

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

Proyecto de Investigación

Análisis teórico de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente de las partículas de Paladio-Níquel sobre carbono vítreo obtenidas a partir de cloruro de colina y etilenglicol

Trimestre 22-P

Alumno: Diego Antonio Gómez Pérez

Matrícula 2152000196

Correo electrónico: al2152000196@azc.uam.mx

Asesoras:

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha: _____

Profesora Investigadora del Departamento de Materiales

Correo electrónico: mgmy@azc.uam.mx

M. en C. e I. Midori Landa Castro: _____

Doctorante del Departamento de Materiales

Correo electrónico: midorilc5@gmail.com

Septiembre 2022.

Declaratoria

Yo, María Guadalupe Montes de Oca Yemha declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Asesora: Dra. María Guadalupe Montes de Oca

Yo, Midori Landa Castro, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Co-asesora: M. en C e I. Midori Landa Castro

Yo, Diego Antonio Gómez Pérez doy mi autorización a la Coordinación de Servicios de Información de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Diego Antonio Gómez Pérez

Índice

Declaratoria.....	1
Resumen.....	4
Objetivos	5
Objetivo general.....	5
Objetivos Específicos.....	5
Hipótesis.....	5
Justificación	6
Capítulo 1. Marco teórico	6
1.1 Introducción	6
1. Antecedentes	6
1.2 DES.....	7
1.2.1 Ethaline.....	7
1.3 Electrodeposición de Pd.....	8
1.3.1 Electrodeposición de Pd en solución acuosa	8
1.3.2 Electrodeposición de Pd en DES.....	9
1.4 Electrodeposición de Ni	9
1.4.1 Electrodeposición de Ni en solución acuosa	9
1.4.2 Electrodeposición de Ni en DES	10
1.5 Nanopartículas (NPs) de Pd-Ni	10
1.5.1 Aplicaciones de las NPs de Pd-Ni.....	10
.....	11
1.6 Modelos Teóricos	11
1.6.1 Scharifker y Hills	11
1.6.2 Heerman-Tarallo	13
1.6.3 Díaz-Morales <i>et al.</i>	14
1.6.4 Palomar-Pardavé <i>et al.</i>	16
Capítulo 2. Metodología Teórica	18
2.1 Obtención de la densidad de corriente (j) en las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometría.	18
2.2 Valor del coeficiente de difusión con la ecuación de Berzins y Delahay [26].	18
2.3 Nucleación instantánea o progresiva de electrodepositos.....	19
2.4 Ajuste Teórico de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente.....	19
Capítulo 3. Análisis y resultados de los sistemas monometálicos Ni y Pd	21

3.1 Potenciodinámico del Ni (II) a 25°C.....	21
3.2 Potenciostático del Ni(II) a 25 °C.....	23
3.2.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.	24
3.2.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.	25
3.3 Potenciodinámico del Ni(II) a 70 °C.....	26
3.4 Potenciostático del Ni(II) a 70 °C.....	28
3.4.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.	28
3.4.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.	29
3.5 Potenciodinámico del Pd(II) a 25 °C	32
3.6 Potenciostático del Pd(II) a 25 °C	34
3.6.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) a 25 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.	34
3.6.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) a 25 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.	35
3.7 Potenciodinámico del Pd(II) a 70 °C.....	39
3.8 Potenciostático del Pd(II) a 70 °C	41
3.8.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) a 70 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.	41
3.8.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) a 70 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.	42
Capítulo 4. Análisis y resultados de los sistemas bimetálicos Ni y Pd.....	45
4.1 Potenciodinámico del Pd(II) + Ni(II) a 25 °C	45
4.2 Potenciostático del Pd(II) + Ni(II) a 25 °C en Ethaline	46
4.2.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) +Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.	46
4.2.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) + Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Díaz-Morales <i>et al.</i>	47
4.3 Potenciodinámico del Pd(II)+ Ni(II) a 70 °C	51
4.4 Potenciostático del Pd(II) + Ni(II) a 70 °C en Ethaline	52
4.4.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) +Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.	52

4.4.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) + Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Díaz-Morales <i>et al.</i>	54
Comparación de VC y CA en sistemas mono-metálicos vs bi-metálicos.....	56
VC	56
CA	57
Comparación de parámetros cinéticos teóricos vs parámetros reportados en la literatura.....	59
Conclusiones	60
Bibliografía	61

Resumen

En el presente Proyecto de Integración, se estudió los parámetros cinéticos de la electrodeposición de nanopartículas (NPs) bimetálicas de Pd y Ni sobre una superficie de carbono vítreo. Se uso un disolvente eutéctico profundo como medio para la electrodeposición debido a sus buenas propiedades electroquímicas. Los parámetros cinéticos son: coeficiente de difusión (D), densidad numérica de sitios activos (N_0) y frecuencia de nucleación (A). Además, se estudió el tipo de nucleación que ocurre en la electrodeposición, ya sea instantánea o progresiva.

Se estudiaron tres soluciones (PdCl_2 , NiCl_2 y $\text{PdCl}_2 + \text{NiCl}_2$) disueltas en Ethaline, un disolvente eutéctico profundo formado por etilenglicol y cloruro de colina. Se realizaron voltamperometrías cíclicas y transitorios potenciostáticos a dos temperaturas, 25 y 70 °C. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron a diferentes intervalos de potencial y velocidad de barrido por cada especie electroactiva y cada temperatura. Los transitorios potenciostáticos se realizaron a diferentes potenciales durante un tiempo determinado para cada especie electroactiva y cada temperatura.

Los datos de los análisis potenciodinámicos de Pd, Ni y Pd-Ni a 25 y 70 °C se usaron para generar ajustes teóricos de los cuales se obtuvo la densidad de corriente y el coeficiente de difusión mediante la ecuación de Berzins-Delahay. Estos datos, usados en el modelo de Scharifker y Hills indicaron si la nucleación es instantánea o progresiva.

Los datos de los análisis potenciostáticos de Pd, Ni y Pd-Ni a 25 y 70 °C se usaron para generar ajustes teóricos de los cuales se obtuvieron los parámetros cinéticos a través del modelo de Heerman y Tarallo para cada especie monometálica y Díaz-Morales para el bimetalico.

Algunos análisis potenciostáticos a diferentes temperaturas revelaron la existencia de la reacción de reducción de agua como reacción concomitante en el DES, sobre los núcleos metálicos recién formados. La presencia de esta reacción altera los resultados de algunos

ajustes teóricos, como el caso de las curvas de nucleación instantánea o progresiva con el modelo de Scharifker y Hills, en las cuales la curva experimental no coincide con las curvas teóricas. Debido a esto, se incluyó un modelo teórico capaz de describir la reducción de agua residual al modelo bimetalico de Díaz-Morales *et al.*, después se realizó la deconvolución de las contribuciones a los transitorios potencioestáticos para saber con mayor exactitud en qué medida estas reacciones secundarias contribuyen al valor total de la densidad de corriente de cada proceso de electrodeposición.

Objetivos

Objetivo general

Analizar la cinética de nucleación y crecimiento de nanopartículas bimetalicas de Pd-Ni a partir de datos teóricos obtenidos en una solución de cloruro de paladio y cloruro de níquel en un disolvente eutéctico profundo (Ethaline).

Objetivos Específicos

- Realizar el ajuste teórico de los datos voltamperométricos obtenidos a diferentes velocidades de barrido con el modelo de Berzins-Delahay.
- Determinar la influencia del potencial empleando los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente sobre el potencial de reducción de las nanopartículas de paladio-níquel.
- Ajustar los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente por medio de modelos teóricos de nucleación y crecimiento electroquímico para obtener parámetros cinéticos.
- Comparar los datos obtenidos teóricamente de los parámetros cinéticos obtenidos con lo reportado en la literatura.

Hipótesis

Los parámetros cinéticos (coeficiente de difusión, densidad numérica de sitios activos y frecuencia de nucleación) de las nanopartículas bimetalicas Pd-Ni sintetizadas sobre carbono vítreo a partir del disolvente eutéctico profundo (Ethaline) dependen fuertemente del potencial aplicado y temperatura en el transitorio potencioestático de densidad de corriente.

Justificación

Paladio es un elemento que posee propiedades altamente catalíticas y no sufre de problemas de envenenamiento, es decir, no pierde sus propiedades catalíticas por la adsorción de intermediarios de reacción como ocurre con electrocatalizadores de platino. Aunado a esto, la adición de un segundo metal como el níquel mejora y estabiliza sus propiedades. Existen investigaciones en las cuales se ha tratado de encontrar métodos de síntesis de electrocatalizadores con parámetros estructurales controlados, como: tamaño, morfología y composición. Al proponer un método de síntesis con control de los parámetros estructurales se beneficiará la producción de materiales con base Pd para ser utilizados como: electrocatalizadores. Además, el emplear un DES juega un papel importante en el control del tamaño y morfología obtenida después de la electrodeposición de los nanomateriales. Existen diferentes DES, el Ethaline (integrado por cloruro de colina y etilenglicol) es una opción para la síntesis de aleaciones base Pd a 25 °C. Se prepara con facilidad y presenta una viscosidad baja a temperatura ambiente.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Introducción

Las nanopartículas de paladio y níquel (NPs de Pd y Ni) tienen un papel importante como electrocatalizadores [1] [2] [3] y pueden usarse para formar recubrimientos en superficies metálicas [4]. Existen métodos químicos y electroquímicos para sintetizar las NPs de Pd y Ni. Los métodos químicos suelen involucrar varios pasos en los que se necesitan agentes reductores y agentes estabilizadores. Para las NPs de Ni, el método de síntesis más común es por medio de una solución acuosa (Baño Watt), que presenta desventajas: requiere agentes estabilizadores y resulta la fragilización por hidrógeno. Los métodos electroquímicos involucran el uso de electrolitos y electrodos como el propuesto en este trabajo, únicamente constan de un paso y no requieren una preparación elaborada. El electrodeposición presenta menor costo, tiempo e impacto ecológico en comparación con los métodos químicos. En este trabajo se analiza teóricamente los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenido para la electrodeposición de NPs de Pd-Ni sobre carbono vítreo en el DES constituido por cloruro de colina y etilenglicol con los modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos. Se obtendrán parámetros cinéticos de las NPs de Pd-Ni como son: coeficiente de difusión y frecuencia de nucleación para ser comparados con los reportados en la literatura para sistemas semejantes.

1. Antecedentes

Paladio es un metal indispensable en la industria actual, ya que es un componente muy importante en los convertidores catalíticos y en la manufactura de componentes electrónicos.

Níquel es un metal que aporta resistencia a la corrosión en las aleaciones [5], en la industria se usa en aceros y otras aleaciones inoxidables. También sirve como recubrimiento por electrodeposición en diferentes bases metálicas [4]

En la actualidad, la electrodeposición de metales y aleaciones se lleva a cabo con más frecuencia con líquidos iónicos (ILs, *Ionic Liquids*), tales como: los DES. El uso de ILs ha hecho posible que se logre la electrodeposición de metales electronegativos, también facilita la electrodeposición de aleaciones, y se ahorra energía comparado con el uso de soluciones acuosas [6].

1.2 DES

Debido a la preocupación por la conservación del medio ambiente, cada vez es más frecuente encontrar disolventes de Química Verde, dentro de ellos se encuentran los disolventes eutécticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvents*), estos son una alternativa ecológica para reemplazar el agua que puede presentar reacciones concomitantes, como: evolución de hidrógeno; ya que son biodegradables, sencillos de elaborar y tienen mejores propiedades electroquímicas que el agua para la electrodeposición de algunos metales [7].

Los DES, se definen como la combinación de dos o tres componentes que pueden establecer interacciones del tipo enlace de hidrógeno entre sí, para formar una mezcla eutéctica. Es decir, la mezcla tiene un punto de fusión más bajo que cualquiera de sus componentes los cuales son, por lo general, sólidos a temperatura ambiente, mientras que la mezcla suele ser líquida.

El concepto de “DES” fue acuñado por Andrew P. Abbot *et al.* para describir la formación de una mezcla eutéctica con punto de fusión de 12 °C, la cual proviene de dos materiales sólidos con altos puntos de fusión: 1) Cloruro de colina (ChCl), Cloruro de 2-hidroxietil trimetil amonio (133 °C) y 2) Urea (U, 302 °C), en proporción 1: 2 (1ChCl/2U) [8].

La formación de DES se debe al hecho de que el donador del enlace de hidrógeno (por ejemplo, urea, glicoles, ácidos carboxílicos o polialcoholes) interactúa con el anión del receptor del enlace de hidrógeno (por ejemplo, los aniones de cloruros de ChCl), lo cual reduce la interacción entre el anión con el catión (por ejemplo, el catión amonio de ChCl) lo cual reduce el punto de fusión de la mezcla. [9].

1.2.1 Ethaline

Dos componentes claves en la preparación de DES constituido por etilenglicol y cloruro de colina (llamado *Ethaline*):

Etilenglicol es el miembro más sencillo de la familia de glicoles de los compuestos orgánicos. Un glicol es un alcohol con dos grupos hidroxilos en los átomos de carbono adyacentes. Su nombre significa “glicol derivado de etileno”. Etilenglicol es un líquido transparente, dulce, y algo viscoso. Su punto de ebullición es de 198 °C y se usa principalmente en anticongelante para automóviles y aeronaves. Se considera una sustancia amigable con el medio ambiente, ya que no se bioacumula. Es una sustancia que puede degradarse de forma segura. El etilenglicol no daña la capa de ozono y no constituye un factor de incremento en el calentamiento global [10].

El cloruro de colina (ChCl) es un compuesto que contiene una sal cuaternaria de amonio y un alcohol. Este compuesto se considera seguro respecto al medio ambiente, debido a que se biodegrada en 93% en 14 días. También se considera de muy baja toxicidad, no es mutagénico ni provoca daños a la salud a largo plazo [11]

La fórmula general $[R^1R^2R^3R^4N^+X^-][Y]$ describe a los DES. Con esta fórmula se pueden formar 3 diferentes familias de DES [12], como se muestra en la Figura 1.

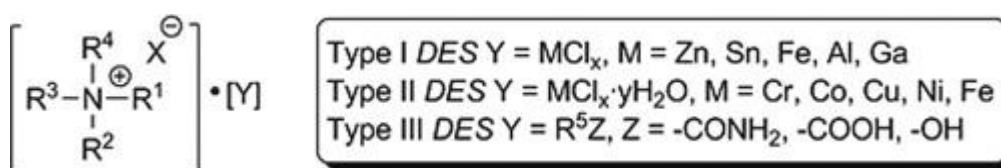


Figura 1 Combinaciones de etilenglicol para formar diferentes DES [12].

1.3 Electrodeposición de Pd

1.3.1 Electrodeposición de Pd en solución acuosa

El problema más grande presente en la electrodeposición de Pd en solución acuosa es la interferencia de hidrógeno, debido a que el β -PdH_x, una fase que se forma como co-depósito a la par del Pd(0), es termodinámicamente inestable en condiciones normales de temperatura y presión. Después de la deposición, β -PdH_x se descompone al liberar H₂ en forma gaseosa y se transforma en la fase estable α -PdH_x. Esta transformación está acompañada por contracciones en la red cristalina del depósito. Durante esta contracción, los depósitos sufren tensiones que pueden sobrepasar el esfuerzo máximo de tensión, el cual se alivia al presentar fracturas.

En electrodeposición acuosa, temperatura y pH afectan en gran manera las propiedades físicas y capacidad de electrodeposición del Pd, por lo que es necesario variar estos parámetros. Una manera de mejorar el proceso es cambiar el pH, por ejemplo, a <1. Un baño electrolítico común se puede formar con la fórmula $Pd^{2+} + 4Cl^- + 2H^+ \rightarrow H_2PdCl_4$. La electrodeposición de Pd con electrolitos ácidos tiene una eficiencia muy alta (97%>). Mediante este método se logran electrodeposiciones compactas, densas y sin fracturas. La desventaja de este método es que ocurre ataque químico a los sustratos que no sean metales nobles y en general a cualquier metal que se usa en el proceso. Existen otros

métodos de electrodeposición acuosa ácida, como el de los sulfatos ácidos, los cuales usan electrolitos en ácido sulfúrico con una sal de nitrato de Pd el cual elimina las desventajas del baño con Cl^- , sin embargo, es necesario usar aditivos como el sulfito de Pd para evitar la formación de un electrodepósito con baja adherencia y cohesión [13].

1.3.2 Electrodeposición de Pd en DES

En 2019, I. E. Espino Lopez *et al.* realizaron un estudio [14] relacionado con la electrodeposición de nanopartículas de paladio (NPs de Pd). El estudio trata de la electrodeposición de NPs de Pd sobre un electrodo de carbono vítreo en un DES de cloruro de colina y etilenglicol a temperatura ambiente, esto para evaluar su desempeño como catalizador en la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF). Se estudió la nucleación y el mecanismo de crecimiento del recubrimiento de Pd a través de voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías. En este trabajo, se usó un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como pseudo electrodo de referencia. Se obtuvo la morfología del NPs de Pd electrodepositado en el electrodo de carbono vítreo mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*). También se obtuvo la composición del depósito a través de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

Se analizaron los resultados obtenidos en las voltamperometrías cíclicas y en los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente y se llegó a la conclusión de que la formación de NPs de Pd ocurre mediante nucleación en 3D con crecimiento de difusión controlada. Se concluyó que, a través de este método de electrodeposición, las NPs de Pd poseen un excelente desempeño electroquímico para la ROAF.

Se observa que el potencial de aplicaciones de NPs de Pd y Ni, como recubrimiento o catalizador, y cómo a través del uso del DES se mejoran los resultados de electrodeposición comparados con otros métodos [15]

1.4 Electrodeposición de Ni

1.4.1 Electrodeposición de Ni en solución acuosa

Industrialmente, el método más común para electrodeposición de níquel es a través del Baño Watts [16]. Este método fue inventado en 1916 por Oliver P. Watts al formular un electrolito que combinó sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico. El Baño Watts es útil para lograr electrodepósitos brillantes y semi-brillantes. Los electrodepósitos brillantes suelen usarse para fines decorativos y de protección contra la corrosión, mientras que los electrodepósitos semi-brillantes se usan en aplicaciones de ingeniería en las cuales es más importante la resistencia a la corrosión y la alta conducción eléctrica que el brillo. El baño Watts se realiza desde 40 a 65 °C y pH entre 4.7-5.1.

El grado de brillo del electrodepósito depende de los aditivos que se agreguen al baño, por ejemplo, el ácido bencenosulfónico se agrega para brindar una estructura de grano

uniforme, el formaldehído hidrato de cloral produce un depósito brillante. Algunos metales como el cobalto y zinc sirven para adicionar mayor lustre al electrodeposición [17].

Las desventajas de este proceso al involucrar una solución acuosa es que aparece la reacción de evolución de hidrógeno. Al formarse hidrógeno en la reacción la eficiencia de electrodeposición se disminuye, lo que provoca efectos no deseados en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, por ejemplo, la fragilización por hidrógeno. Otra desventaja es que el costo del proceso puede elevarse dependiendo de los aditivos que se usen. Por último, al incrementar el uso de aditivos en el Baño Watts también se incrementa la contaminación del agua residual del proceso. [6]

1.4.2 Electrodeposición de Ni en DES

En 2017, un estudio de parte del Centro de Ciencias de la Universidad Federal de Ceará en Brasil realizado por A. S. C. Urcezino *et al.* [18], trató acerca de la electrodeposición de Ni en DES basados en cloruro de colina con etilenglicol y con urea en un sustrato de cobre. Se estudió el perfil de voltamperometría del Ni sobre el Cu y se hizo un estudio comparativo de la nucleación y crecimiento del Ni sobre el Cu para cada mezcla de DES. Se investigó la diferencia entre los potenciales de difusión de ChCl:2U y ChCl:2EG , y como son afectados por la temperatura. Se estudió la nucleación en cada tipo de DES a través del análisis de las oscilaciones en la corriente en cronoamperometrías. El estudio concluyó que a mayor temperatura se obtienen recubrimientos más compactos sobre el sustrato. También se obtuvo que el proceso de nucleación fue instantáneo en ChCl: 2EG , mientras que en ChCl: 2U el proceso de nucleación fue progresivo.

1.5 Nanopartículas (NPs) de Pd-Ni

1.5.1 Aplicaciones de las NPs de Pd-Ni

Las NPs de Pd son especialmente útiles como electrocatalizadores en la oxidación de moléculas orgánicas como: ácido fórmico, alcoholes y glucosa en celdas de combustible (CC). El tamaño y morfología de las NPs de Pd tienen influencia en la reacción de reducción de oxígeno, por ejemplo, los nanotubos de Pd tienen buena capacidad electrocatalizadora en medios ácidos, neutros y básicos [1]. En la reacción de reducción de oxígeno el Pd funciona como catalizador ya sea por sí solo o en una aleación con otro metal como el Ni. En CC de metanol la adición de NPs de Ni puede ayudar a adsorber iones OH^- en la forma de Ni(OH)_2 . La presencia de iones OH^- ayuda a la oxidación anódica de moléculas orgánicas que contaminan los sitios activos en el electrodeposición de Pd [19]. Otra aplicación de NPs de Pd-Ni es la formación de películas con buena resistencia a la corrosión y dureza, las cuales se usan en lubricantes sintéticos [20]. En la Figura 2, se muestra un esquema de las NPs de Pd-Ni sintetizadas por electrodeposición a partir de las sales precursoras de Pd(II) y Ni(II) empleando el DES ethaline.

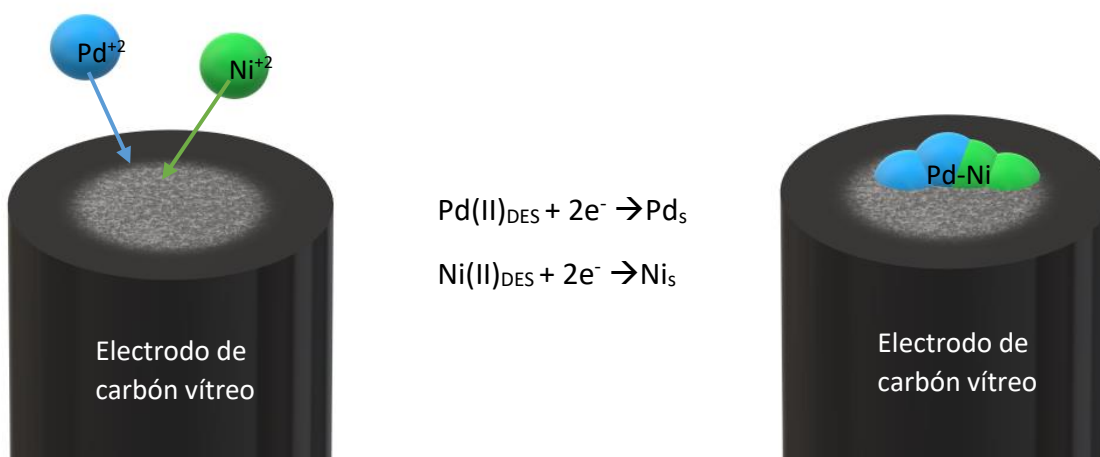


Figura 2 Esquema de la electrodeposición de las NPs de Pd-Ni sobre la superficie del electrodo.

