

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN INGENIERIA METALÚRGICA**

PROYECTO DE INTEGRACIÓN DE INGENIERÍA METALÚRGICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:

**Nucleación y crecimiento electroquímico de nanopartículas de paladio-
cobalto sobre carbono vítreo obtenidas en un disolvente eutéctico
profundo**

Trimestre 22-P:

Presenta:

Jesús Flores Rodríguez

Matricula: 2123002864

Asesoras:

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

M. en C. e I. Midori Landa

Castro

Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales

Septiembre 2022

Yo, Dra. 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

Yo, M. en C. e I. 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

Yo, Jesús Flores Rodríguez, 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.

Agradecimientos.

A mis padres por haberme formado como la persona que soy actualmente, por darme la oportunidad y facilidades para poder concluir esta etapa de mi vida y que a pesar de las adversidades siempre estuvieron ahí para apoyarme, enseñándome siempre a salir adelante.

A mis padrinos por darme la oportunidad y confianza de vivir con ellos a lo largo de la carrera, por sus consejos y enseñanzas que en buena parte han contribuido a mi desarrollo personal.

A mis asesoras la Dra. Midori Landa Castro y la Dra. Maria Guadalupe Montes de Oca Yemha, por su paciencia y apoyo a lo largo del desarrollo de este proyecto, por alentarme a concluirlo ya que sin su ayuda esto no hubiera sido posible.

A mis compañeros por compartir tantos momentos dentro y fuera de la universidad, haciendo más llevadero este viaje.

Contenido

Capítulo 1. Electrodeposición de cobalto y paladio	10
1.1 Introducción	10
1.2 Electrodeposición de Co y Pd en medio acuoso.....	10
1.2.1 Electrodeposición de Co.....	10
1.2.2 Electrodeposición de Pd	11
1.2.3 Electrodeposición de Pd-Co	12
1.3 Electrodeposición en medios no acuosos	12
1.3.1 Líquidos iónicos	12
1.3.1.1 Disolventes Eutécticos profundos (DES)	13
1.3.2 Electrodeposición de Co.....	14
1.3.3 Electrodeposición de Pd	15
1.3.4 Electrodeposición de Pd-Co	16
1.4 Parámetros de la Electrodeposición	16
1.4.1 Electrodepósito de Co	16
1.4.2 Electrodepósito de Pd.....	18
1.5 Modelos teóricos de la nucleación y crecimiento electroquímico.....	18
1.5.1 Modelo de Scharifker-Hills	18
1.5.2 Modelo de Scharifker-Mostany	21
1.5.4 Modelo de Palomar-Pardavé y colaboradores	23
1.5.5 Modelo de Díaz-Morales.....	24
1.6 Detalles del Proyecto Investigación	29
1.6.1 Justificación.....	29

1.6.2 Hipótesis.....	30
1.6.3 Objetivos	30
1.6.3.1 Objetivo general	30
1.6.3.2 Objetivos específicos.....	30
1.6.3.3 Objetivos operativos.....	31
Capítulo 2. Metodología experimental.....	32
2.1 Celda Electroquímica de tres electrodos	32
2.2 Limpieza de los electrodos.....	34
2.3 Voltamperometría cíclica	34
2.3.1 Blanco de la solución, DES	35
2.3.2 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido.....	35
2.4 Estudio potencioestático	35
2.5 Caracterización SEM-EDX de los electrodepuestos.....	35
Capítulo 3. Resultados	36
3.3 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido.....	36
3.3.1 Voltamperometrías cíclicas de Paladio	36
3.3.2 Voltamperometría cíclica de Cobalto.....	38
3.3.3 Voltamperometría cíclica de Paladio-Cobalto.....	40
3.3.4 Voltamperometrías Cíclicas del Blanco de la solución, DES y precursores metálicos....	43
3.4 Estudio potencioestático	45
3.4.1 Transitorio Potencioestático de Densidad de Corriente de Pd	45
3.4.2 Transitorio Potencioestático de Densidad de Corriente de Co.....	49
3.4.3 Transitorio Potencioestático de Densidad de Corriente de Pd-Co	53
3.5. Análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente.....	54
3.5.2 Determinación de los parámetros cinéticos.....	54
3.6 Caracterización SEM-EDX de los electrodepuestos de Pd, Co y Pd-Co.....	57
Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas a futuro	58
4.3 Conclusiones	58
4.4 Perspectivas a futuro	59

Índice de figuras

Figura 1.1 Representación esquemática del punto eutéctico en un diagrama de fases binario de un disolvente eutéctico profundo constituido por una relación 1:2 de ChCl:Urea.....	14
Figura 2.1. Fotografía del potenciostato-galvanostato VersaSTAT 4.....	33
Figura 2.2. Montaje experimental de la celda electrolítica de tres electrodos con baño de arena para controlar la temperatura del electrodepósito	34
Figura (3.1.) Voltamperometrías cíclicas obtenidas a partir de un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl ₂) realizadas a diferentes velocidades de barrido.....	37
Figura 3.2. A) Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido obtenidas en el DEP a 70 °C y 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl ₂), en la figura B) se muestra el ajuste lineal de j_{pc} con respecto a la $v^{1/2}$	38
Figura (3.3.) Voltamperometrías cíclicas obtenidas a partir de un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y una disolución 50.0 mM de cloruro de cobalto (CoCl ₂) realizadas a diferentes velocidades de barrido en un rango de 0.005 a 0.1 Vs ⁻¹	39
Figura (3.4) A) Voltamperometrías cíclicas obtenidas a partir de un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y una disolución 50.0 mM de cloruro de cobalto (CoCl ₂) realizadas a diferentes velocidades de barrido en un rango de 0.005 a 0.1 Vs ⁻¹ . B) Ajuste lineal j_{pc} vs $v^{1/2}$ en el DEP ChCl/Urea a la concentración 50 mM de (CoCl ₂) a 70 °C	40
Figura 3.5. Voltammograma registrado en el electrodo de CV sumergido en DES con PdCl ₂ -CoCl ₂ . La exploración potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 10 mVs ⁻¹ y 70 °C.....	41
Figura 3.6. Sistemas Mono-metálicos A) Cobalto, B) Paladio a 10 mVs ⁻¹ y 70 °C.....	41
Figura 3.7. a) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido obtenidos por medio de un electrodo de carbono vítreo en un disolvente eutéctico profundo (1:2) a 70 °C y una concentración 50.0 mM CoCl ₂ - 50.0 mM PdCl ₂ . b) Ajuste lineal j_{pc} vs $v^{1/2}$ en el primer pico catódico, c) Ajuste lineal j_{pc} vs $v^{1/2}$ en el segundo pico catódico.	42
Figura 3.8. Voltamperogramas cíclicos a) de un DEP (Blanco) constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2, b) de CoCl ₂ en DEP, ambos experimentos se llevaron a cabo sobre carbono vítreo a 50 mVs ⁻¹ y 70 °C.....	43
Figura 3.9. Voltamperogramas cíclicos a) de un DEP (Blanco) constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2, b) de PdCl ₂ en DEP, ambos experimentos se llevaron a cabo sobre carbono vítreo a 50 mVs ⁻¹ y 70 °C.....	44
Figura 3.10. Voltamperogramas cíclicos a) de un DEP (Blanco) constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2, b) de PdCl ₂ -CoCl ₂ en DEP, ambos experimentos se llevaron a cabo sobre carbono vítreo a 50 mVs ⁻¹ y 70 °C.....	44

Figura 3.11. Transitorio potencioestático correspondiente a la deposición de paladio Pd^{2+} en una superficie de carbono vítreo utilizando como medio un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y una disolución 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl_2)	46
Figura (3.12.) Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.26 V a 70°C	46
Figura (3.13.) Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.27 V a 70°C	47
Figura 3.14. Curva experimental obtenida a -0.21 V con su respectivo ajuste teórico realizado con la Ec. Herman	48
Figura 3.15. Transitorio potencioestático correspondiente a la deposición de paladio Co^{2+} en una superficie de carbono vítreo utilizando como medio un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y una disolución 50.0 mM de cloruro de cobalto (CoCl_2)	49
Figura (3.16) Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.88 V.	50
Figura (3.17.) Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.90 V	51
Figura 3.18. Curva experimental obtenida a -0.88 V con su respectivo ajuste teórico realizado con la Ec. J3d	52
Figura 3.19. Transitorio potencioestático correspondiente a la deposición de paladio Cobalto en una superficie de carbono vítreo utilizando como medio un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y una disolución 50.0 mM de cloruro de cobalto (CoCl_2) y 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl_2)	53
Figura 3.20. Curva experimental obtenida a -0.33 V con su respectivo ajuste teórico realizado con la Ec. Herman.	54
Figura 3.21. Ajuste teórico de lo transitorios potencioestáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: GCE / 50 mM PdCl_2 + 50 mM CoCl_2 en el DES relíne, a diferentes potenciales desde -0.33 a -0.50, a 70 °C.....	56
Figura 3.22. Ajuste teórico de lo transitorios potencioestáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: GCE / 50 mM PdCl_2 + 50 mM CoCl_2 en el DES relíne, a los mismos potenciales de las imágenes SEM (4.5 y 4.6), a 70 °C.	56
Figura 3.23 Imagen MEB del electrodepósito de Pd-Co obtenida a, -0.48 V y 10 s, sobre carbono vítreo, a partir de un DES constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y una disolución 50.0 mM de cloruro de cobalto (CoCl_2) y 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl_2), (derecha) mapeo elemental.	58

Índice de tablas

Tabla 1.1. Ecuaciones obtenidas a partir de la representación gráfica adimensional de I_2/Im^2 vs t/t_m para nucleación instantánea y nucleación progresiva.	20
Tabla 2.1. Soluciones DEP + Especie electroactiva.....	33
Tabla (3.1.) Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodeposición de Pd sobre la superficie del carbono vítreo en un DEP ChCl/Urea relación molar 1:2 con el modelo de Heerman y Tarallo et al.....	48
Tabla (3.2.) Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodeposición de Co sobre la superficie del carbono vítreo en un DEP ChCl/Urea relación molar 1:2 con el modelo de Scharifker y Mostany	52
Tabla 3.3. Valores obtenidos después del ajuste teórico con la ecuación (51) de los j - t del sistema Pd-Co.	57

Capítulo 1. Electrodeposición de cobalto y paladio

1.1 Introducción

Nanopartículas (NPs) de paladio pueden ser sintetizadas por diversos métodos, pero los más comunes son los métodos químicos que implican la reducción de la sal precursora y empleo de reactivos como agentes reductores y estabilizadores. Sin embargo, controlar las propiedades de las NPs con el método de síntesis es un problema a resolver. Las NPs base Pd son de relevancia por sus aplicaciones como electrocatalizadores, las cuales dependen fuertemente del tamaño, morfología y composición. Como una alternativa de síntesis, se encuentra la electrodeposición donde se controlan las propiedades de las NPs con el potencial y tiempo aplicado. Normalmente, los electrodepuestos se realizan en medios acuosos ácidos o básicos, pero surgen reacciones concomitantes que provocan que la eficiencia catódica sea menor. Como una opción se encuentran los líquidos iónicos (ILs) que surgen como un medio para la electrodeposición de metales, generando nanomateriales funcionales bien definidos que presentan NPs con formas controladas. La cinética de nucleación electroquímica es estudiada por medio de técnicas electroquímicas.

Estudiar estos mecanismos se vuelve de relevancia debido al control del tamaño, morfología y estructura de las NPs con sus propiedades específicas y además es crucial para obtener depósitos con buena calidad. Estas propiedades tienen una dependencia de las condiciones de electrodeposición de metales y a su vez combinan la composición de la solución, sustrato y potencial aplicado.

El propósito del presente proyecto de integración es el estudio de la cinética de nucleación y crecimiento de NPs de Pd-Co en un DES, constituido por cloruro de colina y urea, comparando los parámetros cinéticos como coeficiente de difusión (D), frecuencia de nucleación (A) y densidad numérica de sitios activos (N_0) así como la morfología al usar diversos potenciales aplicados. Las NPs de Pd-Co pueden ser utilizadas como un electrocatalizador alternativo al platino que es costoso y escaso en la corteza terrestre.

1.2 Electrodeposición de Co y Pd en medio acuoso

1.2.1 Electrodeposición de Co

Los electrodepuestos de cobalto han despertado un gran interés por sus potenciales aplicaciones en campos científicos y tecnológicos relacionados con el almacenamiento de información digital. La mayoría de los estudios se han realizado sobre electrodos de carbono vítreo y algunos otros sobre electrodos de acero inoxidable.

La electrodeposición es un método de fabricación bien consolidado para películas de cobalto; sin embargo, el recubrimiento de cobalto puro a partir de una solución acuosa no es trivial debido a la posible formación de hidróxidos, además el cobalto en solución acuosa es generalmente difícil de electrodepositar debido al estrecho intervalo electroquímico, donde se ve la respuesta del agua. Considerando este punto de vista, el empleo o el uso de soluciones no acuosas puede representar una buena alternativa a los baños tradicionales. [1-2] Al eliminar o reducir la cantidad de agua en el baño evita la formación de óxidos / hidróxidos y permite llevar una electrodeposición con alta eficiencia faradaica. [3]

R. Bertazzoli y M. Pinto-Sousa [4] investigaron la electrodeposición de Co en una solución de sulfato donde la voltamperometría cíclica demuestra que la deposición / disolución de cobalto es una reacción fácil, que ocurre sin sobrepotencial sustancial. La tasa de reducción de hidrógeno competitiva depende del pH. Para un pH más bajo, la formación de hidrógeno es intensa, lo que conduce a la nucleación de una fase de cobalto rica en hidrógeno a lo largo de la fase de masa de cobalto. A medida que aumenta el pH de la solución de sulfato, este efecto se minimiza y se forma preferentemente la fase de cobalto puro.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y los electrolitos se purgaron minuciosamente con nitrógeno.

1.2.2 Electrodeposición de Pd

El agua es el disolvente más común usado en la industria de la galvanoplastia, ya que muchas sales metálicas son solubles en soluciones acuosas, formando soluciones electrolíticas altamente conductoras. Sin embargo, los baños utilizados para la electrodeposición de paladio son generalmente de naturaleza ácida o alcalina e incluyen una serie de aditivos para mejorar la calidad de depósitos.

Estos electrolitos son a menudo corrosivos, tóxicos y tienen costos relativamente altos. Además, los depósitos de paladio llevados a cabo a potenciales cercanos al potencial de descomposición del agua pueden ser obstaculizados por la formación simultánea de hidrógeno que conduce a bajas eficiencias faradaicas. En las superficies de Pd se observa la ads- y ab-sorción de hidrógeno, seguido de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*). Durante la electrodeposición conduce al agrietamiento del depósito recién formado por la liberación de hidrógeno conocido como fragilización por hidrógeno. Este fenómeno se intensifica aún más a valores de pH bajos, lo que resulta en un desplazamiento del potencial de reducción del agua hacia valores más positivos.

La electrodeposición de Pd a partir de soluciones acuosas esta obstaculizada por la fragilización por hidrógeno. Esto se debe al potencial requerido para el desprendimiento de hidrógeno en el Pd ya que el Pd debe acomplejarse muy fuertemente para mantenerlo en

solución. Debido a esta fuerte coordinación, el potencial de electrodeposición se acerca o incluso es menor que el potencial al que se desarrolla el hidrógeno. Una tercera razón es que el Pd tiene la mayor capacidad de sorción de hidrógeno de todos los metales del grupo del platino, lo que conduce a electrodepositos que presentan la fragilización por hidrógeno cuando el espesor excede unas pocas micras [5].

