



Estudio de la electrodeposición de estaño para el desarrollo de ánodos para baterías ion litio

Tesis de Doctorado

Azpeitia Leticia Anahi

*Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad
Nacional de La Plata como requisito para la obtención del grado
académico de*

DOCTOR EN INGENIERÍA

Directores: Dr. Agustín E. Bolzán

Dr. Claudio A. Gervasi

Jurados de Tesis:

Dra. Patricia Eugenia Álvarez

Dra. Silvia Marcela Ceré

Dra. María Elena Vela

*A mis padres por su
apoyo incondicional*

Agradecimientos

Le quiero agradecer profundamente a mis directores Agus y Klaus, gracias a ellos se materializó esta tesis, sin su guía, apoyo y conocimiento no hubiese sido posible. Gracias por haberme aceptado para trabajar con ustedes y por ser “la pichona” todos estos años. Los quiero y admiro mucho.

A María José y Romina, por las charlas de viajes, almuerzos y cafecitos del medio día compartidos, las quiero mucho.

A el LIMF y todos sus integrantes por darme la oportunidad de aprender y trabajar con ustedes, desde mi trayecto como alumna de ingeniería hasta ahora.

A Adriana Kang, gracias por confiar siempre en mí, por darme la oportunidad de ser becaria en el LIMF y docente de la carrera.

A Adriana Lemos, encontré una compañera de cátedra increíble y una amiga que siempre tiene las palabras justas para motivarte.

A Mariela Ortiz y Aldo Visintin, el capítulo VI es gracias a su colaboración y espero que este sea solo el inicio de esta investigación. También les quiero agradecer por recibirme en su grupo para seguir mi formación.

A Fernando Cánova, por tornearme la celda de PP en tiempo récord para terminar los ensayos en los DES.

Al taller de vitroplastía del INIFTA, por realizar todos los diseños de celda que llevé en estos años.

A la Facultad de Ingeniería por brindarme la oportunidad de cursar la carrera de grado y luego ser docente.

A mis amigas de la Facultad Jesi, Cari, Agus, Carmen y Yepa, gracias por estar siempre y por todas las experiencias vividas.

A mis amigas de toda la vida Day, Caro, Mari, Gise, Mili, Juli y Silvi, gracias por la paciencia que me tienen, por los mates compartidos en Saladillo y en La Plata y crecer junto a ustedes.

A mi familia, mis padres, abuelos, tíos, a mi prima preferida Cele, mi hermana y a mis dos sobrinitos hermosos Chari y Fran, gracias por acompañarme y formarme como persona.

A Imanol, gracias por ser mi compañero de vida y motivarme a terminar esta tesis. Gracias por todos los de sábados y domingos que me hacías compañía trabajando junto a mi y por la infinidad de veces que me llevaste a buscar la celda.

Índice

Capítulo I	6
Introducción y Objetivos	6
Capítulo II	19
Técnicas y Metodología Experimentales	19
2.1 Voltamperometría	19
2.2 Cronoamperometría.....	25
2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	28
2.4 Técnicas de electrodo rotante	33
2.5 Microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica	37
2.6 Microscopía electrónica de barrido	39
2.7 Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)	43
2.8 Difracción de rayos X.....	45
Metodología Experimental.....	47
Capítulo III	50
Electrodeposición de estaño en soluciones ácidas sobre electrodos de carbón vítreo.	50
3.1. Respuesta voltamperométrica de la electrodeposición de Sn sobre carbón vítreo.	50
3.2. Medidas Cronoamperométricas.....	58
3.2. Morfología de los depósitos.....	64
3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	71
3.4. Conclusiones.....	82
Capítulo IV	84
Electrodeposición de estaño sobre electrodos de cobre en soluciones ácidas	84
4.1 Respuesta voltamperométrica en soluciones ácidas sobre electrodos de cobre.	85
4.2 Experimentos cronoamperométricos	94
4.3 Morfología de los depósitos.....	100
4.4. Respuesta a la impedancia electroquímica	102
4.5. Voltamperometría con electrodo de disco rotante.....	105

4.6. Cambios de masa en el electrodo: mediciones con EQCM.....	112
4.7. Conclusiones.....	120
Capítulo V.....	123
Electrodeposición de estaño sobre electrodos de cobre en solventes eutécticos profundos.	123
5.1 Respuestas voltamperométricas en los DES.....	123
5.2 Resultados cronoamperométricos.....	135
5.3. Morfología de los depósitos.....	142
3.4. Identificación de compuestos intermetálicos.....	144
5.5. Respuesta a la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	146
5.6. Voltamperometría con electrodo de disco rotante.....	151
5.7. Conclusiones.....	157
Capítulo VI.....	159
Desarrollo de los ánodos para baterías de ion litio.....	159
6.1 Preparación del colector de corriente: espumas de cobre.....	161
6.2 Producción de óxido de grafeno reducido electroquímicamente.....	165
6.3 Electrodeposición de estaño en ChCl-SnCl_2	167
6.4 Ensayo de los electrodos en una batería de ion litio.....	174
Conclusiones generales.....	179
6. Referencias.	180

CAPÍTULO I

Introducción y Objetivos

El proceso de recubrir un objeto con un metal data de tiempos muy remotos, siendo la cerámica antigua el primer caso en el cual un revestimiento metálico se depositó sobre un material inerte. Los egipcios y romanos son ejemplos de civilizaciones que usaron el recubrimiento de materiales con metales tanto por vía mecánica como electroquímica[1][2].

Se atribuye el descubrimiento de la galvanoplastia, en el año 1805, al químico italiano Luigi Valentino Brugnatello quien, utilizando la pila voltaica desarrollada por Alessandro Volta, obtuvo la primera electrodeposición química, a través de la reducción de metales como plata, cinc, cobre, como así también oro.[3] Lamentablemente, sus trabajos tuvieron poca difusión internacional a causa de un conflicto con la Academia Francesa de Ciencias, y su primer trabajo, donde anunciaba la deposición de oro y plata a partir de disoluciones utilizando la pila voltaica, quedó durante largo tiempo entre el olvido y el desconocimiento del ambiente científico [1]. También el inglés W. Cruickshank, en 1802 y de forma independiente, logró depositar cobre a partir de una solución diluida de ácido sulfúrico junto con electrodos de Zn-Cu, utilizando un electromotor voltaico [4].

En la década de 1840 John Wright de Birmingham en Inglaterra descubrió que podían disolverse en cianuro de potasio el oro y la plata para luego usarlos en la galvanoplastia, convirtiéndose este en un importante proceso comercial para la época. La empresa inglesa Elkington & Mason fue una de las primeras en utilizar este nuevo proceso para fabricar marcos para anteojos,

plumas y otros productos metálicos pequeños que podían enchaparse en grandes lotes [5].

La prevención de la corrosión en el hierro y sus aleaciones a partir de recubrimientos es una de las principales aplicaciones de la galvanoplastia [1], desarrollándose, para ese cometido, recubrimientos industriales de cinc, cadmio, estaño, níquel y cromo, junto a los de cobre y de aleaciones latón y bronce. La electrodeposición de estaño es mencionada ya en una práctica del año 1850, pero recién en el 1930 obtuvo un interés comercial, particularmente a partir de 1937, debido a la introducción del proceso de estañado en continuo [6].

El estaño posee diversas aplicaciones industriales, como por ejemplo en la microelectrónica, industria automotriz, joyería y decoración, baterías para almacenamiento de energía, etc. [7]. Este metal blando y dúctil de aspecto blanco plateado se puede depositar con acabado mate o brillante. Los recubrimientos de estaño puro en general se utilizan para prevenir la oxidación al aire de un sustrato, mejorar la resistencia a la corrosión y la soldabilidad entre metales, es uno de los pocos metales aptos para el contacto con alimentos durante la cocción y además los recubrimientos brillantes suelen ser estéticamente agradables para el uso en elementos decorativos incluso cuando se exponen al aire y la humedad. En tiempos más recientes, tanto el estaño puro como sus aleaciones han recibido un creciente interés respecto a su empleo como material de ánodo para baterías de ion litio, particularmente como alternativas al grafito, debido a su alta capacidad específica y densidad de energía.

Hay dos tipos principales de soluciones para la galvanoplastia con estaño: a base de estannato alcalino (SnO_4^{4-}) o a base de una sal ácida estannosa (Sn^{+2}) [1–5]. La elección del baño estará definida por las propiedades físicas requeridas en el depósito, y los parámetros de operación del proceso. Los factores a considerar en un proceso de electrodeposición incluyen, entre otros, la eficiencia

de corriente en el cátodo, la morfología de la superficie, su textura y apariencia, el rango de densidad de corriente aplicada, la uniformidad del depósito, la velocidad de formación del depósito, el uso de aditivos y estabilidad del baño, la solubilidad de los compuestos de estaño, etc.

Las soluciones alcalinas contienen estannato de sodio o potasio y el correspondiente hidróxido del metal. Son soluciones no corrosivas y pueden operar sin aditivos ya que el ion estannato se presenta como un complejo soluble. Por tanto, son fáciles de controlar. Sin embargo, las soluciones de estannato alcalino deben calentarse, dando resultados satisfactorios en la electrodeposición sólo a 338 K o más y operan con una densidad de corriente máxima baja, sufriendo pérdidas en cuanto a la eficiencia de la corriente [8]. A menores temperaturas, se forman precipitados de estaño en forma de esponja que pasivan el ánodo, incluso a bajas densidades de corriente. El estaño contenido en las soluciones, aporta alguna acción detergente [9].

La electrodeposición de estaño a partir de soluciones ácidas estannosas consume menos electricidad, pero presenta la desventaja de requerir una compleja formulación y además producir recubrimientos poco satisfactorios [8], [10], [11]. Los depósitos de soluciones ácidas simples, que contienen cloruros estannosos, sulfatos o fluoroboratos, producen crecimientos aciculares de baja adherencia en lugar de recubrimientos uniformes, de modo que partes del cátodo quedan descubiertas [12]–[15]. Para mejorar la morfología del depósito y la adhesión durante el estañado ácido, se han probado diferentes aditivos, la mayoría de los cuales son compuestos orgánicos, entre los cuales se incluyen gelatina [16], [17], ácido cresílico [18], compuestos de hidroxilo aromático, como así también alguna combinación de ellos. Por lo tanto, es común que una determinada solución de estañado ácido contenga varios componentes de acuerdo a las circunstancias [19], [20]. Si bien los aditivos orgánicos se utilizan

para mejorar la calidad de las películas depositadas (refinadores de grano, abrillantadores), su adición conduce a soluciones más complejas que requieren, por consiguiente, un control más fino del proceso.

En líneas generales, se puede decir que los baños de electrodeposición presentan varios aspectos para tener en cuenta, más allá de su composición: están los problemas de costo, estabilidad química y térmica, la facilidad de preparación, el impacto ambiental tanto de sus componentes como de sus desechos, etc. Por ejemplo, un baño acuoso puede ser fácil de preparar y no presentar un alto costo, pero su operación está limitada por la estabilidad del agua, tanto en cuanto a la temperatura, como al voltaje eléctrico aplicado, o por provocar reacciones con el elemento a depositar. Una alternativa interesante que ha surgido en las últimas décadas para su empleo como solvente en procesos electroquímicos, son los así llamados solventes eutécticos profundos (DES, del inglés) que se estudian como una nueva clase de electrolitos para procesos tales como la electropolimerización [21] o la electrodeposición de metales [22]–[24], entre otros [25], donde su aplicación permita desarrollar, o eventualmente modificar, diversos procesos tecnológicos, de forma tal que resulten ecológicamente sustentables, esto es, amigables con el medio ambiente, comparativamente de bajo costo, y estables dentro de una mayor amplitud térmica y eléctrica. Los DES son reconocidos por sus particulares propiedades como alternativas en numerosos y diversos campos, a los solventes orgánicos convencionales y a sus antecesores directos los líquidos iónicos (IL). Por lo tanto, desde el trabajo pionero de Abbott [26]–[28], se ha incrementado notablemente el número de publicaciones que describen la síntesis, propiedades y aplicaciones de los DES [29]–[39].

Un DES es una mezcla homogénea de dos componentes (ocasionalmente tres): un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA) y un donante de enlaces de

hidrógeno (HBD), que al fundirse entre sí forman una nueva fase, eutéctica, caracterizada por un punto de fusión, por debajo de los 373 K, e inferior al de cada componente individual. Esta disminución es debida a la deslocalización de la carga que se produce a través del enlace de hidrógeno entre, por ejemplo, un ion haluro de uno de los componentes y el grupo donante de enlace hidrógeno del segundo componente. En la Figura 1.1 se muestra una representación esquemática de la formación de un solvente eutéctico profundo.

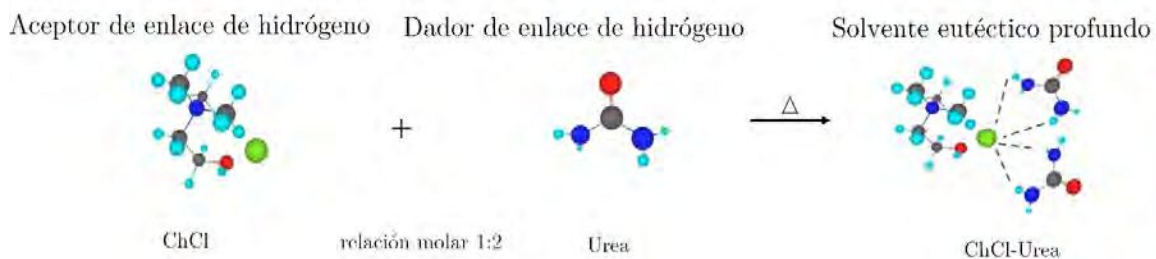


Figura 1.1: Representación esquemática de la formación de los solventes eutécticos profundos, ilustrados con cloruro de colina y urea.

En líneas generales, un DES se puede describir mediante la fórmula general $Cat^+ X^- zY$, en donde Cat^+ es el catión de cualquier sal de amonio, sulfonio o fosfonio, y X^- es una base de Lewis, generalmente el anión haluro de la sal [29]; Y es una base de Lewis o de Brønsted y z es el número de moléculas Y . Las principales interacciones entre la sal de haluro, o HBA, y HBD son esencialmente enlaces de hidrógeno, aunque también es probable que se establezcan fuerzas electrostáticas ocasionales e interacciones de van der Waals [30]. Estudios experimentales y teóricos [40] han demostrado que, en general, la fracción más alta de enlaces de hidrógeno en DES está compuesta por los intramoleculares y ocurren entre el HBD y el anión haluro. La red de enlaces de hidrógeno anión-HBD es la base de las propiedades fundamentales de los DES [31].

El número de posibles combinaciones de HBA y HBD que pueden formar mezclas eutécticas es extremadamente alto y se han venido informando un gran número de ellas hasta la presente. Con el fin de racionalizar las propiedades y el comportamiento de estos disolventes, a menudo se ha considerado la clasificación en cuatro tipos de DES (Tabla 1.1): Tipo I (sal cuaternaria y halogenuros metálicos), Tipo II (sal cuaternaria y halogenuros metálicos hidratados), Tipo III (sal cuaternaria y donante de enlaces de hidrógeno) y Tipo IV (haluro metálico y donante de enlaces de hidrógeno) [29], [34], [39], [41]. Los componentes comunes de un DES se representan en la Figura. 1.2.

Tabla 1.1: Los principales tipos de DES [29].

Tipo	Fórmula	Término
I	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_x^-$	M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
II	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_{x,y}\text{H}_2\text{O}$	M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{RZ}$	Z: CONH ₂ , COOH, OH
IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	M: Al, Zn; Z: CONH ₂ , OH

Entre los tipos enumerados, la mayoría de los estudios se han centrado en cationes de amonio cuaternario, que se sabe que son seguros, de bajo costo y no tóxicos, usados en combinación con compuestos capaces de crear puentes de hidrógeno como amidas, ácidos y alcoholes. De hecho, desde las primeras descripciones del fenómeno eutéctico por parte de Abbott basadas en estudios de mezclas de urea y cloruro de colina [26]–[28], se ha publicado una gran cantidad de artículos sobre DES formados por ChCl (cloruro de colina) combinado con urea, etilenglicol o glicerol, generalmente en proporciones molares de 1:2, aunque también se han propuesto otros tipos de DES, pero en menor medida.

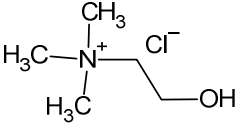
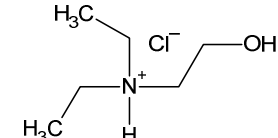
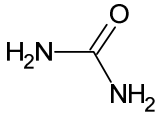
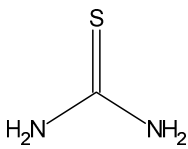
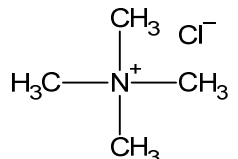
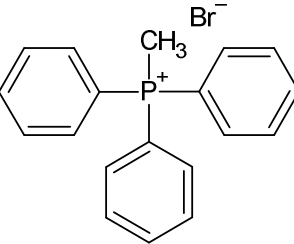
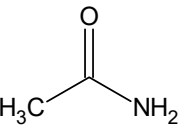
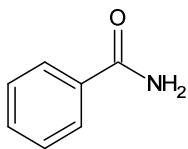
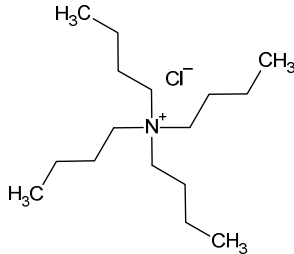
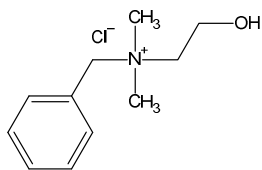
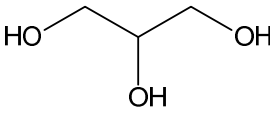
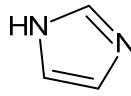
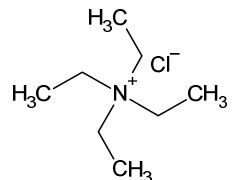
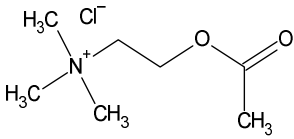
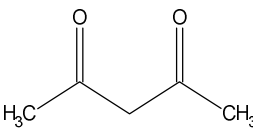
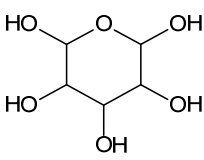
Aceptor de enlace de hidrógeno	Donante de enlace de hidrógeno
 <p data-bbox="282 751 488 779">Cloruro de colina</p>  <p data-bbox="565 741 850 806">Cloruro de N,N dimetil- 2- hidroxí etanamida</p>	 <p data-bbox="992 783 1045 810">Urea</p>  <p data-bbox="1232 779 1325 806">Tiourea</p>
 <p data-bbox="261 1058 513 1123">Cloruro de tetrabutil amonio</p>  <p data-bbox="589 1100 823 1165">Bromuro de metiltrifenilfosfonio</p>	 <p data-bbox="954 1077 1089 1104">Acetamida</p>  <p data-bbox="1211 1083 1346 1110">Benzamida</p>
 <p data-bbox="282 1461 488 1526">Cloruro de tetrabutilamonio</p>  <p data-bbox="573 1396 842 1503">Cloruro de 2- bencil-2- hidroxí-N,N-dimetil etanamida</p>	 <p data-bbox="972 1476 1065 1503">Glicerol</p>  <p data-bbox="1224 1449 1330 1476">Imidazol</p>
 <p data-bbox="290 1747 482 1812">Cloruro de tetraetilamonio</p>  <p data-bbox="578 1709 837 1816">Cloruro de 2-acetato- N,N,N- trimetil etanamida</p>	 <p data-bbox="932 1755 1105 1782">Acido maleico</p>  <p data-bbox="1227 1749 1330 1776">Glucosa</p>

Figura 1.2: Ejemplos de aceptores y dadores de enlace de hidrógeno usualmente empleados.

Entre los procesos de electrodeposición estudiados en un DES, se pueden mencionar los relacionados con Ni [42], In [43], Pb [44], Cu [22], Zn [45], Ag [46], Sn [47], Cu-Sn [48], Zn-Sn [49], entre otros, sobre una variedad de sustratos como carbón vítreo [50],[51], cobre [43], [46], platino [46] y monocristales de oro [52]. En el caso particular del estaño, la electroquímica de electrodeposición fue estudiada solamente a una temperatura de 348 K empleando un electrodo de carbón vítreo, en soluciones de etalina, relina y propelina [47].

Como se ha dicho previamente, una de las aplicaciones de los electrodos de estaño está relacionada con el funcionamiento de las baterías de ion-litio (LIB). Un diagrama de equilibrio de fases del sistema Li-Sn [53] muestra varios intermetálicos de diferentes composiciones, incluidos $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 , Li_3Sn , Li_5Sn , LiSn y Li_2Sn_5 . Estos intermetálicos se pueden producir mediante la litación electroquímica de un electrodo de estaño sumergido en un electrolito que contenga el ion litio como el LiClO_4 . Según el tipo de intermetálicos formados, la carga específica del electrodo puede variar hasta alcanzar un valor de 994 mAh.g^{-1} , correspondiente a $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [54]. Por lo tanto, Sn es un material de gran interés para la producción de ánodos debido a su alta capacidad teórica. Sin embargo, los intermetálicos de Li-Sn son frágiles y fácilmente pulverizados por la gran variación de volumen impulsada por el Li durante las reacciones de carga y descarga [54]. El cambio de volumen entre estaño y estaño completamente litiado ($\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$) se acerca al 260 % en función de las densidades del estaño a granel y del $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [55], [56]. Durante el proceso de litación y delitación, una fase de Li-Sn crece a expensas de otra, y la diferencia en los parámetros de la red y la estructura entre las dos aleaciones de Li-Sn vecinas

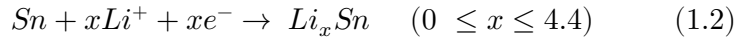
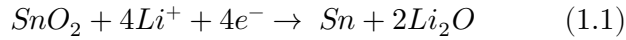
resultará en acumulación y liberación de tensión [57], lo que puede causar que las partículas se agrieten y se modifique la SEI (interfase sólido-electrolito), perdiendo potencialmente la conexión con el colector de corriente, luego fallando el electrodo, con un rápido deterioro en el ciclo [58]. Las primeras sugerencias sobre formas de reducir este cambio de volumen implicaron achicar la ventana de potencial del ciclo para producir compuestos con un contenido de litio más bajo, como LiSn , lo que conduce a la creación de menos estrés mecánico, o reducir el tamaño de partícula del material del ánodo [59].

Se ha realizado un esfuerzo sustancial para superar estos problemas, incluido el diseño y la exploración de diferentes compuestos basados en Sn con morfología variable (tamaños, formas, texturas, porosidad, etc.) [60]

Para abordar los problemas asociados con la litiación/delitaci3n de Sn, se ha explorado una gran cantidad de compuestos basados en Sn, como Cu_6Sn_5 y SnO_2 , para mejorar la estabilidad del ciclo, aunque sacrificando la capacidad [59], [61]–[63]. Adem3s, se realizan esfuerzos considerables de reducci3n de los tamaños a un nivel de micro o incluso nanoescala para aliviar el cambio de volumen y facilitar el transporte de iones Li^+ al aumentar las relaciones de 3rea superficial a volumen y disminuir las longitudes de difusi3n [64]–[68]. Aunque los nanomateriales basados en Sn exhiben un rendimiento c3clico mejorado en comparaci3n con sus contrapartes de mayor tamaño, sus aplicaciones pr3cticas en LIB de la pr3xima generaci3n a3n se ven obstaculizadas por el cambio de volumen ineludible, la aglomeraci3n severa, la preparaci3n intrincada, la formaci3n de gran cantidad SEI, etc. [59], [69], [70], [71].

Otra de las alternativas es el empleo de electrodos de 3xido de estaño. Los materiales de 3xido de estaño fueron descubiertos y aplicados por primera vez en LIB con una alta capacidad espec3fica por Idato de Fuji Photo Film en 1997 [72]. A partir de entonces, los 3nodos basados en SnO_2 en las LIB han

recibido mucha atención debido a su alta capacidad teórica, abundancia como recurso, benignidad ambiental y bajos potenciales operativos (0,3V y 0,5V vs Li⁺/Li en los procesos de carga y descarga) [73]. Las reacciones químicas del SnO₂ con electrodos de litio implican los siguientes dos pasos [67], [74], [75].



La capacidad específica teórica para electrodos de SnO₂ masivo es de 780 mAh/g, lo que incluye reacciones de conversión y otras reacciones de aleación/desaleación. Vale la pena señalar que las reacciones de conversión de SnO₂ masivo en Sn son irreversibles, pero pueden exhibir mayor reversibilidad para SnO₂ de tamaño nanométrico y su capacidad específica teórica puede ser de hasta 1484 mAh/g [76], [77]. Al igual que el Sn, el SnO₂ sufre grandes cambios de volumen (250 %) en los procesos de aleación/desaleación provocando la pulverización de los electrodos lo que genera una severa disminución de su capacidad. Otro problema que debe mencionarse es que las partículas de Sn de las reacciones de conversión tienden a aglomerarse en cúmulos, clusters disminuyendo la actividad electroquímica [78], [79]. Estos defectos son las principales limitaciones para la comercialización de ánodos basados en SnO₂ en LIB.

Para hacer frente a los defectos de los electrodos basados en SnO₂, se adoptan una serie de estrategias. La primera es convertir las partículas de SnO₂ masivo en nanoestructuras como nanoesferas, nanotubos y nanopelículas [71]. La nanoestructura puede adaptarse a los cambios de volumen y acortar el camino de la difusión de los electrones y los iones de litio, pero el efecto negativo que acompaña a materiales nanoestructurados es que la alta energía superficial conducirá a la aglomeración de las nanopartículas, lo que es

electroquímicamente desfavorable [67]. Además, solo el diseño de la estructura no puede compensar todo el cambio de volumen con el rendimiento electroquímico deseado. Por lo tanto, se propone como estrategia combinar la arquitectura con materiales carbonosos que incluyen nanotubos de carbono, carbono amorfo y grafeno [80]–[82]. Los materiales carbonosos no solo pueden evitar la aglomeración de partículas nanométricas de SnO₂ y granos de Sn formados mediante la creación de una barrera física, sino que también pueden promover la conductividad electrónica general del compuesto. Cuando se trata del control del tamaño de SnO₂ en LIB, no significa que cuanto más pequeñas sean las partículas, mejor será el rendimiento electroquímico, la disminución de tamaño genera una capa de SEI mayor e impide que el SnO₂ reaccione con los iones de litio [83]. El tamaño óptimo de la síntesis de partículas de SnO₂ estaría alrededor de 11 nm durante los procesos de inserción/extracción de Li⁺ [84]. Una serie de tamaños de esferas huecas de SnO₂ investigadas por W. S. Kim demuestran que las esferas huecas de SnO₂ con un tamaño de 25 nm muestran el mejor rendimiento electroquímico (750 mAh/g después de 50 ciclos a la corriente de 100 mA/g) [83]. Además, las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas por el método hidrotérmico con un tamaño de 3 nm ofrecen la mejor capacidad reversible (740 mAh/g después de 60 ciclos a 1800 mA/g) en comparación con las de 4 y 8 nm, respectivamente [76]. Como consecuencia, se puede concluir que el tamaño óptimo de las nanopartículas de SnO₂ varía con los diferentes procesos de fabricación.

De todo lo expuesto, se desprende la importancia que actualmente tiene el estudio del comportamiento electroquímico, en general, y del proceso de electrodeposición, en particular, del estaño.

El objetivo del presente trabajo de tesis es, entonces, aportar nueva información al respecto, con vistas a la posibilidad de emplear electrodos de

estaño como nuevos ánodos para las baterías de ion litio. Con este objetivo se encaró, pues, el estudio del fenómeno de electrodeposición de estaño, buscando alcanzar nuevos conocimientos, que permitan mostrar un camino electroquímico alternativo para el diseño y la producción de ánodos de batería en una etapa posterior, más aplicada. El criterio seguido durante el trabajo experimental ha sido el de una senda lógica y progresiva. Se comienza así con los procesos fundamentales relacionados con la electrodeposición de estaño, partiendo del empleo de un medio acuoso ácido, con y sin aditivo, variando la naturaleza del sustrato, primero carbono (carbón vítreo en nuestro caso) y luego cobre metálico. El carbón vítreo se empleó como ejemplo de sustrato carbonoso, con vistas a desarrollar luego ánodos de sustrato compuesto, esto es, consistente en una base de cobre con un depósito de estaño o una combinación de estaño y carbono, éste último de tipo grafenoide. Esto permitió encontrar, y diferenciar, la influencia del soporte sobre el mecanismo de electrodeposición, particularmente en lo que respecta a la formación de compuestos intermetálicos, debido a la posibilidad de difusión de los átomos depositados en la red de cobre actuante como sustrato. El empleo del medio ácido permitió evitar la formación de óxido u oxihidróxidos de estaño y llevar a cabo el proceso de electrodeposición involucrando solamente especies solubles de Sn(II).

Una vez establecidas las características de la electrodeposición de estaño, tanto sobre un carbono como sobre cobre, se procedió a cambiar el medio electrolítico, con el objetivo de modificar la técnica empleando baños de electrodeposición considerados hoy día más acordes con una *química verde*. Por este motivo, se seleccionaron dos solventes eutécticos profundos (DES), bien diferenciados en sus propiedades físicas y químicas, y estudiar en ellos la respuesta electroquímica del estaño sobre electrodos de cobre. A partir, entonces, de la información electroquímica fundamental aportada por los

estudios llevados a cabo en los sustratos y soluciones mencionadas, se procedió a establecer la factibilidad de desarrollar ánodos de estaño para baterías de ion litio. Con esta mirada, ya más en el campo de la electroquímica aplicada, se diseñó una celda para producir ánodos de estaño empleando un DES donde uno de sus componentes aportara el estaño para el proceso de electrodeposición. Aplicando la técnica de electrodeposición de pulsos de corriente, sobre sustratos en forma de delgadas láminas de cobre brillante y espumas de cobre, para aumentar el área específica del ánodo y por consiguiente la corriente entregada. Ambos tipos de sustratos se modificaron con depósitos de óxido de grafeno reducido, producido electroquímicamente; se generó así un sustrato colector (cobre) para la batería con una película conductora (grafeno) que obstaculizara la difusión del estaño en el electrodo de cobre sin afectar la conductividad eléctrica del electrodo. Asimismo, se compararon las respuestas de electrodos de estaño y de óxido de estaño, para establecer la conveniencia de uno u otro en cuanto a capacidad y ciclabilidad.

La respuesta de los electrodos estudiados en este trabajo de tesis en baterías de ion litio, preparadas en el laboratorio, permiten establecer una posibilidad de desarrollo de ánodos por vía electroquímica. El trabajo, asimismo, abre nuevas opciones a estudiar en el futuro respecto al manejo y control más adecuado de la arquitectura del sustrato colector y su modificación mediante el empleo de diferentes compuestos grafenoides y/o polímeros conductores, junto a la factibilidad de emplear DES alternativos en el baño de electrodeposición. En definitiva, este trabajo de tesis representa un decisivo punto de inicio antes que un punto final de una tarea investigativa.

CAPÍTULO II

Técnicas y Metodología Experimentales

2.1 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica transitoria, esto es, no opera en condiciones de estado estacionario, que consiste en la aplicación, sobre un electrodo, de un barrido, de potencial en el tiempo, midiendo la respuesta en corriente. Los barridos de potencial pueden ser simples, lineales o repetitivos (cíclicos), o complejos, como es el caso de la voltamperometría modulada [85]. En el presente trabajo experimental se empleó fundamentalmente la voltamperometría cíclica, y en ocasiones que lo requirieron, se llevaron a cabo barridos lineales de potencial.

En el estudio de procesos electroquímicos, la voltamperometría permite observar la presencia de picos de corriente a potenciales característicos, los cuales luego pueden relacionarse con procesos redox específicos y, a partir de su análisis, variando las condiciones experimentales, coadyuvar a dilucidar el mecanismo del proceso electroquímico en estudio.

La voltamperometría cíclica consiste en aplicar una perturbación de potencial lineal con forma de onda triangular a un electrodo y registrar la corriente resultante (ver Figura 2.1.a). El potencial del electrodo de trabajo se controla frente a un electrodo de referencia, por ejemplo un electrodo de calomel saturado (SCE) o un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) [86], [87]. La señal de perturbación triangular varía entre dos valores de potencial: por ejemplo, primero se realiza el barrido hacia valores negativos de E_1 a E_2 y luego

en este punto cambia la dirección de barrido hacia valores positivos. La velocidad de barrido está reflejada en la pendiente de la onda triangular.

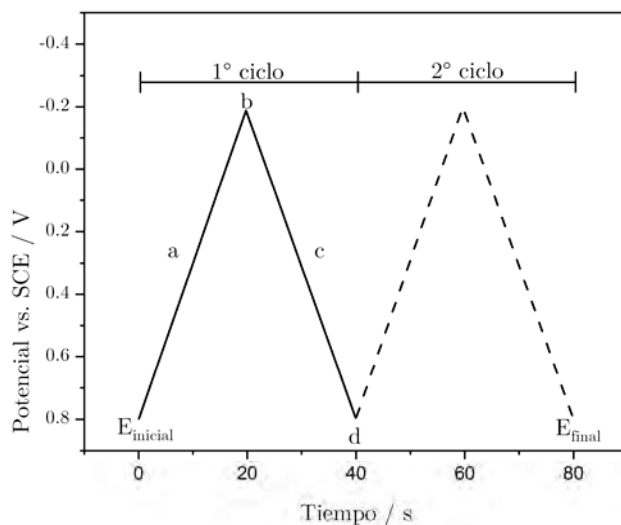


Figura 2.1.a. Típica perturbación de onda triangular de una voltamperometría cíclica.

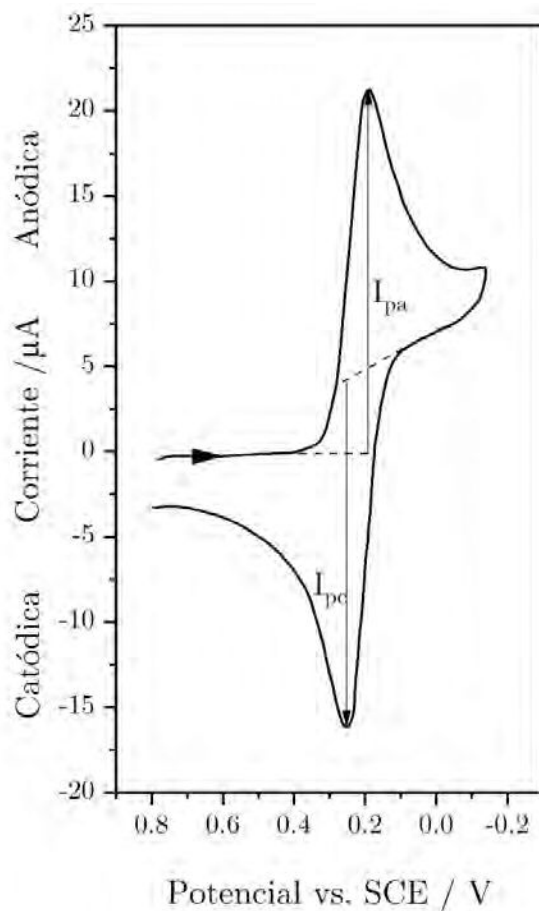
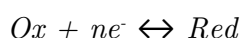


Figura 2.1.b. Voltamperometría cíclica de 6 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 1M KNO_3 . Barrido iniciado a 0,8V versus SCE con dirección negativa a 50 mV/s.

El gráfico de potencial versus corriente Figura 2.1.b. se denomina voltamperograma cíclico (CV) y de éste es posible obtener información de los procesos que están ocurriendo en la superficie del electrodo de trabajo.

Considerando la siguiente reacción homogénea en solución:



la ecuación de Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} \quad (2.1)$$

expresa el potencial de la celda electroquímica correspondiente (E) con el potencial estándar de la misma (E^0) y la actividad en la solución de las especies oxidada (Ox) y reducida (Red), con el sistema en equilibrio. En la ecuación, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, n es el número de electrones transferidos en la reacción y T es la temperatura. La ecuación de Nernst permite predecir cómo cambiará el potencial de la celda frente a un cambio en la concentración de las especies en solución, o la concentración de las especies frente a un cambio en el potencial de la celda.

Cuando se realiza un barrido de potencial hacia valores catódicos, la especie Ox se reduce localmente en el electrodo, lo que resulta en la medición de una corriente y el agotamiento de Ox en la superficie del electrodo. El CV resultante se presenta en la Figura 2.2, así como los perfiles de concentración-distancia para Ox (azul) y Red (verde) en diferentes puntos del voltamperograma.

Entonces, las concentraciones de *Ox* vs *Red*, en relación con la distancia desde la superficie del electrodo, dependen del potencial aplicado y de cómo se mueven las especies entre la superficie del electrodo y el seno de la solución.

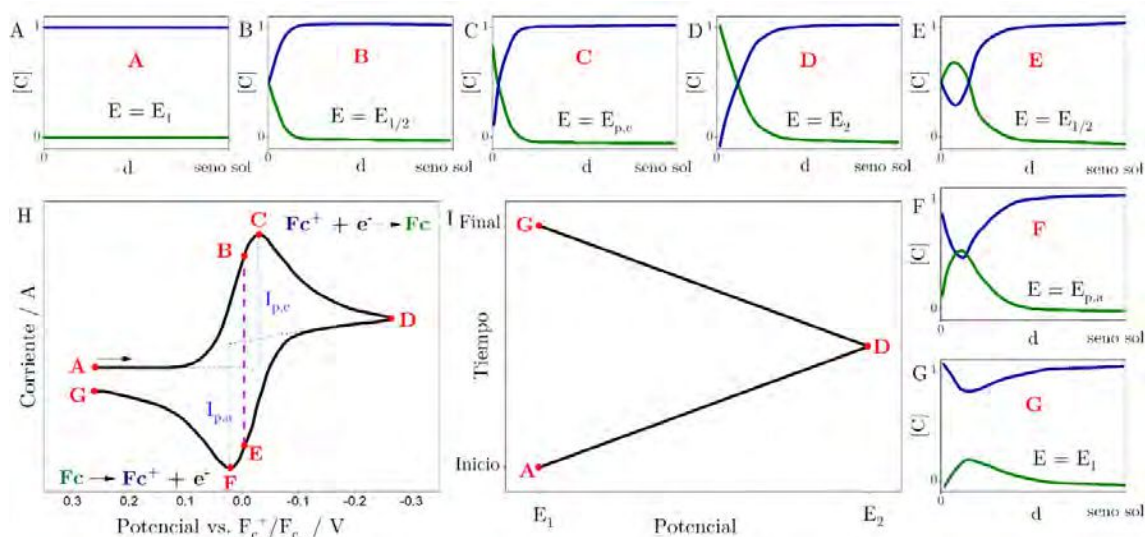


Figura 2.2. (A-G): perfiles de concentración (mM) de Fc^+ (azul) a Fc (verde) en función de la distancia al electrodo d , para varios puntos del voltamperograma. Gráfico (H): voltamperograma de la reducción reversible de una solución de 1 mM Fc^+ a Fc , con velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (I): potencial aplicado en función del tiempo para un experimento de voltamperometría cíclica genérica, con el potencial inicial, de conmutación y final representado (A, D y G, respectivamente).

Cuando el potencial se barre desde el punto A al punto D (Figura 2.2), $[\text{Ox}]$ se agota constantemente cerca del electrodo a medida que se reduce. En el punto C, donde se observa el pico de corriente catódica ($I_{p,c}$), la corriente está definida por el suministro de *Ox* adicional por difusión desde el seno de la solución. El volumen de la solución en la superficie del electrodo que contiene la especie *Red*, se llama capa de difusión y continúa creciendo a lo largo del barrido. Esto ralentiza el transporte masivo de *Ox* al electrodo. Por lo tanto, al generar barridos a potenciales más negativos, la velocidad de difusión de *Ox*

desde el seno de la solución a la superficie del electrodo se vuelve más lenta, lo que resulta en una disminución de la corriente a medida que continúa el barrido ($C \rightarrow D$). Cuando se alcanza el potencial de conmutación (D), se invierte la dirección de exploración y se explora el potencial en la dirección positiva (anódica). Mientras que la concentración de Ox en la superficie del electrodo se redujo, la concentración de Red en la superficie del electrodo aumentó, satisfaciendo la ecuación de Nernst. El Red presente en la superficie del electrodo se oxida de nuevo a medida que el potencial aplicado se vuelve más positivo. En los puntos B y E, las concentraciones de Ox y Red en la superficie del electrodo son iguales, siguiendo la ecuación de Nernst, $E = E_{1/2}$. Esto corresponde al potencial a mitad de camino entre los dos picos observados (C y F) y proporciona una forma directa de estimar el $E^{0'}$ para una transferencia de electrones reversible. Los dos picos se separan debido a la difusión del analito hacia y desde el electrodo [85], [88].

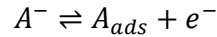
La velocidad de barrido controla qué tan rápido se barre el potencial aplicado: velocidades de barrido más rápidas conducen a una disminución en el tamaño de la capa de difusión; como consecuencia, se observan corrientes más altas. Para los procesos de transferencia de electrones reversibles electroquímicamente que involucran un proceso de difusión plana semi-infinita, la ecuación de Randles-Sevcik (Ec 2.2) describe cómo la corriente máxima I_p (A) aumenta linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido v ($V s^{-1}$), donde n es el número de electrones transferidos, A (cm^2) es el área de superficie del electrodo, D_0 ($cm^2 s^{-1}$) es el coeficiente de difusión del analito oxidado y C_0 ($mol cm^{-3}$) es la concentración en masa del analito.

$$i_P = 0,446nFAC_0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Esta ecuación indica que la corriente de pico depende linealmente de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, característica compartida por todos los procesos electroquímicos controlados por difusión.

Otra alternativa, es que el proceso electroquímico no se encuentre controlado por la difusión de las especies en solución, sino por una transferencia de carga en la superficie del electrodo como, por ejemplo, una adsorción.

La aplicación del método de voltamperometría al estudio de la adsorción de intermediaries de reacción electroquímicamente activos (especies que se forman o se remueven de la superficie en alguna etapa de transferencia de carga), fue empleado por Will y Knorr [89], quienes estudiaron la adsorción de hidrógeno y oxígeno sobre metales nobles. Posteriormente, Gileadi y Srinivasan [90] derivaron las ecuaciones correspondientes suponiendo una reacción del tipo:



Para la reacción en cuasi-equilibrio, la corriente faradaica i , se expresa como

$$i_F = k_1(1 - \theta)e^{\frac{\beta EF}{RT}} - k_{-1}\theta e^{-\frac{(1-\beta)EF}{RT}} \quad (2.3)$$

donde k_1 , k_{-1} son las constantes de velocidad específicas directa e inversa cuando la diferencia de potencial metal/solución $E = 0$, y θ es el cubrimiento de la superficie por la especie adsorbida ($0 \leq \theta \leq 1$). Durante un transitorio voltamperométrico, tanto E como θ cambiarán con el barrido de potencial.

El potencial E_M correspondiente a la corriente de pico viene dado por

$$E_M = -\frac{RT}{F} \ln K_1 \quad (2.4)$$

donde $K_1 = k_1/k_{-1}$

Para la corriente máxima resulta entonces:

$$i_{F.M} = \left(\frac{kF}{4RT} \right) \cdot v \quad (2.5)$$

o sea, la corriente máxima resulta directamente proporcional a la velocidad de barrido, mientras que el potencial al cual ocurre dicho máximo es independiente de v . La cantidad $(kF/4RT)$ no es otra cosa que la pseudocapacitancia de adsorción máxima

Si se considera una reacción altamente irreversible, esto es, que procede a una velocidad neta casi igual a su velocidad directa. La corriente puede expresarse como:

$$i_F = k_1(1 - \theta)e^{\frac{\beta EF}{RT}} \quad (2.6)$$

La corriente de pico resultará:

$$i_{F,M} = (1 - \theta) \frac{\beta kF}{RT} v \quad (2.7)$$

y el potencial del pico de corriente se desplazará con v de acuerdo a:

$$E_M = \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{k\beta F}{k_1 RT} + \frac{RT}{\beta F} \ln v \quad (2.8)$$

Es decir, en ambos casos la corriente de pico será una función lineal de v , en tanto que el potencial de pico será independiente de v , si la reacción es reversible, o se moverá con el logaritmo de v , si la reacción es irreversible. Para el caso general, esto es, de cinética intermedia, la ecuación diferencial correspondiente no puede resolverse analíticamente y solamente pueden obtenerse soluciones numéricas.

2.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es una técnica electroquímica transitoria que estudia la variación de la corriente con el tiempo a potencial constante (control potencioestático). En este caso, el potencial del electrodo de trabajo pasa de un

potencial inicial (E_1), a un potencial final (E_2) donde ocurre el proceso de transferencia de carga de interés (Figura 2.3). Inicialmente, se genera un salto de corriente y, a medida que se produce el proceso de transferencia de carga, la especie que se transfiere se agota y la corriente decae exponencialmente con el tiempo. La gráfica de corriente versus tiempo de un experimento cronoamperométrico produce un "cronoamperograma" [91].

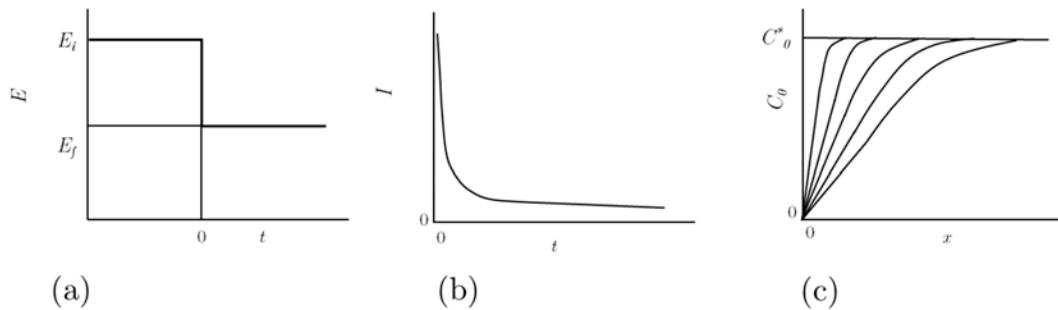


Figura 2.3. Experimento de escalón de potencial en un electrodo plano: (a) forma de onda de potencial, (b) respuesta en corriente y (c) perfil de concentración en la cercanía del electrodo.

La técnica de cronoamperometría es muy útil para en el estudio de los mecanismos de nucleación y crecimiento de una nueva fase. En la electrodeposición de metales al aplicar un potencial E_2 más negativo que el potencial de equilibrio de la reacción redox, se produce la electrorreducción de los iones del metal en solución, sobre la superficie del electrodo. El crecimiento de esta nueva fase genera un aumento de área que provoca la aparición de un máximo de corriente en el cronoamperograma (Figura 2.4).

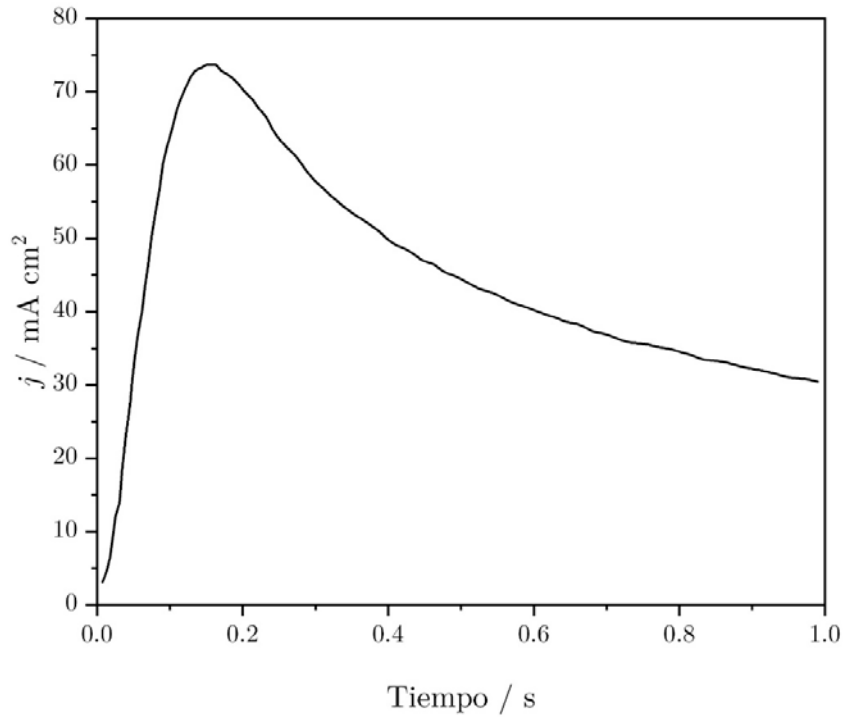


Figura 2.4: Transitorio de corriente calculado para la nucleación de cobre [92].

Existen varios modelos de nucleación y crecimiento descritos en la bibliografía [93]–[95]. Para todos ellos, se han derivado las ecuaciones de corriente-tiempo correspondientes, de forma tal de poder identificar, mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto, empleando tanto ecuaciones analíticas paramétricas como adimensionales, a partir de la determinación de sencillos parámetros experimentales como son el máximo de corriente y el tiempo correspondiente a dicho máximo.

En principio, los procesos de formación de los núcleos se pueden dividir en 2 grandes grupos: instantáneo y progresivo. La nucleación instantánea implica la formación y el crecimiento de un número de núcleos en un periodo de tiempo inicial corto, en cambio la nucleación progresiva, a la formación y crecimiento de los núcleos que se producen a lo largo del tiempo, es decir, el número de núcleos resulta ser una función del tiempo.

El crecimiento de los núcleos puede estar limitado por el proceso de transferencia de carga o por el transporte de materia desde el seno de la solución, además estos pueden crecer de forma bidimensional o tridimensional, y con distintas geometrías, todo lo cual permite ver la variedad de situaciones experimentales que pueden encontrarse y modelos teóricos que pueden plantearse.

2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica, simple en cuanto a medición eléctrica fácilmente automatizada, a veces compleja en cuanto a su interpretación, poderosa en cuanto a la caracterización de sistemas electroquímicos en estado estacionario. Junto a las singulares ventajas de la EIS, aparecen también ciertas desventajas: no puede ser aplicada a procesos transitorios, el empleo de conceptos de circuitos eléctricos ideales pueden no resultar adecuados para describir la respuesta eléctrica de una celda electrolítica, y , finalmente, el empleo de diferentes circuitos equivalentes pueden representar la misma respuesta eléctrica, razón por la cual, en general, se requieren técnicas adicionales que aporten la información necesaria y suficiente para lograr interpretar correctamente el proceso en estudio.

En la EIS, a diferencia de la voltamperometría, no se aplica al electrodo un barrido de potencial sino de frecuencias a un potencial dado y mientras aquélla es una técnica transitoria, ésta es estacionaria, diferencia fundamental al momento de utilizarla e interpretarla. La técnica EIS permite acoplar la frecuencia de la perturbación con las constantes cinéticas de los procesos electroquímicos y de esa manera discriminar las diferentes etapas de una reacción global. En los últimos años, la EIS ha encontrado aplicaciones generalizadas en el campo de la ciencia de los materiales, utilizándose

habitualmente en la caracterización de recubrimientos [96], [97], baterías [98], [99], celdas de combustible [100], [101] y fenómenos de corrosión[102], [103]. También se ha utilizado ampliamente como herramienta para investigar procesos electroquímicos, aportando al conocimiento de la interface electroquímica y los mecanismos de reacción, como por ejemplo, en temas de electrodeposición metálica, electrodisolución y pasividad [104]–[106].

EIS es fundamentalmente una técnica en la que se aplica una onda sinusoidal de potencial en el tiempo $E(t)$ con una pequeña amplitud ($|E_0| \sim 5\text{--}10\text{ mV}$) a una frecuencia controlada (ω), tal cual se describe en la ecuación 2.8. Aquí, ω es una frecuencia angular definida por $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia en Hz. La pequeña amplitud de la perturbación periódica sobre el potencial aplicado, definida por $|E_0|$, es condición necesaria para asegurar el comportamiento lineal de la corriente siguiendo el modelo de Butler-Volmer [91]. La respuesta de corriente medida $I(t)$ se corresponde en frecuencia, pero se compensa con un ángulo de fase (φ) dependiendo de los parámetros del circuito electroquímico (ecuación 2.9). La impedancia se define como el análogo de corriente alterna a la resistencia y, por lo tanto, está relacionada con el potencial y a través de la ley de Ohm, como se muestra en la ecuación 2.10, y se expresa en unidades de ohmios (Ω) [107].

$$E(t) = |E_0| \sin(\omega t) \quad (2.8)$$

$$I(t) = |I_0| \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.9)$$

$$Z(\omega) = E(t)/I(t) \quad (2.10)$$

En un experimento EIS, la frecuencia de modulación se barre en un amplio rango ($\sim 1\text{ mHz}$ a 1 MHz) para un potencial aplicado fijo (E_{app}) sobre el cual se aplica una pequeña amplitud modulada $|E_0|$ de tal manera que $E(t) = E_{\text{app}} + |E_0| \sin(\omega t)$. Los experimentos pueden tomar desde unos pocos segundos

hasta decenas de minutos, u horas, dependiendo del rango de frecuencias de interés.

Los datos recopilados se pueden interpretar utilizando una variedad de gráficos. El gráfico de Nyquist, representa la impedancia como un número complejo ($j = \sqrt{-1}$) de acuerdo con la ecuación 2.11 con Z_{Im} (Z'') a lo largo del eje y y Z_{Re} (Z') a lo largo del eje x (Figura 2.5) El característico semicírculo surge de la combinación de una resistencia y un capacitor en paralelo descritos en la Figura 2.5. Cada punto en un diagrama de Nyquist corresponde a una frecuencia diferente con ω disminuyendo de izquierda a derecha.

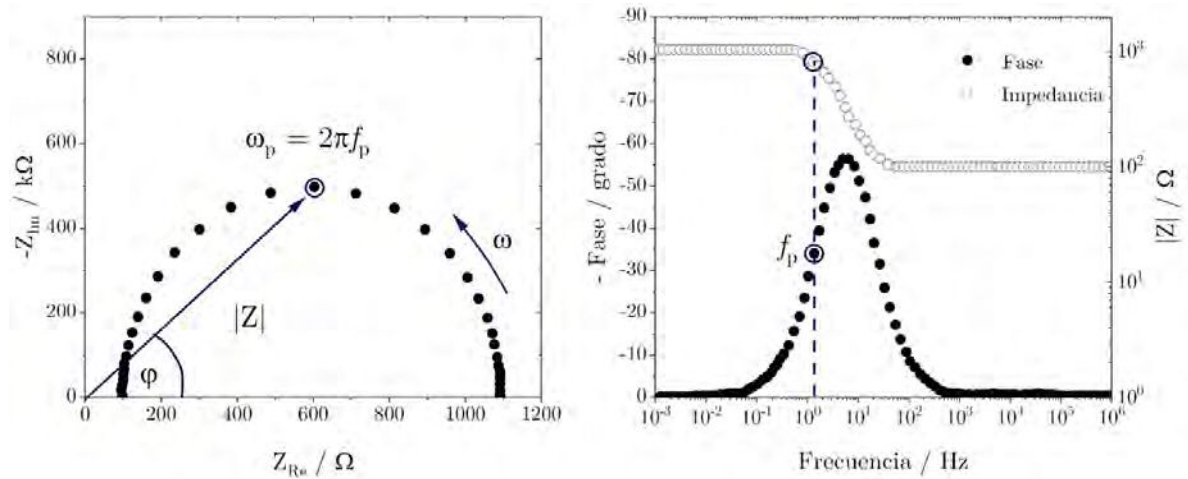


Figura 2.5. (a) Diagramas de Nyquist y (b) Bode que representan datos EIS simulados por un circuito con ($R_s = 100 \Omega$, $R_{ct} = 1000 \Omega$, $C = 100 \mu\text{F}$).

A frecuencias infinitamente bajas, el potencial aplicado es esencialmente constante, y esta condición se considera el límite de corriente continua donde $Z_{\text{Re}} = R_s + R_{ct}$, donde R_s es la resistencia del electrolito y R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga. Esta condición a menudo es relevante cuando se relacionan los datos de EIS con otras técnicas electroquímicas de corriente continua, como la voltamperometría cíclica.

Para cada frecuencia, la impedancia se define por un vector de magnitud $|Z|$ y ángulo de fase φ . Estos dos términos se definen con respecto a Z_{Re} y Z_{Im} por las ecuaciones 2.12 y 2.13.

$$Z(\omega) = |Z|(\cos(\varphi) - j \sin(\varphi)) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad (2.11)$$

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (2.12)$$

$$\tan \varphi = Z_{Im}/Z_{Re} \quad (2.13)$$

Otro método para representar la impedancia es el diagrama de Bode, que consiste en dos gráficos: uno para el módulo de la impedancia $|Z|$ y otro para el ángulo de fase φ , ambos en función de la frecuencia de modulación ω . El gráfico de Bode permite analizar más claramente la dependencia del módulo de la impedancia y de la fase de las constantes de tiempo (RC) con la frecuencia que en un gráfico de Nyquist.

En la Figura 2.5 se comparan ambos tipos de gráficos para un mismo juego de parámetros. Aunque la forma del máximo observada para φ resulta del arco de semicírculo que se muestra en el gráfico de Nyquist, las frecuencias asociadas con cada máximo no son idénticas. El máximo en el gráfico de Nyquist está directamente relacionado con R_{ct} y C_{int} [108].

