

## Estudio voltamperométrico de la electrodeposición de cobalto sobre un substrato de oro a partir de un baño a base de bitartratos

### Voltammetric study of the electrodeposition of cobalt onto a gold substrate from a bath based on bitartrates

M. I. Cruz-Martínez <sup>a</sup>, M. Rivera <sup>b</sup>, G. A. Álvarez-Romero <sup>a</sup>, S. Nieto-Velázquez <sup>a</sup>, L. H. Mendoza-Huizar <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

#### Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio voltamperométrico del proceso de depósito de cobalto sobre un substrato de oro a partir de un baño electrolítico a base de bitartratos, de composición  $\text{CoCl}_2$  0.01 M y  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$  0.05 M. Los resultados indican que, a partir del sistema estudiado, el cobalto se puede electrodepositar en el rango de potenciales entre -0.5 a -0.9 V. El comportamiento de la corriente de pico vs la velocidad de barrido<sup>1/2</sup>, sugiere un proceso controlado por difusión. En donde el valor del coeficiente de difusión es  $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . La evaluación de los parámetros cinéticos a partir de los trazados de Tafel indican un coeficiente de transferencia catódico de 0.14, y el anódico es de 0.86, mientras que el valor de la corriente de intercambio fue de  $5.1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

#### Palabras Clave:

Electrodeposición, Cobalto, Oro, Bitartrato.

#### Abstract

In the present work we carried out a voltammetric study of the cobalt electrodeposition process on a gold substrate from a bitartrate-based electrolyte bath with a composition of  $\text{CoCl}_2$  0.01 M and  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$  0.05 M. The results indicate that, from the system studied, cobalt can be electrodeposited in the potential range located between -0.5 to -0.9 V. The behaviour of the peak current vs. the scan rate<sup>1/2</sup> suggests a diffusion-controlled process, where the value of the diffusion coefficient is  $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . The kinetics parameters evaluated from Tafel plots indicated a cathodic transfer coefficient of 0.14 and an anodic transfer coefficient of 0.86, while the value of the exchange current was  $5.1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

#### Keywords:

Electrodeposition, Cobalt, Gold, Bitartrate.

## 1. Introducción

Los depósitos de cobalto han atraído una considerable atención debido a sus aplicaciones en campos científicos y tecnológicos (C.W. 1991, y W. *et al* 2012). Se han utilizado en la fabricación de: sensores (Ando, *et al.*, 1997 y Yamaura, *et al.*, 1997), en catálisis heterogénea (Nkeng, *et al.*, 1996, Weichel, y Møller, 1988, y Okamoto *et al.*, 1980) y en compuestos de intercalación para el almacenamiento de energía (Ramachandram, *et al.*, 1996, Hutchins, *et al.*, 1987 y Barrera, *et al.*, 1988) entre otros. Adicionalmente, es importante mencionar que la combinación de cobalto con metales nobles como el oro, la plata o el platino permite el desarrollo aplicaciones potenciales en el

campo de los sensores magnetoplasmónicos. Específicamente, las películas delgadas de cobalto sobre oro han atraído la atención debido a la anisotropía magnética que presentan. Las películas Co/Au se han sintetizado por medio de técnicas como deposición por láser pulsado, *molecular beam epitaxy*, *sputtering* (Carcia, *et al.*, 1985, Carcia. 1988, Draasima, *et al.*, 1988, Sato. 1988, Zeper, *et al.*, 1989, Hashimoto., y Ochiai, 1990 y Greaves, 1993), deposición al vacío (Carcia, *et al.*, 1985, Carcia. 1988, Draasima, *et al.*, 1987, Sato. 1988, Zeper, *et al.*, 1989, Hashimoto., y Ochiai, 1990 y Greaves, 1993), evaporación termoquímica (W. *et al* 2010) y electrodeposición (Gómez y Valles (2002), Bhuiyan *et al* ((2008)). En este sentido, la electrodeposición ofrece ventajas debido a su facilidad de implementación y bajo costo, en

