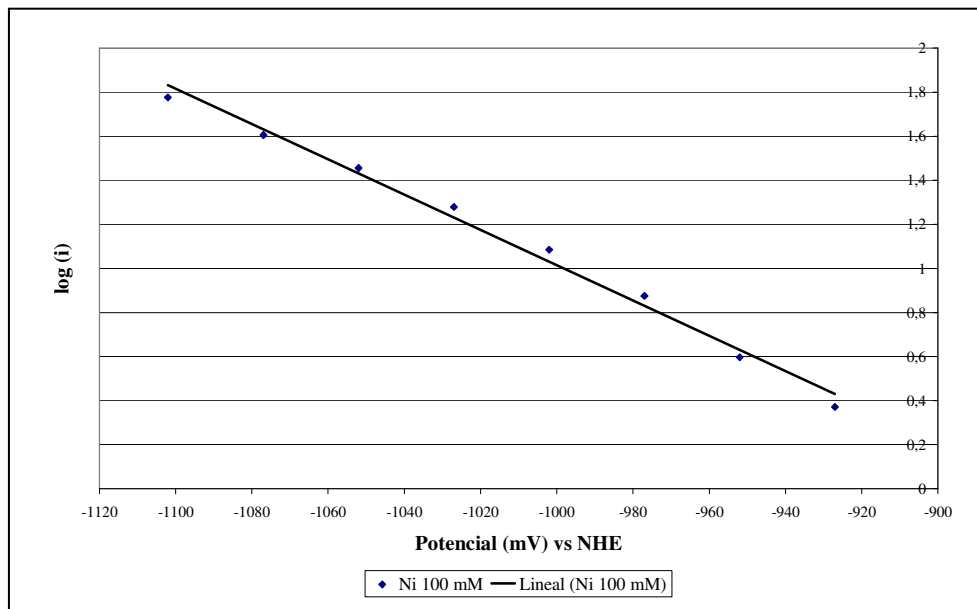


Figura 38. Log (i) en función del potencial asociada a la deposición de níquel en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

De acuerdo a lo anterior, ya que las condiciones bajo las cuales se produce la deposición de Mo-Ni en este estudio son consistentes con el modelo escogido, es posible obtener los parámetros cinéticos que caracterizan el proceso de nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni.

En la obtención de los parámetros cinéticos mediante el ajuste al modelo descrito, se emplean los datos de i versus t correspondientes a la porción de la curva donde se produce el incremento inicial de la corriente.

Para el ajuste del modelo es necesario incluir una serie de parámetros que fueron obtenidos experimentalmente, uno de ellos es α definido como la fracción de masa de níquel depositada sobre la masa total del depósito, tal como se observa en la ecuación 35. El valor de α fue calculado para cada potencial en estudio a partir de la razón de composición Mo/Ni_{peso} presente en el depósito (Tabla 27). Los valores de α calculados se presentan en la Tabla 28.

$$\alpha = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Mo}}}$$

Ecuación 35

Tabla 28. Valores de α empleados en el ajuste del modelo.

Potencial mV	α
-1002	0,720
-1027	0,820
-1052	0,800
-1077	0,787
-1102	0,769

Como se puede observar desde la Tabla 28, el valor de α obtenido es similar para todos los potenciales estudiados, indicando claramente que el potencial aplicado no tiene una mayor influencia en la composición de la aleación.

Otro parámetro conocido es el volumen molar de molibdeno y níquel, calculado a partir de las ecuaciones 36 y 37 presentadas a continuación.

$$V_{Ni} = \left[\frac{\alpha}{\rho_{Ni}} + \frac{(1-\alpha)}{\rho_{Mo}} \right] \cdot \frac{M_{Ni}}{\alpha} \quad \text{Ecuación 36}$$

$$V_{Mo} = \left[\frac{\alpha}{\rho_{Ni}} + \frac{(1-\alpha)}{\rho_{Mo}} \right] \cdot \frac{M_{Mo}}{1-\alpha} \quad \text{Ecuación 37}$$

Para el cálculo de los volúmenes molares se emplearon los siguientes valores para las constantes $\rho_{Mo} = 10220 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{Ni} = 8908 \text{ kg/m}^3$, $M_{Mo} = 0,09594 \text{ kg/mol}$ y $M_{Ni} = 0,05871 \text{ kg/mol}$. Los valores obtenidos para V_{Mo} y V_{Ni} se presentan en la Tabla 29.

Tabla 29. Valores de V_{Mo} y V_{Ni} empleados en el ajuste del modelo.