El empleo de circuitos equivalentes en la EIS ayuda a comprender las diferentes contribuciones a la impedancia global. En un experimento electroquímico, la impedancia se podrá explicar considerando, por ejemplo, la resistencia de la solución (R_s), la capacidad de la doble capa eléctrica de la interfase electroquímica (C_{dl}), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) asociada a la constante cinética del proceso de transferencia de carga en la interfase y, eventualmente, el llamado elemento de Warburg (Z_w), asociado al transporte de materia desde el seno de la solución al electrodo. La combinación

de estos sencillos elementos eléctricos en un circuito se conoce como circuito de Randles (Figura 2.6).

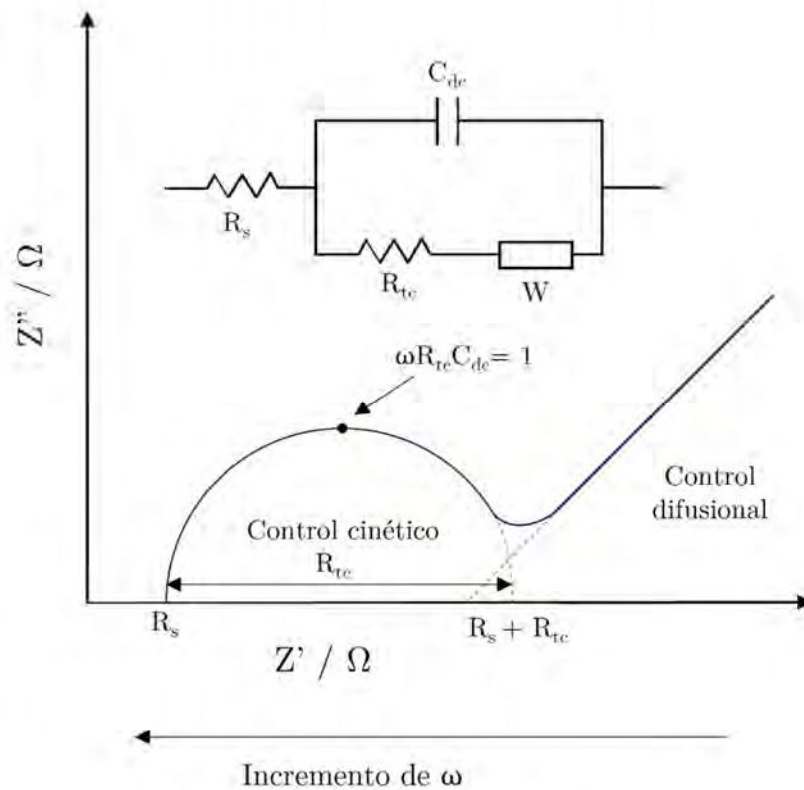


Figura 2.6. Diagrama de Nyquist, circuito de Randles inserto en la figura.

A altas frecuencias, la impedancia de Warburg no se observa, ya que la migración ocurre durante períodos de tiempo mucho más largos que la frecuencia operativa y, por lo tanto, el movimiento relativamente lento de las especies en solución hace que su contribución a la impedancia sea despreciable. Por lo tanto, las contribuciones de Warburg, cuando ocurren, se ven generalmente en la región de bajas frecuencias. El lado derecho de la figura 2.6. ilustra la región controlada por difusión en un gráfico de Nyquist. La resistencia de la solución es independiente de la frecuencia y se observa en la Fig. 2.6 a la frecuencia más alta donde el gráfico se interseca en el eje real (R_s). La

resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) es la oposición experimentada al movimiento de electrones y es, como toda resistencia, una cantidad real. R_{ct} se observa en la Figura 2.6 en la segunda intersección extrapolada con el eje real en la región de frecuencia media a baja; esta región está marcada como la región cinéticamente controlada de la gráfica de Nyquist en la Fig. 2.6, y está relacionada con la constante de velocidad de transferencia de electrones heterogénea, k_0 , según la ecuación (2.14):

$$R_{ct} = \frac{RT}{F^2 k^0 C} \quad (2.14)$$

La capacidad de doble capa (C_{dl}) se puede estimar aproximadamente a partir de la Fig. 2.6 por el Z_{max} del semicírculo.

No siempre es posible asociar un simple elemento de capacidad eléctrica con la capacidad de la doble capa eléctrica o la pseudocapacidad electroquímica. Esto ocurre generalmente cuando aparecen inhomogeneidades superficiales y la interfase ya no puede comportarse como un capacitor ideal de placas paralelas. En tales casos se emplea el denominado elemento de fase constante (CPE), que, simplemente, explica los factores que afectan la capacidad de un sistema como las inhomogeneidades de la superficie que dan como resultado diferentes velocidades de reacción sobre la superficie, introduciendo constantes de tiempo múltiples [109].

2.4 Técnicas de electrodo rotante

2.4.1 ELECTRODO DE DISCO ROTANTE

La técnica de electrodo de disco rotante (RDE, en su nomenclatura en inglés) es un método hidrodinámico que permite estudiar procesos bajo

condiciones de difusión convectiva en estado estacionario. Al rotar el electrodo respecto de la solución, el estado estacionario se alcanza rápidamente, al alcanzarse el mismo, el proceso de carga de la doble capa eléctrica no contribuye a la medida, la velocidad de transporte de masa es mucho mayor que la de difusión, y la contribución relativa del transporte de masa a la cinética de transferencia electrónica es baja [110].

El RDE es un caso particular dentro de los sistemas de electrodos convectivos, dado que la correspondiente ecuación de difusión convectiva ha sido resuelta rigurosamente. Un RDE consiste en un disco de un material activo (Pt, Cu, Au, carbón vítreo, etc.) inserto en un cilindro aislante (p. ej. PTFE), el cual, al rotar sobre su eje (Figura 2.7), produce un flujo de material desde el seno de la solución a la superficie del electrodo de forma tal de establecerse una capa límite difusional, donde el gradiente de concentración es lineal.

A partir de la solución de la ecuación de difusión convectiva para el RDE, V.G. Levich obtuvo la expresión para la corriente límite de difusión sobre el electrodo, en condiciones de estado estacionario [111](Ec.2.15):

$$i_l = 0,201nFAD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0^*\omega^{1/2} \quad (2.15)$$

Donde n es el número de moles de electrones transferidos, F la constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$), A es el área del electrodo (cm^2), D_0 coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_0 concentración de analito (mol cm^{-3}) y ω velocidad de rotación angular del electrodo (rad s^{-1}).

Se desprende de esta ecuación, que la corriente límite difusional en el electrodo depende linealmente de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación y, a partir de esta ecuación, es posible determinar el coeficiente de difusión de la especie reactiva.

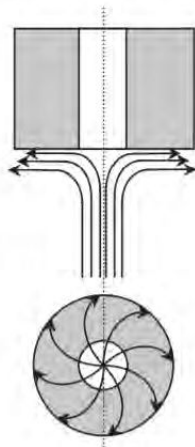


Figura 2.7. Líneas de representación del flujo de fluidos cerca del electrodo de disco rotante.

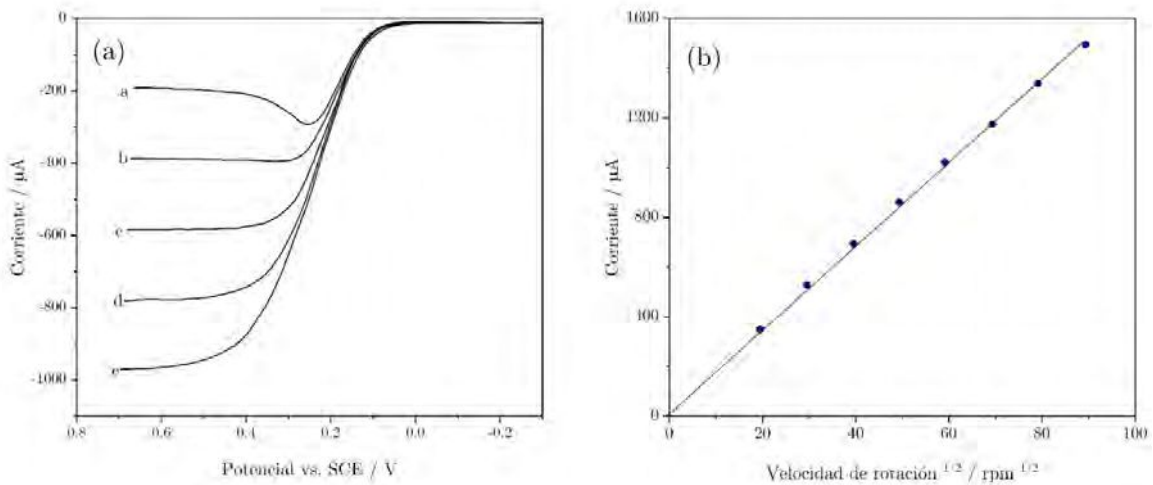


Figura 2.8. (A) Voltamperograma de disco rotante para una solución de 10 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 0,1M KNO_3 sobre carbón vítreo a velocidad de barrido de 100mVs^{-1} . Velocidad de rotación (a) 100; (b) 400; (c) 900; (d) 1600; (e) 2500 rpm. (B) gráfico de corriente límite versus la raíz cuadrada de la velocidad de rotación [110].

2.4.2 ELECTRODO ROTANTE DE DISCO Y ANILLO

Una variante importante del RDE es el electrodo rotante de disco y anillo (RRDE, en su nomenclatura en inglés) donde un electrodo de disco se encuentra coaxial con un electrodo en forma de anillo, separados ambos por un delgado anillo de material inerte [112]. Este particular diseño permite controlar de manera independiente el potencial de cada electrodo, y de esta manera identificar, en el electrodo de anillo, especies solubles que se forman en el electrodo de disco, proporcionando, así, información adicional e importante para dilucidar el mecanismo de una reacción de electrodo.

La resolución de la ecuación de difusión convectiva para el electrodo de anillo muestra que la corriente en el mismo resulta ser una fracción de la corriente generada en el anillo. La relación entre la corriente en el anillo y la corriente en el disco está definida por lo que se conoce como factor de recolección (N) definido como:

$$N = \left| \frac{I_R n_D}{I_D n_R} \right| \quad (2.16)$$

Donde I_R e I_D son las corrientes medidas del anillo y en el disco respectivamente, y n_R y n_D son el número de electrones transferidos en las reacciones del electrodo del anillo y del disco, respectivamente.

Es interesante destacar que el factor de recolección es únicamente función de la geometría del electrodo a través del radio del disco, el espesor del anillo inerte separador y el radio del anillo, es decir, es independiente, entre otras cosas, de la velocidad de rotación del sistema. N será mayor a medida que disminuya el espesor del aislante separador y aumente el radio del anillo (Figura 2.9).

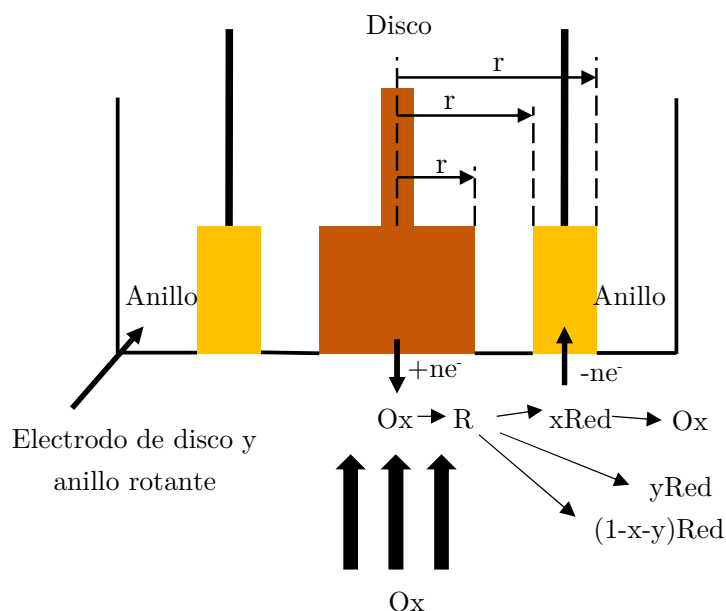


Figura 2.9. Esquema de reacción ($\text{Ox} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red}$ $\text{Ox} + \text{ne}^-$) en el electrodo de rotante de disco y anillo. xR es la porción que reacciona electroquímicamente en el electrodo anular, yR es la porción arrojada a la solución a granel y $(1-x-y)R$ es la porción descompuesta químicamente.

2.5 Microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica

En los experimentos electroquímicos donde el electrodo de trabajo sufre cambios de masa, sea de manera positiva por adsorción o deposición de especies en solución, o de manera negativa, por disolución del propio sustrato, la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica (EQCM, en su nomenclatura en inglés) resulta de suma utilidad para correlacionar cambios de masa del electrodo con el mecanismo de la reacción electroquímica correspondiente.

El principio de funcionamiento de la microbalanza es sencillo: se basa en las propiedades piezoeléctricas de un corte de cristal de cuarzo, el cual se deforma cuando se le aplica un campo eléctrico (Figura 2.10). El cristal de cuarzo tiene una frecuencia de resonancia característica que depende de su tamaño y espesor, y oscila a una frecuencia f_0 cuando se aplica una señal eléctrica sinusoidal entre sus contactos eléctricos. Un electrodo operando en una celda electroquímica de EQCM consiste entonces, en un delgado cristal de cuarzo, de frecuencia característica determinada, sobre el cual se ha realizado un fino depósito del metal de interés.

Dado que la frecuencia de todo oscilador variará en la medida que varíe su masa, la frecuencia de oscilación del electrodo de la EQCM en un proceso de electrodeposición cambiará con el incremento de masa en su superficie, electrodo tal como se expresa en la conocida ecuación de Sauerbrey (Ec. 2.17):

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 mn}{(\rho\mu)^{1/2}} = -C_f m \quad (2.17)$$

donde Δf es el cambio de frecuencia causado por la adición de masa m por unidad de área en la superficie del cristal, n es el número armónico de la oscilación, μ es el módulo de corte del cuarzo ($2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$), y ρ es la densidad del cuarzo (2.648 g cm^{-3}), y C_f no es otra cosa que el factor de sensibilidad de la balanza.

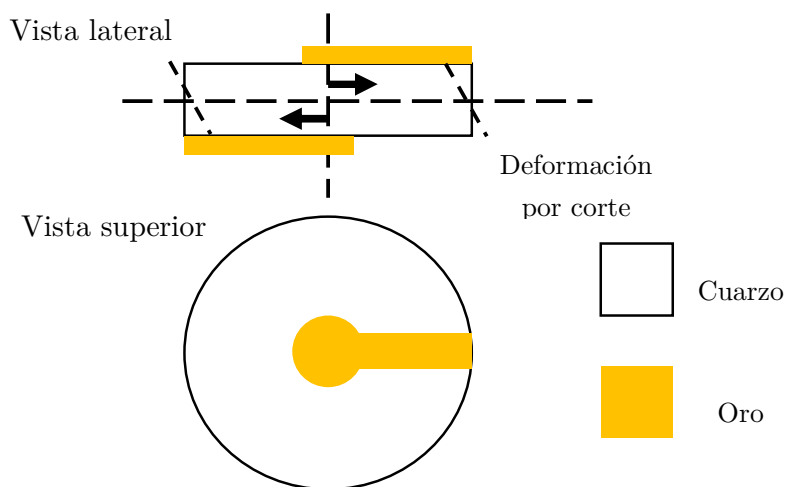


Figura 2.10. Vistas esquemáticas de lateral y superior de un cristal QCM con electrodos de oro depositados. La onda acústica y la deformación por corte del cristal bajo la aplicación de un campo eléctrico a través del cristal se muestran en la vista de lateral.

La frecuencia de oscilación también es una función de la temperatura. Aunque un cristal se puede cortar con una orientación particular que muestre un pequeño coeficiente de temperatura, la densidad y la viscosidad de una solución en la que el cristal está inmerso afecta la frecuencia, y estas son funciones de temperatura. Para estudios en los que se controlan pequeños cambios de masa durante un largo período de tiempo, resulta generalmente importante adicionar un termostato al sistema experimental [91], [113], [114].

2.6 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés de Scanning Electron Microscope) permite caracterizar morfológica y químicamente materiales orgánicos e inorgánicos a escala micro y nanométrica. El SEM tiene

una resolución de 10-50 Å y debido a su alta profundidad de foco permite obtener imágenes de apariencia tridimensional.

La formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de señales producidas a partir de las interacciones del haz de electrones y la muestra. Estas interacciones se pueden dividir en dos categorías principales: interacciones elásticas e interacciones inelásticas [115].

La dispersión elástica resulta de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de la capa externa de energía similar. Este tipo de interacción se caracteriza por una pérdida de energía insignificante durante la colisión y por un gran cambio del ángulo del electrón dispersado. Los electrones incidentes que se dispersan elásticamente en un ángulo de más de 90° se denominan electrones retrodispersados (BSE) y produce una señal útil no solo para la adquisición de imágenes topográficas sino también de composición química, ya que la señal de alta energía refleja la densidad de masa o el número atómico promedio de la muestra. Las regiones más brillantes son, por lo tanto, una indicación clara de una zona más densa o con un número atómico medio más alto.

La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, y como resultado el electrón del haz primario transfiere energía sustancial a los átomos. La cantidad de energía perdida depende de si los electrones de la muestra se excitan individualmente o en conjunto y de la energía de enlace del electrón con el átomo. Como resultado, de la ionización del átomo de la muestra produce la excitación de los electrones del mismo generando electrones secundarios (SE), que se definen convencionalmente como aquellos que poseen energías de menos de 50 eV y se pueden usar para construir una imagen topográfica de alta resolución. Puesto que los electrones secundarios son generados con bajas

energías, sólo alcanzan a abandonar la muestra los que fueron originados en una delgada capa, de unos pocos nanómetros, sobre la superficie de la muestra. De esta manera, la imagen construida a partir de la señal de electrones secundarios tiene una excelente resolución espacial. [116]

Además de las señales que se utilizan para formar una imagen, se producen otras señales cuando un haz de electrones golpea una muestra, incluida la emisión de rayos X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia. La figura 2.11 muestra las regiones desde las que se detectan las diferentes señales [117].

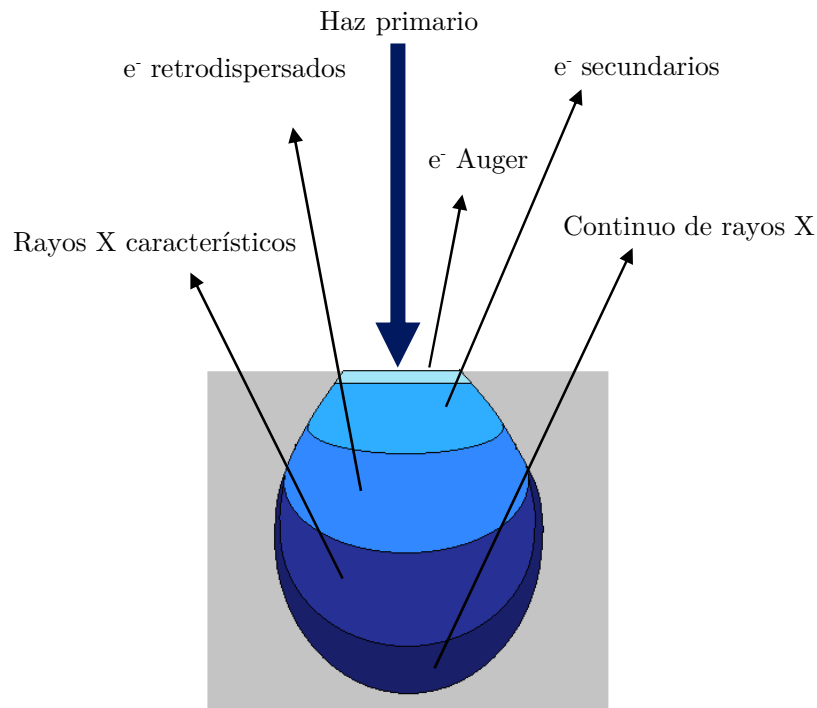


Figura 2.11. Ilustración de varias señales generadas por la interacción de la muestra con el haz de electrones en el microscopio electrónico de barrido.

Un esquema de la columna de electrones y óptica del SEM se puede visualizar en la figura 2.12. El cañón de electrones, que se encuentra en la parte superior de la columna, produce los electrones y los acelera a un nivel de energía de 0,1 a 30 keV. El diámetro del haz de electrones producido por el filamento de tungsteno es demasiado grande para formar una imagen de alta resolución. Por lo tanto, se utilizan lentes y aperturas electromagnéticas para enfocar y definir el haz de electrones. Este proceso reduce el tamaño de la fuente de electrones (~50 μm para un filamento de tungsteno) hasta el tamaño de punto final de entre 1 a 100 nm. Se necesita un entorno de alto vacío que permita el viaje de los electrones sin que se dispersen por el aire. La platina de la muestra, las bobinas de exploración del haz de electrones, la detección de señales y el sistema de procesamiento proporcionan observación en tiempo real y grabado de imágenes de la superficie de la muestra [117].

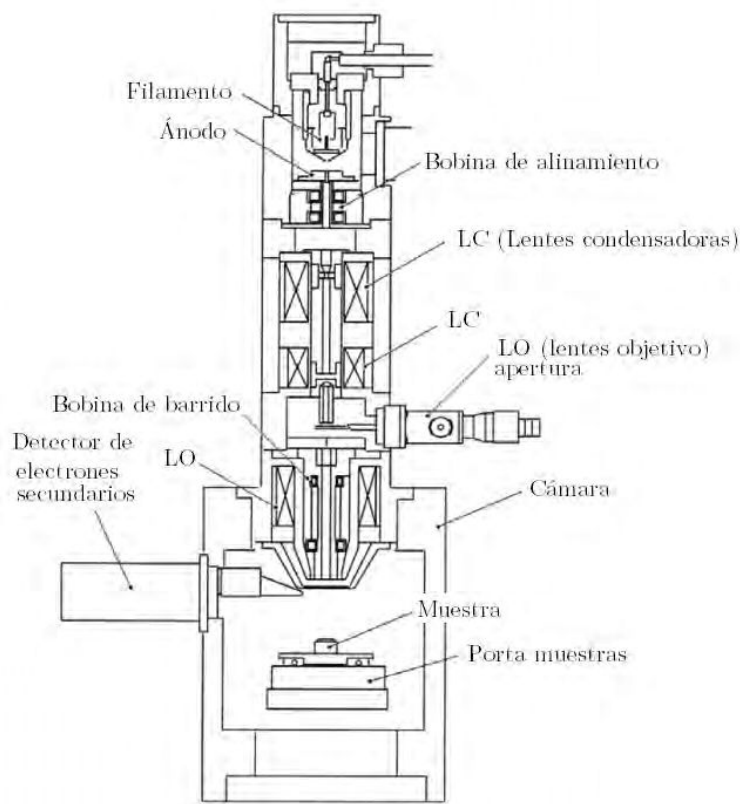


Figura 2.12. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

2.7 Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)

El microanálisis por sonda de electrones (EPMA Electron probe microanalysis por sus siglas en inglés) permite caracterizar la composición elemental de los materiales en estado sólido a escala micrométrica [118]. El método se basa en la excitación de la muestra con un haz de electrones y el análisis de los rayos X emitidos a las energías características de cada elemento. La técnica se puede utilizar no solo para el análisis químico cualitativo del tipo 'variaciones en la concentración relativa de un elemento' y comparación de muestras relacionadas, sino también como un método cuantitativo preciso para aquellas muestras que son homogéneas en composición química y tienen una superficie plana y lisa [119].

La emisión de rayos X característicos se generan con la interacción de los electrones primarios con los átomos en la muestra de tal manera que extraen electrones secundarios de las capas internas de los átomos, produciendo vacantes; ver figura 2.13 (paso 1). La probabilidad de ionización es máxima cuando la energía de electrones primarios es dos a tres veces más alta que la energía de enlace de la capa respectiva. Después de la emisión de electrones secundarios, el estado energético del átomo ionizado es inestable y un electrón unido más débil de una capa externa llenará la vacante; Figura 2.13 (paso 2). Esta relajación del ion va acompañada de la emisión del excedente de energía en forma de fotón de rayos X con una energía definida dada por la diferencia de energías de enlace de las (sub)capas atómicas involucradas en la transición electrónica. La transición de electrones como se muestra en la figura 2.13, puede tener lugar en principio para cualquier elemento de la tabla periódica, aparte del hidrógeno y el helio, si se dispone de suficiente energía de excitación. Dependiendo de las (sub)capas particulares involucradas en la transición electrónica, hay transiciones más probables o menos probables. Por lo tanto, es

mucho más probable llenar una vacante en la capa K con electrones L_3 que con electrones M_3 . En otras palabras, las líneas K- L_3 (o $K\alpha$) son siempre más intensas que las líneas K- M_3 (o $K\beta$).

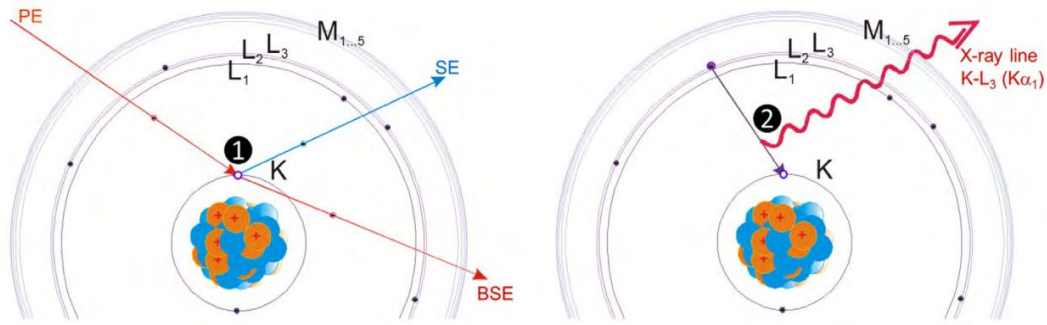


Figura 2.13. Ilustración del proceso de dos pasos de emisión de rayos X característicos por excitación con electrones: (1) Un electrón del haz primario (EP) choca con un átomo de la muestra y elimina un electrón secundario de una capa interior, creando una vacante; el EP pierde energía y puede salir de la muestra como un electrón de retrodispersión (BSE). (2) El ion excitado se relaja hasta el estado de equilibrio después de que, por ejemplo, un electrón de la subcapa L_3 llene la vacante en la capa K y el excedente de energía genere la emisión de un fotón de rayos X.

EDS se usa comúnmente para análisis cualitativos o semicuantitativos. Un primer paso es integrar el área de los picos del espectro, restando las señales de fondo (Bremsstrahlung). La radiación Bremsstrahlung son rayos X, que son creados por la interacción inelástica del haz de electrones con los núcleos, esta radiación forma un continuo porque las interacciones no están definidas por niveles cuánticos. Además de la resta de fondo, se deben realizar varias correcciones conocidas como correcciones ZAF. Dónde "Z" se refiere a los efectos del número atómico. Esto incluye la eficiencia de excitación, el rendimiento fluorescente y la eficiencia del detector. La corrección "A" es para la absorción de los rayos X que salen de la muestra y la corrección "F" es para la

fluorescencia causada por los rayos X generados por otros elementos presentes, así como por el fondo continuo [120] [121].

2.8 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite caracterizar materiales cristalinos orgánicos e inorgánicos, pudiéndose realizar identificación de fases, análisis cuantitativo, determinar imperfecciones de la estructura cristalina como sustituciones isomorfas, fallas de apilamiento, polimorfismos entre otras [122]. Se pueden analizar muestras de diversas disciplinas, como la geología, ciencia de materiales, ambientales, farmacéuticas, etcétera [123].

La incidencia de rayos X monocromáticos hacia una red cristalina genera una dispersión inelástica de fotones de rayos X, cuando la dispersión está en fase da una interferencia constructiva. La Figura 2.15 ilustra cómo la difracción de rayos X en los planos del cristal permite determinar espaciamientos de red mediante el uso de la ley de Bragg (Eq. 2.18).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.18)$$

donde n es un número entero llamado orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la separación característica entre los planos de cristal de una muestra determinada y θ es el ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de la red reflectante. Al medir los ángulos, θ , bajo los cuales los rayos X interfieren constructivamente, se pueden determinar los espacios interplanares, d , de cada fase cristalográfica individual.

Para identificar una sustancia desconocida, se registra el patrón de difracción con la ayuda de un detector o un difractómetro y se genera una lista de valores d e intensidades relativas de las líneas de difracción. Estos datos se comparan con los patrones estándar disponibles para varios compuestos en la

base de datos del archivo de difracción de polvo (PDF). Este archivo es publicado y actualizado anualmente por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).

En la práctica, para cualquier muestra desconocida, la aparición de las tres líneas características más intensas del patrón estándar es una evidencia de la existencia de una fase cristalina en una sustancia homogénea o incluso en una mezcla de múltiples componentes. En algunos casos se puede hacer una distinción entre dos o más fases posibles comparando las otras líneas características [124].

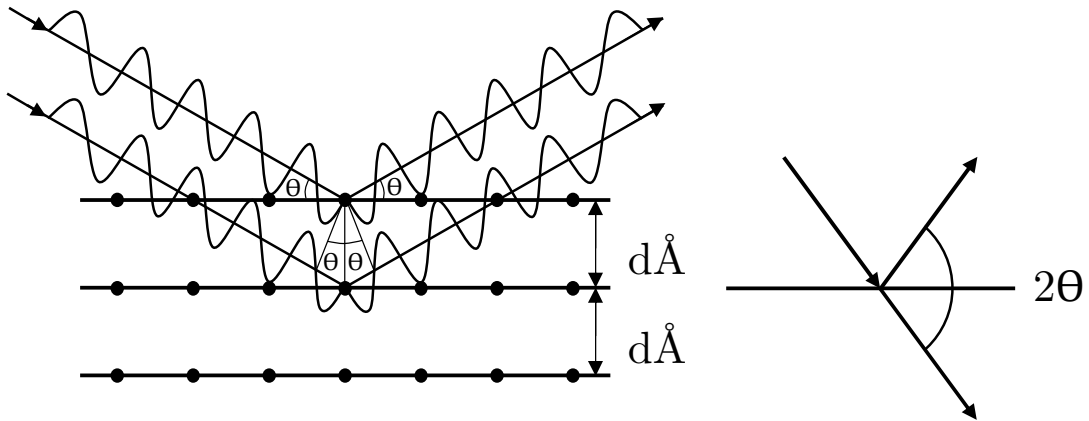


Figura 2.15. Representación esquemática de la ley de Bragg.

Los difractómetros de laboratorio modernos están controlados por ordenador y equipados con diferentes hardware dependiendo de su ámbito de acción. Todos los instrumentos están compuestos por una fuente de rayos X, ópticas primaria y secundaria, un goniómetro, un portamuestras y un detector.

Metodología Experimental

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando una celda de vidrio, termostatzada, de tres electrodos.

Se utilizaron electrodos de carbono vítreo de 3 mm de diámetro (área geométrica de 0.071 cm²) recubiertos en Teflón (Radiometer) o Kel-F (CH Instruments, Inc.). Antes de cada experimento, la superficie del electrodo se pulió utilizando una suspensión de alúmina de 1 μm. Para las medidas sobre cobre, se usaron discos de cobre policristalino (área geométrica de 0,196 cm²) insertos en un soporte de Teflón. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo se pulía mecánicamente usando una suspensión de alúmina de 0,3 μm.

El electrodo auxiliar consistió en una chapa o alambre de platino. Como electrodos de referencia se emplearon un electrodo de referencia de Ag /AgCl (KCl 3M, 0,207 V vs ENH, 25 °C) en los experimentos llevados a cabo en soluciones acuosas. Debido a la dependencia de la temperatura del electrodo de referencia utilizado en el trabajo Ag/AgCl / KCl (3M) los potenciales en el texto se refieren a la escala SHE, (0,217 V a 283 K, 0,207 V a 298 K, 0,192 V en 318 K y 0.174 V en 338 K, versus ENH). En los experimentos llevados a cabo en solventes eutécticos profundos, se utilizó un electrodo quasi-reversible de alambre de plata.

Los experimentos electroquímicos se realizaron empleando un potenciostato/galvanostato Autolab 128N, que incluía módulos de impedancia electroquímica (EIS), de bipotentiostato (BA) y de microbalanza electroquímica de cuarzo (EQCM), y estaba controlado por el software Nova 2.1.

El análisis de los datos obtenidos de las mediciones de impedancia electroquímica se realizó ajustando los espectros experimentales a la impedancia

de un circuito equivalente utilizando las facilidades del software Nova, que se basan en el enfoque clásico de Boukamp. Para los experimentos EIS se aplicó una señal de CA de amplitud de 0,01 V con una frecuencia variable entre 10 mHz y 6 kHz.

Los experimentos de electrodo de disco rotante (marca Radiometer) se realizaron empleando un disco de cobre inserto en un soporte de teflón. Para la detección de productos de reacción solubles, se registraron barridos voltamétricos utilizando un electrodo rotante de disco/anillo de cobre/oro (marca Taccussel). El área geométrica de ambos discos fue $A = 0,12 \text{ cm}^2$ y la eficiencia de recolección del RRDE fue de $N = 0,24$. La velocidad de rotación (ω) se varió de 500 a 5000 rpm por medio de un controlador de velocidad Radiometer CVT101.

Las mediciones de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo se llevaron a cabo utilizando electrodos de cobre de 6 MHz con un factor de sensibilidad de $0,084 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$ y un área de $0,385 \text{ cm}^2$ proporcionados por Renlux Crystal Ltd.

La caracterización morfológica del depósito de Sn se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental (FEI Quanta 200 ESEM). Para la determinación del tamaño y distribución de partículas en las imágenes SEM se utilizó el software IMAGE J.

Los experimentos en medio acuoso se llevaron a cabo en soluciones 1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M SnSO}_4$ ($0,001 < x < 0,02$). Todas las soluciones se prepararon inmediatamente antes de los experimentos, y se saturaron con nitrógeno para evitar la posible oxidación de los iones de estaño. Durante las medidas electroquímicas se mantuvo una atmósfera de nitrógeno por encima de la solución.

En el caso del estudio de la electrodeposición de estaño en solventes eutécticos profundos (DES), se prepararon, antes de cada sesión de experimentos, soluciones frescas del DES mezclando cloruro de colina con urea o etilenglicol en una proporción molar de 1:2. Las mezclas se calentaron a 343 K hasta que se formaron soluciones transparentes y luego se añadieron SnSO_4 o $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para alcanzar la concentración de trabajo (en general 0,10 o 0,010 M). Las soluciones en la celda se saturaron con nitrógeno y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno por encima de la solución durante la ejecución de los experimentos.

Las mediciones de DRX de los electrodepositos de Sn se realizaron con un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert Pro equipado con una fuente $\text{CuK}\alpha$ (1542 Å), barriendo el rango de $18 \leq 2\theta \leq 80$ grados con un tamaño de paso de 0,002 grados y un tiempo de conteo de 1 s por paso.

CAPÍTULO III

Electrodeposición de estaño en soluciones ácidas sobre electrodos de carbón vítreo.

Como se ha dicho en la introducción, la primera etapa del estudio de electrodeposición de estaño se llevó a cabo sobre electrodos de carbón vítreo en un medio fuertemente ácido, de forma tal de favorecer la estabilidad de los iones Sn(II) en solución. El carbón vítreo (GC) es un sustrato que ofrece una estructura amorfa con una distribución aleatoria de sitios activos para la formación de los núcleos metálicos, características que son usualmente aprovechadas para el estudio y verificación de los modelos teóricos de los procesos de nucleación y crecimiento. A partir de estas consideraciones, se llevaron a cabo los pasos iniciales del trabajo experimental, comparando las respuestas electroquímicas y la morfología de los depósitos resultantes, en un rango de temperatura de trabajo entre 283 y 338 K, analizando además el efecto de la presencia de un aditivo como la tiourea.

3.1. Respuesta voltamperométrica de la electrodeposición de Sn sobre carbón vítreo.

Como paso inicial se llevaron a cabo voltamperogramas de referencia, barridos a $0,050 \text{ Vs}^{-1}$ entre 0,30 V y -0,70 V en una solución 0,01 M SnSO_4 + 1 M H_2SO_4 a diferentes temperaturas. Los voltamperogramas muestran, durante el barrido negativo, la presencia de un único pico de corriente catódica (pico I) cuyo potencial se mueve hacia valores más negativos a medida que la temperatura se aumenta de 283 a 338 K (Fig. 3.1a), seguido de una meseta de corriente y un posterior incremento en la corriente faradaica catódica. El pico de corriente I puede ser asignado al estado inicial de la electrodeposición de Sn

sobre GC, en tanto que la aparición de una corriente límite catódica es debida al control difusional de la reacción de electrodeposición de estaño; el incremento de la corriente faradaica, observado al final del barrido de potencial, se puede asociar a la aparición de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre las partículas de estaño formadas sobre el GC. Es de destacar que esta corriente faradaica está ausente en los voltamperogramas registrados empleando la solución base 1 M H_2SO_4 en ausencia de estaño, sobre los electrodos de GC. Durante el subsecuente barrido positivo, se observa también un solo pico de corriente anódica (pico II), que se asigna a la remoción de la película de Sn formada durante el barrido negativo anterior.

Cuando la ventana de potencial barrido se extiende hasta sólo el comienzo del descenso de corriente en el pico I, los perfiles de corriente/potencial muestran el bucle típico esperado cuando se está en presencia de un proceso de nucleación y crecimiento de una nueva fase sólida sobre la superficie de un electrodo [125]. Los registros voltamperométricos muestran asimismo, que este fenómeno de histéresis depende de la temperatura de la celda, observándose a potenciales más negativos a medida que la temperatura disminuye (Fig. 3.1b).

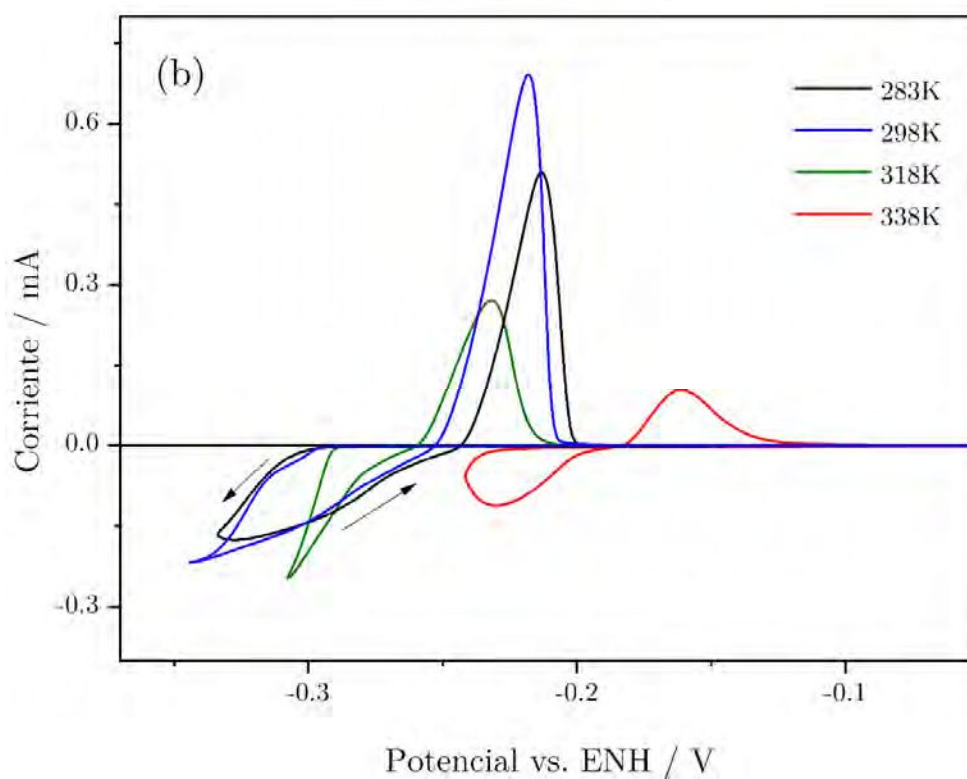
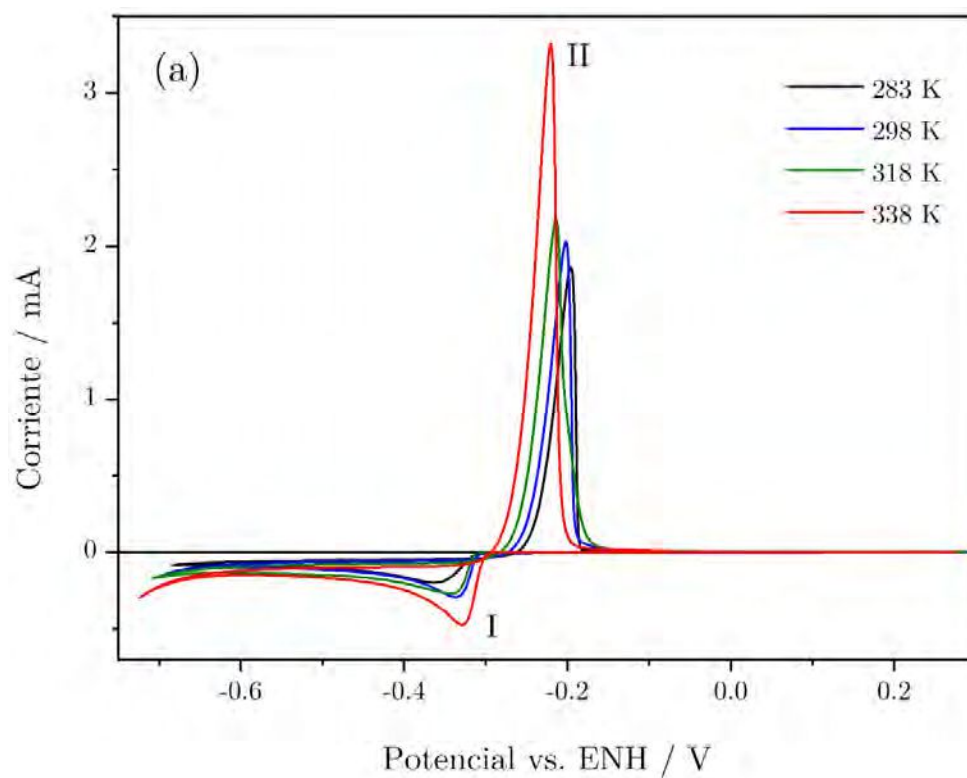


Figura. 3.1 Voltamperogramas sobre electrodo de GC a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en $0,01 \text{ M SnSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a diferentes temperaturas.

Cuando se agrega tiourea a la solución, el umbral de potencial para la reacción de desprendimiento de hidrogeno es menos negativo, provocando, por lo tanto, que los barridos voltamperométricos se deban realizar dentro de una ventana de potencial más estrecha, esto es, entre 0,30 y -0,50 V (Fig. 3.2a). Como es bien sabido, la tiourea es un buen agente complejante, formando variadas especies solubles con los metales de transición [126], [127]. En consecuencia, los voltamperogramas obtenidos durante la electrodeposición de dichos metales exhiben, usualmente, 2 picos de corriente catódica: uno asociado con la electrorreducción del metal libre y otro con la especie compleja del ion soluble metal-tiourea [128], [129]. En el caso del estaño, sin embargo, sólo se registra un pico de corriente de electrorreducción, lo cual sugiere que el proceso de electrodeposición involucra únicamente especies de iones de estaño libres.

A medida que se disminuye la temperatura en la celda, el pico de electrorreducción decrece y se desplaza a potenciales más negativos, provocando la superposición del mismo con la subsecuente corriente límite difusional, efecto claramente observable cuando la temperatura alcanza un valor de 283 K (Fig. 3.2a). Asimismo, los perfiles voltamperométricos obtenidos dentro de una ventana de potencial que comprenda, nuevamente, la caída inicial descendente del pico de electrorreducción (Fig. 3.2b), muestran el bucle de corriente esperado para un proceso de nucleación y crecimiento, tal cual lo observado en ausencia de tiourea. La histéresis de este bucle de corriente aumenta a medida que disminuye la temperatura. Estos resultados muestran una interesante diferencia con respecto a los datos informados para la electrodeposición de Sn sobre electrodos de platino a varias concentraciones de tiourea, en cuyo caso no se detectó bucle alguno de corriente [130].

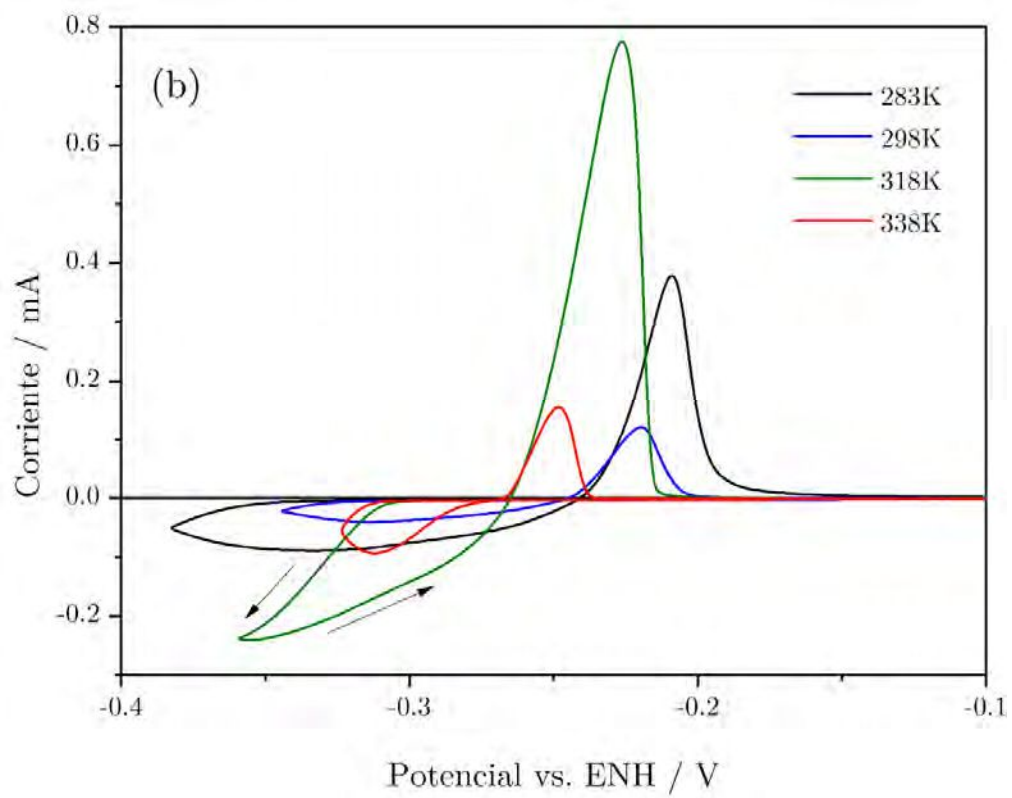
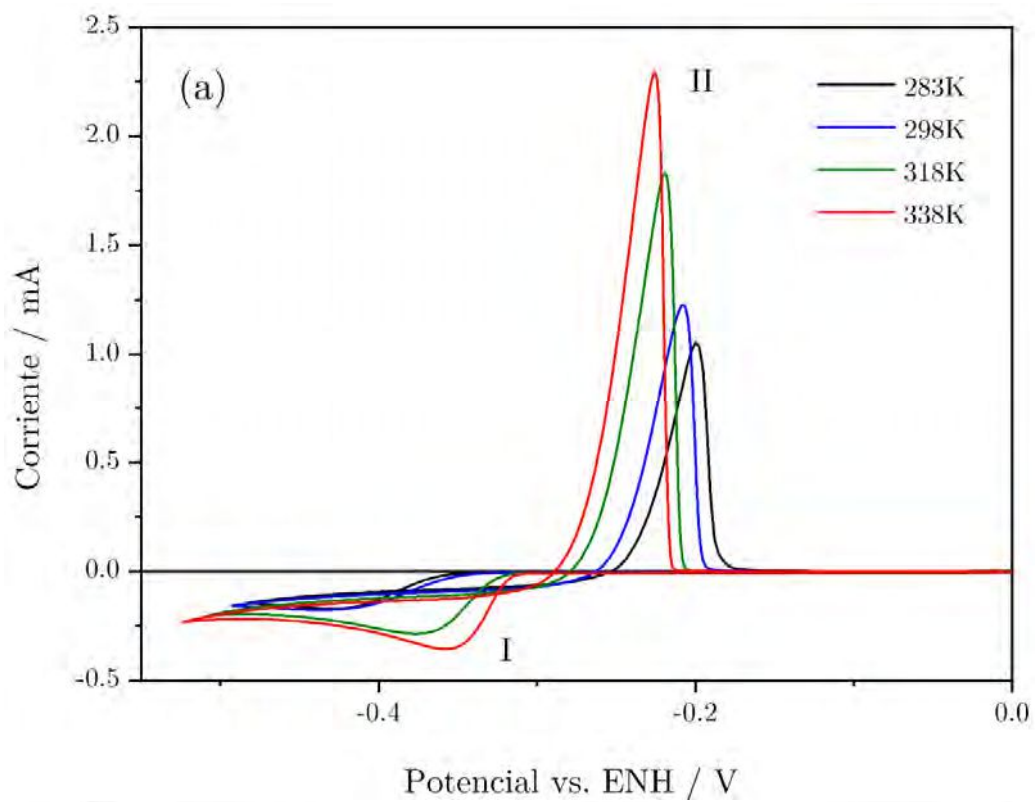


Figura. 3.2. Voltagramas sobre electrodo de GC a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en $0,01 \text{ M SnSO}_4 + 0,01 \text{ M TU}$ en $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a diferentes temperaturas.

La influencia de tiourea sobre el proceso de electrodeposición de estaño, también se puede observar en la dependencia de la corriente de pico con la velocidad de barrido. En soluciones que contienen simplemente estaño, la corriente de pico máxima obedece a una dependencia lineal clásica con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, esperable para una reacción electroquímica bajo control difusional (Fig. 3.3a), mientras que en presencia de tiourea, la corriente pico muestra una dependencia lineal con el logaritmo de la velocidad de barrido (Fig. 3.3b), lo que sugiere que, en este caso, la reacción electroquímica no está controlada por una simple difusión de especies o se puede considerar un simple proceso controlado por la cinética de una reacción en superficie. Una observación cuidadosa de estos gráficos, muestra una desviación de la linealidad a medida que aumenta la velocidad de barrido, una característica que ya se ha observado para reacciones electroquímicas que involucran una etapa de nucleación [131]. Este efecto es particularmente evidente en soluciones que contienen tiourea a medida que se aumenta la temperatura (Fig. 3.3b).

La relación lineal observada entre la corriente pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, a valores de velocidad relativamente bajos y en ausencia de tiourea, indica que la reacción es controlada por difusión de iones de estaño desde el seno de la solución a la superficie del electrodo de GC. Por lo tanto, el coeficiente de difusión de los iones de Sn, considerando que reaccionan en la superficie del electrodo para formar un producto insoluble, se puede calcular de acuerdo con la ecuación de Berzins-Delahay [132], [133].

$$|I_p| = 3,67 \times 10^5 n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.1)$$

Donde I_p es la densidad de corriente de pico, n el número de electrones transferido en la reacción redox, C_0 la concentración de las especies solubles en

el seno de la solución, D es su coeficiente de difusión y v la velocidad de barrido. A partir de los parámetros experimentales, se obtuvo el valor de $6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión de los iones de Sn (II), el cual es compatible con los ya reportados en la bibliografía $3,9 \times 10^{-6}$ [134], $7,2 \times 10^{-6}$ [135], y $8,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [136].

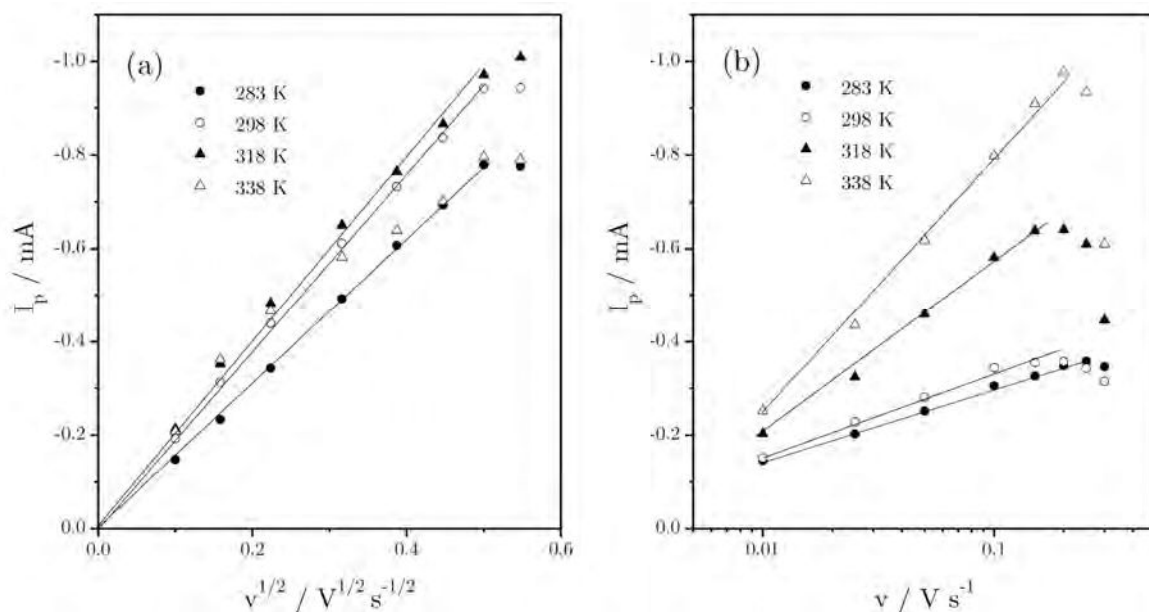


Figura 3.3. Dependencia de la corriente de pico catódico con la velocidad de barrido. (a) 0,01 M SnSO₄; (b) 0,01 M SnSO₄ + 0,01 M TU. 1 M H₂SO₄ a diferentes temperaturas.

Los datos voltamperométricos sugieren, entonces, que la temperatura ejerce una mayor influencia sobre el proceso de la electrodeposición que sobre el correspondiente a la electrodisolución de Sn, como se deriva de la dependencia del potencial pico con ella; también influye la temperatura, indirectamente, en el proceso de electrodeposición, al despolarizar la reacción de desprendimiento de hidrógeno, es decir, disminuye el rango de potencial donde la electrodeposición de Sn sobre GC puede ocurrir sin la interferencia de la formación y

desprendimiento de burbujas de hidrógeno. Por otro lado, la tiourea polariza la electrodeposición de Sn y disminuye el umbral de potencial para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre la nueva superficie formada. Se debe tener en cuenta que el efecto de despolarización ocurre sobre el depósito de Sn nuevo, dado que también se observó para electrodos de estaño puro, pero no en el caso de electrodos de GC puros (Figura 3.4). Como se muestra a continuación, estos efectos producen cambios en la cinética y en el mecanismo de la nucleación y el crecimiento de los depósitos de Sn sobre GC, como así también, la propia morfología resultante.

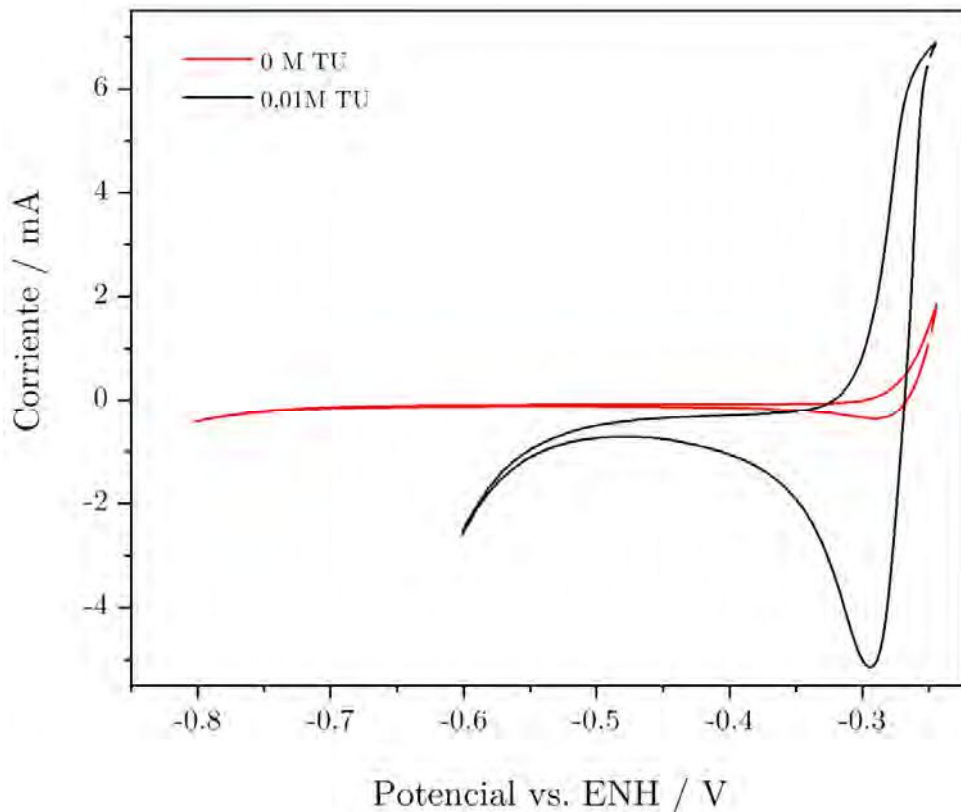


Figura 3.4: Voltamperograma sobre electrodo de estaño a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, curva roja 1 M H_2SO_4 , curva negra 0,01M de TU en 1 M H_2SO_4 .

3.2. Medidas Cronoamperométricas

Una vez que se determinó la región de potencial donde tiene lugar la electrodeposición de Sn sobre GC, se registraron transitorios de corriente aplicando escalones de potenciales, desde una región donde no es posible la electrodeposición de Sn, es decir 0,0 V, hasta un valor de potencial donde la formación de una película de Sn resulta favorable.