1.2.3 Electrodeposición de Pd-Co

La naturaleza de la formación de un electrodeposito bimetálico se debe a la nucleación, y crecimiento de los dos componentes el método de síntesis debe de ser eficiente, limpio y fácil de desarrollar para evitar procesos largos y costosos. Milad *et. al.* ha reportado en investigaciones recientes que el Co, Ni, Fe aumentan la actividad catalítica del Pd [6]

Se empleó un método de electrodeposición fácil e inmediato de dos pasos para fabricar una tela de fibra de carbono (CFC) recubierta con Pd depositado en nanopartículas de Co (NP), con un tiempo de deposición de Co de 100 s (indicado como Pd/Co100/CFC). Estudios recientes con resultados relativamente buenos mostraron que el Pd/Co100/CFC tiene un gran potencial como un electrocatalizador anódico menos costoso, rápido y fácil de preparar, y dramáticamente activo en la aplicación de celdas de combustible de ácido fórmico directo. [7]

Debido a su gran actividad en la reacción de reducción de oxígeno se han propuesto diversos soportes como los sustratos de oro y los formados por ligandos mixtos cambiando así las morfologías a películas delgadas y dendritas [8].

1.3 Electrodeposición en medios no acuosos

1.3.1 Líquidos iónicos

Los Líquidos Iónicos (IL, ionic liquids) son una clase de compuestos que han sido estudiados por más de 30 años, debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas, su amplio intervalo de potencial, buena conductividad, alta estabilidad térmica, despreciable presión de vapor [8,9]. Una definición aceptada de los líquidos iónicos es “material iónico que es líquido por debajo de los 100 °C”.

Dentro de los IL, los cationes más utilizados son, imidazolio, piridinio, pirrolidinio y colina. Los aniones típicos son tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-) y bis (trifluorometilsulfonil) amida (TFSI^-). Sin embargo, el anión hidrofóbico TFSI^- es caro y el anión PF_6^- es térmicamente menos estable. Por lo tanto, los IL basados en BF_4^- son interesantes desde el punto de vista económico y de estabilidad térmica. [10,11]

En la última década la investigación en IL, con un amplio intervalo de potencial, ha permitido depositar metales con potenciales estándar muy negativos y sus aleaciones [12,13].

Se pudieron obtener recubrimientos metálicos que hasta entonces habían sido imposibles de depositar. Se han desarrollado diferentes generaciones de IL ampliando el espectro de metales depositables [14-15]. Sin embargo, muchos de ellos sí requieren una síntesis compleja y un trabajo electroquímico preciso, ya que la mayoría de los IL presentan una alta sensibilidad al agua o degradación por el oxígeno.

Para mejorar la capacidad de disolver la mayoría de las sales metálicas, la adición de iones cloruro en exceso a los IL puede ayudar a formar aniones complejos de cloruro metálico solubles [16].

Recientemente se ha demostrado que es posible crear un fluido iónico mezclando haluros de amonio cuaternario con un resto amida, ácido carboxílico o alcohol [17, 18].

1.3.1.1 Disolventes Eutécticos profundos (DES)

A diferencia de los IL, estas mezclas eutécticas a temperatura ambiente son fáciles de preparar en estado puro. No son reactivos con el agua y su biodegradabilidad está probada. Además, la inversión económica involucrada es mucho menor que la incurrida con IL a temperatura ambiente. Sin embargo, se dispone de poca información sobre sus propiedades fisicoquímicas [19].

Los DES se definen comúnmente como sistemas compuestos por una mezcla de al menos dos componentes, un aceptor de enlace de hidrógeno (HBA) y un donante de enlace de hidrógeno (HBD), que pueden auto-asociarse para formar una nueva fase eutéctica caracterizada por un punto de fusión (inferior a 100 °C) inferior a la de cada componente individual. Estos componentes constitutivos también deben poseer características seguras, baja toxicidad, renovabilidad y biodegradabilidad, así como un bajo costo [20].

El punto de fusión de dos componentes depende en gran medida de su interacción recíproca: cuando se considera una mezcla binaria de A + B, la diferencia en el punto de congelación en la composición eutéctica en comparación con el de una mezcla ideal teórica es directamente proporcional a la interacción entre los dos componentes A y B. Entre más fuerte sea la interacción, mayor será la depresión del punto de fusión de la mezcla [21, 22]. Este efecto se muestra esquemáticamente en el diagrama de fases presentado en la Figura 1.1

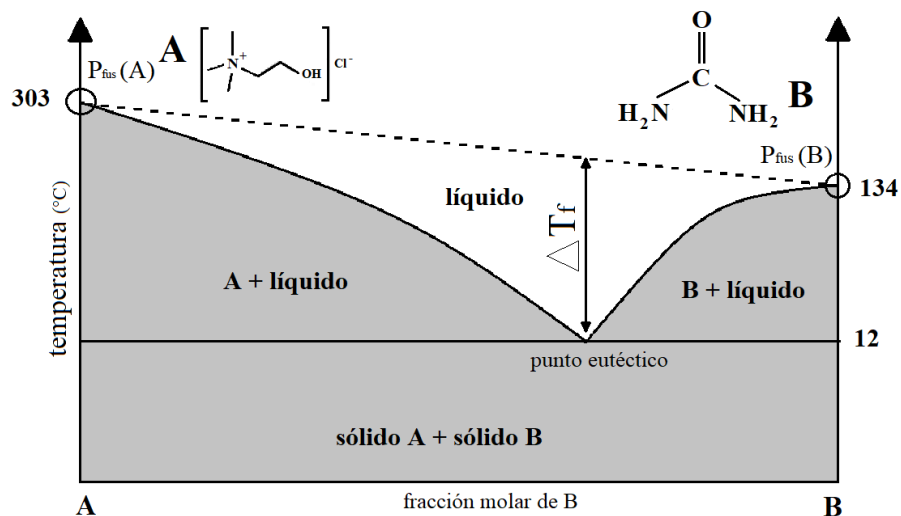


Figura 1.1 Representación esquemática del punto eutéctico en un diagrama de fases binario de un disolvente eutéctico profundo constituido por una relación 1:2 de ChCl:Urea [40].

Los componentes típicos de DES provienen de fuentes renovables, por ejemplo, cloruro de colina (ChCl), urea (U), glicerol (Gly), ácido láctico, carbohidratos, polialcoholes, aminoácidos, vitaminas. Por lo tanto, su biodegradabilidad es extraordinariamente alta y su toxicidad es inexistente o baja. En vista de su huella ecológica mínima, el bajo costo de sus componentes y de su fácil preparación, los DES están reemplazando exitosamente y progresivamente a los compuestos orgánicos volátiles peligrosos [23, 24].

Los DES se han utilizado anteriormente como medio de reacción para el acoplamiento de C-C y las reacciones de ciclo adición [25]. Además, también se han llevado a cabo reacciones catalizadas por enzimas en estos solventes verdes [26]. Otra posibilidad para el uso de DES es el procesamiento de metales, basado en la capacidad de solvatar una amplia gama de especies de metales de transición, incluidos óxidos e hidróxidos metálicos, sin las condiciones de alta acidez que se necesitan en sistemas acuosos análogos. Abbott y colaboradores informaron de la incorporación de iones metálicos en DES para electrodeposición de metales, electropulido de metales y extracción de metales [27]. Los beneficios decisivos de este método sobre los electrolitos acuosos son la ausencia de agua, alta solubilidad y alta conductividad en comparación con otros disolventes no acuosos. Se han realizado estudios extensos sobre la solubilidad de óxidos metálicos en una variedad de disolventes eutécticos profundos. En particular, los DES que contienen agentes quelantes bien conocidos, como el ácido malónico o el ácido oxálico, pueden solubilizar grandes cantidades de óxidos metálicos [28].

1.3.2 Electrodeposición de Co

La electrodeposición de cobalto se ha realizado a partir de diversos IL. Carlin *et al.* [29, 30] han informado de la reducción electroquímica del cobalto del IL de cloroaluminato. Descubrieron que la deposición de cobalto puro procede a través de nucleación progresiva 3D con crecimiento controlado por difusión. Mitchell *et al.* [31] han reportado la electrodeposición de Co y aleaciones de Co-Al a partir de IL de cloroaluminato. Observaron que la composición y morfología de los electrodepuestos dependen del potencial aplicado. Chen *et al* [32]. Han estudiado la electrodeposición de Co sobre un electrodo de Ni a partir de cloruro de zinc-1-etil-3-metilimidazolio cloruro líquido iónico. Observaron que la deposición de Co se produce mediante nucleación instantánea tridimensional con crecimiento controlado por difusión de los núcleos.

Katayama *et al.* [33] han investigado el efecto de la temperatura y los aditivos sobre la electrodeposición de cobalto en un líquido iónico de tipo imidazolio. El exceso de potencial para la electrodeposición de Co se redujo elevando la temperatura y agregando acetona. An *et al.* [34] estudiaron el comportamiento de electrodeposición del Co en el líquido iónico $\text{ZnCl}_2\text{-EMIC-CoCl}_2$. El recubrimiento de Co de alta pureza se obtuvo cuando el potencial catódico y la densidad de corriente se controlaron a 100 mV (frente a $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$) y $85 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente.

Min Li *et al.* [35]. estudiaron el comportamiento electroquímico del Co (II) en una masa fundida de cloruro de colina de urea con CoCl_2 a 373 K utilizando un electrodo de trabajo de tungsteno para investigar el efecto de las variables del proceso como el potencial catódico y la temperatura sobre la densidad de corriente del cátodo, la eficiencia de la corriente y la morfología del depósito. Los resultados muestran que la densidad de corriente aumenta con el aumento de temperatura. Además, demostró que se formaron depósitos más uniformes, densos y compactos al potencial catódico más positivo y a temperaturas más bajas. Los potenciales catódicos más negativos y a temperaturas más altas. Tendieron a formar depósitos de estructura no uniforme, dendrítica y de coliflor de diferentes tamaños.

Definieron la irreversibilidad del proceso de reducción y el coeficiente de difusión de los iones Co(II) en la solución a 100 °C. En su trabajo, electrodepositaron con éxito películas de Co puro con una eficiencia faradaica máxima de aproximadamente el 80%.

1.3.3 Electrodeposición de Pd

M. Manolova *et al.* [36] estudiaron la electrodeposición de paladio a partir de una mezcla de cloruro de colina / urea / cloruro de paladio (II) por medio de electrodeposición de corriente continua y de pulso. Además de la influencia de cinco aditivos orgánicos, el tipo de corriente (corriente continua frente a corriente pulsada) y la hidrodinámica en la morfología superficial de las películas de Pd electrodepositadas. Demostrando que la morfología de la superficie de los electrodepuestos de Pd podría verse afectada significativamente mediante la aplicación de

corriente de pulso y/o la adición de aditivos orgánicos. El tipo de corriente, la agitación del electrolito y los efectos superficiales de los aditivos seleccionados interfieren mutuamente, provocando cambios en la microestructura de los depósitos (grueso $\rightarrow$ nodular / liso). Demostró que es posible mejorar la calidad del electrodeposito de Pd y la velocidad de electrodeposición del metal mediante la adición de aditivos adecuados y la aplicación de corriente pulsada. Por otro lado, Hammons *et. al.* [37] han informado sobre la estabilidad y el ensamblaje de nanopartículas de Pd (PdNPs) formados en una superficie de carbono vítreo electrodepositado a un potencial correspondiente aproximadamente al límite catódico del intervalo de potencial del ChCl-U DES. Los resultados de las técnicas de caracterización como la dispersión de rayos X de ángulo ultra-pequeño y la espectroscopia de impedancia electroquímica apuntan al hecho de que la estabilidad de las PdNPs depende de la presencia del DES.

Espino-López *et al.* [38] depositaron PdNPs sobre carbono vítreo a partir de una mezcla eutéctica de cloruro de colina y etilenglicol a 298 K, El análisis de los transitorios de densidad de corriente potenciostáticos registrados durante la electrodeposición de Pd sobre carbono vítreo a partir de ChCl-EG indica que la formación de PdNPs se produce mediante nucleación 3D con crecimiento controlado por difusión. Además, también se demostró que las PdNPs mostraron un rendimiento electroquímico sobresaliente hacia la oxidación del ácido fórmico.

1.3.4 Electrodeposición de Pd-Co

Debida a las diversas aplicaciones de los electrodepositos de Co y Pd en celdas de combustible y en circuitos electrónicos, los investigadores encontraron que los DES pueden ser un buen medio de electrodeposición del Co y óxidos de Co como el Gliceline (1ChCl: 2Glicerol), la mejor forma de estudiar la electrodeposición en DES es realizar el estudio electroquímico por técnicas como Voltamperometría cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), los límites de potencial van desde -1.5 hasta 1.0 V con un electrodo de trabajo de carbono vítreo y 70 °C, el cobalto se reduce en -1.25 V y presenta un pico de oxidación en -0.3 V a 20 mVs⁻¹, también se puede conocer la cinética de nucleación y crecimiento a partir de transitorios potenciostáticos (-1.15 a -1.4 V) ajustados con modelos teóricos como el de Scharifker y Hills mediante el cual se puede determinar el tipo de nucleación instantánea y progresiva, así como la determinación de D con un valor de 2.72x10⁻⁷ cm²s⁻¹ [39]. Sin embargo, el valor del D puede variar con la temperatura disminuyendo su valor a temperaturas más bajas debido al aumento de la viscosidad [41].

1.4 Parámetros de la Electrodeposición

1.4.1 Electrodepósito de Co

Rodnei Bertazzoli *et al.* [4], realizaron sus experimentos en una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual el electrodo de trabajo era carbono vítreo con un área expuesta de 0.125 cm^2 , un contra-electrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y los electrolitos se purgaron con nitrógeno. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando sulfato de sodio 0.5 M y ácido bórico 0.5 M como electrolito de soporte. Se añadió Co como $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a la concentración requerida además utilizaron ácido sulfúrico para ajustar el pH y encontraron que al tener un pH de 2.8 en la solución el potencial de oxidación era de -0.40 V .

Midori L. *et al.* [41], realizaron sus experimentos con un DES compuesto por ChCl y urea en una relación molar 1:2 el cual se mezcló con 0.1 M CoCl_2 , dicha mezcla fue agitada y posteriormente se mantuvo en condiciones de vacío y calentamiento ($40\text{-}50^\circ\text{C}$) durante 24 horas; para el experimento, se utilizaron cinco electrodos de trabajo de los cuales uno de ellos era una varilla de carbono vítreo (0.0314 cm^2), para llevar a cabo el experimento utilizaron una celda con configuración de tres electrodos, como electrodo de referencia utilizaron Ag/AgCl/Cl^- , el contraelectrodo un espiral de platino, el experimento se llevó a cabo a 70°C y a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} , se obtuvieron valores de deposición de Co en aproximadamente -1.3 V .