1.6 Modelos Teóricos

1.6.1 Scharifker y Hills

Este modelo desarrollado en 1981 [21] nos ayuda a determinar si la nucleación en la superficie del electrodo es instantánea, es decir, si el crecimiento de los núcleos ocurre de manera repentina en los sitios activos en el electrodo; o bien, si la nucleación es progresiva, esto es porque el crecimiento ocurre de forma lenta en los sitios activos.

Partiendo de las siguientes ecuaciones podemos expresar el proceso de nucleación instantánea o progresiva respectivamente:

$$I = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad [1]$$

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2 / 2)] \quad [2]$$

Donde I es la densidad de corriente (mAcm^{-2}), θ expresa una fracción del área cubierta por zonas de difusión sin superposición y se relaciona con $1 - \exp(-N\pi kDt)$, zF es la carga molar de la especie que se electrodeposita, c es la concentración de la especie (molcm^{-3}), D es el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1}), t es el tiempo (s), N es la densidad de sitios activos (cm^{-2}), A es la velocidad de nucleación por sitios activos (s^{-1}).

Tenemos entonces que k y k' son constantes para nucleación instantánea y progresiva respectivamente, y están determinadas por las siguientes expresiones:

$k = (8\pi M/\rho)^{1/2}$ y $k' = \frac{4}{3}(8\pi M/\rho)^{1/2}$, donde M representa la masa molar (g/mol) de la especie metálica depositada y ρ es la densidad de dicha especie metálica (g/cm^3).

Las siguientes ecuaciones construyen las ecuaciones de nucleación instantánea y progresiva:

Tabla 1. Expresiones resultantes del análisis de la corriente máxima para nucleación instantánea y progresiva

Instantánea	Progresiva
$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$ [3]	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{1/2}$ [7]
$I_m = 0.6382 z F D c (kN)^{1/2}$ [4]	$I_m = 0.4615 z F D^{3/4} c (k' AN_\infty)^{1/4}$ [8]
$I_m^2 t_m = 0.1629 (zFc)^2 D$ [5]	$I_m^2 t_m = 0.2598 (zFc)^2 D$ [9]
$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left(1 - \exp \left[-1.2564 (t/t_m) \right] \right)^2$ [6]	$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 (t/t_m)^2 \right] \right\}^2$ [10]

Al partir de las ecuaciones [6] y [10] con los valores de corriente y tiempo máximos obtenemos la siguiente gráfica:

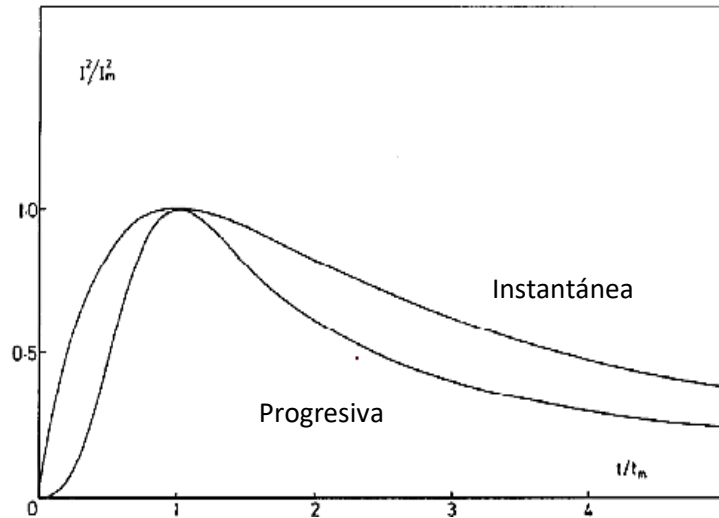


Figura 3 Gráfica usando el ajuste teórico de Scharifker y Hills

Partiendo de los datos recabados en los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente (cronoamperometrías), se pueden graficar los datos experimentales para compararlos con las curvas adimensionales del modelo y determinar el tipo de nucleación que ocurre durante el proceso de electrodeposición.

1.6.2 Heerman-Tarallo

En 1999 Heerman y Tarallo publicaron una ecuación general para los transitorios potencioestáticos de nucleación electroquímica con crecimiento controlado por la difusión. Esta ecuación corrige el modelo de Scharifker y Mostany. En resumen, el modelo de Scharifker y Mostany calcula la fracción de la superficie del electrodo cubierta por zonas de difusión y obtiene la expresión para la densidad de corriente como el flujo de difusión planar (ecuación de Cottrell) para dicha fracción del área. En este modelo el espesor de la capa de difusión en caso de superposición es una función solamente de la variable tiempo (t). El modelo de Heerman y Tarallo propone que el espesor de la capa de difusión debe ser una función no solo del tiempo, sino de la constante de velocidad de nucleación A , excepto en el caso de nucleación instantánea, donde todos los núcleos aparecen al mismo tiempo [22].

Existe un problema de difusión cuando se superponen las zonas de agotamiento las cuales se desarrollan alrededor de cada núcleo en crecimiento. Este problema se puede solucionar al introducir el concepto de zonas de difusión planar. En este concepto cada núcleo está en el centro del plano basal de un cilindro de difusión con radio r_d y altura δ , la cual corresponde a la distancia desde el electrodo donde la concentración alcanza el valor más grande de espesor. Estos valores no son independientes entre sí y deben ser brindados por el modelo. En el modelo el flujo de difusión linear a través de la sección transversal del cilindro imaginario debe ser igual al flujo por difusión semiesférica hacia el núcleo. El cilindro de difusión para cada núcleo se proyecta en la superficie del electrodo y se conoce como zona de difusión planar. El radio de una zona de difusión planar es más grande que el radio del núcleo correspondiente, así que la probabilidad de coalescencia de los núcleos se puede despreciar durante el lapso del experimento. Entonces para tomar en cuenta la superposición basta considerar la superposición de las zonas de difusión planar (las cuales son hipotéticas) mediante el uso de la ecuación de Avrami:

$$\theta = 1 - \exp(-\vartheta_{ex}) \quad [11]$$

Donde ϑ es la fracción de la superficie cubierta por zonas de difusión planar y ϑ_{ex} es la fracción de la superficie que estaría cubierta en la ausencia de superposición. El concepto de zonas de difusión se ha usado exitosamente para describir la difusión en arreglos de microelectrodos semiesféricos brindando resultados en concordancia con resultados obtenidos mediante simulación digital.

El modelo indica que la densidad de corriente debe obtenerse con la siguiente ecuación.

$$j(t) = zFDc \frac{1}{\delta} \theta \quad [12]$$

donde δ es el espesor de la capa uniforme de difusión en caso de superposición. δ se puede obtener de la siguiente expresión basada en el trabajo de Sluyters-Rehbach:

$$zFDc\alpha N_o t^{1/2} \Phi = zFDc \frac{1}{\delta} \theta_{ex} \quad [13]$$

$$\bar{\delta} = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\Theta}{\Phi} \quad [14]$$

La velocidad de expansión en la capa de difusión depende del tiempo y la constante de velocidad de nucleación mas no de la densidad de sitios de nucleación. Para valores grandes de At , $\delta(t)$ se considera $(\pi Dt)^{1/2}$ y el espesor de la capa de difusión es igual al valor de Cottrell [23] .

Para nucleación instantánea se tiene:

$$\bar{\delta}(t) = (\pi Dt)^{1/2} \quad [15]$$

Y para nucleación progresiva:

$$\bar{\delta} = (3/4)(\pi Dt)^{1/2} \quad [16]$$

Al final las ecuaciones [12] y [14] se combinan y se tiene:

$$j(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta} \left(1 - \exp \left[-\alpha N_o (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta \right] \right) \quad [17]$$

cuya forma adimensional es:

$$J(At) = \frac{1}{(At)^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta} \left(1 - \exp \left[-kAt\Theta \right] \right) \quad [18]$$

1.6.3 Díaz-Morales *et al.*

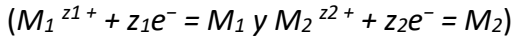
Díaz-Morales *et al* [24] desarrollaron un modelo para describir la cinética de nucleación y difusión en fases bimetálicas. El modelo incorpora expresiones analíticas para determinar la cinética de nucleación mediante la determinación de la densidad de sitios activos y la frecuencia de nucleación a partir de los transitorios potencioestáticos.

La ecuación [19] que describe la densidad de corriente en el depósito bimetálico es dada por el flujo de difusión planar hacia la fracción del electrodo cubierto por zonas de difusión.

$$j_{3D-bc}(t) = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[-N_0 k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad [19]$$

Donde j es la densidad de corriente, D_w es el coeficiente de masa, D_a es el coeficiente de masa y carga, F es la constante de Faraday, C^* es la concentración total, t es el tiempo, N_0 es la densidad de zonas de difusión, y A es frecuencia de nucleación.

Para describir el crecimiento de un núcleo de una aleación binaria, Díaz-Morales *et al* consideraron las reacciones electroquímicas:



las cuales están involucradas durante la electrodeposición del depósito bimetálico, formando una mezcla ideal con el volumen molar del grupo, el cual es una combinación lineal de los volúmenes molares $v_{m,i}$ de cada uno de los componentes i , y el coeficiente de transporte de masa y carga, $D_w = (z_1 D_1 \gamma + z_2 D_2) / (\gamma (z_1 x_1 + z_2 x_2))$ como una suma ponderada de los flujos respectivos de los dos componentes, con $x_1 = C_1^* / (C_1^* + C_2^*)$ y $x_2 = C_2^* / (C_1^* + C_2^*)$, donde D_1 y D_2 son los coeficientes de difusión y C_1^* y C_2^* son las concentraciones en masa de los iones de electrodeposición en solución, respectivamente.

Para tener en cuenta la composición química del baño electrolítico, consideraron la relación $\gamma = C_1^* / C_2^*$ por lo que puede expresarse en términos de la concentración de un solo componente ya que $C_1^* = \gamma C_2^*$, por lo tanto, describen el perfil de difusión de un pseudo-ion con concentración en masa $C^* = C_1^* = \gamma C_2^*$ y un coeficiente de difusión aparente $D_a = (\gamma D_1 + D_2) / (\gamma + 1)$.

La densidad de corriente durante la electrodeposición del aglomerado binario, j_{3D-bc} está dada por la ecuación 2, como el flujo de difusión planar del pseudo-ion a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión, θ_{bc} .

$$j_{3D-bc}(t) = P_1 t^{-\frac{1}{2}} \theta_{bc}(t) \quad [20]$$

$$\theta_{bc}(t) = 1 - \exp \left(-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right) \quad [21]$$

Cuyos parámetros son:

$$P_1 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad [22]$$

$$P_2 = \frac{z F D^{1/2} C_0}{\pi^{1/2}} \quad [23]$$

a partir de esta ecuación se puede obtener el coeficiente de difusión.

$$P_2 = N_o \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad [24]$$

$$P_2 = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{Mc_0}{\rho} \right)^{1/2} N_0 \quad [25]$$

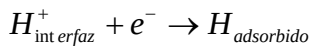
a partir de esta ecuación se puede obtener el valor de N_o .

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad [26]$$

1.6.4 Palomar-Pardavé *et al.*

En los procesos de electrodeposición en medios acuosos suelen ocurrir reacciones secundarias a la par. Estas reacciones secundarias o concomitantes afectan las propiedades de los depósitos y disminuyen la eficiencia del proceso de electrodeposición. Estas reacciones son prácticamente inevitables. Una de estas reacciones es la reacción de reducción de protones, la cual interfiere con el estudio y análisis de los transitorios potencioestáticos. Cuando se llevan a cabo los pulsos potencioestáticos, al mismo tiempo ocurre la reacción de reducción de protones en la nueva fase del depósito, lo cual provoca que los transitorios potencioestáticos generados sean complejos y difíciles de describir con los modelos actuales. El modelo de Palomar-Pardavé y colaboradores [25] se enfoca en desarrollar expresiones capaces de describir los transitorios potencioestáticos de procesos de electrodeposición de metales en donde ocurre nucleación múltiple y el crecimiento controlado por difusión junto con otras reacciones, principalmente la reducción de protones.

El modelo considera que la reducción de protones ocurre de forma simultánea con el crecimiento 3D de los núcleos metálicos, de acuerdo con la reacción:



La densidad de corriente j_{PR} está relacionada con dicha reacción, y está dada por:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad [27]$$

Donde $P_1 = Z_{PR} F k_{PR}$, $Z_{PR} F$ es la carga molar transferida durante la reacción de reducción de protones, k_{PR} es la velocidad constante de la reacción de reducción de protones.

$$\text{De igual forma: } S(t) = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} * \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad [28]$$

Donde C_0 es la concentración del ion metálico en la disolución, ρ es la densidad del depósito, M es su masa molar, $P_2=N_0\pi kD$, $k=(8\pi c_0/\rho)^{1/2}$ y $P_3 = A$, siendo A la frecuencia de nucleación y N_0 es la densidad numérica de sitios activos.

La corriente que está asociada a la reacción de reducción de la especie metálica (j_{3D}) está dada por:

$$j_{3D-dc}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad [29]$$

$$\text{donde } P_4 = \frac{2FD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \quad [30]$$

$$\text{y } \theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad [31]$$

La corriente total del proceso es la suma de las dos contribuciones de corriente $j_{PR} + j_{3D}$ y está dada por:

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{1/2}) * \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad [32]$$

Donde:

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad [33]$$

Es importante conocer el valor de la corriente de las contribuciones hechas por las reacciones concomitantes, especialmente de la reacción de reducción de protones, ya que así podemos estimar la eficiencia real del proceso de electrodeposición.

Capítulo 2. Metodología Teórica

2.1 Obtención de la densidad de corriente (j) en las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometría.

Partiendo de los datos obtenidos de las voltamperometrías cíclicas de Ni(II), Pd(II) y Pd(II)-Ni (II) en Ethaline DES:

- I. Obtener la respuesta electroquímica (corriente en A) de la especie Pd-Ni mediante la resta de la respuesta electroquímica del DES sin especies electroactivas, a los datos experimentales de DES (ethaline) + la especie electroactiva respectiva.
- II. Dividir la respuesta electroquímica de las especies electroactivas sobre el área de la superficie del electrodo de carbono vítreo (0.07068 cm^2). El resultado debe estar expresado en mA/cm^2 y de ser necesario, se deben llevar a cabo las conversiones de unidades pertinentes. Este nuevo dato corresponde a la densidad de corriente, j .

2.2 Valor del coeficiente de difusión con la ecuación de Berzins y Delahay [26].

Tomando en cuenta la ecuación de Berzins y Delahay, mostrado en la ecuación:

$$j_{pc} = 0.61 \left(\frac{z^3 F^3}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad [34]$$

Donde j_{pc} es la densidad de corriente de pico catódico, **0.61** es un valor obtenido, **z** es el número de electrones intercambiados, **F** es la constante de Faraday, **R** es la constante universal de los gases, **T** es la temperatura expresada en grados Kelvin, **D** es el coeficiente de difusión, **C₀** es la concentración de la especie electroquímica expresada en mol/cm^3 y **v** es la velocidad de barrido de la voltamperometría expresada en mV/s .

Se observa que la ecuación tiene la forma de $y=mx+b$ donde $y=j_{pc}$, $x=v^{1/2}$, $b=0$ y el resto de los términos corresponden a m.

- I. Se debe graficar $x=v^{1/2}$ contra $y=j_{pc}$. j_{pc} se obtiene de las voltamperometrías cíclicas.
- II. De la gráfica $x=v^{1/2}$ contra $y=j_{pc}$, se debe realizar un ajuste lineal para obtener la ecuación $y=mx+b$. Se despeja D de la pendiente obtenida al considerar la ecuación de Berzins y Delahay, ecuación (7). El resto de los valores presentes en la ecuación son conocidos.

2.3 Nucleación instantánea o progresiva de electrodepositos.

Partiendo de los datos recabados en los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente (cronoamperometrías):

- I. Se debe identificar la corriente (i_m) y el tiempo (t_m) máximos.
- II. Dividir el tiempo experimental entre el tiempo máximo (t/t_m).
- III. Dividir la corriente experimental al cuadrado entre la corriente máxima al cuadrado (i^2/i_m^2).
- IV. Para obtener los datos teóricos de la nucleación instantánea y progresiva, mostrados en las ecuaciones [6] y [9], se van a emplear las ecuaciones correspondientes al modelo de Scharifker y Hills [21]:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left(1 - \exp\left[-1.2564(t/t_m)\right]\right)^2 \quad \text{para nucleación instantánea} \quad [6]$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left(1 - \exp\left[-2.3367(t/t_m)\right]\right)^2 \quad \text{para nucleación progresiva} \quad [10]$$

- V. Se va a graficar los resultados del punto 2 contra los resultados del punto 3: t/t_m vs i^2/i_m^2 ; y en la misma gráfica se deben incorporar las curvas correspondientes a cada tipo de nucleación (punto 4).
- VI. Se debe observar la curva t/t_m vs i^2/i_m^2 y compararla con la curva correspondiente a la nucleación instantánea y la curva correspondiente a la nucleación progresiva; dependiendo de qué tanto se aproxime la curva experimental a las curvas de las distintas nucleaciones se puede decir qué tipo de nucleación se está llevando a cabo en la superficie del electrodo.

2.4 Ajuste Teórico de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente.

En el sistema Ni(II), Pd(II) y Pd(II)-Ni(II), en solución en DES ethaline a una concentración de 50 mM se obtendrán los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente.

- I. Para obtener la respuesta electroquímica de la especie electroactiva correspondiente, se debe restar la corriente correspondiente al DES ethaline a la respuesta electroquímica experimental.
- II. Una vez obtenida la corriente correspondiente a la especie electroactiva, se debe dividir esta sobre el área de la superficie del electrodo de carbono vitreo. El

resultado debe estar expresado en mA/cm² y de ser necesario, se deben llevar a cabo las conversiones de unidades pertinentes. Este nuevo dato corresponde a la densidad de corriente, j .

- III. En un nuevo libro en el programa ORIGIN se deberán copiar los datos del tiempo y la densidad de corriente, para el eje X y Y de manera correspondiente. Se graficarán los valores.
- IV. Se realizará el ajuste teórico de los datos en el programa Origin con la ecuación parametrizada de Díaz-Morales et al. [17] +Palomar-Pardavé y colaboradores [25] debido a que es un modelo que se utiliza en sistemas bimetálicos como se muestra en la ecuación [19]

Donde la ecuación parametrizada se muestra en las ecuaciones:

$$j_{3D-bc}(t) = P_1 t^{-\frac{1}{2}} \theta_{bc}(t) \quad [20]$$

$$\theta_{bc}(t) = 1 - \exp\left(-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A}\right]\right) \quad [21]$$

$$j_{3D-bc}(t) = P_1 t^{-1/2} \left(1 - \exp\left[-P_2 \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A}\right)\right]\right) \quad [22]$$

Capítulo 3. Análisis y resultados de los sistemas monometálicos Ni y Pd

3.1 Potenciodinámico del Ni (II) a 25°C

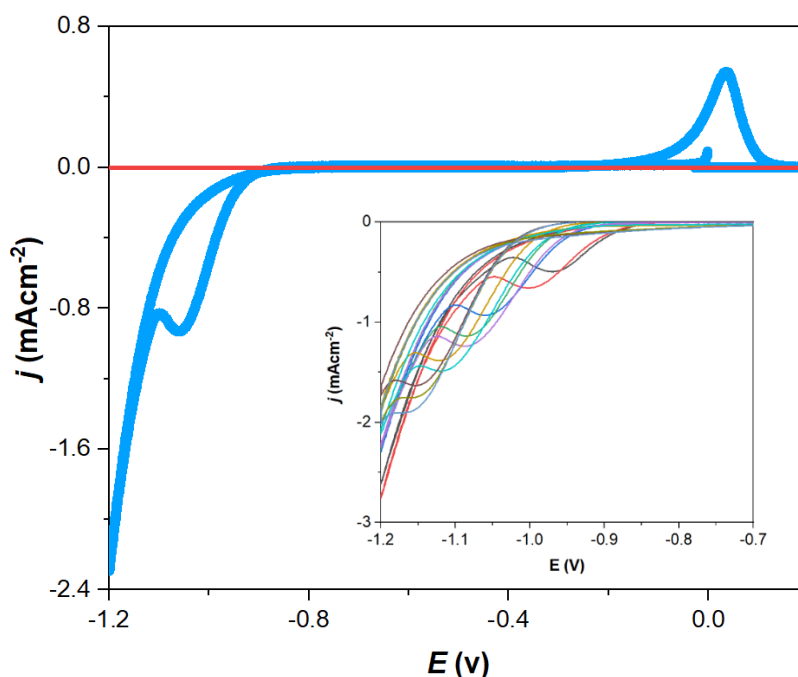


Figura 4 Voltamperometrías Cíclicas de los sistemas: CV/Ni (II) en ethaline (línea azul) y CV/DES a 25°C, el inserto muestra los picos catódicos de las VC obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 4 se observa una VC a 20 mVs^{-1} del carbono vítreo en el DES ethaline con 50 mM NiCl_2 (CV/ Ni(II)) a 25 °C. El barrido comienza en la dirección catódica a partir de 0 hasta -1.2 V. En esta parte del barrido se observa un pico catódico en -1.06 V donde ocurre la reacción $\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- = \text{Ni(0)}$. A partir de -1.2 V a 0.2 V el barrido recorre el sentido anódico y se observa un pico de oxidación en 0.04 V donde la especie se oxida $\text{Ni(0)} = \text{Ni(II)} + 2\text{e}^-$.

Se muestran también los picos catódicos de diferentes velocidades: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mVs^{-1} . Al mismo tiempo se muestra la respuesta electroquímica del DES (línea roja), cuya gráfica es una línea recta, ya que no presenta picos de reducción ni oxidación al no contener especies electroactivas.