Los transitorios de corriente obtenidos en soluciones sin tiourea muestran, inicialmente, una caída rápida de la corriente, seguida por la aparición de un pico de corriente catódica a tiempos inferiores a 0,25 s. El decaimiento inicial de la corriente está asociado al proceso de carga de la doble capa eléctrica, en tanto que el pico de corriente está asociado con la formación de la nueva fase, depósito de estaño, sobre la superficie de GC. A continuación del pico de corriente catódica, aparece un nuevo decaimiento de corriente, el cual obedece a la clásica ley de difusión lineal semi-infinita: $I \propto t^{-1/2}$ [91].

A medida que el potencial de electrodeposición se desplaza hacia valores más negativo, la corriente del pico aumenta y el tiempo para alcanzar ese máximo de corriente disminuye (Fig. 3.5). Además, un aumento de temperatura disminuye el tiempo necesario para alcanzar el máximo de corriente y aumenta el valor de la corriente del máximo.

Por otro lado, cuando la electrodeposición de Sn ocurre en presencia de tiourea, los transitorios de corriente muestran que el proceso de electrorreducción se torna más lento, los máximos de corriente aparecen a tiempos más largos, los picos de corriente no son tan nítidos como en ausencia de tiourea y, aparentemente, los decaimientos finales también son más lentos, particularmente a las temperaturas y los sobrepotenciales más bajos, superponiéndose con la contribución de la corriente de difusión (Fig. 3.6). Cabe

mencionar que a 338 K, los transitorios de corriente exhibieron fluctuaciones en los registros más allá de la caída del máximo de corriente. Este comportamiento podría asignarse a la interferencia producida por el desprendimiento incipiente de hidrógeno a dicha temperatura, en el rango de potencial correspondiente a la reacción de electrodeposición de estaño.

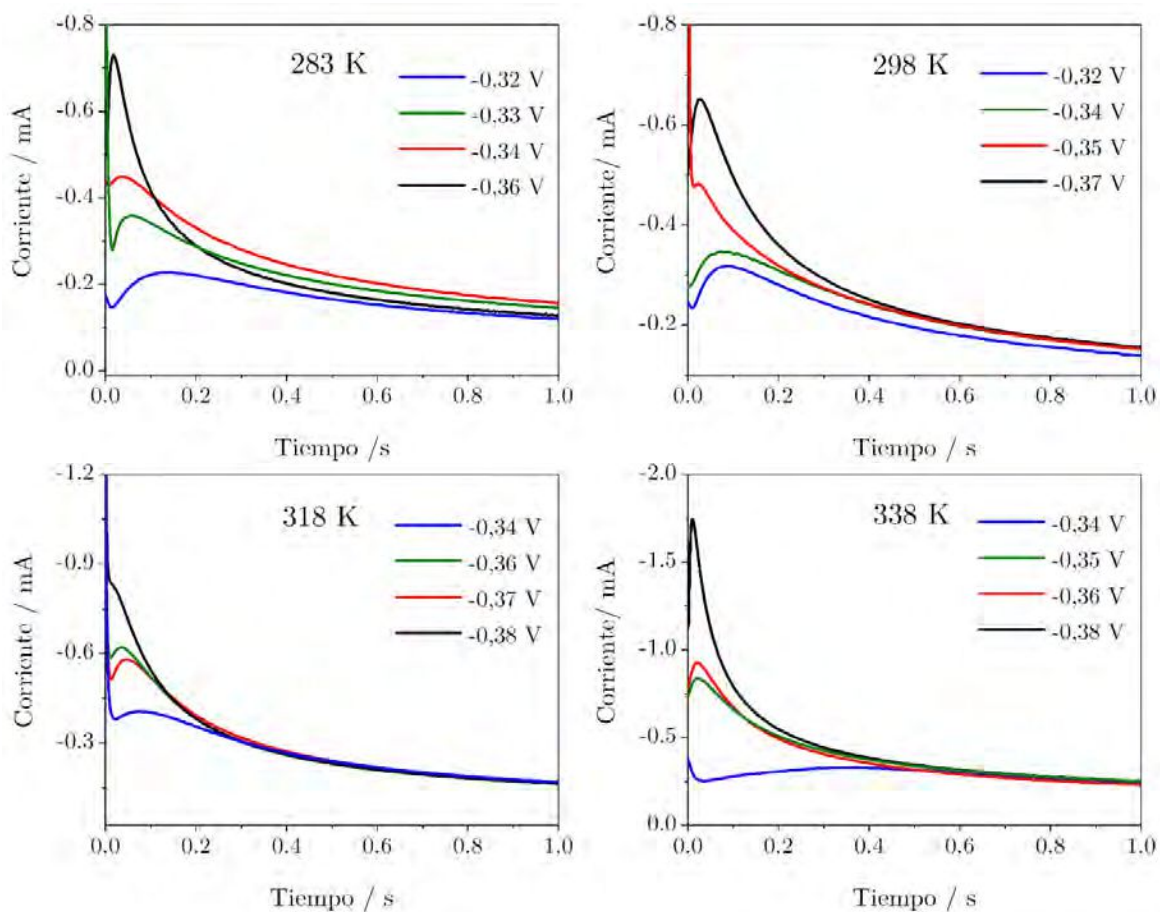


Figura 3.5. Transitorios de corriente correspondientes a la electrodeposición de Sn en electrodos GC de 0.01 M SnSO₄ en 1 M H₂SO₄ a diferentes potenciales y temperaturas.

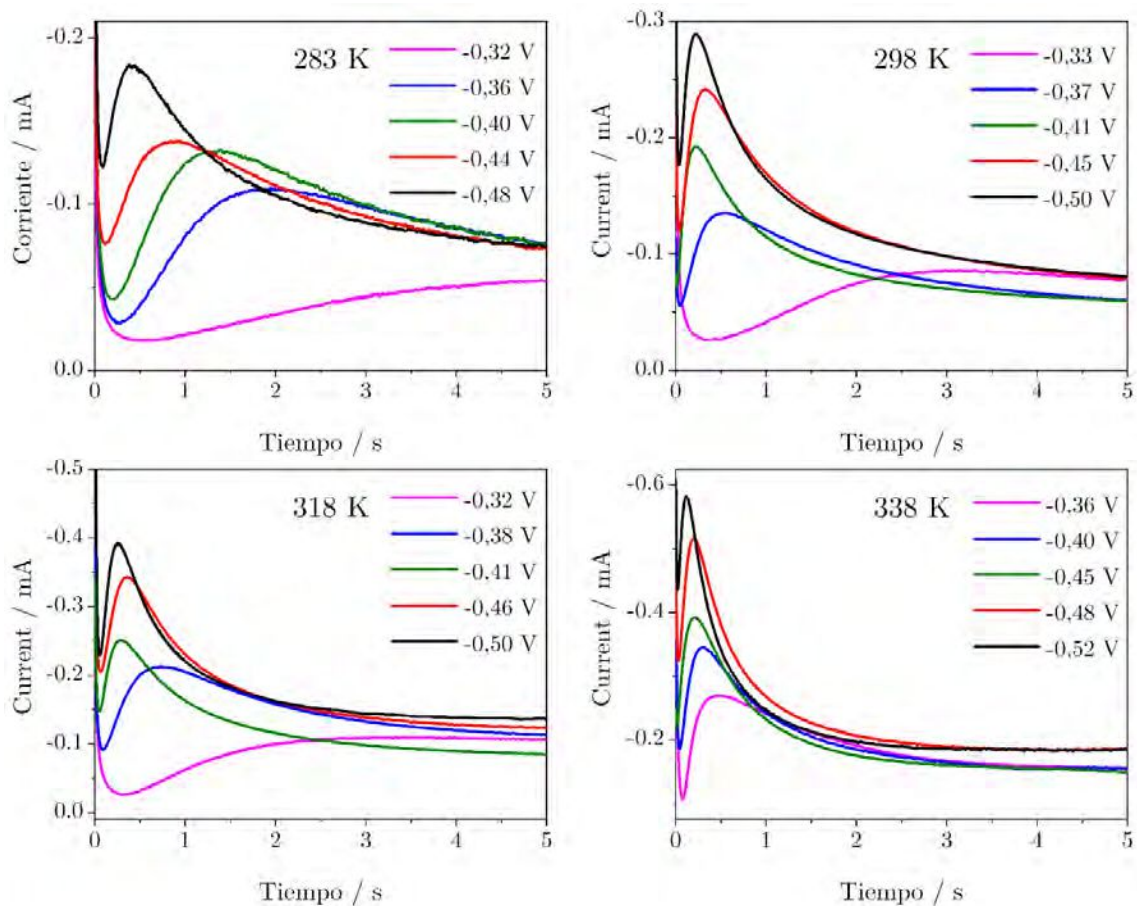


Figura 3.6. Transitorios de corriente correspondientes a la electrodeposición de Sn en electrodos GC de 0,01 M SnSO_4 + 0,01 M TU en 1 M H_2SO_4 a diferentes potenciales y temperaturas.

El cambio en la forma de los transitorios de corriente sugiere un cambio en el mecanismo de nucleación y crecimiento de la película de Sn sobre GC. En principio, los transitorios de corriente se pueden analizar en términos del modelo descrito por Sharifker y Hills [137], para la formación electroquímica de una nueva fase en donde la difusión, desde la solución, de las especies que se depositan en las etapas iniciales del proceso, es la etapa lenta, teniendo en cuenta la superposición final de las zonas de difusión.

Suponiendo un proceso electroquímico, que implica una nucleación tridimensional con crecimiento de las cristalitas controlado por una difusión hemisférica localizada, se pueden establecer dos situaciones límites: i) la nucleación instantánea, cuando todos los sitios de nucleación se activan a un mismo tiempo al aplicar el potencial; ii) la nucleación progresiva, cuando la formación de núcleos se produce en sitios que se activan durante todo el tiempo de aplicación del potencial. De acuerdo a este modelo, se pueden derivar las siguientes expresiones adimensionales en términos del máximo de corriente (I_m) y el tiempo en que se alcanza dicho máximo (t_m) [137]:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,9542}{t/t_m} \left(1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right)^2 \quad (3.2)$$

para una nucleación instantánea y,

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,2254}{t/t_m} \left(1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right)^2 \quad (3.3)$$

para una nucleación progresiva.

De acuerdo con estas ecuaciones de variables reducidas, y en ausencia de tiourea en solución, los datos experimentales se ajustan muy bien a la curva teórica correspondiente a un proceso de nucleación instantánea, particularmente para $T=283$ K, mostrando una cierta desviación cuando $t/t_m > 2$ al aumentar la temperatura en la celda (Fig. 3.7a), es decir, los valores de I/I_m resultan superiores a los predichos por el modelo. Por el contrario, para los transitorios de corriente obtenidos de soluciones que contienen tiourea, los datos experimentales se ajustan razonablemente bien a un proceso de nucleación progresiva bajo control difusional (Fig. 3.7b), mientras que las desviaciones de la curva teórica se hacen más evidentes, particularmente a 338 K. Por lo tanto, los cambios descritos anteriormente, en relación con la respuesta

voltamperométrica de la electrodeposición estaño (Fig. 3.2), se pueden asociar con un cambio en la cinética y mecanismo del proceso electroquímico cuando se agrega tiourea a la solución. Las desviaciones positivas observadas en la parte descendente de las curvas experimentales podrían asignarse a la contribución incipiente de la reacción de desprendimiento de hidrógeno que ocurre sobre las cristalitas de estaño formadas. De hecho, este efecto se magnifica en presencia de tiourea que, de acuerdo con los resultados voltamperométricos, descritos más arriba, y las curvas de polarización, analizadas más adelante, favorece claramente el desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie de estaño.

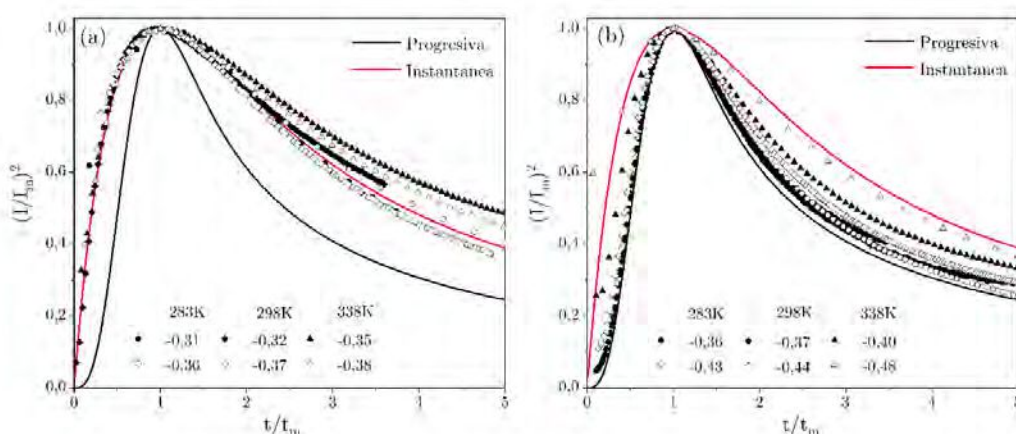


Figura 3.7. Gráficos adimensionales $(I/I_m)^2$ frente a t/t_m correspondientes a diferentes potenciales de reducción y temperaturas: (a) 0,01 M SnSO₄; (b) 0,01 M SnSO₄ + 0,01 M TU.1 M H₂SO₄.

La nucleación progresiva se puede asociar tanto con un cambio en la naturaleza de las especies que se depositan, es decir, especies complejas solubles de tiourea-estaño, o con una modificación del sustrato por la adsorción de la tiourea sobre la misma. Para aclarar esta cuestión, se llevaron a cabo transitorios de corriente en soluciones sin tiourea, después de sumergir el electrodo de GC en una solución de 0,01 M TU + 1 M H₂SO₄. Los transitorios

resultantes mostraron el mismo comportamiento que los obtenidos en soluciones de SnSO_4 0,01 M + TU 0,01 M. Esto significa que el efecto principal de la tiourea reside en su adsorción sobre la superficie de GC y no en la formación de una especie soluble compleja con los iones de estaño en solución. Estos resultados son, además, consistentes con la ausencia de un pico de corriente voltamperométrico relacionado con la electroreducción de las especies de complejos de tiourea-estaño (Fig. 3.2). Resulta también posible, que la tiourea se adsorba sobre los núcleos de estaño, provocando una desaceleración del proceso de crecimiento (de acuerdo con los voltamperogramas), sin disminuir, por lo tanto, la concentración de Sn (II) en la superficie lo suficiente, como para detener el proceso de nucleación.

A partir de los datos experimentales obtenidos en soluciones libres de tiourea, se obtiene que el producto $I_m t_m$ es casi invariable, dentro del error experimental, tal cual predice el modelo de Scharifker y Hills[137]. En consecuencia, para el caso del proceso de nucleación instantánea, el coeficiente de difusión de las especies depositantes se puede obtener de la siguiente relación:

$$I_m^2 t_m = 0.1629(zFc)^2 D \quad (3.4)$$

donde z es la carga molar de las especies electrodepositadas, F la constante de Faraday, c la concentración de iones metálicos, D el coeficiente de difusión de los iones metálicos. A partir de la ecuación (3.4), se obtuvo un valor medio de $D = 6,48 \pm 0,18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 298 K, un valor muy próximo al obtenido con anterioridad a partir de datos voltamperométricos.

Por otra parte, la densidad de población de núcleos se puede determinar a partir del valor de los parámetros de pico actuales I_m y t_m de acuerdo con [137].

$$N_0 = 0,0065 \left(\frac{1}{8\pi c V_M} \right)^{1/2} \left(\frac{nFc}{i_m t_m} \right)^2 \quad (3.5)$$

donde V_M es el volumen molar de las especies en la electrodeposición. En consecuencia, para $T = 283$ K, los valores de densidad de núcleos aumentan desde aproximadamente 5×10^5 , a aproximadamente 3×10^7 núcleos cm^{-2} cuando el potencial se incrementa de -0.28 a -0,36 V.

3.2. Morfología de los depósitos

Las imágenes SEM de los depósitos obtenidos a -0,31 V durante 0,5 s en la solución libre de tiourea a 283 K, muestran principalmente pequeñas partículas con tamaños de alrededor de 200 nm, junto a unas pocas partículas bastante más grandes que pueden alcanzar un tamaño de hasta 2 μm (Fig. 3.8a). A medida que el potencial se desplaza a -0,36 V, el número de partículas grandes disminuye drásticamente, como así también su tamaño (Fig. 3.8b). La distribución de las partículas pequeñas en toda la superficie del electrodo es consistente con el proceso de nucleación instantánea propuesto, donde todos los sitios activos están disponibles desde el principio y el siguiente crecimiento conduce a la aparición de partículas de tamaño similar. La presencia de muy pocas pero significativamente más grandes, partículas, que se observaron dispersas en las imágenes, podría estar relacionada con inhomogeneidades en la superficie del GC producidas durante la propia preparación del electrodo. Como el número de estas partículas es muy bajo, su cinética no afecta el proceso global y, por lo tanto, la respuesta electroquímica corresponde principalmente a la de la nucleación instantánea prevalente en el resto de los sitios de la superficie del electrodo. Cabe señalar que estas partículas dispersas, y relativamente grandes, se observaron solo en los experimentos realizados a 283 K, es decir, el crecimiento de las partículas originalmente pequeñas parece ser característico de esta condición de temperatura, y su número disminuye

significativamente a medida que el potencial se vuelve más negativo (compárense las Figs. 3.8a y 3.8b). Una posible explicación de los fenómenos de crecimiento podría estar relacionado con el hecho que la electrodeposición se produce sobre una superficie donde la distribución de núcleos metálicos es en realidad “pseudoaleatoria”, y que la ley de crecimiento para partículas metálicas individuales en la superficie depende del número y proximidad de partículas vecinas. Estos factores pueden causar que la distribución del tamaño de partícula se amplíe durante un proceso de electrodeposición[138].

En presencia de tiourea se obtienen morfologías más complejas. Por ejemplo, los depósitos resultantes después de electrodepositar durante 25 s a -0,36 V y 283 K, exhiben partículas grandes que consisten en forma de ramas perpendiculares, y tienen longitudes de aprox. 5-9 μm , al mismo tiempo que aparecen unas pocas partículas dispersas, comparativamente bastante más pequeñas, de aprox. 1-2 μm (Fig. 3.8c). Esta marcada diferencia en formas y tamaños, es consistente con un proceso de nucleación progresivo, donde los sitios se activan en diferentes momentos durante la aplicación del potencial, de modo que el crecimiento de cada partícula comienza a tiempos diferentes. A medida que el potencial se desplaza a valores más negativos, la densidad de partículas aumenta concomitantemente con una fuerte disminución de su tamaño (Fig. 3.8d). En este caso, las ramas exhiben longitudes de entre 1 a 1,5 μm . Aparentemente, cuando el potencial de electrodeposición no es lo suficientemente negativo, el número de sitios activos es bajo y, por lo tanto, el número de cristalitas también lo es, y ellas crecen lentamente y se expanden lateralmente a lo largo de las ramas iniciales. Por otro lado, a medida que el potencial se aproxima a un valor suficientemente negativo, el número de sitios activos aumenta; en consecuencia, aumenta el número de cristalitas y sus

tamaños resultan más homogéneos, sin exhibir una expansión lateral formando ramas.

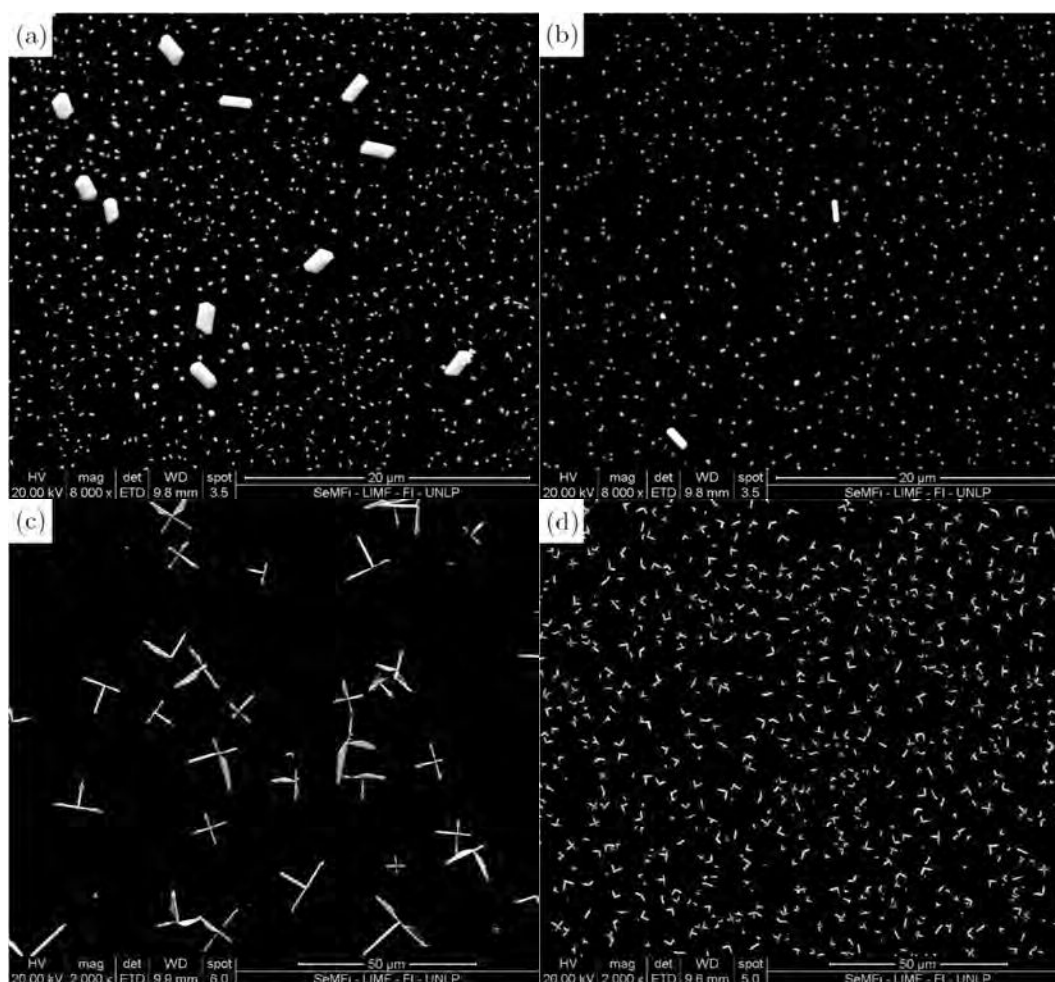


Figura 3.8. Imágenes SEM de depósitos de Sn en GC de 0,01 M SnSO_4 (a, b) y 0,01 M SnSO_4 + 0,01 M TU (c, d) a 283 K. (a) $E = -0,31$ V, $t = 0,5$ s ; (b) $E = -0,36$ V, 0,5 s; (c) $E = -0,36$ V, 25 s; (d) $E = -0,50$ V, 25 s .

Al aumentar la temperatura a 298 K, las imágenes SEM del depósito de estaño, obtenido en soluciones sin tiourea, muestran la presencia de partículas dispersas sobre la superficie del electrodo de GC. Las cristalitas exhiben formas rectangulares y facetadas de aproximadamente $1,5 - 3 \mu\text{m}$ de largo cuando $E = -0,32$ V y $t = 5$ s (Fig. 9a), mientras que a $E = -0,37$ V y $t = 5$ s, la densidad de partículas aumenta y las mismas alcanzan tamaños de entre 300 y 600 nm

(Fig. 3.9b). En el caso de las soluciones que contienen tiourea, el depósito de estaño formado durante 25s a $E = -0,37$ V, exhibe estructuras más complejas y ramificaciones en el rango de 2–6 μm (Fig. 3.9c). Aparentemente, a medida que aumenta el tiempo, se forman capas de difusión esféricas alrededor de las puntas de las ramas, lo que resulta en una difusión 3D más eficiente, la cual conduce a un crecimiento más rápido en esos sitios, resultando en la aparición de geometrías tetraédricas. Estas geometrías ya estaban presentes en los depósitos a 283 K, aunque mucho menos definidas (Fig. 3.8c). A medida que el potencial se hace más negativo ($E = -0,51$ V), las ramas de las estructuras resultan más redondeadas, alcanzando tamaños de entre 1 a 2 μm , y su densidad aumenta. Además, también se pueden detectar algunas partículas pequeñas y compactas con tamaños que oscilan entre 300 y 600 nm (Figs. 3.9d).

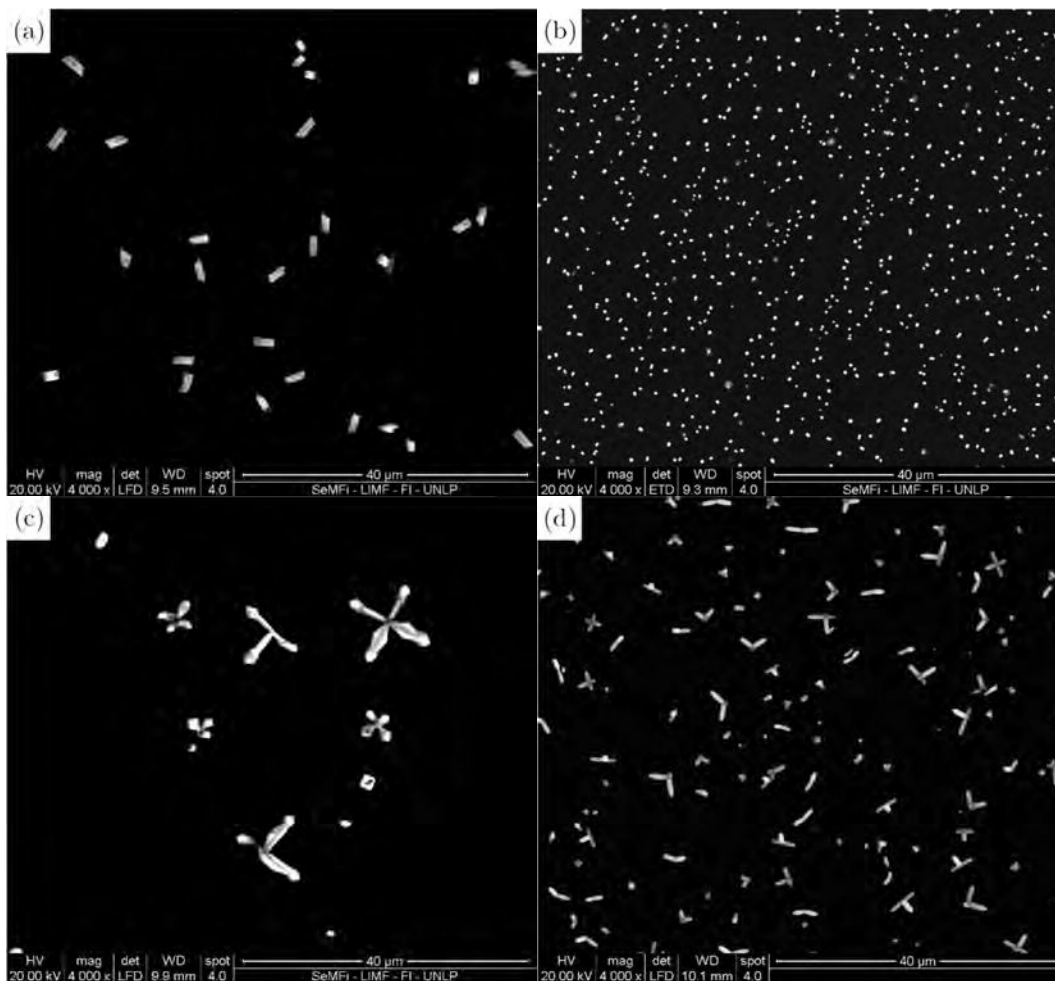


Figura 3.9. Imágenes SEM de depósitos de Sn en GC a 298 K formados a partir de SnSO_4 0,01 M (a, b) y a partir de SnSO_4 0,01 M + TU 0,01 M (c, d) en H_2SO_4 1 M. (a) $E = -0,32$ V, 5 s; (b) $E = -0,37$ V, 5 s; (c) $E = -0,37$ V, 25 s; (d) $E = -0,51$ V, 25 s.

Cuando la temperatura se incrementa a 338 K, los depósitos de estaño formados a $-0,36$ V durante 5 s, exhiben partículas de 1– 1,5 μm (Fig. 3.10a). A medida que el potencial se desplaza a $-0,38$ V, la densidad de partículas aumenta y su tamaño es de aproximadamente 300–500 nm para $t = 5$ s (Fig. 3.10b). Las imágenes correspondientes a los depósitos de estaño formados a partir de soluciones que contienen tiourea exhiben partículas que se asemejan a formas usuales de letras y, cuando $E = -0,40$ V, llegan a exhibir tamaños de 4–6

μm cuando $t = 25$ s (Fig. 3.10c). Es interesante notar que a esta temperatura las puntas de las ramas de las partículas de estaño aparecen redondeadas. A medida que el potencial se vuelve más negativo, por ejemplo, $E = -0,54$ V, las formas similares a letras bien definidas tienden a desaparecer a medida que, al mismo tiempo que la longitud de las ramas se acorta fuertemente, sus extremos se hacen romos. En este caso, se pueden observar algunas pocas partículas individuales pequeñas de aproximadamente 400 nm junto con aquéllas, de estructuras más complejas, de tamaños de alrededor de 2 μm (Fig. 3.10d).

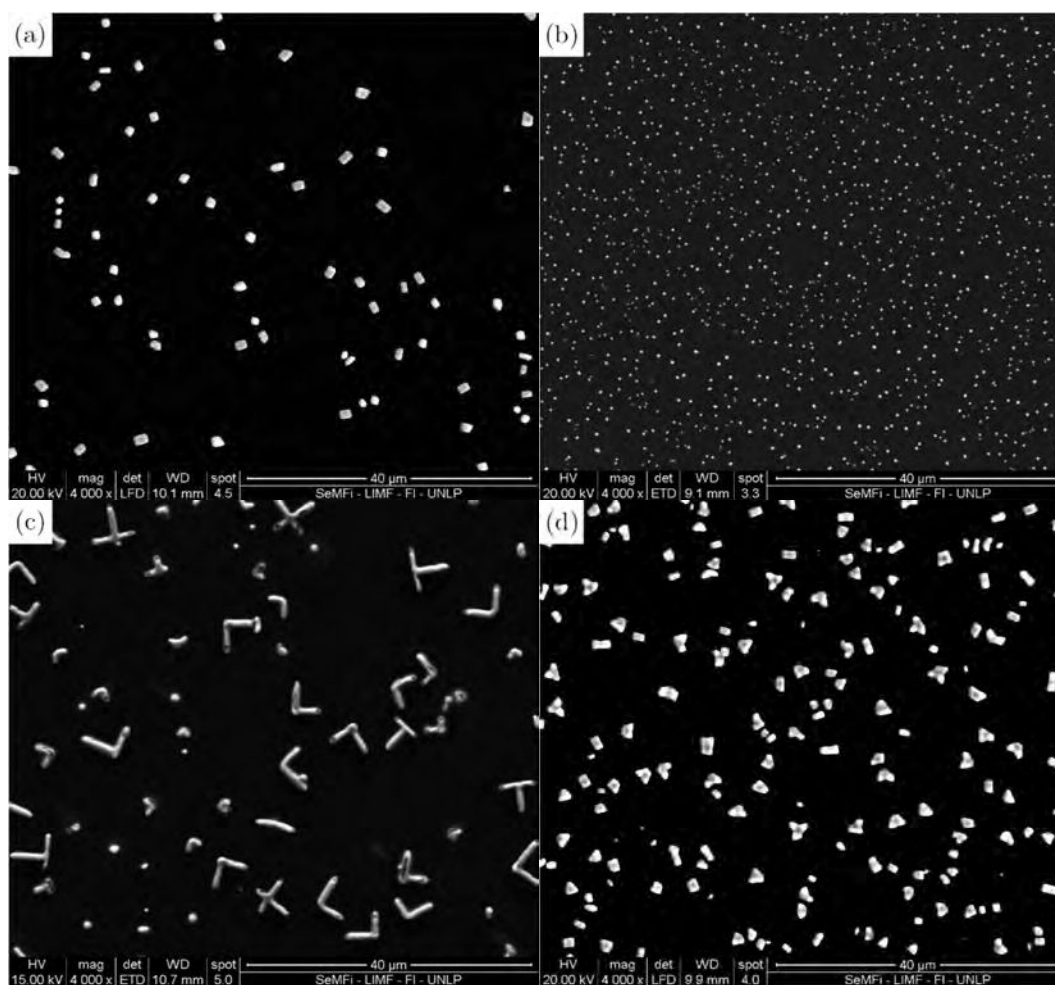


Figura 3.10. SEM de depósitos de Sn en GC a 338 K formados a partir de SnSO_4 0,01 M (a, b) y a partir de SnSO_4 0,01 M + TU 0,01 M (c,d) en H_2SO_4 1 M (a) $E = -0,36$ V, 5 s; (b) $E = -0,38$ V, 5 s; (c) $E = -0,40$ V, 25 s; (d) $E = -0,54$ V, 25 s.

El análisis estadístico realizado en las imágenes SEM de los depósitos resultantes, obtenidos bajo las diferentes condiciones experimentales, indica que, en general, la densidad de partículas disminuye en presencia de tiourea en aproximadamente un orden de magnitud, de 10^7 a 10^6 núcleos cm^{-2} y, al mismo tiempo, el tamaño medio de partícula aumenta significativamente en presencia de tiourea sobre la superficie de GC, es decir, de aproximadamente 10^{-9} a 10^{-8} cm^2 . En ambos casos, es decir, en presencia y en ausencia de tiourea, el tamaño de las partículas de estaño disminuye a medida que el potencial del electrodo se hace más negativo. Cabe señalar, que los valores de densidad de partículas, obtenidas a través del análisis de las imágenes, están en buen acuerdo con las obtenidas anteriormente a partir del análisis de los transitorios de corriente (ecuación 3.5).

Por lo tanto, se podría concluir de las imágenes SEM, que las partículas de estaño tienden a ser más pequeñas, bien dispersas, con formas facetadas en ausencia de tiourea, mientras que en presencia de tiourea tienden a ser bastante más grandes, siguiendo patrones particulares con formación de ramas que crecen perpendicularmente. En particular, en presencia de tiourea, cuando el potencial se hace más negativo o la temperatura se aumenta, la forma de las ramas se vuelve más roma (menos facetada). Aparentemente, cuando tanto el sobrepotencial o la temperatura son bajos, la tasa de crecimiento es lo suficientemente lenta como para que los átomos tengan suficiente tiempo para difundir en las superficies cristalinas para alcanzar las estructuras con menor energía superficial, facilitando el desarrollo de cristales altamente facetados gracias a la bien conocida baja energía de cohesión propia del estaño [139].

3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Como primer paso, antes de aplicar la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, se llevaron a cabo medidas de curvas de polarización para identificar la región de potencial más adecuada donde aplicar la técnica. Con este fin, se realizó un barrido lento de potencial, $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$, desde $E = 0,1 \text{ V}$ hasta el valor de potencial asociado con el comienzo de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. El barrido registrado a 283 K muestra una corriente casi nula hasta $-0,29 \text{ V}$, donde la misma aumenta negativamente hasta observarse un pico neto de corriente a $-0,32 \text{ V}$, relacionado con la electrodeposición de Sn sobre el electrodo de GC. A este pico de corriente le sigue una corriente límite de difusión desde $E = -0,40 \text{ V}$ a $-0,60 \text{ V}$ y aparece luego una corriente catódica que aumenta rápidamente desde $E = -0,65 \text{ V}$ en adelante, debida a la aparición de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre la nueva superficie de Sn (Fig.11). A medida que la temperatura se aumenta a 298 K , la curva de polarización cambia en la dirección positiva, es decir, el pico de corriente aparece ahora en $-0,31 \text{ V}$, la meseta de corriente resulta más corta, apareciendo entre $-0,40$ y $-0,52 \text{ V}$, y la reacción de desprendimiento de hidrógeno desde $-0,56 \text{ V}$ hacia menores valores. Sin embargo, cuando se incrementa la temperatura a 338 K , la electrodeposición de Sn comienza a $-0,30 \text{ V}$, pero en este caso todo el perfil catódico muestra fuertes fluctuaciones de corriente que impiden la observación de las características anteriores, es decir, el pico de corriente, la meseta de corriente límite y la corriente de desprendimiento del hidrógeno. Aparentemente, la contribución de la reacción de desprendimiento de hidrógeno comienza a prevalecer significativamente a esta temperatura, impidiendo una identificación clara de los procesos relacionados con la electrodeposición del estaño.

En presencia de tiourea en la solución, se observa un comportamiento similar (Fig. 3.11). El pico de corriente de electrodeposición de Sn, la corriente límite de difusión y la reacción de desprendimiento de hidrógeno se desplazan positivamente en potencial, a medida que se aumenta la temperatura. Al mismo tiempo, en presencia de tiourea, la reacción de desprendimiento de hidrógeno aparece a sobrepotenciales comparativamente más bajos, de modo que la corriente límite de difusión relacionada con la electrodeposición de Sn cubre entonces un rango de potencial más estrecho. Por otro lado, las fluctuaciones de corriente catódica, aunque todavía están presentes, no son tan marcadas como en ausencia de tiourea.

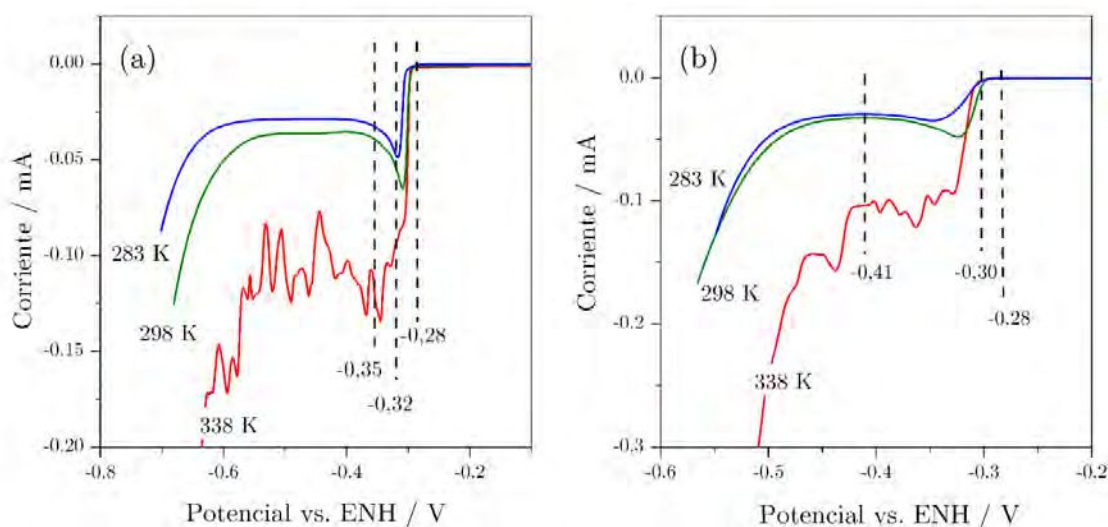


Figura 3.11. Curvas de polarización registradas a $0,001 \text{ V s}^{-1}$ para la electrodeposición de Sn desde $0,01 \text{ M SnSO}_4$ (a) y $0,01 \text{ M SnSO}_4 + 0,01 \text{ M TU}$ (b), en $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, a diferentes temperaturas.

A partir de los datos de las curvas de polarización, la temperatura para las mediciones de EIS se restringió al rango de 283 a 298 K, iniciando la medida de EIS una vez que las corrientes catódicas alcanzaran un estado cuasi-estacionario. Las primeras mediciones de EIS se realizaron en el potencial de circuito abierto (OCP) como punto de referencia. Estos datos también se

utilizaron para comparar con los datos disponibles en la bibliografía para la electrodeposición de estaño sobre diferentes sustratos y composiciones de solución [130], [135], [136].

Los gráficos de Nyquist obtenidos en el OCP a 283 y 298 K, ya sea en ausencia o en presencia de tiourea, exhiben dos constantes de tiempo, una a frecuencias altas y otra que cubre los valores medio y bajo en la escala de frecuencia (Fig. 3.12). A medida que aumenta la concentración de tiourea, los valores de impedancia disminuyen ligeramente. Este comportamiento cambia drásticamente cuando el potencial del electrodo se desplaza desde el OCP hacia valores más negativos. Por lo tanto, en ausencia y en presencia de tiourea, los gráficos comparativos de Nyquist obtenidos a 283 y 298 K (Fig.3.13) muestran también la presencia de dos constantes de tiempo, una a frecuencias altas y la otra a frecuencias intermedias, pero desde 0,1 Hz hacia abajo se observa la aparición de un bucle inductivo, particularmente a 283 K, que, en principio, puede estar asociado con el proceso de relajación de la superficie resultante de la electrodeposición de estaño. A medida que la temperatura se aumenta de 283 a 298 K, el componente inductivo aparece a frecuencias más altas (1 Hz versus 0,1 Hz). A bajas frecuencias, después del bucle inductivo, se observa claramente la aparición de una contribución de Warburg (Fig. 3.13).

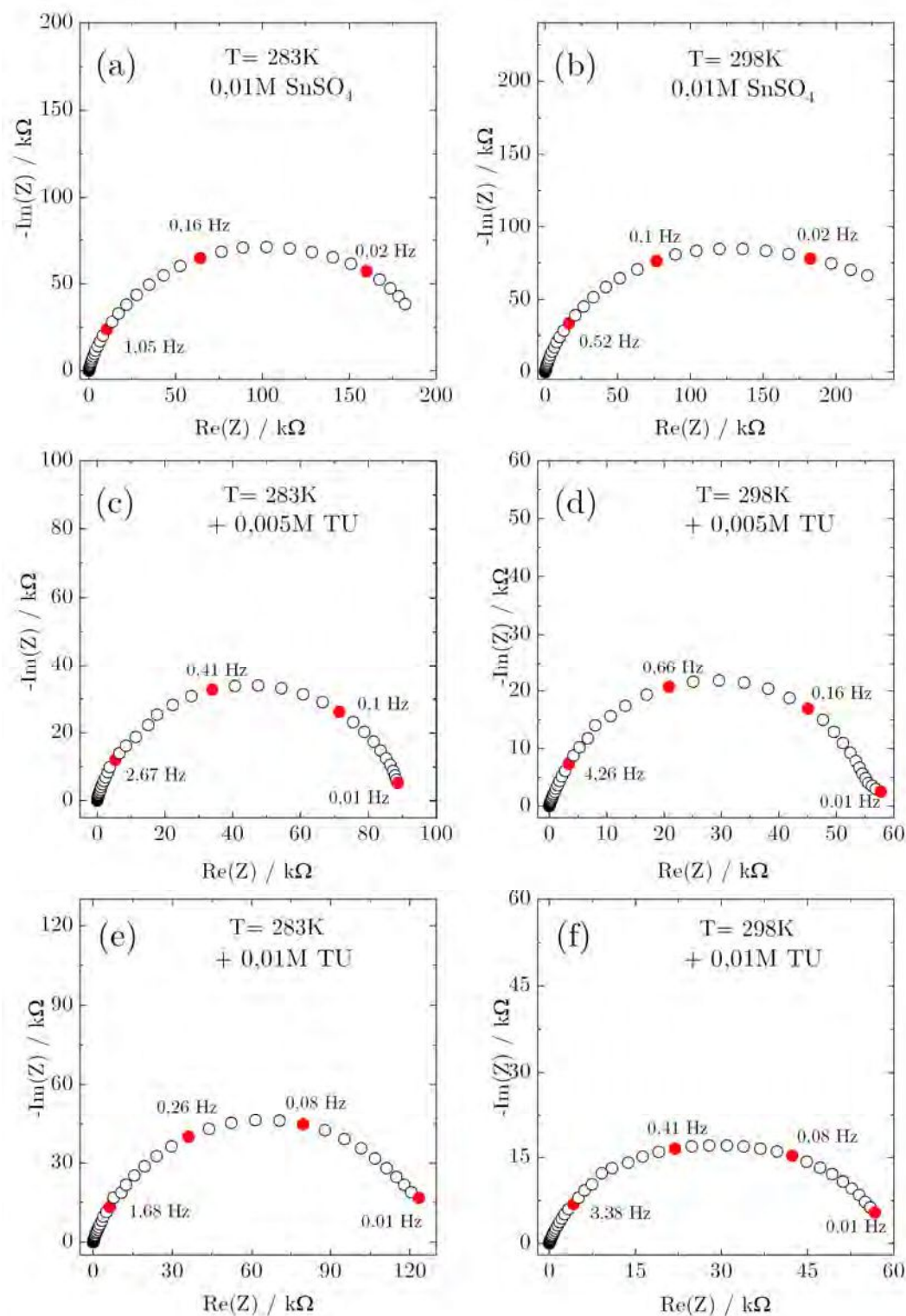


Figura 3.12. Gráficos de Nyquist obtenidos con el electrodo GC en SnSO_4 0,01 M + x M TU en H_2SO_4 1 M bajo condiciones de potencial de circuito abierto a 283 K (a, c, e) y 298 K (b, d, f).

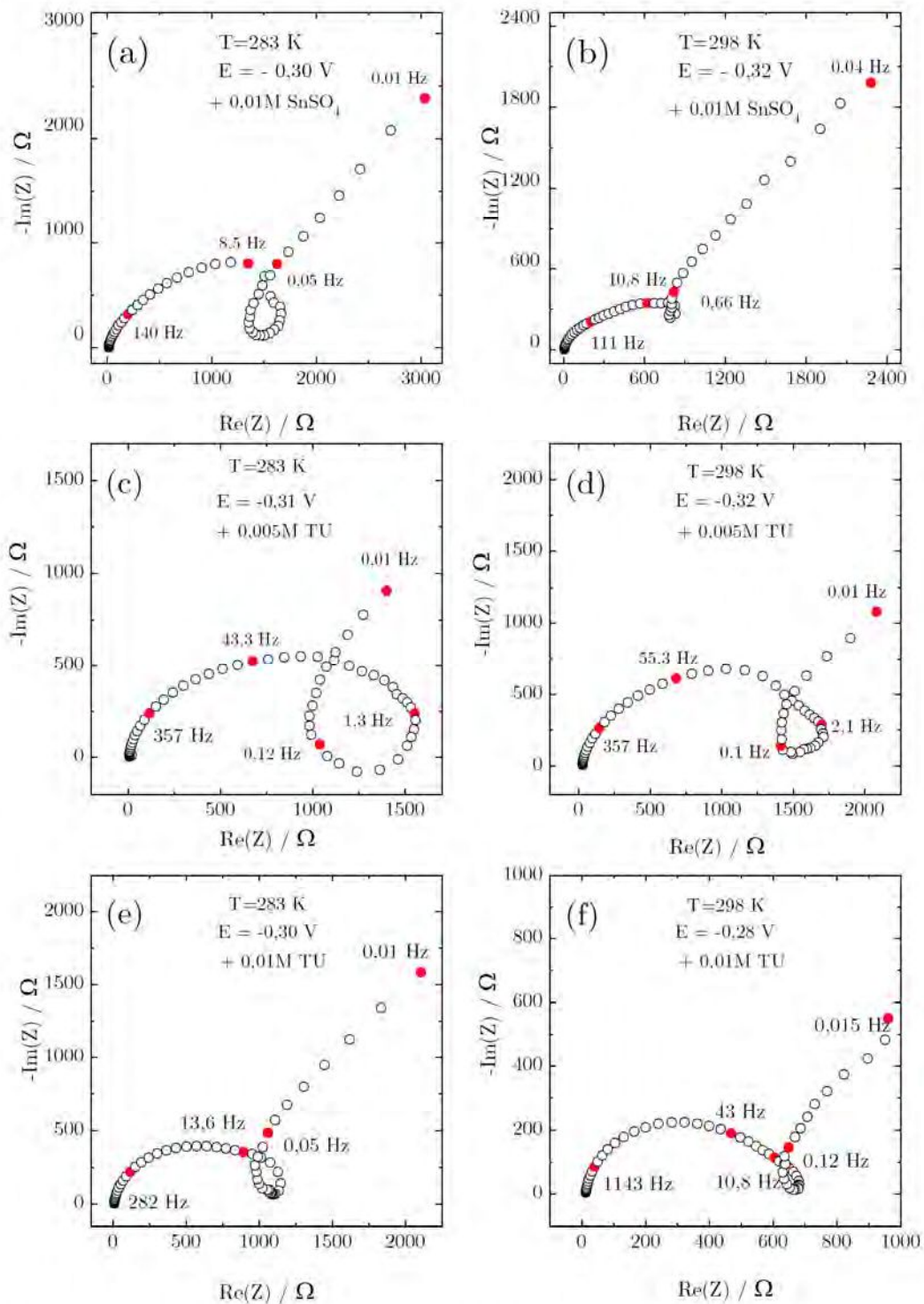


Figura 3.13. Gráficos de Nyquist obtenidos para la electrodeposición de Sn a partir de 0,01 M $\text{SnSO}_4 + x$ M TU en 1 M H_2SO_4 a diferentes potenciales, a 283 K (a, c, e) y 298 K (b, d, f).

Es de destacar que a potenciales inferiores a $-0,5$ V ya no se observa la contribución de Warburg y, de nuevo, solo se obtienen dos contribuciones capacitivas. Los gráficos de Nyquist tienden a presentar una dispersión en los puntos a bajas frecuencias y los valores de impedancia correspondientes, disminuyen. Estos hechos sugieren que, a estos potenciales, la reacción de desprendimiento del hidrógeno interfiere con el proceso de electrodeposición, en acuerdo con los datos obtenidos previamente con las curvas de polarización (Fig. 3.11).

Los espectros de Nyquist que se muestran en la Fig. 3.13 indican también, que las características de la impedancia de la interfaz cambian con el potencial del electrodo, e incluyen contribuciones de los distintos procesos de transferencia de carga, relajación superficial y difusión de especies en solución.

La presencia de contribuciones inductivas se ha relacionado [140] con la formación y el desarrollo de centros de crecimiento durante el proceso de electrodeposición, lo que puede dar lugar a una variación del área activa del electrodo con el sobrepotencial, es decir, el bucle inductivo expresa, en tal caso, la relajación del número de sitios de crecimiento donde se lleva a cabo la electrodeposición. A este respecto, se ha demostrado que la relajación del área activa puede generar una impedancia inductiva o capacitiva caracterizada por una distribución de constantes de tiempo[140], [141]. Se han registrado bucles inductivos, por ejemplo, durante la electrodeposición de iones Pd sobre electrodos de grafito [142], o en la formación de picaduras en la superficie del electrodo durante la electrodisolución de oro en soluciones que contienen tiourea [143].

De acuerdo con las características de los diagramas de Nyquist obtenidos a diferentes temperaturas, potenciales y composición de la solución, la respuesta

de la EIS se puede interpretar en términos de la siguiente función general de transferencia total [144]:

$$Z_T(j\omega) = R_\Omega + Z(j\omega) \quad (3.6)$$

donde $Z_T(j\omega)$ es la función de transferencia total; R_Ω es la contribución de la resistencia de la solución; $\omega=2\pi f$, f es la frecuencia y $Z(j\omega)$ es la impedancia de la interfaz específica de cada sistema electroquímico. Por lo tanto, la impedancia electroquímica global se puede interpretar en términos de los circuitos equivalentes representados en la Figura 14, que representan las situaciones en el OCP, donde solo se observan dos constantes de tiempo (Fig. 3.14a) y la de la deposición neta de iones Sn(II), donde aparecen los efectos inductivos y una contribución de transporte de masa, junto con las dos constantes de tiempo observadas previamente (Fig. 3.14b). Los circuitos involucran un elemento de fase constante (CPE) dado que las gráficas de Nyquist exhiben un semicírculo bastante deprimido, una característica típica de un electrodo que presenta una distribución de energía superficial no uniforme. Cabe señalar que un comportamiento CPE es común para los electrodos de carbono, puesto que, generalmente, exhiben una distribución de sitios activos en la superficie con energías de activación variables[145].

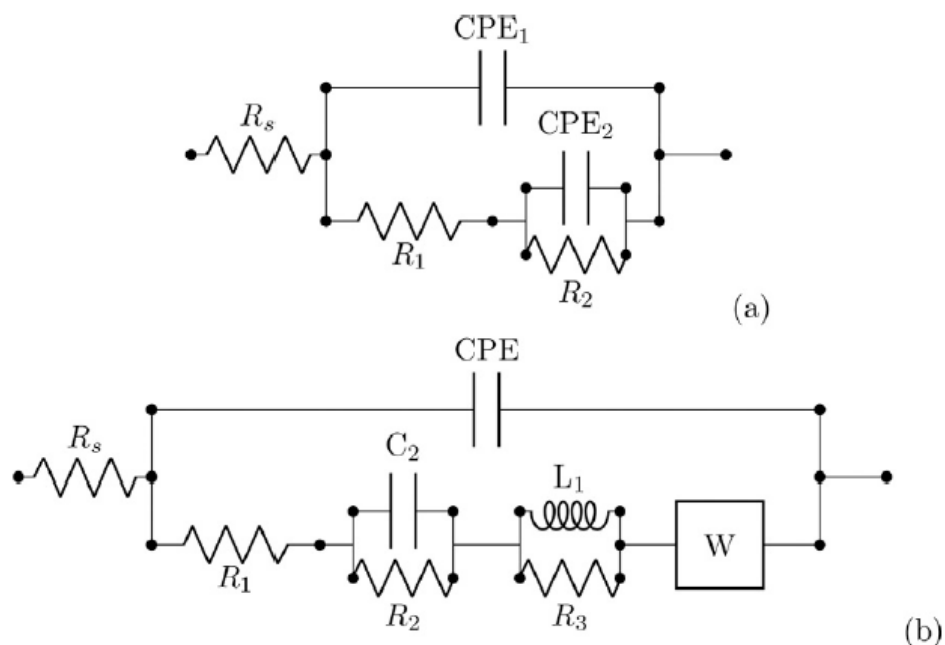


Figura 3.14. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos experimentales.

La impedancia de un elemento con ángulo de fase constante (CPE) se puede expresar como [144]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha} \quad (7)$$

El ajuste entre los modelos y los datos experimentales se llevaron a cabo empleando diagramas de Bode, dado que este tipo de representación permite una mayor sensibilidad en cuanto a la calidad de un ajuste, a partir de la presencia del ángulo de fase en las gráficas. Teniendo en cuenta las dificultades naturales de ajustar una respuesta, bastante rígida por cierto, de un circuito eléctrico equivalente, a una reacción electroquímica compleja, la cual implica no sólo una transferencia de electrones sino también la participación de procesos de adsorción sobre el electrodo y la difusión de especies de solución, los gráficos de Bode exhiben un buen acuerdo entre los datos experimentales y los ajustado (Figs. 3.15 y 3.16).

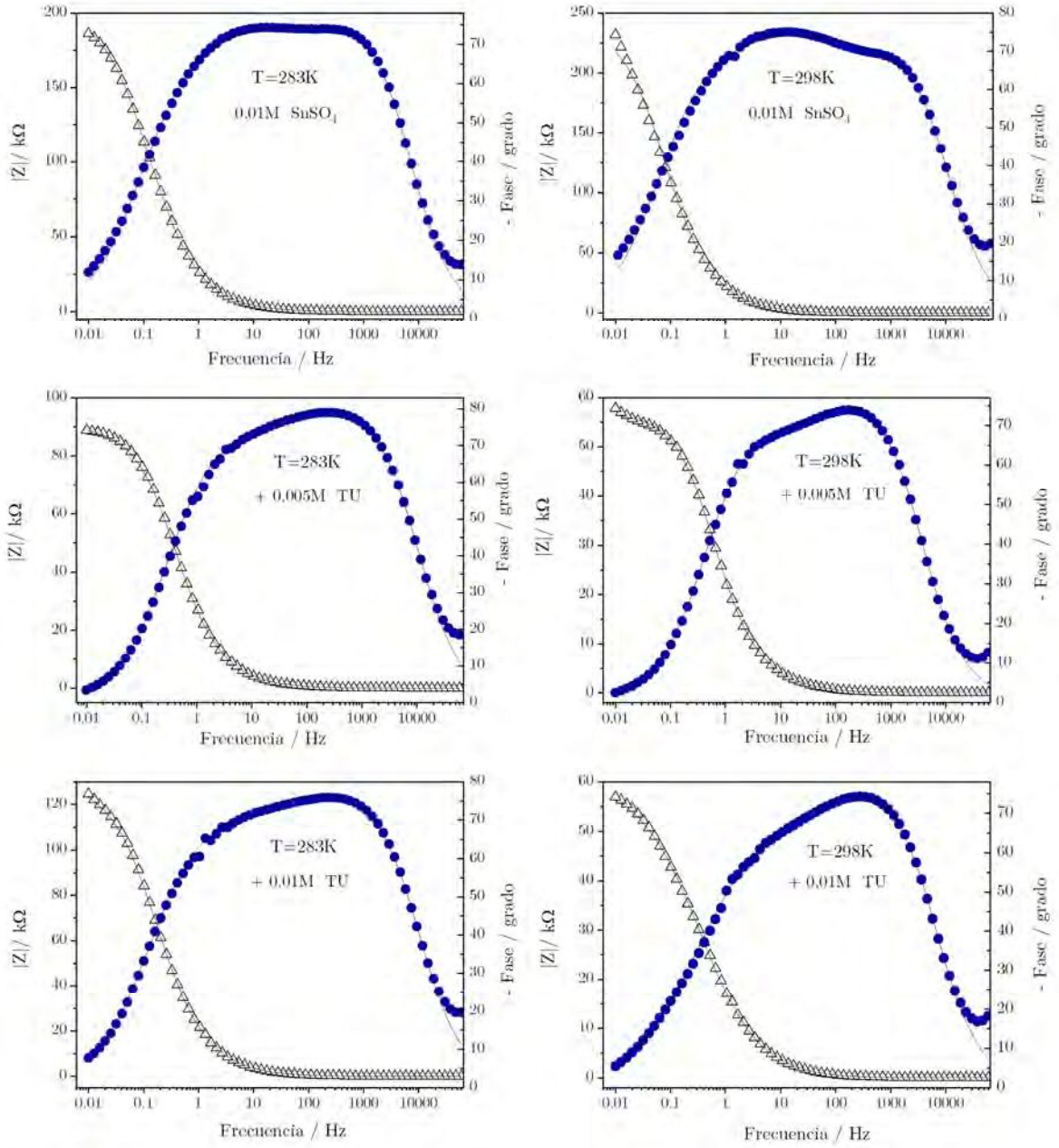


Figura 3.15. Experimental y ajustado (de acuerdo con el circuito equivalente 3.14 a) Gráficos de Bode para el electrodo GC en $0,01 M SnSO_4 + x M TU$ en $1 M H_2SO_4$ en condiciones de circuito abierto a diferentes temperaturas.