Nancy Ramos *et al.* [42] estudiaron la electrodeposición de Co utilizando como electrodo de trabajo un disco de acero inoxidable 304 con un área de 0.91cm^2 . Los depósitos de Co se llevaron a cabo a partir de una solución acuosa con una concentración de 0.1 M de $\text{CoSO}_4 + 1 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ a una temperatura de 25°C y con un $\text{pH}=4.5$ igualmente la celda electroquímica constaba de dos electrodos más como contraelectrodo utilizaron una barra de grafito con un área expuesta mayor que el electrodo de trabajo. Y como electrodo de referencia utilizaron un electrodo de plata cloruro de plata (Ag / AgCl) saturado al 3 M de KCl .

Para verificar el comportamiento electroquímico del electrodo en el baño de electrodeposición, se realizó una voltamperometría cíclica en el intervalo de potencial de 0.6 a -1.0 V . A partir de una voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} encontraron un pico catódico de reducción para el cobalto de -0.86 V y un pico anódico de oxidación de 0.26 V .

Min Li *et al.* [43], realizaron experimentación con un DES el cual fue preparado agitando la mezcla de cloruro de colina y urea en una relación molar 1:2 y CoCl_2 en una concentración de ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a una temperatura de 373 K hasta obtener un líquido incoloro homogéneo. La celda electroquímica que utilizaron fue una celda de tres electrodos de los cuales el electrodo de trabajo fue un alambre de tungsteno con un área expuesta de 0.157 cm^2 como contra electrodo usaron un alambre de platino y como electrodo de referencia un alambre de plata, encontraron que el potencial de reducción para el Co fue de aproximadamente -0.78 V y de oxidación 0.16 V .

1.4.2 Electrodepósito de Pd

E. Espino-López *et al.* [38] utilizaron un DES compuesto por cloruro de colina y etilenglicol en una relación molar 1:2 a una temperatura de 298 K en el cual fue disuelta una sal de PdCl₂ en una concentración de 5 mM para electrodepositar Pd.

Utilizaron una celda electroquímica de tres electrodos con una capacidad 100 ml equipada con un circulador Lauda RMS con enfriador de baño de agua refrigerante RM6, para ajustar la temperatura de la celda. El electrodo de trabajo fue un electrodo de carbono vítreo (GCE), con un área expuesta de 0.1963 cm²; el contraelectrodo fue un alambre de platino y se utilizó un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia (Ag PER), el mecanismo de nucleación y crecimiento del Pd en carbono vítreo del DES, se exploró a través de pruebas electroquímicas como voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA). A través de la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 40 mVs⁻¹ encontraron que el pico de densidad de corriente catódico fue de 0.00028 Acm⁻² y el pico de densidad de corriente anódico fue de 0.000675 Acm⁻² además que los potenciales de oxidación y reducción fueron de 0.49 y -0.4 V respectivamente.

1.5 Modelos teóricos de la nucleación y crecimiento electroquímico

1.5.1 Modelo de Scharifker-Hills

Las primeras etapas de la transformación de fase electroquímica suelen estar asociadas con procesos de nucleación bidimensionales o tridimensionales. La velocidad a la cual y por lo tanto el número de núcleos así formados es fuertemente dependiente del sobrepotencial. Por tanto, es importante establecer la relación exacta entre el sobrepotencial y la cinética de nucleación ya sea mediante la observación microscópica directa del electrodo o mediante el procedimiento indirecto de relacionar la corriente con el área de la superficie electroactiva y de ahí a el número total de núcleos. En muchos casos de reacciones de electrodeposición, especialmente en la deposición de metales de sales fundidas o soluciones acuosas, el paso de transferencia de carga es rápido y las tasas de crecimiento de los núcleos maduros están bien descritas. En términos de control por transferencia de masa de iones de electrodeposición a los centros de crecimiento. Las descripciones anteriores del crecimiento de núcleos bajo control de difusión suponían que la transferencia de iones a núcleos individuales era por difusión unidimensional, es decir, lineal. La corriente de crecimiento de un solo núcleo hemisférico es entonces

$$I(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (1)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, c la concentración aparente y zF la carga molar de la especie electrodepositante, M y ρ son el peso molecular y la densidad del material depositado, respectivamente.

En tratamientos anteriores de nucleación múltiple, se ha asumido invariablemente que los núcleos crecen independientemente unos de otros, y que mucho antes de la corriente máxima, la corriente total podría identificarse con la suma de las corrientes individuales.

Donde, $I_{i,\tau}$ es la corriente en un núcleo individual (i) de edad (τ) y (N) es el número total de núcleos. Además, si la nucleación inicial es efectivamente instantánea, todos los núcleos tendrían la misma edad y crecerían al mismo ritmo, de modo que (2) podría simplificarse.

$$I_{N,t} = NI_{1,t} = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (2)$$

$$I(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (3)$$

Donde A es la constante de velocidad de nucleación en estado estable por sitio y N_{∞} la densidad numérica de sitios activos. Pasado el período de nucleación progresiva, se detiene la nucleación y el comportamiento instantáneo pasa a dominar, con un cierto retraso, que corresponde al período en el que los núcleos aún se estaban produciendo a una tasa comparable a su crecimiento.

Otro enfoque que se seguirá aquí considera el área equivalente de superficie plana hacia la cual se difunde, por difusión lineal, la misma cantidad de material que se transferiría por difusión esférica, a un centro de crecimiento hemisférico. La superposición de los campos de difusión de los núcleos individuales se reduce así a un problema 2D, el transitorio de corriente se obtiene considerando la difusión lineal de especies electrodepositivas al área real de los campos de difusión proyectados.

Sí inmediatamente después de $t = 0$, N centros se nuclearon instantáneamente por unidad de área, entonces, en un tiempo posterior t ,

$$\theta_{ex} = N\pi kDt \quad (4)$$

Donde θ_{ex} es la fracción del área cubierta por zonas de difusión sin tener en cuenta el solapamiento. Si los N centros se distribuyen aleatoriamente en la superficie del electrodo, la fracción real del área cubierta, θ puede relacionarse con θ_{ex} por el teorema de avrami, es decir

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (5)$$

$$\theta = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad (6)$$

Y la densidad de flujo radial a través de los límites de las zonas de difusión vendrá dada por el flujo de difusión plano equivalente a un electrodo de área fraccionada teta.

La conservación de la masa requiere que la cantidad de material que ingresa a las zonas de difusión sea igual a la cantidad que se incorpora a los núcleos en crecimiento y, por lo tanto, la densidad de corriente en toda la superficie del electrodo es

$$I = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (7)$$

Igualar estas dos expresiones define k como

$$k = (8\pi cM/\rho)^{1/2} \quad (8)$$

sí por otra parte la nucleación es progresiva entonces, $N(t) = AN_{\infty}t$ y

$$\theta_{ex} = \int_0^t AN\pi k'Dtdt = AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2 \quad (9)$$

Resulta que

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)] \quad (10)$$

Y k' es:

$$k' = \frac{4}{3}(8\pi cM/\rho)^{1/2} \quad (11)$$

Así (7) y (10) describen el transitorio de corriente para la nucleación instantánea y progresiva. En cada caso, la corriente pasa por un máximo y luego se acerca a la corriente de difusión límite a un electrodo plano, la corriente I_m y el, tiempo t_m correspondiente al máximo, pueden evaluarse igualando la primera derivada de la relación I-t con cero. Las expresiones resultantes para estas cantidades tanto para la nucleación instantánea como progresiva se dan en la tabla 1. Alternativamente, los transitorios se pueden presentar en forma adimensional trazando I^2/I_m^2 vs t/t_m y comparándolos con la teoría a través de (15) y (19) para nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

Tabla 1.1. Ecuaciones obtenidas a partir de la representación gráfica adimensional de I^2/I_m^2 vs t/t_m para nucleación instantánea y nucleación progresiva.[44]

Nucleación Instantánea	Nucleación Progresiva
------------------------	-----------------------

$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$	(12)	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k'D}\right)^{1/2}$	(16)
$I_m = 0.6382zFDc(kN)^{1/2}$	(13)	$I_m = 0.4615zFcD^{3/4}c(k'AN_\infty)^{1/4}$	(17)
$I_m^2 I_m = 0.1629(zFc)^2 D$	(14)	$I_m^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D$	(18)
$\frac{I^2}{I_m^2}$	(15)	$\frac{I^2}{I_m^2}$	(19)
$= \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2$		$= \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2$	

1.5.2 Modelo de Scharifker-Mostany

Scharifker y Mostany [45] obtuvieron una expresión de la corriente transitoria que abarca la nucleación instantánea y progresiva como casos particulares en los extremos opuestos de la relación N_0 / A , con tasas muy altas de nucleación en una pequeña densidad de sitios activos que caracterizan a la nucleación instantánea, y bajas velocidades de nucleación en un número muy grande densidades de sitios en la superficie correspondientes a nucleación progresiva.

La probabilidad de que un punto representativo seleccionado al azar en la superficie del electrodo está cubierto exactamente por m zonas de difusión, está dada por la ecuación de Poisson:

$$P_m = E^m \exp(-E) / m! \quad (20)$$

Donde E es el numero esperado. La probabilidad de que el punto representativo no haya sido cubierto es, por lo tanto:

$$P_0 = \exp(-E) \quad (21)$$

P_0 entonces denota la fracción del área del electrodo que permanece sin cubrir, y dado que E varía con el tiempo, luego P_0 también varía con el tiempo. La expresión para E , el número de zonas de difusión que cubren un punto representativo de la superficie del electrodo es:

$$E = \int_0^{(kDt)^{1/2}} \int_{R^2/kD}^t 2\pi R A N_0 \exp[-A(t-u)] du dR = N_0 \pi kD [t + (1 - e^{-At})/A] \quad (22)$$

La fracción cubierta por las zonas de difusión está dada por $\theta = 1 - \exp(-E)$, aplicando el concepto de zonas de difusión planares, SM obtuvo la densidad de corriente:

$$j(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{N_0\pi kD}{A} (t - 1 + e^{At}) \right] \right\} \quad (23)$$

La corriente transitoria descrita por (23) exhibe un máximo a partir del cual la densidad numérica de sitios activos en la superficie N_0 , así como la nucleación, se puede determinar la frecuencia A , en ellos. De la derivada con respecto al tiempo de (24) y evaluar la densidad de corriente máxima j_{max} y el tiempo correspondiente t_{max} , entonces surge el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\ln \left(1 - \frac{j_{max}t_{max}^{\frac{1}{2}}}{a} \right) + x - \alpha \left(1 - e^{-\frac{x}{\alpha}} \right) = 0 \quad (24)$$

$$l n \left[1 + 2x \left(1 - e^{-\frac{x}{\alpha}} \right) \right] - x + \alpha \left(1 - e^{-\frac{x}{\alpha}} \right) = 0 \quad (25)$$

Donde $a = zFD^{1/2}c/\pi^{1/2}$, $x = N_0\pi kDt_{max}$ y $\alpha = N_0\pi kD/A$ cuando $\alpha \rightarrow 0$

La nucleación es instantánea mientras que cuando $\alpha \rightarrow \infty$ se trata de nucleacion progresiva. x y ∞ se pueden encontrar a partir de j_{max} y t_{max} resolviendo este conjunto de ecuaciones, mientras A y N_0 pueden evaluarse a partir del transitorio experimental mediante el análisis de máximo actual.

1.5.3 Modelo de Heerman-Tarallo

La expresión analítica más utilizada hasta ahora en la literatura para el transitorio de corriente es la ecuación derivada de Scharifker y Mostany [45]:

$$I(t) = zFDc(\pi Dt)^{-1/2} [1 - \exp(-\pi kN_0Dt\Theta)] \quad (26)$$

Donde $k = (8\pi Mc/\rho)^{1/2}$ y $\Theta = \Theta[At]$

$$\Theta = 1 - [1 - \exp(-At)]/At \quad (27)$$

Heerman-Tarallo [46]han demostrado recientemente que el modelo de Scharifker y Mostany no es correcto y que la ecuación. (26) no se puede utilizar para describir correctamente los transitorios experimentales obtenidos a valores altos de N_0 y valores bajos de A (debe tenerse en cuenta también que la ecuación (26) no se reduce a la expresión correcta para el límite de tiempos muy cortos cuando no hay superposición de los campos de difusión). Y han demostrado que la expresión correcta para el transitorio potensioestatico viene dada por:

$$I(t) = zFDc(\pi Dt)^{-\frac{1}{2}}(\Phi/\Theta)[1 - \exp(-\pi kN_0Dt\Theta)] \quad (28)$$

Donde $\Phi \equiv \Phi[(At)^{\frac{1}{2}}]$

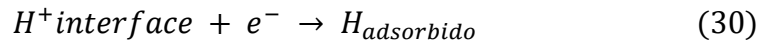
$$\Phi = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{\frac{1}{2}}} \int_0^{At^{1/2}} \exp \lambda^2 d\lambda \quad (29)$$

Debido a que el espesor de la capa de difusión debe ser una función no solo de la variable de tiempo t sino también de la constante de velocidad de nucleación A , excepto, por supuesto, en el caso de nucleación instantánea (todos los núcleos nacen inmediatamente después de la aplicación del pulso de nucleación). Se deduce de las condiciones de frontera que el espesor de la capa de difusión viene dado por $\bar{\delta} = (\Theta/\Phi)(\pi Dt)^{1/2}$. La Eq. (28) se obtiene introduciendo esta expresión en la ecuación general, $I(t) = zFDc \left(\frac{\theta(t)}{\bar{\delta}} \right)$. y la Eq. (28) se reduce a las expresiones correctas para los límites de tiempos muy cortos y muy largos (cuando $t \rightarrow 0, I(t) \rightarrow zFDC\alpha N_0 t^{1/2} \Phi$, la densidad de corriente para un conjunto de núcleos en crecimiento independientes; cuando $t \rightarrow \infty, I(t) \rightarrow zFD^{1/2} c(\pi t)^{-1/2}$, el límite de Cottrell). La Eq. (28) esencialmente debe considerarse como una "corrección" de la ecuación de Scharifker y Mostany, ya que se utiliza el mismo modelo para el cálculo del solapamiento. Sin embargo, ambas ecuaciones conducen a resultados bastante diferentes. El uso de esta ecuación implica que el número de sitios de nucleación en el electrodo se fija instantáneamente después de aplicar un paso de potencial y, por lo tanto, asume un estado energético "congelado" de la superficie. Entonces, se pueden considerar dos casos límite $A \ll 1, N = N_0 A t$ (nucleación progresiva) y $A \gg 1, N = N_0$ (nucleación instantánea)

1.5.4 Modelo de Palomar-Pardavé y colaboradores

Palomar y colaboradores [47] desarrollaron expresiones capaces de describir los transitorios en el tiempo actual que surgen de los procesos de electrocristalización de metales donde la nucleación múltiple y el crecimiento controlado por difusión ocurren simultáneamente con reacciones adicionales en la superficie de los núcleos en crecimiento, particularmente la reducción de protones. demuestran que las constantes cinéticas que caracterizan tanto el proceso de nucleación y la reacción de reducción de protones puede obtenerse con éxito a partir de transitorios de corriente potencioestáticos registrados durante la electrodeposición de cobalto sobre electrodos de carbono vítreo.

consideraron que la reducción de protones ocurre simultáneamente con el crecimiento 3D limitado por difusión de los centros de cobalto, como lo indica la siguiente reacción:



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protones [14] y la densidad de corriente j_{PR} asociada a ella viene dada por:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad (31)$$

con $P_1 = z_{PR} F k_{PR}$, donde $z_{PR} F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción de protones, k_{PR} la constante de velocidad de la reacción de reducción de protones y $S(t) = (2c_0 M / \pi \rho)^{1/2} \theta(t)$ el área superficial fraccional de cobalto electrodepositado,

$$S(t) = \left(\frac{2c_0M}{\pi\rho}\right)^{1/2} \times \left\{1 - \exp\left\{-P_2\left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3}\right]\right\}\right\} \quad (32)$$

donde c_0 es la concentración del ion metálico en la mayor parte de la solución, ρ la densidad del depósito, M su masa molar, $P_2 = N_0\pi kD$, $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$ y $P_3 = A$, con N_0 y Siendo A la densidad numérica de sitios activos para la nucleación en la superficie del electrodo y la velocidad de nucleación, respectivamente. La corriente asociada a la contribución debida al cobalto el proceso de reducción (j_{3D-dc}) por otro lado, viene dado por:

$$j_{3D-dc}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad (33)$$

Donde

$$P_4 = \frac{(2FD)^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad (34)$$

y

$$\theta(t) = \left\{1 - \exp\left\{-P_2\left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3}\right]\right\}\right\} \quad (35)$$

La corriente debida al proceso general (j_{total}) es la suma de ambas contribuciones $j_{PR} + j_{3D-dc}$ y, por tanto, está dada por

$$j_{total}(t) = \left(P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}}\right) \times \left(1 - \exp\left\{-P_2\left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3}\right]\right\}\right) \quad (36)$$

Donde:

$$P_1^* = \left(\frac{2c_0M}{\pi\rho}\right)^{1/2} \quad (37)$$

Además, también encontraron que la dependencia potencial de los sitios de nucleación activos en el electrodo de carbono vítreo sigue la ecuación empírica

$$N_0 = m \exp(-nE) \quad (38)$$

1.5.5 Modelo de Díaz-Morales [48]

En este trabajo, desarrollaron un modelo para describir la cinética de crecimiento controlado por nucleación y difusión de cúmulos bimetálicos, derivando una expresión analítica para el transitorio potencioestático que permite obtener información cinética (es decir, la densidad

numérica de los sitios activos, N_0 , y la frecuencia de nucleación, A) del análisis de los transitorios de corriente experimentales obtenidos bajo control potencioestático.