A la respuesta electroquímica de la especie $\text{Ni(II)} + \text{DES}$ se le restó el valor del DES puro para obtener el valor de la corriente del sistema Ni sobre carbono vítreo. Posteriormente se dividió el valor de la corriente obtenida sobre el área (0.07068 cm^2) del substrato y así conseguir la densidad de corriente (j).

Para encontrar el coeficiente de difusión se localizaron los valores de densidad de corriente en el pico catódico (j_{pc}) para todas las velocidades de barrido. Estos valores de j se expresan en la tabla 2 con el respectivo valor de $v^{1/2}$.

Tabla 2 Valores de j_{pc} respecto a la $v^{1/2}$ a 25°C

v (mVs ⁻¹)	v (Vs ⁻¹)	$v^{1/2}$	j_{pc} (mAcm ⁻²) Ni
5	0.005	0.07	-0.49
10	0.01	0.10	-0.65
20	0.02	0.14	-0.93
30	0.03	0.17	-1.14
40	0.04	0.20	-1.24
50	0.05	0.22	-1.38
60	0.06	0.24	-1.49
70	0.07	0.26	-1.63
80	0.08	0.28	-1.75
90	0.09	0.30	-1.76
100	0.1	0.32	-1.90

Se graficó la $v^{1/2}$ vs j_{pc} y se realizó un ajuste lineal para obtener la ecuación $y=mx+b$, tal como se observa en la figura 5.

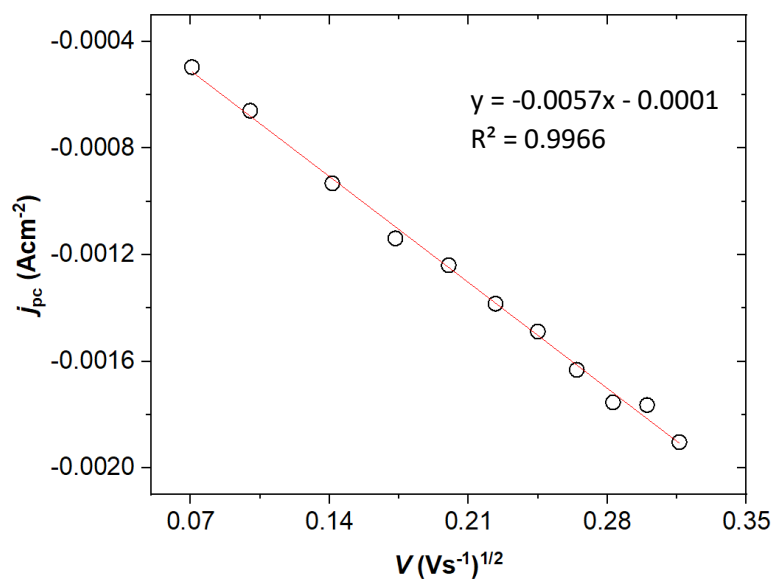


Figura 5 Gráfico obtenido a partir de la ecuación de Berzin y Delahay para CV/Ni(II) en ethaline a 25 °C.

De la gráfica de la figura 5 se obtiene el valor de la pendiente ($m = -5.7 \times 10^{-3}$), necesaria para obtener D de la Berzins y Delahay.

También se observa que el valor de R es muy cercano a 1, lo cual indica que es un proceso controlado por la difusión. La tabla 3 muestra los valores obtenidos para el cálculo de D que tiene un valor de $1.20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 3 Valores usados en la ecuación Berzins-Delahay

m	$Z(e)$	F (c/mol)	R (J/molK)	$T(K)$	$Co(\text{mol}/\text{cm}^3)$
-5.7×10^{-3}	2	96485.3	8.3144	298.15	5×10^{-5}

3.2 Potenciostático del Ni(II) a 25 °C

Se realizaron cronoamperometrías (CA) de -0.95 a -0.90 V de Ni(II) en Ethaline a 25 °C por 100 s. En la figura 6 se observa que, al incrementar el potencial, el pico de reducción aumenta en densidad de corriente. De igual manera se observa que el tiempo en que aparece el pico de reducción es menor al disminuir el potencial.

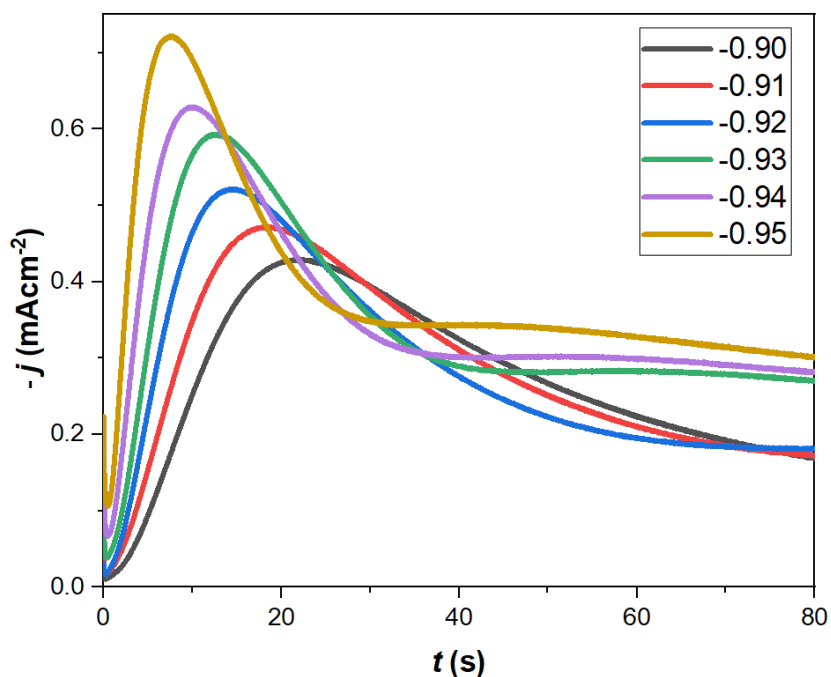


Figura 6 Cronoamperometrías de CV/Ni(II) en ethaline a 25 °C por 100 s, a diferentes potenciales

3.2.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.

Se realizó el ajuste teórico con las ecuaciones de Scharifker y Hills para determinar el tipo de nucleación. Se usaron la corriente y tiempo máximos de los transitorios potenciostáticos para usarlos en las ecuaciones [6] y [10] para nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

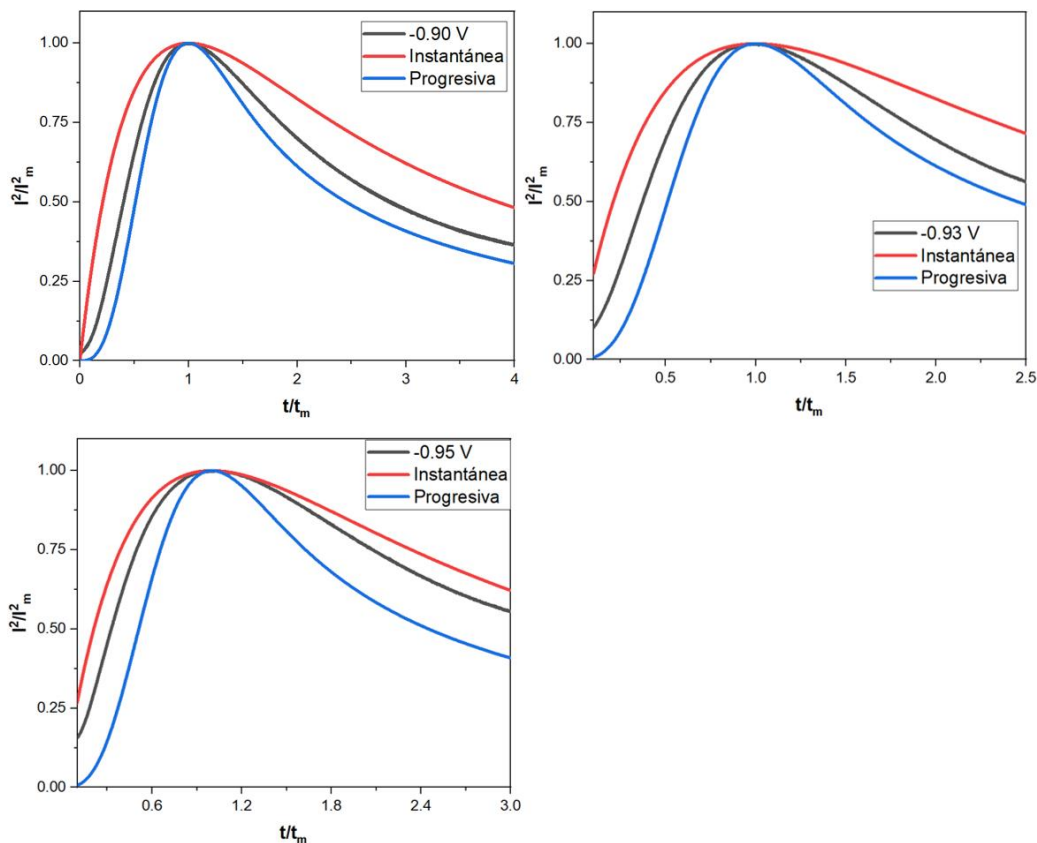


Figura 7 Gráficas adimensionales de cronoamperometrías a diferentes potenciales: -0.90, -0.93 y -0.95 V de CV/Ni(II) en Ethaline a 25 °C.

Se observa en los gráficos de la figura 7 a -0.90, -0.93 y -0.95 V que la nucleación y crecimiento no se ajusta totalmente a los gráficos adimensionales propuestos por Scharifker y Hills, por lo cual se propone la utilización de un modelo que pueda describir mejor este comportamiento.

3.2.2 Ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.

Se obtuvieron los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento del Ni(II) a 25 °C en Ethaline mediante el modelo de Heerman y Tarallo.

El ajuste teórico con el modelo de Heerman y Tarallo brinda el valor de los parámetros P_1 , P_2 , P_3 y P_4 mediante un ajuste no lineal de la gráfica tiempo t (s) vs densidad de corriente j (mAcm^{-2}) para todos los potenciales aplicados (-0.90 a -0.95 V), como se observa en la figura 8. Estos parámetros se usaron para el despeje del coeficiente de difusión (D) y densidad numérica de sitios activos (N_0) a partir de las ecuaciones [23] y [25]. Los parámetros P_3 y P_4 representan la frecuencia de nucleación (A) y la constante cinética de la reducción de agua (k_{RA}).

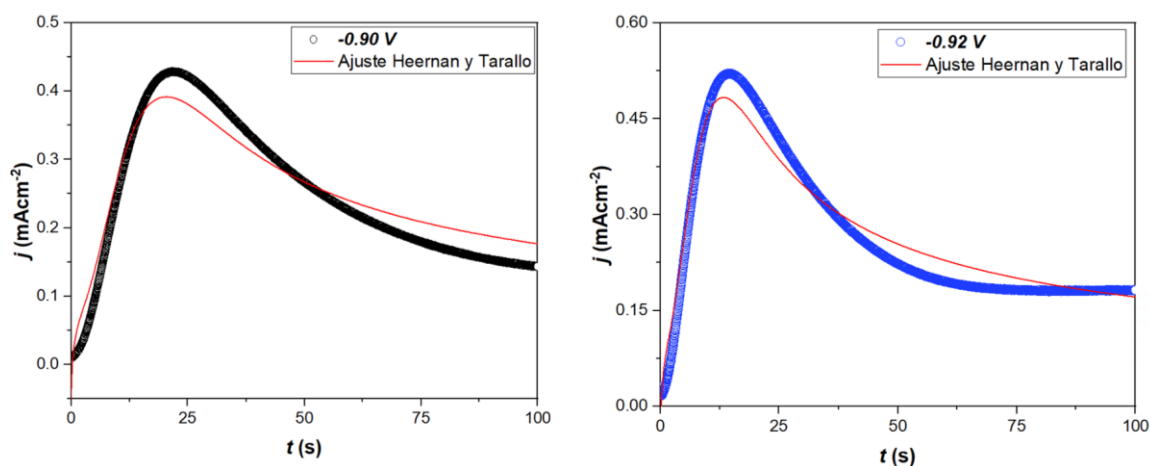


Figura 8 Ajustes teóricos de transitorios potencioestáticos bajo el modelo de Heerman y Tarallo obtenidos a -0.90 y -0.92 V del sistema CV/Ni(II) a 25 °C en Ethaline

Tabla 4 Parámetros cinéticos obtenidos por medio del modelo de Heerman y Tarallo para la electrodeposición de Ni(II) a 25 °C en Ethaline

Potencial (V)	Frecuencia de nucleación A (s^{-1})	Coeficiente de difusión $\times 10^{-7}$ D (cm^2s^{-1})	Densidad numérica de sitios activos $\times 10^2 N_0$ (cm^{-2})	Reducción de agua RA $\times 10^{-17}$
-0.9	0.06	0.90	11.7	1.55
-0.91	0.07	0.92	14.4	1.55
-0.92	0.09	0.89	18.7	1.55
-0.93	0.16	1.34	8.54	1.55
-0.94	0.29	1.44	7.55	1.55
-0.95	0.51	1.65	7.12	1.55

Después de realizar el ajuste teórico de Heerman y Tarallo y despejar D y N_0 , se obtienen los parámetros de la electrodeposición de Ni(II) en CV a 25 °C. En la tabla 4 se observa que los valores de k_{RA} son muy bajos, lo cual indica que no hay contribución de la reacción de reducción de agua en el electrodeposito.

3.3 Potenciodinámico del Ni(II) a 70 °C

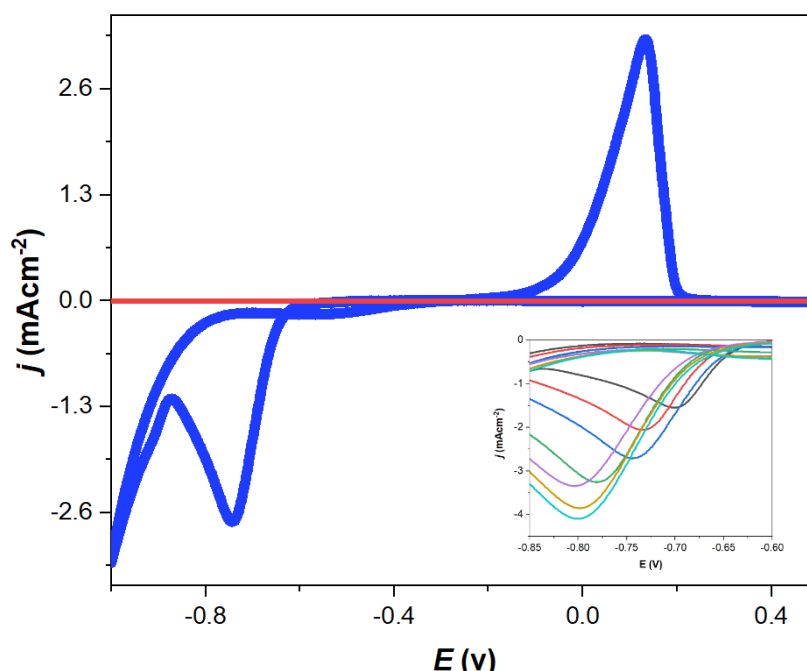


Figura 9 Voltamperometrías Cíclicas de los sistemas: CV/Ni(II) en ethaline (línea azul) y CV/DES a 70 °C, el inserto muestra los picos catódicos de las VC obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 9 se observa una VC a 20 mVs^{-1} del CV/ Ni(II) en Ethaline a 70 °C. El barrido comienza en la dirección catódica a partir de 0 hasta -1 V. En esta parte del barrido se observa un pico catódico en -0.74 V donde ocurre la reacción $\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- = \text{Ni(0)}$. A partir de -1.0 y hasta 0.45 V el barrido recorre el sentido anódico y se observa un pico de oxidación en 0.14 V donde la especie se oxida $\text{Ni(0)} = \text{Ni(II)} + 2\text{e}^-$.

Se muestran también los picos catódicos de diferentes velocidades: 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mVs^{-1} . Al mismo tiempo se muestra la respuesta electroquímica del DES (línea roja), cuya gráfica es una línea recta, ya que no presenta picos de reducción ni oxidación al no contener especies electroactivas.

Cabe señalar que a la respuesta electroquímica de la especie Ni(II)+ DES, se le restó el valor del DES puro, así se obtuvo sólo la corriente del sistema de Ni sobre carbono vítreo. Posteriormente, se dividió el valor de la corriente obtenida sobre el área (0.07068 cm²) de la superficie obteniendo finalmente la densidad de corriente (*j*).

Para obtener el valor del coeficiente de difusión se localizaron los valores de densidad de corriente en el pico catódico (*j_{pc}*) para todas las velocidades de barrido. Estos valores de *j* se expresan en la tabla 5 con el respectivo valor de *v*^{1/2}.

Tabla 5 Valores *j_{pc}* respecto a la *v*^{1/2} a 70 °C

<i>v</i> (mVs ⁻¹)	<i>v</i> (Vs ⁻¹)	<i>v</i> ^{1/2} (Vs ⁻¹) ^{1/2}	<i>x10</i> ³ <i>j_{pc}</i> (Acm ⁻²) Ni
5	0.005	0.07	-1.55
10	0.01	0.10	-2.06
20	0.02	0.14	-2.71
30	0.03	0.17	-3.25
40	0.04	0.20	-3.34
50	0.05	0.22	-3.85
60	0.06	0.24	-4.09

Se graficó *v*^{1/2} vs *j_{pc}* y se realizó un ajuste lineal para obtener la ecuación *y=mx+b*, tal como se observa en la figura 10.

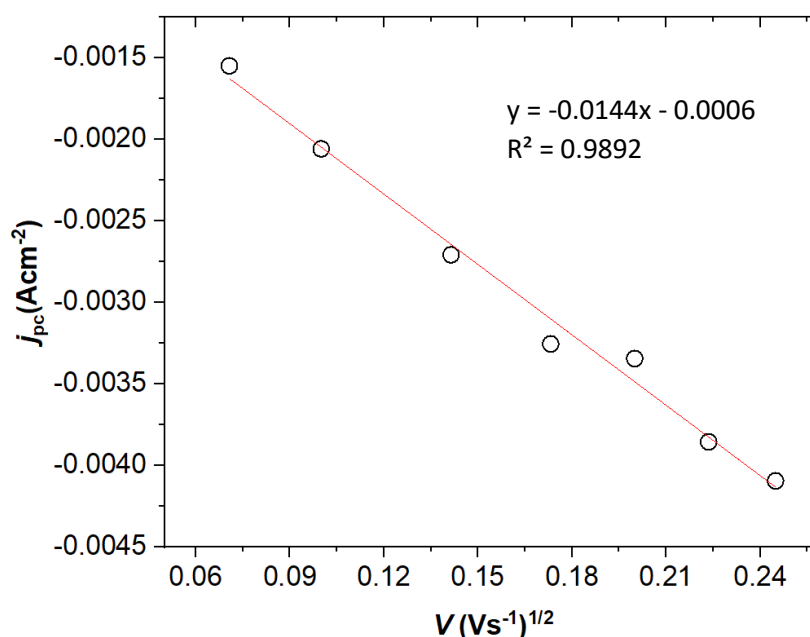


Figura 10 Gráfico obtenido a partir de la ecuación de Berzins -Delahay para CV/Ni(II) en ethaline a 70 °C.

De la figura 10 se obtiene obtenemos el valor de la pendiente ($m=-1.44 \times 10^{-2}$) necesario para obtener *D* de la ecuación Berzins-Delahay. También se observa que el valor de *R* es muy

cercano a 1, indicando que se trata de un proceso controlado por la difusión. La tabla 6 muestra los valores obtenidos para el cálculo de D que tiene un valor de $8.85 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 6 Valores usados en la ecuación Berzins-Delahay

m	Z(e)	F (C/mol)	R (J/molK)	T(K)	Co(mol/cm ³)
-1.44×10^{-2}	2	96485.3	8.3144	343.15	5×10^{-5}

3.4 Potenciostático del Ni(II) a 70 °C

Se realizaron cronoamperometrías (CA) de -0.77 a -0.66 V de Ni(II) en Ethaline a 70 °C por 100 s. En la figura 11 se observa que, al incrementar el potencial, el pico de reducción aumenta en intensidad de densidad de corriente. De igual manera se observa que el tiempo en que aparece el pico de reducción es menor al aumentar el potencial.

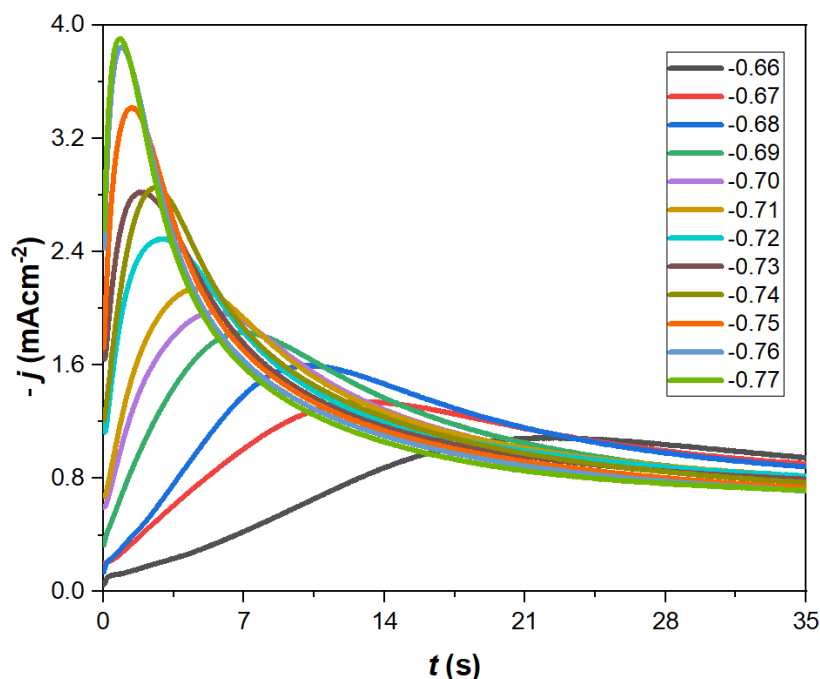


Figura 11 Cronoamperometrías de CV/Ni(II) en ethaline a 70 °C por 100 s, a diferentes potenciales

3.4.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.