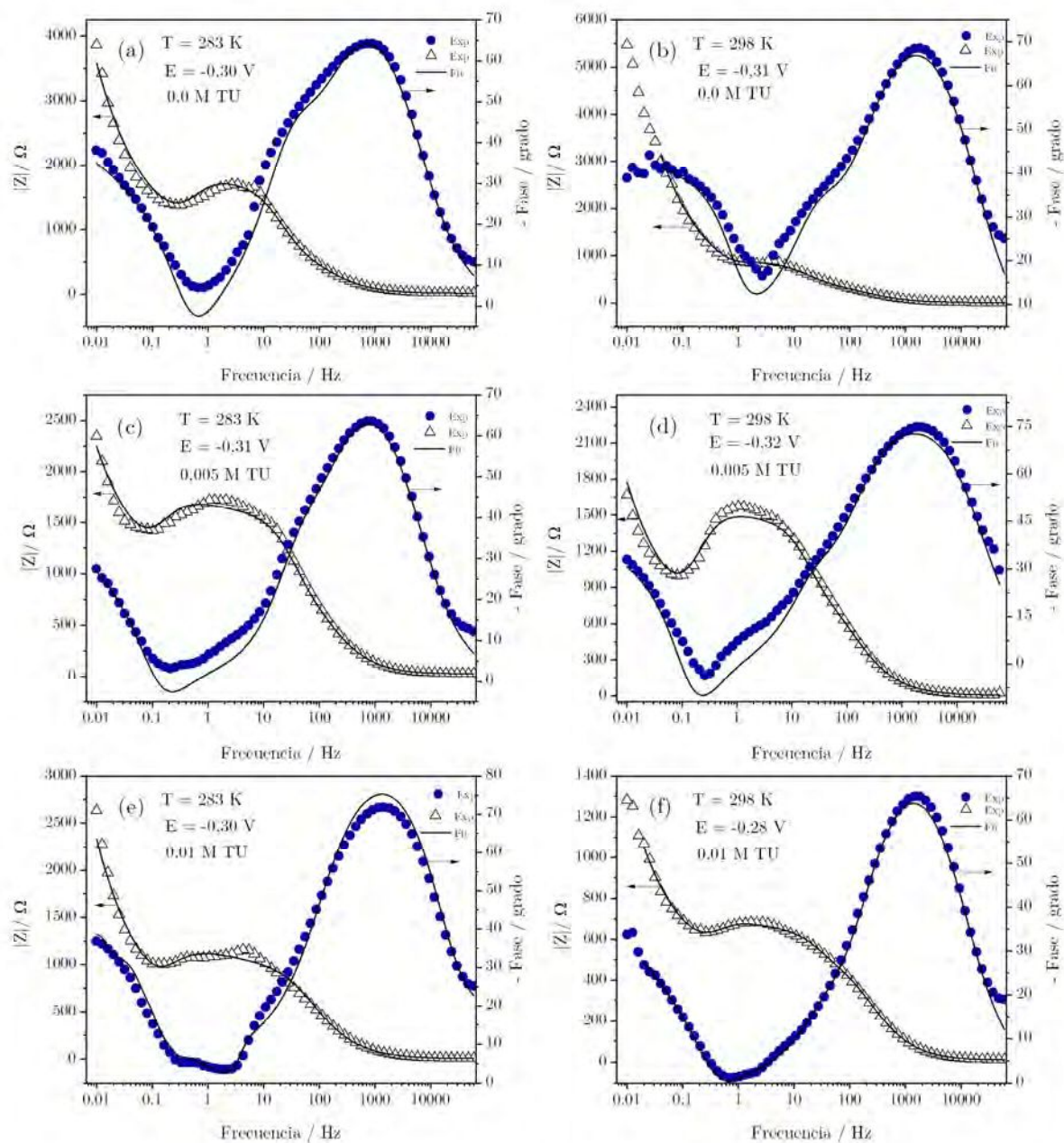


Figura 3.16. Experimental y ajustado (de acuerdo con el circuito equivalente Fig. 3.14b) Gráficos de Bode para electrodeposición de Sn a partir de 0,01 M de $\text{SnSO}_4 + x$ M TU en 1 M de H_2SO_4 , a diferentes temperaturas.

Como se desconoce el área de superficie real del electrodo durante el proceso de electrodeposición, se evita hacer un análisis confiable de los

parámetros del circuito con respecto a su potencial y la dependencia con la temperatura. Por otro lado, para las condiciones de OCP, dado que el área del electrodo es básicamente la del sustrato, uno puede al menos considerar cuantitativamente los parámetros resultantes del ajuste de datos. Por lo tanto, en este caso, los valores de Y_0 para el primer CPE resultan en 40–60 S s $^\alpha$ cm $^{-2}$, con un valor de α entre 0,85–0,93. Estos valores son consistentes con la capacitancia de la doble capa electroquímica e indican que el CPE se comporta básicamente como un capacitor. Para el segundo CPE, α resulta cercana a 0,6–0,7 e Y_0 variando entre 160 y 230 S s $^\alpha$ cm $^{-2}$. Esta disminución de α es concordante con un aumento en la falta de homogeneidad en la superficie, y el aumento en los valores de Y_0 van de acuerdo con la presencia de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

La complejidad descrita por los circuitos equivalentes se puede comparar con estudios previos reportados en la bibliografía. Por ejemplo, para la electrodeposición de Sn sobre cobre, en presencia de aditivos como Tx100 y AARP, se obtuvieron circuitos RC simples, con un componente finito de Warburg [135]. En este caso se descubrió que había una adsorción significativa del aditivo que afectaba la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia interfacial. Un estudio más reciente de la respuesta EIS de la electrodeposición de Sn en cobre en el potencial de circuito abierto en presencia de tiourea [130] mostró la aparición de dos semicírculos, aunque no se observó contribución de Warburg a bajas frecuencias. La presencia de dos constantes de tiempo se relacionó con la presencia de procesos de adsorción, aunque no encontraron un circuito equivalente apropiado [130]. Por otro lado, también se observaron dos constantes de tiempo en los gráficos de Nyquist obtenidos para electrodos de Sn a potenciales de circuito abierto en soluciones conteniendo gluconato + Sn (II), aunque, para un valor de pH inferior a 2, el gráfico de Nyquist se hacía lineal en

todo el rango de frecuencias entre 0,1 Hz y 50 kHz [136]. La aparición de un aumento significativo de la impedancia, al aumentar el pH de la solución de 3 a 5, se asignó a la formación de una capa de adsorción.

3.4. Conclusiones

Del estudio descrito en el presente capítulo, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Tanto la temperatura como la adición de tiourea influyen en el mecanismo de electrodeposición de los iones Sn (II) y en la morfología del depósito formado sobre electrodos de GC.
- Una disminución de la temperatura como un aumento de la concentración de tiourea, desplazan la etapa inicial del proceso de electrodeposición de Sn a valores de potenciales más negativos. Por otro lado, un aumento en la temperatura o en la concentración de tiourea contribuyen a despolarizar la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre la película de Sn recién depositada.
- En ausencia de tiourea, el proceso de electrodeposición ocurre a través de una nucleación instantánea seguida por un crecimiento 3D bajo control difusional, independientemente de la temperatura. En presencia de tiourea, sin embargo, el proceso pasa a ser una nucleación progresiva con un crecimiento 3D, también bajo control difusional. Aparentemente, el efecto principal de tiourea consiste en bloquear sitios activos para la nucleación.
- Los datos de EIS obtenidos en condiciones de circuito abierto muestran dos constantes de tiempo asociadas a dos elementos de fase constante, que se asignan a la contribución de doble capa eléctrica y a la participación de una especie adsorbida.

- A potenciales más negativos que el OCP, además de los dos CPE, se observa una contribución inductiva, relacionada con un proceso de relajación superficial, y una contribución de Warburg, asociada con la difusión de iones Sn(II) hacia la superficie del electrodo.
- Las cristalitas de Sn exhiben una forma ortorrómbica en ausencia de tiourea, durante el proceso de electrodeposición. A medida que aumenta el tiempo, o disminuye el potencial, de electrodeposición, la superficie del electrodo tiende a cubrirse completamente de cristalitas cúbicas bien definidas. Sin embargo, a medida que el potencial se desplaza a la región correspondiente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno, este último proceso interfiere con la electrodeposición de Sn y las partículas depositadas adquieren formas bastante irregulares.
- En soluciones con tiourea, los depósitos de Sn forman estructuras más grandes y complejas, con la aparición de estructuras ramificadas ortogonales, particularmente a la temperatura más baja empleada. A bajos sobrepotenciales, se observa la formación de estructuras tetraédricas en las puntas de las ramas. A sobrepotenciales altos, el tamaño de las partículas disminuye notablemente y la electrodeposición, más rápida, de Sn sobre el GC, conduce a la formación de puntas romas en el extremo de las ramificaciones.
- Se produce una fuerte despolarización de la reacción de desprendimiento de hidrógeno con la aparición de las partículas de Sn sobre el GC, debido a la presencia de tiourea en solución, afectando el proceso de electrodeposición.

CAPÍTULO IV

Electrodeposición de estaño sobre electrodos de cobre en soluciones ácidas

La segunda etapa del estudio del proceso de electrodeposición de estaño se llevó a cabo empleando electrodos de cobre como sustrato. El cobre, aparte de sus aplicaciones en el campo de la electrónica, es un buen material como colector en baterías, razón por la cual resulta de interés analizar el proceso de electrodeposición de estaño sobre este material. Como se ha dicho en el capítulo de Introducción, hay un interés creciente sobre estaño como buen material para el desarrollo de ánodos de baterías ion-litio. Conviene en este sentido agregar también, que no solamente el interés está en el estaño puro, sino que además en la posibilidad de emplear materiales derivados, como el óxido de estaño y compuestos intermetálicos de estaño, como, por ejemplo, aquéllos que involucran cobalto[146]. El empleo de estos materiales sería, también, una buena alternativa frente al tradicional del carbono, dado que mejorarían significativamente la capacidad del ánodo y reducirían los problemas de estabilidad estructural de los electrodos, que se producen al emplear carbono, debidos a los grandes cambios de volumen causados por el periódico proceso de litiado/deslitiado durante la operación de la batería [146]. Este creciente interés en los electrodos conteniendo estaño, involucra además, el desarrollo de estructuras con alta área específica. El empleo de papeles de carbono con depósitos de estaño es un ejemplo de ello. En este caso se aprovecha la matriz tridimensional del sustrato, de naturaleza porosa y consistente en microfibras de carbono interconectadas, que permite disminuir los cambios de volumen durante el ciclado de una batería y mantener el contacto eléctrico luego de varios ciclos

[147]. Otra alternativa estudiada es el empleo de espumas de cobre con depósitos de estaño [148], [149].

El interés por el sistema estaño-cobre está también en la formación de intermetálicos Sn-Cu, que se han preparado por electrodeposición y tratamiento térmico, produciendo ánodos con una eficiencia culómbica del 95% durante el primer ciclo además de exhibir una buena estabilidad en el ciclado [150]. En este sentido, se han empleado métodos de electrodeposición por pulsos para preparar compuestos de Cu-Sn sobre sustratos de níquel como ánodos de baterías de ion-litio [56], y compuestos tipo SnP_xO_y en forma de delgadas películas sobre acero inoxidable, el cual, en comparación con las películas de SnO_2 , exhibieron una mejor capacidad y ciclabilidad [151].

En lo que respecta a la preparación de ánodos con colector de cobre, es, en general, una práctica corriente mezclar, por ejemplo, estaño con un polímero como medio de fijación sobre el mismo, considerándose, sin embargo, que una buena forma de reducir costos y etapas de manufactura, sería electrodepositar, de manera eficiente, el estaño directamente sobre el colector de cobre [152].

De todo lo brevemente dicho hasta aquí, se desprende la importancia de avanzar y profundizar en el conocimiento del proceso de electrodeposición de estaño sobre cobre, empezando por los sistemas más simples, como son los que involucran el empleo de electrolitos acuosos ácidos, que permiten evitar complicaciones propias del anfoterismo del estaño y operar en condiciones de Sn(II) como especie activa.

4.1 Respuesta voltamperométrica en soluciones ácidas sobre electrodos de cobre.

Se llevaron a cabo voltamperogramas empleando una velocidad de barrido $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ y variando la temperatura entre 283 y 338 K, como paso

inicial para tener una primera y sencilla aproximación al comportamiento electroquímico del sistema. Estos voltamperogramas muestran la presencia de dos picos de corriente principales en el rango de potencial entre 0,0 y -0,6 V (Fig. 4.1a). Durante el barrido hacia potenciales negativos se observa un pico catódico I_c a -0,30 V, mientras que el barrido hacia potenciales positivos exhibe un pico de corriente anódica agudo y asimétrico a -0,23 V. El primer pico I_c corresponde a la electro-reducción de Sn (II) sobre la superficie de Cu, mientras que el segundo está asociado con la electrodisolución del depósito de Sn en la superficie de Cu, tal cual lo observado previamente para los electrodos de GC. A continuación del pico I_c , la corriente catódica tiende a un valor límite, que se observa más claramente durante el subsecuente barrido positivo de potencial, y se extiende desde -0,6 a -0,35 V. El pico anódico I_a presenta una fuerte asimetría, es decir, después de que la corriente alcanza su valor máximo, la misma cae abruptamente y, a medida que disminuye la temperatura, la pendiente de la parte ascendente del pico de corriente también disminuye, lo cual habla de un aumento en la resistencia en el proceso de electro-oxidación. A todas las temperaturas estudiadas, el aumento progresivo del límite inferior del barrido muestra, al alcanzar el potencial valores donde se inicia el descenso de corriente en el pico I_c , la aparición de una histéresis voltamperométrica debida a la reactivación de la corriente catódica cuando se invierte el sentido del barrido de potencial, tal cual se espera con la aparición de un proceso de nucleación y crecimiento sobre un electrodo (Fig. 4.1, recuadro) [125]. Esta característica, que también se observó para la electrodeposición de Sn sobre carbono vítreo (capítulo anterior), se encuentra sin embargo, en este caso, circunscripta a una ventana de potencial más estrecha.

El pico de corriente I_c exhibe una dependencia lineal con $v^{1/2}$ a valores bajos de v pero, independientemente de la temperatura, esta tendencia se desvía

de la linealidad para valores superiores a $0,15 \text{ V s}^{-1}$, donde se obtienen corrientes por debajo de las esperadas para un sencillo proceso electroquímico bajo control difusional. (Fig. 4.1b).

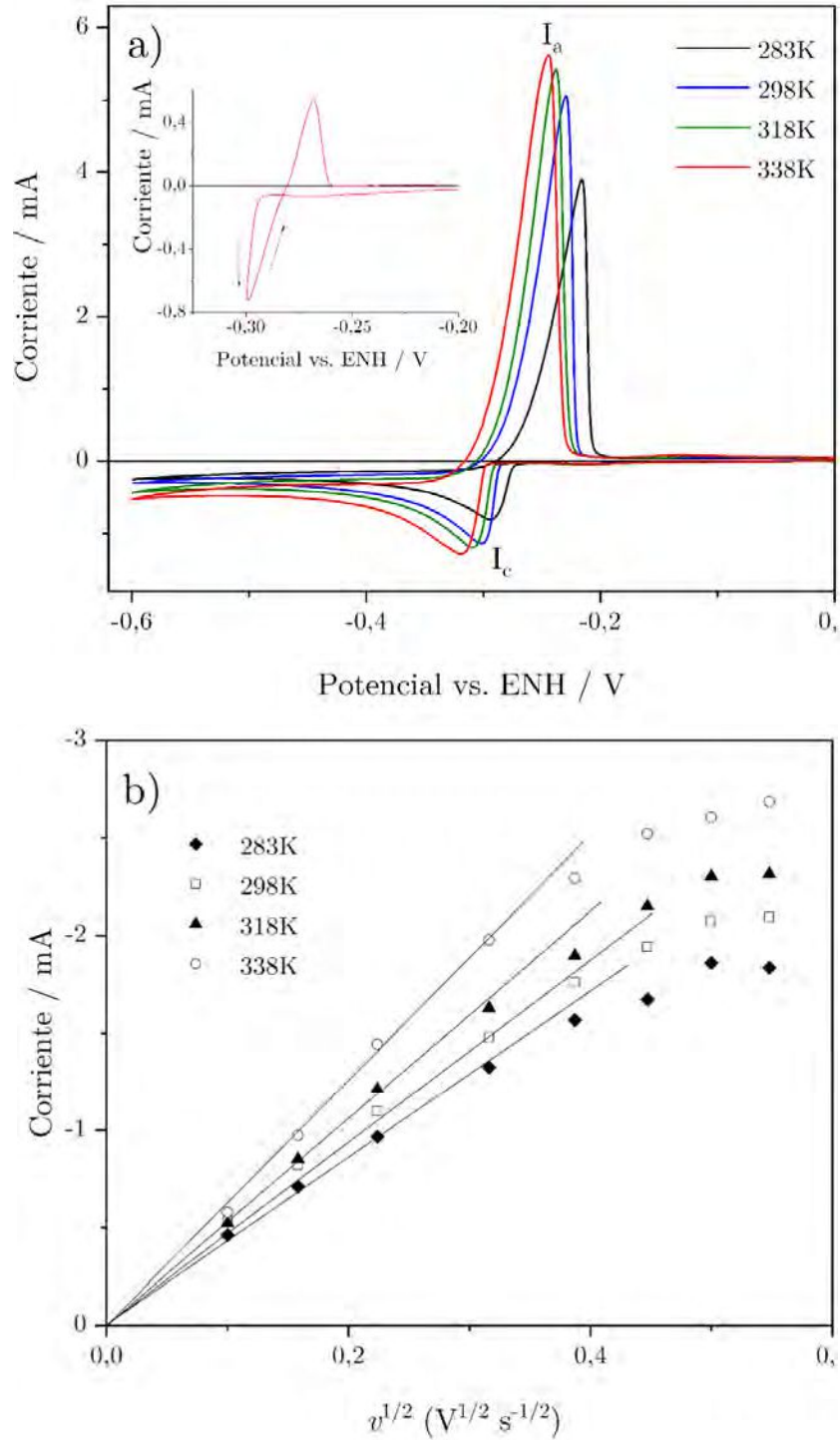


Figura 4.1. (a) Voltamperogramas de electrodos de Cu obtenidos a diferentes temperaturas en 1 M H_2SO_4 + 0,01 M SnSO_4 a $0,050 \text{ V s}^{-1}$; (b) Dependencia de la corriente pico I_c con la velocidad de barrido a diferentes temperaturas.

En cuanto al pico I_a , no se obtuvo una dependencia lineal definida con v o con $v^{1/2}$, lo que sugiere que la electrodisolución de la película de Sn es un proceso bastante más complejo. Las cargas anódicas como las catódicas aumentan con el límite de potencial más bajo, y su relación (anódica/catódica) resulta siempre inferior a 1, lo cual indica que parte de la carga depositada durante el barrido negativo, no se elimina durante el siguiente barrido positivo de electro-oxidación, al menos en el rango de velocidades utilizadas aquí. Esta eficiencia de electrodisolución, sin embargo, es mayor que la de aprox. 50-60% informada para la electrodeposición de Sn a partir de soluciones que contienen ácido metanosulfónico [152]. Este bajo valor de eficiencia se atribuyó, entonces, al comportamiento anódico del estaño que, en presencia de oxígeno disuelto, puede formar una capa pasiva sobre el electrodo. En nuestro caso, como el electrolito se desoxigena por completo, parece más probable que se produzca un desequilibrio de carga debido a la absorción de Sn en la red del cobre, teniendo en cuenta la alta afinidad entre ambos metales, que puede resultar en la formación de bronce [153]. De hecho, cuando el electrodo se retira de la celda, una vez que se ha formado la película de estaño, el color gris de la película desaparece rápidamente y se recupera el tono típico del color del cobre.

Junto a los picos I_a e I_c (Fig. 4.1a), se observan dos picos de corriente relativamente menores en la región potencial entre -0,3 y 0,0 V (Fig. 4.2a). El pico de corriente catódica II_c aparece a -0,25 V y el pico de corriente anódica II_a a -0,15 V, es decir, justo antes de los principales procesos de electrodeposición/electro-oxidación. Por otra parte, si v se disminuye de 0,3 a

0,01 V s⁻¹, el voltamperograma se va desplazando negativamente en corriente, de tal manera que a 0,010 V s⁻¹ aparece desplazado por debajo de la línea de corriente cero, es decir, la carga catódica se vuelve claramente mayor que la anódica.

Curiosamente, durante el primer ciclo potencial a partir de 0,0 V, siempre se registra una gran contribución de corriente entre 0 y -0,15 V (Fig. 4.2b). Aunque esta contribución ya no se observa durante los ciclos posteriores, la relación de carga catódica a anódica resulta siempre mayor que 1, lo que indica que el estaño depositado permanece parcialmente sobre el electrodo de Cu.

Por lo tanto, está claro que la electrodeposición de estaño sobre cobre, y la eliminación de la película de estaño, tienen lugar tanto en condiciones de deposición de subpotencial (*upd*) como de sobrepotencial (*opd*). El análisis correspondiente de las cargas catódicas y anódicas indica que la eficiencia en la remoción del depósito de estaño alcanza valores en el rango del 70% - 80%, dependiendo de las condiciones experimentales. Este valor resulta similar para ambos procesos, los que ocurren en condiciones *opd* y de *upd*.

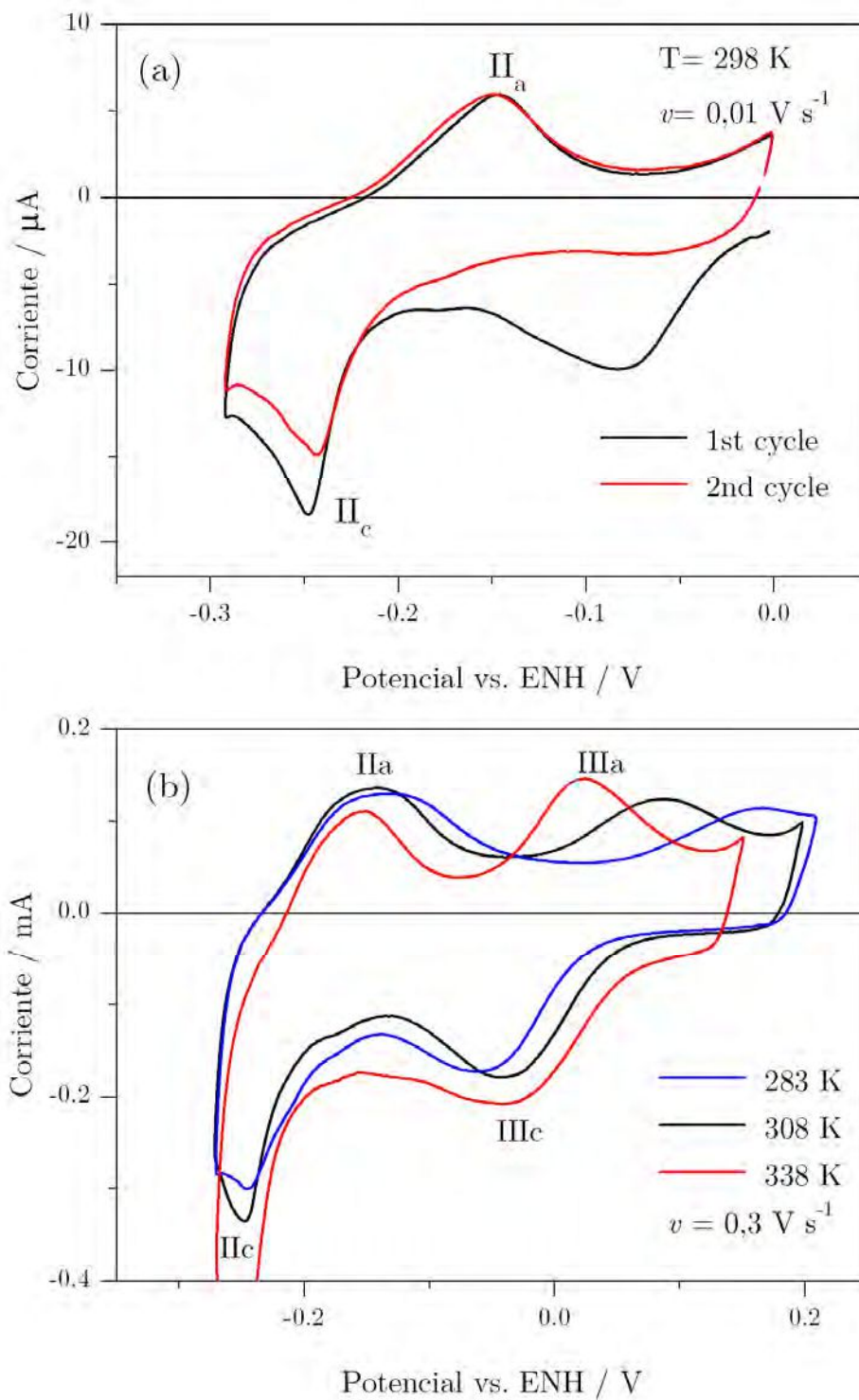


Figura 4.2. (a) Perfiles voltamperométricos correspondientes al primer y segundo ciclos registrados cuando el potencial se escanea a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ entre $0,0$ y $-0,3 \text{ V}$; (b) perfiles voltamperométricos obtenidos a diferentes temperaturas entre $0,2$ y $-0,3 \text{ V}$ a $0,3 \text{ V s}^{-1}$ $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M SnSO}_4$.

Al extender el barrido de potencial hasta los 0,2 V, se registra una cupla redox adicional (picos III_c/III_a , Fig. 4.2b). A medida que se aumenta la temperatura, el pico III_a se desplaza a valores más negativos, lo que sugiere un aumento en la constante de velocidad correspondiente, mientras que la cupla II_a/II_c y el pico III_c solo se ven ligeramente afectados (Fig. 4.2b).

Las corrientes de los picos II_a/II_c aumentan linealmente con v (Fig. 4.3) y los potenciales de pico correspondientes son independientes de la velocidad de barrido, lo que indica la presencia de un proceso de superficie reversible controlado por la transferencia de carga de electrones [90]. Esto significa una diferencia cinética respecto al pico I_c . Mientras que las líneas correspondientes al pico II_a , como se espera de las ecuaciones cinéticas [154], pasan a través del origen de coordenadas, las obtenidas para el pico II_c exhiben una pequeña contribución de corriente en el origen: esto se debe aparentemente a una corriente de base proveniente del proceso involucrado en el pico III_c . La misma dependencia lineal con la velocidad de barrido se obtuvo para las corrientes de los picos III_a/III_c .

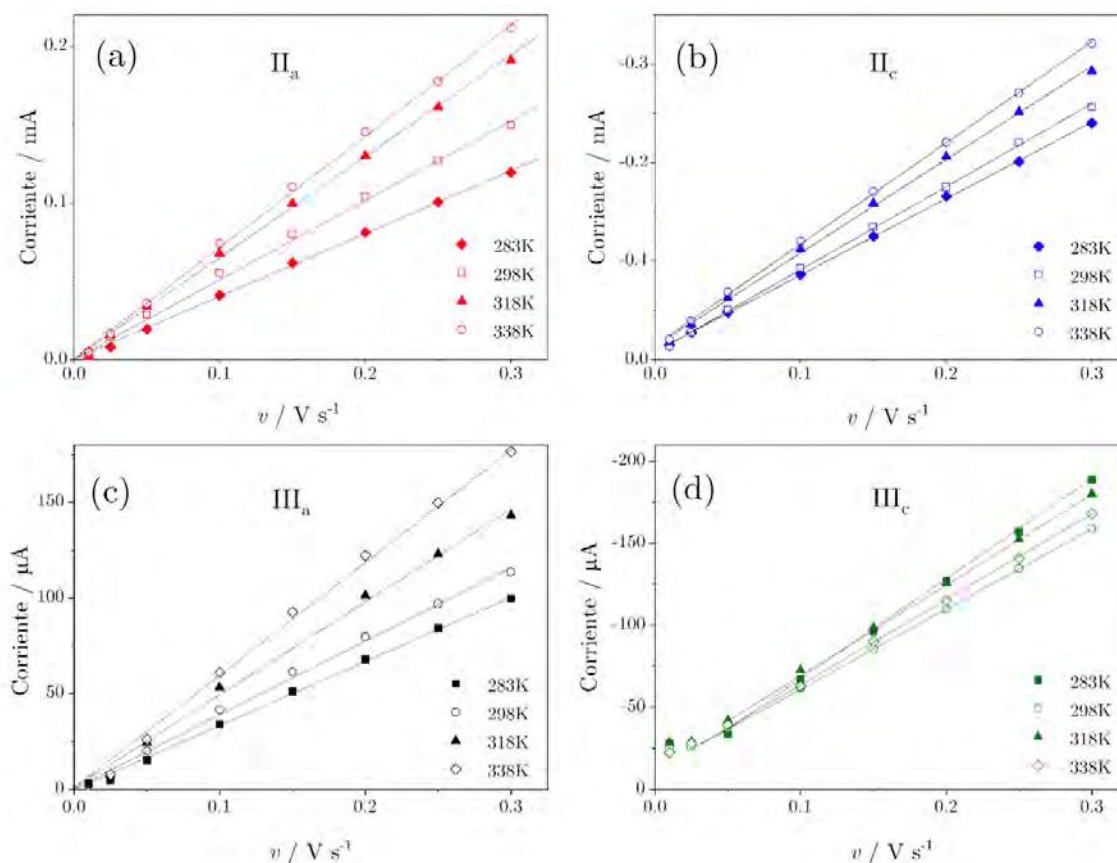


Figura 4.3. Dependencia de las corrientes para los picos II_a (a) y II_c (b) III_a (c) III_c (d) con la velocidad de barrido a diferentes temperaturas. $1\text{ MH}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ M SnSO}_4$.

La relación de carga anódica a catódica (Q_a/Q_c) con v , obtenida de los voltamperogramas resultantes después de 5 ciclos de estabilización a $0,05\text{ V s}^{-1}$, muestran un aumento de 0,77, para $v = 0,01\text{ V s}^{-1}$ hasta un valor límite de 0,92 cuando la v se aproxima a $0,3\text{ V s}^{-1}$ (Fig. 4.4a). Curvas similares se obtuvieron también en ensayos iniciados desde la velocidad de barrido más alta hasta la más baja (Fig. 4.4a).

Curiosamente, los valores de Q_a/Q_c resultantes de los ensayos voltamperométricos empleando un electrodo recién pulido, o sea, sin estabilizar con barridos previos, exhiben valores de alrededor de 0,5 para el primer barrido voltamperométrico, independientemente de si la rutina se inicia desde $0,01\text{ V s}^{-1}$ o desde $0,30\text{ V s}^{-1}$ (Fig. 4.4b). Además, aunque la relación de carga aumenta

durante los barridos posteriores, alcanza solo 0,8 para ensayos que comienzan desde $0,30 \text{ V s}^{-1}$ y 0,9, para ensayos que comienzan en $0,010 \text{ V s}^{-1}$. Estos resultados pueden explicarse considerando que una baja velocidad de barrido implica un tiempo más largo para la absorción de estaño en el electrodo de cobre durante el proceso de electrodeposición. La absorción de estaño probablemente depende de la concentración de metal debajo de la superficie del electrodo, de modo que cuando se utiliza un electrodo nuevo, se favorece la absorción de estaño. Esto explicaría que, para un electrodo nuevo, incluso a la velocidad de barrido más alta, se obtiene la relación de carga más baja porque corresponde al primer barrido de potencial aplicado.

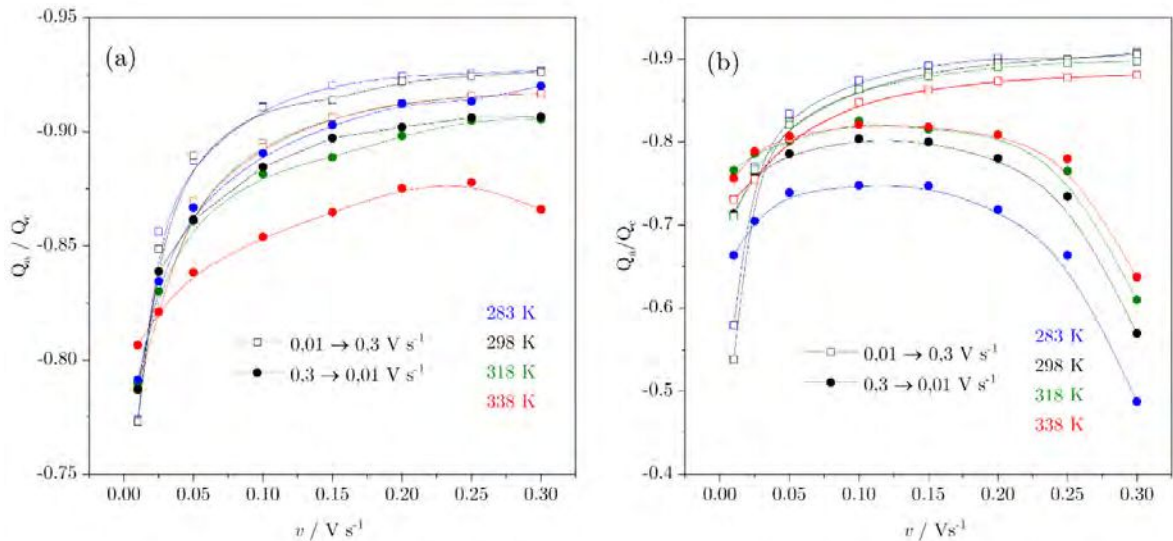


Figura 4.4. Variación de la relación de carga anódica a catódica con la velocidad de barrido para un voltamperograma entre $-0,60 \text{ V}$ y $0,0 \text{ V}$ a diferentes temperaturas. (a) La velocidad de barrido aumentó de $0,01$ a $0,30 \text{ V s}^{-1}$ y disminuyó de $0,30$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ de forma secuencial después de estabilizar la superficie con 5 ciclos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$; (b) la velocidad de barrido aumenta o disminuye secuencialmente para una superficie de electrodo nueva. $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M SnSO}_4$.

4.2 Experimentos cronoamperométricos

En los experimentos cronoamperométricos, los transitorios de corriente se registraron después de la aplicación de escalones dentro del rango de potencial relacionado con la presencia de la rama descendente del pico I_c . Las respuestas de corriente resultantes muestran la rápida caída de la corriente inicial relacionada con la carga de la doble capa electroquímica, seguida por un único pico de corriente catódica a tiempos muy cortos (menos de 1,5 s). Este máximo de corriente es seguido por una caída que obedece a la clásica ley de difusión lineal semi-infinita $i \propto t^{-1/2}$ [16]. Para potenciales cada vez más negativos, la corriente del máximo aumenta y el tiempo para alcanzar la corriente máxima disminuye, este último valor aumenta con la temperatura (Fig. 4.5).

Teniendo en cuenta las características que presentan los transitorios de corriente, los mismos se analizaron, al igual que en el caso de los electrodos de GC, en términos del modelo de Scharifker y Hills [137].

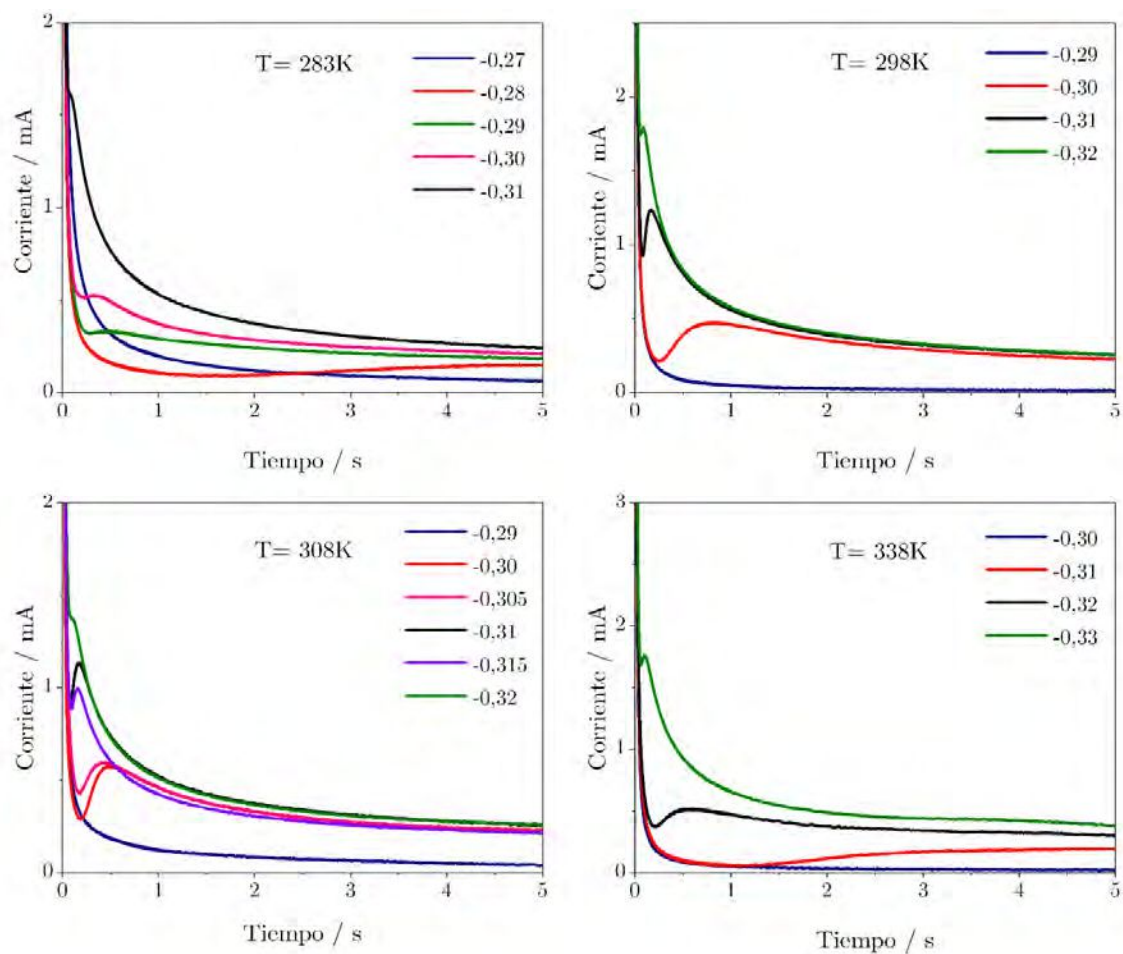


Figura 4.5. Transitorios de corriente correspondientes a la electrodeposición de Sn en electrodos de Cu a diferentes potenciales y temperaturas en el rango potencial del pico I_c . 1 M H_2SO_4 + 0.01 M $SnSO_4$.

La comparación entre las curvas teóricas y los datos experimentales indica que el proceso estudiado implica un paso de nucleación progresivo para los diferentes potenciales y temperaturas aplicadas (Fig. 4.6). Las desviaciones positivas observadas en la parte descendente de las curvas después de los máximos podrían asignarse, nuevamente, a la contribución incipiente de la reacción de desprendimiento de hidrógeno que tiene lugar sobre las cristalitas de Sn depositadas.

Aunque los barridos de potencial dentro de la región *upd* no exhibieron un bucle de corriente a ningún límite de inversión del barrido, se llevaron a cabo registros de transitorios de corriente también en este rango potencial, investigando la posible participación de reacciones de formación de nueva fase. De acuerdo a la teoría, la aparición de bucles de corriente se registra durante las primeras etapas del crecimiento de los cristales, sólo donde las colisiones entre cristales, y las coalescencias de las zonas de difusión son estadísticamente improbables. Por lo tanto, si no se cumplen tales condiciones, es posible que no se observen los bucles de corriente [125] a pesar de existir un proceso de cambio de fase.

Al aplicarse escalones desde 0,1 V a valores de potencial ubicados dentro de la parte descendente inicial del pico I_{I_c} , se obtuvieron transitorios de corriente que exhiben también un máximo, aunque a tiempos comparativamente mucho más cortos (Fig. 4.7). La caída de corriente después del máximo no sigue una disminución correspondiente a un proceso controlado por difusión. Este hecho resulta consistente con la dependencia lineal de la corriente pico I_{I_c} con la velocidad de barrido (Fig. 4.3) y sugiere que este proceso no está controlado por difusión de especies desde la solución, sino por la electrosorción de iones Sn sobre el sustrato de Cu.

Teniendo en cuenta todos estos aspectos mencionados, los datos experimentales se ajustaron, entonces, de acuerdo con el modelo de nucleación y el crecimiento desarrollados por Bewick, Fleischmann y Thirsk (BFT). Este modelo, originalmente tenía la intención de describir la formación de películas anódicas sobre el electrodo de mercurio [155], pero luego se utilizó con éxito para interpretar, por ejemplo, la formación de capas monoatómicas de Cu adsorbidas sobre electrodos de oro [156]. Según el modelo, la ecuación de la corriente correspondiente resulta ser,

$$I = k_1 e^{-k_2 t} + k_3 t e^{-k_2 t^2} + k_5 e^{-k_6 t} \quad (4.1)$$

El primer término corresponde a la contribución de la doble capa eléctrica, el segundo a una nucleación instantánea seguida por un crecimiento 2D y el tercero está asociado con un proceso de adsorción. Como resultado, los datos experimentales, corregidos por una línea de base de corriente constante asignada a la contribución del sustrato de cobre, exhiben una excelente correlación con la curva teórica (Fig. 4.7).

El modelo BFT, por otra parte, implica la aparición de dependencias lineales entre $\log j_m$ y $\log t_m$ con el potencial, siendo j_m la corriente del máximo y t_m el tiempo en alcanzar el máximo de corriente, teniendo las pendientes que cumplir la siguiente condición:

$$\frac{\partial(\log j_m)}{\partial E} = -\frac{\partial(\log t_m)}{\partial E} \quad (4.2)$$

Como se observa en la Fig. 4.8, dichas relaciones lineales se observan a las diferentes temperaturas de trabajo.

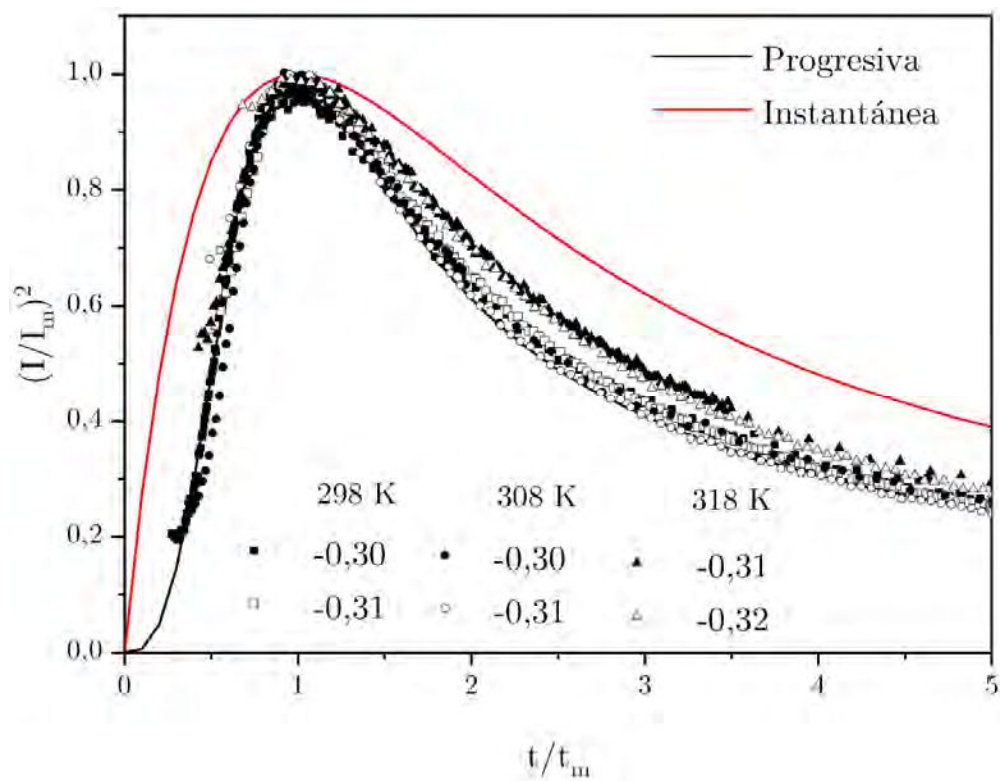


Figura 4.6. Gráficos no dimensionales $(I/I_p)^2$ versus t/t_m correspondientes a diferentes potenciales de reducción y temperaturas: 1M H_2SO_4 + 0,01 M $SnSO_4$.

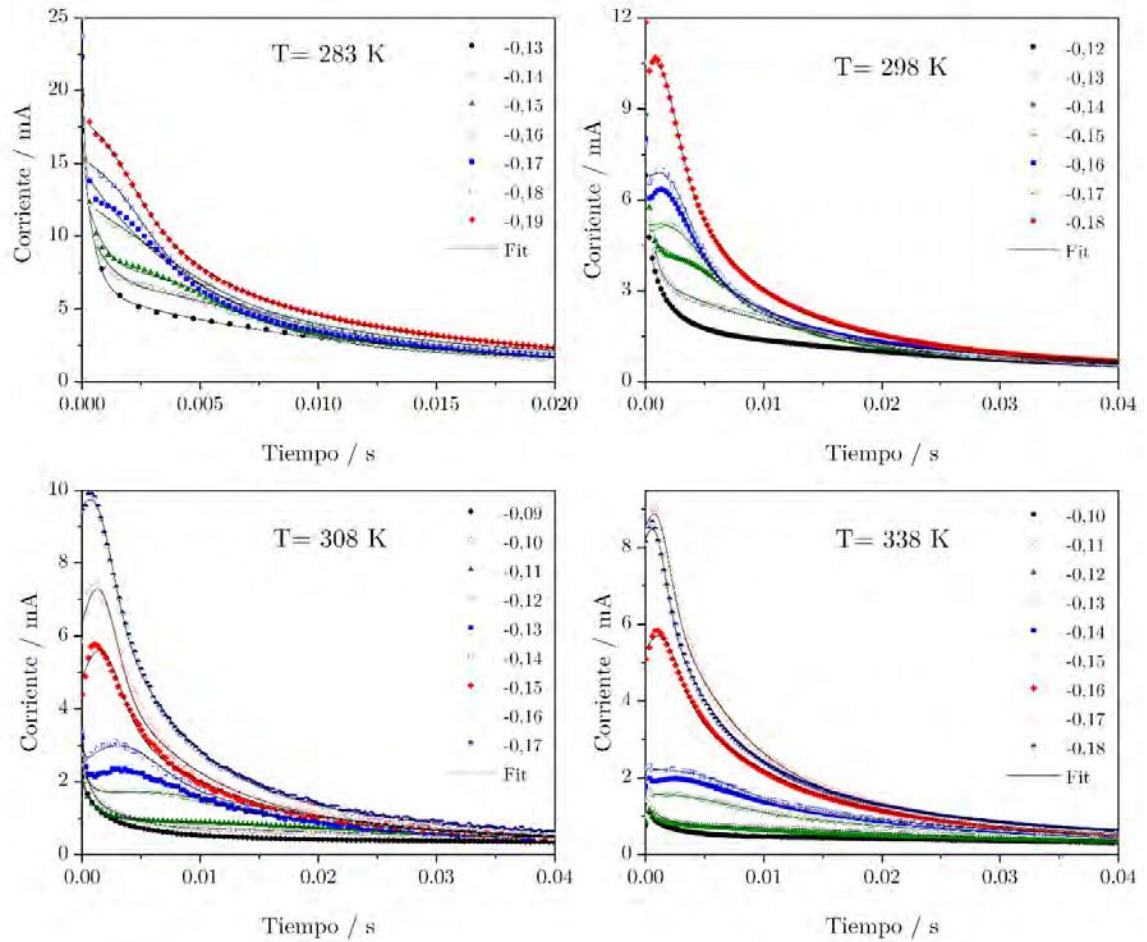


Figura 4.7. Transitorios de corriente experimentales y ajustados obtenidos para la electrodeposición de Sn en Cu a diferentes temperaturas. Escalones de potencial aplicados desde 0,1 V a los valores potenciales indicados en los gráficos. 1 M H₂SO₄ + 0,01 M SnSO₄.

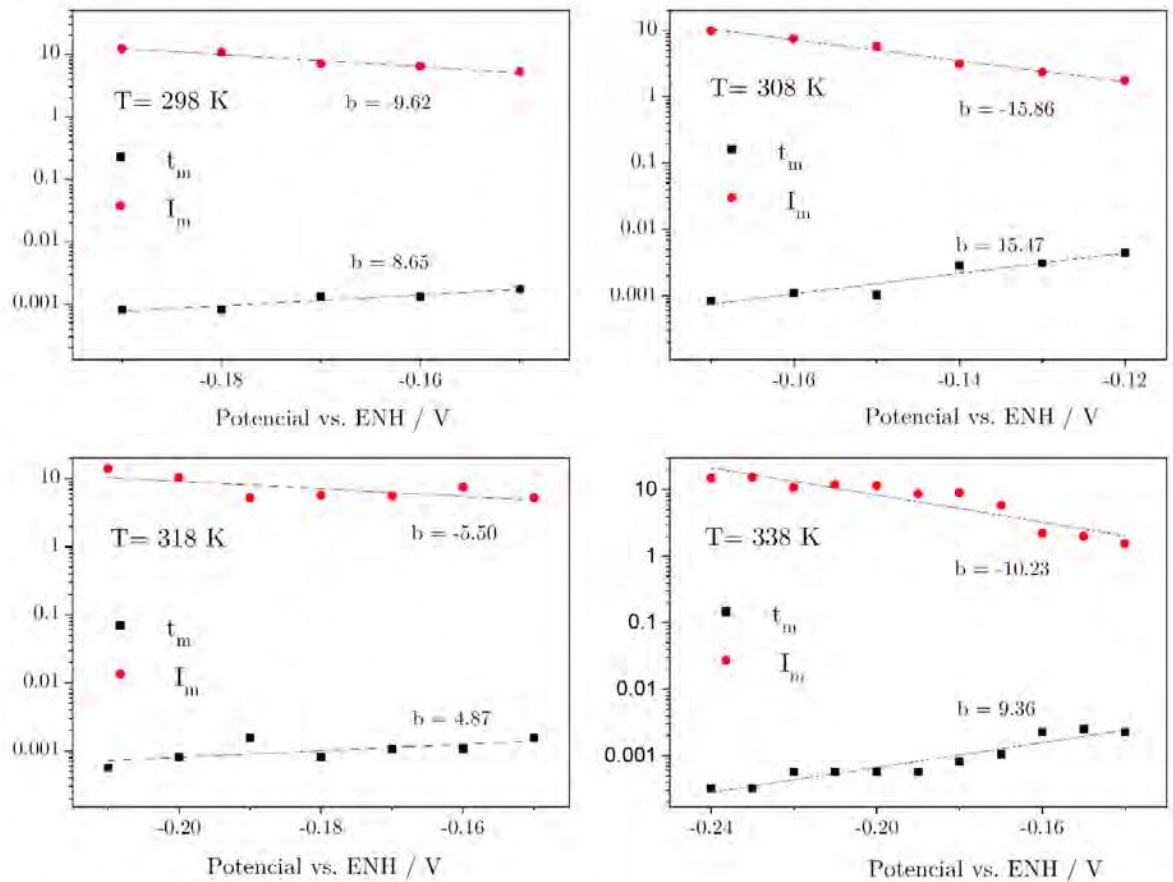


Figura 4.8. Dependencias de $\log I_m$ y $\log t_m$ en el potencial para los transitorios de corriente representados en la Figura 4.7. 1 M H_2SO_4 + 0,01 M SnSO_4 .

4.3 Morfología de los depósitos

Mediante el registro de imágenes por SEM, se estudió la morfología de la superficie de los electrodos resultantes bajo distintas condiciones de trabajo: i) sometido a un barrido voltamperométrico a $0,050 \text{ V s}^{-1}$ pero deteniendo el mismo a un potencial justo antes del pico I_c y manteniéndolo allí distintos tiempos; ii) alcanzando el final al del barrido un potencial de $-0,6 \text{ V}$, y esperando allí también diferentes tiempos.

En el primer caso, se observa la presencia de algunas cristalitas facetadas, grandes, dispersas, de aproximadamente 1 μm , y partículas más pequeñas con tamaños entre 40 y 150 nm (Fig. 4.9a). En el segundo caso, aparece una gran cantidad de partículas diminutas que aparentemente cubren la totalidad de la superficie del electrodo de cobre. Debe tenerse en claro que estas imágenes no representan exactamente lo que está presente en la superficie cuando el electrodo todavía está en la solución, ya que, como se dijo anteriormente, siempre se observa una desaparición del color gris del estaño unos segundos después de retirar el electrodo de la celda.

Por otro lado, las imágenes de depósitos de Sn obtenidas después de aplicar escalones de potencial dentro de la región de *upd*, muestran cristalitas bien dispersas con tamaños en el rango de 30-60 nm y aún menores (Fig. 4.10a), en tanto que las imágenes obtenidas en la ventana de potencial correspondiente al *opd*, exhiben partículas de tamaños variados (las más grandes entre 0,5-1,5 μm) y diferentes formas, como se esperaría para un proceso de nucleación progresiva (Fig. 4.10b). Curiosamente, las cristalitas formadas durante un barrido voltamperométrico parecen más facetados que las producidas aplicando los escalones de potencial.

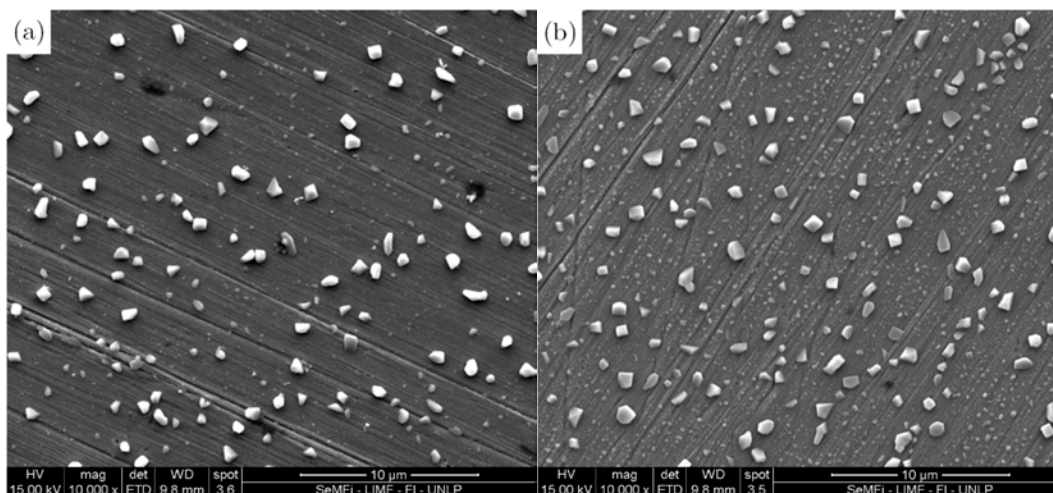


Figura 4.9. Imágenes SEM de los depósitos de Sn formados en el electrodo de Cu inmediatamente después del Pico I_c (a) (-0,35 V) y al final de la exploración de potencial (-0,8 V). 1 M H_2SO_4 + 0,01 M $SnSO_4$, 298 K.

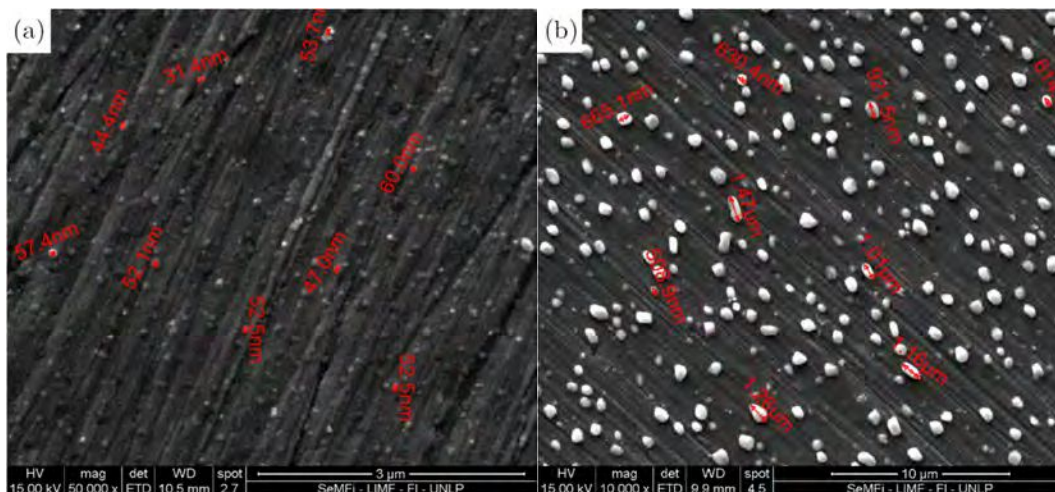


Figura 4.10. Imágenes SEM de depósitos de Sn formados en Cu en las regiones potenciales upd (a) y opd (b) a partir de $SnSO_4$ 0,01M + H_2SO_4 1 M; (a) $E = -0,16$ V, $t = 5$ s, $T = 308$ K; (b) $E = -0,29$ V, $t = 30$ s, $T = 283$ K.