Desarrollaron un modelo para la descripción de la cinética de electrodeposición de sistemas bimetalicos, asumiendo que los pasos de transferencia de carga durante la reducción de iones que conducen a la inclusión de átomos metálicos en grupos bimetalicos es rápida, asegurando así que la transferencia de masa desde la solución sea determinante de la velocidad. Tras la electrodeposición, los átomos de metal pueden fusionarse formando una solución líquida o sólida, segregar en fases distintas, o formar compuestos intermetálicos. En todos los casos, asumieron que los volúmenes de los componentes puros son aditivos en el depósito bimetalico, como en la solución ideal.

El perfil de concentración durante el crecimiento de un cúmulo bimetalico bajo control de difusión. Para la descripción del crecimiento de un núcleo de aleación binaria, se considera la difusión radial de las especies de dos componentes utilizando la segunda ley de Fick para cada uno, con C_1 y C_2 denotando las concentraciones y D_1 y D_2 los coeficientes de difusión de los iones electrodepositados en solución, respectivamente:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} \right) + \frac{2}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} \quad (39)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} \right) + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \quad (40)$$

Ambas contribuciones se suman para el crecimiento de la aleación binaria. Para tener en cuenta la composición química del baño electrolítico, se considera la relación $\gamma = C_1^* / C_2^*$, donde C_1^* y C_2^* son las concentraciones de las especies de dos componentes en solución, y expresar la suma de las Ecs. (39) y (40) en términos de concentración de un solo componente $C_1 = \gamma C_2$,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1} \right) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (41)$$

donde se escribió C_1 como C , para abreviar la notación. La ecuación (3) describe así el perfil de difusión de un pseudo-ión con concentración $C^* = \gamma C_2^* = C_1^*$ y coeficiente de difusión aparente $D_a = [(\gamma D_1 + D_2) / (\gamma + 1)]$ variando con las concentraciones de los iones depositados en el baño.

La ecuación (41) corresponde a la segunda ley de Fick para la difusión semi infinita a un electrodo esférico.

$$C(r, t) = C * \left[1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-r_0}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \quad (42)$$

donde r_0 es su radio y $\operatorname{erfc}(x)$ es la función error complementaria de x . A continuación, se usa el perfil de concentración dado por Eq. (4) para obtener una expresión para el crecimiento controlado por difusión que fluye a un núcleo individual del depósito bimetálico.

La corriente relacionada con el crecimiento controlado por difusión de un cúmulo bimetálico La electrodeposición de un grupo bimetálico implica reducción de iones metálicos $M_1^{z_1+}$ y $M_2^{z_2+}$ de la solución:



El flujo difusivo general que acompaña al crecimiento del depósito se puede expresar como la suma de los flujos de cada ion metálico, y está dado por la primera ley de Fick:

$$J_1 = \frac{i_1}{s_c} = -z_1 F D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (45)$$

$$J_2 = \frac{i_2}{s_c} = -z_2 F D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (46)$$

donde i_1 e i_2 son las corrientes parciales correspondientes a la reducción de cada ion, $z_1 F$ y $z_2 F$ son las respectivas cargas molares transferidas, y S_c es el área de superficie del cúmulo. Usando $\gamma = C_1 / C_2$ como arriba, las Ecs. (45) y (46) pueden expresarse como la difusión de un pseudo-ion con concentración $C^* = \gamma C_2^* = C_1^*$

$$\frac{i}{s_c} = \frac{i_1 + i_2}{s_c} = D_w F \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (47)$$

y coeficiente de transporte de masa y carga $D_w = (z_1 D_1 + z_2 D_2) / (\gamma(z_1 x_1 + z_2 x_2))$ como una suma ponderada de los respectivos flujos de los dos componentes con $x_1 = C_1^* / (C_1^* + C_2^*)$ y $x_2 = C_2^* / (C_1^* + C_2^*)$.

La corriente que asiste al crecimiento de un cúmulo esférico bimetálico, por tanto, se puede obtener mediante la sustitución de la Ec. (42) en Eq. (47):

$$i = D_w F S_c C * \left[\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_a t}} \right] \quad (48)$$

Considerando que la nucleación ocurre en un número limitado de densidad de los sitios activos N_0 inicialmente disponibles en la superficie del electrodo, se ha demostrado que la densidad numérica de núcleos $N(t)$ viene dado por:

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (49)$$

Donde A es la tasa (frecuencia) de conversión de sitios activos en núcleos en crecimiento. Para valores pequeños de A , la Ec. (49) se reduce a, $N(t) = N_0 At$ y se dice que el proceso de nucleación es progresivo, mientras que, para valores grandes de A , $N(t) = N_0$ y la nucleación es instantánea. La ecuación (48) es válida solo durante las etapas iniciales del proceso de electrocristalización, cuando el número y el tamaño de los núcleos son lo suficientemente pequeños como para que el crecimiento se produzca de forma independiente entre sí. Después de un tiempo, los campos de difusión alrededor de los núcleos se superponen y, finalmente, el crecimiento del depósito se controla mediante la difusión plana hacia toda la superficie del electrodo.

En las primeras etapas, todos los cúmulos son pequeños y de estado estable la difusión esférica se alcanza fácilmente, bajo estas circunstancias, es posible simplificar la Ec. (48) descuidando el término de difusión planar dependiente del tiempo. Por eso,

$$i = D_w F S_c \frac{C^*}{r_0} \quad (50)$$

Para dos metales que forman una solución ideal o se segregan en fases distintas o forman un intermetálico sobre electrodeposición, siendo el volumen molar en el cúmulo una combinación lineal de los volúmenes molares $v_{m,i}$ de cada uno de los i componentes, el crecimiento radial de un hemisferio de un cúmulo bimetálico vendrá dado por:

$$r_0(t) = \sqrt{2D_w C^* (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2}) t} \quad (51)$$

Para considerar la corriente asistiendo al crecimiento de múltiples núcleos y la transición de la difusión localmente radial a difusión plana a toda la superficie del electrodo a medida que los campos de difusión interactúan y se superponen entre sí, tomamos en cuenta el área de la superficie plana hacia la cual se difunde la misma cantidad de material por difusión plana que la que se transporta a un núcleo hemisférico por difusión radial. Igualando los flujos plano y radial obtenemos los radios dependientes del tiempo de las zonas de difusión plana alrededor de los núcleos en crecimiento como:

$$r_d(t) = \sqrt{2r_0(t)(\pi D_a t)^{1/2}} \quad (52)$$

Sustituyendo la ecuación. (51) en la ecuación. (52) produce la dependencia del radio de las zonas de difusión en el tiempo:

$$r_d(t) = \sqrt{kD_a^{1/2}D_w^{1/2}t} \quad (53)$$

Con

$$k = \sqrt{8\pi C^*(x_1v_{m,1} + x_2v_{m,2})} \quad (54)$$

A pesar de varias dificultades asociadas al uso de Zonas de difusión plana para tratar la interferencia de los núcleos durante su crecimiento, obtendremos una expresión para la corriente transitoria durante la electrodeposición de grupos bimetálicos considerando su superposición mutua. No es necesario tener en cuenta los efectos de los choques de los propios núcleos, ya que de las Ecs. (53) y (54), los radios de los núcleos son siempre más pequeños que los de las zonas de difusión rodeándolos.

De la ecuación. (15), el área ocupada por una zona de difusión en el electrodo es:

$$S = \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} t \quad (55)$$

Si las zonas de difusión de N núcleos crecen en la superficie del electrodo sin interferir, entonces la cobertura por zonas de difusión vendrá dada por $\theta_{ex}=NS$, y de Eq. (49):

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \int_0^1 (1 - e^{-At}) t dt \quad (56)$$

Así, la cobertura por zonas de difusión sin considerar el solapamiento viene dada por:

$$\theta_{ex} = 1 - \exp[N_0 \pi k D_a^{\frac{1}{2}} D_w^{\frac{1}{2}} (t - \frac{1-e^{-At}}{A})] \quad (57)$$

Esta área extendida se puede relacionar con la real, superpuesta con el teorema de Avrami, $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$ [32] por lo tanto:

$$\theta = 1 - \exp[N_0 \pi k D_a^{\frac{1}{2}} D_w^{\frac{1}{2}} (t - \frac{1-e^{-At}}{A})] \quad (58)$$

y la densidad de corriente durante la electrodeposición del clúster binario vendrá dada por el flujo de difusión plana a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión:

$$i = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} (1 - \exp[N_0 \pi k D_a^{\frac{1}{2}} D_w^{\frac{1}{2}} (t - \frac{1-e^{-At}}{A})]) \quad (59)$$

1.6 Detalles del Proyecto Investigación

1.6.1 Justificación

La contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud, al reducir los niveles de contaminación del aire se pueden aminorar las enfermedades respiratorias tales como: cánceres de pulmón y neuropatías crónicas y agudas, entre ellas el asma. Por esto es necesario tomar medidas que ayuden a reducir la contaminación atmosférica; las medidas que se han puesto en marcha para solucionar de fondo el problema de la contaminación no han funcionado ya que dichas medidas solo solucionan de manera temporal el problema y solo reducen la contaminación por un par de días además de traer efectos colaterales a la población. Las celdas de combustible (CC) son una alternativa para la generación de energía eléctrica limpia, por ejemplo, estas pueden generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión además de que estas celdas no se agotan como lo haría una batería convencional, ni precisan recarga, ya que producirán energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible. Sin embargo, el mejor catalizador es el platino (Pt), sin embargo, es un metal escaso, costoso y presenta problemas de envenenamiento, investigaciones recientes sugieren que el paladio (Pd) es la mejor opción para esta problemática dado que tiene propiedades electrónicas similares al Pt. Las aleaciones con un metal de transición del bloque D, como: Cu, Ag, Co, Fe o Ni presentan mejores propiedades catalíticas y disminuye considerablemente el costo, por lo que encontrar un material que cumpla con propiedades y presente un costo bajo es el reto a resolver por la Ciencia y Tecnología de los Materiales.

Ambiental

En los últimos años ha existido un aumento en la demanda de paladio, resultado de la alta producción de convertidores catalíticos y CC. Es por ello que también se ha incrementado el consumo de energía, fruto de la extracción y refinación de los minerales, generalmente llevado a cabo por métodos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos, los cuales implican energía o uso de bases o ácidos y a través de los cuales se generan desechos ya sea de forma líquida, sólida o gaseosa y tienen un impacto en el deterioro del medio ambiente. Gracias al empleo de los DES y a las características benignas para el medio ambiente como son una baja toxicidad, no volatilidad, la facilidad de que sus residuos sean biodegradables; es posible que surja una preferencia en su uso y una disminución al impacto ambiental.

Científica y tecnológica

Debido a que no existe un gran avance en la investigación de nanopartículas bimetálicas obtenidas por medio de un DES como medio de electrodeposición, y se podrán

generar los principios acerca de los mecanismos de nucleación y crecimiento, así como parámetros cinéticos para que en un futuro permitan mejorar las propiedades de los electrodepositos de electrocatalizadores bimetalicos base Pd, pudiendo controlar su tamaño, morfología, distribución y crecimiento. Teniendo estos electrocatalizadores con parámetros específicos serán una opción potencial para la oxidación de hidrógeno, reacción clave en las CC de intercambio protónico.

Social

Al electrodepositar NPs de Pd-Co sobre un electrodo de carbono vítreo por medio del DES se tendrá la base para poder desarrollar nuevas tecnologías que permitan aprovechar las excelentes propiedades del Pd, que involucran morfología, tamaño y estructura cristalina; esto contribuirá a que se empleará en el uso y comercialización de las CC como una forma de energía alternativa, eficiente y renovable que evite problemas en las sociedades.

1.6.2 Hipótesis

Los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento (frecuencia de nucleación y densidad numérica de sitios activos) de las nanopartículas de paladio-cobalto sobre carbono vítreo sintetizadas a 70 °C en un disolvente eutéctico profundo conteniendo cloruro de colina, urea, cloruro de paladio y cobalto por medio de las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría aumentan a medida que el sobrepotencial es más negativo.

1.6.3 Objetivos

1.6.3.1 Objetivo general

- Evaluar la cinética de nucleación y crecimiento de electrodepositos de nanopartículas de paladio-cobalto sobre carbono vítreo, a partir de una disolución compuesta por cloruro de paladio, cloruro de cobalto y un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina y urea por medio de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

1.6.3.2 Objetivos específicos

- Emplear técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) para analizar la nucleación y crecimiento electroquímico de

paladio-cobalto en un electrodo de carbono vítreo en un DES constituido por cloruro de colina y urea con una relación molar de 1:2 a 70 °C.

- Evaluar la influencia del potencial en el electrodeposición de nanopartículas de paladio-cobalto mediante CA para obtener los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, como: coeficiente de difusión, frecuencia de nucleación y densidad numérica de sitios activos.
- Analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y ajustar no linealmente con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para determinar la cinética de la nucleación y crecimiento.
- Realizar la caracterización de las nanopartículas de paladio-cobalto sobre carbono vítreo a través de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).