\*Autor para la correspondencia: hhuizar@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: cr133569@uaeh.edu.mx (María Isabel Cruz Martínez), mrivera@fisica.unam.mx (Margarita Rivera), giaan@uaeh.edu.mx (Giaan Arturo Álvarez Romero), nieto@uaeh.edu.mx (Silvia Nieto Velázquez), eduardogarciasanchez@gmail.com (Eduardo García-Sánchez), hhuizar@uaeh.edu.mx (Luis Humberto Mendoza Huizar)

comparación con otras técnicas (Zangari, 2015 y García, *et al.*, 2013). Más aún, es posible realizar la síntesis electroquímica de películas delgadas de cobalto sobre sustratos de oro en condiciones normales de temperatura y presión. (Georgescu, *et al.*, 1996, Jyoko, *et al.*, 1996, Georgescu, *et al.*, 1997.). La electrodeposición de cobalto sobre sustratos de oro se ha realizado a partir de soluciones de sulfato, (Szmaja, *et al.*, 2012, Krause, *et al.*, 2007, Joo, *et al.*, 2007, y Krause, *et al.*, 2004), acetato (Beaurepaire, *et al.*, 2002, Mendoza-Huizar *et al.*, 2003, Mendoza-Huizar *et al.*, 2005). Por otro lado, se han reportado muy pocos estudios en donde se analiza la influencia del ion tartrato en el proceso de electrodeposición de cobalto (De Souza *et al.*, 2019) dichos estudios se ha encontrado que el proceso de reducción del cobalto (II) se favorece cuando la solución contiene al ion tartrato. Los iones bitartrato, provenientes del ácido tartárico (al igual que los iones tartrato) no se han utilizado como electrolito soporte para electro depositar el cobalto, esto probablemente se debe a su menor conductividad en comparación con la exhibe el ion tartrato. Aquí es interesante mencionar que el ion bitartrato es un reductor débil, por lo que su presencia garantiza que metales como oro, platino, paladio y platino mantenga un estado de oxidación cero (Tan *et al.*, 2003). Adicionalmente se ha reportado que el uso de bitartrato en el proceso de electrodeposición de metales puede dar lugar al desarrollo de baños electrolíticos catalogados como ecológicos (Hernández *et al.*, 2021) debido a que son menos contaminantes que los baños tradicionalmente utilizados a base de iones como cloruros, sulfatos, nitratos, etc. Dado lo anterior en el presente trabajo realizamos un estudio voltamperométrico para identificar el rango de potencial donde es posible electrodepositar el cobalto sobre un electrodo de oro, a partir de baños a base de bitartratos, así como para determinar el mecanismo que controla el proceso de electrodeposición del cobalto bajo las condiciones de estudio.

## 2. Metodología

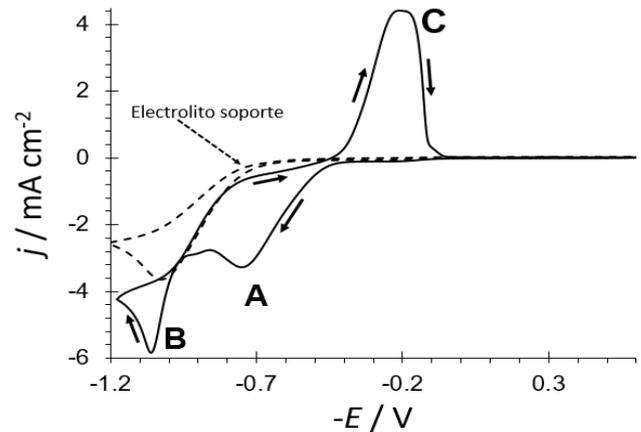
Los depósitos de cobalto se estudiaron en una celda de tres electrodos a partir del sistema Au/CoCl<sub>2</sub> 0.01 M y KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 0.05 M a 25 °C. Todas las soluciones electrolíticas se prepararon utilizando reactivos grado analítico y agua desionizada. El electrodo de trabajo fue un disco de oro de 1.5 mm de diámetro, el cual se pulió con alúmina de 0.05 μm hasta darle un acabado espejo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con ayuda de un potencióstato Epsilon conectado a una computadora personal, que ejecuta el software Basi Epsilon CE para permitir el control y adquisición de datos.

## 3. Resultados

### 3.1. Estudio voltamperométrico

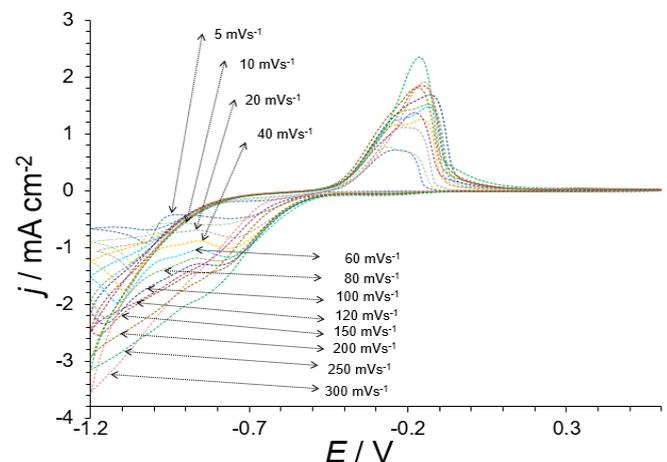
La figura 1, muestra un voltamperograma típico obtenido a partir del sistema Au/CoCl<sub>2</sub> 0.01 M y KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 0.05 M a 25 °C. a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>. El barrido se inició en 0.6 V en dirección catódica hasta -1.2 V, y después se invirtió hacia el potencial de partida, durante el barrido directo se puede observar la presencia de dos picos de reducción (A y B) en los potenciales de -0.741 V y -0.949 V respectivamente, mientras que en el barrido inverso se identificó un pico de oxidación (C) en -1.97 V. La comparación del voltamperograma con aquel obtenido