4.4. Respuesta a la impedancia electroquímica

Como ya se observó para la electrodeposición de estaño sobre el carbono vítreo [157], para cumplir con las condiciones experimentales requeridas para aplicar la EIS, el rango de frecuencia se debió limitar a 10 mHz y 60 kHz, y la adquisición de datos se inició una vez que se logró una corriente constante razonable. Como también ocurrió en el caso de los electrodos de GC, a medida que aumenta la temperatura, la respuesta de la impedancia se vuelve muy ruidosa, particularmente a bajas frecuencias, por lo que las medidas de EIS se realizaron sólo a 283 y 298 K, en ambas regiones de potencial: *upd* y *opd*.

Los gráficos de Nyquist obtenidos, entonces, para la electrodeposición de estaño sobre cobre en el rango de -0,11 a -0,24 V, es decir, región de potencial correspondiente al *upd*, exhiben una amplia contribución capacitiva con una

gran parte imaginaria en la frecuencia más baja, que, como se mostrará a continuación, comprende en realidad dos constantes de tiempo (Fig. 4.11a). Por otro lado, los gráficos de Nyquist obtenidos en el rango de -0,28 a -0,35 V, es decir, la región de potencial del *opd*, muestran un solo círculo capacitivo a altas frecuencias, seguido por una contribución de Warburg a bajas frecuencias (Fig. 4.11b).

En consecuencia, la impedancia electroquímica global se puede interpretar en términos de los circuitos equivalentes representados en la figura 4.12 [158]. R_s representa la resistencia de la solución, en tanto que la capacidad de la doble capa eléctrica, considerada como una propiedad distribuida en la superficie, se la interpreta como la impedancia de un elemento de fase constante (CPE). La impedancia del CPE se escribir, como ya se ha dicho,

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha} \quad (4.3)$$

donde $j=\sqrt{-1}$ y los parámetros del CPE, α y Y_0 , son independientes de la frecuencia ω , y Y_0 es la capacidad diferencial de la interfaz cuando $\alpha = 1$. Considerar a la superficie como no uniforme es coherente con el modelo de nucleación progresiva establecido a partir de los datos cronoamperométricos previos (Fig. 4.5).

La impedancia interfacial para el proceso *upd* involucra la presencia de una segunda constante de tiempo capacitiva (CPE_2R_2), atribuible a un paso de reacción de adsorción sobre el electrodo (Fig. 4.12a). Para el proceso de *opd*, el espectro de impedancia muestra una contribución de Warburg relacionada con el transporte de iones de Sn (II) desde la solución hacia la superficie del electrodo de Cu (Fig. 4.12b).

La buena concordancia, entre el modelo propuesto y los datos experimentales, se muestra en los diagramas de Bode correspondientes (Fig. 4.13), a pesar, como siempre, de la complejidad propia del proceso electroquímico considerado. Las gráficas de Bode muestran dos máximos claros en la fase para el caso del *upd*. Ambos máximos cambian a frecuencias más bajas a medida que el potencial del electrodo se hace más negativo. Al mismo tiempo, la diferencia de frecuencia entre los máximos de fase para las contribuciones de doble capa y de adsorción disminuye con la temperatura; al aumentar la temperatura de 283 a 298 K, no se observan diferencias importantes en las características dinámicas de los espectros, excepto que la magnitud de la impedancia disminuye, como sería de esperar.

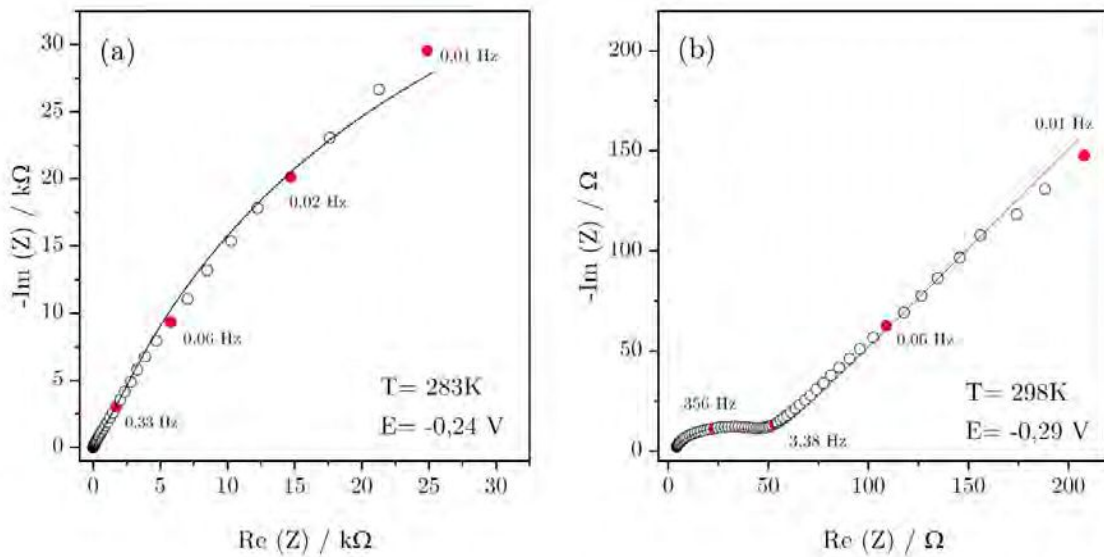


Figura 4.11. Gráficos experimentales y ajustados de Nyquist correspondientes a la electroreducción de Sn (II) en electrodos de cobre en condiciones upd (a) y opd (b). 1 M H₂SO₄ + 0,01 M SnSO₄. T = 283 K, E = -0,24 V (a); T = 298 K, E = -0,29 V (b).

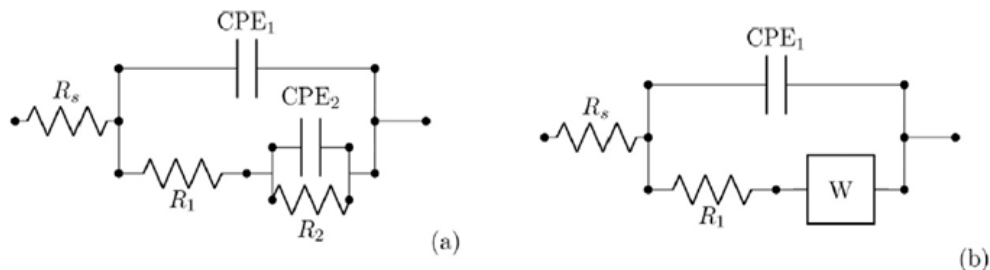


Figura 4.12. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos experimentales.

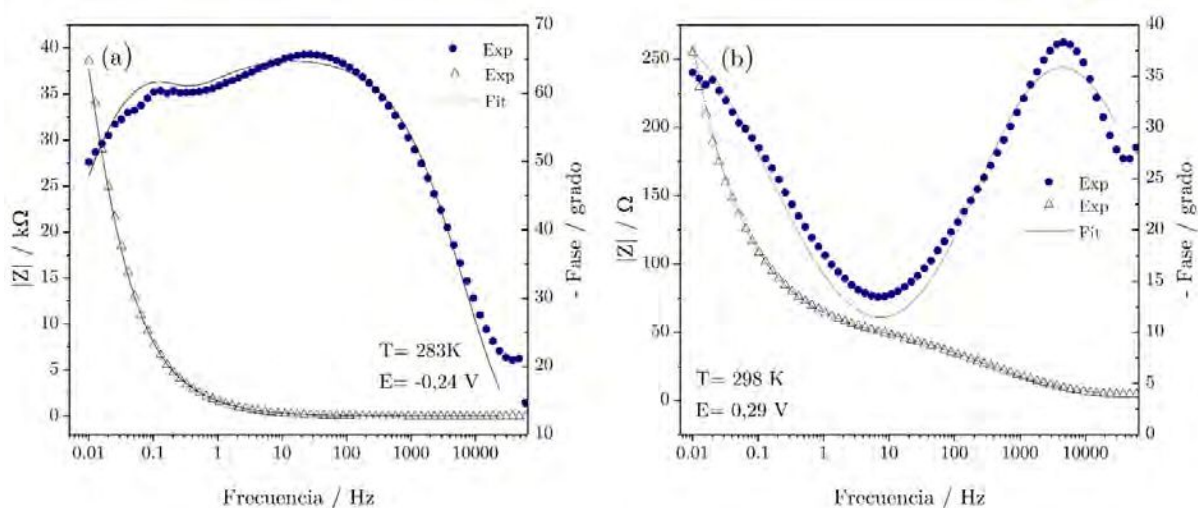


Figura 4.13. Datos experimental y ajustado (de acuerdo con circuitos equivalentes en la Figura 4.12) Gráficos de Bode para electrodeposición de Sn a partir de SnSO_4 0,01M + 1M H_2SO_4 . T = 283 K, E = -0,24 V (a); T = 298 K, E = -0,29 V (b).

4.5. Voltamperometría con electrodo de disco rotante.

El uso de electrodos rotantes permite obtener datos complementarios sobre los procesos de adsorción y transporte de masa, así como la identificación de especies solubles. Como primera etapa, se realizaron voltamperogramas utilizando un electrodo de disco de cobre y aplicando diferentes velocidades de rotación ($500 \leq \omega \leq 5000$ rpm).

Estos ensayos muestran principalmente una corriente límite catódica a partir de los -0,4 V, relacionada con el proceso de electroreducción controlada por la difusión de especies Sn (II), junto a un gran pico asimétrico de corriente anódica (I_a), en el rango de potencial entre -0,27 y -0,18 V (Fig. 4.14a). El pico de corriente anódica está relacionado con la electro-oxidación de la película depositada. Cabe señalar que, debido a la magnitud de estos procesos, las contribuciones relacionadas con el proceso de deposición a subpotencial no son distinguibles. Tanto la corriente límite catódica como la corriente del pico anódico aumentan linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación (Fig. 4.14a, recuadro). En el primer caso, se observa un valor significativo de corriente para velocidad de rotación cero, que es consistente con el valor de corriente obtenido para el pico I_a durante un barrido voltamperométrico a 0,050 V s⁻¹ y $\omega = 0$ (Fig. 4.1). A medida que aumenta ω , el pico I_a aumenta, siguiendo el mismo comportamiento que la corriente de límite catódica I_L con $\omega^{1/2}$. Esto se debe a que, a una velocidad de barrido constante, el pico I_a está relacionado con la remoción de la carga electrodepositada de estaño, la cual aumenta a medida que aumenta I_L , quien a su vez depende de $\omega^{1/2}$.

La corriente límite I_L , relacionada con la electrodeposición de iones de estaño en condiciones de difusión convectiva, está directamente relacionada con la velocidad de rotación del electrodo, de acuerdo con la conocida ecuación de Levich:

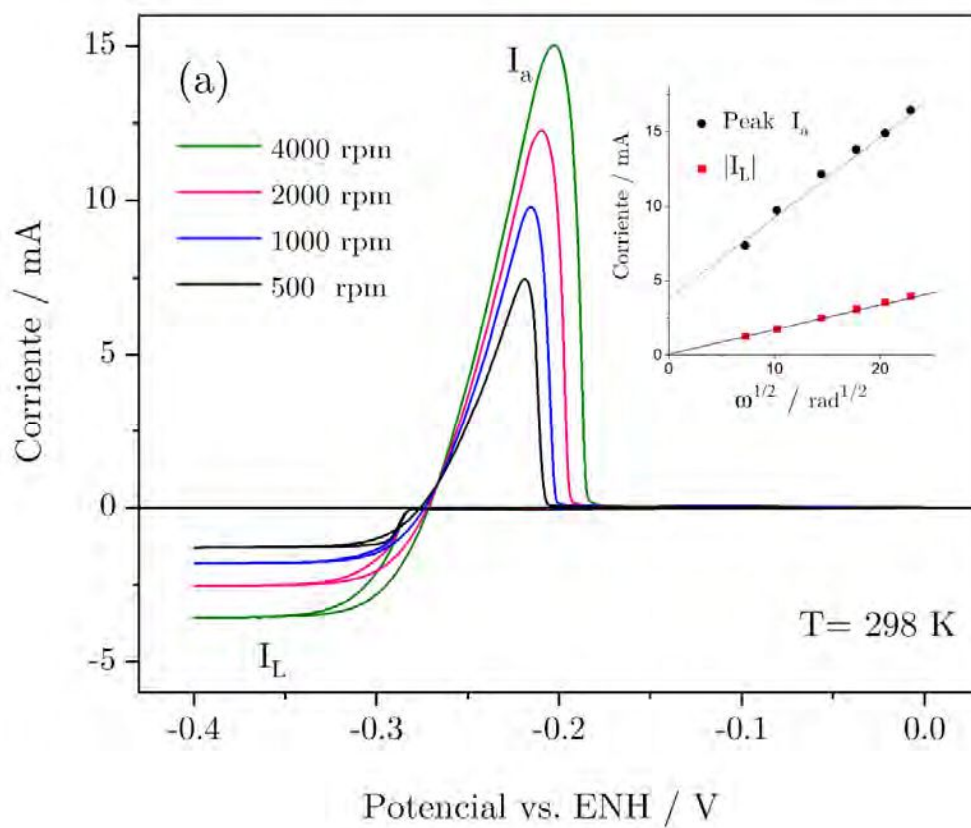
$$I_L = 0,62nFAC_0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (4.4)$$

donde n es el número de electrones, F la constante de Faraday, A el área del disco, C_0 la concentración en el seno, D el coeficiente de difusión de la especie, ν la viscosidad cinemática y ω la velocidad de rotación en radianes.

A partir de la ecuación (4.4), se determinaron los coeficientes de difusión de los iones Sn (II) para las diferentes temperaturas. Los valores resultantes se muestran en la Tabla 4.1. El valor a 298 K resulta comparable con la de $6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ reportada en la bibliografía [152].

Tabla 4.1: Coeficientes de difusión de iones de Sn (II) a distintas temperaturas.

Temperatura (°K)	283	298	308	318	338
Coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$3,51 \times 10^{-6}$	$5,48 \times 10^{-6}$	$7,96 \times 10^{-6}$	$9,48 \times 10^{-6}$	$1,54 \times 10^{-5}$



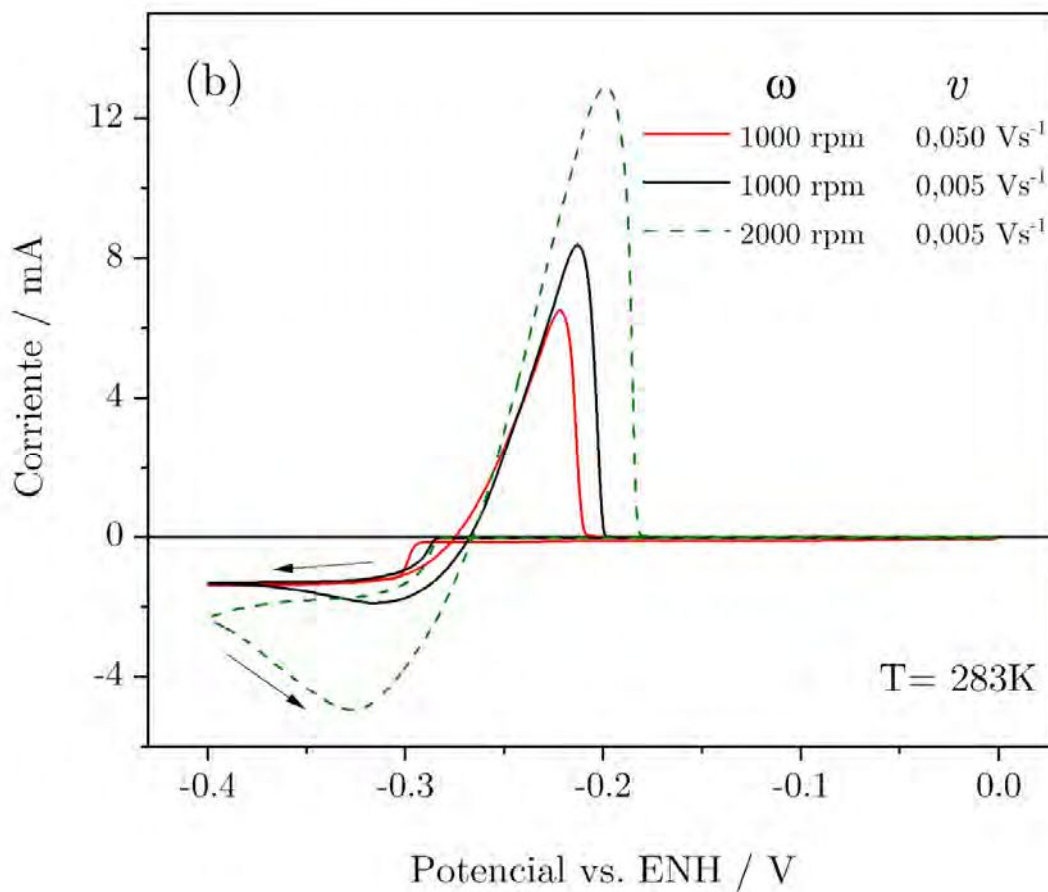


Figura 4.14. Voltamperogramas de electrodo rotante obtenidos para la electrodeposición de Sn en el disco de Cu bajo diferentes condiciones. Las dependencias de la corriente límite de electroreducción y la corriente de pico anódica con la velocidad de rotación, se representan en el recuadro inserto en (a). El efecto de la velocidad de barrido y la velocidad de rotación se muestran en (b). Las temperaturas están indicadas en la figura. SnSO_4 0,01M en 1M H_2SO_4 .

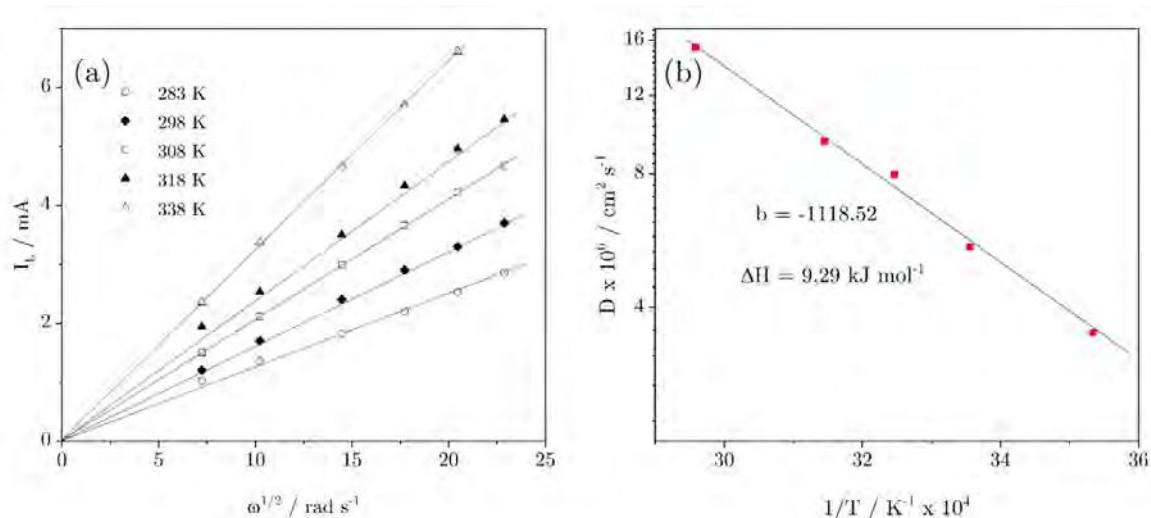


Figura 4.15. (a) Gráficos de Levich obtenidos a diferentes temperaturas; (b) Gráfico de Arrhenius obtenido con los coeficientes de difusión resultantes de (a). SnSO_4 0,01M en 1M H_2SO_4 .

Además, a partir de los coeficientes de difusión obtenidos de los gráficos de Levich a las diferentes temperaturas (Fig. 4.15a), se derivó el correspondiente gráfico de Arrhenius (Fig. 4.15b), de cuya pendiente, se determinó una energía de activación de $9,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el proceso de difusión.

La curva de corriente, medida antes de alcanzar la meseta de corriente límite, muestra una rápida subida, de modo que la región potencial relacionada con la reacción bajo control mixto resulta muy estrecha. Asimismo, el barrido de retorno muestra una histéresis de corriente antes del inicio de la electrooxidación de la película de estaño, histéresis esta, que aumenta con la velocidad de rotación (Fig. 4.14a).

Para investigar más a fondo esta característica, se realizaron experimentos disminuyendo la velocidad de barrido a $0,005 \text{ V s}^{-1}$. Bajo estas condiciones, el barrido de retorno positivo muestra la aparición de un pico de corriente catódica (Fig. 4.14b), que aumenta a medida que aumenta la velocidad de rotación. De manera similar, dicho pico de corriente aparece también cuando

el límite de potencial negativo se extiende a $-0,6$ V siendo $v = 0,050$ V s⁻¹. Estos resultados sugieren que a medida que aumenta la cantidad de metal electrodepositado disminuyendo v , aumentando ω o aumentando el potencial de electroreducción, las características de la película influyen en la cinética del proceso de electrodeposición. Por lo tanto, cuando el barrido de potencial inverso alcanza la región correspondiente al pico I_c para un electrodo estacionario, el proceso ya no está controlado por el transporte de masa sino por la cinética en la superficie.

El empleo de electrodos rotantes se extendió al electrodo rotante de disco y anillo, en este caso con un anillo de oro y disco de cobre, con el fin de obtener información sobre la contribución de las especies solubles sobre las etapas de reacción del proceso global. Es importante destacar, en este caso, que el electrodo de anillo funciona bajo condiciones de apantallamiento, dado que el flujo de iones Sn (II) que alcanzan la superficie del anillo proviene no sólo del proceso de electro-oxidación en el disco, sino, también, de los iones ya presentes en la solución.

El barrido de potencial realizado, entonces, dentro del rango correspondiente al proceso de *upd* (Fig. 4.16a) muestra, durante el barrido en dirección negativa, que la corriente en el anillo disminuye y alcanza un valor mínimo cuando aparece el pico III_c en el voltamperograma del disco. A partir de allí, la corriente en el anillo aumenta, y vuelve a disminuir cuando el pico de corriente II_c aparece en el voltamperograma de disco. Al invertir el barrido de potencial, la corriente catódica en el anillo aumenta y su perfil voltamperométrico muestra dos picos, uno concomitantemente con la aparición del pico II_a en el voltamperograma del disco y otro, más pequeño, cuando se registra el pico III_a . Estas características indican un agotamiento en la concentración de Sn (II) en el anillo relacionado con la aparición de picos II_c y

III_c y un aumento en la concentración de Sn (II) cuando aparecen los picos II_a y III_a en el voltamperograma del disco. El agotamiento de especies solubles en el anillo es consistente con una electrosorción de iones Sn (II) en el disco y el aumento en la recolección de Sn (II) en el anillo es consistente con el aumento en la concentración de iones producida en la interfaz por la electro-oxidación de la película de estaño en el disco.

Cuando el voltamperograma se extiende al rango de potencial relacionado con el proceso de *opd*, el perfil de corriente en el anillo muestra que, durante el barrido negativo de potencial, la corriente disminuye constantemente y alcanza un mínimo cuando se registra el pico II_c en la corriente del disco; luego la corriente vuelve al nivel anterior y finalmente alcanza un valor límite, concomitantemente con la aparición de una corriente límite en el disco para $E < 0,35$ V. Durante el posterior barrido positivo de potencial, aparece un pico de corriente en el anillo junto a la aparición del pico I_a en el disco. Finalmente, la corriente en el anillo muestra una loma al mismo tiempo que se registra el pico II_a en el disco (Fig. 4.16b).

El factor de recolección del electrodo de disco y anillo se expresa como [91]

$$N = \frac{I_R n_D}{I_D n_R} \quad (4.5)$$

donde I_R e I_D son las corrientes medidas en el anillo y en el disco, respectivamente, y n_R y n_D el número de electrones transferidos en las reacciones correspondientes al anillo y al disco del electrodo, respectivamente. Por lo tanto, una relación entre las corrientes de disco y anillo igual al factor de recolección indica que las especies reducidas tanto en el disco como en el anillo corresponden al mismo ion: Sn (II).

Para el caso del pico I_a , la relación entre corrientes da como resultado 0,23, es decir, muy próxima al factor de recolección del electrodo, como se esperaría si la película de estaño se elimina produciendo iones Sn (II) en solución. En el caso de los picos II_a y III_a , es decir, los correspondientes a la región de potencial ascendente, la relación de corriente da como resultado 0,24 para el pico II_a , pero 0,17 para el pico III_a (Fig. 4.16a), todo ello con respecto a una línea de base trazada sobre el valor de la corriente del anillo cuando el electrodo de disco está bajo condiciones de circuito abierto, es decir, no se producen ni se adsorben iones Sn (II).

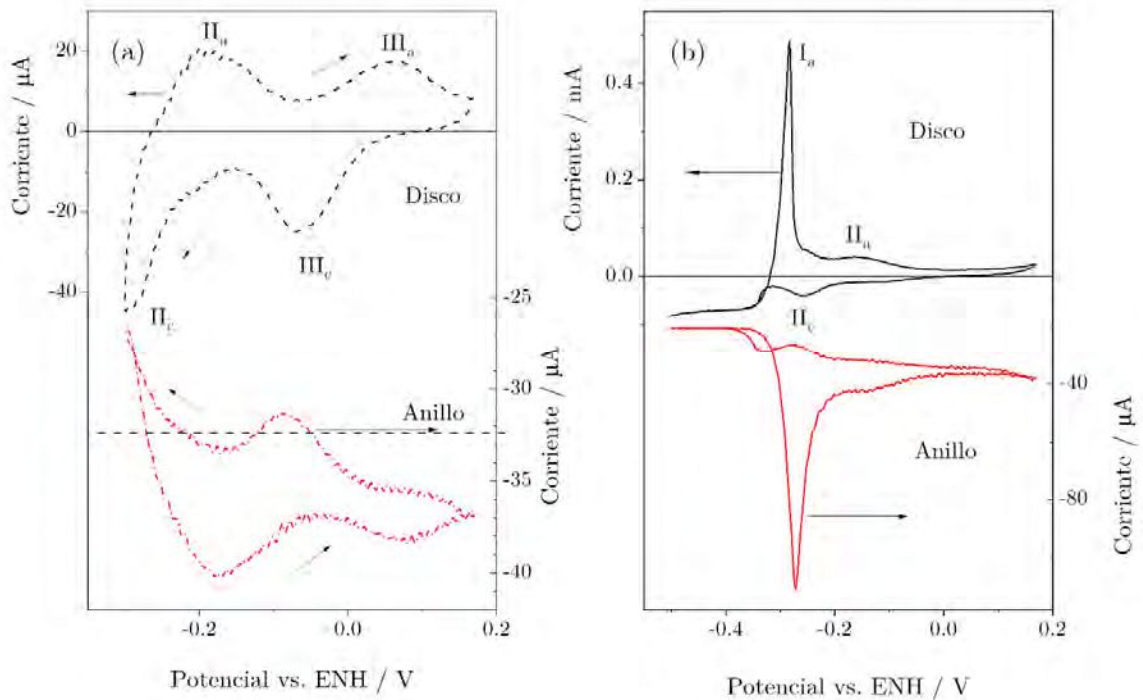


Figura 4.16. Voltamperogramas de anillo de disco resultantes de la exploración dentro de las regiones potenciales upd (a) y opd (b). Datos obtenidos a $\omega = 1000$ rpm, $v = 0,1$ V s⁻¹, $E_A = -0,34$ V, 10^{-3} M SnSO₄ en 1 MH₂SO₄ a 298 K.

4.6. Cambios de masa en el electrodo: mediciones con EQCM

El proceso de electrodeposición de Sn también se estudió también empleando una EQCM, que permite medir cambios en la masa del electrodo a través de cambios en la frecuencia de oscilación del sustrato de cristal de cuarzo.

Como se ha dicho en el capítulo de técnicas experimentales, la relación entre la frecuencia y los cambios de masa se expresa mediante la ecuación de Sauerbrey [159].

$$-\Delta f = C_f \Delta m \quad (4.6)$$

donde Δf es el cambio en la frecuencia de resonancia (Hz), Δm es el aumento / disminución de masa por unidad de área (ng cm^{-2}) y C_f ($\text{Hz cm}^2 \text{ng}^{-1}$) es el factor de sensibilidad del cristal de cuarzo. En consecuencia, considerando que el área de los electrodos de cobre de la EQCM es de $0,385 \text{ cm}^2$, la variación de masa se puede determinar como

$$\Delta m_B(\text{ng}) = -4,58 \Delta f \quad (4.7)$$

Los diagramas de masa registrados en paralelo con los voltamperogramas muestran que entre 0,0 y -0,35 V se produce un aumento constante de la masa dentro de la región de *upd*, alcanzando un valor de 40 ng (figura 4.17a). Luego, el aumento de masa salta abruptamente cuando el barrido voltamperométrico se acerca al potencial del pico I_c (-0,26 V) y continúa aumentando hasta un valor máximo de 3,25 μg , cuando el barrido inverso de potencial cruza la línea de corriente cero.

Posteriormente, se observa que la masa electrodepositada disminuye rápidamente con la aparición del pico I_a y, finalmente, la misma tiende a un valor estable de 340 ng cuando se alcanza la región potencial del *upd*. Esto indica, que el 90% de la masa electrodepositada se eliminó durante el barrido de

potencial positivo. Esta cifra está razonablemente de acuerdo con la obtenida de la relación de carga anódica a catódica (Fig. 4.4).

El cambio de masa que se obtiene a partir de las mediciones de EQCM (ver Ec. (4.7)) se puede comparar con el derivado de los cambios de carga faradaica registrada durante el barrido voltamperométrico, de acuerdo con

$$\Delta m_F(ng) = \frac{10^9 M \Delta Q}{nF} \quad (4.8)$$

donde M es la masa molar de Sn (118,7 g), n el número de electrones, F la constante de Faraday y ΔQ la carga medida en el potencial E durante el barrido.

En principio, el valor de la masa, determinada como m_B o m_F , debería ser el mismo dentro del error experimental. Esto ocurre, de hecho, durante el barrido negativo de potencial, como así también durante el barrido positivo de potencial hasta un valor de potencial inmediatamente después del correspondiente al pico I_a . Sin embargo, se observa una desviación significativa una vez que se ha excedido el potencial del pico I_a (Fig. 4.17b). Aparentemente, hay una sobreestimación en el cambio de masa cuando ésta se determina a partir del valor de la carga. Esto sugiere que el valor de n no es constante durante todo el proceso de electro-oxidación y la probabilidad aumenta a medida que el barrido de potencial se acerca al pico III_a (Ecuación (4.8)).

El número de electrones involucrados en una reacción electroquímica puede estimarse a partir de mediciones de EQCM si los cambios de masa determinados a partir de EQCM y las determinaciones de carga voltamétrica se toman como equivalentes. Bajo esta suposición, resulta,

$$n = \frac{10^9 M C_f \Delta Q}{FA \Delta f} \quad (4.9)$$

donde A es el área del electrodo.

En consecuencia, al graficar ΔQ versus Δf (Fig. 17b, recuadro) se observa una región lineal para los datos derivados del barrido de potencial negativo inicial y del barrido de potencial positivo posterior hasta un valor potencial inmediatamente después del pico I_a . A partir de la pendiente de esta región lineal, se obtiene un valor de $n = 1,96$; lo que indica que la reacción electroquímica es un proceso de dos electrones a lo largo del región potencial que involucra picos III_c , II_c , I_c y I_a . Sin embargo, después del pico I_a en adelante ($\Delta f = -150$ Hz), la gráfica $\Delta Q / \Delta f$ exhibe un cambio de frecuencia abrupto de -50 Hz y se observa un segundo comportamiento bien distinguible. Esta segunda curva cubre la región de potencial relacionada con la aparición de picos II_a y III_a en los voltamperogramas y exhibe una pendiente que tiende a un valor de 3. Esta aparente discontinuidad en la gráfica parece ser consecuencia de un cambio en el número de electrones transferidos en esta región potencial. Esto parece coherente con la suposición anterior de que parte de los átomos de Sn eliminados en la región de potencial de *upd* ocurre a través de la formación parcial de especies de Sn (IV).

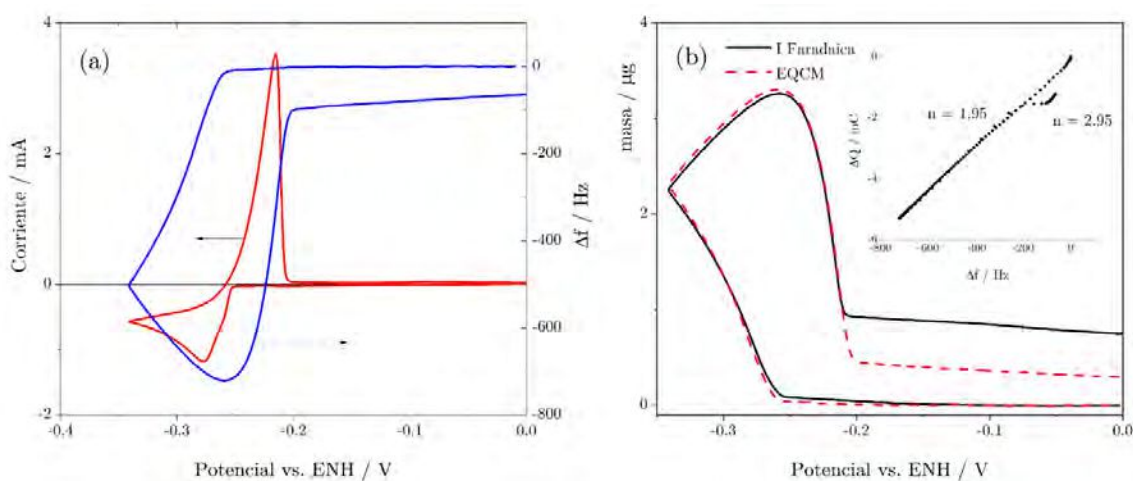
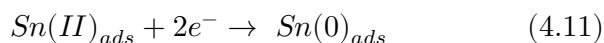
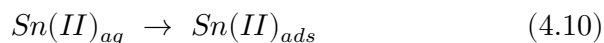
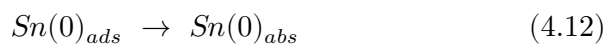


Figura 4.17. (a) Perfiles de corriente y frecuencia obtenidos durante una corrida voltamétrica a $0,020$ V s⁻¹ en $0,01\text{M}$ SnSO_4 y 1 M H_2SO_4 a 298 K; (b) cambio de masa

durante la corrida voltamétrica calculada a partir de EQCM y mediciones de corriente faradaica; (b, recuadro) gráfico de relación de carga versus frecuencia correspondiente.

Los resultados experimentales indican claramente que el comportamiento electroquímico del estaño sobre los electrodos de cobre aparece como un proceso bastante más complejo que el visto para el caso de los electrodos de GC. Los barridos voltamperométricos muestran la aparición de dos regiones potenciales bien definidas que están asociadas con la deposición a sub- y sobre-potencial de los iones de estaño. En el primer caso, aparecen dos picos de corriente anódica y dos picos de corriente catódica (Fig. 4.2), todos ellos asociados con una reacción electroquímica controlada por la superficie del sustrato, de acuerdo con la dependencia lineal encontrada para la corriente del máximo con v (Fig. 4.3). A este proceso de adsorción sigue un proceso de formación de núcleos de estaño a través de una nucleación instantánea con crecimiento bidimensional del depósito formado (Fig. 4.7). La observación de una película de estaño recién depositada en condiciones de *upd*, y su rápida desaparición visual, sugiere que, al menos en parte, el material depositado difunde relativamente rápido dentro de la red metálica del cobre. Esto resulta también consistente con la relación de carga anódica a catódica, como se observa particularmente a velocidades de barrido bajas (Fig. 4.4). Las imágenes por SEM obtenidas bajo tales condiciones revelan la presencia de partículas muy pequeñas con tamaños del orden de 30-60 nm. Por lo tanto, durante el barrido negativo de potencial en la región de *upd*, se puede considerar la presencia de dos reacciones principales, a saber: i) la electrodeposición de iones de estaño a través de un proceso de adsorción con la formación de núcleos que comienzan un crecimiento en 2D; ii) la absorción parcial de átomos de estaño depositado en la red del Cu:

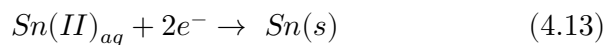




La formación de especies adsorbidas en la superficie de cobre es consistente con el agotamiento en el flujo de iones Sn (II) detectados en los perfiles de corriente de anillo durante la aparición de las cuplas de los picos II_a/II_c y III_a/III_c (Fig. 4.16a).

El proceso de adsorción ocurre en paralelo al proceso de nucleación y tienen lugar en diferentes sitios de la superficie. Como es bien sabido, los defectos superficiales, tales como escalones, rincones o agujeros, entre otros, siempre están presentes sobre los electrodos de un metal sólido, dando origen a los sitios donde un proceso de adsorción se ve facilitado [22].

Cuando el barrido de potencial entra en la región de *opd*, es decir, la relacionada con la aparición del pico I_c , la reacción de electrodeposición se controla mediante la difusión de iones Sn (II) desde el seno de la solución, como se deriva de la dependencia lineal de la corriente de pico con la raíz cuadrada de v (Fig. 4.1b), junto a la aparición de una corriente límite de difusión inmediatamente después del pico de corriente I_c (Fig. 4.1a):

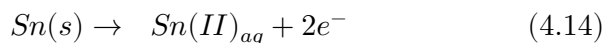


En este caso, el proceso de electrodeposición ocurre sobre una superficie que ya no consiste en cobre puro y desnudo. Ahora la superficie se encuentra al menos parcialmente modificada por partículas de estaño depositadas durante el proceso de *upd* y por la presencia de átomos de estaño en la red del cobre, debido a un proceso de absorción incipiente. Esto explicaría que la electrodeposición de estaño implica, en esta etapa, una nucleación progresiva con un proceso de crecimiento 3D bajo control de difusión (Fig. 4.6), congruente

con la amplia distribución de tamaños de cristalitas obtenidos a partir de las imágenes por SEM, que varían de ca. 80 nm a 1,5 μm .

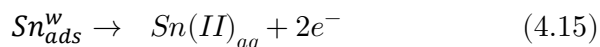
El barrido de potencial positivo muestra un solo pico anódico asimétrico I_a . Este pico de corriente está relacionado con la electrodisolución de la película de estaño depositada en condiciones de *opd* que, como es de esperar, se desplaza a valores más negativos a medida que se aumenta la temperatura (Fig. 4.1).

La eliminación de la película de estaño formada en condiciones de *opd* se lleva a cabo de acuerdo la reacción:



El Sn (s) representa en este caso la película superficial producida sobre el electrodo de cobre, excluyendo la parte que se difunde en la red de cobre durante el proceso de electrodeposición. Esto es coherente con el hecho que la relación de carga anódica a catódica en las voltamperometrías es siempre inferior a uno (Fig. 4.4), lo que indica que la eliminación de especies adsorbidas es un proceso lento, e impide la eliminación completa de especies de estaño durante el barrido positivo de potencial.

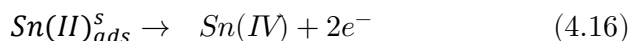
A medida que el barrido de potencial vuelve a la región de *upd*, aparecen los picos II_a y III_a . Estos dos picos están asociados con la eliminación de especies de estaño a través de una reacción controlada por la superficie (Figs. 4.2 y 4.3), e indican la presencia de especies adsorbidas que involucran diferentes energías de adsorción. Por lo tanto, el pico II_a puede asignarse a la electrodesorción de una especie débilmente adsorbida de acuerdo con la reacción:



Por otro lado, el pico III_a aparece a ca. 0,15 V (Fig. 2), es decir, a valores de potencial donde la formación de especies Sn (IV) es factible, de acuerdo con el potencial estándar para la cupla redox Sn (II) / Sn (IV) ($E^0 = 0,15 \text{ V (SHE)}$)

[160]. Esto también es consistente con los diagramas potencial- pH derivados para el sistema Sn/H₂O [161], y con los datos reportados previamente respecto a la electrodeposición de estaño sobre electrodos de oro. Para este último caso, se ha propuesto que las especies de Sn(II) fuertemente adsorbidas, se desorben de la superficie de oro produciendo especies solubles de Sn(IV) [162].

Por lo tanto, parece razonable suponer que el pico *III_a* puede estar relacionado con la formación de Sn(IV) a partir de especies de Sn(II) fuertemente adsorbidas, de acuerdo con la reacción:



Esto también es consistente con la variación en el número de electrones transferidos durante el proceso de electroremoción: aunque este número es aparentemente 2, según los datos de EQCM (Fig. 4.17b), aumenta a aproximadamente 3 cuando se alcanza la región de potencial del pico *III_a*, lo que indica alguna contribución de las especies de Sn(IV) a la reacción electroquímica global.

La formación de especies fuertemente adsorbidas, que se eliminan como Sn(IV) cuando el barrido positivo de potencial se extiende más allá de 0,0 V (Fig. 4.2b), podría explicar la aparición de esa gran contribución de corriente, observada en el rango de potencial relacionado con el pico *III_c* durante el primer barrido negativo entre 0,30 y 0,0 V (Fig. 4.2a). Una superficie fresca de cobre involucra sitios donde se pueden formar especies adsorbidas fuertes y débiles durante el primer barrido negativo de potencial. Sin embargo, si el siguiente barrido positivo de potencial se lleva a cabo hasta sólo 0,0 V, las especies fuertemente adsorbidas no se pueden eliminar de la superficie, dado que este valor de potencial es menor al correspondiente al pico *III_a* (sólo las especies débilmente adsorbidas se eliminan bajo el pico *II_a*). En consecuencia, sus sitios

permanecen ocupados para el siguiente barrido negativo y, por consiguiente, ya no se observa la contribución de la corriente catódica correspondiente, sólo la contribución catódica del pico II_c , que está relacionada con la formación de las especies débilmente adsorbidas en la superficie del cobre.

A partir de todo lo descrito y analizado hasta aquí, es posible proponer un esquema global de reacción para el mecanismo de electrodeposición/electroremoción de estaño sobre electrodos de cobre en soluciones ácidas (Fig. 4.18).

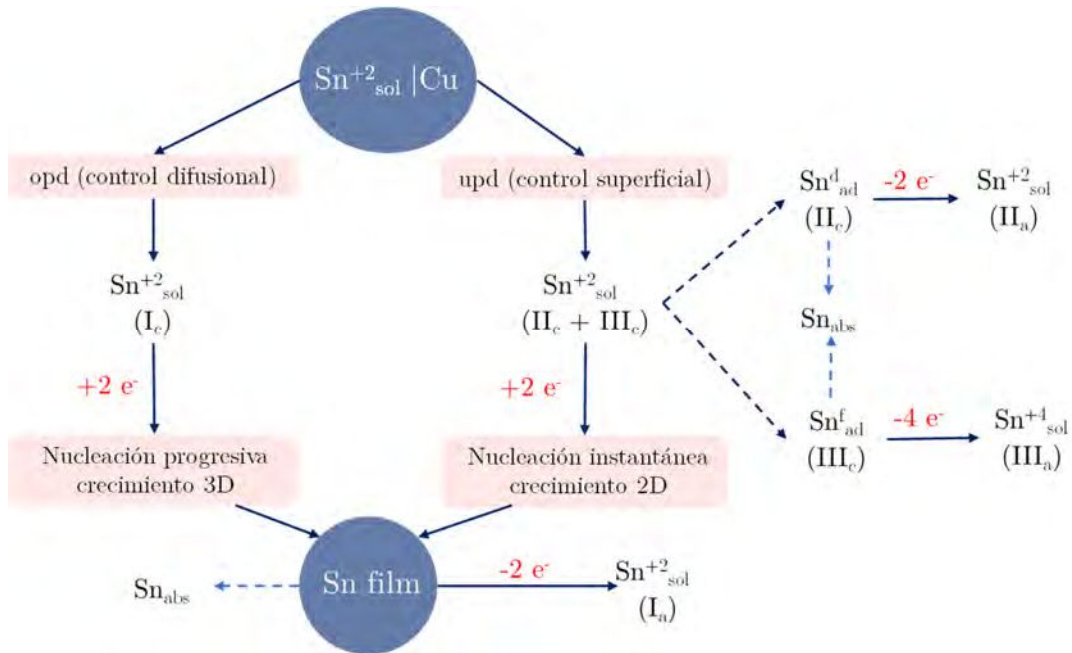


Figura 4.18. Esquema del mecanismo de reacción para la electrodeposición y electrooxidación de películas de estaño sobre cobre. Los picos de corriente voltamperométricos relacionados con cada etapa se indican entre paréntesis bajo la reacción correspondiente. Las especies de Sn adsorbidas débiles y fuertes se indican mediante los superíndices correspondientes.

4.7. Conclusiones.

De los resultados experimentales mostrados en este capítulo, se llega a las siguientes conclusiones:

- la electrodeposición de estaño sobre cobre en medios ácidos se produce tanto en condiciones de sub- (*upd*) como de sobre-potencial (*opd*). El primer proceso implica la formación de especies de Sn(II) adsorbidas bajo control cinético en la superficie, mientras que el segundo implica la deposición de iones de estaño bajo control difusional.
- aparecen dos procesos diferentes de nucleación y crecimiento: uno en la región de subpotencial, relacionado con una nucleación instantánea y un crecimiento 2D, y otro en la región de sobrepotencial, relacionado con una nucleación progresiva y un crecimiento 3D.
- el desequilibrio de carga entre los procesos de electrodeposición y electroremoción, así como la observación visual de las películas de estaño formadas en los electrodos de cobre, sugiere una absorción parcial de átomos de estaño dentro de la red de cobre.
- el estaño forma dos tipos de adsorbatos: fuerte y débilmente adsorbidos que se producen en el rango de potencial asociado al proceso de *upd*. Las especies fuertemente adsorbidas aparentemente producen especies de Sn(IV) durante el proceso de electro-oxidación.
- las imágenes obtenidas por SEM muestran cristalitas de Sn del tamaño de decenas de nanómetros, que se forman en el rango de potencial de *upd*, mientras que en la región de *opd* se producen cristalitas facetadas más grandes, del tamaño de algunos micrómetros.
- se pudieron determinar los coeficientes de difusión a diferentes temperaturas junto a la energía de activación para la difusión de iones Sn(II) en solución.

- se propone un mecanismo de reacción plausible, que explicaría el comportamiento electroquímico del estaño sobre electrodos de cobre durante los procesos de electrodeposición y electro-oxidación.

CAPÍTULO V

Electrodeposición de estaño sobre electrodos de cobre en solventes eutécticos profundos.

Habiendo estudiado el proceso de electrodeposición sobre carbón vítreo primero, y cobre, después, en medio acuoso y bajo pH, la etapa siguiente consistió, entonces, en avanzar en el conocimiento de la electrodeposición de estaño, cambiando el solvente a un medio considerado por muchos más amigable desde el punto de vista ecológico. Se estudió entonces la electrodeposición de estaño sobre cobre, nuevamente, pero empleando solventes eutécticos profundos (DES), particularmente los denominados etalina y relina, solventes que comparten una misma raíz, el cloruro de colina, el cual combinado en relación 1:2 con etilenglicol o urea, produce los DES mencionados. La elección de estos DES estuvo fundamentada en la marcada diferencia de conductividad y viscosidad [29] que presentan, que se hace más marcada a medida que se varía la temperatura del baño electrolítico.

5.1 Respuestas voltamperométricas en los DES

Los barridos voltamperométricos fueron utilizados como primer paso para obtener información cualitativa sobre el comportamiento electroquímico del estaño sobre el cobre en los DES seleccionados: etalina y relina. Estos ensayos incluyeron barridos triangulares llevados a cabo a diferentes temperaturas, con diferentes rangos tanto de potencial y variando la velocidad de barrido.

Los primeros ensayos se realizaron utilizando una solución de SnSO_4 0,01 M en etalina a 313 K. En este caso, el voltamperograma cíclico realizado a $v =$

0,01 V s⁻¹, desde -0,25 a -0,70 V y de vuelta, muestra un par de pequeños picos de corriente a -0,32 (pico III_c) y -0,35 V (pico II_c), seguidos de un pico principal de corriente de electroreducción a -0,44 V (pico I_c), al que le sigue una contribución de corriente límite catódica, entre -0,6 V y -0,7 V (Figura 5.1a). Durante el regreso en el barrido de potencial, la corriente límite de difusión, relacionada con la electrodeposición de iones Sn(II), continúa presente entre -0,70 y -0,48 V. Al llegar a -0,37 V, se observa la aparición de un pico de corriente anódica (I_a), debido a la remoción de la película de Sn a través de la formación de especies de Sn(II) en solución. A partir del segundo barrido de potencial, ya no se observan los picos III_c y II_c, sólo el pico principal de corriente de electroreducción I_c. Además, los picos I_c e I_a se desplazan positivamente a medida que se incrementa el número de barridos, sugiriendo que mientras el proceso de electrodeposición se vuelve más reversible, la electroremoción de la capa de Sn resulta más irreversible. Este comportamiento voltamperométrico es similar a todas las temperaturas de trabajo y muy similar al descrito en el capítulo anterior respecto a la electrodeposición de Sn sobre electrodos de Cu en soluciones acuosas ácidas. Existe aquí también una ventana de potencial en la que tiene lugar un proceso de deposición a subpotencial que precede al proceso principal de electrodeposición en condiciones de sobrepotencial. La relación de carga catódica a anódica es siempre superior a uno, aunque disminuye con el ciclado. Esto indica, nuevamente, que la capa de Sn electrodepositada durante el ciclo catódico no se elimina completamente durante el siguiente ciclo anódico. Por otra parte, la diferencia entre carga catódica y anódica también disminuye con la temperatura, lo cual sugiere que, si este desequilibrio de cargas se debe a la difusión de átomos de Sn en la red del cobre, a medida que se reduce la temperatura, el proceso de difusión se ralentiza.

Los voltamperogramas barridos entre $-0,20$ y $-0,40$ V, es decir, dentro de la ventana de potencial correspondiente al proceso de *upd*, muestran los picos de corriente catódica II_c y III_c solo durante el primero barrido de potencial y sobre una superficie de electrodo fresca (Figura 5.1b), pero desaparecen desde el segundo ciclo en adelante. Este cambio drástico se refleja el desequilibrio de cargas ($q_c - q_a$) de 332 a $157 \mu\text{C}$ entre el primer y el segundo ciclo de potencial.

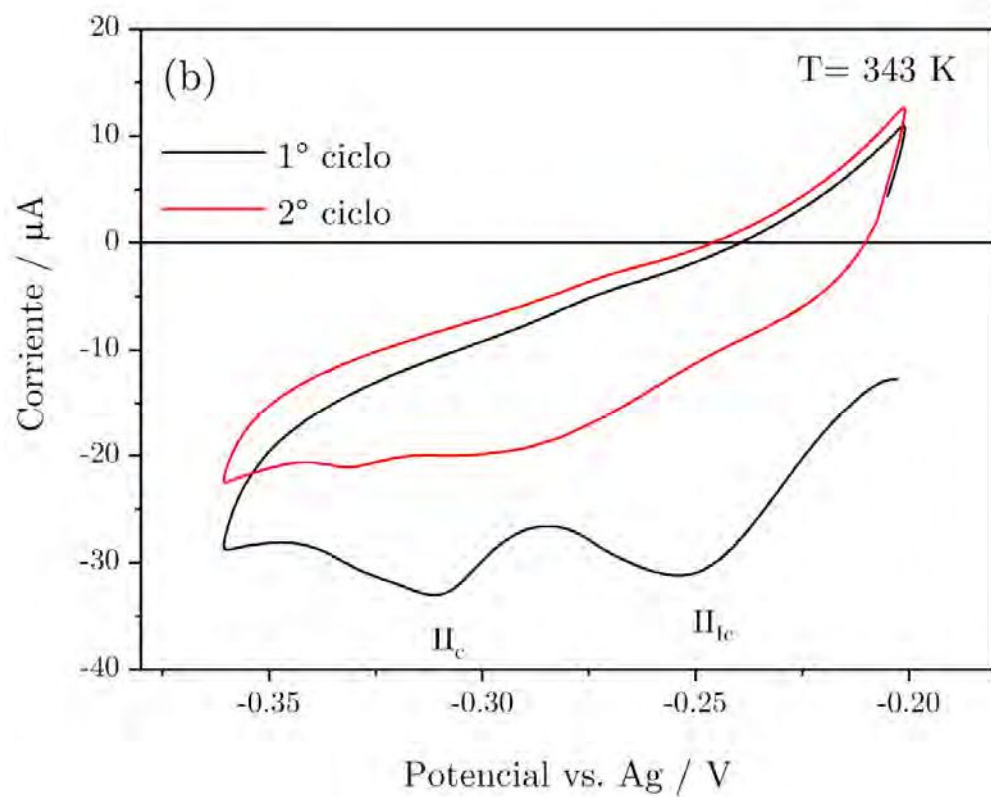
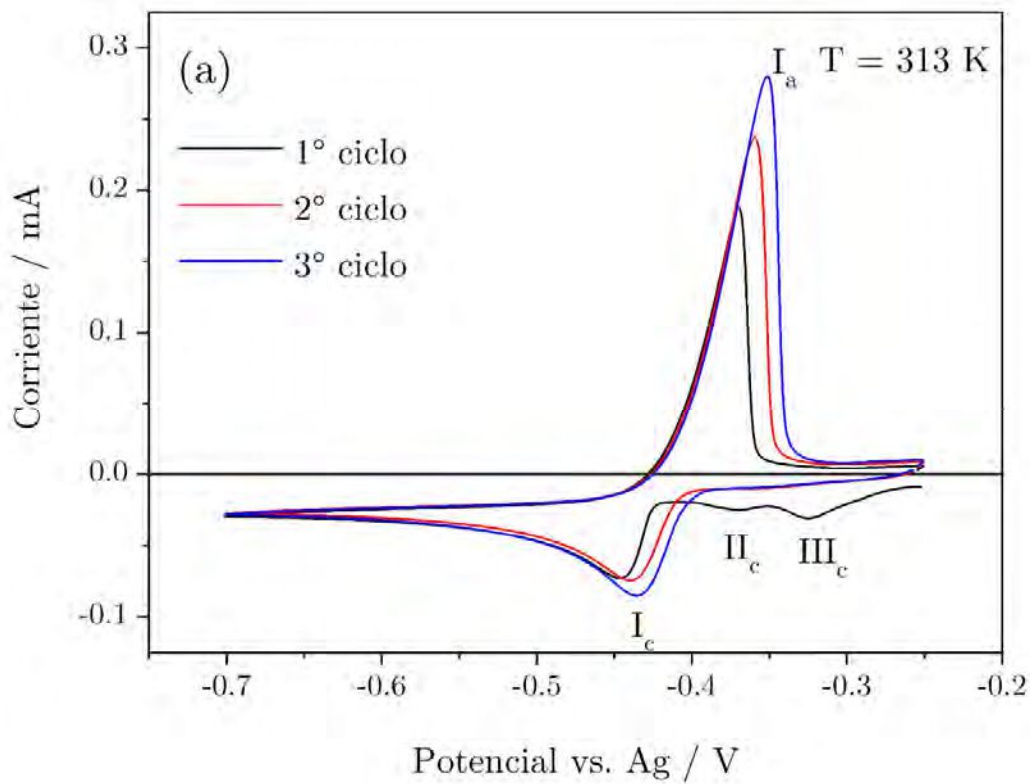


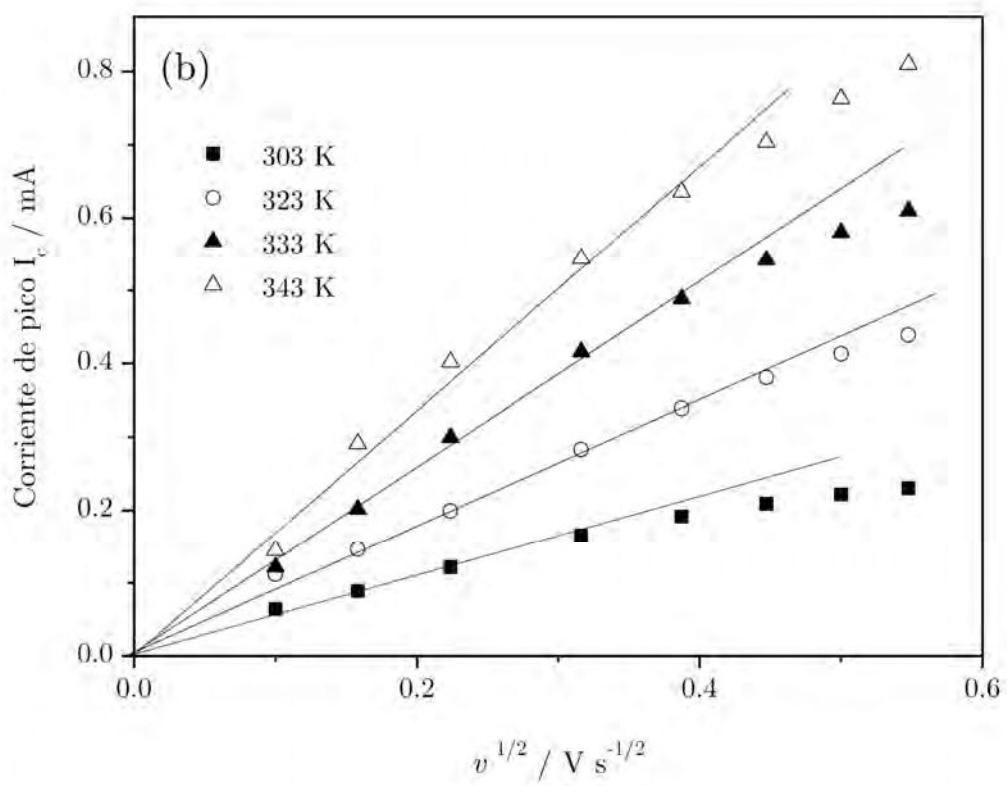
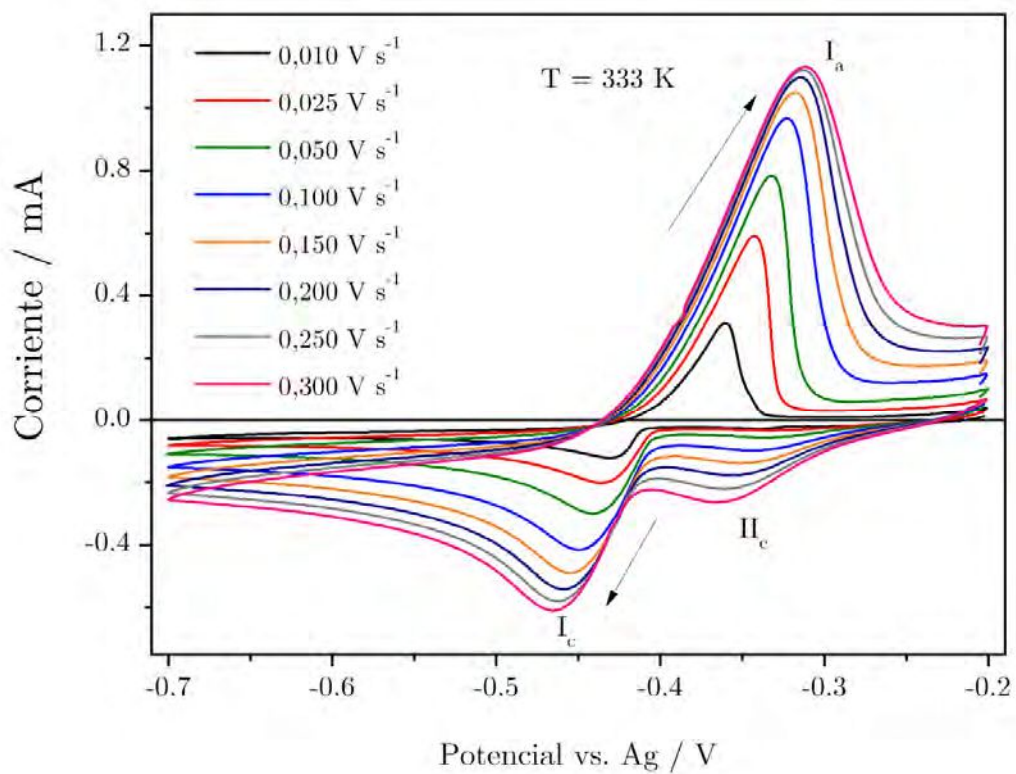
Figura 5.1: (a) Voltamperogramas cíclicos de Cu en etalina + 0,01 M SnSO₄ realizados a $v = 0,010 \text{ V s}^{-1}$ desde -0,25 a -0,7 V (b) y -0,25 a -0,36 V. Los perfiles corresponden a los tres primeros ciclos.