1.6.3.3 Objetivos operativos

- Preparar el disolvente eutéctico profundo (ChCl-Urea), constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C.
- Obtener la disolución 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl_2) y cloruro de cobalto (CoCl_2) en el DES de ChCl-Urea.
- Analizar mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) el electrodeposición de paladio-cobalto, en el DES a 70 °C y observar el efecto que tienen sobre el electrodeposición.
- Realizar voltamperometrías cíclicas de las sales precursoras en el DES a 70 °C a diferentes velocidades de barrido, de 5 a 100 mVs^{-1} , con un mínimo de repeticiones de al menos tres veces.
- Electrodepositar paladio-cobalto a partir de un DES utilizando cloruro de paladio y cloruro de cobalto como sal precursora empleando cronoamperometría a 70 °C, a diferentes potenciales de la reducción de paladio y cobalto encontrados en la voltamperometría cíclica.
- Evaluar los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente para obtener los parámetros cinéticos de la nucleación y crecimiento electroquímico de paladio-cobalto sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo.
- Obtener microscopías electrónicas de barrido y espectros de energía dispersiva de rayos X para caracterizar el tamaño, morfología distribución y composición de los electrodeposiciones a un potencial y 70 °C.

Capítulo 2. Metodología experimental

2.1 Celda Electroquímica de tres electrodos

El sistema consta de tres electrodos. En el electrodo de trabajo ocurre la reacción de interés, la función del electrodo de referencia es actuar como referencia para medir y controlar el potencial del electrodo de trabajo, sin pasar ninguna corriente. El electrodo de referencia debe tener un potencial electroquímico constante a baja densidad de corriente. En la configuración de tres electrodos, la única función del contraelectrodo es hacer pasar toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo.

- Montaje de la celda electroquímica

Consta de tres electrodos de los cuales el alambre de plata fue el electrodo de referencia, se utilizó carbono vítreo como electrodo de trabajo y un alambre de platino como contra electrodo los cuales se conectaron al potencióstato-galvanostato versaSTAT 4, que se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Fotografía del potenciostato-galvanostato VersaSTAT 4.

La temperatura de trabajo utilizada para los experimentos fue de 70 °C, se realizó la inmersión de los tres electrodos antes mencionados dentro de las soluciones mostradas en la tabla 1, para evaluar electroquímicamente por VC y CA los sistemas monometálicos y bimetálicos.

Tabla 2.1. Soluciones DES + Especie electroactiva.

DEP (RELACIÓN MOLAR 1:2)	ESPECIE ELECTROACTIVA (50mM)	SOLUCIÓN
ChCl: Urea	PdCl ₂	1
	CoCl ₂	2
	PdCl ₂ - CoCl ₂	3

Es importante mencionar que los tres electrodos utilizados no deben tener contacto entre sí; además para corroborar que la temperatura de trabajo fue de 70 °C se utilizó un termómetro de mercurio el cual se puso en contacto con las soluciones 1, 2 y 3, ver la Figura 2.2.



Figura 2.2. Montaje experimental de la celda electrolítica de tres electrodos con baño de arena para controlar la temperatura del electrodeposición

2.2 Limpieza de los electrodos

En el caso del electrodo de trabajo (carbono vítreo) se realizó un pulido manual mediante un paño, alúmina ($0.3\ \mu\text{m}$) y agua destilada por al menos 3 minutos; posteriormente, se aclaró con agua destilada, y finalmente se lleva al baño de ultrasonido durante 5 minutos.

El contra-electrodo (alambre de platino) se enjuagó con agua destilada y se sumergió en ácido nítrico y nuevamente se enjuagó con agua destilada, posteriormente con un soplete de gas butano se flameó el alambre de platino hasta al rojo vivo.

El electrodo de referencia (alambre de plata) se pulió con un paño, para eliminar los posibles óxidos de plata que pudieron haberse formado durante el electrodeposición.

2.3 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica ampliamente utilizada que consiste en una representación gráfica de potencial (V) vs corriente (i) que se puede utilizar para adquirir información cualitativa y cuantitativa sobre reacciones electroquímicas, VC es

un método electroquímico muy versátil que permite comprender los mecanismos de las reacciones redox, la reversibilidad de una reacción y la cinética de transferencia de electrones de una especie electroactiva en solución [49]

La voltamperometría cíclica se inició en un potencial de circuito abierto, hacia la dirección negativa y se invirtió cuando la reducción del Pd o Co ocurra.

2.3.1 Blanco de la solución, DES

Para la elaboración del DES se realizó la mezcla de los siguientes constituyentes, cloruro de colina (ChCl) y urea en relación molar 1:2, en una agitación constante utilizando una parrilla eléctrica y un agitador magnético a 50 °C. Las VC y CA se realizaron en las mismas condiciones que los sistemas de Pd, Co y Pd-Co.

2.3.2 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido

La voltamperometría cíclica fue estudiada en un intervalo de potencial desde el potencial de circuito abierto hacia el sentido catódico a 70 °C, a diferentes velocidades de barrido (5, 10-100 mVs⁻¹, cada 10 mVs⁻¹), para conocer el tipo de control del sistema (difusión, adsorción o mixto), además de encontrar el potencial en donde Pd(II) y Co(II) se reducen se debe de realizar un ajuste con el modelo de Berzins-Delahay para posteriormente realizar las cronoamperometrías.

2.4 Estudio potencioestático

Las cronoamperometrías fueron evaluadas a 70 °C para analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y ajustar no linealmente con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para determinar la naturaleza de nucleación, así como la frecuencia de nucleación (A), densidad de sitios activos (N₀) y coeficiente de difusión (D). Ambas técnicas electroquímicas se realizarán con un mínimo de 3 veces para garantizar su reproducibilidad y obtener una desviación estándar de los parámetros cinéticos obtenidos.

2.5 Caracterización SEM-EDX de los electrodepuestos

Las muestras de NPs de Pd-Co electrodepositadas sobre carbono vítreo se caracterizaron por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopía de energías dispersas de rayos X (EDS), utilizando un microscopio electrónico de barrido de doble haz,

con ultra alto vacío, marca FEI, modelo, Nova-2000 Nanolab con el detector de electrones secundarios. El carbono vítreo con el electrodeposición de Pd-Co se colocó en el porta-muestras cilíndrico de aluminio sobre cinta de carbono.

Capítulo 3. Resultados

3.3 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido

Las voltamperometrías cíclicas se realizaron utilizando como medio un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C en el cual se disolvieron dos especies electroactivas cloruro de paladio (PdCl_2) y cloruro de cobalto (CoCl_2), se utilizaron tres soluciones para los experimentos la primera estaba constituida por el DES y 50.0 mM de (PdCl_2), la segunda el DES y 50 mM de (CoCl_2) y la tercera el DES con 50 mM de (PdCl_2)-50 mM de (CoCl_2); a las tres soluciones se les realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mVs^{-1}); además entre cada una de las voltamperometrías se realizaba un pulido manual utilizando alúmina y agua desionizada al electrodo de trabajo en este caso carbono vítreo.

3.3.1 Voltamperometrías cíclicas de Paladio

En la figura 3.1. se puede observar el comportamiento de los picos de reducción catódicos y anódicos a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de 5 hasta 100 mV s^{-1} y de esta forma obtener los potenciales requeridos para oxidar o reducir la especie metálica de interés en este caso el Pd, al hacer una comparativa entre los valores de potenciales obtenidos correspondientes a los picos de reducción catódicos entre la velocidad de barrido más pequeña utilizada que fue de 5 mV/s y la más alta con un valor de 100 mV/s , para alcanzar el pico de reducción catódico obtenido a la velocidad más baja se requirió de un potencial aproximado de -0.25 V y en el caso de la velocidad más alta -0.39 V; en este voltamperograma se puede notar que conforme la velocidad de barrido se incrementa, el potencial necesario para reducir los iones de Pd(II) a Pd (0) también aumenta.

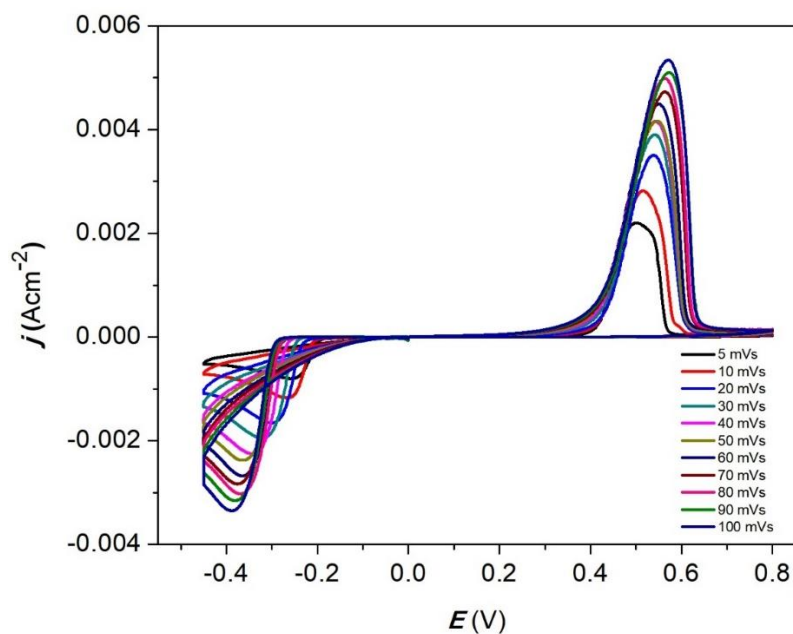


Figura (3.1.) Voltamperometrías cíclicas obtenidas a partir de un DES constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en proporción molar de 1:2 a 70 °C y 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl_2) realizadas a diferentes velocidades de barrido.

Una parte de los estudios realizados para tratar de comprender la nucleación y crecimiento del paladio electrodepositado sobre el carbono vítreo utilizando como medio el cloruro de colina y la urea en una relación molar 1:2 fue la construcción de la curva j_{pc} vs $v^{1/2}$. En la Figura 3.2. y su respectivo ajuste lineal, dicha curva se elaboró a partir de las voltamperometrías cíclicas realizadas a diferentes velocidades de barrido de las cuales se obtuvieron los picos de reducción catódicos

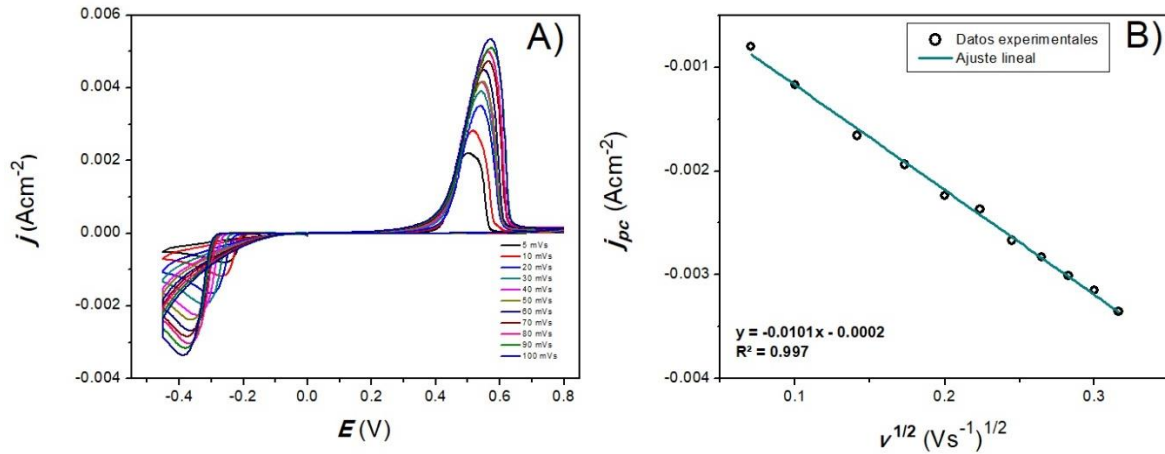


Figura 3.2. A) Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido obtenidas en el DES a 70 °C y 50.0 mM de cloruro de paladio (PdCl₂), en la figura B) se muestra el ajuste lineal de j_{pc} con respecto a la $v^{1/2}$

En el ajuste lineal mostrado en la figura 3.2 B) se obtuvo una pendiente con un valor de 0.0101 Acm⁻²V^{-1/2}s^{1/2} la cual se substituyó en la ecuación de Berzins-Delahay (60) para poder obtener el coeficiente de difusión del paladio en este sistema, que fue de 4.354x10⁻⁸ cm²s⁻¹.

$$j_{cp} = 0.61 \left(\frac{n^3 F^3}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (60)$$

Donde C_0 es la concentración en masa de los iones metálicos, n es el número de electrones transferidos durante la deposición de metales, F la constante de Faraday, R la constante de gases ideales, D es el coeficiente de difusión de iones metálicos, T la temperatura absoluta.

3.3.2 Voltamperometría cíclica de Cobalto

Para poder estudiar el comportamiento electroquímico del cobalto se realizaron diversas voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido desde 5 hasta 100 mVs⁻¹ con un intervalo de potenciales de -1.2 a 0.4 V.

En la Figura 3.3, se puede observar que el pico de corriente catódica presenta un máximo en -1.18 V con una densidad de corriente de -0.0063 Acm⁻² correspondiente a la velocidad más alta de barrido, a este pico de corriente se le atribuye la reducción del Co(II) a Co(0) por otro lado se encuentra el pico de corriente anódica el cual se asocia a la oxidación de Co(0) electrodepositado en el carbono vítreo con un valor de 0.0038 Acm⁻² y un potencial de 0.01 V en el caso de la velocidad de barrido más baja del experimento con un valor de 5 mV/s en el potencial de -0.91 V se alcanzó un pico de corriente catódica de aproximadamente 0.0017

A/cm^{-2} , en cuanto al pico de corriente anódica este alcanza un valor aproximado de $0.0011 \text{ A}/\text{cm}^{-2}$ a un potencial de -0.05 V de igual manera se puede observar que al incrementar las velocidades de barrido los picos de corriente catódicos se desplazan hacia potenciales más negativos es decir se requiere de una mayor cantidad de energía para poder obtener el cobalto en su estado sólido y electrodepositarlo en la superficie del carbono vítreo, además el sobrecruce en el barrido de reversa del Co(II) ocurre por una nucleación controlada por la difusión [35]. Otro dato importante es que la diferencia entre los potenciales de pico de reducción y oxidación es muy grande, tomando en cuenta lo anterior se indica que la reacción del electrodo de Co(II) a Co(0) es irreversible y está dominada por un proceso de transferencia de dos electrones en un solo paso.

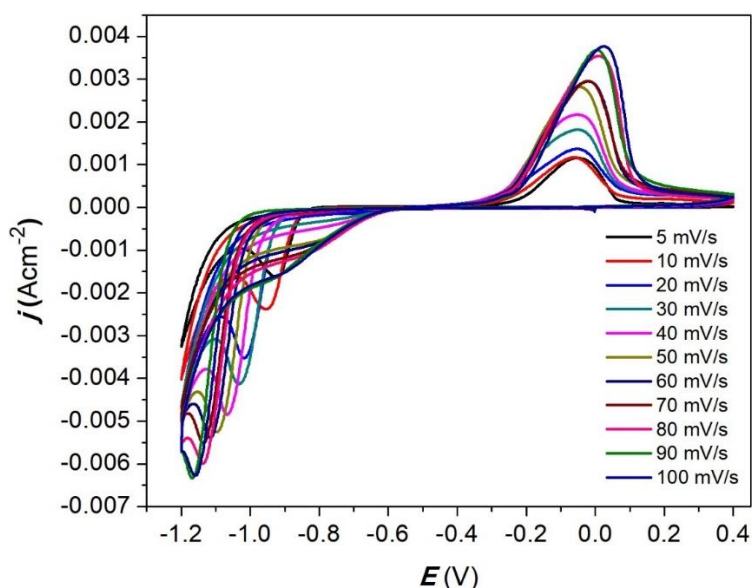


Figura 3.3. Voltamperometrías cíclicas obtenidas a partir de un DES relina a 70°C y una disolución 50.0 mM de cloruro de cobalto (CoCl_2) realizadas a diferentes velocidades de barrido indicadas en la Figura.