Se realizó el ajuste teórico con las ecuaciones de Scharifker y Hills para determinar el tipo de nucleación. Se usaron la corriente y tiempo máximos de los transitorios potenciostáticos para usarlos en las ecuaciones [6] y [10] para nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

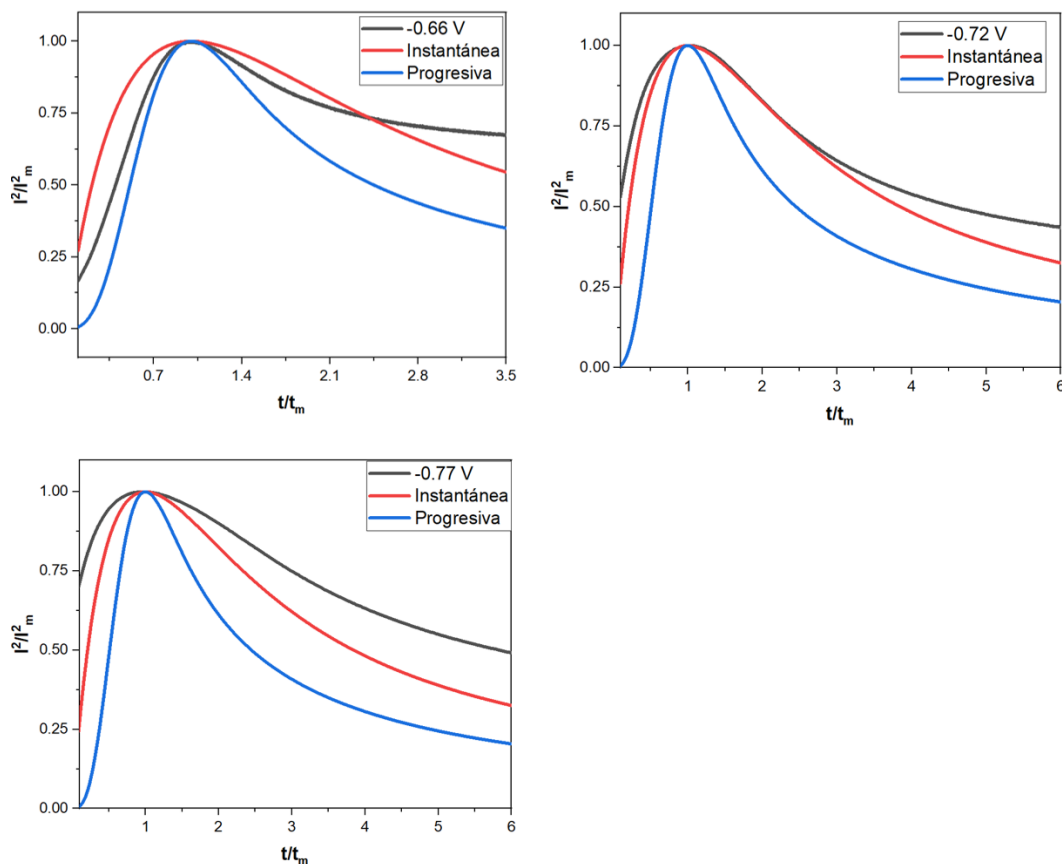


Figura 12 Gráficas adimensionales de cronoamperometrías a diferentes potenciales: -0.66, -0.72 y -0.77 V de Ni(II) en Ethaline a 70 °C.

De la figura 12, se observa a -0.72 V la curva experimental tiende hacia la nucleación instantánea, sin embargo, al tiempo $t/t_m = 2.5$ la curva se sale de la zona. En el caso de las curvas correspondientes a potenciales como -0.66 y -0.77 V estas se alejan del ajuste teórico, esto se debe a la reducción de agua presente en el DES por reacción concomitante que es una de las más clásicas en este proceso.

3.4.2 Ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.

El modelo teórico de Heerman y Tarallo brinda el valor de los parámetros P_1 , P_2 , P_3 y P_4 mediante un ajuste no lineal de la gráfica tiempo t (s) vs densidad de corriente j (mAcm^{-2}) para todos los potenciales aplicados (-0.77 a -0.66 V). En la figura 13 se observan gráficas de estos potenciales. Estos parámetros se usaron para el despeje del D y N_0 a partir de las ecuaciones [23] y [25]. Los parámetros P_3 y P_4 representan la A y k_{RA} .

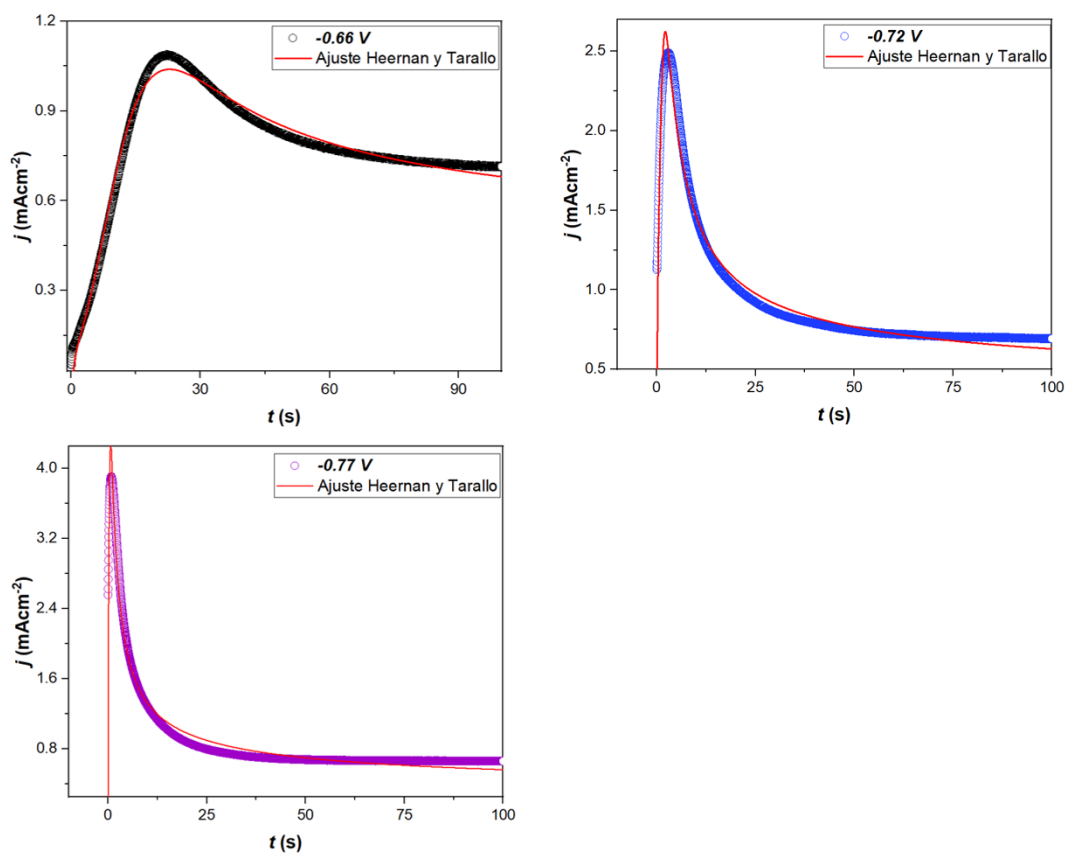


Figura 13 Ajustes teóricos de transitorios potenciostáticos bajo el modelo de Heerman y Tarallo a -0.66 , -0.72 y -0.77 V del sistema $\text{CV}/\text{Ni(II)}$ a 70°C en Ethaline.

Tabla 7 Parámetros cinéticos obtenidos por medio del modelo de Heerman y Tarallo para la electrodeposición de Ni(II) a 70°C en Ethaline

Potencial (V)	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\times 10^{-7} D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$\times 10^3 N_o \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	k_{RA}
-0.66	0.06	2.90	0.4	0.36
-0.67	0.09	2.42	1.17	0.42
-0.68	0.13	3.51	0.79	0.34
-0.69	0.15	4.09	1.48	0.21
-0.7	0.16	4.10	2.34	0.17
-0.71	0.20	3.29	3.76	0.31
-0.72	0.28	3.25	6.86	0.31
-0.73	0.36	3.27	10.5	0.30
-0.74	0.31	4.37	5.04	0.18
-0.75	0.46	4.02	11.1	0.18
-0.76	0.59	3.86	17.2	0.18
-0.77	0.67	3.39	22.7	0.24

Después de realizar el ajuste teórico con la ecuación de Heerman y Tarallo, se obtuvieron los parámetros cinéticos de la electrodeposición de Ni(II) en CV a 70 °C. En la tabla 7 se observa la presencia de valores altos de k_{RA} , lo cual indica que se da la contribución de reducción de agua residual.

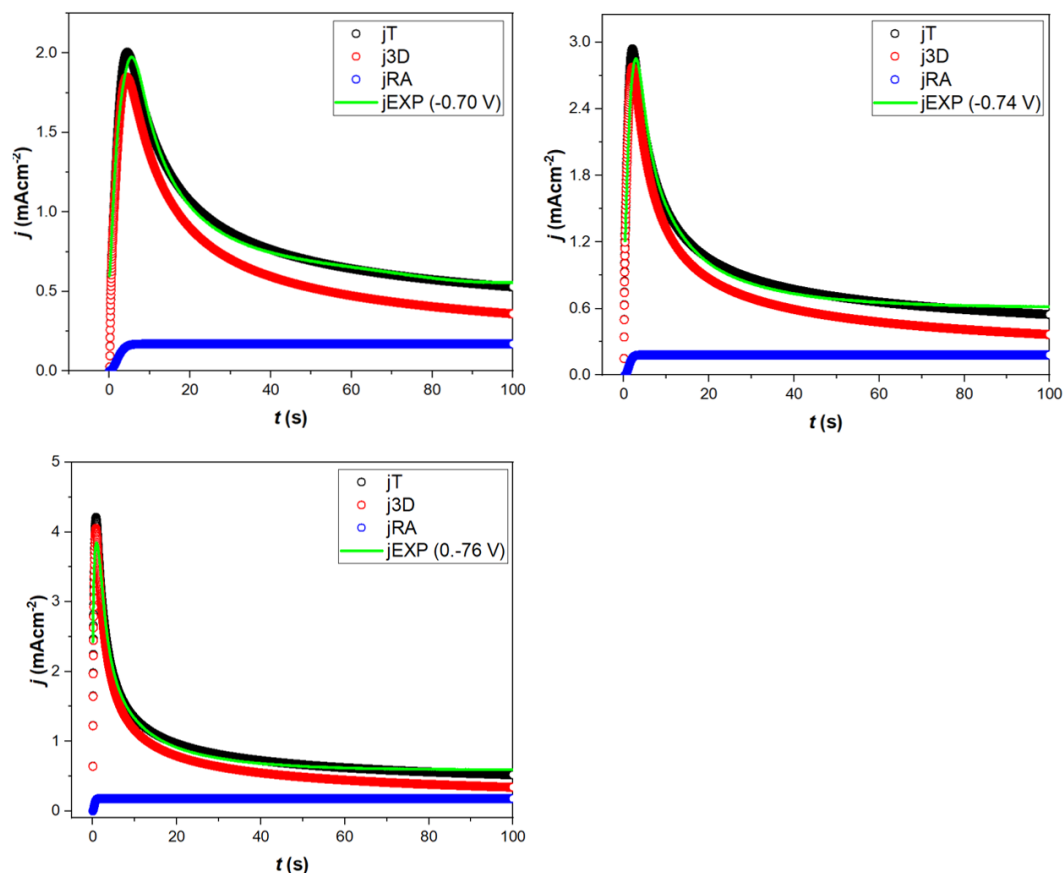


Figura 14 Deconvolución de los transitorios potenciostáticos a -0.70, -0.74 y -0.76 V obtenida mediante el ajuste de Heerman y Tarallo .

A partir de los parámetros cinéticos P_1 , P_2 , P_3 y P_4 se deconvolucionaron las señales de las contribuciones atribuidas a la formación de centros metálicos de Ni, j_{3D} , y la reducción de agua residual, j_{RA} , a partir de las ecuaciones [27] y [29] a las ecuaciones [32] que dan el valor de las contribuciones de reacciones secundarias. La suma de estas dos contribuciones dio el valor teórico de la densidad de corriente total que ocurre en el proceso de electrodeposición (j_T). El valor de j_T debe ser igual al valor de la densidad de corriente experimental (j_{EXP}).

En la figura 14 se observan las contribuciones j_{3D} , j_{RA} y j_T comparada con la j_{EXP} en transitorios potenciostáticos a -0.70, -0.74 y -0.76 V por 100 s. Se observa que los valores de cada contribución aumentan ligeramente al hacerse más negativo el potencial del transitorio potenciostático.

Para el transitorio a -0.70 V, del 100% de j_T , la j_{3D} contribuye con 68% y la j_{RA} con 32% después de 100 s de electrodeposición. Para -0.74 V, j_{3D} con 67% y j_{RA} con 33%, finalmente a -0.76 V la j_{3D} con 66% y la j_{RA} con 34%, confirmando el ligero aumento en la contribución de reducción de agua residual.

3.5 Potenciodinámico del Pd(II) a 25 °C

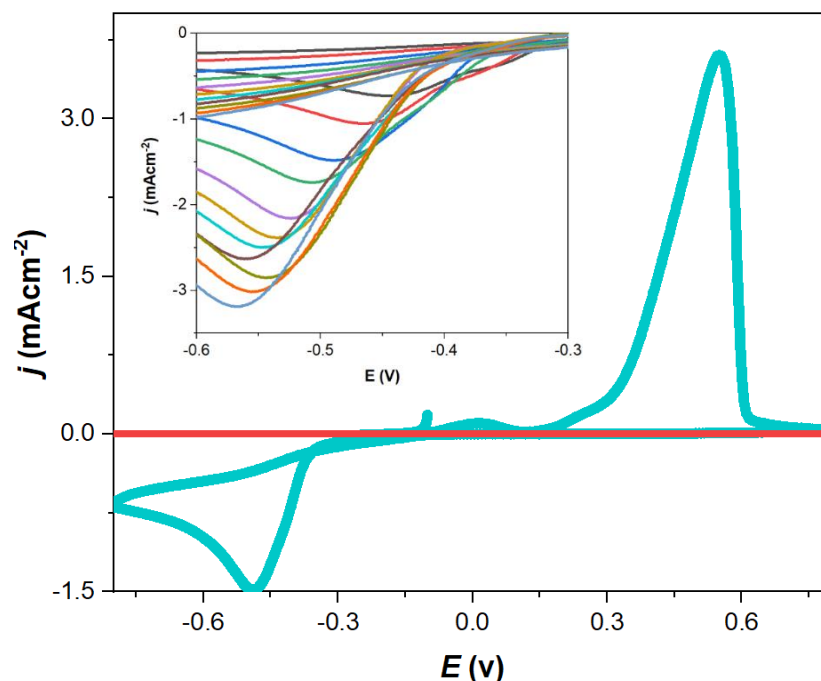


Figura 15 Voltamperometrías Cíclicas de los sistemas: CV/Pd(II) en ethaline (línea verde) y CV/DES a 25 °C, el inserto muestra los picos catódicos de las VC obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 15 se observa una VC a 20 mVs^{-1} del CV/ Pd(II) en Ethaline a 25 °C. El barrido comienza en la dirección catódica a partir de 0 hasta -0.8 V. En esta parte del barrido se observa un pico catódico en -0.49 V donde ocurre la reacción $\text{Pd(II)} + 2\text{e}^- = \text{Pd(0)}$. A partir de -0.8 a 0.8 V el barrido recorre el sentido anódico y se observa un pico de oxidación en 0.55 V donde la especie se oxida $\text{Pd(0)} = \text{Pd(II)} + 2\text{e}^-$.

Se muestran también los picos catódicos de diferentes velocidades: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mVs^{-1} . Al mismo tiempo se muestra la respuesta electroquímica del DES (línea roja), cuya gráfica es una línea recta ya que no presenta picos de reducción ni oxidación al no contener especies electroactivas.

A la respuesta electroquímica de la especie Pd(II)+DES se le restó el valor del DES puro para obtener la corriente del sistema de Pd sobre carbono vítreo. Posteriormente se dividió el valor de la corriente obtenida sobre el área (0.07068 cm^2) de la superficie para obtener finalmente el valor de la densidad de corriente (j).

El valor del coeficiente de difusión se obtuvo a partir del ajuste de j_{pc} vs $v^{1/2}$ con la ecuación de Berzins-Delahay, la tabla 8 muestra los datos utilizados para llevar a cabo la regresión lineal mostrada en la figura 16, obteniendo así que $m=-9.9 \times 10^{-3}$. También se observa que el valor de R^2 es muy cercano a 1, lo cual indica que el proceso está limitado por difusión. Por último, se calculó D con los valores reportados en la tabla 9, $3.63 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 8 Valores de j_{pc} respecto a la $v^{1/2}$ a 25 °C

$v \text{ (mVs}^{-1}\text{)}$	$v \text{ (Vs}^{-1}\text{)}$	$v^{1/2} \text{ (Vs}^{-1}\text{)}^{1/2}$	$\times 10^{-3} j_{pc} \text{ (Acm}^{-2}\text{) Pd}$
5	0.005	0.07	-0.73
10	0.01	0.10	-1.05
20	0.02	0.14	-1.48
30	0.03	0.17	-1.74
40	0.04	0.20	-2.16
50	0.05	0.22	-2.39
60	0.06	0.24	-2.50
70	0.07	0.26	-2.63
80	0.08	0.28	-2.85
90	0.09	0.30	-3.01
100	0.1	0.32	-3.19

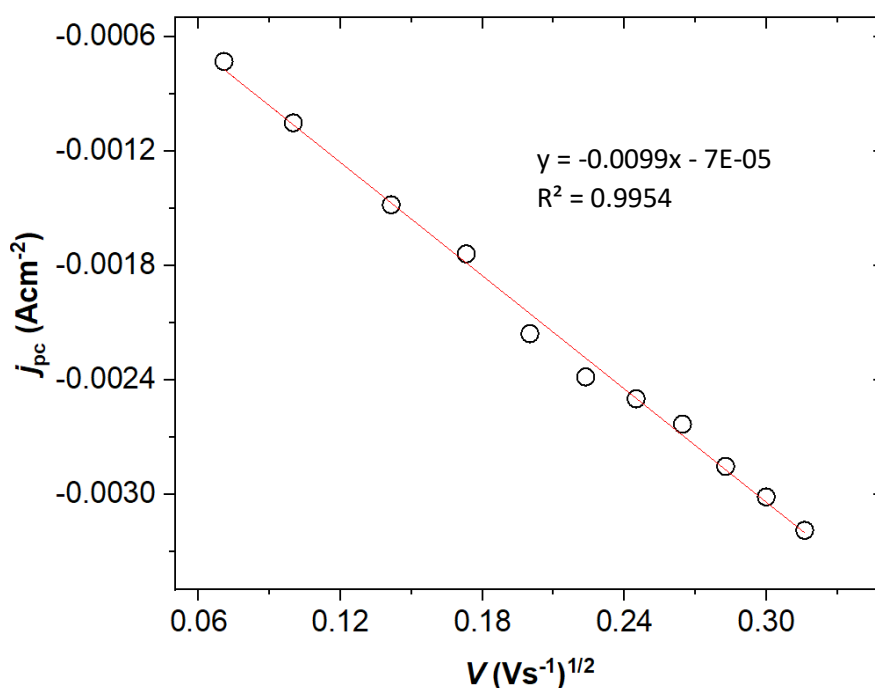


Figura 16 Gráfico obtenido a partir de la ecuación de Berzins-Delahay para CV/Pd(II) en ethaline a 70 °C.

Tabla 9 Valores usados en la ecuación Berzins y Delahay para Pd(II) en Ethaline a 25 °C

m	Z(e)	F (c/mol)	R (J/molK)	T(K)	Co(mol/cm ³)
-9.9x10 ⁻³	2	96485.3	8.3144	298.15	5x10 ⁻⁵

3.6 Potenciostático del Pd(II) a 25 °C

Se realizaron CA de -0.36 a -0.48 V de Pd(II) en Ethaline a 25 °C por 30 s. En la figura 17 se observa que, al incrementar el potencial a más negativo, el pico de reducción incrementa. De igual manera se observa que el tiempo en que aparece el pico de reducción es menor al aumentar el potencial a valores más negativos.

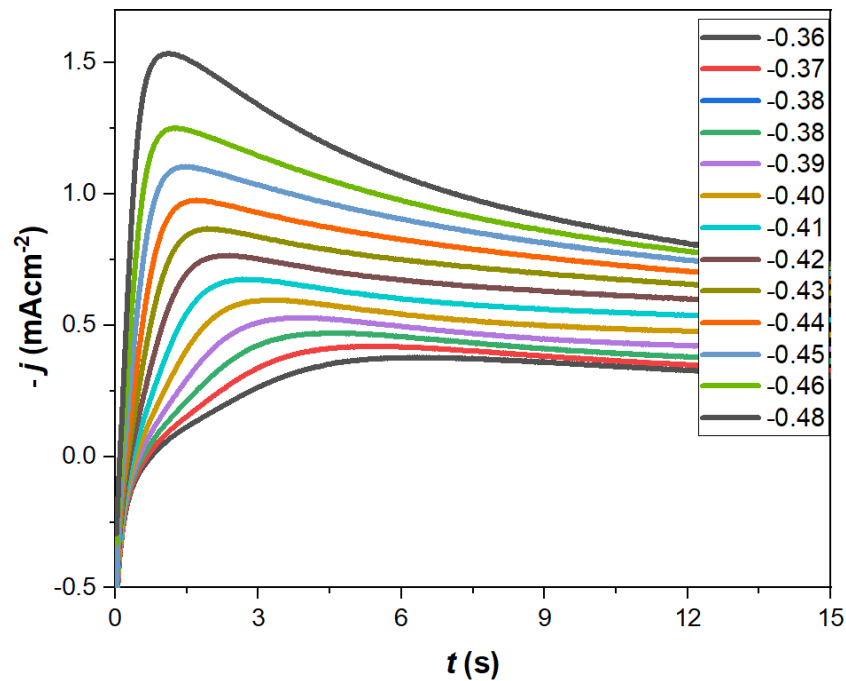


Figura 17 Cronoamperometrías de CV/Pd(II) en ethaline a 25 °C por 100 s, a diferentes potenciales

3.6.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) a 25 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.