Cuando la velocidad de barrido se incrementa progresivamente de 0,010 a 0,300 V s^{-1} , se observa un cambio significativo en la región de *upd*. Los picos II_c y III_c, que aparecían durante el primer barrido negativo de potencial (realizado a 0,010 Vs^{-1}), se convierten en un único pico de corriente a partir del segundo ciclo de potencial, situado entre los picos II_c y III_c precedentes. Por otro lado, los picos I_c y I_a crecen y se ensanchan con el aumento de v . Esto da lugar a la presencia de una contribución de corriente anódica cuando el barrido alcanza el límite superior de potencial (Figura 5.2a). Los voltamperogramas también muestran que la corriente de los picos I_c y I_a tiende a un valor límite al aumentar v . Cabe destacar que todas estas características se observan a las diferentes temperaturas de trabajo.

La corriente del pico I_c aumenta con la raíz cuadrada de v (Figura 5.2b), pero la correspondiente al pico II_c aumenta proporcionalmente a v (Figura 5.2c). Esto significa que mientras el primer proceso electroquímico está controlado por la difusión de especies desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, el segundo está asociado a un control por la cinética de una reacción electroquímica en la superficie del electrodo [90]. Cabe destacar, que los valores de corriente del pico I_c se desvían de la linealidad cuando la velocidad de barrido se incrementa por encima de 0,15 V s^{-1} , es decir, las curvas muestran valores por debajo de los esperados de un proceso electroquímico simple, bajo control difusional. Este resultado es similar al obtenido para soluciones ácidas acuosas. Por otra parte, se observa que los potenciales de los picos I_c y II_c se desplazan sólo unos 40 y 30 mV, respectivamente, cuando la velocidad de barrido se

aumenta de 0,010 a 0,300 V s⁻¹. Finalmente, cuando el barrido de potencial se invierte al alcanzar la región correspondiente al inicio del pico I_c, se observa el típico bucle de corriente que se espera cuando la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento [125].

Ambas cargas, anódica y catódica, aumentan al disminuir el límite inferior de potencial, con una relación siempre inferior a 1, es decir, la carga depositada no se elimina completamente durante el ciclo de potencial positivo posterior. El desequilibrio de cargas proviene de dos procesos paralelos, a saber, la absorción de Sn en la red de cobre, gracias a la afinidad entre ambos metales, que probablemente da lugar a la formación de compuestos intermetálicos, y el aumento de la irreversibilidad del proceso anódico, el cual se desplaza hacia potenciales más positivos, alcanzando la zona de potencial asociada con la disolución del cobre. Este último efecto es más pronunciado en relina, como se describe más adelante.



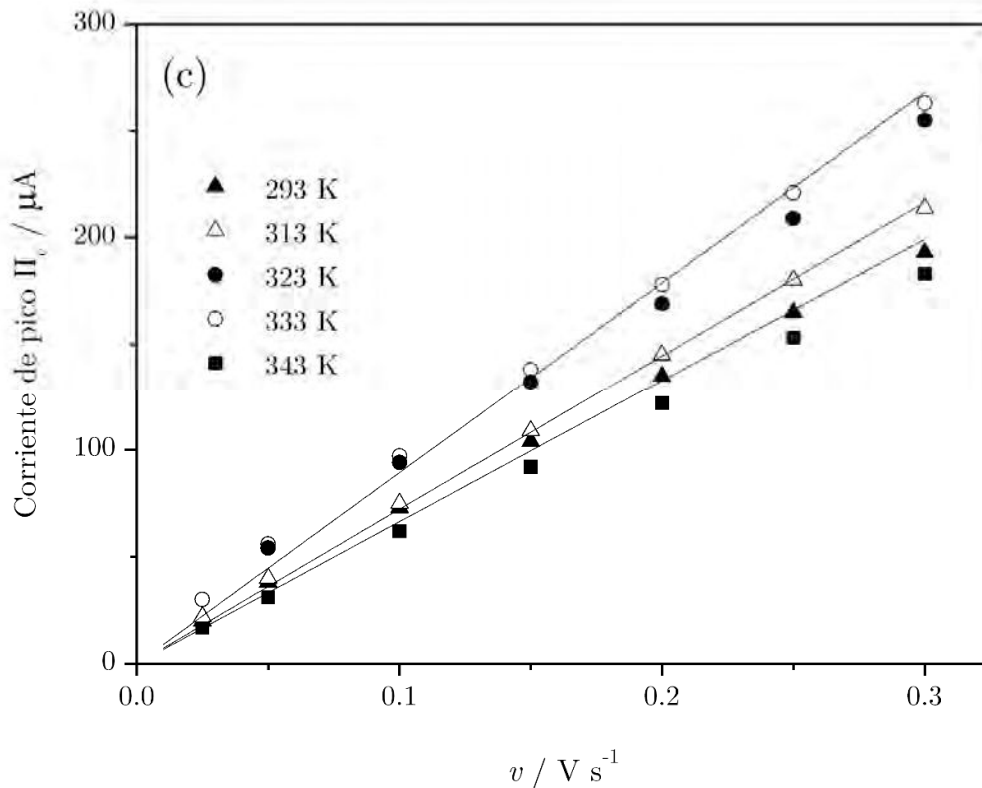


Figura 5.2. (a) Perfiles voltamperométricos obtenidos después de aumentar progresivamente la velocidad de barrido de 0,010 a 0,300 V s^{-1} a 343 K; (b) dependencia del pico I_c y (c) del pico II_c con la velocidad de barrido. 0,01 M SnSO_4 en etalina.

Al sustituir la etalina por relina, la interfase electroquímica, y en consecuencia el proceso electroquímico, se vuelve más complejo. La relina, a diferencia de la etalina, presenta fuertes cambios de viscosidad con la temperatura. Por ejemplo, la viscosidad de la relina se incrementa de 28 a 238 mPa.s, al disminuir la temperatura de la solución de 353 K a 313 K [163]. Estos altos valores de viscosidad, característica común de los DES, se deben aparentemente a la extensa red de enlaces de hidrógeno entre sus componentes, que reduciría la movilidad de las especies libres dentro del disolvente[30]. El estudio del comportamiento electroquímico del estaño en relina se realizó tanto

en soluciones de sulfato como de cloruro de estaño, no observándose diferencias significativas.

Los voltamperogramas registrados entre -0,2 V y -0,9 V a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes temperaturas, muestran varias características interesantes (Fig. 5.3a). En primer lugar, hay una significativa línea de base de corriente catódica que desplaza el voltamperograma negativamente y que aumenta al aumentar la temperatura, lo mismo que la irreversibilidad de los picos I_a/I_c . La cupla de picos II_a/II_c , aparece en la región de potencial previo a los picos I_a/I_c y, a diferencia de la etalina, el proceso de electrodisolución del depósito de estaño se extiende hacia el umbral de potencial de la reacción de electrodisolución del cobre.

Teniendo en cuenta que estos cambios en los perfiles voltamperométricos podrían deberse a la influencia del electrolito en el proceso de electrorreducción del Sn(II), o a una cuestión específica entre el electrolito y el cobre, se realizaron barridos comparativos con electrodos de cobre y de carbón vítreo en relina (Fig. 5.3b). Los resultados muestran claramente que las características voltamperométricas observadas en la Fig. 5.3a son debidas a la participación del cobre como sustrato y no a una mera cuestión de transporte del estaño en solución. Esta conclusión también es sostenida por el hecho que la respuesta obtenida empleando el electrodo de GC en relina, es similar a la obtenida con estaño tanto en H_2SO_4 1M [164] como en etalina (Fig. 5.1a), como del propio GC en etalina (Fig. 5.3b).

Los voltamperogramas secuenciales registrados variando la velocidad de barrido entre $0,01$ y $0,3 \text{ V s}^{-1}$ (Fig. 5.4a) muestran que los perfiles catódicos presentan un pico principal de corriente de electrorreducción, cuyo potencial se desplaza negativamente con la velocidad de barrido. La dependencia lineal del

pico de corriente de electroreducción, I_c , con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, confirma que la electrodeposición de iones Sn(II) se produce bajo condiciones de control difusional (Fig. 5.4b). Es de notar que las pendientes de I_p vs $v^{1/2}$ resultantes con relina, son mucho menores que las obtenidas con etalina, como sería de esperar a partir de las diferentes viscosidades entre ambos DES, afectando el proceso de transporte de masa en la solución.

Finalmente, en relina, el primer barrido voltamperométrico presenta una gran carga catódica, que puede alcanzar en algunos experimentos casi el doble de la carga asociada a un ciclo de potencial estabilizado. Esta característica, que no se observa con la etalina, podría sugerir un cambio drástico de la concentración de Sn(II) en la interfase luego del primer ciclo de barrido en adelante, asociado, probablemente, a la lentitud del transporte de materia desde el seno de la solución.

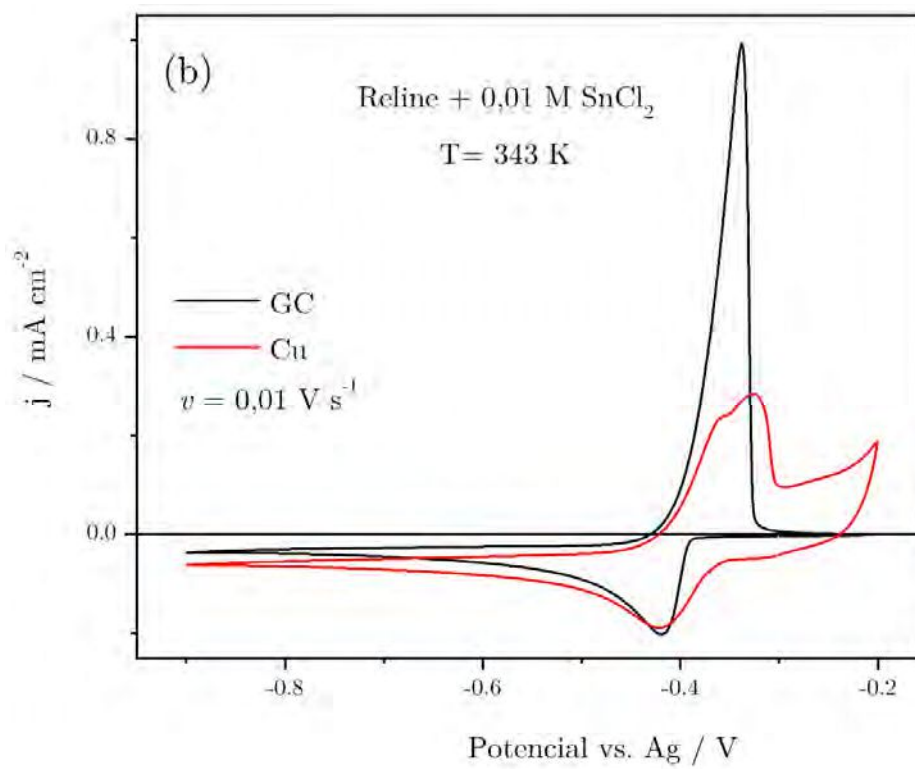
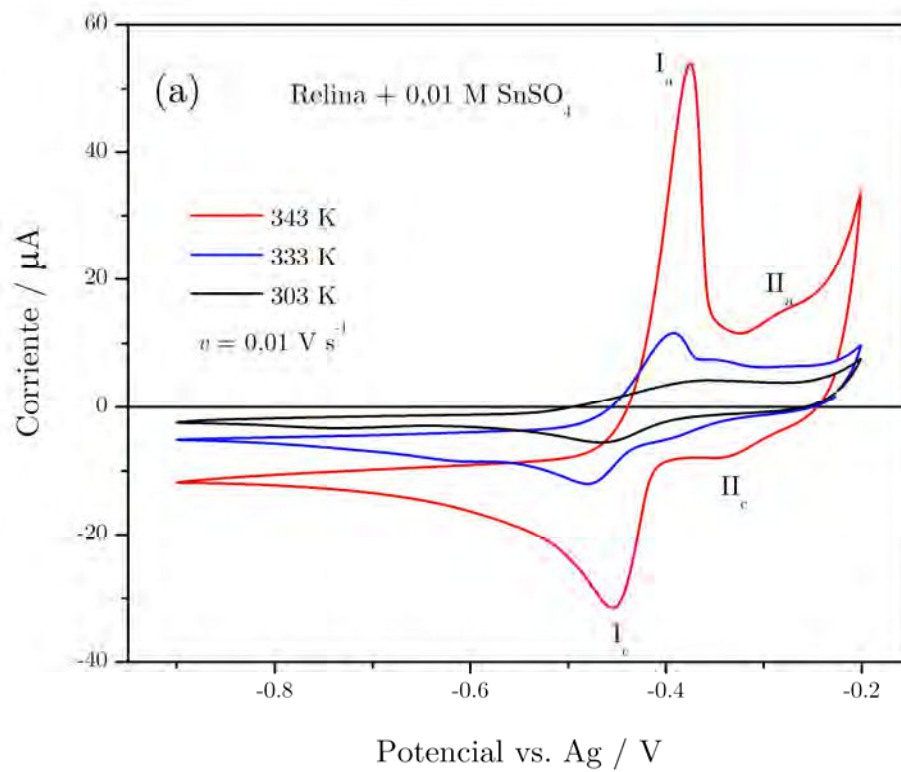
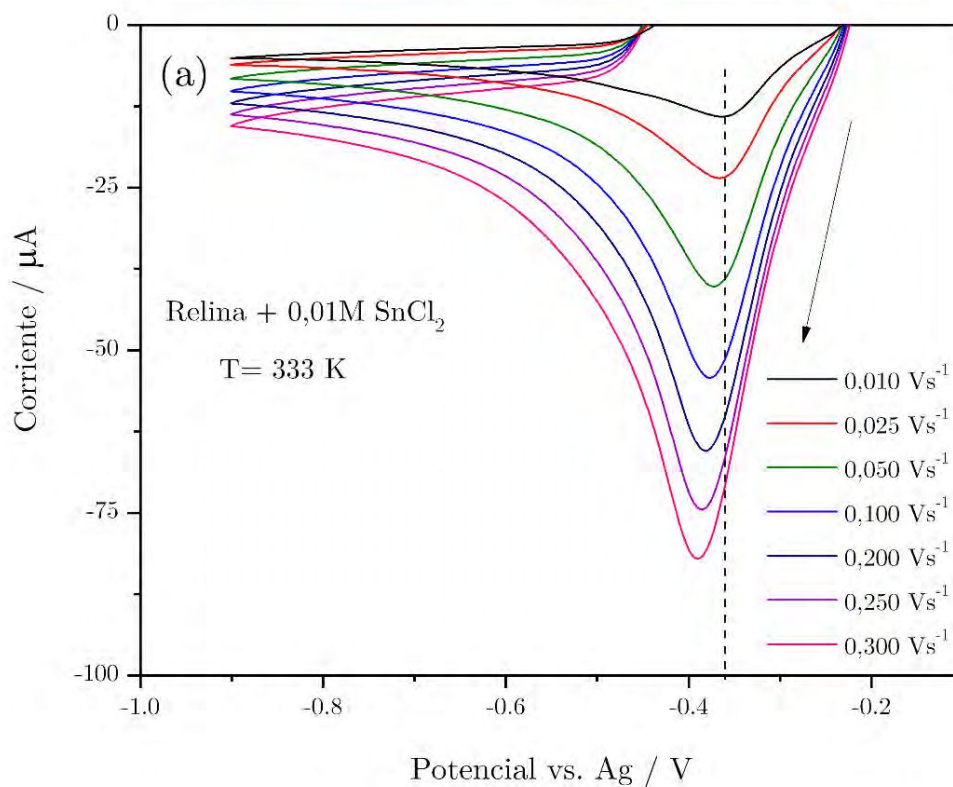


Figura 5.3: (a) Voltamperogramas estables en electrodos de Cu en relina + 0,01 M SnSO_4 a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ obtenidos a diferentes temperaturas; (b) Barridos voltamperométricos estables y comparativos registrados a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ para la electrodeposición y electrodisolución de Sn(II) en electrodos de carbono vítreo y cobre en relina + 0,010 M SnCl_2 a 343 K.



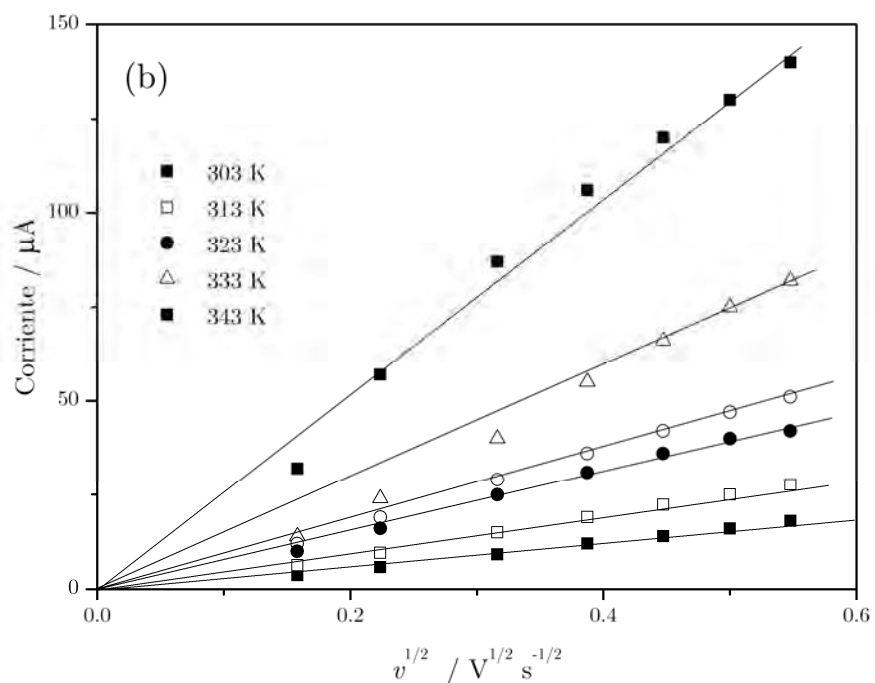


Figura 5.4: (a) Perfiles voltamperométricos catódicos obtenidos al aumentar gradualmente la velocidad de barrido de 0,01 a 0,3 $V s^{-1}$; (b) Dependencia del pico I_c con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido a diferentes temperaturas. Relina + 0,01 M $SnCl_2$.

5.2 Resultados cronoamperométricos

Luego del estudio de las respuestas voltamperométricas, se llevaron a cabo ensayos cronoamperométricos, para dilucidar las etapas iniciales del proceso de electrodeposición de Sn en etalina y relina. En consecuencia, se aplicaron escalones de potencial en zonas de potencial de *upd* y *opd*.

Las curvas primeras para la etalina, empleando una concentración 0,01 M de $SnSO_4$ mostraron máximos de corriente muy poco definidos, apareciendo poco después de la rápida disminución de la corriente inicial relacionada con la carga de la doble capa eléctrica. Por este motivo, se determinó incrementar la

concentración de Sn(II) en un factor diez. Fue entonces, que con el aumento de concentración de Sn(II) a 0,1M resultó posible picos de corriente catódica a tiempos cortos (por debajo de 1,5 s), pero seguidos de una contribución de corriente que no decae con $t^{1/2}$ [35]. Por lo tanto, considerando el comportamiento voltamperométrico del pico de corriente (I_c), que aparece en la región del potencial *upd*, y sugiere la presencia de una reacción electroquímica superficial (Fig. 5.2c), los datos experimentales se ajustaron, nuevamente, según el modelo de Bewick, Fleischmann y Thirsk (BFT), que fuera aplicado en el capítulo III para la electrodeposición de Sn en condiciones *upd* en soluciones acuosas[164].

Entonces, volviendo al modelo BFT

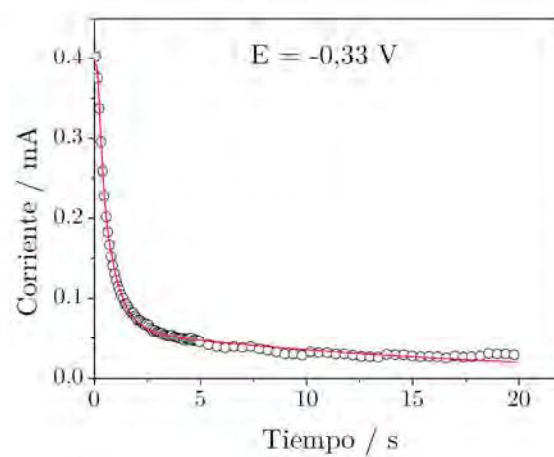
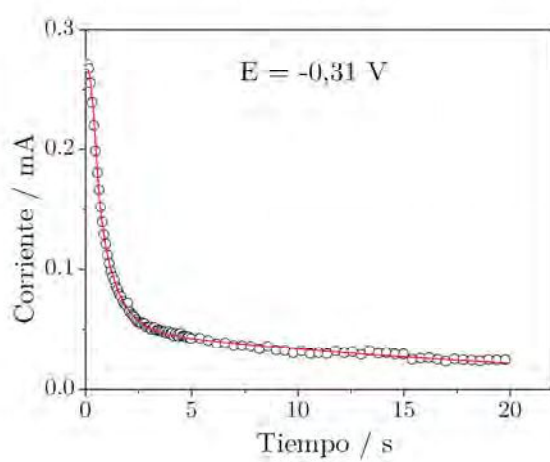
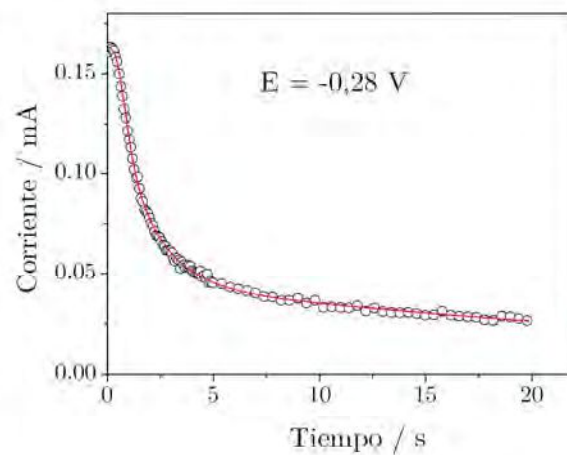
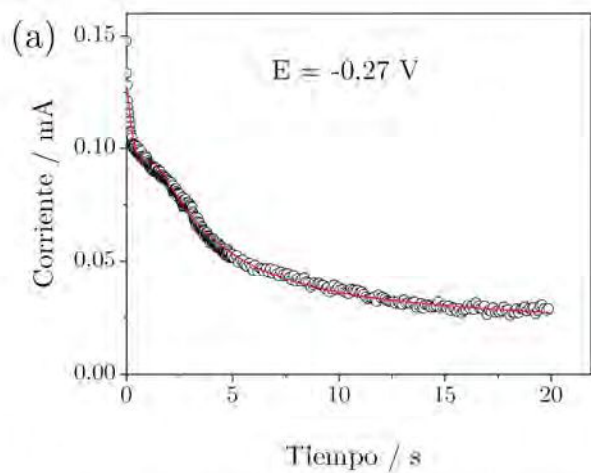
$$I = k_1 e^{-k_2 t} + k_3 e^{-k_4 t^2} + k_5 e^{-k_6 t} \quad (5.1)$$

donde el primero, segundo y tercero término corresponden a la contribución de la doble capa, a una nucleación instantánea y crecimiento 2D (BFT) y a un proceso de adsorción, respectivamente, se ajustaron los datos experimentales, observándose una buena concordancia entre ellos y el modelo teórico (Fig. 5.5).

De igual manera la relación

$$\frac{\partial(\log j_m)}{\partial E} = - \frac{\partial(\log t_m)}{\partial E} \quad (5.2)$$

también se ajusta razonablemente (Fig 5.5b).



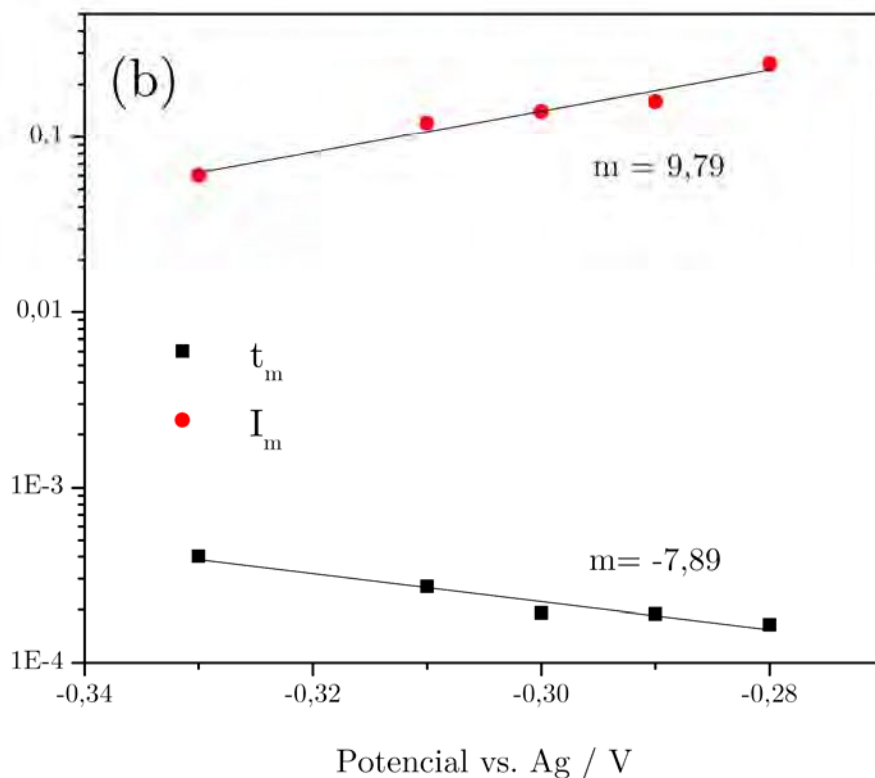


Figura 5.5: (a) Transitorios de corriente experimentales y ajustados (según la ecuación 5.1) obtenidos para la electrodeposición de Sn sobre Cu en condiciones *upd*. Aplicando un escalón de potencial desde el potencial de circuito abierto hasta los valores indicados en el gráfico; (b) dependencias de $\log I_m$ y $\log t_m$ en el potencial para los transitorios de corriente representados en (a). 0,1M SnSO₄ en etalina a 343 K.

Por otro lado, para el proceso electroquímico que involucra el pico I_c , el cual procede bajo control difusional (Fig. 5.2b), los transitorios de corriente muestran máximos, desde $E = -0,41$ hacia potenciales más catódicos, que se desplazan a tiempos más cortos a medida que el potencial se hace más negativo (Fig. 5.6a). Para esta segunda etapa del proceso, los transitorios se analizaron, al igual que en el caso de los electrodos de GC y Cu en soluciones ácidas, mediante el modelo clásico de Scharifker – Hills [137][165]. Se observa, entonces, que los datos experimentales se ajustan claramente a la curva de nucleación instantánea (Fig. 5.6b). En la parte descendente de la curva se observa una

desviación positiva de la curva teórica, que aumenta a medida que el potencial se hace más negativo.

Al cambiar el DES a relina, los transitorios de corriente no mostraron máximos de corriente en la región de potencial de *upd*, sino sólo dentro del rango de potencial relacionado con el proceso de *opd*. En este caso, las cronoamperometrías muestran máximos a partir de $E = -0,41$, que se desplazan a tiempos más cortos a medida que el potencial se hace más negativo (Fig. 5.7a). Los datos experimentales presentan un buen ajuste con la curva correspondiente a un proceso de nucleación instantánea (Fig. 5.7b). Al igual que en el caso anterior, durante el decaimiento después del máximo aparece alguna desviación positiva de la curva teórica, aunque en este caso no es tan marcada. Este efecto suele aparecer cuando tiene lugar otra reacción en la nueva fase en crecimiento. Hasta este momento no está muy claro qué proceso adicional tiene lugar durante la electroformación de la capa de Sn sobre Cu, pero lo que es decisivo para la discriminación entre mecanismos de nucleación es siempre la parte inicial de la curva, que en este caso se ajusta al modelo instantáneo. Recientemente, para el caso de la electrodeposición de Pd sobre GC en relina, se propuso que el exceso de corriente observado en los transitorios, se debía a la presencia de agua residual en el DES, la cual se estaría reduciendo sobre la nueva fase metálica como reacción colateral [166]. Dada la higroscopicidad de los DES, esto no debería claramente descartarse.

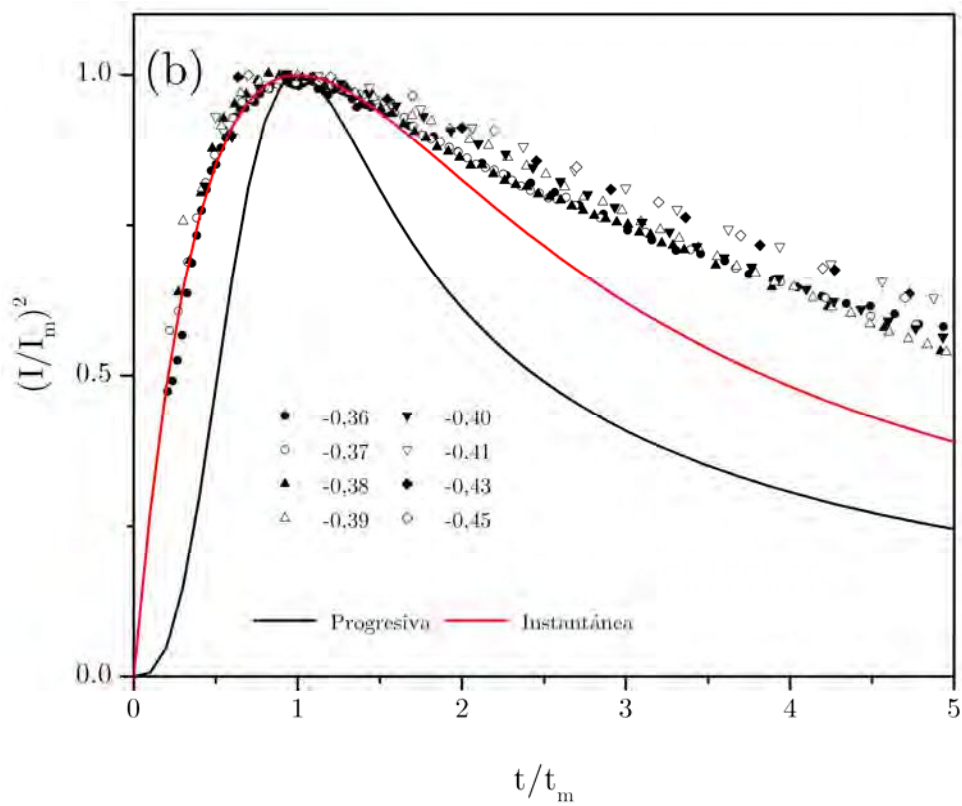
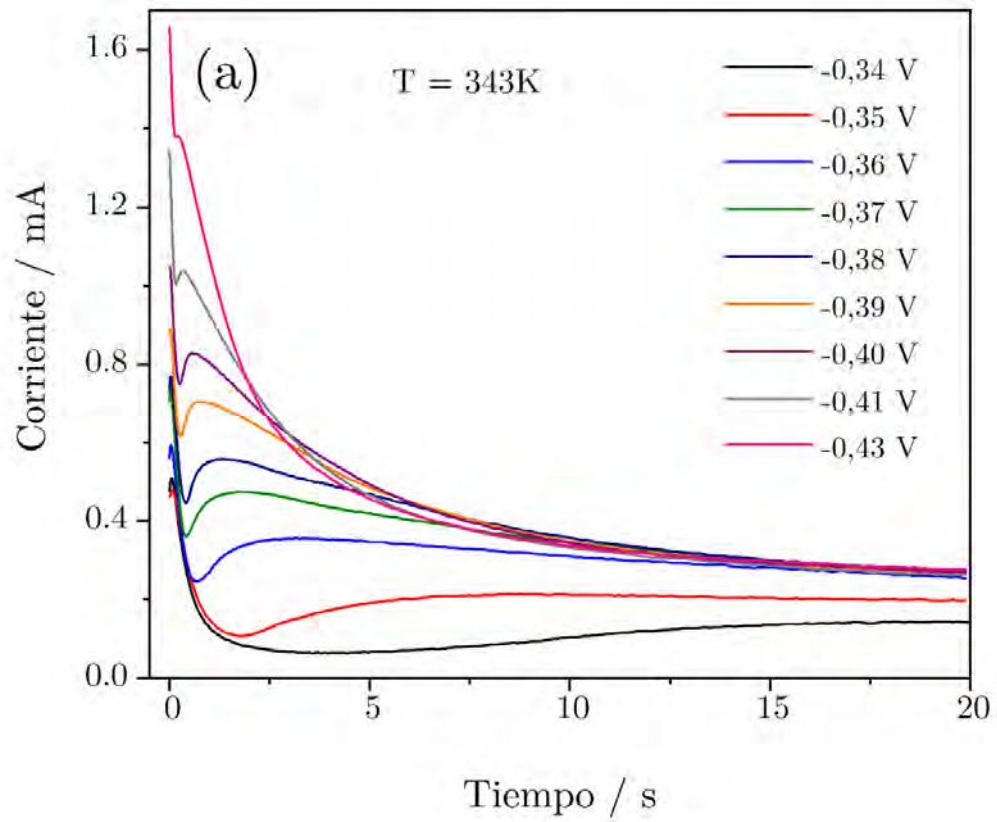


Figura 5.6. (a) Transitorios de corriente para la electrodeposición de Sn(II) sobre Cu en etalina en condiciones de *opd*; (b) Gráficos adimensionales de $(I/I_m)^2$ frente a t/t_m correspondientes a diferentes potenciales de reducción. Etalina + 1 M SnSO₄.

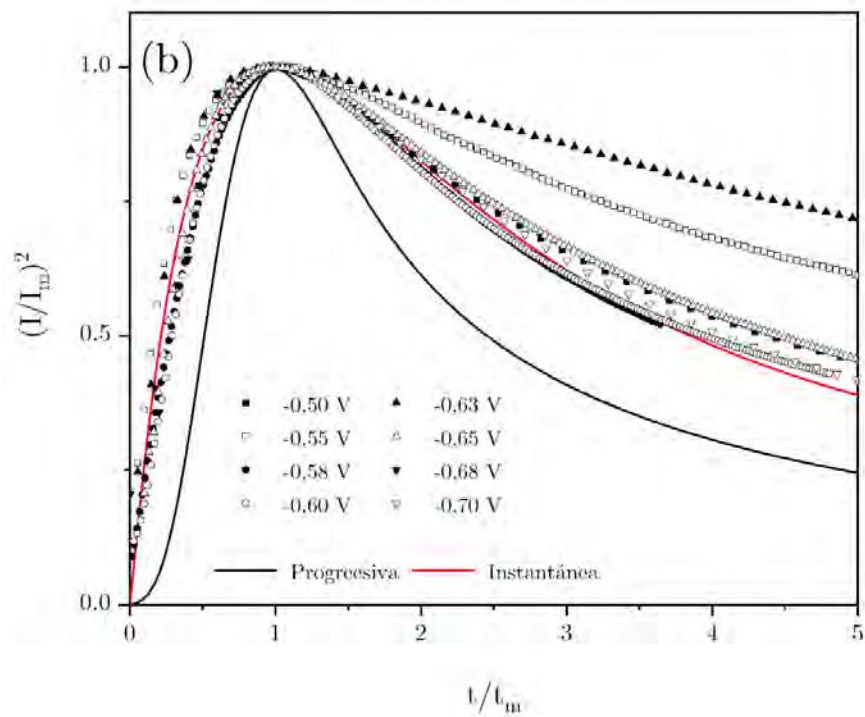
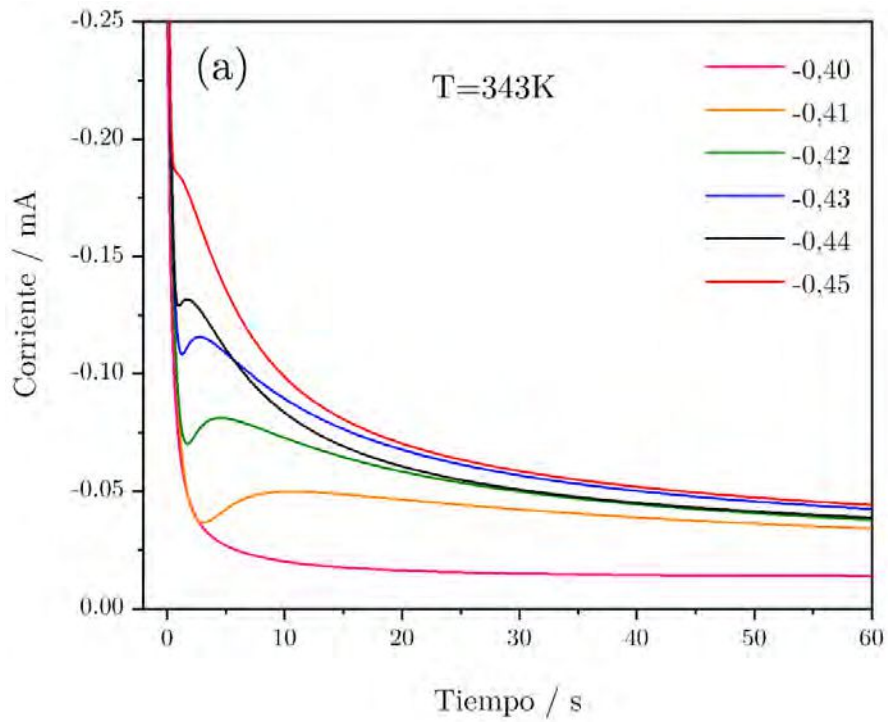


Figura 5.7. (a) Transitorios de corriente para la electrodeposición de Sn(II) sobre Cu en relina en condiciones de *opd*; (b) Gráficos adimensionales de $(I/I_m)^2$ frente a t/t_m correspondientes a diferentes potenciales de reducción. Relina + 0,1M SnCl₂.

5.3. Morfología de los depósitos

La morfología de los depósitos de Sn obtenidos a diferentes potenciales, en las soluciones de etalina 0,1 M SnSO₄ y relina 0,1 M SnCl₂, fue analizada en las micrografías obtenidas por SEM (Figs. 5.8 y 5.9).

En etalina, los depósitos producidos a -0,40 V durante 20 s (Fig. 5.8a) presentan pequeñas partículas redondeadas de aproximadamente 600 nm, con una distribución bastante homogénea sobre toda la superficie. Cuando se aplica -0,60 V (Fig. 5.8b), durante 20 s, el depósito resultante cubre toda la superficie con partículas en forma de coliflor de tamaños que alcanzan los 200 nm. A su vez, cuando el potencial se hace más negativo, -0,75 V (Fig. 5.8c), las partículas depositadas aumentan en tamaño y comienzan a aglomerarse formando una estructura superficial más compleja. Así, mientras que a los 20s todavía se puede observar una superestructura en forma de coliflor, a los 300 s (Fig. 5.8d) la película muestra la presencia de grandes partículas redondeadas y canales con una estructura similar a la de un laberinto.

En relina, las imágenes de los depósitos de Sn muestran morfologías diferentes. A -0,75 V y tiempos cortos (20 s) se observan partículas de 50 a 80 nm (a 343 K), y la superficie aparece totalmente cubierta por cristales. Entre -0,40 y -0,50 V se observan cristales facetados y dispersos cuando el tiempo supera los 60 s, en tanto que a -0,75 V la película de Sn parece compacta, no presenta ninguna estructura ordenada particular, como es en el caso de la etalina, y las partículas presentan facetas, también a diferencia de las películas formadas en etalina.

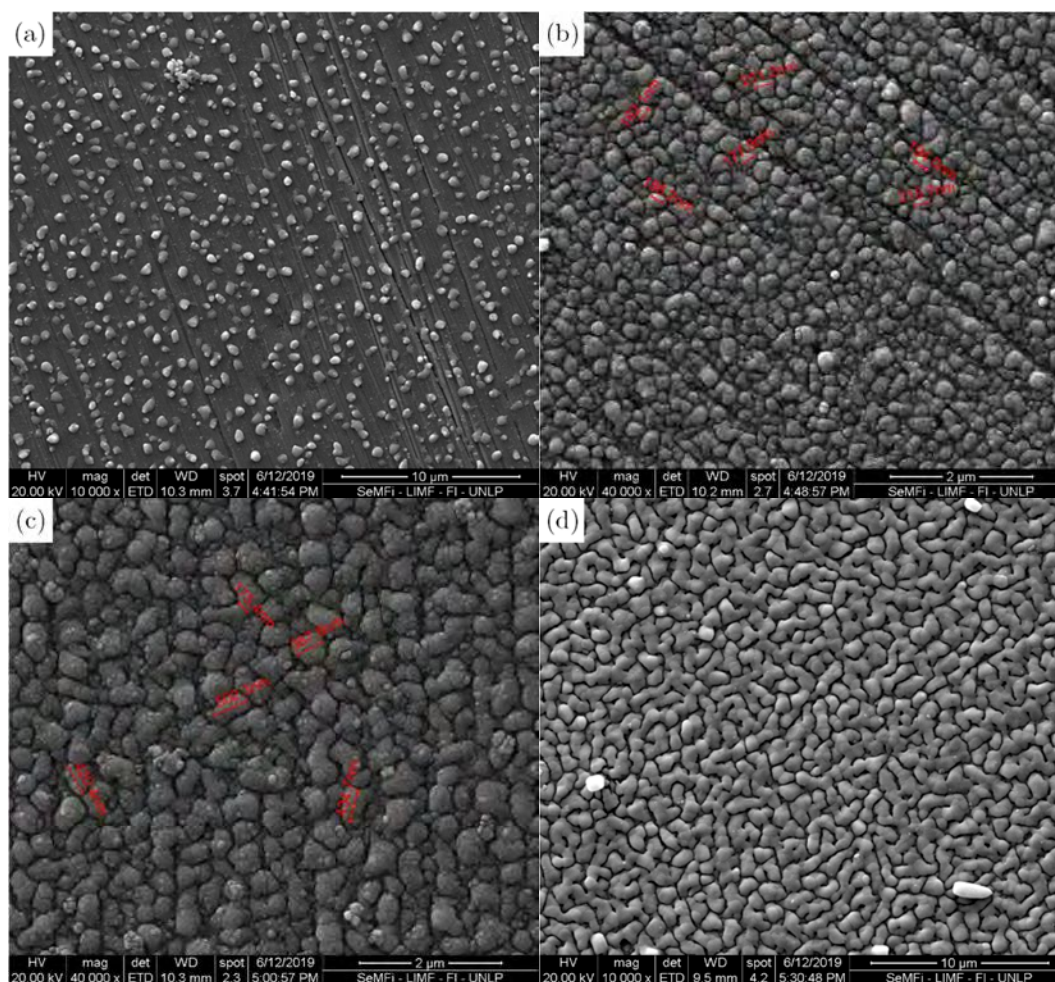


Figura 5.8: Imágenes SEM de depósitos de Sn en Cu obtenidas a 343 K y las siguientes condiciones: (a) $-0,40$ V, 20 s; (b) $-0,60$ V, 20 s; (c) $-0,75$ V, 20 s; (d) $-0,75$ V, 300 s. Etalina SnSO_4 0,1 M.

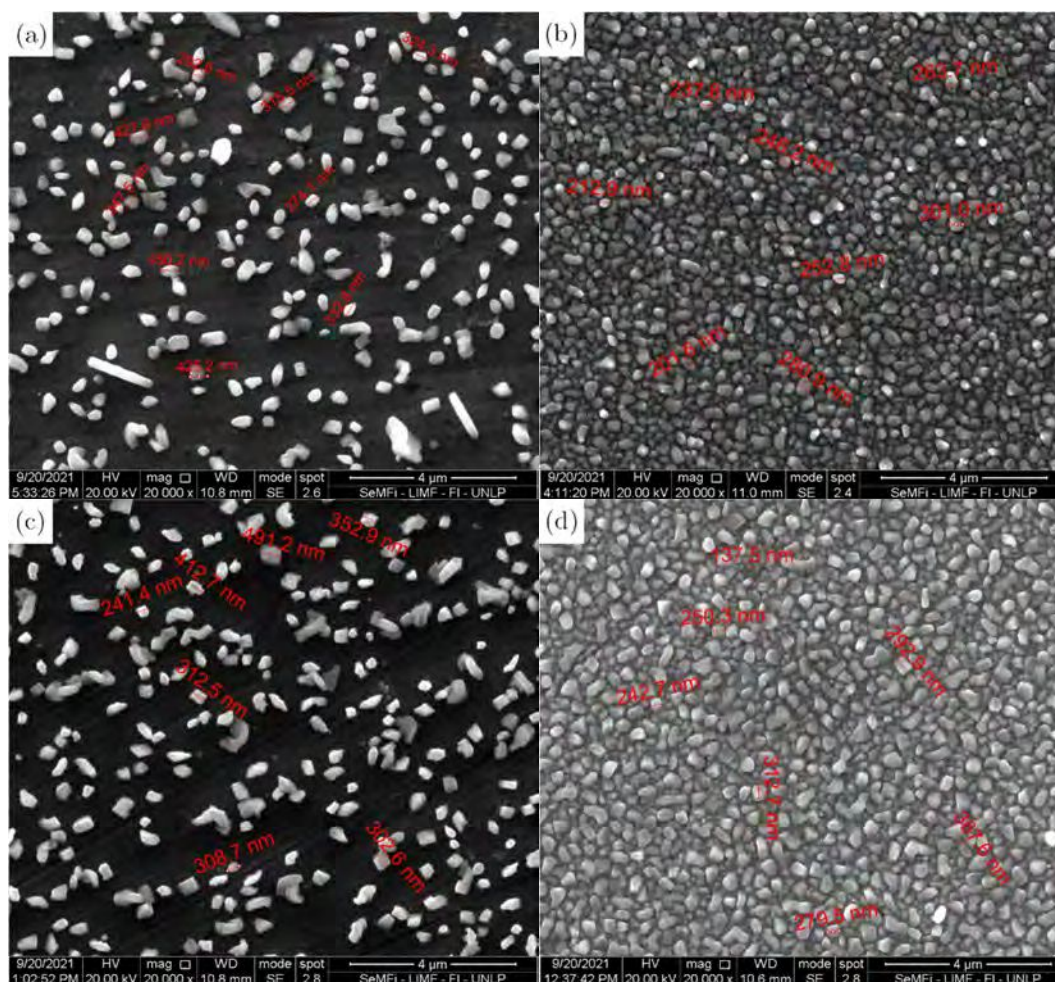


Figura 5.9: imágenes SEM del depósito de Sn sobre Cu en las siguientes condiciones: (a) $-0,50$ V y (b) $-0,75$ V. durante 300 s a 303 K; (c) $-0,45$ durante 60 s, (d) $-0,75$ V durante 60 s a 343 K. SnCl_2 0,1 M en relina.

3.4. Identificación de compuestos intermetálicos

Una de las cuestiones que se plantean, especialmente respecto a los depósitos obtenidos en la zona del *upd*, es si los átomos de Sn depositados permanecen en la superficie de Cu o difunden en la red del Cu, hecho éste que conduciría quizás a la formación de compuestos intermetálicos. Esto se debe a que, mientras el Cu es poco soluble en Sn, el Sn en cambio, presenta una alta solubilidad en Cu, lo que suele dar lugar a la formación de una fase rica en Cu [167]. En consecuencia, se realizó el análisis por DRX para obtener información

sobre el producto resultante de la electrodeposición del estaño sobre el cobre en los DES.

El espectro de rayos X obtenido tras la electrodeposición de Sn durante 300 s a $-0,35$ V (*upd*) presenta, además de los picos correspondientes al sustrato de cobre (ficha nº 00-004-0836), señales correspondientes a los intermetálicos ortorrómbico Cu_3Sn (ficha nº: 00-001-1240) y monoclinico Cu_6Sn_5 (ficha nº 00-045-1488), sin que la contribución del Sn sea significativa en los espectros (Fig. 5.10). Por otro lado, cuando el depósito de Sn se realiza a $-0,6$ V (*opd*) durante 600 s, el patrón de rayos X muestra la presencia de señales correspondientes al Sn metálico. Estos resultados son consistentes con la participación de tres procesos diferentes durante el proceso de electrodeposición de Sn: i) la deposición de iones de Sn(II) en la superficie de Cu; ii) la difusión de átomos de Sn en la red de Cu formando intermetálicos, especialmente en condiciones *upd*, es decir, baja concentración superficial de átomos de Sn; iii) el crecimiento de la película de Sn sobre el sustrato de Cu durante el proceso *opd*.

La ausencia de picos anchos en los espectros de difracción indica que los intermetálicos Sn-Cu producidos por el proceso de electrodeposición son cristalinos. Cabe señalar que las especies Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 son uno de los principales compuestos intermetálicos Cu-Sn, que generalmente se forman en los procesos de soldadura entre el sustrato de Cu y el Sn [168].

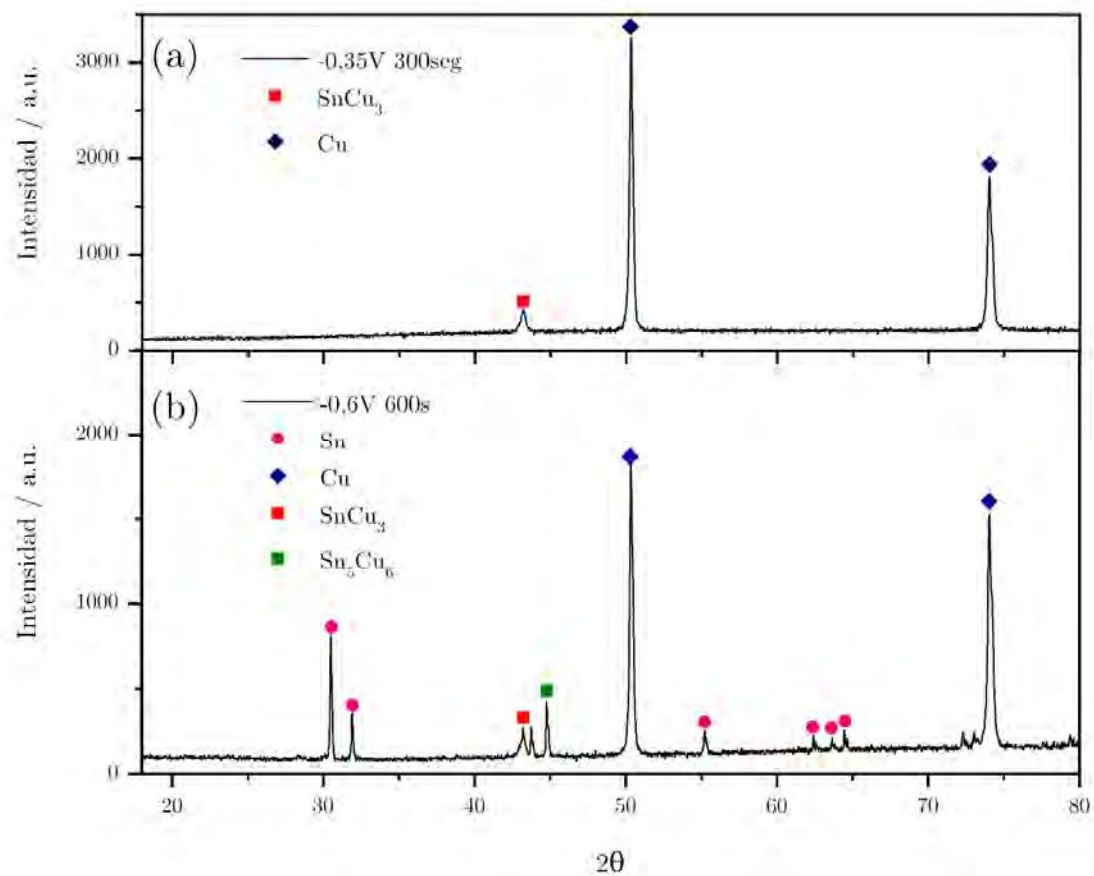


Figura 5.10: Difractograma de RX correspondiente a los depósitos de Sn producidos a $-0,35\text{ V (upd)}$ y $-0,6\text{ V (opd)}$ a diferentes tiempos.

5.5. Respuesta a la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Teniendo la base de los datos de impedancia electroquímica obtenidos en medio acuoso, se procedió a realizar el mismo estudio en los DES. Por consiguiente, se realizaron espectros de impedancia barriendo la frecuencia entre 10 mHz y 60 kHz, obteniéndose los datos de impedancia sólo después de que la corriente alcanzara un valor estacionario, esto ocurrió en un tiempo aproximadamente de 300 s de espera en el potencial de trabajo.

Los ensayos realizados en etalina con una solución 0,01 M de SnSO_4 en las regiones de potencial de *upd* y de *opd*, es decir, entre $-0,26$ y $-0,47\text{ V}$, muestran la presencia de dos respuestas bien definidas en la región de

subpotencial (región *upd*) y la de sobrepotencial (región de *opd*), con una transición suave entre ambas. Los diagramas de Nyquist obtenidos, por ejemplo, a 343 K y a -0,26 V (región *upd*) (Fig. 5.11a), muestran dos constantes de tiempo capacitivas, una a altas frecuencias y otra a bajas frecuencias. Los dos elementos de fase constantes correspondientes, pueden relacionarse en principio, a la capacitancia de la doble capa el de altas frecuencias (CPE_1) y a una pseudo-capacitancia de adsorción vinculada a la formación de un intermediario de reacción adsorbido mediante un proceso de transferencia de carga, el otro (CPE_2). Por el otro lado, para $E = -0,38V$ (región *opd*), se observa la presencia de un amplio bucle capacitivo seguido de una impedancia de Warburg a bajas frecuencias (Fig. 5.11b). Entre estas dos situaciones límite, se observó una lenta transición entre un comportamiento y otro, es decir una lenta disminución (del correspondiente máximo de la fase Φ vs. el log de la frecuencia en un diagrama de Bode) de la primera contribución capacitiva junto con un aumento progresivo (en el máximo de Φ vs log f) de la segunda y acompañada de un desplazamiento de la frecuencia del máximo hacia valores menores.

Es interesante destacar que, a medida que el potencial de electrodeposición se desplaza hacia valores más negativos, la fase correspondiente al CPE_1 disminuye constantemente, y su máximo se desplaza a frecuencias más bajas, es decir la correspondiente etapa del mecanismo global se vuelve más lenta.