a partir del sistema Au/ KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 0.05 M a 25 °C, permiten relacionar el pico A con la electrodeposición del cobalto durante el barrido directo, mientras que el pico B está relacionado con el electrolito soporte. En la región anódica el pico C está asociado a la oxidación del cobalto electrodepositado durante el barrido directo (Mendoza-Huizar *et al.*, 2002).



**Figura 1. Voltamperograma cíclico obtenido a 20 mVs<sup>-1</sup> obtenidos a partir del sistema Au/CoCl<sub>2</sub> 0.01 M + KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 0.05 M a 20 mVs<sup>-1</sup>.**

En la figura 2, se reportan los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido. Se observó que a medida que aumenta la velocidad de barrido, el valor absoluto de la corriente catódica aumenta, sugiriendo una mayor cantidad de material electrodepositado.



**Figura 2. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a partir del sistema Au/CoCl<sub>2</sub> 0.01 M + KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 0.05 M**

Con la intención de determinar el tipo de control cinético del proceso de electrodeposición de cobalto en el sistema estudiado se graficó la corriente de pico asociada al pico A vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, (ver figura 3), de acuerdo con la ecuación de Berzins-Delahay (ecuación 1) (Berzins, 1953):

$$j_p = 0.6105 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

Donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $C_0$  es la concentración del ion electroactivo y  $v$  es la velocidad de barrido. Note que la gráfica  $j_p$  vs  $v^{1/2}$  muestra una tendencia lineal, entre los datos experimentales (O O O) y los teóricos (- - -) generados a través de la ecuación de Berzins-Delahay (Berzins, 1953). Lo anterior sugiere que el proceso de electrodeposición de cobalto sobre oro se encuentra controlado por difusión cuando se utilizan iones bitartrato como electrolito soporte. El valor del coeficiente de difusión del  $\text{Co}^{2+}$  en el medio se calculó a través de la pendiente de la recta observada en la figura 3 y la ecuación (1) y este fue de  $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

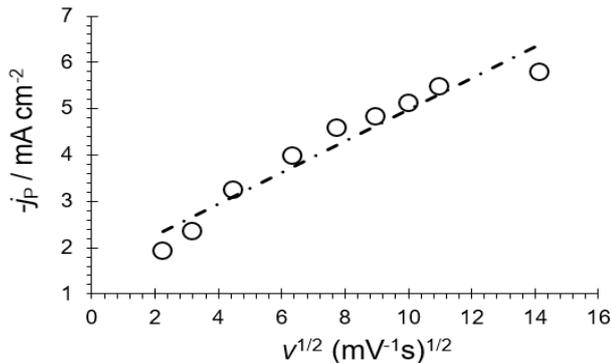


Figura 3. Gráfica de la corriente de pico catódico vs la velocidad de barrido<sup>1/2</sup>.

Los parámetros cinéticos asociados al proceso  $\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}^0$  en el presente sistema se evaluaron mediante las ecuaciones de Tafel, ecuación (2) y (3) (Bard, 2001)

$$\ln j_c = \ln j_0 - \frac{\alpha_c nF}{RT} \quad (2)$$

$$\ln j_a = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha_c)nF}{RT} \quad (3)$$

En estas ecuaciones  $j_c$  y  $j_a$  son la corriente catódica y anódica respectivamente,  $j_0$  es la corriente de intercambio,  $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia catódico, mientras que el coeficiente de transferencia anódico es  $\alpha_a = 1 - \alpha_c$ . En la Figura 4, se reportan los trazados del logaritmo de la corriente catódica y anódica vs el potencial aplicado de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3). Los datos de la rama anódica y la rama catódica se obtuvieron a partir del voltamperograma lineal registrado a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  y a partir del sistema  $\text{Au/CoCl}_2 0.01 \text{ M} + \text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6 0.05 \text{ M}$ . El ajuste de la parte lineal de estas ramas a las ecuaciones de Tafel, arrojaron un valor de  $\alpha_c = 0.14$ , mientras que el valor de  $\alpha_a$  es 0.86. Lo anterior sugiere que el proceso anódico se favorece en el presente sistema. El valor de la corriente de intercambio  $j_0$  resultó ser  $5.1 \text{ mA cm}^2$ .