Potencial mV	V_{Mo} $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	V_{Ni} $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
-1002	37,1	8,83
-1027	58,5	7,85
-1052	52,5	8,03
-1077	49,2	8,15
-1102	45,3	8,32

Por otra parte, el modelo asume que la formación de la aleación ocurre en un solo paso considerando de este modo $z_{Mo} = -6$ y $z_{Ni} = -2$.

Las curvas de densidad de corriente en el tiempo tanto para los datos experimentales como para los valores obtenidos mediante el ajuste se presentan en la Figura 39, mientras que en la Tabla 30 se entregan los valores de los parámetros obtenidos.

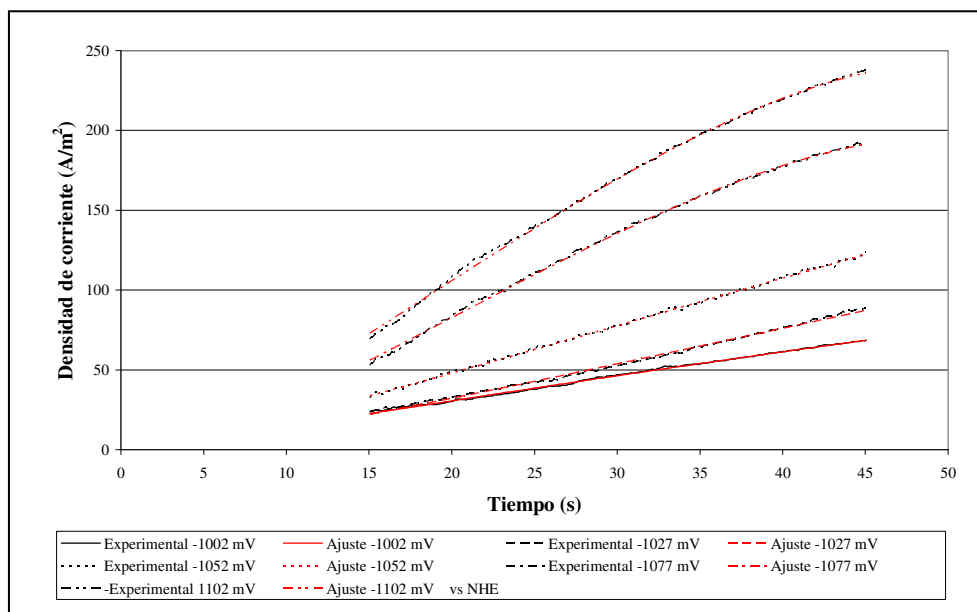


Figura 39. Ajuste de datos experimentales de densidad de corriente en función del tiempo asociados a la deposición de Mo-Ni a distintos valores de potencial aplicado en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

Tabla 30. Valores obtenidos para D, k y N a partir del ajuste de los datos experimentales.

Potencial mV	D m^2/s	k m/s	N núcleos/ m^2
-1002	$4,99 \cdot 10^{-15}$	$4,64 \cdot 10^{-7}$	$4,60 \cdot 10^{16}$
-1027	$3,49 \cdot 10^{-15}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$6,35 \cdot 10^{16}$
-1052	$3,19 \cdot 10^{-15}$	$2,62 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{17}$
-1077	$5,93 \cdot 10^{-15}$	$3,67 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{17}$
-1102	$6,78 \cdot 10^{-15}$	$4,53 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{17}$

Como se puede ver en la Figura 39 el modelo seleccionado ajusta correctamente los datos experimentales.

En relación al valor de los parámetros obtenidos, es posible indicar que con excepción del valor de potencial aplicado igual a -1002 mV y de acuerdo a lo esperado, la constante de velocidad de deposición de molibdeno presenta una dependencia con el potencial aplicado, incrementándose a medida que el potencial se hace más negativo. De este modo, la deposición de molibdeno es más rápida a medida que el potencial se hace más catódico.

El número de núcleos también aumenta a medida que el potencial aplicado se hace más catódico, tal como se indica en Gunawardena, et al., 1982. La dependencia del número de núcleos por m² en función del potencial aplicado se presenta en la Figura 40, en la cual es fácil observar que el número de núcleos alcanza una variación mínima para los dos últimos valores de potencial aplicado, lo que indica que han sido ocupados la mayor parte de los sitios activos de la superficie del electrodo.

Tanto los valores calculados para k como para N son similares a los obtenidos en el estudio de aleaciones de Mo-Co realizado por Gómez et al., 2003a.