De igual manera que en el caso del Pd se realizaron estudios para tratar de comprender la nucleación y crecimiento del Co electrodepositado sobre el carbono vítreo utilizando como medio el cloruro de colina y la urea en una relación molar 1:2 para esto fue necesario realizar una representación gráfica de la curva j_{pc} vs $v^{1/2}$. Figura 3.4 B y su respectivo ajuste lineal, dicha curva se elaboró a partir de las voltamperometrías cíclicas realizadas a diferentes velocidades de barrido de las cuales se obtuvieron los valores de los picos de reducción catódicos.

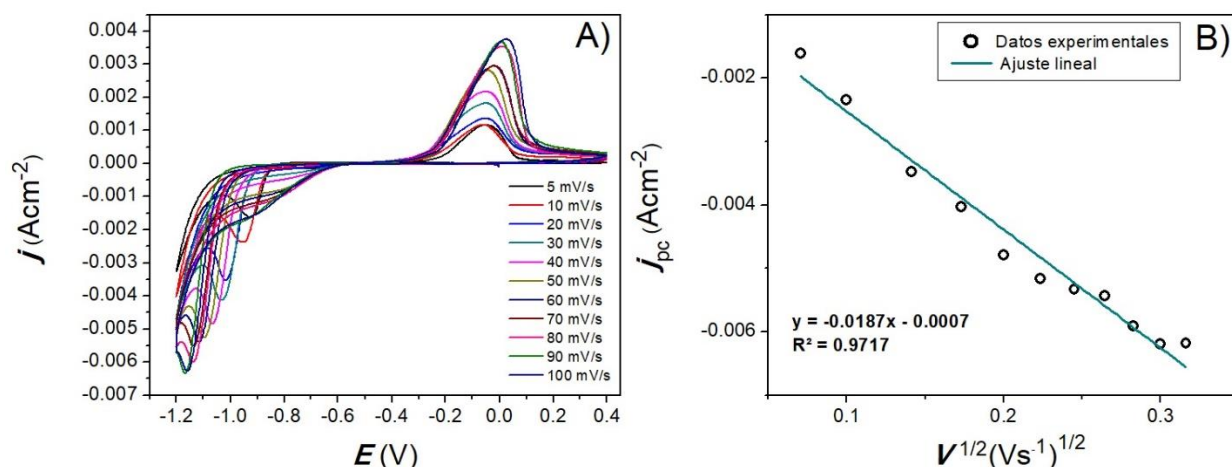


Figura 3.4 A) Voltamperometrías cíclicas obtenidas a partir de un DES relíne a 70 °C y una disolución 50.0 mM de CoCl₂ realizadas a diferentes velocidades. B) Ajuste lineal j_{pc} vs $v^{1/2}$ de las densidades de corrientes de picos catódicos de la Figura A).

A partir de la pendiente obtenida en la Figura 3.4 B y la ecuación de Berzins-Delahay (ecuación 60), se obtuvo el valor del coeficiente de difusión calculado de $1.09 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

3.3.3 Voltamperometría cíclica de Paladio-Cobalto

Para investigar los comportamientos de electrodeposición en el sistema CV CoCl₂-PdCl₂ en DES, se realizó un análisis voltamperométrico, la Figura 3.5. muestra un voltamperograma representativo de este sistema con 50 mM por cada especie, iniciando el barrido en dirección catódica, se nota un primer pico en aproximadamente -0.28 V y un segundo en -0.91 V, invirtiendo el escaneo en dirección anódica, se ven dos picos de oxidación en -0.42 y 0.39 V, de las especies electroactivas previamente reducidas.

Comparando las voltamperometrías cíclicas del sistema PdCl₂-CoCl₂/DES con los sistemas monometálicos, ver Figura 3.6., el pico catódico E_1 , sucede a potenciales similares al potencial de reducción del Pd(II), en cambio el Co(II) presenta su reducción a un potencial ubicado después del pico E_2 del sistema bimetalico, existe una interacción entre las especies electroactivas de Pd(II) y Co(II), la cual podría tratarse de una electrodeposición anómala, donde la especie menos noble, Co(II) se electrodeposita antes que la especie más noble, Pd(II), esto sugiere que probablemente exista una interacción entre los dos iones.

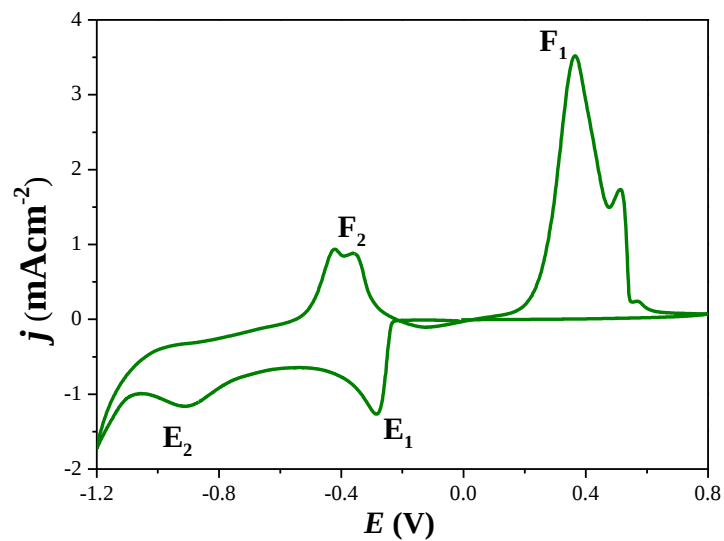


Figura 3.5. Voltammograma registrado en el electrodo de CV sumergido en DES con $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2$. La exploración potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 10 mVs^{-1} y 70°C .

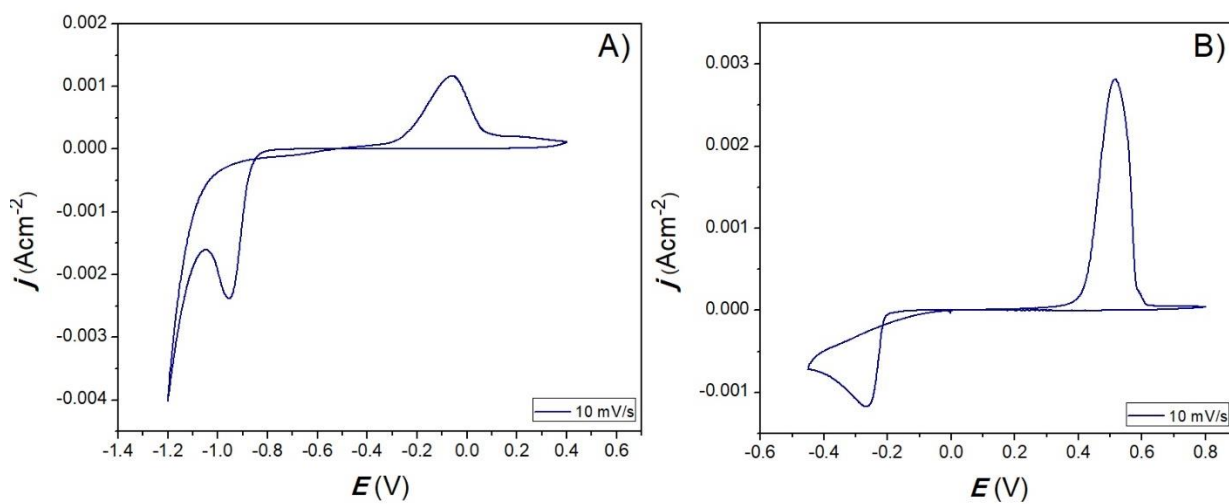


Figura 3.6. Sistemas mono-metálicos A) Cobalto y B) Paladio a 10 mVs^{-1} y 70°C

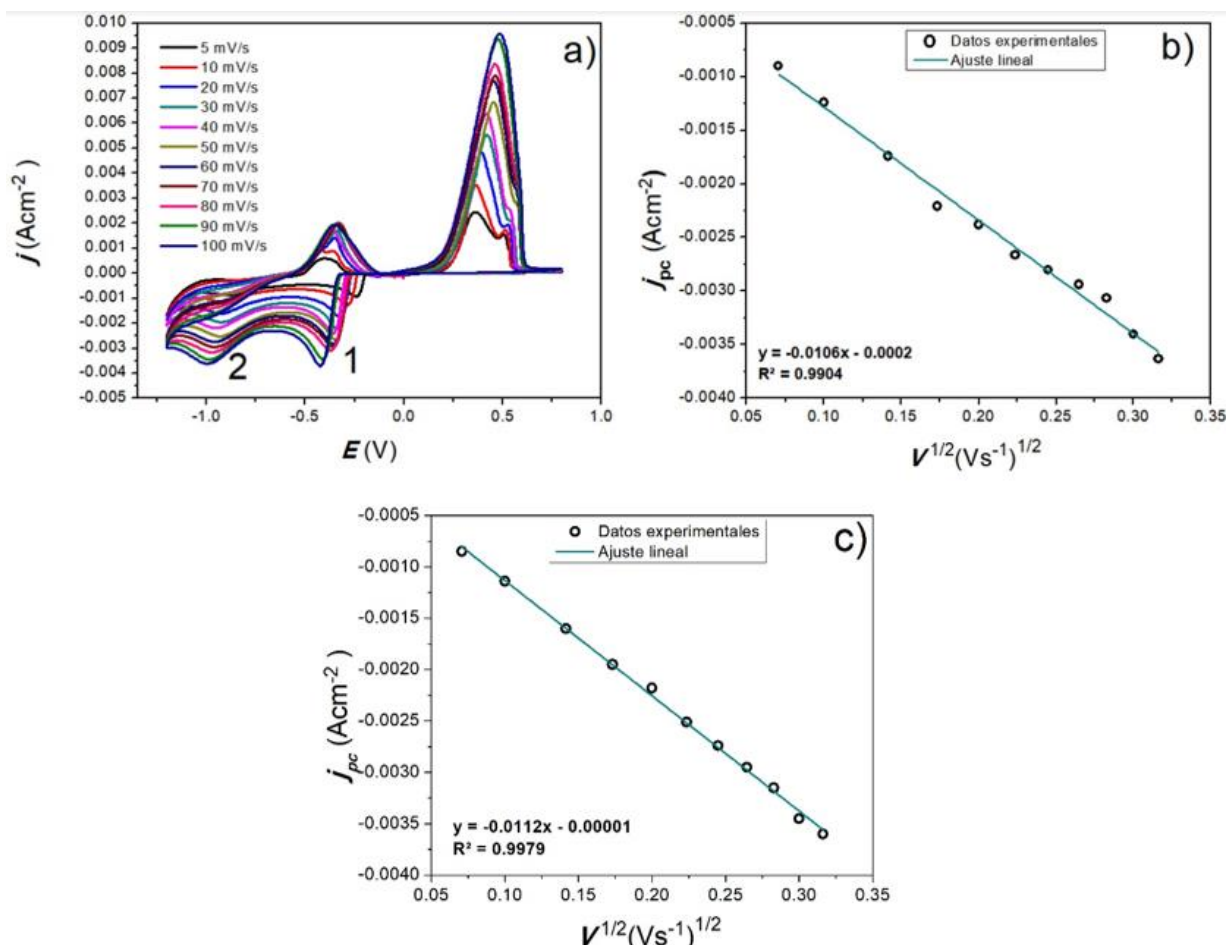


Figura 3.7. a) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido obtenidos por medio de un electrodo de carbono vítreo en un DES relina a 70 °C y 50.0 mM CoCl₂ - 50.0 mM PdCl₂. b) Ajuste lineal j_{pc} vs $v^{1/2}$ en el primer pico catódico, c) Ajuste lineal j_{pc} vs $v^{1/2}$ en el segundo pico catódico.

En la figura 3.7 a) se aprecian dos picos de reducción en las voltamperometrías realizadas a diferentes velocidades de barrido denotados por 1 y 2 para el caso de los picos de reducción denotados por el número 1 se presenta la figura 3.7 c) donde se puede observar el ajuste lineal j_{pc} vs $v^{1/2}$ del cual a partir de la pendiente obtenida y cálculos realizados con la ecuación de Berzins-Delahay (ecuación 60), de igual manera se construyó un gráfico similar al antes mencionado solo que para este caso se utilizaron los picos de densidad de corriente máxima denotados por el número 2 en la figura 3.7 b), en ambos casos el valor de R^2 es un cercano a uno por lo que se trata de un proceso controlado por la difusión.

3.3.4 Voltamperometrías Cíclicas del Blanco de la solución, DES y precursores metálicos

En la figura 3.8. del sistema de Co a) la densidad de corriente del DES (blanco) con respecto al potencial aplicado es casi imperceptible como se puede apreciar en el intervalo de potencial de -1.2 a 0.4 V no presenta incremento o decremento significativo sobre la misma, sin embargo, a diferencia del DES (blanco) la especie electroactiva b) CoCl_2 si presenta una respuesta de densidad de corriente con respecto al potencial que se le aplique ; en la voltamperometría cíclica se observa un pico de corriente catódico a un potencial de aproximadamente -1.3 V, igualmente se puede observar el pico de corriente anódico aproximadamente a -0.05 V, picos que no son observado en la respuesta electroquímica del blanco sobre carbono vítreo.

El sistema de Pd se muestra en la figura 3.9. a) la respuesta de densidad de corriente del DES (blanco) con respecto al potencial aplicado es casi imperceptible como se puede apreciar en el intervalo de potencial de -0.4 a 0.8 V para este caso particular de la especie electroactiva b) PdCl_2 en la voltamperometría cíclica se puede observar un pico de corriente catódico a un potencial de aproximadamente -0.37 V, igualmente se puede observar el pico de corriente anódico aproximadamente a 0.56 V, observa un amplio intervalo de potencial del DES que permanece inerte a la variación de potencial aplicado.