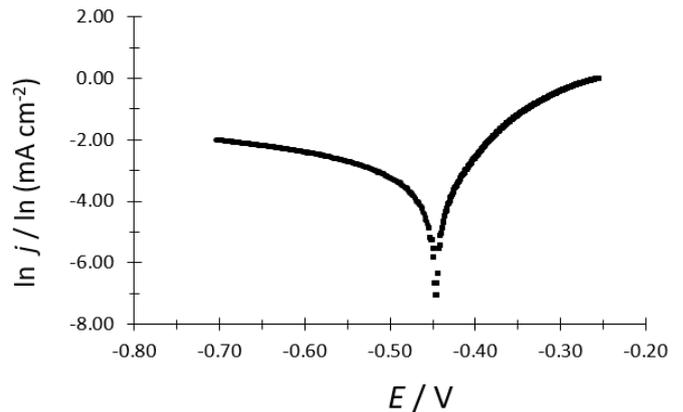


Figura 4. Trazados de Tafel para la rama anódica y catódica de la corriente registrada a partir del sistema  $\text{Au/CoCl}_2 0.01 \text{ M} + \text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6 0.05 \text{ M}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$

#### 4. Conclusiones

La electrodeposición de cobalto a partir del sistema  $\text{Au/CoCl}_2 0.01 \text{ M} + \text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6 0.05 \text{ M}$  está controlada por la transferencia de masa, en donde el valor del coeficiente de difusión es  $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . El análisis de los parámetros cinéticos relacionados al proceso  $\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}^0$ , indican que cinéticamente la oxidación es el proceso que se ve favorecido.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado a través del proyecto CONACyT CB-2015-257823 y de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo para la realización de este trabajo. MICM agradece la beca otorgada por CONACyT para realizar estudios de maestría. MR, GAAR, SNV y LHMH agradecen el apoyo y distinción recibida por el SIN.

#### Referencias

- Ando, M., Kobayashi, T., Iijima, S., y Harita, M. (1997). Optical Recognition of CO and H<sub>2</sub> by Use of Gas-sensitive Au-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Films. *J. Mater. Chem.*, 7, 1779-1783.
- Bard, A. J., Faulker, L. R. (2001) Métodos electroquímicos. Fundamentos y aplicaciones” 2a Ed. Wiley Nueva York.
- Beaurepaire, J.L., Mény, C., Panissod, P. y Bucher, J.P. (1997). *Phys. Rev. B*, 56, R7120.
- Berzins, T., and Delahay, P. (1953). Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 75(3), 555-559. <https://doi.org/10.1021/ja01099a013>
- Bhuiyan, M.S., Taylor, B.J., Paranthaman, M., Thompson, J.R., y Sinclair, J.W., (2008), *J. Mater. Sci.* 43, 1644.
- Carcia, P.F., Meinhardt, A.D., Suna, A., (1985). “Perpendicular Magnetic Anisotropy in Pd/Co Thin Film Layered Structures”. *Appl. Phys. Lett.*, 47, 178-180.
- Carcia, P.F., (1988). Perpendicular Magnetic Anisotropy in Pd/Co and Pt/Co Thin Film Layered Structures. *J. Appl. Phys.*, 63, 5066-5073.
- C.W. Chen, *J. Mater. Sci.* 26, 1705 (1991).
- De Souza, T.M., do Lago, D.C.B., y de Sennaa, L.F. (2019). Electrodeposition of Co-rich Cu-Co Alloys from Sodium Tartrate Baths Using Direct (DC) and Single Pulse Current (SPC). *Materials Research*, 22(3). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0272>.
- Draaisma, H. J. G., De Jonge, F. y W. J. M., Den Broeder, J.A. (1987). Magnetic Interface Anisotropy in Pd/Co and Pd/Fe Multilayers. *J. Magn. Mater.*, 66, 351-355.