Se realizó el ajuste teórico con las ecuaciones de Scharifker y Hills para determinar el tipo de nucleación. Se usaron la corriente y tiempo máximos de los transitorios potenciostáticos para usarlos en las ecuaciones [6] y [10] para nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

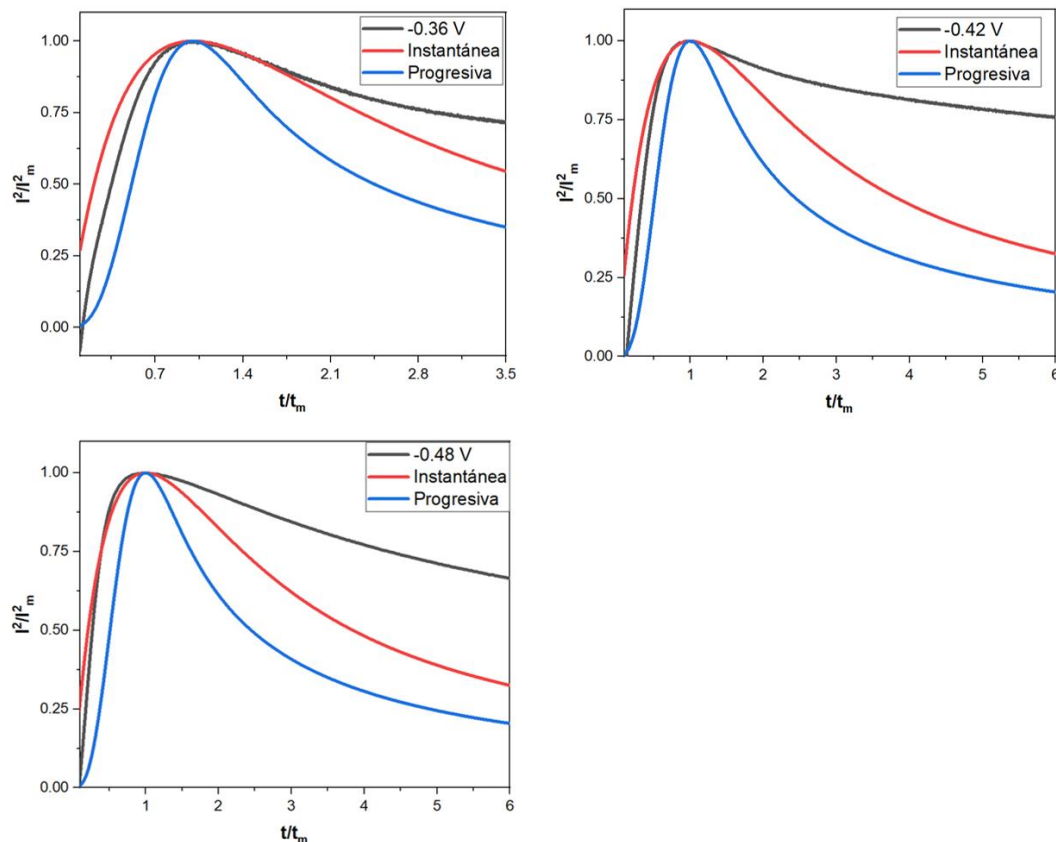


Figura 18 Gráficas adimensionales de cronoamperometrías a diferentes potenciales: -0.36, -0.42 y -0.48 V de Pd(II) en Ethaline a 25 °C

En la figura 18 se observa que a un potencial de -0.36 V se tiene nucleación instantánea, sin embargo, después de 1.7 t/t_m se aleja de las curvas del ajuste teórico. En el caso de las curvas correspondientes a potenciales tales como: -0.42 y -0.48 V no se ajustan totalmente a los gráficos adimensionales propuestos por Scharifker y Hills, por lo cual se propone usar un modelo que pueda describir mejor este comportamiento, esto se debe a la posible contribución de reducción de agua presente en el DES por reacción concomitante.

3.6.2 Ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de Pd(II) a 25 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.

El modelo teórico de Heerman y Tarallo brinda el valor de los parámetros P_1 , P_2 , P_3 y P_4 mediante un ajuste no lineal de la gráfica tiempo $t(s)$ vs densidad de corriente j (mAcm^{-2}) para todos los potenciales aplicados (-0.36 a -0.48 V), tal como se observa en la figura 19.

Estos parámetros se usaron para el despeje del D y N_0 a partir de las ecuaciones [23] y [25]. Los parámetros P_3 y P_4 representan la A y k_{RA} .

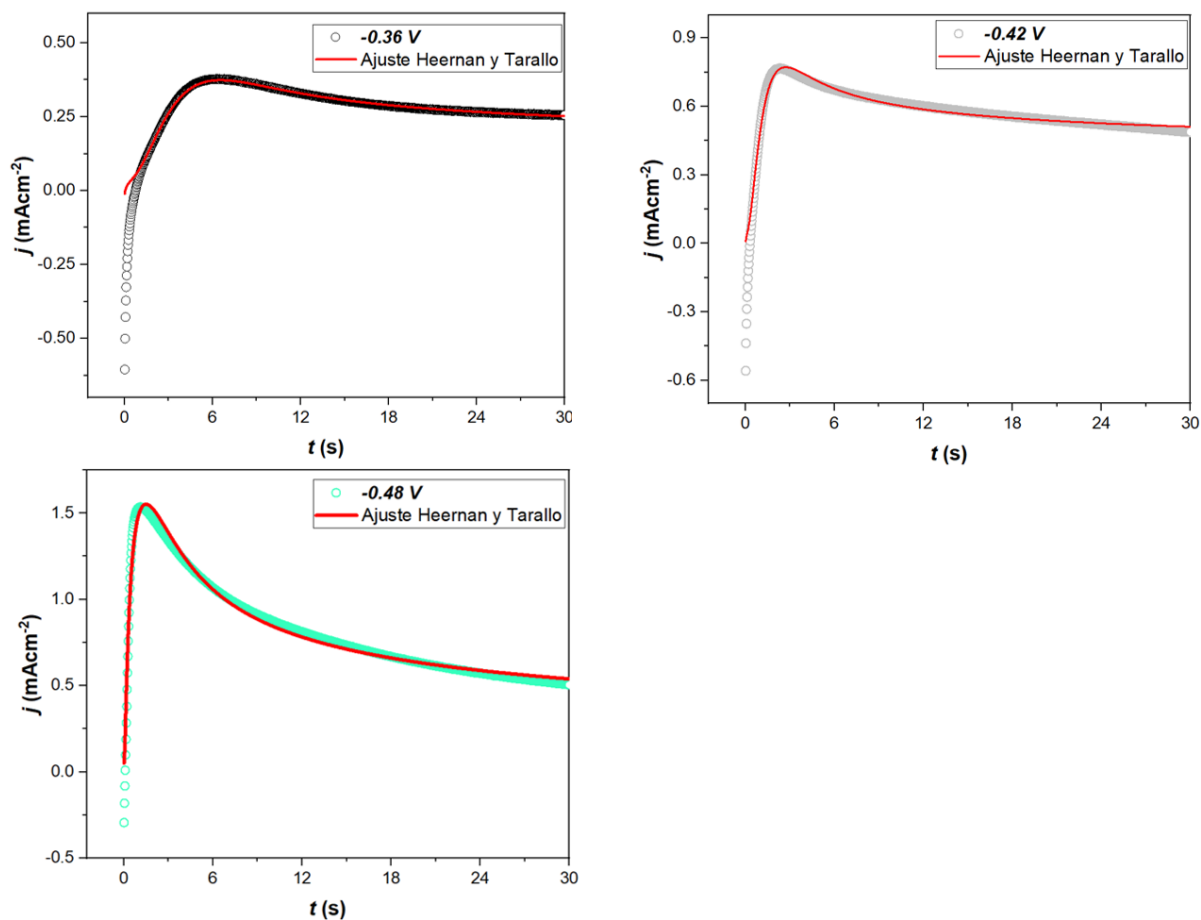


Figura 19 Ajustes teóricos de transitorios potencioestáticos con el modelo de Heernan y Tarallo a -0.36 , -0.42 y -0.48 V del sistema CV/ Pd(II) a 25°C en Ethaline.

Tabla 10 Parámetros cinéticos obtenidos por medio del modelo de Heerman y Tarallo para la electrodeposición de Pd(II) a 25 °C en Ethaline.

E (V)	A (s ⁻¹)	$\times 10^{-9}$ D (cm ² s ⁻¹)	$\times 10^4$ N _o (cm ⁻²)	k _{RA}
-0.36	0.30	11.52	2.32	0.14
-0.37	0.34	8.68	4.07	0.19
-0.38	0.40	6.75	6.71	0.24
-0.39	0.48	6.09	8.92	0.30
-0.4	0.60	6.58	9.14	0.34
-0.41	0.83	9.10	6.49	0.37
-0.42	1.22	15.23	3.48	0.39
-0.43	1.81	27.45	1.69	0.37
-0.44	2.55	47.47	0.87	0.33
-0.45	3.57	76.66	0.51	0.28
-0.46	5.12	111.06	0.35	0.22
-0.48	6.14	171.78	0.26	0.13

Después de realizar el ajuste teórico con la ecuación de Heerman y Tarallo, se obtuvieron los parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pd(II) en CV a 25 °C. En la tabla 10 se observa que la presencia de valores altos de RA, lo cual indica que se da la contribución de reducción de agua residual.

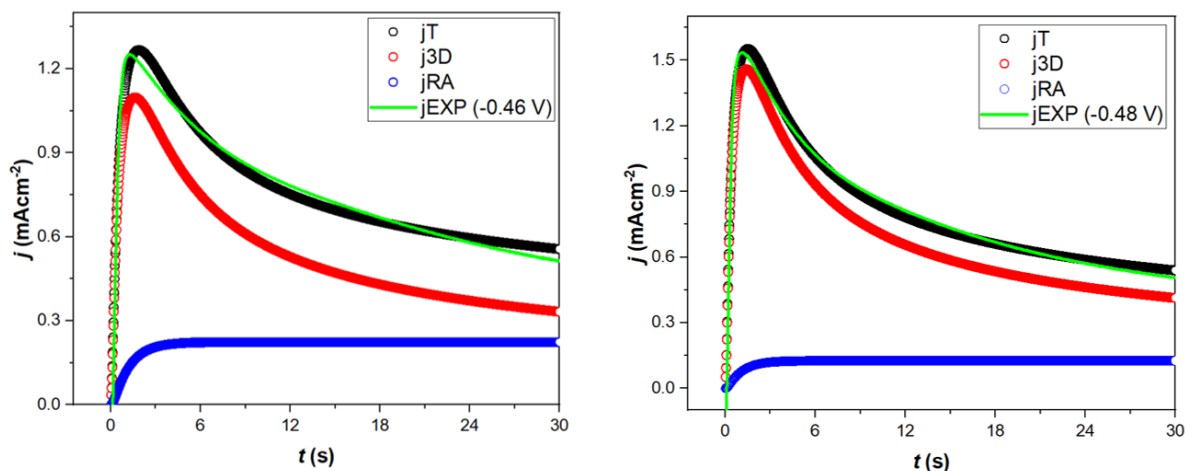


Figura 20 Deconvolución de los transitorios potenciostáticos a -0.46 y -0.48 V para Pd (II) en Ethaline a 25°C obtenida mediante el ajuste de Heerman y Tarallo.

A partir de los parámetros cinéticos P_1 , P_2 , P_3 y P_4 se deconvolucionaron las señales de las contribuciones atribuidas a la formación de centros metálicos de Pd, j_{3D} , y la reducción de agua residual, j_{RA} , a partir de las ecuaciones [27] y [29] a las ecuaciones [32] que dan el valor de las contribuciones de reacciones secundarias. La suma de estas dos contribuciones dio el valor teórico de la densidad de corriente total que ocurre en el proceso de

electrodeposición (j_T). El valor de j_T debe ser igual al valor de la densidad de corriente experimental (j_{EXP}).

En la figura 20 se observan las gráficas de las contribuciones j_{3D} , j_{RA} , y j_T comparada con la j_{EXP} en transitorios potencioestáticos a -0.46 y -0.48 V por 30 s.

Para el transitorio a -0.46 V, del 100% de j_T , la j_{3D} contribuye con 60% y la j_{RA} con 40% después de 100 s de electrodeposición. Para -0.48 V, la j_{3D} con 77% y j_{RA} con 23%.

Se observa que los valores de j_{3D} aumentan al hacerse más negativo el potencial del transitorio potencioestático, mientras que los valores de la j asociada con la reducción de agua disminuyen.

3.7 Potenciodinámico del Pd(II) a 70 °C

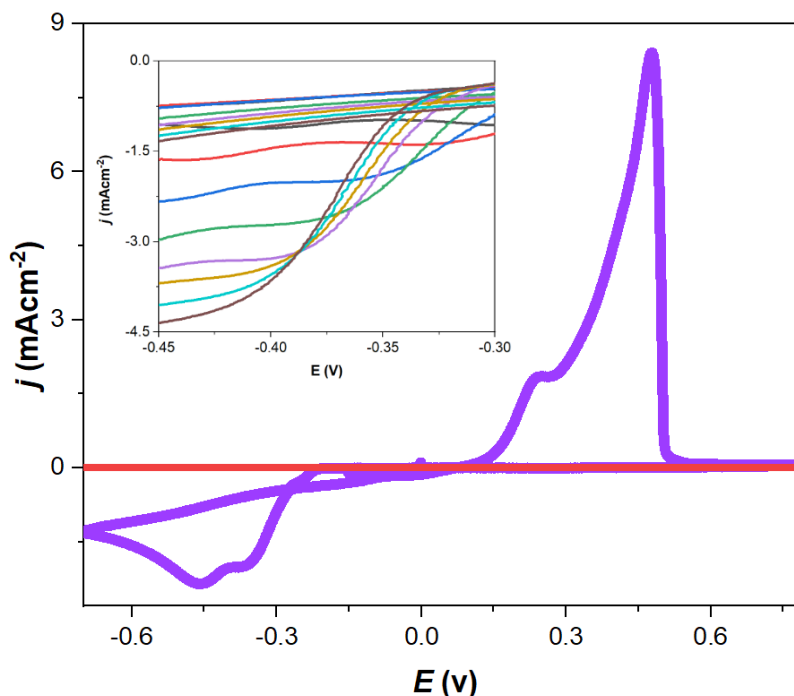


Figura 21 Voltamperometrías Cíclicas de los sistemas: CV/Pd(II) en ethaline (línea morada) y CV/DES a 70 °C, el inserto muestra los picos catódicos de las VC obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 21 se observa una VC a 20 mVs⁻¹ del CV/ Pd(II) en Ethaline a 70 °C. El barrido comienza en la dirección catódica a partir de 0 hasta -0.7 V. En esta parte del barrido se observa un pico catódico en -0.37 V donde ocurre la reacción $\text{Pd (II)} + 2\text{e}^- = \text{Pd (0)}$. A partir de -0.7 y hasta 0.8 V el barrido recorre el sentido anódico y se observa un pico de oxidación en 0.48 V donde la especie se oxida $\text{Pd (0)} = \text{Pd (II)} + 2\text{e}^-$.

Se muestran también los picos catódicos de diferentes velocidades: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 mVs⁻¹. Al mismo tiempo se muestra la respuesta electroquímica del DES (línea roja), cuya gráfica es una línea recta, ya que no presenta picos de reducción ni oxidación al no contener especies electroactivas.

Se restó el valor del DES puro a la respuesta electroquímica de la especie Pd(II) + DES, así se obtuvo la corriente del sistema Pd sobre carbono vítreo. Posteriormente se dividió este resultado de corriente obtenida sobre el área (0.07068 cm²) del sustrato y así conseguir la densidad de corriente (j).

Para encontrar el coeficiente de difusión se localizaron los valores de densidad de corriente en el pico catódico (j_{pc}) para todas las velocidades de barrido. Estos valores de j_{pc} se expresan en la tabla 11 con su respectiva velocidad de barrido.

Tabla 11 Densidad de corriente de Pd a 70 °C a diferentes velocidades de barrido.

v (mVs ⁻¹)	v (Vs ⁻¹)	$v^{1/2}$ (Vs ⁻¹) ^{1/2}	j_{pc} (mAcm ⁻²) Pd	j_{pc} (Acm ⁻²) x10 ⁻³ Pd
5	0.005	0.07	-1.07	-1.07
10	0.01	0.10	-1.39	-1.39
20	0.02	0.14	-2.00	-2.0
30	0.03	0.17	-2.67	-2.67
40	0.04	0.20	-3.24	-3.24
50	0.05	0.22	-3.57	-3.57
60	0.06	0.24	-3.86	-3.86
70	0.07	0.26	-4.10	-4.10

Se graficó $v^{1/2}$ vs j_{pc} y se realizó un ajuste lineal para obtener la ecuación $y=mx+b$, tal como se observa en la figura 22.

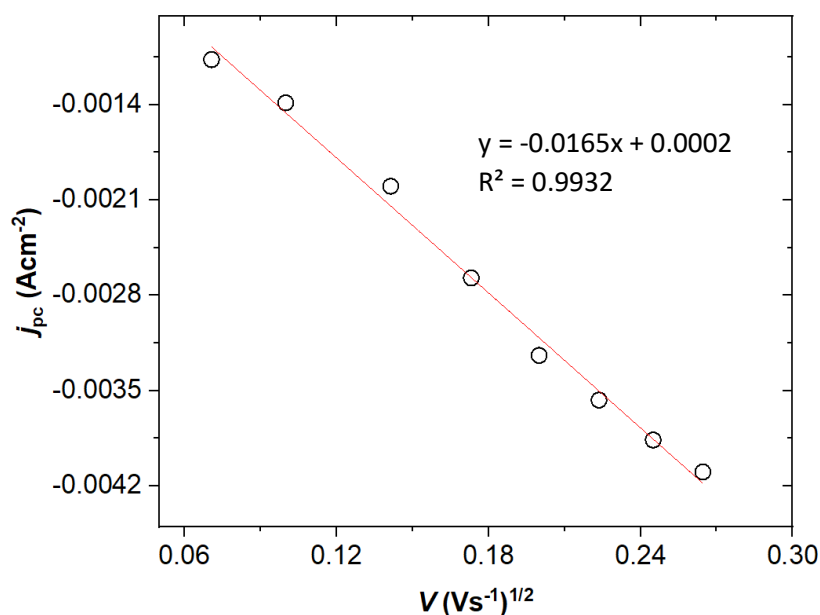


Figura 22 Gráfico obtenido a partir de la ecuación de Berzins y Delahay para CV/Pd(II) en ethaline a 70 °C.

De la figura 22 se obtiene el valor de la pendiente ($m= -1.65 \times 10^{-2}$) necesario para obtener D de la ecuación de Berzins y Delahay.

También se observa que el valor de R es muy cercano a 1, lo cual indica que se trata de un proceso controlado por la difusión. La tabla 12 muestra los valores obtenidos para el cálculo de D que tiene un valor de $1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Tabla 12 Valores usados en la ecuación Berzins-Delahay

m	Z(e)	F (C/mol)	R (J/molK)	T(K)	Co(mol/cm ³)
-1.65×10^{-2}	2	96485.3	8.3144	343.15	5×10^{-5}

3.8 Potenciostático del Pd(II) a 70 °C

Se realizaron CA de -0.31 a -0.48 V de Pd(II) en Ethaline a 70 °C por 50 s. En la figura 23 se observa que, al incrementar el potencial, el pico de reducción aumenta en intensidad de corriente. De igual manera se observa que el tiempo en que aparece el pico de reducción es menor al aumentar el potencial.

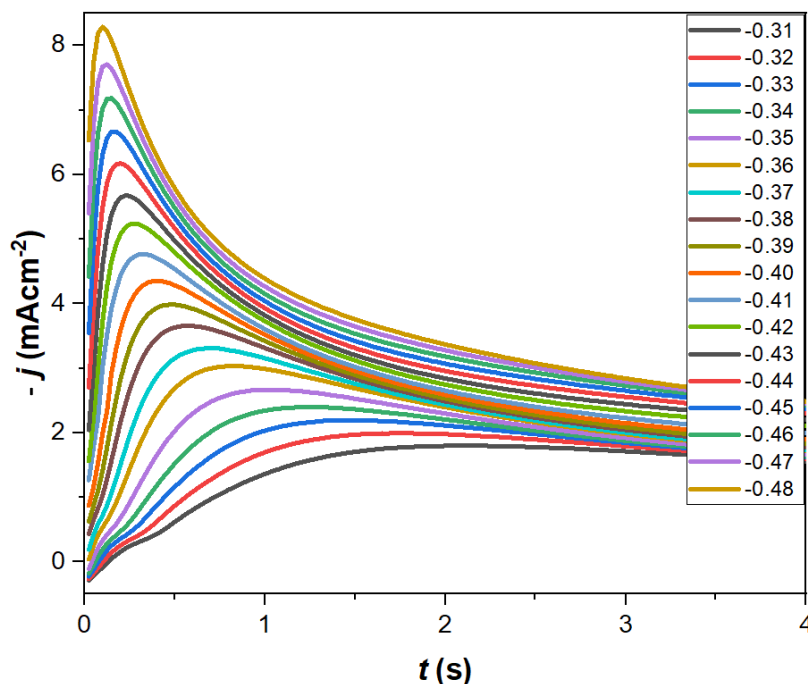


Figura 23 Cronoamperometrías de CV/Pd (II) en ethaline a 70 °C por 100 s, a diferentes potenciales

3.8.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) a 70 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.