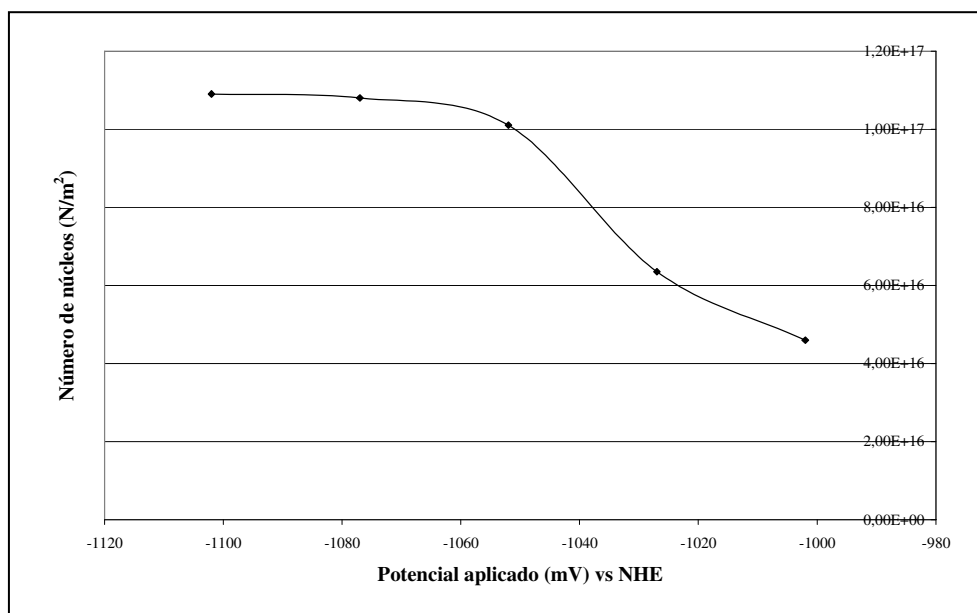
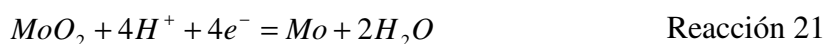


Figura 40. Variación del número de núcleos en función del potencial obtenida a partir del ajuste de parámetros.

En cuando al coeficiente de difusión D, es posible indicar que por el bajo valor obtenido para este parámetro ($\sim 5 \cdot 10^{-15}$ m²/s) la reducción de los óxidos de molibdeno a su estado metálico está controlado por un proceso de difusión en el sólido.

Probablemente, la reducción de los óxidos de molibdeno esté controlada por la difusión del ión hidrógeno dentro de la capa de compuestos oxidados de molibdeno (depositados inicialmente en el cátodo), tal como es posible deducir desde la reacción 21.



De acuerdo a esto, se propone un mecanismo de reacción para el proceso de electro deposición de aleaciones Mo-Ni, el cual es esquematizado en las Figuras 41 a la 43.

1. Reducción de Mo(VI) a Mo(IV): Constituye la etapa preliminar en la formación de la aleación de Mo-Ni y corresponde a la reducción bajo control por transferencia de carga de los iones MoO_4^{-2} (especie de molibdeno predominante en medio básico) presentes en solución a MoO_2 (el mecanismo más aceptado a la fecha indica que el óxido de molibdeno forma junto con especies complejas de níquel-citrato una especie adsorbida en la superficie del electrodo).

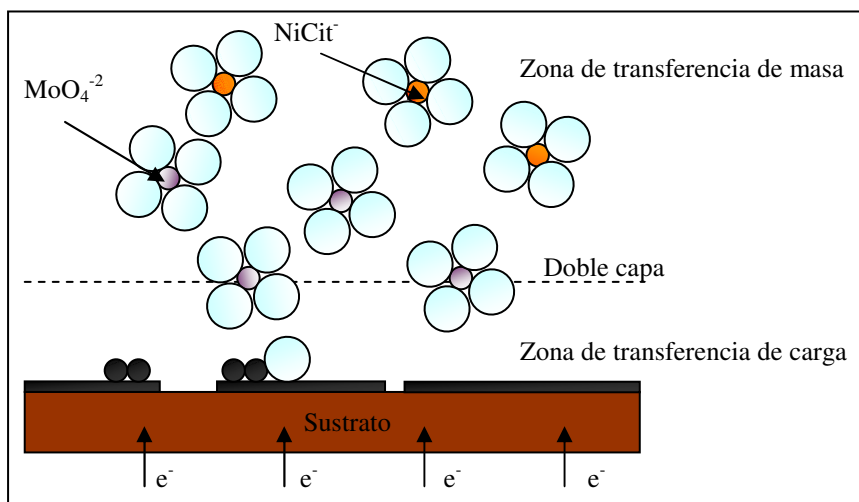


Figura 41. Reducción del molibdeno presente en solución para formar dióxido de molibdeno.