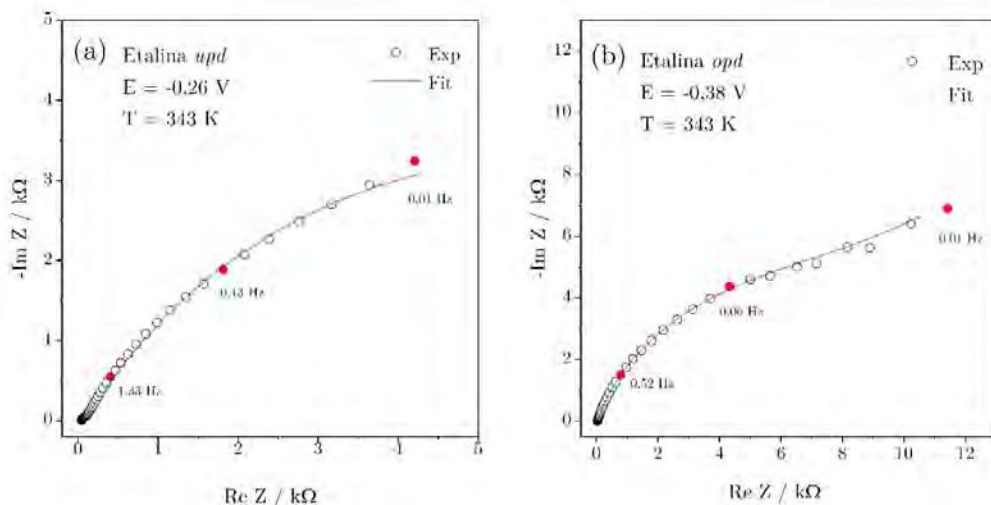


Figura 5.11: Diagramas de Nyquist experimentales y ajustados correspondientes a la electroreducción de Sn(II) en electrodos de Cu bajo condiciones de a) *upd* y b) *opd* . 0,01 M de SnSO₄ en etilena.

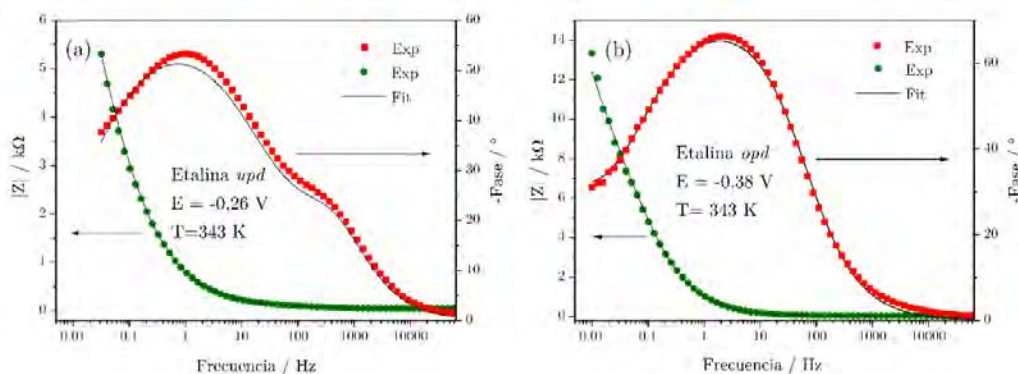


Figura 5.12: Diagramas de Bode para la electrodeposición de Sn a partir de 0,01 M de SnSO₄ en etilena a 343 K: (a) E = -0,26 V, (b) E = -0,38 V, ajustados según los circuitos representados en las Figs. 5.13a y 5.13b, respectivamente.

Los experimentos de EIS realizados con relina presentan algunas diferencias con respecto a los obtenidos con etalina. En primer lugar, se observa un fuerte desplazamiento de la parte real de la impedancia en los gráficos de Nyquist (Fig. 5.14), que está relacionado con el aumento de la resistencia de la solución al pasar de etalina a relina, debido a la menor conductividad y mayor viscosidad. Esta resistencia aumenta al disminuir la temperatura de la solución.

Así, mientras que para el relina la resistencia de la solución es del orden de 150-200 Ω a 343 K, cifra ya casi el doble de la correspondiente a la etalina, se eleva a 1000-1400 Ω para $T = 303$ K, y los valores de las impedancias asociadas a las diferentes constantes de tiempo aumentan drásticamente, tanto en las regiones de potencial *upd* como en las de *opd*. La respuesta de impedancia para la reacción de electrodeposición en el relina muestra una fuerte disminución cuando la temperatura aumenta de 303 a 343 K.

La impedancia electroquímica global puede entonces interpretarse en términos de dos circuitos equivalentes representados en la Figura 5.13. Como de costumbre, la resistencia del electrolito está representada por R_s y la capacidad de la doble capa aparece como parámetro distribuido sobre la superficie y representada por el elemento de fase constante (CPE_1), siendo

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha} \quad (5.5)$$

siendo $j = \sqrt{-1}$ y α e Y_0 los parámetros CPE independientes de la frecuencia ω .

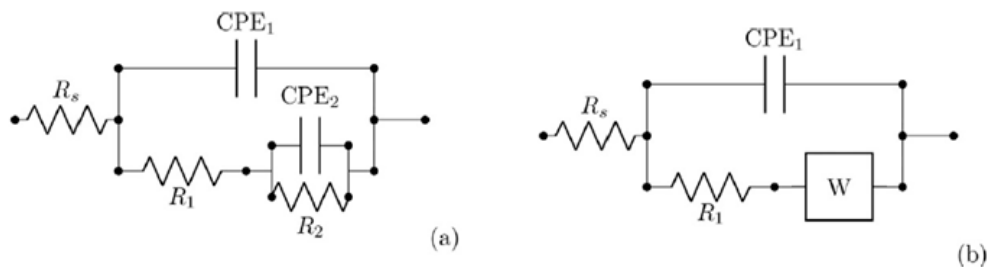


Figura 5.13. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales

La constante de tiempo capacitiva CPE_2R_2 corresponde a la impedancia interfacial para un proceso de electrosorción rápido. Una impedancia de Warburg (W) aparece en los espectros dentro del rango del mHz y corresponde

a la difusión lineal semi-infinita de especies solubles de Sn(II) hacia la superficie del electrodo, proceso registrado como una corriente catódica limitante en la región *opd*, cuando el potencial de electrodo alcanza altos sobrepotenciales negativos (Figs. 5.1, 5.3).

Los datos experimentales y ajustados obtenidos de los circuitos anteriores muestran una buena concordancia según los diagramas de Bode correspondientes (Fig. 5.12), a pesar de la complejidad esperada del proceso electroquímico y la simplicidad del circuito equivalente propuesto. Los parámetros obtenidos del procedimiento de ajuste muestran una variación de diez veces en Y_0 entre el primer y el segundo componente CPE del circuito cuando el electrodo se establece dentro del rango potencial relacionado con el proceso *upd*. Tal diferencia es consistente con valores relacionados con la contribución de la doble capa y la presencia de una capa delgada adsorbida en la superficie del electrodo, con una disminución en n de 0,9 a 0,65-0,75, una disminución consistente con un aumento en la falta de homogeneidad de la superficie. Además, los valores obtenidos para las diferentes resistencias disminuyen, como era de esperar, para el mismo DES con el potencial de electrodeposición, y notablemente de etalina a relina.

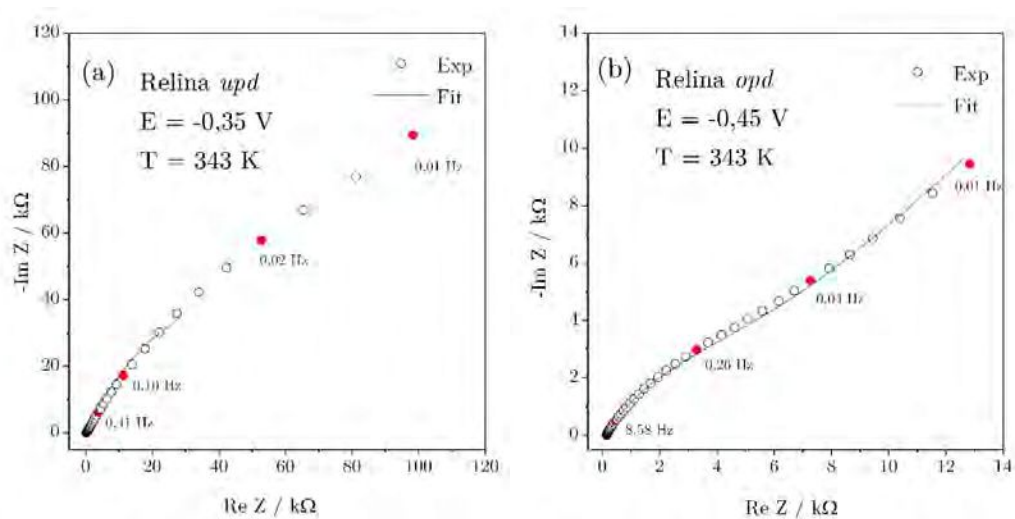


Figura 5.14: Diagramas de Nyquist experimentales y ajustados correspondientes a la electrodeposición de iones de Sn(II) sobre Cu en relina : (a) $E = -0,35$ V a 303 K; (b) $E = -0,45$ V a 343 K.

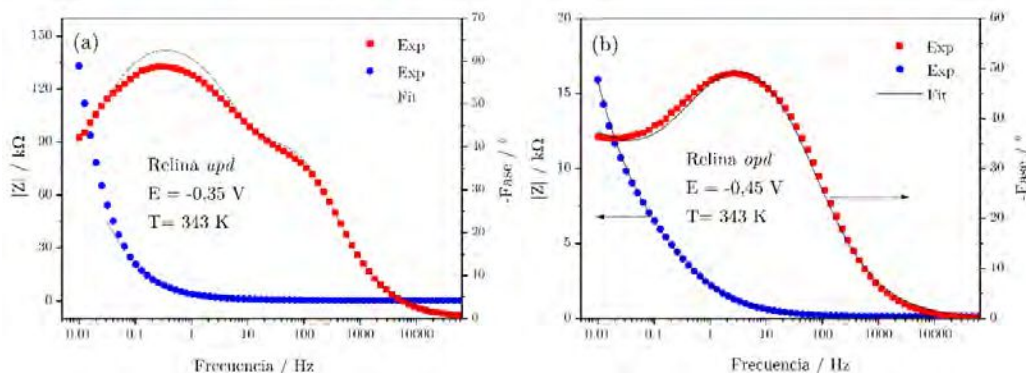


Figura 5.15: Gráficos de Bode para la electrodeposición de Sn sobre Cu a partir de 0,01 M SnCl_2 en relina a 343 K: (a) $E = -0,35$ V; (b) $E = -0,45$ V ajustados según los circuitos representados en las Figs. 5.13a y 5.13b, respectivamente.

5.6. Voltamperometría con electrodo de disco rotante

Las medidas realizadas con el electrodo de disco rotante de Cu nos permitieron obtener información cinética complementaria sobre el proceso de electrorreducción del Sn(II) en ambos DES y compararla con los datos obtenidos previamente en soluciones acuosas [164]. Se llevaron a cabo barridos voltamperométricos a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ entre $-0,12$ y $-0,75$ V variando la velocidad de rotación de 500 a 5000 rpm, a distintas temperatura de 313 a 353 K tanto en etalina como en relina.

En etalina (Figura 5.16a), el barrido hacia potenciales negativos muestra una corriente catódica límite desde aproximadamente $-0,5$ V hacia menores potenciales, debido al control de transporte de masa en el proceso de electrorreducción del Sn(II). Esta corriente límite muestra un aumento lineal

con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, con una pendiente que aumenta con la temperatura (Fig. 5.16b). El posterior barrido de potencial positivo muestra un único pico de corriente anódica amplio y asimétrico asociado al proceso de electrodisolución del depósito de Sn previamente producido. A medida que aumenta la velocidad de rotación, la reacción de electrodisolución se vuelve más irreversible y el pico de corriente de electrodisolución del estaño se desplaza hacia la región del potencial asociada con la propia electrodisolución del Cu.

Para el caso de la relina sólo se realizaron barridos voltamperométricos lineales desde -0,2 V hacia menores potenciales, en virtud de que el proceso de remoción del estaño es, ya a $\omega = 0$, más irreversible que en la etalina, por lo que cualquier aumento de ω daría lugar a un fuerte solapamiento entre las zonas de potencial para la electrodisolución del Sn y del Cu.

Los barridos de potencial lineal resultantes muestran una corriente catódica límite desde aproximadamente $E = -0,7$ V hacia menores valores de potencial, es decir, comienza a aparecer a potenciales más negativos que en el caso de la etalina. La presencia de un pequeño pico de corriente a aproximadamente -0,47 V y una loma a aproximadamente -0,57 V, preceden la aparición de la corriente límite de difusión y, aunque se observan ya para $\omega = 500$ rpm, su contribución disminuye a medida que aumenta la velocidad de rotación (Figura 5.17a). Esto indica que los valores más bajos de ω no son lo suficientemente altos respecto a la velocidad de barrido como para alcanzar una concentración en estado estacionario de iones de Sn(II) en la superficie del electrodo. La contribución de los picos de corriente se hace más evidente a medida que la temperatura se reduce a 303 K, debido a la fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura (Fig. 5.18). El incremento abrupto de la viscosidad aumenta el espesor de la capa límite hidrodinámica, y como la

condición de transferencia de masa totalmente limitada no se aplica a la RDE, la forma del perfil de corriente se aproxima a la de una voltamperometría de barrido lineal simple en un electrodo estacionario. Hay que tener en cuenta que la viscosidad de la relina aumenta de 28 a 527 mPas cuando la temperatura disminuye de 353 a 303 K [163], mientras que la viscosidad de la etalina sólo aumenta de unos 8 a unos 25×10^{-2} mPas para el mismo rango de temperatura [169]. Considerando que la relación entre los espesores de las capas hidrodinámicas correspondientes a la relina y a la etalina es [91].

$$\frac{\delta_h^r}{\delta_h^e} = \left(\frac{v_r}{v_e}\right)^{1/2} \quad (5.6)$$

resulta que, a la temperatura más baja, es decir, 303 K, esta relación es de aproximadamente 19 y para 353 K alrededor de 3, es decir, disminuye fuertemente. Esto explica, en parte, el diferente comportamiento observado entre la relina y la etalina.

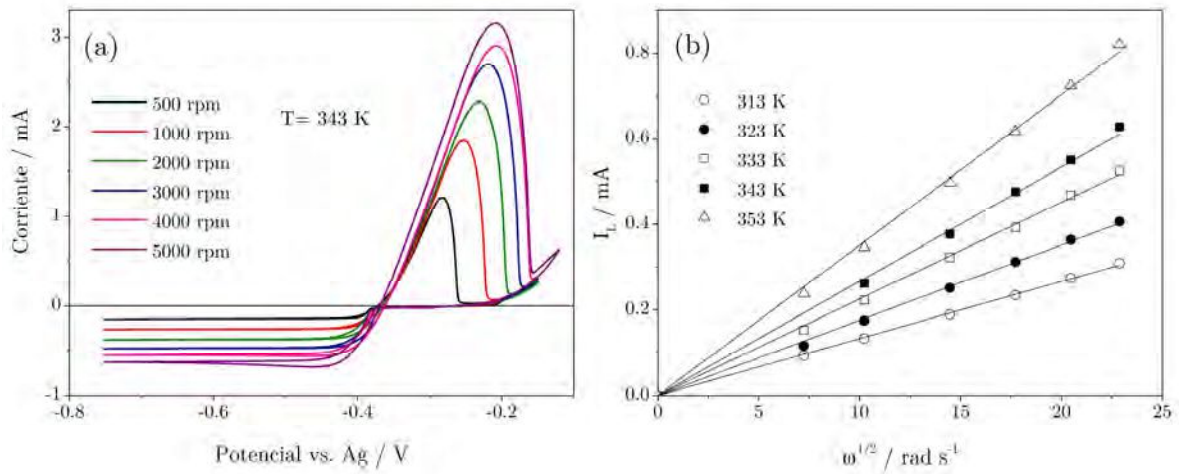


Figura 5.16: (a) Voltamperogramas de electrodos de disco rotante para la electrodeposición de Sn sobre Cu en etalina a diferentes velocidades de rotación; (b) gráfico de Levich correspondientes a las corrientes límite catódicas obtenidas en (a).

El efecto de la viscosidad mucho más alta y la conductividad más baja de la relina respecto a la etalina también se refleja en los valores alcanzados por las corrientes límites: para la relina resultan mucho más bajas que para la etalina, lo cual no quita que, como en el caso de la etalina, satisfagan la una dependencia lineal con $\omega^{1/2}$ (Fig. 5.17b).

Por tanto, considerando que la corriente de electroreducción en ambos DES obedece a la ecuación de Levich [91].

$$I_L = 0,62nFAC_0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (5.6)$$

donde n es el número de electrones, F la constante de Faraday, A el área del disco, C_0 la concentración en el seno, D el coeficiente de difusión de la especie, ν la viscosidad cinemática y ω la velocidad de rotación en radianes, se determinaron los coeficientes de difusión de los iones Sn(II) en la etalina y la relina a las diferentes temperaturas, considerando los valores de densidad y viscosidad dinámica publicados en la literatura [163], [169].

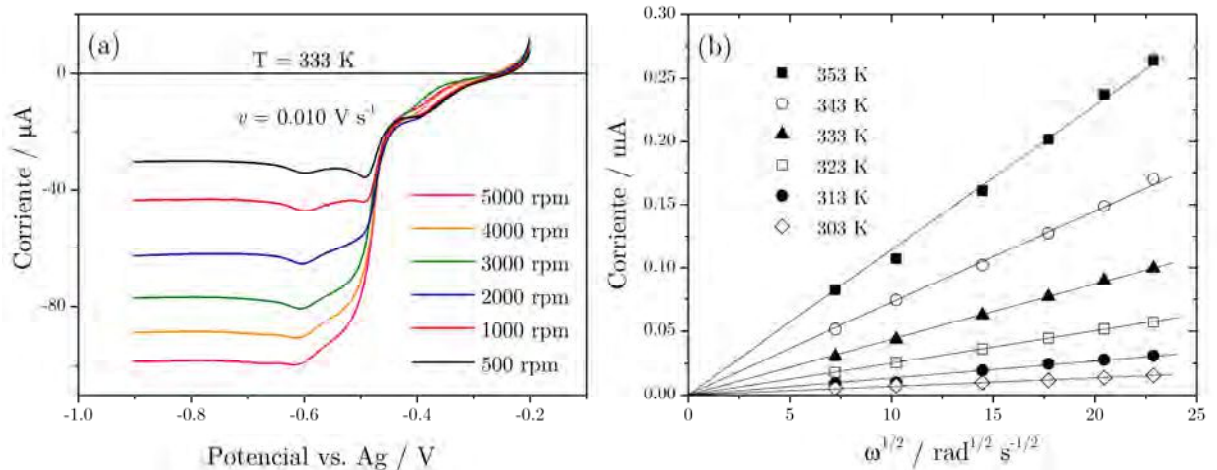


Figura 5.17: (a) Voltamperogramas de electrodo de disco rotante realizados a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la electrodeposición de Sn sobre Cu en relina a diferentes velocidades de rotación; (b) gráficos de Levich correspondientes a las corrientes límite catódicas obtenidas de (a).

Para la etalina, el coeficiente de difusión resultó de 2.93 (313 K), 4.19 (323 K), 5.61 (333 K), 6.81 (343 K) and 9.77 (353 K) $\times 10^{-7}$ cm² s⁻¹, mientras que para la relina se obtuvieron valores de 7.12×10^{-9} (303 K), 1.61×10^{-8} (313 K), 3.48×10^{-8} (323 K), 6.93×10^{-8} (333 K), 1.31×10^{-7} (343 K) y 2.38×10^{-7} (353 K) cm² s⁻¹. Estas cifras muestran que los coeficientes de difusión del Sn(II) son entre dos y tres órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos para los iones Sn(II) en soluciones acuosas de ácido sulfúrico [164], [170], lo cual decididamente influye en los cambios observados en los DES respecto a las soluciones ácidas acuosas, particularmente sobre el proceso de transporte de masa durante la reacción de electrodeposición.

Teniendo en cuenta los coeficientes de difusión obtenidos para las diferentes temperaturas y considerando que su dependencia con la temperatura satisface una relación de Arrhenius, a partir de los gráficos correspondientes se derivaron las energías de activación de 11,48 y 27,10 kJ mol⁻¹ para el proceso de difusión en etalina y relina, respectivamente (Fig. 5.19), los cuales pueden compararse con la de 9,29 kJ mol⁻¹ obtenida previamente en el capítulo IV para el mismo proceso en solución acuosa de ácido sulfúrico [164].

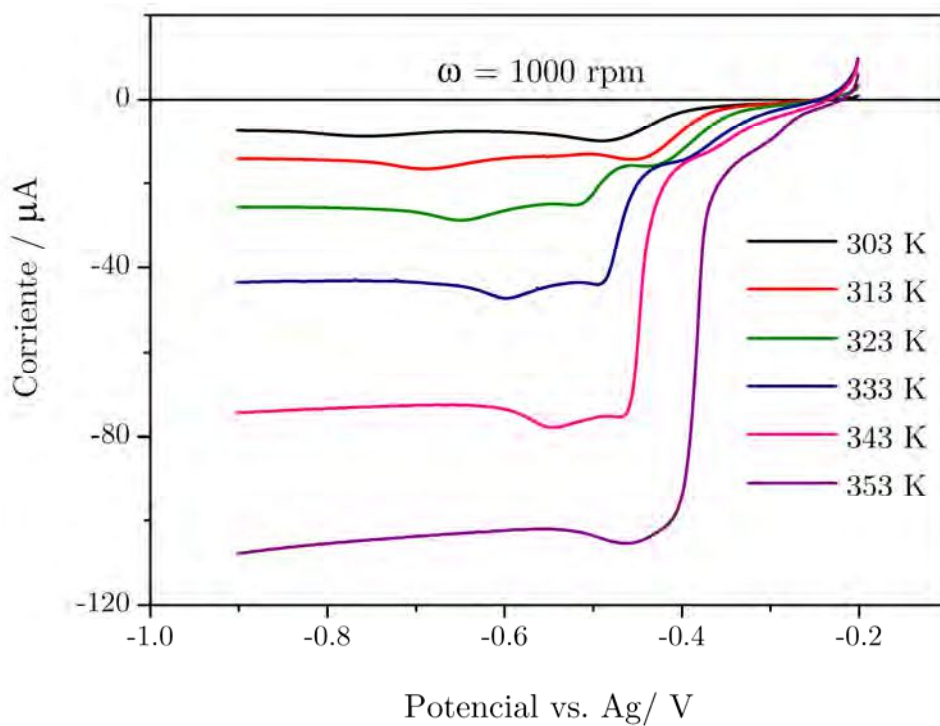


Figura 5.18: Voltamperogramas de electrodo de disco rotante realizados a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la electrodeposición de Sn sobre Cu en relina a diferentes temperaturas.

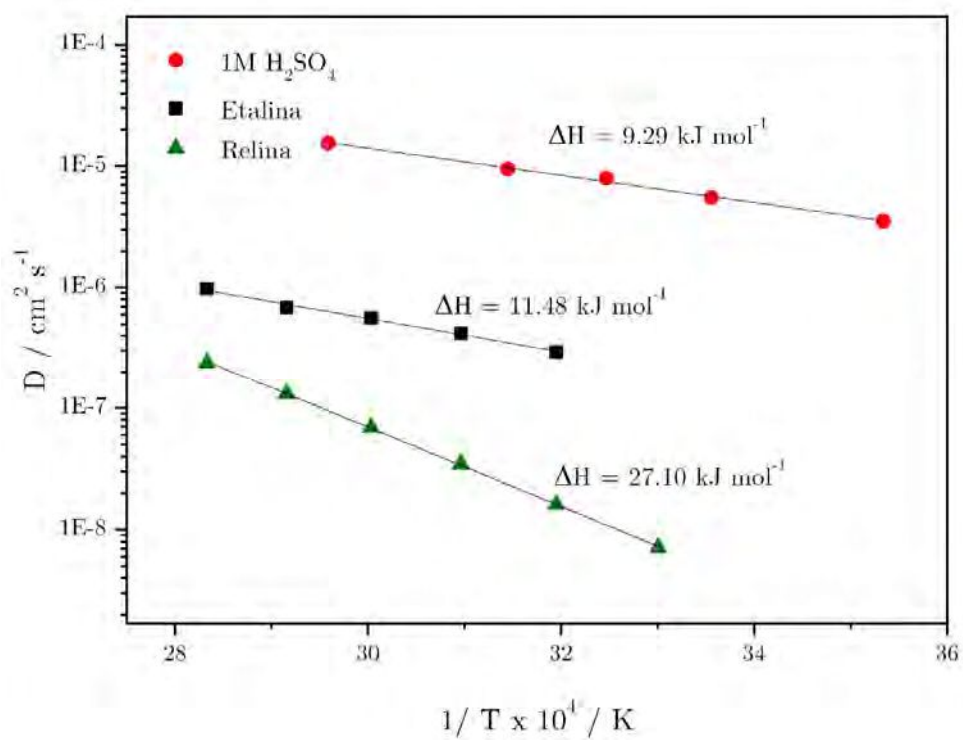


Figura 5.19: Gráfico de Arrhenius obtenido a partir de los coeficientes de difusión resultantes de los gráficos de Levich en 5.16b y 5.17b. También se muestran los datos de la electrodeposición de Sn(II) en 1 M de H₂SO₄ a modo de comparación.

5.7. Conclusiones

Del estudio llevado a cabo en los solventes eutécticos profundos, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1.- Los solventes eutécticos profundos son efectivamente una alternativa a los electrolitos ácidos para el proceso de electrodeposición de estaño.

2.- Aparece una mayor dependencia en la cinética de electrodeposición con la temperatura en el caso de la relina respecto a la etalina, debido a los marcados cambios de viscosidad.

2.- Las propiedades fisicoquímicas de los solventes afectan sensiblemente tanto el transporte de materia como la cinética de electrodeposición del estaño. Los coeficientes de difusión del estaño se reducen en dos y tres órdenes de magnitud respecto a las soluciones acuosas y la energía de activación sufre un significativo incremento a medida que se pasa del medio acuoso a la etalina y a la relina.

3.- La electrodeposición de estaño sobre cobre en relina y etalina ocurre también en condiciones de sub- y sobre-potencial, sin embargo no se observan las mismas respuestas transitorias en ambos DES.

4.- A bajos cubrimientos de estaño, lo que prepondera es la difusión de los átomos de estaño depositados dentro de la red del cobre con la consiguiente formación de compuestos intermetálicos. A medida que la carga de electrodeposición se incrementa con el aumento del sobrepotencial, la formación

de una estructura de estaño sobre la superficie del cobre prepondera sobre la formación de intermetálicos bajo la superficie.

5.- La morfología de los depósitos indican que son más cristalinos en relina que en etalina, presentando partículas más facetadas que mantienen cierta individualidad alcanzando mayor cubrimiento superficial sin presentar estructuras preferenciales, como lo hace la etalina.

CAPÍTULO VI

Desarrollo de los ánodos para baterías de ion litio

Como se expuso en la introducción, tanto el estaño como el óxido de estaño tienen gran potencial como material para ánodos de baterías de ion litio, ya que sus capacidades teóricas, 944 mA/hg y 1044 mA/hg, respectivamente, triplican las capacidades de las actuales baterías comerciales, que utilizan carbono como matriz de intercalación. En el presente capítulo final de la tesis, se describe lo que sería el corolario del objetivo del trabajo llevado a cabo hasta aquí: demostrar que es posible diseñar ánodos de estaño para una batería de ion litio por técnicas electroquímicas, a partir de los conocimientos fundamentales adquiridos en las etapas previas de estudio, descritas en los capítulos anteriores, introduciendo, además, como novedad, en este caso, el empleo de un solvente eutéctico profundo que permita evitar los electrolitos acuosos ácidos. Teniendo en cuenta las cuestiones cinéticas halladas en los capítulos anteriores, junto a las limitaciones del transporte de materia observadas en los DES estudiados, se optó por sintetizar un DES en base a una sal de estaño, de forma tal de aportar una alta concentración del ion en la solución.

Otro problema que encarar era el de los fenómenos de expansión y contracción en el material de electrodo durante el ciclo electroquímico, debido a los procesos de intercalación del litio en la red del estaño, cambios de volumen que deterioran progresivamente la estructura de electrodo, produciendo una pérdida de contacto eléctrico con el colector de corriente, afectando

sensiblemente la capacidad de almacenamiento del ánodo en la batería. Un posible enfoque para contrarrestar este problema, era diseñar arquitecturas de electrodos tridimensionales con suficiente porosidad y elasticidad como para acomodarse frente al fenómeno mecánico de expansión [171]. Una estructura porosa y abierta permite un rápido transporte de electrolito, mientras que un área específica alta es siempre conveniente para las reacciones electroquímicas de superficie [172]. De allí que se decidiera construir electrodos de espuma de cobre por electrodeposición y comparar su performance con simples ánodos hechos a base de delgadas láminas brillantes de cobre.

El estudio de la electrodeposición de estaño tanto en soluciones ácidas (capítulo IV) como desde solventes eutécticos profundos (capítulo V) indican que el Sn difunde en la red del cobre generando compuestos intermetálicos (SnCu_3 y Sn_5Cu_6). Para prevenir, o al menos desfavorecer, su formación, se propuso entonces agregar una capa barrera a esta difusión aplicando óxido de grafeno reducido electroquímicamente (ERGO), teniendo en cuenta que, de acuerdo a los datos bibliográficos, este material tiene mayor conductividad eléctrica ($8,5 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$) [173] [174] que el grafeno $0,1 \text{ S m}^{-1}$ [175], o el óxido de grafeno $8 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ [176]. La producción de grafeno a partir de la exfoliación de grafito a través de un proceso de oxidación, conlleva a la funcionalización de grupos conteniendo oxígeno, lo cual altera significativamente la estructura y propiedades del producto formado, causando que el óxido de grafeno producido actúe más bien como aislante eléctrico, con baja conductividad térmica. De allí la necesidad de reducir, química o electroquímicamente, el producto grafenoide generado en la exfoliación. De acuerdo al proceso de reducción aplicado, serán pues las propiedades del producto final, afectando esto la performance del material resultante. Los métodos de reducción del óxido de grafeno por vía química son variados [173],

[177]–[184], y en general implican la participación de agentes químicos tóxicos y considerable consumo de energía, junto al empleo de equipamiento especial. En comparación, el proceso de reducción electroquímica es amigable respecto al medio ambiente y de menor consumo energético.

Con el empleo de ERGO en la constitución del ánodo de estaño se busca, además, coadyuvar en la absorción del estrés mecánico debido al cambio de volumen de las partículas de Sn/SnO₂ y, aumentando la masa de material activo, aumentar la capacidad específica del electrodo, mediante la intercalación del litio en la estructura grafenoide.

El proceso de desarrollo y testeo de los ánodos de estaño comprendió la preparación de electrodos con diferentes estructuras superficiales del colector de corriente de cobre: una correspondiente a una simple lámina brillante de Cu y otra en cambio soportando una espuma de Cu generada electroquímicamente. Todos los electrodos fueron recubiertos primeramente con óxido de grafeno (GO) mediante el método de *dropcasting*, el cual fue luego reducido electroquímicamente para transformarlo en ERGO. Sobre estos sustratos, se electrodepositó estaño en el DES mencionado. Finalmente, para ampliar el estudio de capacidad, se comparó la performance de electrodos de estaño y de óxido de estaño. En este último caso, se realizó una electro-oxidación del Sn para obtener un depósito de SnO₂. De esta forma se pudieron comparar electrodos con alta y baja área específica, con estaño y con óxido de estaño.

6.1 Preparación del colector de corriente: espumas de cobre

En la bibliografía se describen diferentes métodos para la obtención de espumas metálicas, desde electrodepositar el metal de interés sobre una espuma de poliuretano y luego eliminar el sustrato por medio de la temperatura [185], a generar la estructura tridimensional a través de la mezcla de 2 fases y eliminar

preferencialmente una [186], [187], hasta obtener espumas por vía electroquímica, donde, aplicando una alta densidad de corriente, se produce un desprendimiento masivo de burbujas de hidrógeno, las cuales sirven como molde transitorio para la estructuración de la espuma metálica [188].

Para generar las espumas por vía electroquímica se diseñó una celda de dos electrodos en polipropileno, de forma tal de poder contar con una geometría de celda perfectamente definida y versátil al momento de preparar los electrodos de espuma. Se utilizó una chapa de cobre como cátodo y un alambre de cobre en forma de espiral como ánodo. Para la electrodeposición de cobre, se partió de las siguientes combinaciones de electrolito, densidad de corriente y tiempo.

Electrolitos

- 1- 0,5M H₂SO₄ + 0,2M CuSO₄
- 2- 0,5M H₂SO₄ + 0,2M CuSO₄ + 1mM CTAB (Bromuro de cetiltrimetilamonio)
- 3- 0,5M H₂SO₄ + 0,2M CuSO₄ + 0,3M NaSO₄

Condiciones de densidad de corriente de 0,5 A/cm² y 2 A/cm², se probaron con 5, 10, 20 y 40 s de depósito con los 3 electrolitos. Además, con los electrolitos 1 y 3 se realizaron muestras con 5 s a 2 A/cm² + 20 min a 0,04 A/cm² y 5 s a 2 A/cm² + 10 min a 0,04 A/cm².

El electrolito 3 que contiene NaSO₄ no generó espumas en ninguna de las combinaciones de corriente – tiempo. La formación de espumas se obtuvo con los electrolitos 1 y 2 a partir de 2 A/cm² de densidad de corriente con tiempos entre 10 y 20 s, dado que a tiempos superiores se formaron inhomogeneidades en la superficie del electrodo. La figura 6.1 muestra las espumas obtenidas con los electrolitos 1 y 2, con y sin CTAB en solución, a 2 A/cm² y 20 s de deposición. Las espumas obtenidas sin CTAB (fig. 6.1a) tienen una porosidad que varía

entre 30 y 70 μm con espesores de pared de 30 μm . En las espumas con agregado de CTAB (fig. 6.1b), muestran un tamaño de poro más homogéneo, que oscila entre 20 y 30 μm , con espesores de pared de aproximadamente 7 μm .

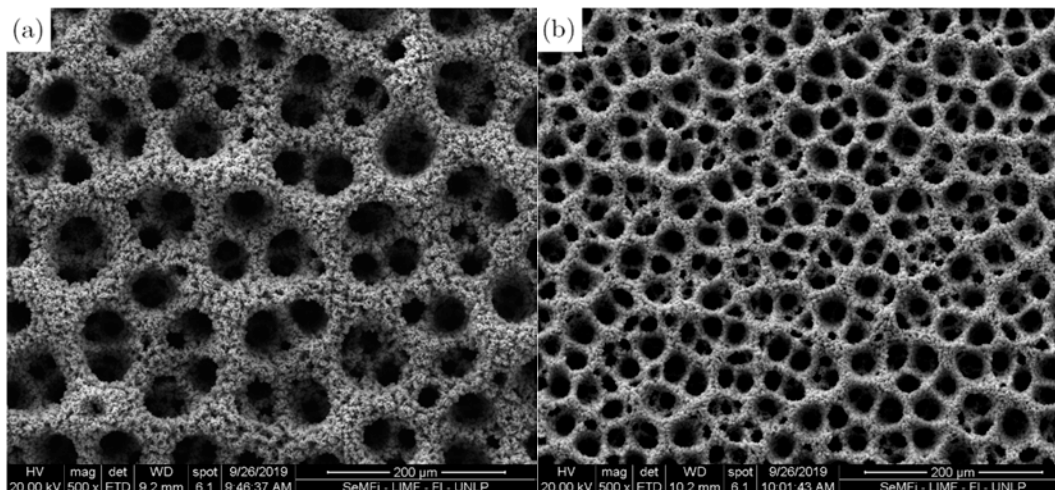


Figura 6.1 Espumas de cobre formadas a 2 A/cm² y 20 seg a) electrolito 1, b) electrolito 2.

A las espumas, luego de formadas, se les realizó un tratamiento térmico con el objetivo de sinterizar las partículas depositadas y aumentar la resistencia mecánica del depósito metálico. El tratamiento térmico se realizó en un horno tubular, bajo atmósfera de Ar-H, de manera de evitar la oxidación del cobre y permitir su recristalización. La figura 6.2 muestra la rampa de temperatura del tratamiento, que comienza a temperatura ambiente y llega a los 773 °K; luego se mantiene 2 h a esta temperatura y finalmente se enfría en el horno hasta temperatura ambiente. Desde el inicio del tratamiento hasta que se enfría por debajo de los 593 °K se mantiene en atmósfera de argón para evitar la oxidación del cobre. Las muestras, entonces, se colocaron en un cuenco cerámico con grafito, como agente reductor, para que reaccionando con el oxígeno que pueda estar presente, genere una atmósfera reductora de monóxido de carbono.

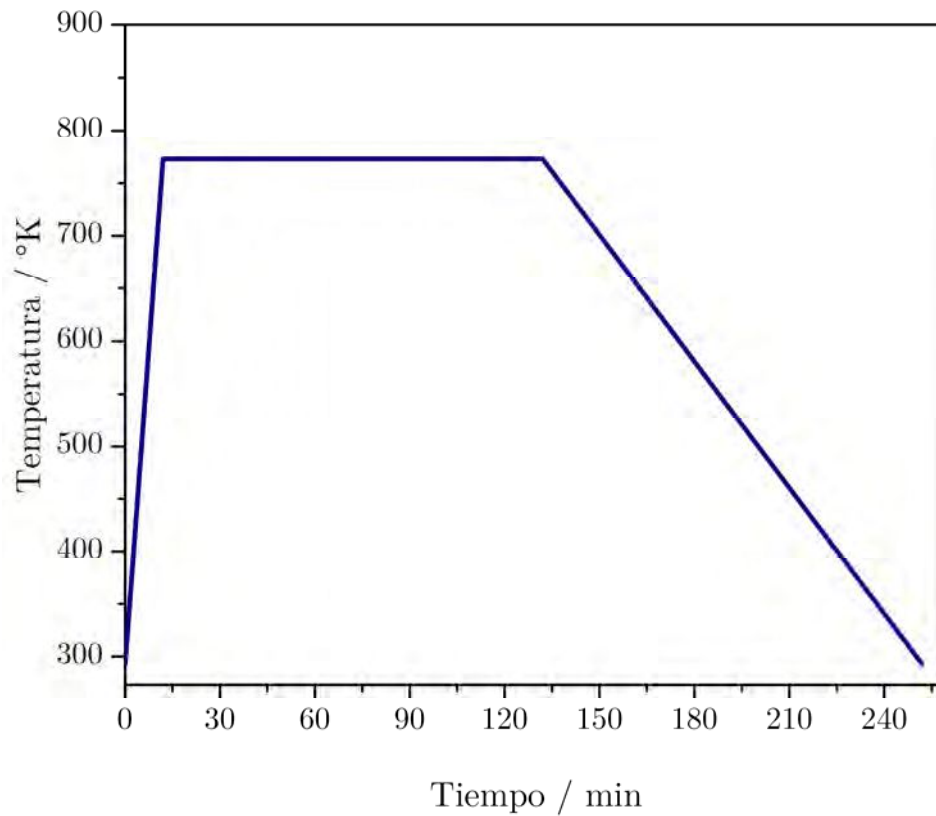


Figura 6.2. Diagrama temperatura-tiempo del tratamiento térmico.

La figura 6.3 muestra el antes y el después del tratamiento térmico en las espumas; se observa un crecimiento en el tamaño de las partículas en las dendritas, pasando de 200-300 nm, para las espumas sin CTAB, a 900 nm, y para las espumas con CTAB, de 70nm a 300nm en promedio. La recristalización del cobre y crecimiento de las partículas generó un aumento en la resistencia mecánica de las espumas.

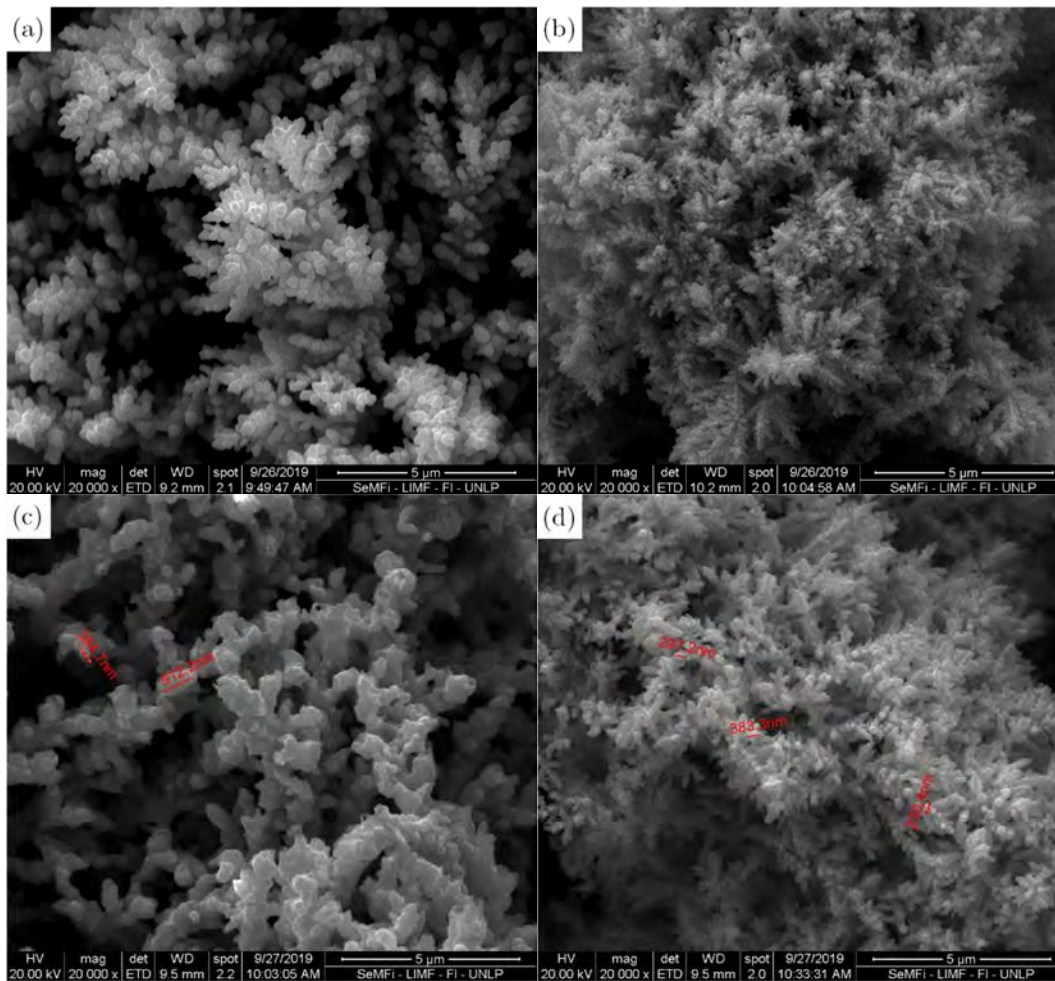


Figura 6.3. Espumas con 2 A/cm² y 20 seg. Sin tratamiento térmico a) electrolito 1, b) electrolito 2. Con tratamiento térmico c) electrolito 1, d) electrolito 2.

6.2 Producción de óxido de grafeno reducido electroquímicamente

El óxido de grafeno (GO) fue obtenido en el laboratorio mediante una exfoliación electroquímica, en dos etapas, de barras de grafito comercial, en solución de 0,5 M H₂SO₄, aplicando potenciales de 2 V (para la intercalación de iones) y 3,5 V (para la exfoliación) durante 5 minutos. El exfoliado se centrifuga para separar y obtener el precipitado, y luego se lava varias veces con agua hasta alcanzar un pH neutro. El sólido resultante se seca en estufa a 333 K y con él se prepara una suspensión de GO en agua (1 mg/mL), se sonica y luego

se deposita sobre los electrodos, utilizando 120 μl de la misma, por el método de *drop casting*, dejándose secar en estufa a 333 K [189].

Para la preparación de los electrodos modificados con ERGO (óxido de grafeno reducido electroquímicamente), se aplicó un potencial de -1,5 V vs. Ag/AgCl durante 10 minutos, en solución buffer de fosfato de pH 7, a fin de reducir el GO a ERGO [190].

Las imágenes y espectros obtenidos, tanto de las espumas como de las láminas de cobre con el recubrimiento de ERGO, se muestran en la figura 6.4. En ambas muestras se observa una distribución homogénea del ERGO sobre toda la superficie; un detalle a mayor magnificación (figura 6.5), muestra a la izquierda de la imagen una fina capa de ERGO envolviendo la estructura dendrítica de la espuma.

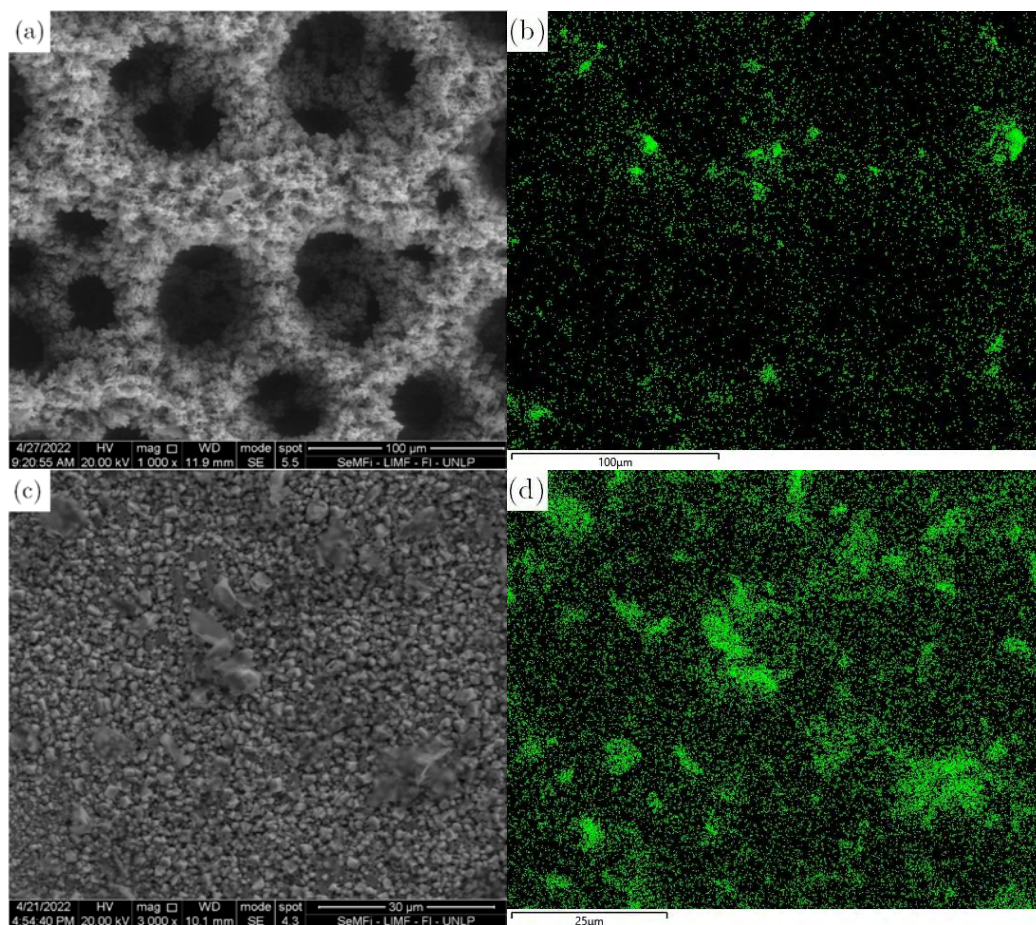


Figura 6.4. a) Espuma de cobre + ERGO, b) Mapa de carbono de a. c) Lámina de cobre + ERGO, d) Mapa de carbono de c.

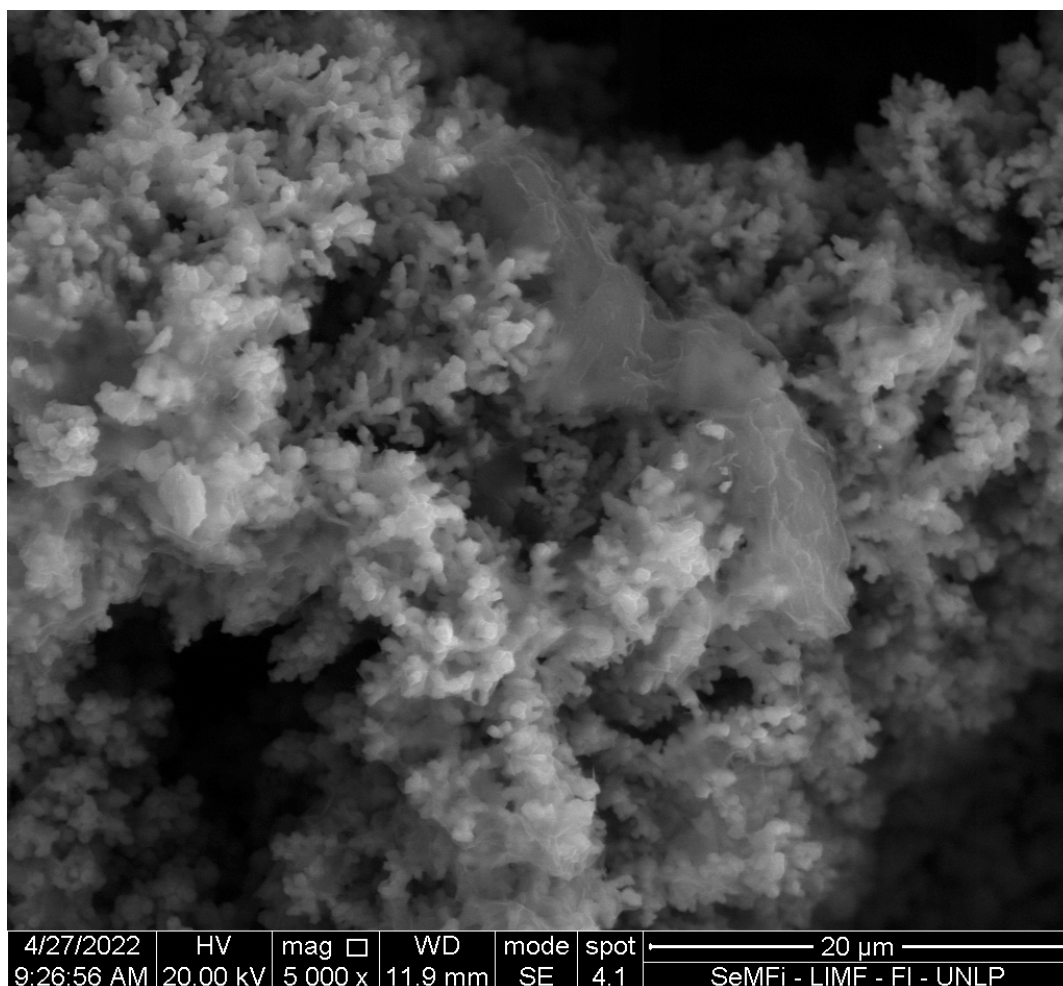


Figura 6.5. Espuma de cobre obtenida con 2 A/cm², 20 s, electrolito 1, con tratamiento térmico + ERGO.

El análisis semicuantitativo de los espectros obtenidos para láminas de GO y ERGO indica una disminución en la cantidad de oxígeno luego de la reducción electroquímica. El contenido de oxígeno promedio en láminas de GO es de (16 % p/p) y del ERGO (8% p/p).

6.3 Electrodeposición de estaño en $ChCl-SnCl_2$

Con el objetivo de determinar las condiciones más adecuadas para la obtención de los depósitos de estaño en el DES, formado a partir de la mezcla de cloruro de colina y cloruro de estaño en relación molar 1:2, se llevaron a cabo ensayos a 303 y 323 K, variando los parámetros del proceso y observando el efecto de ellos sobre el tamaño y la morfología de las partículas.

Inicialmente los depósitos se generaron sobre una lámina brillante de cobre aplicando una onda cuadrada periódica de corriente, compuesta por un escalón de corriente catódica J_c de tiempo t_c , y un escalón de corriente anódica J_a de tiempo t_a . Dicho ciclo catódico/anódico se repitió 5000 y 10000 veces. Las combinaciones de parámetros utilizados se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Condiciones de escalones de corriente aplicado.

Muestra	J_c (mA/cm ²)	J_a (mA/cm ²)	t_c (ms)	t_a (ms)	N (N° ciclos)	Tiempo total
1	-5	0	50	50	5000	500
2	-10	0	50	50	5000	500
3	-20	0	50	50	5000	500
4	-5	0	50	50	10000	1000
5	-7,5	0	50	50	5000	500
6	-5	0	75	25	5000	500
7	-5	5	70	30	5000	500
8	-5	5	80	20	5000	500
9	-5	5	90	10	5000	500
10	-5	0	70	30	5000	500

Los depósitos obtenidos para las condiciones de mayor densidad de corriente, -10 y -20 mA/cm², se muestra en la figura 6.6; los mismos contienen

partículas de entre 1 - 30 μm y presentan la formación de dendritas de gran tamaño sobre la superficie.

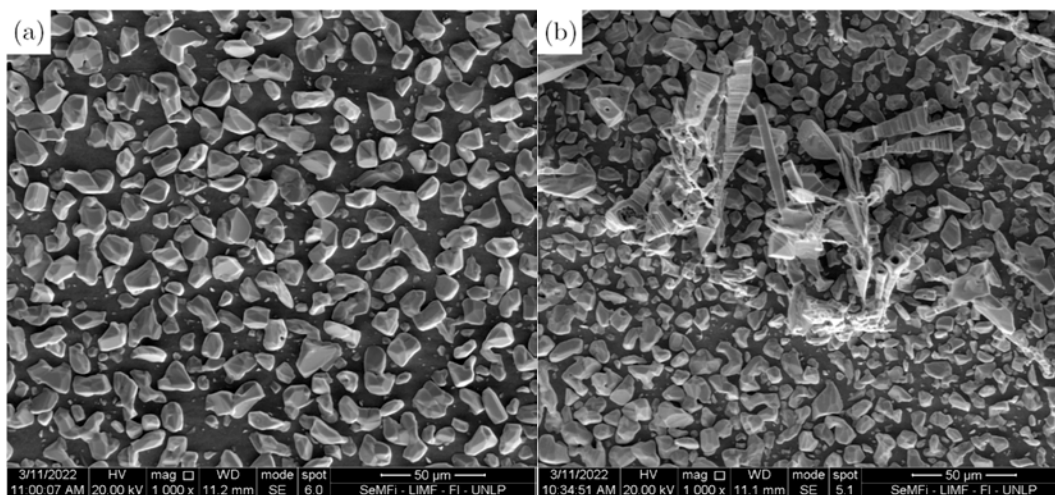


Figura 6.6: Depósitos de Sn sobre Cu en DES de $\text{ChCl} - \text{SnCl}_2$ 1:2 M. a) Muestra 2, 303K b) Muestra 3, 303K.

Las muestras obtenidas a menores densidades de corriente ($J_c = 5 \text{ mA/cm}^2$) generaron depósitos homogéneos sobre todo el electrodo, con una distribución bimodal de partículas facetadas, las más pequeñas entre 150 y 800 nm y las más grandes entre 10 y 30 μm , para las dos temperaturas empleadas (Figura 6.7).

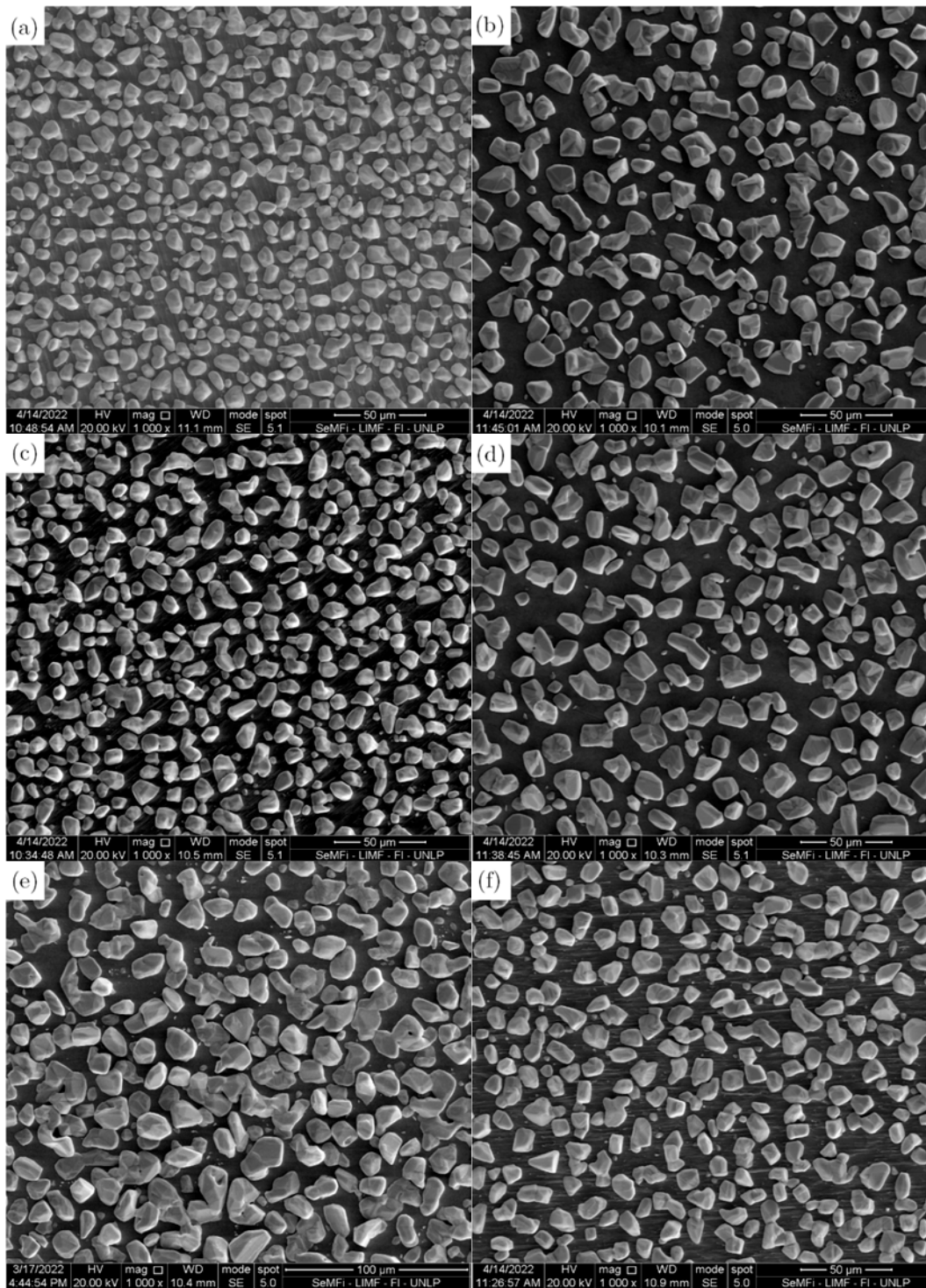


Figura 6.7. Imágenes de depósitos formados a 303K (a,c,e) y 323K (b,d,f); a y b corresponden a la muestra 7; c y d: muestra 9; e y f: muestra 6.