Se realizó el ajuste teórico con las ecuaciones de Scharifker y Hills para determinar el tipo de nucleación. Se usaron la corriente y tiempo máximos de los transitorios potenciostáticos para usarlos en las ecuaciones [6] y [10] para nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

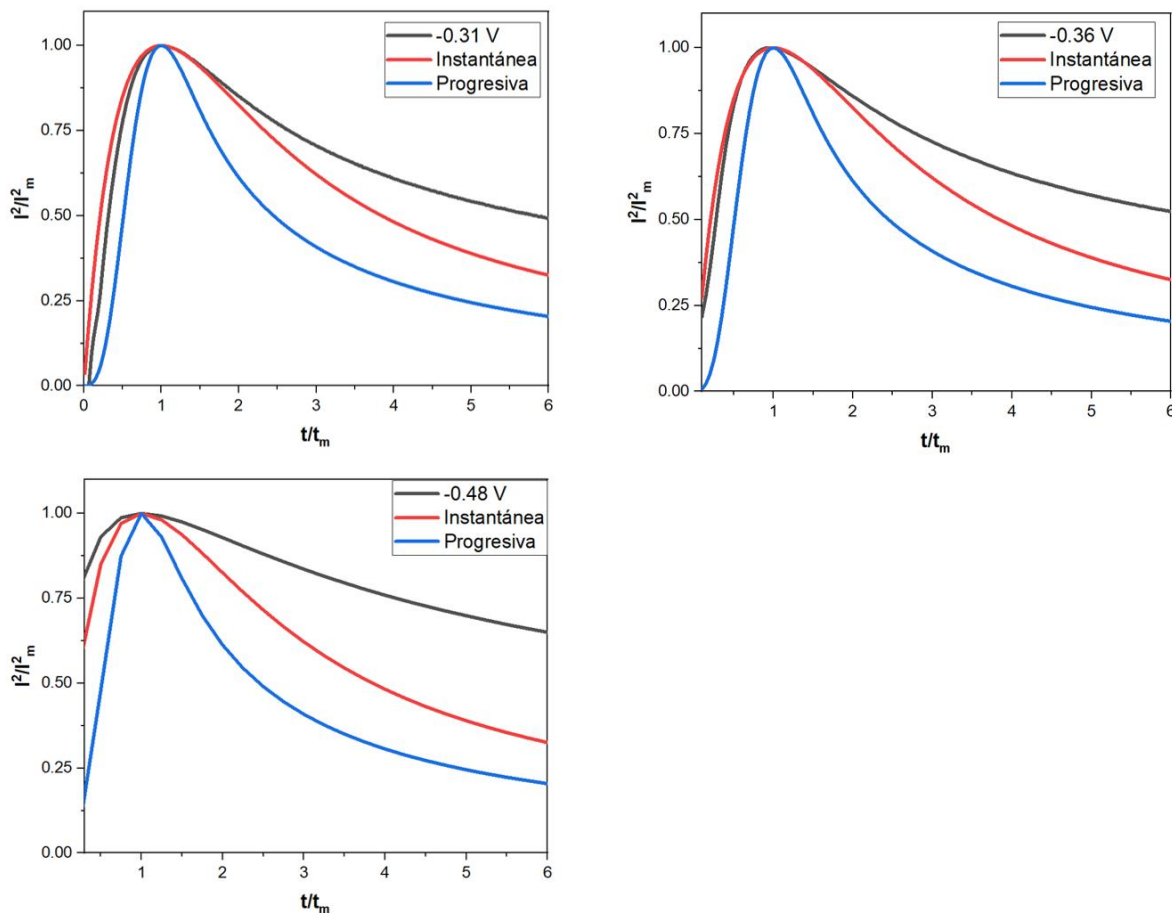


Figura 24 Gráficas adimensionales de cronoamperometrías a diferentes potenciales: -0.31 V, -0.36 V y -0.48 V de Pd(II) en Ethaline a 70 °C

En la figura 24 se observa a -0.31, y -0.36 V la curva experimental tiende a la nucleación instantánea, pero a partir del tiempo $t/t_m = 1.6$ se aleja. En el caso de la curva a -0.48 se aleja del ajuste teórico, esto se debe a la reducción de agua presente en el DES por reacción concomitante, la cual es muy común en este proceso.

3.8.2 Ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de Pd(II) a 70 °C mediante el modelo de Heerman y Tarallo.

El modelo teórico de Heerman y Tarallo brinda el valor de los parámetros P_1 , P_2 , P_3 y P_4 mediante un ajuste no lineal de la gráfica tiempo $t(s)$ vs densidad de corriente j (mAcm^{-2}) para todos los potenciales aplicados (-0.31 a -0.48 V) como se observa en la figura 25. Estos parámetros se usaron para el despeje del D y N_0 a partir de las ecuaciones [22] y [23]. Los parámetros P_3 y P_4 representan la A y k_{RA} .

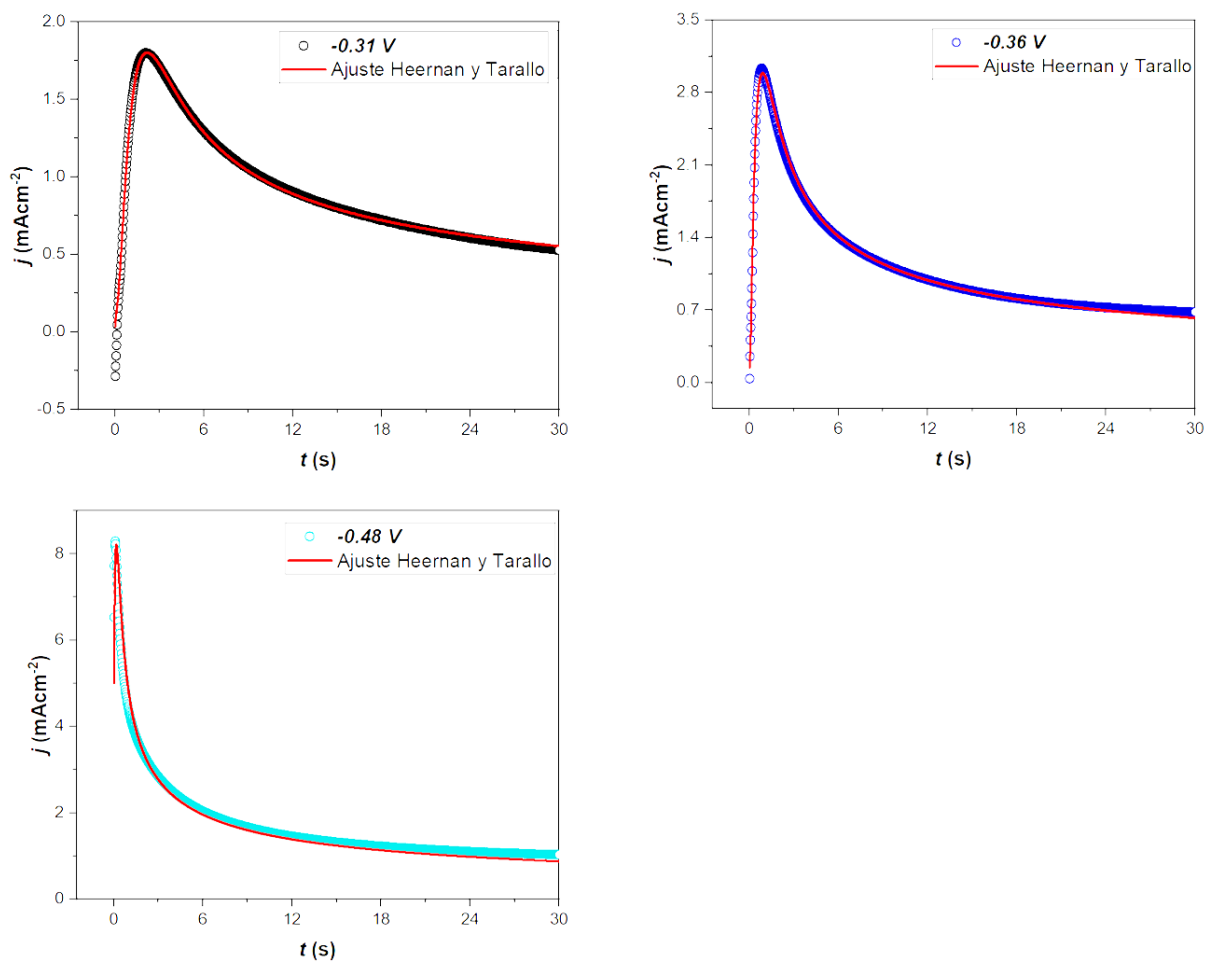


Figura 25 Ajustes teóricos de transitorios potenciostáticos con el modelo de Heerman y Tarallo a -0.36 , -0.42 y -0.48 V del sistema Pd(II) a 70°C en Ethaline

Tabla 13 Parámetros cinéticos obtenidos por medio del modelo de Heerman y Tarallo para la electrodeposición de Pd (II) a 70°C en Ethaline

E (V)	A (s^{-1})	$\times 10^{-7}$ D (cm^2s^{-1})	N_0 (cm^{-2})	$k_{\text{RA}} \times 10^{-16}$
-0.31	1.39	3.03	1400.39	1.00
-0.32	1.65	3.11	1627.70	1.00
-0.33	1.98	3.22	1824.57	1.00
-0.34	2.45	3.33	2009.96	1.00
-0.35	3.21	3.53	2166.90	1.00
-0.36	4.64	3.88	2248.60	1.00
-0.37	7.00	4.25	2136.02	1.00
-0.38	11.98	4.75	2007.78	1.00
-0.39	20.40	5.17	1949.48	1.00
-0.4	42.95	5.67	1886.08	1.00
-0.41	8.49×10^9	6.13	1922.31	1.00

-0.42	8.49×10^9	6.50	2074.85	1.00
-0.43	8.49×10^9	6.80	2268.44	1.00
-0.44	8.49×10^9	7.08	2520.53	1.00
-0.45	8.49×10^9	7.28	2846.52	1.00
-0.46	8.49×10^9	7.47	3196.83	1.00
-0.47	8.49×10^9	7.59	3620.43	1.00
-0.48	8.49×10^9	7.59	3620.43	1.00

Después de realizar el ajuste teórico con la ecuación de Heerman y Tarallo se obtuvieron los parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pd(II) en CV a 70 °C. En la tabla 13 se observa que los valores de k_{RA} son muy bajos, lo cual indica que prácticamente no hay contribución por reducción de agua residual.

Capítulo 4. Análisis y resultados de los sistemas bimetálicos Ni y Pd

4.1 Potenciodinámico del Pd(II) + Ni(II) a 25 °C

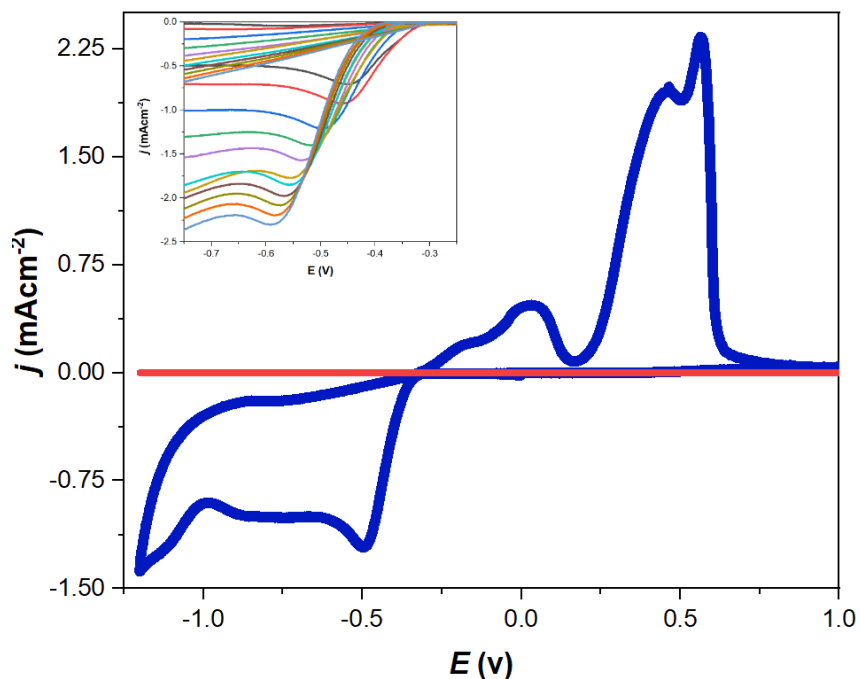


Figura 26 Voltamperometrías cíclicas de los sistemas: CV/Pd(II) + Ni(II) en ethaline (línea azul) y CV/DES a 25 °C, el inserto muestra los picos catódicos de las VC obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 26 se observa una VC a 20 mVs^{-1} del CV/ Pd(II)+ Ni(II) en Ethaline a 25 °C. El barrido comienza en la dirección catódica a partir de 0 hasta -1.2 V. En esta parte del barrido se observa un pico catódico en -0.49 V donde ocurre la reacción $\text{Pd(II)} + 2\text{e}^- = \text{Pd(0)}$ y $\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- = \text{Ni(0)}$. A partir de -1.2 a 1 V el barrido recorre el sentido anódico y se observan dos picos de oxidación en 0.47 y 0.57 V, donde las 2 especies se oxidan.

Se muestran también los picos catódicos de diferentes velocidades: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mVs^{-1} . Al mismo tiempo se muestra la respuesta electroquímica del DES (línea roja), cuya gráfica es una línea recta ya que no presenta picos de reducción ni oxidación al no contener especies electroactivas.

Se restó el valor del DES puro a la respuesta electroquímica de Pd+Ni+DES para obtener el valor de la respuesta electroquímica de la especie Pd(II) +Ni(II) sobre carbono vítreo. Posteriormente se dividió el valor de la corriente obtenida sobre el área (0.07068 cm^2) de la superficie para obtener la densidad de corriente (j).

4.2 Potenciostático del Pd(II) + Ni(II) a 25 °C en Ethaline

Se realizaron CA de -0.57 a -0.75 V de Pd(II)+Ni(II) en Ethaline a 25 °C por 10 s. En la figura 27 se observa que, al incrementar el potencial a más negativo, el pico de reducción aumenta en intensidad de densidad de corriente. De igual manera se observa que el tiempo en que aparece el pico de reducción es menor al aumentar el potencial.

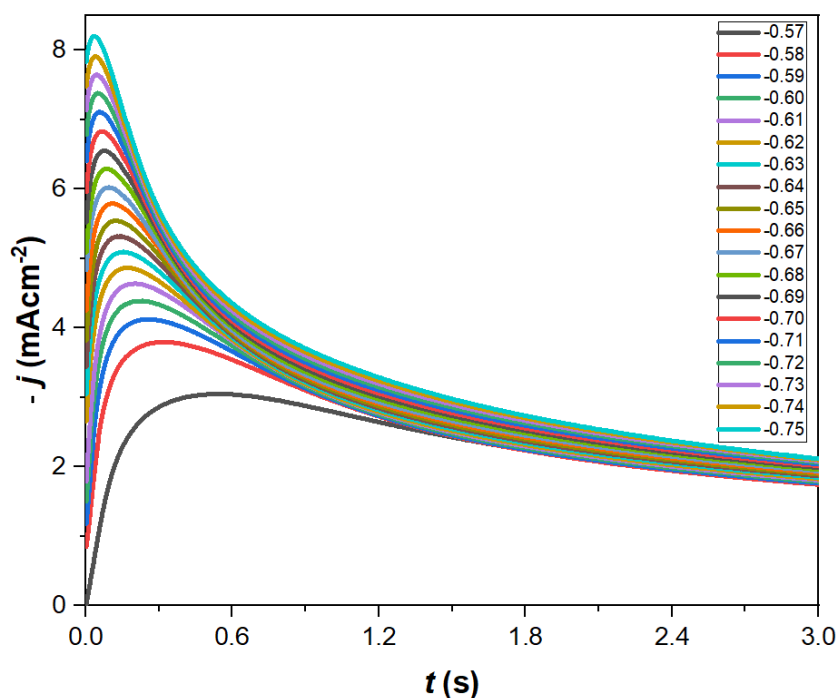


Figura 27 Cronoamperometrías de CV/Pd (II) + Ni (II) en Ethaline a 25 °C por 10 s, a diferentes potenciales.

4.2.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) +Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.

Se realizó el ajuste teórico con las ecuaciones de Scharifker y Hills para determinar el tipo de nucleación. Se usaron la corriente y tiempo máximos de los transitorios potenciostáticos para usarlos en las ecuaciones [6] y [10] para nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

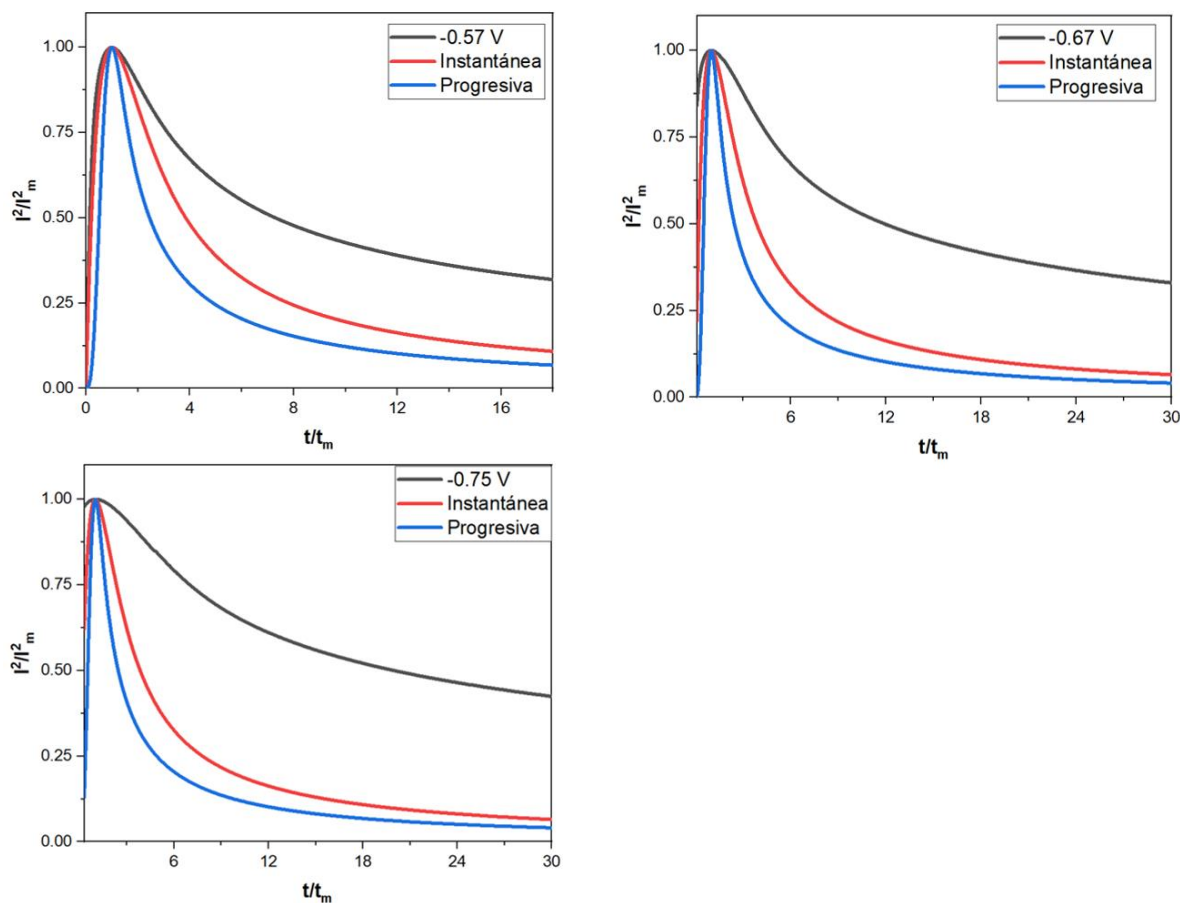


Figura 28 Gráficas adimensionales de cronoamperometrías a diferentes potenciales: -0.36, -0.42 y -0.48 V de Pd(II) en Ethaline a 25 °C

En la figura 28 se observa que a -0.57, -0.67 y -0.75 V todas las curvas de los potenciales se alejan de las curvas del ajuste teórico, esto se debe a la reducción de agua residual presente en el DES por reacción concomitante.

4.2.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) + Ni(II) a 25 °C mediante el modelo de Díaz-Morales *et al.*

El modelo de Díaz-Morales *et al.* brinda los parámetros P_1 , P_2 , P_3 y P_4 mediante un ajuste no lineal de la gráfica tiempo $t(s)$ vs densidad de corriente j (mAcm^{-2}) para todos los potenciales usados (-0.57 a -0.75 V). En la figura 29 se observan gráficas de estos potenciales. Estos parámetros se usaron para el despeje del D , N_0 , A y k_{RA} .

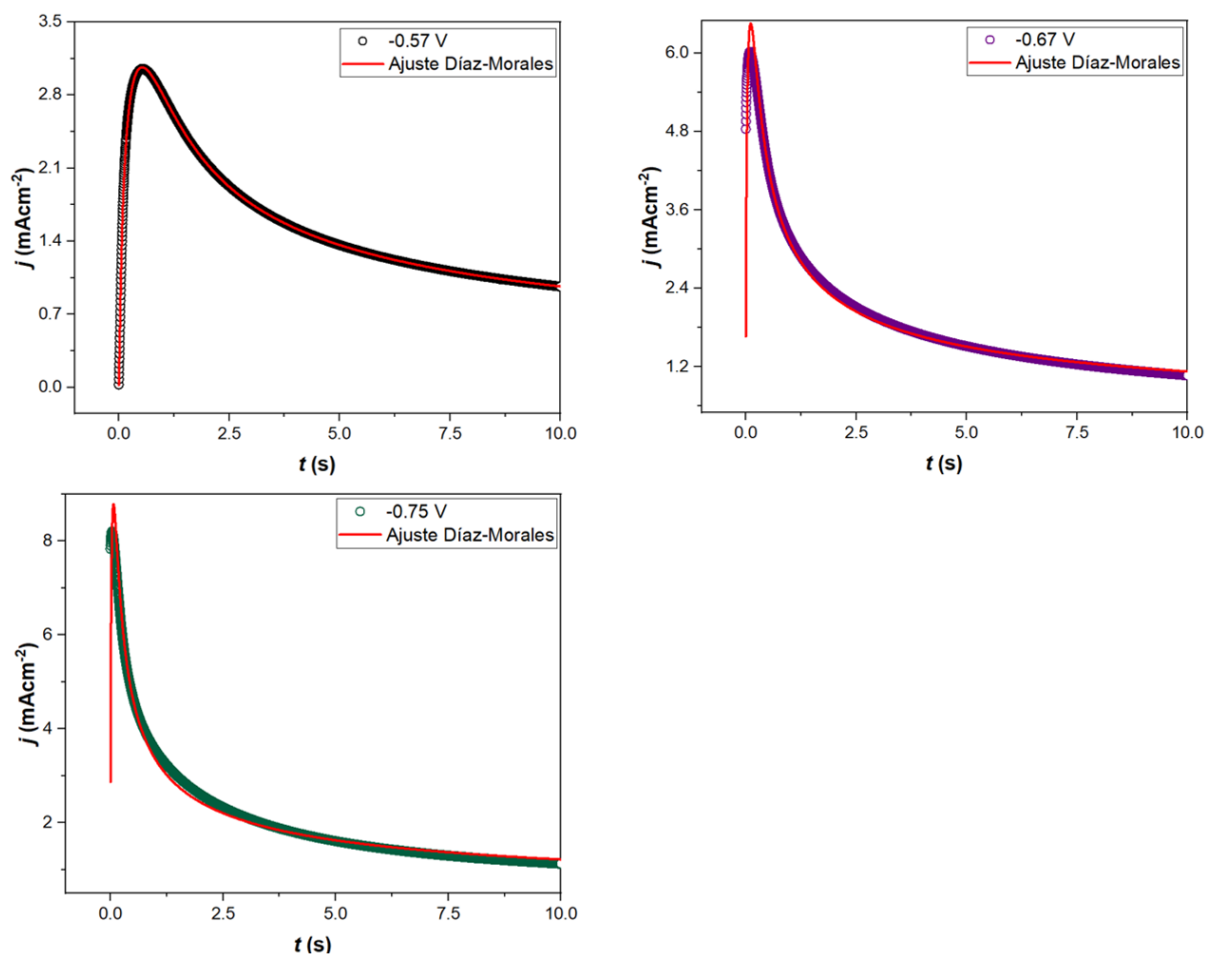


Figura 29 Ajustes teóricos de transitorios potenciostáticos bajo el modelo de Díaz-Morales et al. a -0.57, -0.67 y -0.75 V del sistema $\text{Pd(II)} + \text{Ni(II)}$ a 25 °C en Ethaline.