2. Incorporación de níquel al depósito formado: Conjuntamente con la deposición de los óxidos de molibdeno ocurre la reducción del níquel presente en solución (desde sus complejos con citrato) a níquel metálico. El proceso de reducción de níquel toma lugar en la superficie disponible del electrodo, asociada probablemente al área que se encuentra libre de depósito producto de la gran cantidad de quiebras que presentan los depósitos de compuestos oxidados de molibdeno debido a la evolución de hidrógeno.

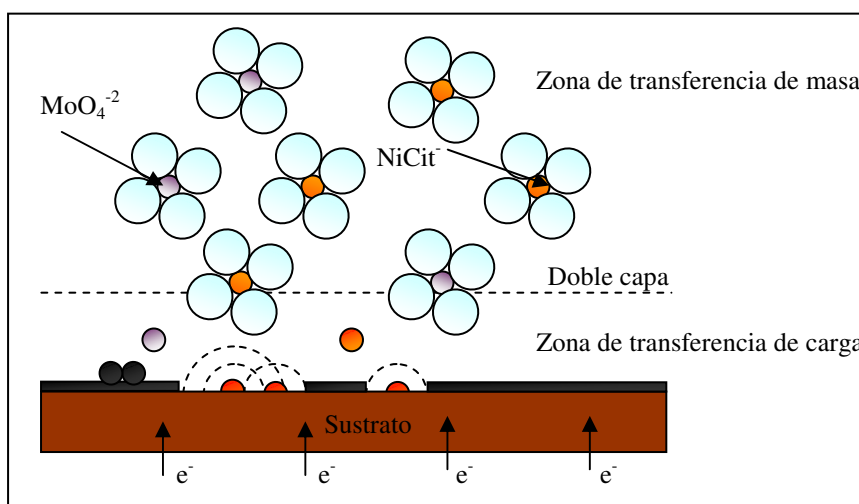


Figura 42. Reducción del níquel presente en solución para formar níquel metálico y una capa de compuestos oxidados de molibdeno.

3. Reducción de Mo(IV) a Mo y obtención de la aleación metálica: Corresponde al último paso en el proceso de electro deposición de la aleación de Mo-Ni. En esta etapa ocurre la reducción de la capa de óxidos de molibdeno depositada inicialmente sobre el cátodo (en la cual el níquel igualmente está presente) a molibdeno metálico. El proceso de reducción, probablemente tiene lugar a partir del intermediario formado por óxidos de molibdeno, níquel y citrato (debido a que el proceso de electro deposición de molibdeno metálico no ocurre en ausencia de estas dos especies). Es probable que el intermediario cumpla una función de catalizador de la difusión del protón (H^+) dentro de la capa de óxidos de molibdeno, permitiendo de este modo, la completa reducción de MoO_2 a molibdeno metálico, y con ello la formación de la aleación de Mo-Ni.

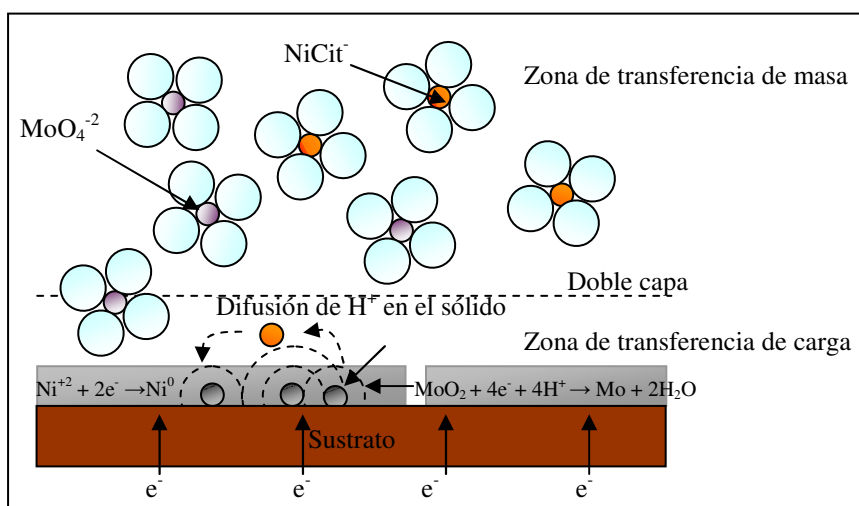


Figura 43. Proceso de reducción de MoO_2 a molibdeno metálico, con la consiguiente formación de la aleación de Mo-Ni.

A la fecha sólo ha sido reportado un valor para el coeficiente de difusión asociado al proceso de co deposición de Mo-Ni igual a $7,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. El valor de D fue reportado por Podlaha et al., 1996, y fue determinado para un potencial aplicado de -1000 mV en un electrolito de citrato amonio con una razón $[Mo]/[Ni]_{\text{solución}}$ igual a $0,007$ y un pH $7,4$. Las diferencias observadas con el valor obtenido para D en este estudio, radican principalmente en las condiciones experimentales y en el método empleado para su determinación.