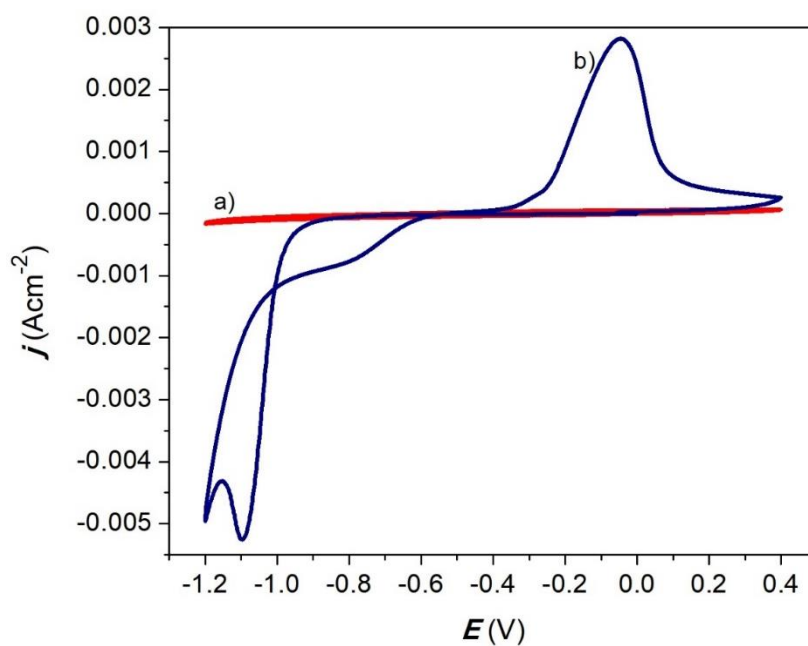


Figura 3.8. Voltamperogramas cíclicos a) de un DES relino (Blanco), b) de CoCl_2 en DES, ambos experimentos se llevaron a cabo sobre carbono vítreo a 50 mVs^{-1} y 70°C .

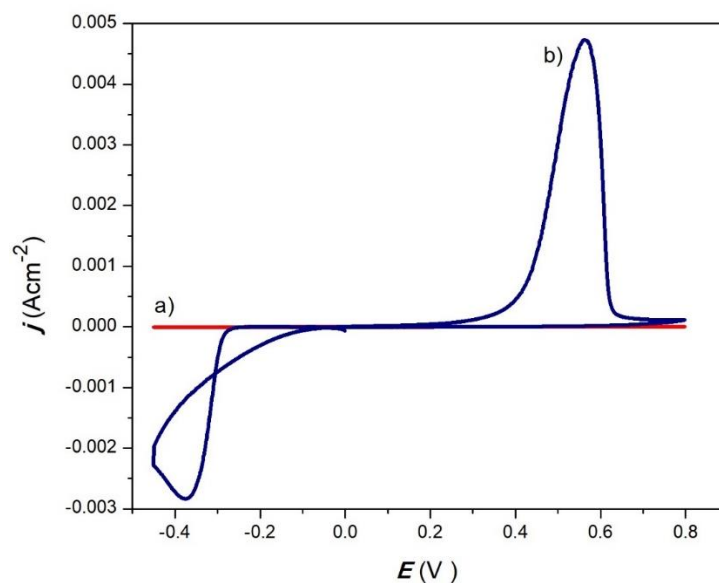


Figura 3.9. Voltamperogramas cíclicos a) de un DES relíne (Blanco), b) de PdCl_2 en DES, ambos experimentos se llevaron a cabo sobre carbono vítreo a 50 mVs^{-1} y 70°C .

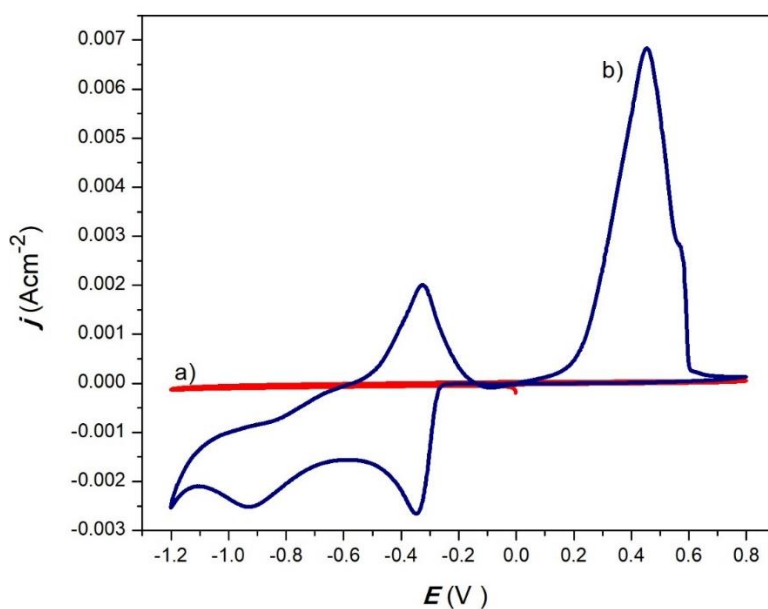


Figura 3.10. Voltamperogramas cíclicos a) de un DES relíne (Blanco), b) de $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2$ en DEP, ambos experimentos se llevaron a cabo sobre carbono vítreo a 50 mVs^{-1} y 70°C

Se observa en la figura 3.10. el inicio de la deposición del sistema bimetalico Pd-Co a un potencial aproximado de -0.27 V alcanzando un punto máximo de reducción de -0.35 V siguiendo el sentido catódico se observa nuevamente un pico de reducción a

aproximadamente a -0.92 V donde una vez más se está llevando en este punto la reducción del sistema bimetálico Pd-Co siguiendo el sentido catódico se pueden apreciar dos picos de oxidación de las especies que previamente se habían reducido en el barrido catódico, el primero que comienza aproximadamente a partir de -0.6 V hasta alcanzar un valor máximo de -0.33 V y el segundo comenzando la oxidación aproximadamente a un potencial de -0.1 V alcanzando un valor máximo de 0.35 V.

3.4 Estudio potencioestático

Se realizaron estudios potencioestáticos para el Pd variando el potencial en un intervalo de potenciales que va desde los 0.20 a 0.33 V con incrementos de 0.01 V; los potenciales utilizados para el estudio potencioestático del Co están en un intervalo de -0.84 a -1.06 V; en el caso de las cronoamperometrías realizadas a la aleación Pd-Co los potenciales utilizados fueron a partir de -0.33 a -0.49 V con incrementos de 0.01 V los intervalos de potencial utilizados en los tres casos previamente mencionados se seleccionaron tomando como referencia las voltamperometrías cíclicas 3.1., 3.3. y 3.7, respectivamente.

En base a los siguientes ajustes se obtuvieron los valores para el coeficiente de difusión y la densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo.

3.4.1 Transitorio Potencioestático de Densidad de Corriente de Pd

En la primera parte de la curva se observa un descenso rápido de la corriente esto es debido a la carga de la doble capa eléctrica posterior al descenso de la corriente se observa un incremento gradual de la misma hasta llegar a un máximo que corresponde a la formación y crecimiento de núcleos de Co, a partir del máximo se observa un decaimiento lento de la corriente como consecuencia del incremento de espesor de la capa de difusión y el traslape de las zonas de difusión.

En las cronoamperometrías expuestas en la figura 3.11., se puede notar que al incrementar el potencial aplicado igualmente se incrementa la corriente máxima mientras que el tiempo para alcanzar dicha corriente decrece este comportamiento se asocia a el incremento de la densidad de nucleación, siendo -0.33 V el potencial que alcanza el pico de corriente máximo más alto con respecto a los otros potenciales utilizados y -0.2 V el potencial que alcanzo el pico de corriente más bajo con respecto a los otros potenciales

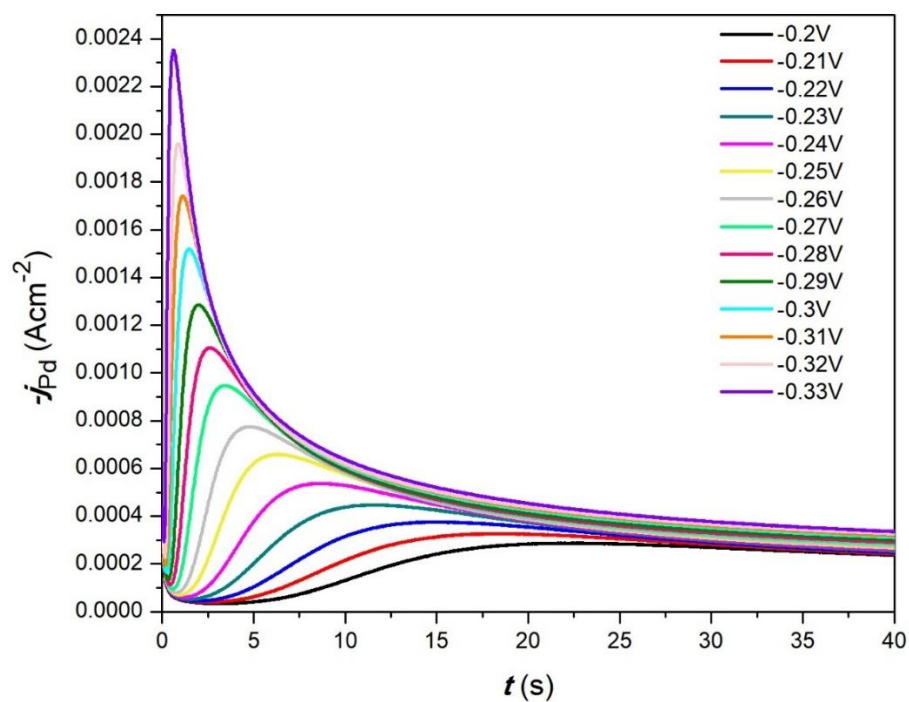


Figura 3.11. Transitorio potencioestático correspondiente a la deposición de Pd en una superficie de carbono vítreo utilizando como medio el DES reline a 70 °C y 50.0 mM PdCl₂

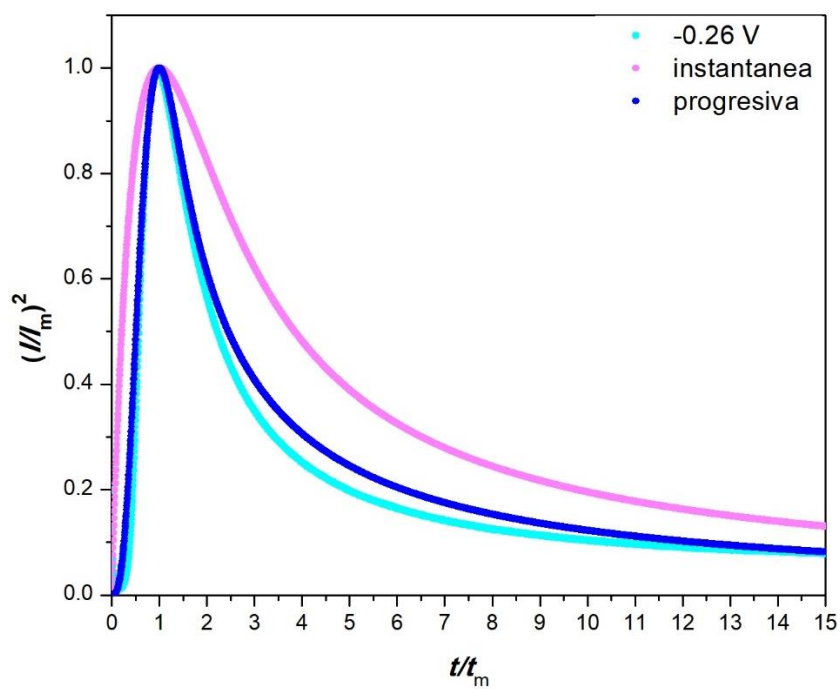


Figura 3.12. Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.26 V a 70 °C

En la figura 3.12., se pueden observar los adimensionales de densidad de corriente experimental a -0.26 V con respecto a las curvas adimensionales instantánea y progresiva se puede apreciar claramente como para t menor que t_m (t máxima) la curva experimental de -0.26 V tiene valores muy cercanos a los que presenta el mecanismo de nucleación progresivo; sin embargo, para t mayor que t_m los valores de $(I/I_m)^2$ presentan un decaimiento repentino incluso por debajo de los valores de la curva de la nucleación progresiva, sin embargo, la curva experimental vuelve a incrementar sus valores de $(I/I_m)^2$ hasta alcanzar nuevamente al adimensional progresivo.

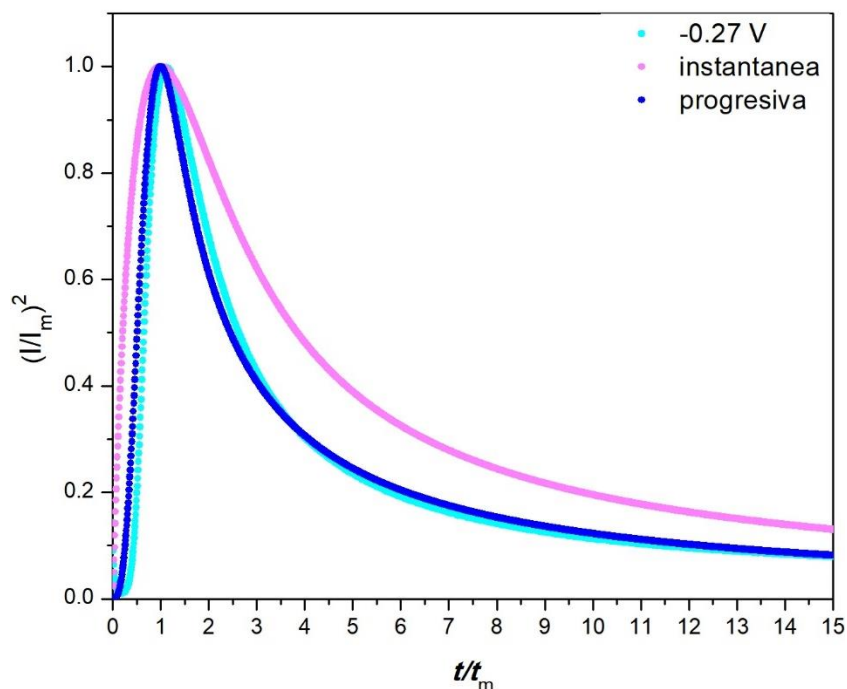


Figura 3.13. Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.27 V a 70 °C.

En la Figura 3.13., se pueden observar los adimensionales de densidad de corriente experimental a -0.27 V con respecto a las curvas adimensionales instantánea y progresiva, la representación gráfica de estas curvas da una apreciación más clara de cuál es el tipo de nucleación que se lleva a cabo en el sistema de estudio; en este caso se aprecia como en la curva experimental comienzan a ascender los valores de $(I/I_m)^2$ hasta alcanzar un tiempo máximo t_m además los valores de dicha curva son muy cercanos a los de la curva representativa de la nucleación progresiva, una vez alcanzado el máximo de la curva los valores de t/t_m comienzan a ser cada vez mayores y los valores de $(I/I_m)^2$ comienzan a descender súbitamente y al igual que al inicio de la curva, los valores experimentales se aproximan a los valores teóricos de nucleación instantánea.