Tabla 14 Parámetros cinéticos obtenidos por medio del modelo de Díaz-Morales para la electrodeposición de Pd(II) + Ni(II) a 25 °C en Ethaline.

E (V)	A (s ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹)	N ₀ (cm ⁻²)	k _{RA}
-0.57	47.06	3.03	2.61	0.01
-0.58	1715.47	2.98	4.00	0.03
-0.59	8.79 x 10 ²¹	2.94	4.89	0.06
-0.6	8.79 x 10 ²¹	2.93	5.64	0.09
-0.61	8.79 x 10 ²¹	2.94	6.27	0.10
-0.62	8.79 x 10 ²¹	2.89	7.30	0.13
-0.63	8.79 x 10 ²¹	2.89	8.07	0.15
-0.64	8.79 x 10 ²¹	2.90	8.85	0.17
-0.65	8.79 x 10 ²¹	2.90	9.64	0.18
-0.66	8.79 x 10 ²¹	2.91	10.53	0.19
-0.67	8.79 x 10 ²¹	2.90	11.60	0.21
-0.68	8.79 x 10 ²¹	2.93	12.42	0.22
-0.69	8.79 x 10 ²¹	2.95	13.37	0.22
-0.7	8.79 x 10 ²¹	2.97	14.35	0.23
-0.71	8.79 x 10 ²¹	2.99	15.34	0.24
-0.72	8.79 x 10 ²¹	3.02	16.23	0.24
-0.73	8.79 x 10 ²¹	3.05	17.07	0.24
-0.74	8.79 x 10 ²¹	3.08	17.88	0.24
-0.75	8.79 x 10 ²¹	3.11	18.78	0.23

Después de realizar el ajuste teórico con la ecuación de Díaz-Morales *et al.*, se obtuvieron los parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pd(II) + Ni(II) en CV a 25 °C. En la tabla 14 se observa que los valores de k_{RA} son altos, lo cual indica que se da la contribución de reducción de agua residual.

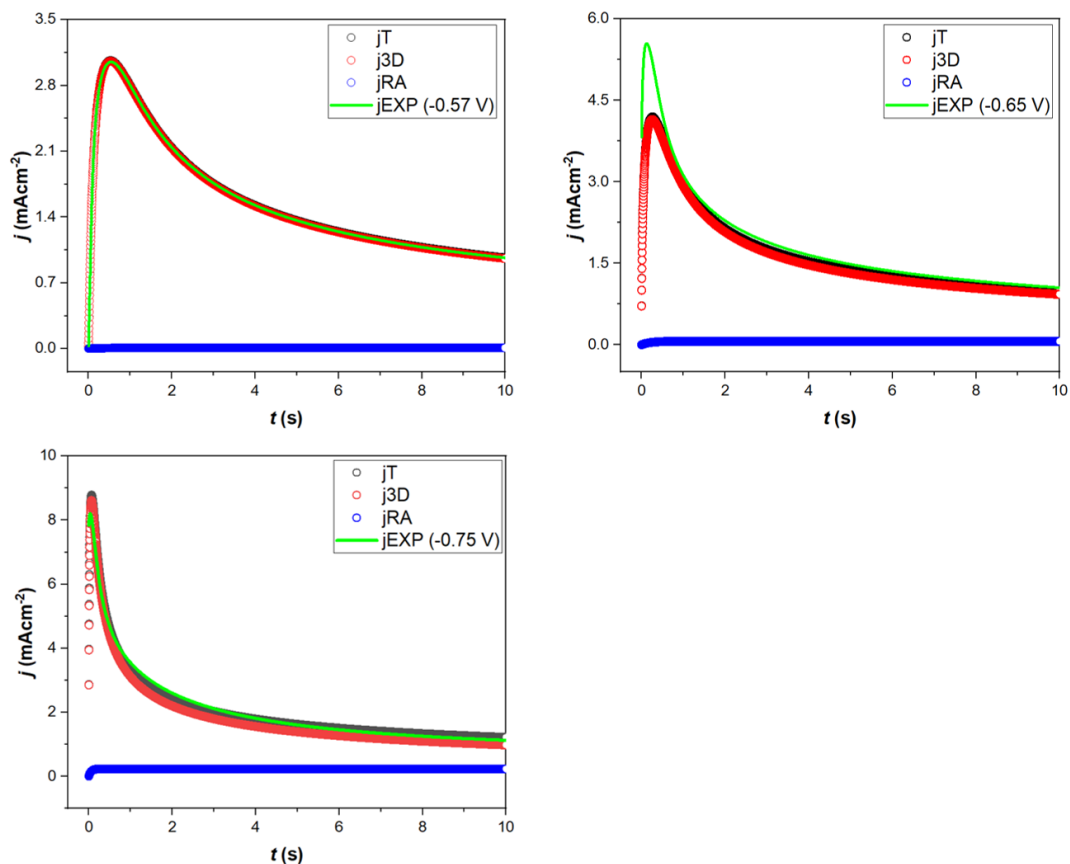


Figura 30 Deconvolución de los transitorios potenciostáticos a -0.57, -0.65 y -0.75 V para Pd(II) + Ni(II) en Ethaline a 25 °C obtenida mediante el ajuste de Díaz-Morales para.

A partir de los parámetros cinéticos P_1 , P_2 , P_3 y P_4 se deconvolucionaron las señales de las contribuciones atribuidas a la formación de centros metálicos de Pd y Ni (j_{3D}) y la reducción de agua residual (j_{RA}) a partir de las ecuaciones [27] y [29] a las ecuaciones [32] que dan el valor de las contribuciones de reacciones secundarias. La suma de estas dos contribuciones dio el valor teórico de la densidad de corriente total que ocurre en el proceso de electrodeposición (j_T). El valor de j_T debe ser igual al valor de la densidad de corriente experimental (j_{EXP}). Se observa que los valores de las contribuciones aumentan al hacerse más negativo el potencial del transitorio potenciostático.

En la figura 30 se observan las gráficas de las contribuciones j_{3D} , j_{RA} y j_T comparada con la j_{EXP} en transitorios potenciostáticos a a -0.57, -0.65 y -0.75 V por 10 s.

Para el transitorio a -0.57 V, del 100% de j_T , la j_{3D} contribuye con 99% y la j_{RA} con 1% a los 10s. Para -0.65 V, la j_{3D} con 93% y la j_{RA} con 7%, y para -0.75 V, la j_{3D} con 81% y la j_{RA} con 19%

4.3 Potenciodinámico del Pd(II)+ Ni(II) a 70 °C

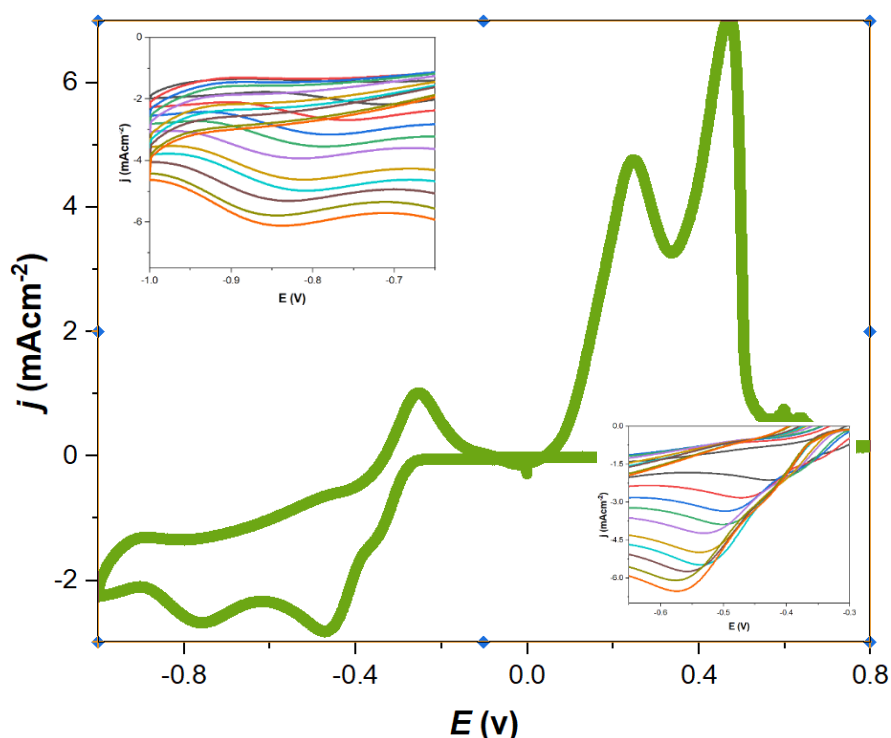


Figura 31 Voltamperometrías cíclicas de los sistemas: CV/Ni(II) + Pd(II) en ethaline (línea azul) y CV/DES a 70 °C, el inserto muestra los picos catódicos de las VC obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 31 se observa una VC a 20mVs^{-1} del CV/Pd(II)+ Ni(II) en Ethaline a 70 °C. El barrido comienza en la dirección catódica a partir de 0 hasta -1 V. En esta parte del barrido se observa dos picos catódicos, en -0.47 y -0.75 V donde ocurren las reacciones $\text{Pd(II)} + 2\text{e}^- = \text{Pd(0)}$ y $\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- = \text{Ni(0)}$. A partir de -1 y hasta 0.8 V el barrido recorre el sentido anódico y se observan dos picos de oxidación en 0.26 y 0.48 V donde las especies se oxidan en $\text{Pd(0)} = \text{Pd(II)} + 2\text{e}^-$ y $\text{Ni(0)} = \text{Ni(II)} + 2\text{e}^-$.

Se muestran también los picos catódicos de diferentes velocidades: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100mVs^{-1} .

Para obtener el valor de la respuesta electroquímica de la especie Pd(II) +Ni(II), se dividió el valor de la corriente obtenida sobre el área de la superficie de carbono vítreo y así obtener el valor de la densidad de corriente (j).

4.4 Potenciostático del Pd(II) + Ni(II) a 70 °C en Ethaline

Se realizaron CA de -0.29 a -0.60 V de Pd(II) + Ni(II) en Ethaline a 70 °C por 50 s. En la figura 32 se observa que, al incrementar el potencial, el pico de reducción aumenta en intensidad de densidad de corriente. De igual manera se observa que el tiempo en que aparece el pico de reducción es menor al aumentar el potencial.

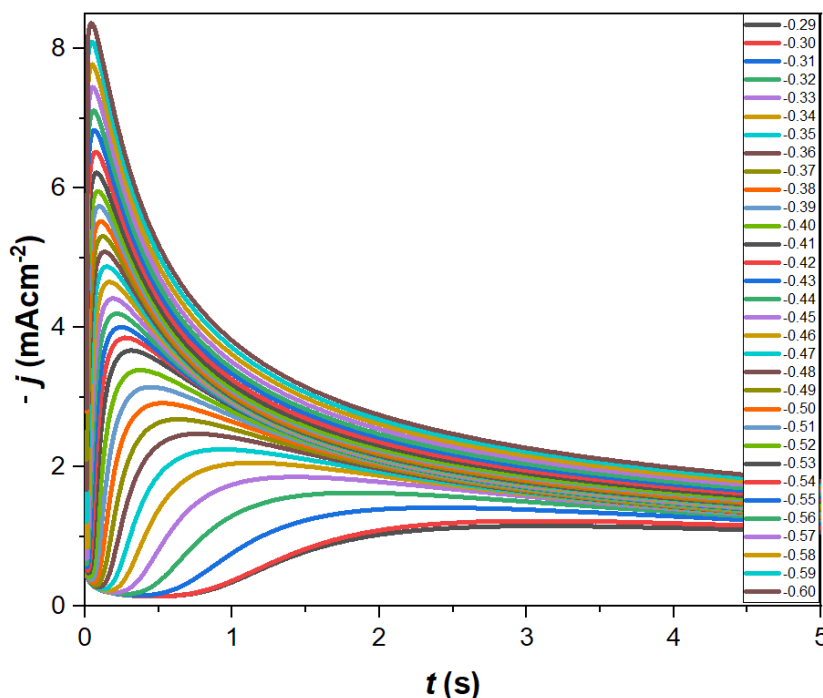


Figura 32 Cronoamperometrías de CV/Pd(II) + Ni(II) en ethaline a 70 °C por 10 s, a diferentes potenciales

4.4.1 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) + Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Scharifker y Hills.

Se realizó el ajuste teórico con las ecuaciones de Scharifker y Hills para determinar el tipo de nucleación. Se usaron la corriente y tiempo máximos de los transitorios potenciostáticos para usarlos en las ecuaciones [6] y [10] para nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

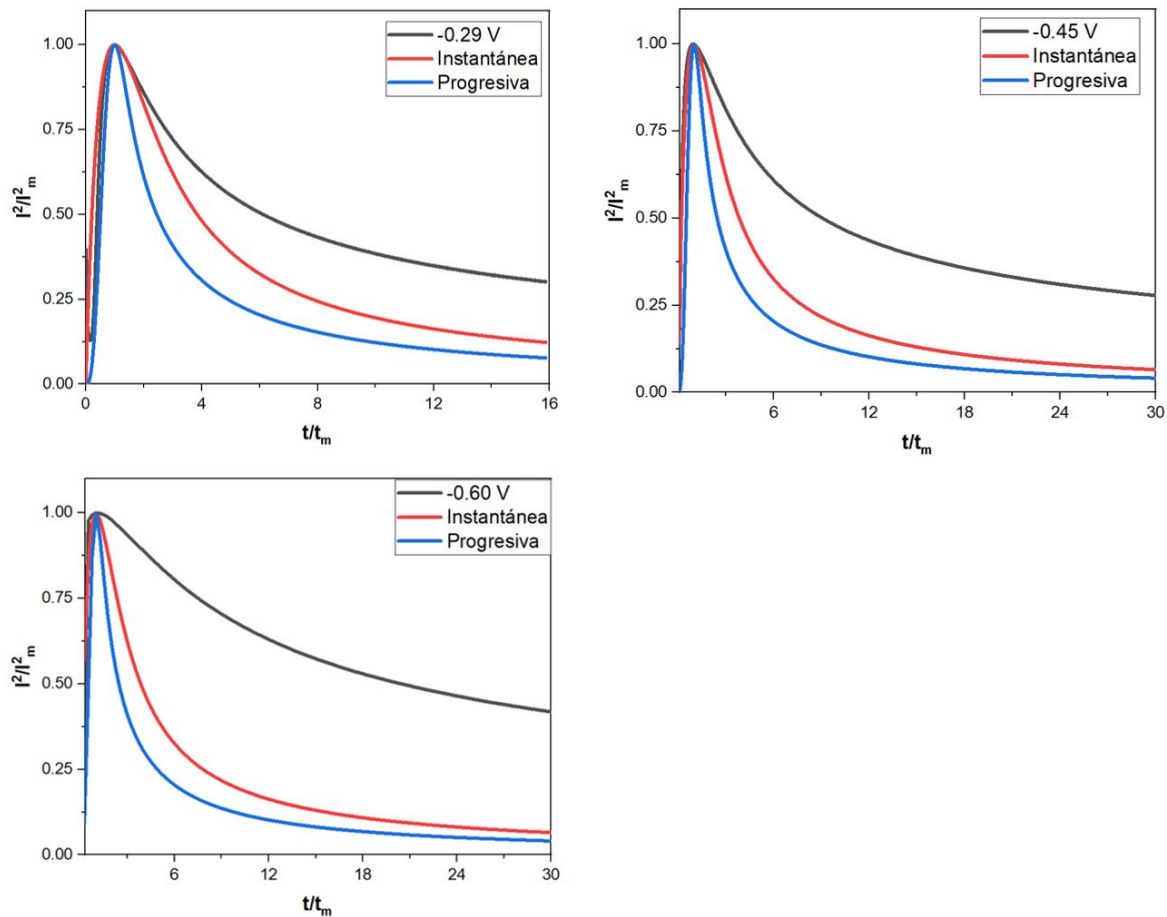


Figura 33 Gráficas adimensionales de cronoamperometrías a diferentes potenciales: -0.29, -0.45 y -0.60 V de Pd(II) + Ni(II) en Ethaline a 70 °C

En la figura 33 se observa que en las gráficas de las CA a -0.29, -0.45 y -0.60 V todas las curvas de los potenciales se alejan de las curvas del ajuste teórico, esto se debe a que existen reacciones concomitantes como la reducción de agua residual. Se propone el uso de un modelo que pueda describir mejor este fenómeno.

4.4.2 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de Pd(II) + Ni(II) a 70 °C mediante el modelo de Díaz-Morales *et al.*

El modelo de Díaz-Morales *et al.* brinda los parámetros P_1 , P_2 , P_3 y P_4 mediante un ajuste no lineal de la gráfica tiempo $t(s)$ vs densidad de corriente j (mAcm^{-2}) para todos los potenciales usados (-0.57a -0.75 V). Tal como se observa en la figura 34. Estos parámetros se usaron para el despeje del corresponden al D , N_0 , A y k_{RA} a partir de las ecuaciones [23] y [25].

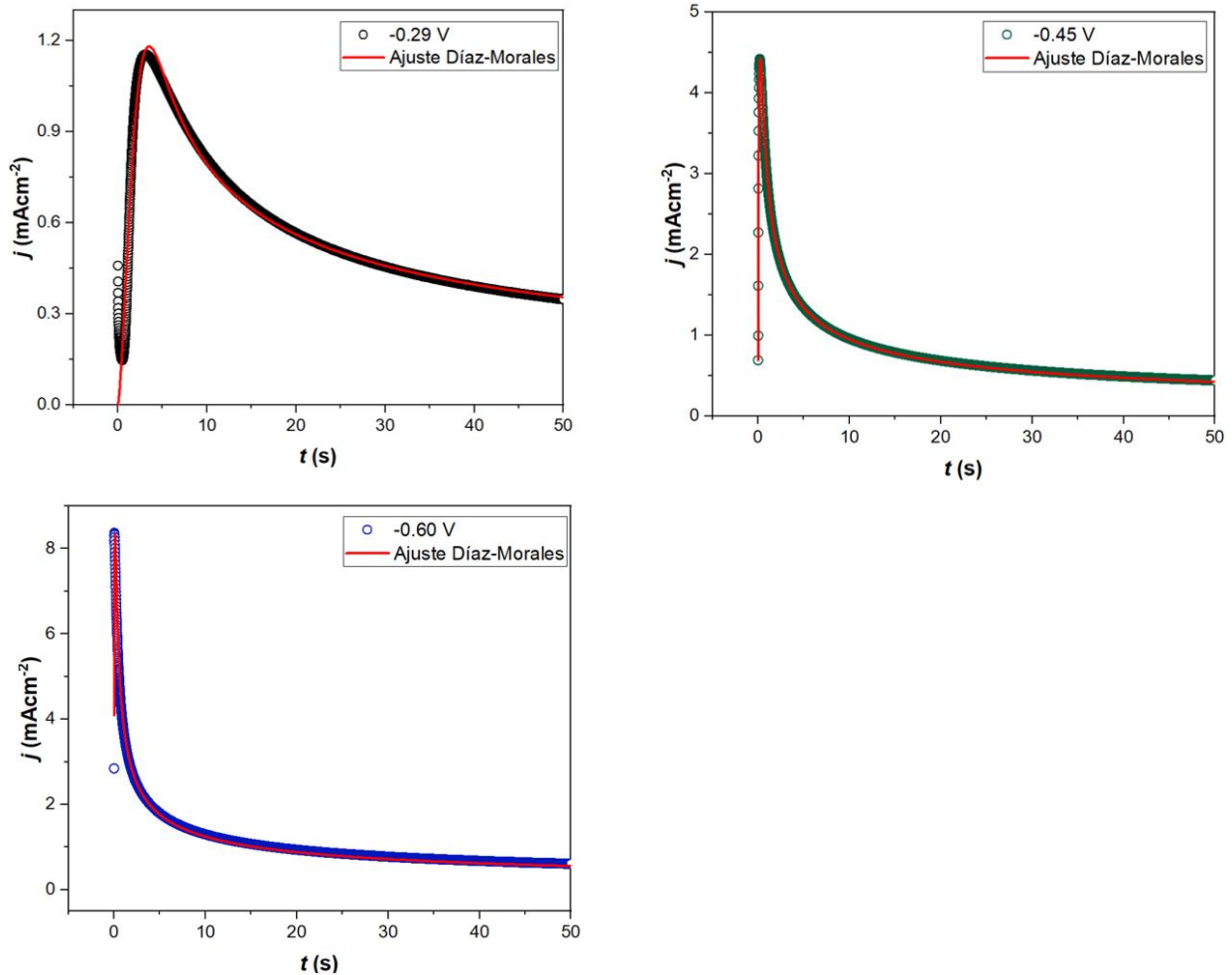


Figura 34 Ajustes teóricos de transitorios potenciostáticos bajo el modelo de Díaz-Morales *et al.* a -0.29, -0.45 y -0.60 V del sistema Pd(II) + Ni(II) a 70 °C en Ethaline.