Finalmente, en la Figura 44 se presenta un esquema a modo de resumen del mecanismo de nucleación y crecimiento deducido para aleaciones de Mo-Ni electro depositadas bajo las condiciones experimentales empleadas en este estudio.

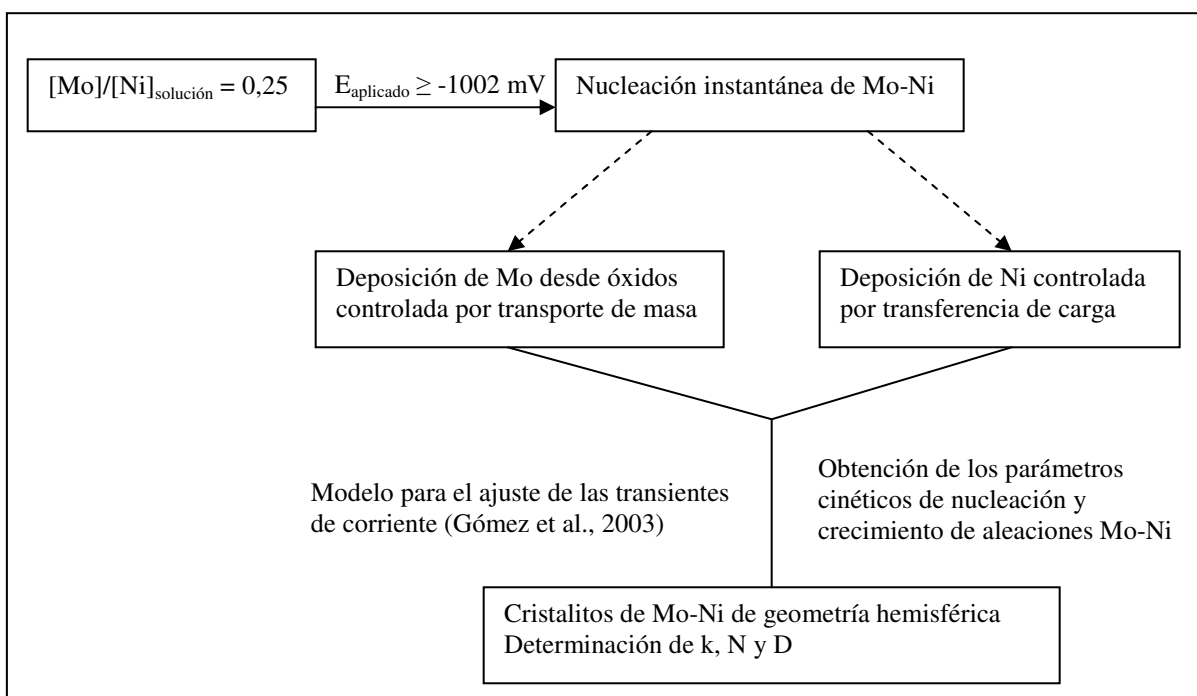


Figura 44. Esquema del proceso de nucleación y crecimiento obtenido para aleaciones de Mo-Ni electro depositadas en solución 0,5 mol/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mol/L de NH_4OH con 0,025 mol/L de $\text{Mo}_{\text{solución}}$ y 0,1 mol/L de $\text{Ni}_{\text{solución}}$.

4.5.1. Conclusiones desprendidas desde el cálculo de los parámetros cinéticos

Es posible indicar que para una solución de citrato amonio que contiene una concentración de níquel en solución cuatro veces superior a la concentración de molibdeno en solución, la deposición de níquel es controlada por transferencia de carga, mientras que la deposición de molibdeno está bajo control por transporte de masa.

Para los potenciales estudiados comprendidos entre -1002 y -1102 mV se observa que la composición de la aleación Mo-Ni no presenta grandes variaciones en función del potencial aplicado.

En función del bajo valor obtenido para el coeficiente de difusión D, es posible indicar que el proceso de reducción de molibdeno a su estado metálico está asociado con un proceso de difusión en el sólido de alguna de las especies presentes en solución, probablemente H^+ . De acuerdo a esto, el protón debe difundir a través de una capa formada por níquel y óxidos de molibdeno depositada a cortos tiempos en la superficie del cátodo.