Los histogramas de tamaño de partículas, correspondientes a las muestras de la figura 6.7, se muestran en la figura 6.8; el análisis de los mismos indica que

la muestra 6 presenta la distribución más amplia de tamaño de partículas de estaño.

A partir de los datos obtenidos, se optó por aplicar una rutina con $J_c = 5$ mA/cm², $t_c = 70$ ms, $J_a = 0$ mA/cm², $t_a = 30$ ms y $N = 5000$ ciclos, para formar los depósitos de estaño sobre las espumas y las láminas brillantes de cobre que, a posteriori, se ensayarían como ánodos en la batería de ion litio.

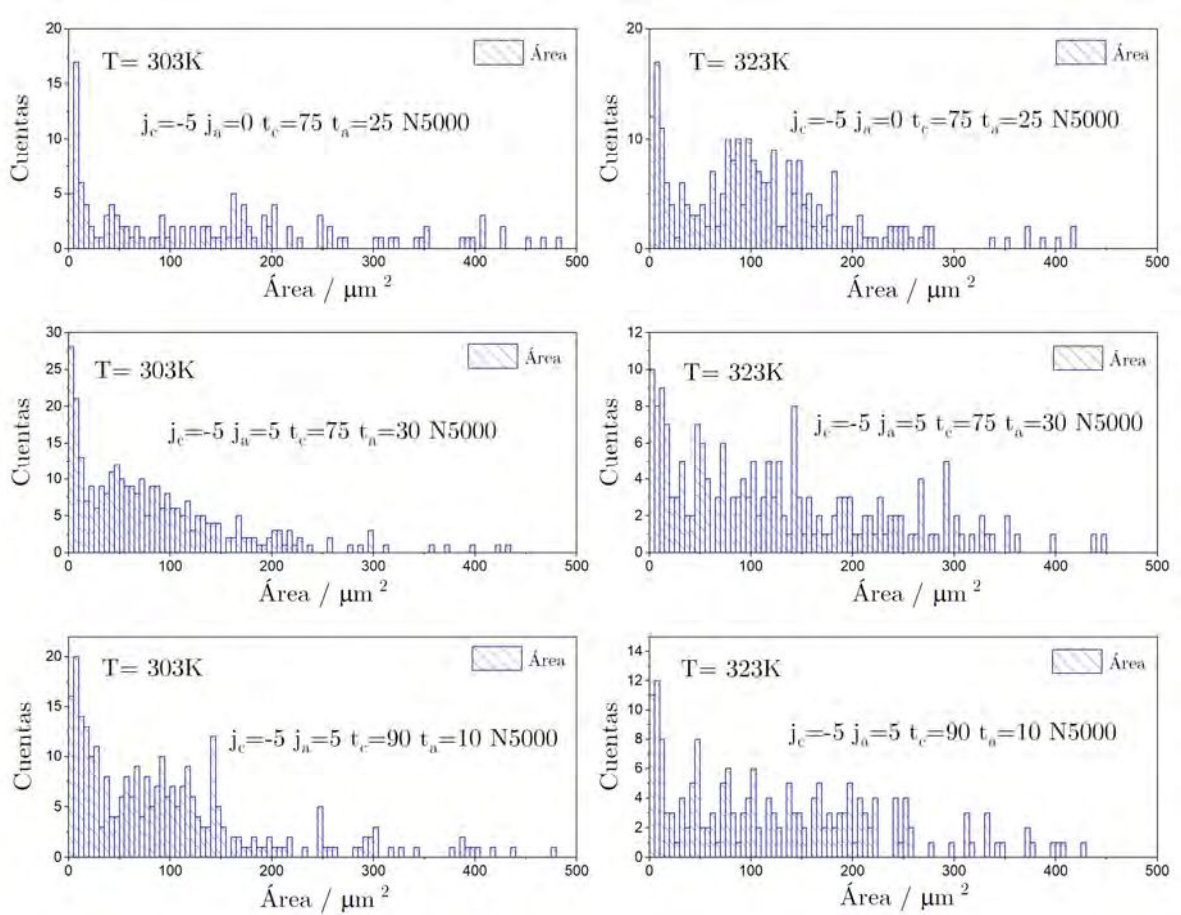


Figura 6.8. Histogramas de área de partículas para los depósitos de estaño producidos bajo las condiciones indicadas en los mismos.

Los depósitos de estaño sobre las espumas de cobre exhiben partículas de entre 5 y 20 μm , que se ubican a lo largo de las paredes de los poros (Figura 6.9 a); a su vez, un depósito de Sn se forma sobre la punta de las dendritas de

cobre, con tamaños del orden 500 nm (Figura 6.9b). Nuevamente se obtiene una distribución bimodal de tamaños de partículas, tanto en las espumas como en la lámina brillante de Cu.

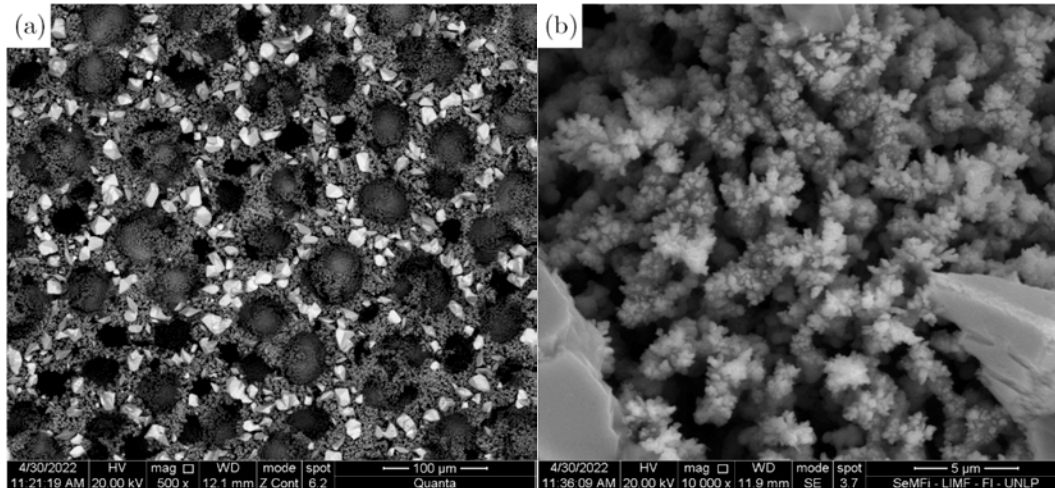


Figura 6.9. a) Espuma de cobre + ERGO + Sn ($J_c = 5 \text{ mA/cm}^2$, $t_c = 70 \text{ ms}$, $J_a = 0 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 30 \text{ ms}$ y $N = 5000$ ciclos), b) detalle de la pared de la espuma a.

El análisis semicuantitativo por espectroscopía dispersiva en energías (EDS) en las zonas señaladas en la figura 6.10. se detallan en la tabla 6.2. Los espectros adquiridos en las paredes de la espuma, como sobre la lámina brillante, contienen un 25% p/p de estaño.

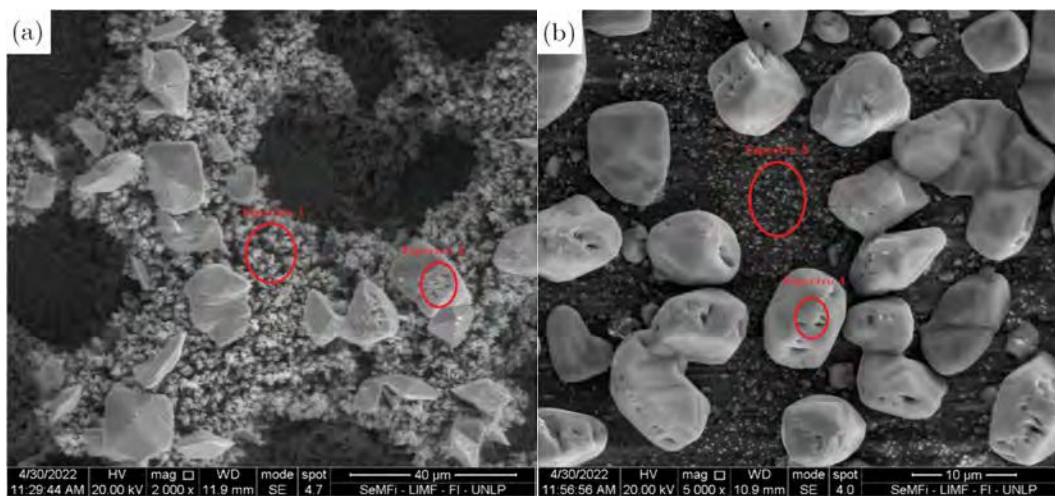


Figura 6.10. a) Ubicación de espectros EDS en la espuma de Cu + ERGO+ Sn; b) Espectros EDS de lámina brillante de Cu + ERGO+Sn.

Tabla 6.2

N° espectro	Cobre % p/p	Estaño % p/p	Carbono % p/p	Oxígeno % p/p
1	69,85	25,14	2,95	2,06
2	27,52	68,65	0	3,83
3	55,12	26,25	16,08	2,55
4	15,7	79,1	3,2	2

La oxidación del estaño depositado a partir del DES se realizó en una solución 0,05M de KClO_4 , aplicando una perturbación consistente en un escalón de corriente anódica $J_a = 5\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 1 s seguido por un escalón de corriente de $0\text{ mA}/\text{cm}^2$ durante 1 s, ciclo que se repitió 600 veces. Se tomaron espectros, solamente a fines indicativos, de EDS medidos sobre las partículas de la figura 6.11, los cuales indicaron un porcentaje de oxígeno promedio del 3% p/p y 23% p/p, antes y después del tratamiento de oxidación, respectivamente.

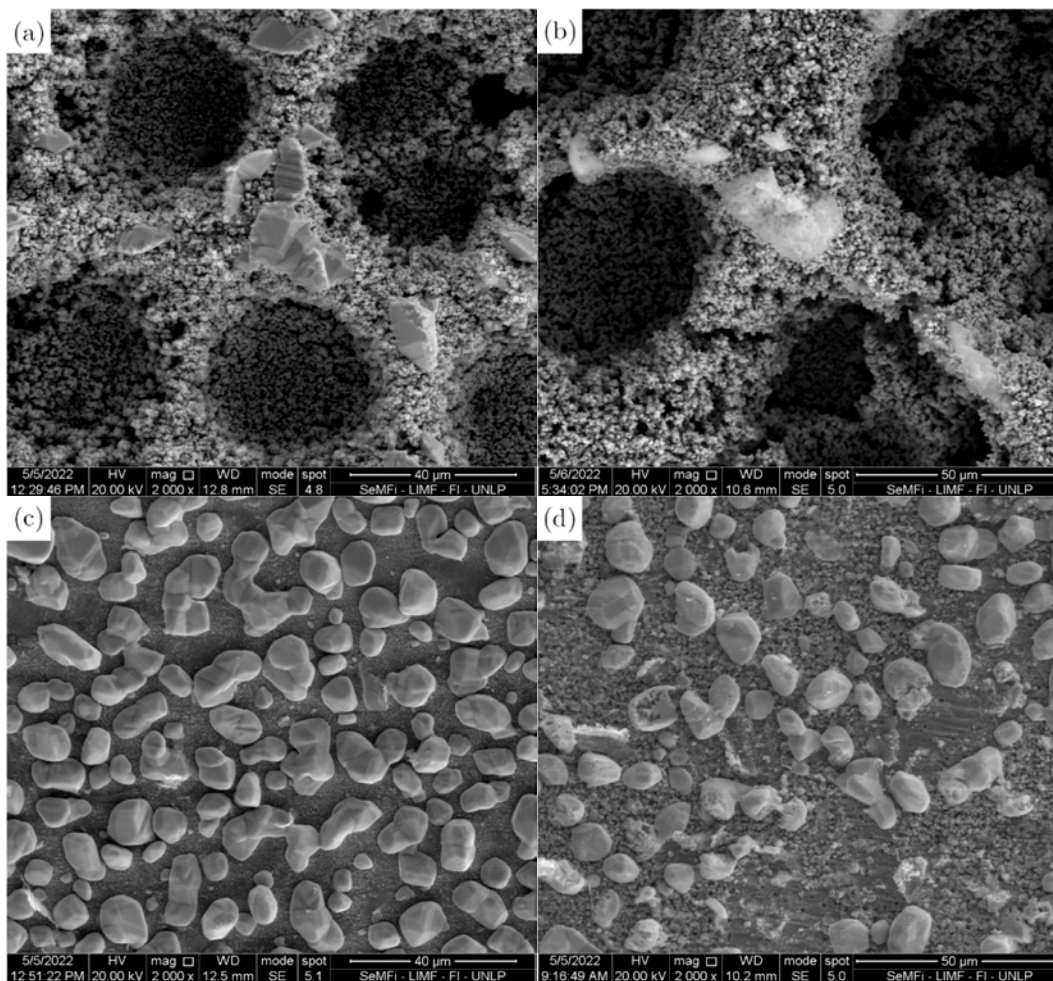


Figura 6.11. a) Espuma de Cu + ERGO+ Sn, b) Espuma de Cu + ERGO+ SnO₂, c) Lámina Cu + ERGO + Sn, d) Lámina Cu + ERGO + SnO₂.

6.4 Ensayo de los electrodos en una batería de ion litio

Para el ensayo en baterías de ion litio, se utilizaron, de manera simultánea, cuatro tipos de electrodo, a saber: a) lámina brillante de cobre con ERGO y estaño; b) lámina brillante de cobre con ERGO y óxido de estaño; c) espuma de cobre con ERGO y estaño; d) espuma de cobre con ERGO y óxido de estaño.

Se armaron las celdas tipo Swagelok, utilizando como ánodo los electrodos de estaño preparados y cortados como discos de 12 mm de diámetro, como electrodo auxiliar un disco de litio puro de 12 mm de diámetro, y como

electrodo de referencia un disco de litio puro de 9 mm de diámetro; como electrolito se utilizó una solución 1 M LiPF₆ en una mezcla 1:1 p/p de carbonato de etilo y carbonato de dimetilo, empleándose como separadores láminas de fibra de vidrio.

Los valores de capacidad se calcularon en base a la masa de material activo del electrodo, esto es, la masa de estaño depositado sobre cada electrodo. La performance en el ciclado de la batería fue estudiada con una estación de testeo Arbin BT-2000 Multicanal. Las celdas fueron cargadas y descargadas a una corriente constante de 0,085 mA con límites de voltaje entre 0,05 y 2,5 V para los electrodos con estaño y entre 0,05 y 3,5 V para los electrodos con óxido de estaño.

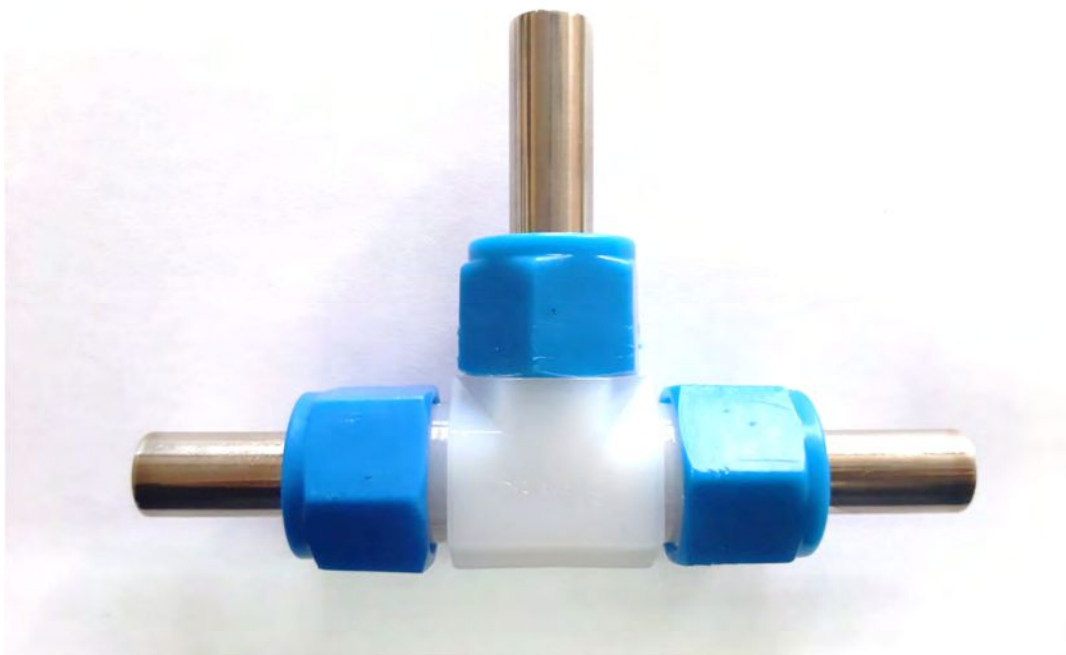


Figura 6.12. Celda tipo Swagelok.

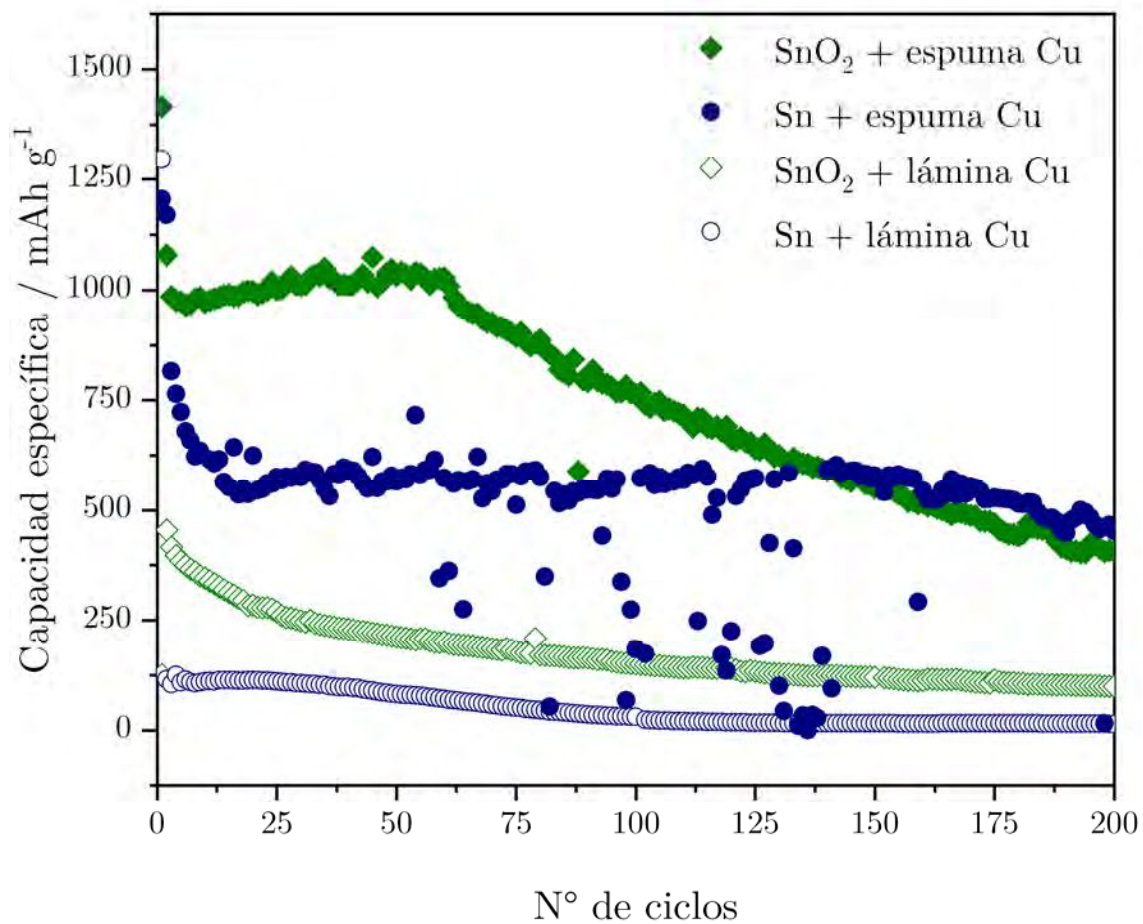


Figura 6.13. Capacidad específica de descarga de los diferentes electrodos en función del número de ciclos.

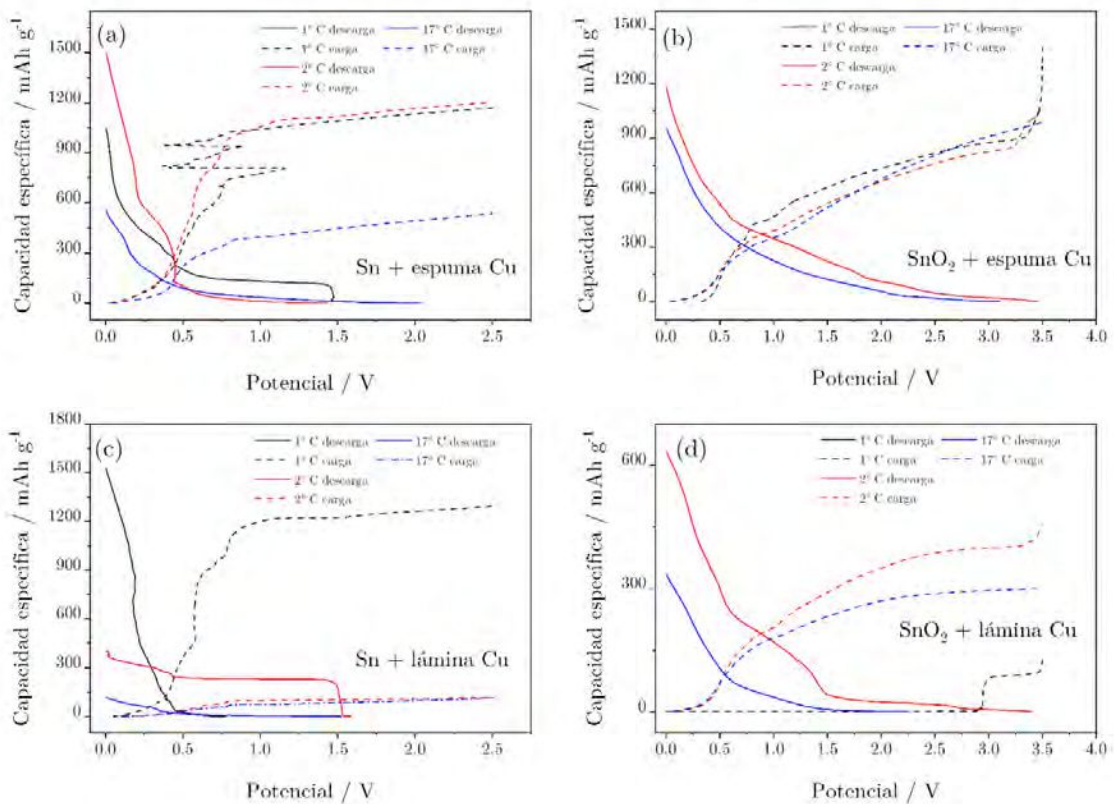


Figura 6.14. Perfil de carga y descarga de los electrodos (gráfico de capacidad específica vs, potencial). a) electrodo de espuma de Cu + Sn, b) electrodo de espuma de Cu + SnO₂, c) electrodo de lámina de Cu + Sn, d) electrodo de lámina de Cu + SnO₂

Las figuras 6.13 y 6.14 muestran la performance de cada tipo de electrodo ensayado. Se observa claramente que el empleo de espumas de cobre mejora sustancialmente la capacidad del electrodo y a su vez, el empleo de óxido de estaño en lugar de estaño puro, también introduce una significativa mejora. Ya en el primer ciclo se observa esta superioridad: espuma cobre + Sn (1205,93 mAh/g), espuma cobre + óxido Sn (1415,47 mAh/g), lámina cobre +Sn (1295,4 mAh/g), lámina cobre + óxido Sn (454,66 mAh/g). Luego de los primeros 20 ciclos, el electrodo de espuma con óxido de estaño retiene el 69,74% de su capacidad original, en tanto que el electrodo con espuma y estaño retiene el

51,8%, el electrodo con lámina de cobre y óxido de estaño retiene el 62,67% y el electrodo con lámina de cobre y estaño retiene el 8,7% de su capacidad inicial.

CONCLUSIONES GENERALES

El estudio sobre la electrodeposición de estaño llevado a cabo en el presente trabajo de tesis permitió aclarar variados aspectos de la cinética y del mecanismo del proceso mediante la aplicación combinada de diferentes técnicas electroquímicas y de análisis superficial. Se pudieron establecer y diferenciar aspectos relacionados con el transporte, la adsorción, la absorción y el mecanismo de nucleación y crecimiento de los depósitos de estaño sobre diferentes sustratos y medios electrolíticos. Se desarrollaron diferentes técnicas de electrodeposición para distintos fines, formación de películas o crecimiento de espumas. Se comparó el uso de medios ácidos acuosos con solventes eutécticos profundos y las características que aportan cada uno tanto al proceso propio de electrodeposición, como a la morfología de las partículas depositadas. Finalmente, se diseñaron ánodos prototipo para baterías de ion litio y se ensayaron en baterías de laboratorio, comparando la performance de distintos tipos de estructuras superficiales y composición química del depósito activo. Los primeros resultados obtenidos en esta tesis se muestran como muy prometedores y abren una nueva senda de estudio en la búsqueda de optimizar, a partir de aquí el diseño mediante un manejo más amplio de las variables involucradas en la formación del depósito de estaño y la modificación estructural del soporte por empleo de otros compuestos grafenoides y polímeros conductores, ambos sintetizables también en solventes eutécticos profundos. Los resultados aportados hasta aquí demuestran que la hipótesis inicial, de que era posible, a partir de un mejor conocimiento del proceso de electrodeposición de estaño, diseñar ánodos de dicho metal para las baterías de ion litio mediante técnicas electroquímicas, puede darse por satisfecha.

6. REFERENCIAS.

- [1] E. Julve Salvadó, “Historia de la galvanotecnia y técnicas afines,” *An. la Real Soc. Española Química*, vol. 105, no. 3, pp. 227–233, 2009.
- [2] T. M. Museum and M. M. Studies, “Ancient Egyptian Antimony Plating,” vol. 4, no. 2, pp. 163–167, 2013.
- [3] “Electroplating history and electrodeposition of metals.” [Online]. Available: <https://artisanplating.com/electroplating-history/>.
- [4] P. Brenni, R. Galdi, F. Pietra, and A. Savini, “From Volta onwards: A variety of electrical batteries in the Pavia Museum of Electrical Technology,” *3rd Reg. IEEE Hist. Electro - Technol. Conf. Orig. Electrotechnol. HISTELCON 2012 - Conf. Proc.*, no. November, 2012.
- [5] “Electroplating.” [Online]. Available: <https://ethw.org/Electroplating>.
- [6] R. M. Bruns and W. W. Bradley, *Protective coatings for Metals*. New York: Reinhold Pub. Co., 1967.
- [7] A. Brenner, “Electrodeposition of Copper-Tin Alloys,” *Electrodepos. Alloy.*, pp. 497–543, 1963.
- [8] M. Jordan, “The electrodeposition of tin and its alloys,” *Lueze*, 1995.
- [9] A. He, Q. Liu, and D. G. Ivey, “Electrodeposition of tin: A simple approach,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 19, no. 6, pp. 553–562, 2008.
- [10] D. R. Gabe, “Electropolishing of copper and copper-based alloys in orthophosphoric acid,” *Corros. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 113–120, 1972.
- [11] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, and P. Janney, “Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages,” *Green Chem.*, vol. 1, no. 3, pp. 127–140, 1999.
- [12] A. G. Gray, *Modern Electroplating*, John Wiley. New York, 1953.
- [13] J. W. Cuthbertson, “Tin and Its Alloys,” 1960th ed., E. S. Hedges, Ed. Edward Arnold Ltd, London, 1960, p. 14.
- [14] F. A. Lowenheim, *Electroplating. Fundamentals of surface finishing*. New York: McGraw Hill, 1978.
- [15] J. . Duffy (Ed), *Electroplating Technology - Recent Developments*. Park Ridge, New Jersey: noyes data corporation, 1981.

- [16] A. Betts, "US Patent," 712277, 1902.
- [17] H. L. Hollis, "Us Patent," 916155, 1909.
- [18] F. . Mathers, "US Patent," 1397222, 1921.
- [19] C. A. Dischee and F. C. Mathers, "Brightening Agents for the Tin-II Sulfate-Sulfuric Acid Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 102, no. 7, p. 387, 1955.
- [20] A. Harper and A. Mohan, "S.C. Britton, Trans. Inst. Metal finish," vol. 34, p. 237, 1957.
- [21] A. Ghoorchian, F. Tavoli, and N. Alizadeh, "Long-term stability of nanostructured polypyrrole electrochromic devices by using deep eutectic solvents," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 807, no. November, pp. 70–75, 2017.
- [22] R. Bernasconi, M. Zebarjadi, and L. Magagnin, "Copper electrodeposition from a chloride free deep eutectic solvent," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 758, pp. 163–169, 2015.
- [23] A. Liu, Z. Shi, and R. G. Reddy, "Electrodeposition of Pb from PbO in urea and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride deep eutectic solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 251, no. 3, pp. 176–186, 2017.
- [24] A. S. C. Urcezino, L. P. M. Dos Santos, P. N. S. Casciano, A. N. Correia, and P. De Lima-Neto, "Electrodeposition study of Ni coatings on copper from choline chloride-based deep eutectic solvents," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1193–1203, 2017.
- [25] M. T. Donato, R. Colaço, L. C. Branco, and B. Saramago, "A review on alternative lubricants: Ionic liquids as additives and deep eutectic solvents," *J. Mol. Liq.*, vol. 333, p. 116004, 2021.
- [26] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Preparation of novel, moisture-stable, lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains," *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 19, pp. 2010–2011, 2001.
- [27] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Chem. Commun.*, no. 1, pp. 70–71, 2003.
- [28] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 29, pp. 9142–9147, 2004.

- [29] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, 2014.
- [30] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérôme, "Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 21, pp. 7108–7146, 2012.
- [31] Y. P. Mbous, M. Hayyan, A. Hayyan, W. F. Wong, M. A. Hashim, and C. Y. Looi, "Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges," *Biotechnol. Adv.*, vol. 35, no. 2, pp. 105–134, 2017.
- [32] D. V. Wagle, H. Zhao, and G. A. Baker, "ChemInform Abstract: Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials," *ChemInform*, vol. 45, no. 41, p. no-no, 2014.
- [33] A. Abo-Hamad, M. Hayyan, M. A. H. AlSaadi, and M. A. Hashim, "Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology," *Chem. Eng. J.*, vol. 273, pp. 551–567, 2015.
- [34] B. Kudłak, K. Owczarek, and J. Namieśnik, "Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 16, pp. 11975–11992, 2015.
- [35] J. García-Álvarez, "Deep Eutectic Mixtures: Promising Sustainable Solvents for Metal-Catalysed and Metal-Mediated Organic Reactions," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 31, pp. 5147–5157, 2015.
- [36] B. Tang, H. Zhang, and K. H. Row, "Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples," *J. Sep. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1053–1064, 2015.
- [37] D. Z. Troter, Z. B. Todorović, D. R. Dokić-Stojanović, O. S. Stamenković, and V. B. Veljković, "Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 61, pp. 473–500, 2016.
- [38] D. A. Alonso, A. Baeza, R. Chinchilla, G. Guillena, I. M. Pastor, and D. J. Ramón, "Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century," *European J. Org. Chem.*, vol. 2016, no. 4, pp. 612–632, 2016.
- [39] X. Li and K. H. Row, "Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation," *J. Sep. Sci.*, vol. 39, no. 18, pp. 3505–3520, 2016.
- [40] S. L. Perkins, P. Painter, and C. M. Colina, "Experimental and

- computational studies of choline chloride-based deep eutectic solvents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 11, pp. 3652–3662, 2014.
- [41] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, and D. Wilson, “Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 22, pp. 6495–6501, 2007.
- [42] A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, and K. S. Ryder, “A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 718–726, 2015.
- [43] A. A. C. Alcanfor, L. P. M. dos Santos, D. F. Dias, A. N. Correia, and P. de Lima-Neto, “Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol,” *Electrochim. Acta*, vol. 235, pp. 553–560, 2017.
- [44] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, 2014.
- [45] N. M. Pereira, C. M. Pereira, J. P. Araújo, and A. Fernando Silva, “Zinc Electrodeposition from deep eutectic solvent containing organic additives,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 801, no. August, pp. 545–551, 2017.
- [46] Q. Rayée, T. Doneux, and C. Buess-herman, “Electrochimica Acta Underpotential deposition of silver on gold from deep eutectic electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 237, pp. 127–132, 2017.
- [47] S. Salomé, N. M. Pereira, E. S. Ferreira, C. M. Pereira, and A. F. Silva, “Tin electrodeposition from choline chloride based solvent: Influence of the hydrogen bond donors,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 703, pp. 80–87, 2013.
- [48] S. Ghosh and S. Roy, “Codeposition of Cu-Sn from Ethaline Deep Eutectic Solvent,” *Electrochim. Acta*, vol. 183, pp. 27–36, 2015.
- [49] J. Zhang, C. Gu, and J. Tu, “Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn-Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 320, pp. 640–647, 2017.
- [50] P. Wang, Z. Mai, Z. Dai, Y. Li, and X. Zou, “Construction of Au nanoparticles on choline chloride modified glassy carbon electrode for sensitive detection of nitrite,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 11, pp.

3242–3247, 2009.

- [51] J. D. Gamarra, K. Marcoen, A. Hubin, and T. Hauffman, “Electrode-electrolyte interactions in choline chloride ethylene glycol based solvents and their effect on the electrodeposition of iron,” *Electrochim. Acta*, vol. 312, pp. 303–312, 2019.
- [52] P. Sebastián, E. Gómez, V. Climent, and J. M. Feliu, “Copper underpotential deposition at gold surfaces in contact with a deep eutectic solvent: New insights,” *Electrochem. commun.*, vol. 78, no. March, pp. 51–55, 2017.
- [53] D. M. Bailey, W. H. Skelton, and J. F. Smith, “Lithium-Tin phase relationships between Li_7Sn_2 and LiSn ,” vol. 64, pp. 233–239, 1979.
- [54] M. Winter and J. O. Besenhard, “Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 1, pp. 31–50, 1999.
- [55] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, and J. R. Dahna, “Colossal reversible volume changes in lithium alloys,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 9, 2001.
- [56] L. Y. Beaulieu, S. D. Beattie, T. D. Hatchard, and J. R. Dahn, “The Electrochemical Reaction of Lithium with Tin Studied By In Situ AFM,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 4, p. A419, 2003.
- [57] H. Mukaibo, T. Momma, Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, and M. Kodaira, “In situ stress transition observations of electrodeposited Sn-based anode materials for lithium-ion secondary batteries,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 70–73, 2007.
- [58] S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, “Anodes for lithium batteries: Tin revisited,” *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 7, pp. 587–590, 2003.
- [59] A. R. Kamali and D. J. Fray, “Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: A review,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 14–24, 2011.
- [60] F. Xin and M. S. Whittingham, “Challenges and Development of Tin-Based Anode with High Volumetric Capacity for Li-Ion Batteries,” *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 3, no. 4, pp. 643–655, 2020.
- [61] X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, and R. S. Ruoff, “Reduced graphene oxide/tin oxide composite as an enhanced anode material for lithium ion batteries prepared by homogenous coprecipitation,” *J. Power*

- Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6473–6477, 2011.
- [62] L. Xue, Z. Fu, Y. Yao, T. Huang, and A. Yu, “Three-dimensional porous Sn-Cu alloy anode for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 24, pp. 7310–7314, 2010.
- [63] B. Wang, B. Luo, X. Li, and L. Zhi, “The dimensionality of Sn anodes in Li-ion batteries,” *Materials Today*, vol. 15, no. 12, pp. 544–552, 2012.
- [64] S. Zhang *et al.*, “A three-dimensional tin-coated nanoporous copper for lithium-ion battery anodes,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 6915–6919, 2011.
- [65] H. Zhang, H. Song, X. Chen, J. Zhou, and H. Zhang, “Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 59, pp. 160–167, 2012.
- [66] J. S. Chen, L. A. Archer, and X. Wen Lou, “SnO₂ hollow structures and TiO₂ nanosheets for lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 27, pp. 9912–9924, 2011.
- [67] J. S. Chen and X. W. Lou, “SnO₂-based nanomaterials: Synthesis and application in lithium-ion batteries,” *Small*, vol. 9, no. 11, pp. 1877–1893, 2013.
- [68] J. Deng *et al.*, “Sandwich-stacked SnO₂/Cu hybrid nanosheets as multichannel anodes for lithium ion batteries,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6948–6954, 2013.
- [69] K. Wang, X. He, J. Ren, L. Wang, C. Jiang, and C. Wan, “Preparation of Sn₂Sb alloy encapsulated carbon microsphere anode materials for Li-ion batteries by carbothermal reduction of the oxides,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1221–1225, 2006.
- [70] L. Xu *et al.*, “Monodisperse Sn nanocrystals as a platform for the study of mechanical damage during electrochemical reactions with Li,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1800–1805, 2013.
- [71] L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li, and B. G. Choi, “Tin-based anode materials with well-designed architectures for next-generation lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 321, pp. 11–35, 2016.
- [72] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaka, “Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material,” *Science (80-.)*, vol. 276, no. 5317, pp. 1395–1397, 1997.

- [73] R. Li, W. Xiao, C. Miao, R. Fang, Z. Wang, and M. Zhang, "Sphere-like SnO₂/TiO₂ composites as high-performance anodes for lithium ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 10, pp. 13530–13535, 2019.
- [74] I. A. Courtney and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 6, pp. 2045–2052, 1997.
- [75] X. Zhou, L. J. Wan, and Y. G. Guo, "Binding SnO₂ nanocrystals in nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 2152–2157, 2013.
- [76] C. Kim, M. Noh, M. Choi, J. Cho, and B. Park, "Critical size of a nano SnO₂ electrode for Li-secondary battery," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 3297–3301, 2005.
- [77] H. X. Zhang, C. Feng, Y. C. Zhai, K. L. Jiang, Q. Q. Li, and S. S. Fan, "Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: A novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 22, pp. 2299–2304, 2009.
- [78] M. S. Park, G. X. Wang, Y. M. Kang, D. Wexler, S. X. Dou, and H. K. Liu, "Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 5, pp. 750–753, 2007.
- [79] Y. Deng, C. Fang, and G. Chen, "The developments of SnO₂/graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review," *J. Power Sources*, vol. 304, pp. 81–101, 2016.
- [80] J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine, and W. Behl, "SnO₂-carbon composites for lithium-ion battery anodes," *J. Power Sources*, vol. 96, no. 2, pp. 277–281, 2001.
- [81] N. Zhao, Z. Ma, H. Song, Y. Xie, and M. Zhang, "Electrochimica Acta Enhancement of bioelectricity generation by synergistic modification of vertical carbon nanotubes / polypyrrole for the carbon fibers anode in microbial fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 296, pp. 69–74, 2019.
- [82] X. Zhou, L. Yu, and X. W. D. Lou, "Formation of Uniform N-doped Carbon-Coated SnO₂ Submicroboxes with Enhanced Lithium Storage Properties," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 14, pp. 1–6, 2016.
- [83] W. S. Kim, Y. Hwa, J. H. Jeun, H. J. Sohn, and S. H. Hong, "Synthesis of SnO₂ nano hollow spheres and their size effects in lithium ion battery anode application," *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 108–112, 2013.

- [84] H. J. Ahn, H. C. Choi, K. W. Park, S. Bin Kim, and Y. E. Sung, "Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO₂ nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 28, pp. 9815–9820, 2004.
- [85] R. S. Nicholson, "Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics," *Anal. Chem.*, vol. 37, no. 11, pp. 1351–1355, 1965.
- [86] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 702–706, 1983.
- [87] J. J. Van Benschoten, J. Y. Lewis, W. R. Heineman, D. A. Roston, and P. T. Kissinger, "Cyclic voltammetry experiment," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 772–776, 1983.
- [88] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, 2018.
- [89] F. . Will and K. C.A, "No Titl," *Z. Elektrochem*, vol. 64, p. 258, 1960.
- [90] S. Srinivasan and E. Gileadi, "The potential-sweep method: A theoretical analysis," *Electrochim. Acta*, vol. 11, no. 3, pp. 321–335, 1966.
- [91] A. J. Bard, L. R. Faulkner, N. York, C. @bullet, W. Brisbane, and S. E. Toronto, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. 1944.
- [92] L. Heerman and A. Tarallo, "Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 470, no. 1, pp. 70–76, 1999.
- [93] M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco, and J. H. Sluyters, "The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 1–20, 1987.
- [94] R. L. Deutscher and S. Fletcher, "The deconvolution of nucleation and growth rates fro electrochemical current-tie transients.," 1998.
- [95] M.V.Mirkin and P.A.Nilov, "Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 283, pp. 35–51, 1990.
- [96] A. Madhankumar, S. Nagarajan, N. Rajendran, and T. Nishimura, "EIS

- evaluation of protective performance and surface characterization of epoxy coating with aluminum nanoparticles after wet and dry corrosion test,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 6, pp. 2085–2093, 2012.
- [97] O. Ferraz, E. Cavalcanti, and A. R. Di Sarli, “The characterization of protective properties for some naval steel/polimeric coating/3% NaCl solution systems by EIS and visual assessment,” *Corros. Sci.*, vol. 37, no. 8, pp. 1267–1280, 1995.
- [98] A. K. Hjelm and G. Lindbergh, “Experimental and theoretical analysis of LiMn₂O₄ cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS),” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 11, pp. 1747–1759, 2002.
- [99] Z. Deng, Z. Zhang, Y. Lai, J. Liu, J. Li, and Y. Liu, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. A553–A558, 2013.
- [100] N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Müller, and M. Lang, “Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3785–3793, 1998.
- [101] S. Cruz-Manzo, R. Chen, and P. Greenwood, “An impedance model for analysis of EIS of polymer electrolyte fuel cells under hydrogen peroxide formation in the cathode,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 745, pp. 28–36, 2015.
- [102] X. H. Wang, J. H. Wang, and C. W. Fu, “Characterization of pitting corrosion of 7A60 aluminum alloy by en and EIS techniques,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 12, pp. 3907–3916, 2014.
- [103] C. F. Dong, A. Q. Fu, X. G. Li, and Y. F. Cheng, “Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 628–633, 2008.
- [104] M. Sima, I. Enculescu, E. Vasile, T. Visan, and M. Sima, “EIS studies of electrodeposition process of manganese and copper doped ZnO wires,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 561–565, 2008.
- [105] J. Gregori, D. Gimenez-Romero, J. J. Garcia-Jareño, and F. Vicente, “Calculation of the rate constants of nickel electrodisolution in acid medium from EIS,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 10, no. 11, pp. 920–928, 2006.

- [106] Y. Liu and Y. F. Cheng, "Characterization of passivity and pitting corrosion of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol-water solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 41, no. 2, pp. 151–159, 2011.
- [107] R. Wiart, "Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1587–1593, 1990.
- [108] A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, and B. H. Farnum, "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 66–98, 2020.
- [109] E. P. Randviir and C. E. Banks, "Electrochemical impedance spectroscopy: An overview of bioanalytical applications," *Anal. Methods*, vol. 5, no. 5, pp. 1098–1115, 2013.
- [110] J. L. Town, F. MacLaren, and H. D. Dewald, "Rotating disk voltammetry experiment," *J. Chem. Educ.*, vol. 68, no. 4, pp. 352–354, 1991.
- [111] V. G. Levich, "Physicochemical hydrodynamics," *Journal of Chemical Education*, vol. 40, no. 10, p. A827, 1963.
- [112] W. J. Albery and M. L. Hitchman, *Ring-disc Electrodes*. Clarendon Press, 1971.
- [113] V. M. Mecea, "From quartz crystal microbalance to fundamental principles of mass measurements," *Anal. Lett.*, vol. 38, no. 5, pp. 753–767, 2005.
- [114] X. Huang, Q. Bai, J. Hu, and D. Hou, "A practical model of quartz crystal microbalance in actual applications," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 8, pp. 1–9, 2017.
- [115] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017.
- [116] J. J. Shea, *Microstructural characterization of materials [Book Reveiw]*, vol. 16, no. 2. 2005.
- [117] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)," *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007.
- [118] K. Keil and K. F. J. Heinrich, "Solid-State Energy-Dispersion Spectrometer for Electron-Microprobe X-ray Analysis," *Proc. Phys. Soc*,

vol. 73, p. 778, 1959.

- [119] V. D. Hodoroaba, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)*, no. X. Elsevier Inc., 2019.
- [120] P. D. Ngo, “Energy Dispersive Spectroscopy,” *Fail. Anal. Integr. Circuits*, pp. 205–215, 1999.
- [121] T. Oikawa, “Energy dispersive X-ray spectroscopy,” *Japanese J. Tribol.*, vol. 51, no. 1, pp. 33–38, 2006.
- [122] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problem*, vol. 46, no. 1. Sendai, Aoba-ku, Japan, 2016.
- [123] R. Das, M. E. Ali, and S. B. A. Hamid, “Current applications of x-ray powder diffraction - A review,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 95–109, 2014.
- [124] A. K. Chatterjee, “X-Ray Diffraction,” *Anal. Chem.*, vol. 26, no. 1, pp. 31–34, 1954.
- [125] S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, and G. Nelson, “The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 159, no. 2, pp. 267–285, 1983.
- [126] F. Hanic and E. Ďurčanská, “The crystal structure of tris(thiourea)copper(I) perchlorate $\text{Cu}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{ClO}_4$,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 3, no. C, pp. 293–298, 1969.
- [127] O. E. Piro, E. E. Castellano, R. C. V. Piatti, A. E. Bolzán, and A. J. Arvia, “Two thiourea-containing gold(I) complexes,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 58, no. 4, pp. m252–m255, 2002.
- [128] A. E. Bolzán, T. Iwasita, and A. J. Arvia, “In situ FTIRRAS study of the electro-oxidation reactions of thiourea and gold in aqueous acid solutions,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 554–555, no. 1, pp. 49–60, 2003.
- [129] A. E. Bolzán, R. C. V. Piatti, and A. J. Arvia, “Electrochemical processes at gold | thiourea-containing aqueous acid solution interfaces,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 552, no. SUPPL., pp. 19–34, 2003.
- [130] M.-R. Lee, S.-H. Na, H.-S. Park, and S.-J. Suh, “Effect of Thiourea on Electrochemical Nucleation and Electrochemical Impedance Spectroscopy of Electrodeposited Tin on a Copper Substrate in a Sulfate Bath,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 12, pp. 9560–9571, 2014.

- [131] G. J. Hills, D. J. Schiffrin, and J. Thompson, "Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates," *Electrochim. Acta*, vol. 19, no. 11, pp. 657–670, 1974.
- [132] T. Berzins and P. Delahay, "Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes," 1953.
- [133] T. StØre, G. M. Haarberg, and R. Tunold, "Determination of diffusion coefficients of depositing ions in molten chlorides by transient electrochemical techniques," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1351–1360, 2000.
- [134] S. Wen and J. A. Szpunar, "Nucleation and growth of tin on low carbon steel," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 12, pp. 2393–2399, 2005.
- [135] F. J. Barry and V. J. Cunnane, "Synergistic effects of organic additives on the discharge, nucleation and growth mechanisms of tin at polycrystalline copper electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 537, no. 1–2, pp. 151–163, 2002.
- [136] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaite, A. Griguzevičienė, and G. Stalnionis, "EIS characterization of Sn Sn(II), gluconic acid system," *Electrochim. Acta*, vol. 85, pp. 594–599, 2012.
- [137] B. Scharifker and G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation," *Electrochim. Acta*, vol. 28, no. 7, pp. 879–889, 1983.
- [138] R. M. Penner, "ChemInform Abstract: Mesoscopic Metal Particles and Wires by Electrodeposition," *ChemInform*, vol. 33, no. 25, p. no-no, 2010.
- [139] E. Gómez, E. Guaus, F. Sanz, and E. Vallés, "Tin electrodeposition on carbon electrodes. From nuclei to microcrystallites," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 465, no. 1, pp. 63–71, 1999.
- [140] R. D. Armstrong and A. A. Metcalfe, "Two dimensional nucleation and growth-Impedance/frequency response," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 71, no. 1, pp. 5–19, 1976.
- [141] C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddou, and R. Wiart, "The Ag/Ag⁺ system: An impedance model for nucleation and growth," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 745–757, 1979.
- [142] I. Danaee, "Kinetics and mechanism of palladium electrodeposition on graphite electrode by impedance and noise measurements," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 662, no. 2, pp. 415–420, 2011.

- [143] A. E. Bolzán and L. M. Gassa, “Comparative EIS study of the adsorption and electro-oxidation of thiourea and tetramethylthiourea on gold electrodes,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 44, no. 2, pp. 279–292, 2014.
- [144] J. MacDonald, “Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems,” *Wiley- Intersci. John Wiley Sons.*, 1987.
- [145] C. H. Kim, S. Il Pyun, and J. H. Kim, “An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 23, pp. 3455–3463, 2003.
- [146] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, 2014.
- [147] C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, and M. Mastragostino, “Carbon paper as three-dimensional conducting substrate for tin anodes in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 141, no. 1, pp. 149–155, 2005.
- [148] X.-Y. Fan, F.-S. Ke, G.-Z. Wei, L. Huang, and S.-G. Sun, “Sn–Co alloy anode using porous Cu as current collector for lithium ion battery,” *J. Alloys Compd.*, vol. 476, no. 1–2, pp. 70–73, May 2009.
- [149] B. H. Bui and S. Kim, “Preparation of Cu-Sn Alloy Foam by Electrodeposition in Acid Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 1, pp. D15–D19, 2015.
- [150] W. Pu, X. He, J. Ren, C. Wan, and C. Jiang, “Electrodeposition of Sn–Cu alloy anodes for lithium batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 20, pp. 4140–4145, Jul. 2005.
- [151] S. H. Lee, S. H. Jee, K. S. Lee, S. C. Nam, and Y. S. Yoon, “Enhanced cycling performance in heat-treated tin-based composite oxide anode for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 905–911, Jan. 2013.
- [152] F. C. Walsh and C. T. J. Low, “A review of developments in the electrodeposition of tin,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 288, pp. 79–94, 2016.
- [153] A. K. Schmid, N. C. Bartelt, and R. Q. Hwang, “Bronze formation and the motion of mesoscopic tin clusters on a copper surface,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 5–6, pp. 515–519, 2000.
- [154] A. Vaskevich, M. Rosenblum, and E. Gileadi, “Underpotential-overpotential transition of silver overlayer on platinum Part 1. Formation of a Pt + Ag surface alloy,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 383, no. 1–2, pp.

167–174, 1995.

- [155] A. Bewick, M. Fleischmann, and H. R. Thirsk, “Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 58, pp. 2200–2216, 1962.
- [156] M. H. Hölzle, U. Retter, and D. M. Kolb, “The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111),” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 371, no. 1–2, pp. 101–109, 1994.
- [157] L. A. Azpeitia, C. A. Gervasi, and A. E. Bolzán, “Effects of Temperature and Thiourea Addition on the Electrodeposition of Tin on Glassy Carbon Electrodes in Acid Solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 257, pp. 388–402, 2017.
- [158] W. G. Proud and C. Müller, “The electrodeposition of nickel on vitreous carbon: Impedance studies,” *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 2–3, pp. 405–413, 1993.
- [159] G. Sauerbrey, “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [160] A. J. Bard, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, 1st ed. 1985.
- [161] C. I. House and G. H. Kelsall, “Potential-pH diagrams for the Sn/H₂OCl system,” *Electrochim. Acta*, vol. 29, no. 10, pp. 1459–1464, 1984.
- [162] V. A. Vicente and S. Bruckenstein, “Rotating Gold Ring-Disk Study of Tin(II) in 4.0 Molar Hydrochloric Acid,” *Anal. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 297–300, 1972.
- [163] A. Yadav and S. Pandey, “Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 7, pp. 2221–2229, 2014.
- [164] L. A. Azpeitia and C. A. Gervasi, “Electrochemical aspects of tin electrodeposition on copper in acid solutions,” vol. c, pp. 400–412, 2019.
- [165] B. Scharifker and G. Hills, “Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,” *Electrochim. Acta*, vol. 28, no. 7, pp. 879–889, 1983.
- [166] L. Juárez-Marmolejo *et al.*, “Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 19, pp. 3973–3983, 2020.

- [167] A. P. Abbott, A. I. Alhaji, K. S. Ryder, M. Horne, and T. Rodopoulos, "Electrodeposition of copper-tin alloys using deep eutectic solvents," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 94, no. 2, pp. 104–113, 2016.
- [168] A. Leineweber, C. Wieser, and W. Hugel, "Cu₆Sn₅ intermetallic: Reconciling composition and crystal structure," *Scr. Mater.*, vol. 183, pp. 66–70, 2020.
- [169] A. R. Harifi-Mood and R. Buchner, "Density, viscosity, and conductivity of choline chloride + ethylene glycol as a deep eutectic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide," *J. Mol. Liq.*, vol. 225, pp. 689–695, 2017.
- [170] F. C. Walsh and C. T. J. Low, "A review of developments in the electrodeposition of tin," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 288, pp. 79–94, 2016.
- [171] L. Trahey, J. T. Vaughey, H. H. Kung, and M. M. Thackeray, "High-Capacity, Microporous Cu₆Sn₅-Sn Anodes for Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 5, p. A385, 2009.
- [172] H. C. Shin, J. Dong, and M. Liu, "Nanoporous Structures Prepared by an Electrochemical Deposition Process," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 19, pp. 1610–1614, 2003.
- [173] M. Gao, Y. Xu, X. Wang, Y. Sang, and S. Wang, "Analysis of Electrochemical Reduction Process of Graphene Oxide and its Electrochemical Behavior," *Electroanalysis*, vol. 28, no. 6, pp. 1377–1382, 2016.
- [174] A. Zhou, J. Bai, W. Hong, and H. Bai, "Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications," *Carbon N. Y.*, vol. 191, pp. 301–332, 2022.
- [175] S. Stankovich *et al.*, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006.
- [176] and J. H. . F. Nicholas A . Kotov, Imre DPkriny, "Ultrathin graphite oxide–polyelectrolyte composites prepared by self-assembly Transition," *Adv. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 637–641, 1996.
- [177] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, "A chemical route to graphene for device applications," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 11, pp. 3394–3398, 2007.
- [178] Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, and H. Zhang, "Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no.

- 32, pp. 14071–14075, 2009.
- [179] L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, “Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 31, pp. 11027–11032, 2009.
- [180] H. M. A. Hassan *et al.*, “Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 23, pp. 3832–3837, 2009.
- [181] M. J. Mcallister *et al.*, “Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 4, pp. 4396–4404, 2007.
- [182] H. Wang, J. T. Robinson, X. Li, and H. Dai, “Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 29, pp. 9910–9911, 2009.
- [183] S. Pei and H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [184] G. W, S. B, and P. V, “TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide.,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 7, pp. 1487–1491, 2019.
- [185] B. H. Bui and S. Kim, “Preparation of Cu-Sn Alloy Foam by Electrodeposition in Acid Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 1, pp. D15–D19, 2014.
- [186] Y. Y. Zhao, T. Fung, L. P. Zhang, and F. L. Zhang, “Lost carbonate sintering process for manufacturing metal foams,” *Scr. Mater.*, vol. 52, no. 4, pp. 295–298, 2005.
- [187] Y. Zhou, Z. C. Hong, X. P. Ai, and X. Q. Zuo, “Manufacture, Structure and Properties of Copper Foams,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 652–654, pp. 1163–1166, 2013.
- [188] H. C. Shin and M. Liu, “Copper foam structures with highly porous nanostructured walls,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 25, pp. 5460–5464, 2004.
- [189] R. Valenti, E. Gutiérrez Pineda, M. J. Rodríguez Presa, and C. Gervasi, “Síntesis electroquímica de óxido de grafeno: exfoliación de grafito en dos etapas,” in *XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electorquímica (SIBAE)*, 2018.
- [190] A. Ambrosi and M. Pumera, “Precise tuning of surface composition and

electron-transfer properties of graphene oxide films through electroreduction," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 15, pp. 4748–4753, 2013.