- García, E. M., Lins, V. F. C. y Matencio, T. (2013). Metallic and Oxide Electrodeposition, Chap 5 in: *Modern Surface Engineering Treatments*. M. Aliofkhaezai., Ed., IntechOpen., DOI: 10.5772/55684.
- Georgescu, V., Mazur, V., y Cheloglu, O. (1996). Preparation and Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Pt Multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 156, 27-28.
- Georgescu, V., Mazur, V., y Pushsashu, B. (1997). 16th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society. Abstracts, Print Service, Leuven, in: K.U. Leuven, 118.
- Gómez, E. y Valles, E. (2002) *J. Appl. Electrochem.* 32, 693.
- Greaves, S.J., Grundy, P.J., y Pollard, R.J. (1993). Magnetic Properties of Cobalt Layers and Co/Pt Multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 121, 528-531.
- Hashimoto, S., y Ochiai, Y. (1990). Co/Pt and Co/Pd Multilayers as Magneto-optical Recording Materials. *J. Magn. Magn. Mater.*, 88, 211-226.
- Hernández, M., Álvarez-Romero, G. A., Rivera, M., González-Montiel, S., Ríos-Reyes, C. H., y Mendoza-Huizar, L. H. (2021). Influence of bitartrate ion concentration in the copper electrodeposition onto a polycrystalline gold electrode. *Croatica Chemica Acta*, 94(1), 1-6. <https://doi.org/10.5562/CCA3757>
- Hutchins, M.G., Wright, P.J., y Grebenik, P.D. (1987). "Comparison of Different Forms of Black Cobalt Selective Solar Absorber Surfaces". *Solar Energy Mater.*, 16, 113-131.
- Jyoko, Y., Kashiwabara, S., y Hayashi, Y. (1996). Preparation and Characterization of Electrodeposited Pt/Co Multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 156, 35.
- Joo, O.S., Jung, K.D., Min, S.K., y Pathan, H.M. (Number: 2007-793883). Korea Inst. Sci. & Technology (Koad-C). Derwent Primary Accession, Patent Number: KR635302-B1. 07.
- Krause, A. Uhlemann, M., Gebert, A., y Schultz, L. (2004). *Electrochim. Acta*, 49, 4127.
- Krause, A., Uhlemann, M., Gebert, A., y Schultz, L. (2007). *J. Solid State Electrochem.*, 11, 679.
- Mendoza-Huizar, L., H., Robles, J., y Palomar-Pardavé, M. (2002). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521(1-2), 95-106. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(02\)00659-9](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(02)00659-9).
- Nkeng, P., Koenig, J., Gautier, J., Chartiey, P., y Poillerat, G. (1996). Enhancement of Surface Areas of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrocatalysts Prepared by Spray Pyrolysis. *J. Electroanal. Chem.*, 402, 81-89.
- Okamoto, Y., Imanaka, T., y Teranishi, S. (1980). Surface Structure of CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Cata.*, 65, 448-460.
- Ramachandram, K., Oriakhi, C.O., Lerner, M.M., y Koch, V. R. (1996). Intercalation Chemistry of Cobalt and Nickel Dioxides: A facile Route to New Compounds Containing Organocations. *Mater. Res. Bull.*, 31, 767-772.
- Sato, N., (1988). Crystallographic Structure and Magnetism of Co-Pd and Co-Pt Films with an Artificially Layered Structure. *J. Appl. Phys.*, 64, 6424-6433.
- Tan, Y., Dai, X., Li, Y., and Zhu, D. (2003). Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant-potassium bitartrate. *Journal of Materials Chemistry*, 13(5), 1069-1075. <https://doi.org/10.1039/b211386d>.
- Weichel, S., y Møller, P.J. (1988). Annealing-induced Microfaceting of the CoO (100) Surface Investigated by LEED and STM". *Surf. Sci.* 399, 219-224.
- Szmaja, W., Kozłowski, W., Balcerski, J., Kowalczyk, P.J., Grobelny, J., Cichomski, M. (2010), *J. Alloys Compd.* 506, 526.
- Szmaja, W., Kozłowski, W., Polanski, K., Balcerski, J., Cichomski, M., Grobelny, J., Zielinski, M., Miekos, E. (2012) *Chem. Phys. Lett.* 542, 117.
- Yamaura, H., Tamaki, J., Moriya, K., Miura, N., y Yamazoe, N. (1997). Highly Selective CO Sensor Using Indium Oxide Doubly Promoted by Cobalt Oxide and Gold. *J. Electrochem. Soc.*, 44, L159-L160.
- Zangari, G. (2015). Electrodeposition of alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. *Coatings*, 5, 195-218 DOI: 10.3390/coatings5020195.
- Zeper, W.B., Greidanus, F. J. A. M. y Carcia, P.F., (1989). Evaporated Co/Pt Layered Structures for Magneto-Optical Recording. *IEEE Trans. Magn.*, 25, 3764-3766.