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSIONES GLOBALES

1. A partir de los resultados obtenidos y respondiendo al objetivo general de este trabajo, es posible indicar que la nucleación y crecimiento de aleaciones de Mo-Ni electro obtenidas desde una solución de citrato amonio que contiene una razón de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ igual a 0,25 ocurre por el mecanismo de nucleación instantánea, para potenciales aplicados en el rango de -1002 a -1102 mV, en los cuales la etapa inicial de deposición de molibdeno metálico que corresponde a la formación de óxidos de molibdeno es minimizada en el tiempo. Del mismo modo se observa que los cristalitas de Mo-Ni presentan una geometría hemisférica para las condiciones de electro deposición estudiadas.
2. El comportamiento electroquímico de soluciones que contienen níquel y molibdeno es complejo. A partir de las voltametrías de barrido lineal se observa claramente que a medida que aumenta la razón $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$, la deposición de níquel se produce a potenciales más negativos, por lo cual, ya sea que la formación de la aleación Mo-Ni ocurra a partir de un intermediario formado entre molibdeno y níquel, o a partir de un intermediario de níquel adsorbido en la superficie del electrodo (el cual catalizaría la reducción del molibdeno en solución a su estado metálico), la formación de ésta toma lugar a potenciales más catódicos (a los cuales la evolución de hidrógeno comienza a predominar) a medida que se incrementa la razón $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$.
3. Es necesario que exista cierta cantidad de níquel depositado en el cátodo para que se produzca la reducción del molibdeno en solución a su estado metálico, y el hecho de que la reducción de níquel se desplace a potenciales más catódicos a medida que la concentración de molibdeno en la solución aumenta, incide directamente en la cantidad de sitios activos que están disponibles en la superficie del electrodo para la adsorción de níquel (o bien del intermediario formado por molibdeno y níquel) siendo la mayoría de los sitios activos ocupados por los óxidos y/o hidróxidos de molibdeno depositados a potenciales más nobles.
4. Es posible indicar que bajo las condiciones estudiadas sólo se pueden obtener aleaciones de Mo-Ni completamente metálicas cuando la razón de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ es igual a 0,25, para las otras razones estudiadas se obtiene una mezcla de compuestos oxidados de molibdeno ($[\text{Mo}]/[\text{Ni}] = 4,0$) o una mezcla entre compuestos metálicos y compuestos oxidados de molibdeno y níquel en la superficie del cátodo ($[\text{Mo}]/[\text{Ni}] = 1,0$). Esto indica que probablemente debe existir una razón mínima entre las especies presentes en solución para que sea posible la completa reducción del molibdeno en solución a su estado metálico.
5. En las transientes de corriente se observa que en una solución de citrato amonio con una razón de $[\text{Mo}]/[\text{Ni}]_{\text{solución}}$ igual a 0,25 comienza un marcado incremento de la corriente en

el tiempo a un potencial aplicado de -927 mV, mientras que en una solución donde la concentración de molibdeno y níquel es la misma este incremento se ve desplazado a un potencial aplicado de -1177 mV. El aumento de la corriente en el tiempo se asocia con el inicio de la deposición de los elementos constituyentes de la aleación en su estado metálico. Por otra parte, en una solución con una razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ igual a 4 no se observa un incremento de la corriente en el tiempo para los valores de potencial estudiados, lo cual probablemente se debe a que a elevados potenciales los sitios activos para la nucleación están bloqueados, ya sea por la reacción lateral de evolución de hidrógeno o por los compuestos oxidados de molibdeno depositados a potenciales más nobles y que poseen baja conductividad eléctrica.

6. A partir del porcentaje de metalización de molibdeno es posible observar una transición hacia un depósito metálico a medida que se incrementa la concentración de níquel sobre la de molibdeno en solución, como también a medida que el potencial aplicado se hace más catódico. Este incremento en el grado de metalización del depósito electro obtenido, se acompaña de la aparición de estructuras globulares similares a una coliflor que se incrementan en tamaño a medida que disminuye el contenido de oxígeno y molibdeno en el depósito.
7. Para una solución con una razón de $[Mo]/[Ni]_{solución}$ igual 0,25 y desde la cual se electro depositaron aleaciones con el mayor grado de metalización de molibdeno, se observa que experimentalmente se favorece la incorporación de níquel en el depósito, mientras que para las otras razones en estudio se favorece la incorporación de molibdeno y oxígeno en relación a la composición teórica que debiera tener el depósito.
8. De las metalografías realizadas a aleaciones de Mo-Ni completamente metálicas, se observa que éstas presentan un crecimiento dendrítico que de acuerdo a la clasificación propuesta por Fischer, 1968, corresponden a una estructura del tipo FI.
9. El bajo valor obtenido para el coeficiente de difusión indica un proceso de difusión en estado sólido. Probablemente, el ión hidrogeno debe difundir a través de la capa de sólidos compuesta por una mezcla de óxidos y/o hidróxidos de molibdeno con níquel que se ha depositado en el cátodo a cortos tiempos, la cual puede actuar como catalizador en el proceso de reducción de los óxidos de molibdeno a molibdeno metálico dando lugar a la formación de la aleación de Mo-Ni.