Tabla 15 Parámetros cinéticos obtenidos por medio del modelo de Díaz-Morales para la electrodeposición de Pd(II) + Ni(II) a 70 °C en Ethaline

E (V)	A (s ⁻¹)	D x10 ⁻⁷ (cm ² s ⁻¹)	N ₀ (cm ⁻²)	k _{RA} x10 ⁻¹⁶
-0.29	0.25	2.51	1.79	3.76
-0.3	0.10	2.60	4.28	3.76
-0.31	0.20	2.67	3.67	3.76
-0.32	0.46	2.72	2.93	3.76
-0.33	0.90	2.76	2.69	3.76
-0.34	1.56	2.78	2.67	3.76
-0.35	2.48	2.79	2.73	3.76
-0.36	3.76	2.81	2.93	3.76
-0.37	5.56	2.83	3.12	3.76
-0.38	8.22	2.86	3.36	3.76
-0.39	0.11	2.89	3.64	3.76
-0.4	0.17	2.92	3.94	3.76
-0.41	0.25	2.96	4.32	3.76
-0.42	35.5	2.96	4.61	3.76
-0.43	53.2	2.96	4.84	3.76
-0.44	80.5	2.98	5.14	3.76
-0.45	124	3.01	5.50	3.76
-0.46	219	3.04	5.88	3.76
-0.47	878	3.07	6.22	3.76
-0.48	3.36 x10 ¹⁷	3.10	6.67	3.76
-0.49	3.36 x10 ¹⁷	3.13	7.13	3.76
-0.5	3.36 x10 ¹⁷	3.17	7.70	3.76
-0.51	3.36 x10 ¹⁷	3.21	8.15	3.76
-0.52	3.36 x10 ¹⁷	3.25	8.53	3.76
-0.53	3.36 x10 ¹⁷	3.32	8.94	3.76
-0.54	3.36 x10 ¹⁷	3.39	9.35	3.76
-0.55	3.36 x10 ¹⁷	3.47	9.72	3.76
-0.56	3.36 x10 ¹⁷	3.55	10.02	3.76
-0.57	3.36 x10 ¹⁷	3.65	10.33	3.76
-0.58	3.36 x10 ¹⁷	3.75	10.58	3.76
-0.59	3.36 x10 ¹⁷	3.85	10.84	3.76
-0.6	3.36 x10 ¹⁷	3.95	10.96	3.76

Después de realizar el ajuste teórico de Díaz-Morales *et al.*, se obtuvieron los parámetros de la electrodeposición de Pd(II) + Ni(II) en CV a 70 °C. En la tabla 15 se observa que los valores de k_{RA} son muy bajos, lo cual indica que no hay contribución de la reacción de reducción de agua en el electrodepósito.

Comparación de VC y CA en sistemas mono-metálicos vs bi-metálicos

VC

Se presentan gráficas a 20 mVs^{-1} de VC a 25°C y 70°C . En la figura 35, correspondiente a VC de Ni, a 25°C se observa un pico catódico en -1.06 V , mientras que a 70°C se observa un pico catódico en -0.74 V . En la figura 36, las VC de Pd muestran un pico catódico en -0.49 V a 25°C , mientras que a 70°C aparece en -0.37 V . En la figura 37, las VC del sistema bimetalico Pd+Ni muestran un pico catódico en -0.49 V a 25°C , mientras que a 70°C se observa el primer pico catódico en -0.47 V . Se observa entonces, que, a mayor temperatura, la reducción aparece en un potencial menos negativo. Las gráficas de sistemas mono-metalicos son bastante parecidas entre sí, sin embargo, en las VC de los sistemas bimetalicos la zona catódica incluye más de 1 pico. Es posible que cada especie metálica tenga un pico de reducción que se presenta en un E específico.

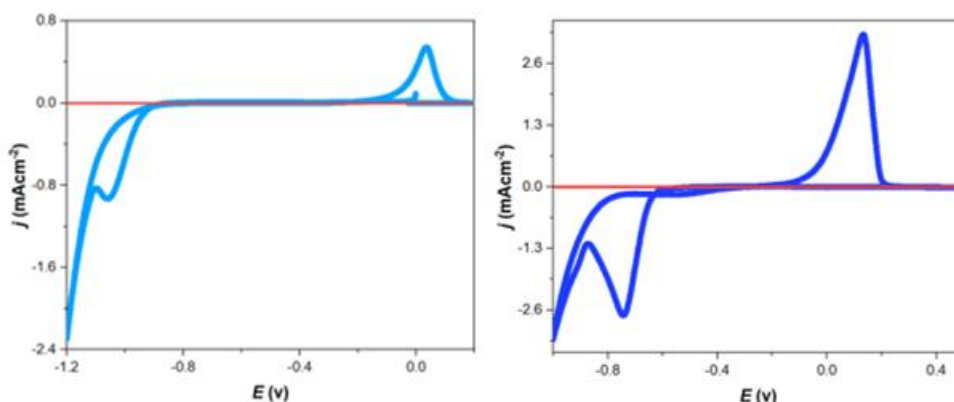


Figura 35 VC de Ni a 25 y 70°C

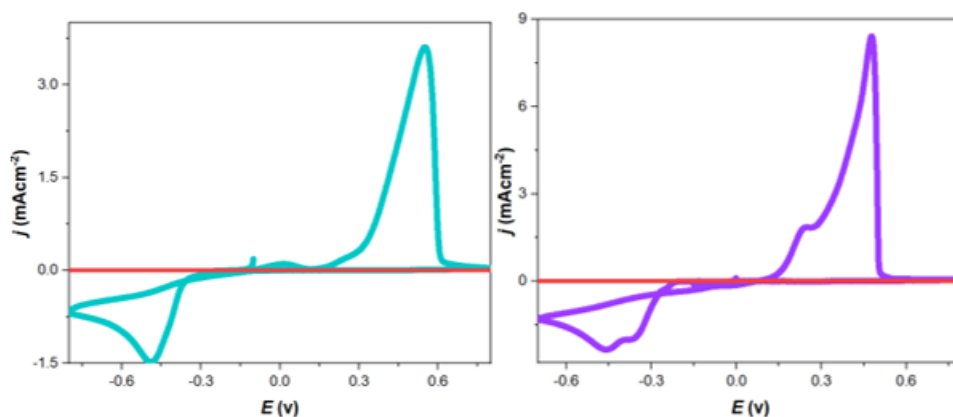


Figura 36 VC de Pd a 25 y 70°C

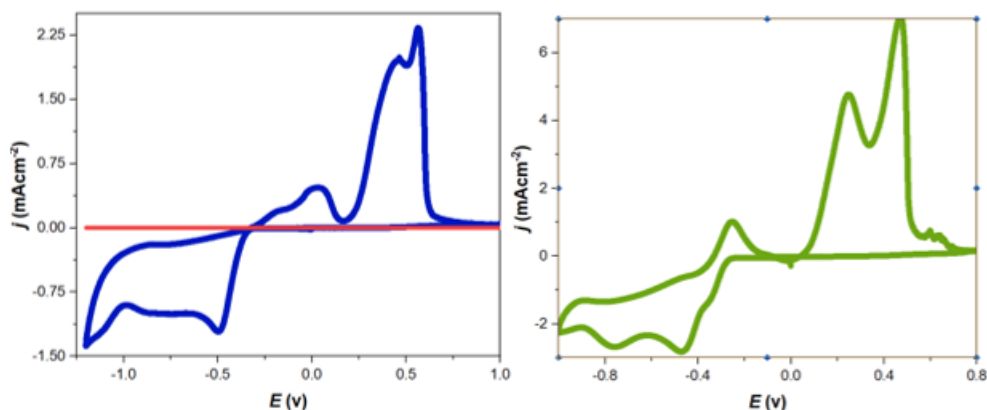


Figura 37 VC de Pd Ni a 25 y 70°C

CA

En las figuras 38, 39 y 40 se presentan CA a 25°C y 70°C de Ni, Pd y Pd+Ni. En general, se observa que, al incrementar el potencial, el pico de reducción aumenta en intensidad de corriente. De igual manera se observa que el tiempo en que aparece el pico de reducción es menor al aumentar el potencial. Sin embargo, las condiciones en las que se hicieron las pruebas no son las mismas entre sí, puesto que los picos de reducción no aparecen al mismo tiempo ni en valores de E cercanos. En la figura 41 se presenta una gráfica con los potenciales más cercanos de sistemas mono-metalicos, donde se muestran 4 curvas con picos muy diferentes. No se incluyen los sistemas bi-metalicos debido a que el tiempo que se usa para la CA es diferente. En el caso de los ajustes teóricos de los transitorios potenciostáticos, los valores de E son diferentes para todas las especies electrostáticas, lo cual impide la comparación.

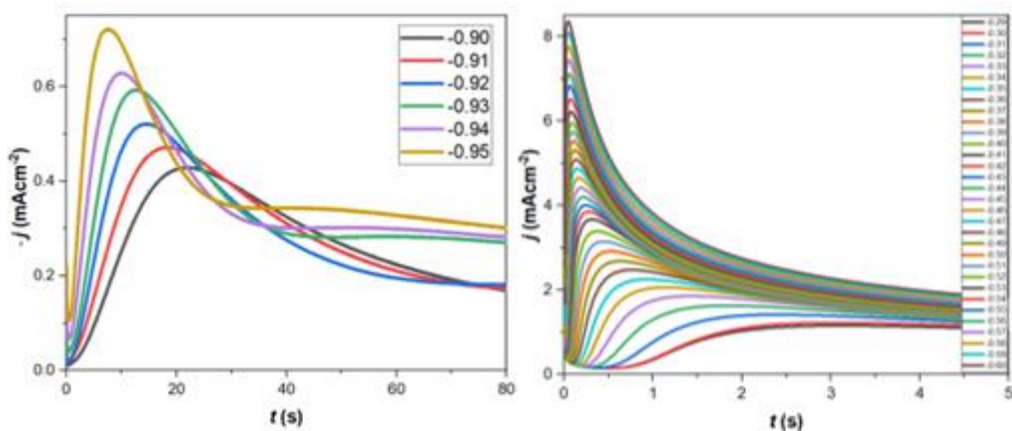


Figura 38 CA Ni 25 y 70°C

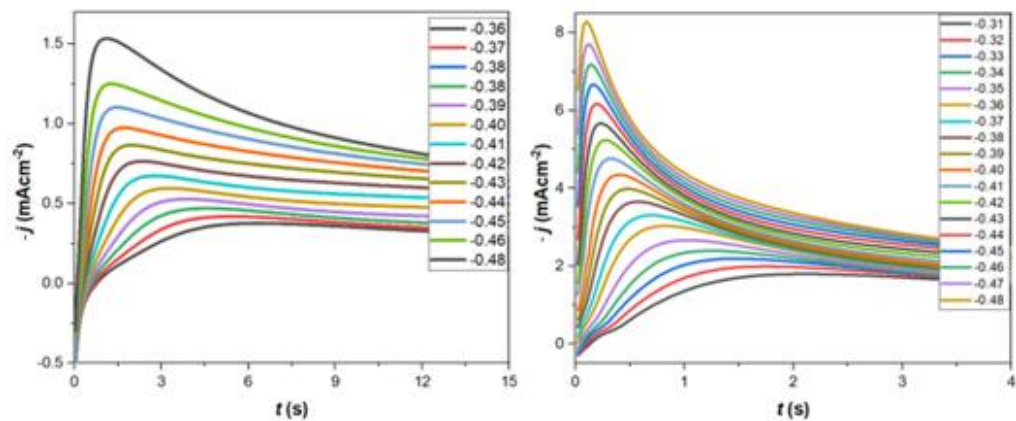


Figura 39 CA de Pd a 25 y 70°C

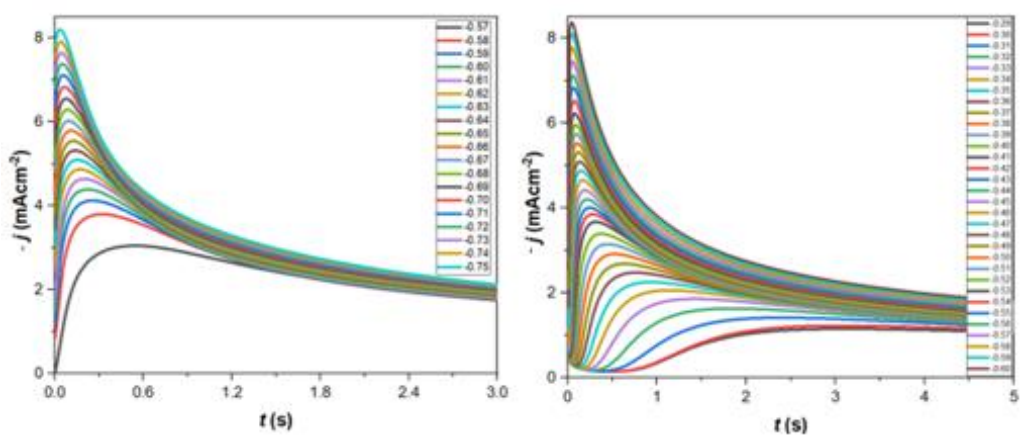


Figura 40 CA de Pd+Ni a 25 y 70°C

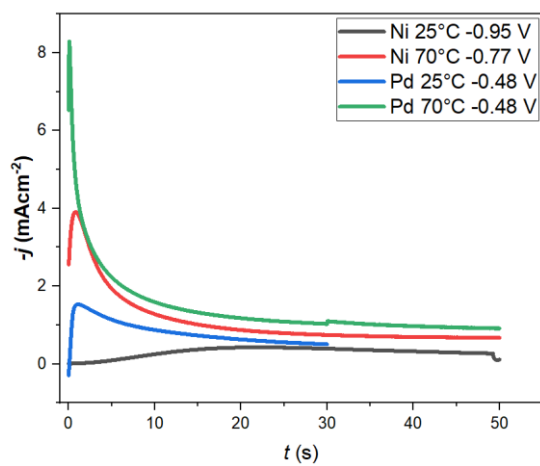


Figura 41 CA de especies mono-metálicas a diferentes potenciales

Comparación de parámetros cinéticos teóricos vs parámetros reportados en la literatura

Tabla 16 Comparación entre D obtenida en diferentes estudios a 25°C y 70°C en Ni

Ni			
Estudio	Temperatura (°C)	DES	D (cm ² s ⁻¹)
Urcezino <i>et al</i>	25	Ethaline	1.3 x 10 ⁻⁸
Urcezino <i>et al</i>	70	Ethaline	5.8 x 10 ⁻⁸
Gómez, Diego	25	Ethaline	1.2 x 10 ⁻⁸
Gómez, Diego	70	Ethaline	8.85 x 10 ⁻⁸

Tabla 17 Comparación entre D obtenida en diferentes estudios a 25°C y 70°C en Pd

Pd			
Estudio	Temperatura (°C)	DES	D (cm ² s ⁻¹)
Espino-López <i>et al</i>	25	Ethaline	2.77 x 10 ⁻⁷
Gómez, Diego	25	Ethaline	3.63x10 ⁻⁸
Gómez, Diego	70	Ethaline	1.16x10 ⁻⁷

En las tablas 16 y 17 se comparan la D obtenida en estudios donde se usó Ethaline para síntesis de electrodepuestos metálicos vs el estudio presente. Se observa que el valor de D en Ni a 25°C en Ethaline es muy similar entre el estudio de Urcezino *et al* [18] (1.3 x 10⁻⁸ cm²s⁻¹) y lo obtenido en este estudio (1.2 x 10⁻⁸ cm²s⁻¹). Para la D en 70 °C existe una diferencia de 3.05 x 10⁻⁸.

Para Pd, del estudio de Espino-López *et al* [14] se obtuvo D = 2.77 x 10⁻⁷ cm²s⁻¹ a 25 °C mientras que en este estudio se obtuvo D = 3.63x10⁻⁸ a 25 °C con una diferencia de 2.41 x 10⁻⁷ cm²s⁻¹. El valor que mas se acerca a la literatura es el de 70 °C, con D= 1.16x10⁻⁷ cm²s⁻¹ y 1.61x10⁻⁷ de diferencia.

Para los sistemas bimetálicos Pd-Ni no se reporta el valor de D en la bibliografía.

Conclusiones

Se realizaron ajustes teóricos con el modelo de Berzins-Delahay para los datos potenciodinámicos y con los modelos de Scharifker y Hills, Díaz-Morales *et al.* y Palomar-Pardavé *et al.* para los datos potencioestáticos de electrodeposición de NPs de Ni, Pd, y Pd-Ni sobre un electrodo de carbono vitreo en una solución de cloruro de paladio y cloruro de níquel en el DES ethaline a 25 y 70 °C. Se observó que, al usar potenciales más negativos durante los transitorios potencioestáticos, el pico de reducción se incrementa.

Posteriormente, al intentar determinar el tipo de nucleación en cada transitorio potencioestático, no siempre se podía determinar si dicha nucleación era instantánea o progresiva, debido a la presencia de reacciones concomitantes, como la reducción de agua. También se obtuvieron los parámetros cinéticos de nucleación de dichos transitorios potencioestáticos. Se obtuvo el coeficiente de difusión, la densidad numérica de sitios activos y la frecuencia de nucleación, así como la constante cinética de la reducción de agua presente durante la reacción de electrodeposición. Solamente los transitorios de Ni(II) a 70 °C, Pd(II) a 25 °C y Pd(II)+Ni(II) a 25 °C presentaron evidencia de reacción de reducción de agua en los ajustes teóricos.

Al realizar la deconvolución de los parámetros cinéticos, se obtuvo el porcentaje de la densidad de corriente del proceso de electrodeposición que corresponde a la reacción de reducción de agua y el porcentaje que corresponde a la reacción de nucleación 3D. En la nucleación de NPs bimetalicas, se obtuvo que el porcentaje de reducción de agua es mínimo o nulo, lo cual significa que es un proceso muy efectivo en términos de aprovechamiento de energía.

Se compararon los parámetros cinéticos de los sistemas mono y bi-metálicos. Se tiene en común que, al aumentar la temperatura, la reducción se da en potenciales menos negativos.

También se compararon los valores de D entre los resultados y lo obtenido por Urcezino *et al.* y Espino-López *et al.* Se verificó que el desempeño obtenido en Ni es bastante parecido a la literatura, incluso ligeramente mejor en cuanto a difusión. En cuanto al sistema Pd, la difusión no fue tan grande como en la literatura, sin embargo, los valores no distan mucho entre sí, con lo cual se concluye que es posible mejorar el desempeño.

Bibliografía

- [1] D. Faggion Junior, R. Haddad, F. Giraud, M. Holzinger, C. Maduro de Campos, J. Acuña y J. B. Domingos, «Cubic PdNP-based air-breathing cathodes integrated in glucose hybrid biofuel cells,» *Nanoscale*, pp. 10433-10440, 2016.
- [2] H. Mao, T. Huang y A. Yu, «Electrochemical surface modification on CuPdAu/C with extraordinary behavior toward formic acid/formate oxidation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 13190-13196, 2016.
- [3] H. Guo, Z. Huang, Y. Zheng y S. Weng, «Electrodeposition of nickel nanoparticles on modified glassy carbon electrode for nonenzymatic glucose biosensing,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 10, pp. 10703-10712, 2015.
- [4] Y. D. Gamburg y G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Nueva York: Springer New York, 2011, pp. 290-296.
- [5] R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, Ottawa: Wiley, 2008, pp. 103-106.
- [6] A. P. Abbott, K. S. Ryder y U. König, «Electrofinishing of metals using eutectic base ionic liquids,» *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, pp. 196-204, 2008.
- [7] W. Simka, D. Puszczuk y Nawrat, «Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions,» *Electrochimica Acta*, pp. 5307-5309, 2009.
- [8] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed y V. Tambyrajah, «Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures,» *Chemical Communications*, p. 70, 2003.
- [9] R. Kohli, «Applications of Ionic Liquids in Removal of Surface Contaminants,» de *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*, Amsterdam, Elsevier, 2019, pp. 619-680.
- [10] Environment Canada; Health Canada, «State of the science report for ethylene glycol,» de *Canadian Environmental Protection Act*, Canada, 1999, pp. 1-6.
- [11] S. Robertson, «SIDS Initial Assessment Report for Choline Chloride,» National Centre for Ecotoxicology & Hazardous Substances Environment Agency, Berlin, 2004.
- [12] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder y D. Wilson, «Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations,» *Chemistry-A European Journal*, pp. 6495-6501, 2007.
- [13] J. A. Abys, «Palladium Electroplating,» de *Modern Electroplating*, New Jersey, Wiley, 2010, pp. 335-348.

- [14] I. E. Espino Lopez, M. Romero Romo, M. Montes de Oca Yemha, P. Morales Gil, M. Ramírez Silva, J. Mostany y M. Palomar Pardavé, «Palladium Nanoparticles Electrodeposition onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent at 298 K and Their Catalytic Performance toward Formic Acid Oxidation,» *Journal of The Electrochemical Society*, pp. 3205-3209, 2019.
- [15] H. Ping, F. Luo, S. Liao y J. Zeng, «Effects of Pt/C, Pd/C and PdPt/C anode catalysts on the performance and stability of air breathing direct formic acid fuel cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 14, pp. 8518-8524, 2011.
- [16] I. Rose y C. Whittington, *Nickel Plating Handbook*, Bruselas: Nickel Institute, 2014, pp. 13-14.
- [17] G. A. Di Bari, «Electrodeposition of Nickel,» de *Modern Electroplating*, New Jersey, Wiley, 2010, pp. 80-82.
- [18] A. S. C. Urcezino, L. P. M. d. Santos y P. N. S. Casciano, «Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, pp. 1193-1202, 2017.
- [19] K. S. Kumar, P. Haridoss y S. Seshadri, «Synthesis and characterization of electrodeposited Ni-Pd alloy electrodes for methanol oxidation,» *Surface & Coatings Technology*, nº 202, pp. 1764-1770, 2007.
- [20] T. Shobha, C. Aravinda, P. Bera, L. Gomathi Devi y S. Mayanna, «Characterization of Ni-Pd alloy as anode for methanol oxidative fuel cell,» *Materials Chemistry and Physics*, nº 80, pp. 656-661, 2003.
- [21] B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation,» *Electrochimica Acta*, vol. 28, nº 7, pp. 879-889, 1983.
- [22] L. Heerman y A. Tarallo, «Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients,» *Electrochemistry Communications*, nº 2, pp. 85-89, 2000.
- [23] L. Heerman y A. Tarallo, «Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, nº 470, pp. 70-76, 1999.
- [24] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás y B. R. Scharifker, «Current Transient Study of the Kinetics of Nucleation and Diffusion Controlled Growth of Bimetallic Phases,» *Solid State Electrochem*, vol. 17, pp. 345-351, 2013.
- [25] M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce y M. Romero-Romo, «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, nº 50, pp. 4736-4745, 2005.

[26] T. Berzins y P. Delahay, «Oscillographic Polarographic Waves for the REversible Deposition of Metals on Solid Electrodes,» 1962.