REFERENCIAS

- Abyaneh, M. Y., Generalization of transient equation due to the growth of hemispheroids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 387(1-2), 29-34, 1995.
- ASM International, *ASM Speciality Handbook: Nickel, Cobalt, and their alloys*, Joseph Davis, USA, 2000.
- Bard, A., Faulkner, L., *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- Bockris, J., Reddy, A., *Electroquímica Moderna, Vol II*, Reverté, España, 1980.
- Brenner, A., *Electrodeposition of alloys*, Academic Press, New York, 1963.
- Chassaing, E., Quang, K., Wiart, R., Mechanism of nickel molybdenum alloy electrodeposition in citrate, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19(6), 839-844, 1989.
- Chassaing, E., Roumegas, M. P., Trichet, M. F., Electrodeposition of Ni-Mo alloys with pulse reverse potentials, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25(7), 667-670, 1995.
- Chassaing, E., Portail, N., Levi, A., Wang, G., Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni-Mo alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(11), 1085-1091, 2004.
- CH Instruments, *Electrochemical Instrumentation Model 400A, Time resolved electrochemical Quartz microbalance*, <http://www.chinstruments.com>, Página visitada en Abril de 2010.
- Christensen, P. A., Hammett, A., *Techniques and mechanisms in electrochemistry*, Primera edición, Blackie academic & professional, Glasgow, 1994.
- Cruywagen, J., Rohwer, E., Wessels, G., Molybdenum (VI) complex formation-8: Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate, *Polyhedron*, 14(23-24), 2481-2493, 1995.

- Cruywagen, J., Draaijer, A., Heyns, J., Rohwer, E., Molybdenum (IV) equilibria in different ionic media, Formation constants and thermodynamic quantities, *Inorganica Chimica Acta*, 331(1), 332-329, 2002.
- Dolati, A. G., Ghorbani, M., Afshar, A., The electrodeposition of quaternary Fe-Cr-Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte, Part I, *Processing. Surface and Coatings Technology*, 166(2), 105-110, 2003.
- Donten, M., Cesiulis, H., Stojek, Z., Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths, *Electrochimica Acta*, 50(6), 1405-1412, 2005.
- Eliaz, N., Gileadi, E., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Modern aspects of electrochemistry*, 42, 191-301, 2008.
- Ernst, D. W., Holt, M. L., Cathode potentials during the electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions, *Journal of Electrochemical Society*, 105(11), 686-692, 1958.
- Fischer, R., Peters, D., *Análisis químico cuantitativo*, Tercera edición, Interamericana, México, 1968.
- García, J., *Nanohilos y microtubos magnéticos fabricados por electro deposición y caracterización mediante microscopía de fuerza atómica*, Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 1999.
- Gómez, E., Kipervaser, Z. G., Vallés, E., A model for potentiostatic current transients during alloys deposition: cobalt-molybdenum alloy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557(10), 9-18, 2003a.
- Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt-molybdenum electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(3-4), 245-252, 2003b.
- Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., Electrodeposition of soft magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568(1), 29-36, 2004.

- Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate citrate medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580(2), 222-230, 2005a.
- Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580(2), 238-244, 2005b.
- Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt-nickel-molybdenum alloys, *Electrochemistry Communications*, 7(3), 275-281, 2005c.
- Green, T. A., Russel, A. E., Roy, S., The development of a stable citrate electrolyte for the electrodeposition of copper-nickel alloys, *Journal of electrochemical society*, 145(3), 875-881, 1998.
- Gunawardena, G., Hills, G., Montenegro, I., Scharifker, B., Electrochemical Nucleation, Part I: General Considerations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 138(2), 225-239, 1982.
- Petzow, G., *Metallographic etching: Techniques for metallography, ceramography, plastography*, The materials information Society, USA, 1999.
- Heerman, L., Tarallo, A., Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470(1), 70-76, 1999.
- Herguth Laboratories, Applications of scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) to practical tribology problems, <http://www.herguth.com>, Página visitada en Mayo de 2010.
- Hu, C., Weng, C., Hydrogen evolving activity on nickel molybdenum deposits using experimental strategies, *Journal of applied electrochemistry*, 30(4), 499-506, 2000.
- Ibáñez, J., González, I., Cárdenas, A., The effect of complex formation upon the redox potentials of metallic ions: Cyclic voltammetry experiments, *Journal of Chemical Education*, 65(2), 173-175, 1998.

- International Molybdenum Association, <http://www.imoa.info>, Página visitada en Junio de 2010.
- Iowa State University, Department of Materials Science and Engineering, <http://mse.iastate.edu>, Página visitada en Noviembre de 2009.
- Kobayashi, K., Chiba, A., Minami, N., Effect of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions, *Ultrasonics*, 38(1-8), 676-681, 2000.
- Kuznetsov, V., Pavlov, M., Kuznetsov, K., Kudryavtsev, V., Kinetics of cathodic processes of deposition of nickel molybdenum alloys from an ammonia citrate electrolyte, *Russian Journal of Electrochemistry*, 39(12), 1338-1341, 2003.
- Kuznetsov, V., Pavlov, M., Chepeleva, S., Kudryavtsev, V., Effect of concentration of ammonia and citrate ions on the kinetics of cathodic reactions during electrodeposition of a nickel molybdenum alloy, *Russian Journal of Electrochemistry*, 41(1), 75-81, 2005.
- Kuznetsov, V., Morozova, N., Kudryavtsev, V., Chronoamperometric studies in an ammonia citrate electrolyte for the deposition of a nickel molybdenum alloy, *Russian Journal of Electrochemistry*, 42(6), 665-669, 2006.
- Kuznetsov, V., Kalinkina, A., Pshenichkina, T., Blabaev, V., Electrocatalytic properties of cobalt molybdenum alloy deposits in the hydrogen evolution reaction, *Russian Journal of electrochemistry*, 44(12), 1350-1358, 2008.
- Marlot, A., Kern, P., Landolt, D., Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni rich electrolytes, *Electrochimica Acta*, 48(1), 29-36, 2002.
- Meyers, H. S., The electrodeposition of molybdenum, Phd Thesis, Columbia University, 1941.
- Murase, K., Ando, H., Matsubara, E., Hirato, T., Awakura, Y., Determination of Mo(VI) species and composition in Ni-Mo alloy plating baths by Raman spectra factor analysis, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(6), 2210-2217, 2000.
- Paunovic, M., Schlesinger, M., Fundamentals of electrochemical deposition, Segunda edición, Wiley-Interscience, Milan, 2006.

- Phelan, P., Mattigod, S., Adsorption of molybdate anion (MoO_4^{-2}) by sodium saturated kaolinite, *Clays and clay minerals*, 32(1), 45-48, 1984.
- Podlaha, E. J., Landolt, D., Induced codeposition, I An experimental investigation of Ni-Mo alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 143(3), 885-892, 1996a.
- Podlaha, E. J., Landolt, D., Induced codeposition, II A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys, *Journal of Electrochemical Society*, 143(3), 893-899, 1996b.
- Podlaha, E. J., Landolt, D., Induced codeposition, III Molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron, *Journal of the Electrochemical Society*, 144(5), 1672-1680, 1997.
- Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier – Villars, 1963.
- Prioteasa, P., Anicai, L., Visan, T., Synthesis and corrosion characterization of electrodeposited Ni-Mo alloys obtained from aqueous solutions, *Chemistry and Materials Science*, 72(4), 11-24, 2010.
- Quayum, M. E., Ye, S., Uosaki, K., Mechanism for nucleation and growth of electrochemical palladium deposition on an Au(111) electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 520(1), 126-132, 2002.
- Sanches, L., Domingues, S., Carubelli, A., Mascaro, L., Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulphate-citrate solutions, *Journal Brazilian Chemistry Society*, 14(4), 556-563, 2003.
- Sanches, L., Dominguez, S., Marino, C., Mascaro, L., Characterization of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings, *Electrochemistry communications*, 6(6), 543-548, 2004.
- Scharifker, B. R., Mostany, J., *Electrocristalización de metales con actividad electrocatalítica, electroquímica y electrocatalisis*, Volumen I, N. Alonso-Vante, Buenos Aires, 2003.
- Scharifker, B. R., Hills, G., *Journal of Electroanalytical chemistry*, 130, 81-97, 1981.

- Simpraga, R., Bai, L., Conway, B., Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites: effect of Cd content and nature of substrate, *Journal of applied electrochemistry*, 25(7), 628-641, 1995.
- Uekawa, E., Murase, K., Matsubara, E., Hirato, T., Awakura, Y., Determination of chemical species and their composition in Ni-Mo alloy plating baths by factor analysis of visible absorption spectra, *Journal of Electrochemical Society*, 145(2), 523-527, 1998.
- Varma, R., Selman, J., *Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- Winand, R., *Electrocrystallization – theory and applications*, *Hydrometallurgy*, 29(1-3), 567-598, 1992.
- Yagi, S., Kawakami, A., Murase, K., Awakura Y., Ni-Mo alloying of nickel surface by alternating pulsed electrolysis using molybdenum (VI) baths, *Electrochimica Acta*, 52(19), 6041-6051, 2007.