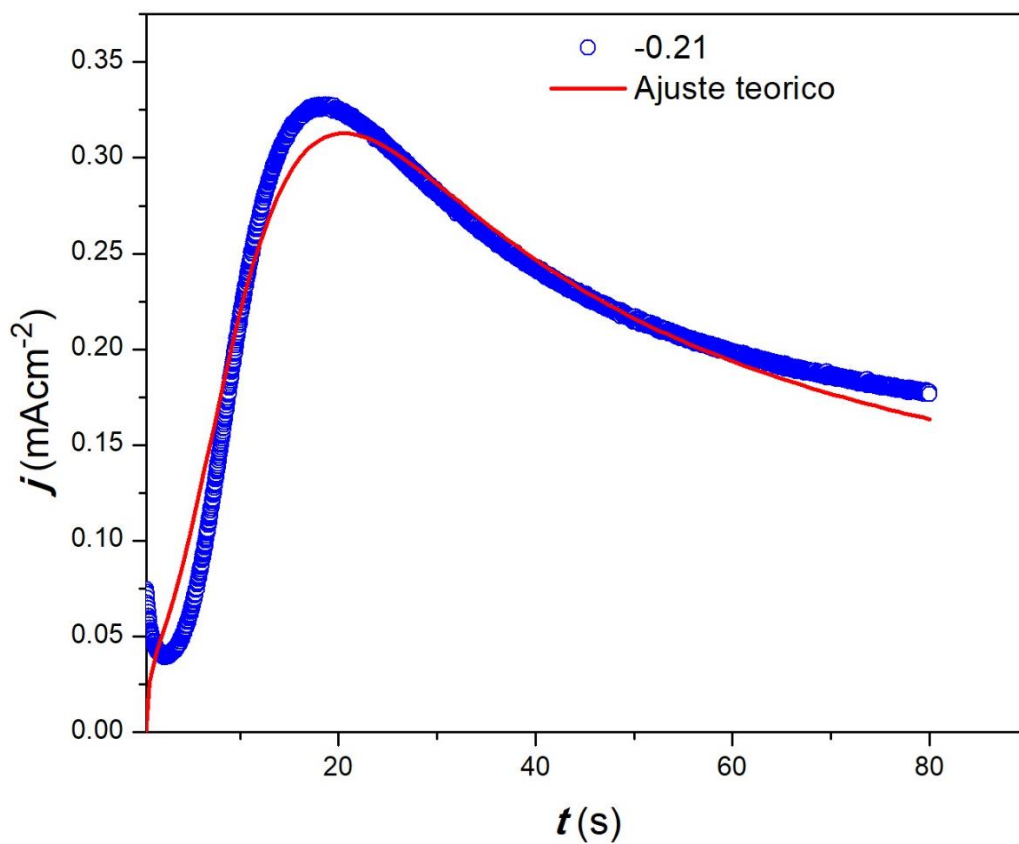


Figura 3.14. Curva experimental (o) obtenida a -0.21 V con su respectivo ajuste teórico (–) realizado con la Ec. (28) Herman y Tarallo.

Tabla 3.1. Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodeposito de Pd sobre la superficie del carbono vítreo en el DES reline con el modelo de Heerman y Tarallo et al.

E(V)	$10^2 A^{-1}$	$10^{-3} N_0/\text{cm}^{-2}$	$10^8 D/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
-0.2	0.0135	1.46	6.11
-0.21	0.019	1.59	6.11
-0.22	0.0219	2.18	6.11
-0.23	0.031	2.7	6.11
-0.24	0.0415	3.36	6.11
-0.25	0.0692	4.23	6.11
-0.26	0.0972	5.31	6.11

-0.27	0.153	6.84	6.11
-0.28	0.222	8.47	6.11
-0.29	0.32	10.46	6.11
-0.3	0.485	12.98	6.11
-0.31	0.686	15.8	6.11
-0.32	0.913	19.2	6.11
-0.33	1.51	22.91	6.11

3.4.2 Transitorio Potenciostático de Densidad de Corriente de Co

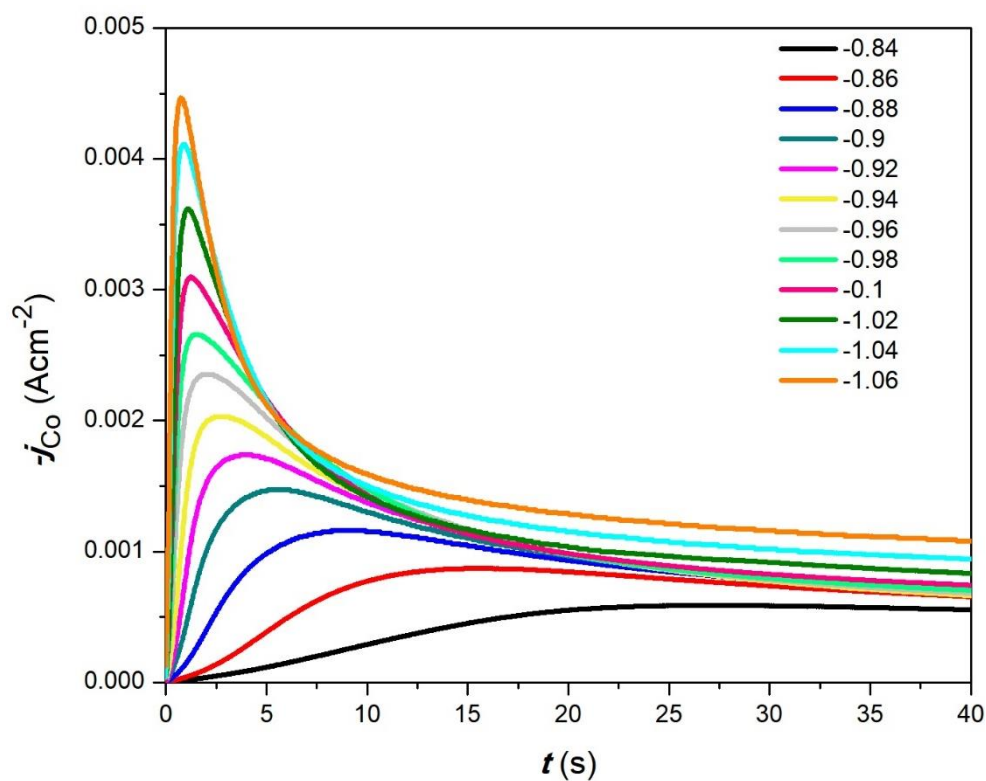


Figura 3.15. Transitorio potenciostático correspondiente a la deposición de Co en una superficie de carbono vítreo utilizando como medio el DES reline a 70 °C y una disolución 50.0 mM $CoCl_2$.

Tomando en consideración los valores obtenidos en la Figura (3.3.) para saber en qué valores de potencial ocurre la reducción y oxidación del cobalto se llevaron a cabo las cronoamperometrías mostradas en la Figura (3.15.) las cuales se realizaron a diferentes potenciales, a partir de 0.84 V y hasta -1.06 V en todos los gráficos se puede observar un

incremento de la densidad de corriente asociado a la formación de núcleos hasta que alcanza un punto máximo, a partir del máximo se observa un decaimiento lento de la corriente como consecuencia del incremento de espesor de la capa de difusión y el traslape de las zonas de difusión igualmente se puede asociar a que la especie electroactiva se agota en las proximidades del electrodo, comenzando el control debido a la transferencia de masa de la especie electroactiva del núcleo de la solución a la superficie del electrodo.

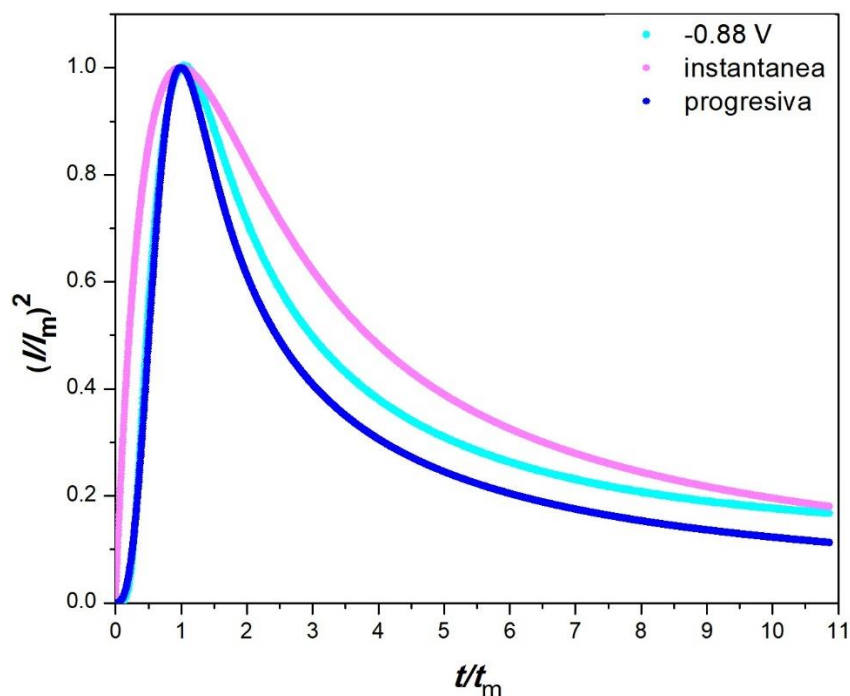


Figura (3.16) Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.88 V.

Se muestra en la figura 3.16 los adimensionales de densidad de corriente experimental a -0.88 V con respecto a las curvas adimensionales instantánea y progresiva, por medio de estas curvas se tiene una apreciación sobre cuál es el tipo de nucleación del sistema de estudio. En este caso particular se nota como en la curva experimental comienzan a ascender los valores de $(I/I_m)^2$ hasta alcanzar un tiempo máximo t_m además los valores de la curva experimental se aproximan a los de la curva representativa de la nucleación progresiva, una vez alcanzado el punto máximo de la curva los valores de t/t_m comienzan a ser cada vez mayores y los valores de $(I/I_m)^2$ descienden súbitamente, sin embargo, los valores experimentales toman una posición central entre la curva representativa de la nucleación progresiva y la curva de la nucleación instantánea hasta que en un valor de aproximadamente 5.5 de t/t_m la curva experimental comienza a incrementar los valores de $(I/I_m)^2$ con lo que los valores experimentales se acercan cada vez más a los de nucleación instantánea.

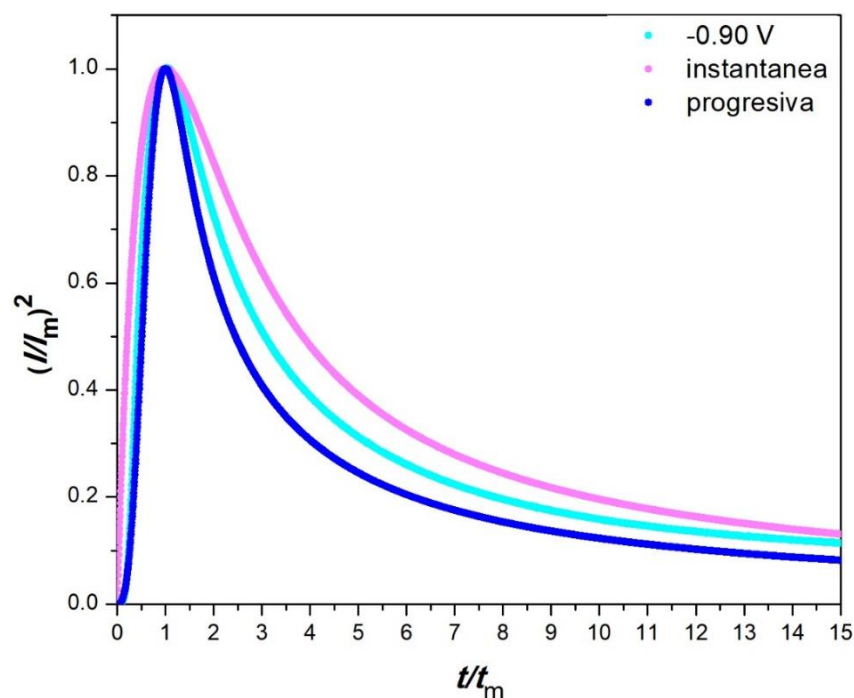


Figura (3.17.) Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.90 V.

En la figura 3.17. se pueden observar los adimensionales de densidad de corriente experimental a 0.90 V con respecto a las curvas adimensionales instantánea y progresiva, en este caso la curva experimental comienza a ascender y los valores de $(I/I_m)^2$ hasta alcanzar un tiempo máximo t_m , así los valores de la curva experimental hasta antes de llegar al punto máximo tiene valores muy parecidos a los valores de la curva teórica representativa de la nucleación progresiva, una vez alcanzado el máximo de la curva los valores de t/t_m comienzan a ser cada vez mayores y los valores de $(I/I_m)^2$ comienzan a descender manteniendo a la curva experimental entre los valores de las curva teórica instantánea y los valores de la curva teórica progresiva, sin embargo, a medida que los valores de t/t_m son mayores, nuevamente los valores de $(I/I_m)^2$ presentan un ligero incremento con lo que la curva experimental alcanza a la curva instantánea y se mantiene constante por encima de la misma.

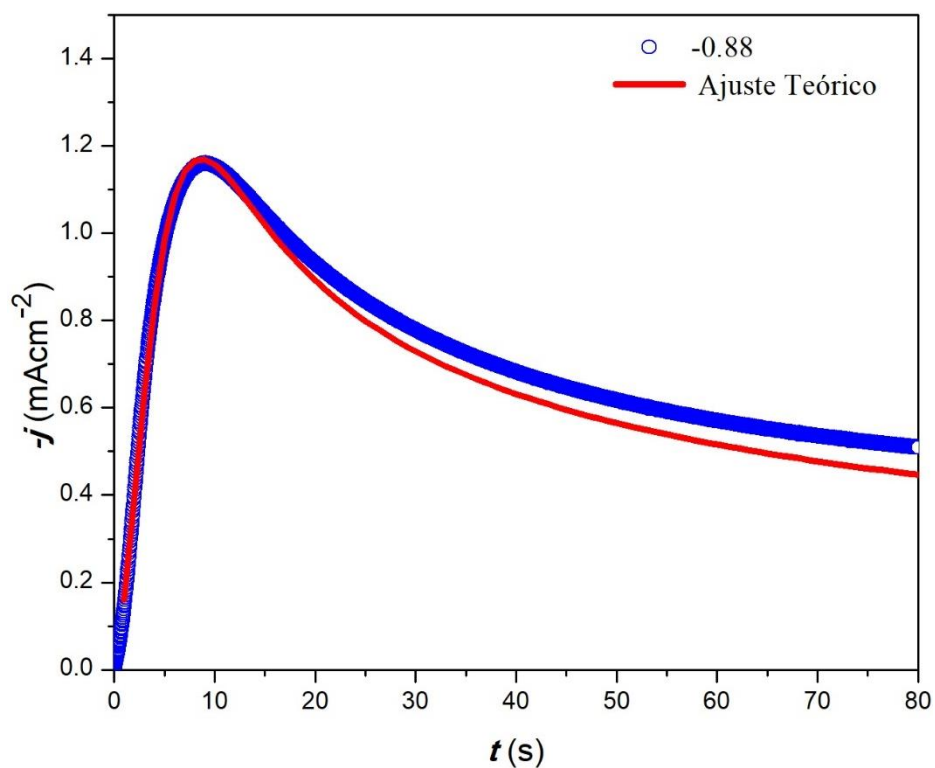


Figura 3.18. Curva experimental obtenida a -0.88 V con su respectivo ajuste teórico realizado con la Ec. (23) de Scharifker y Monstany.

Tabla 3.2. Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodeposición de Co sobre la superficie del carbono vítreo en el DES relíne con el modelo de Scharifker y Mostany.

E(V)	$10^2 A^{-1}$	$10^{-3} N_0/\text{cm}^{-2}$	$10^8 D/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
-0.84	0.086	2.35	5.28
-0.86	0.056	10.41	5.39
-0.88	0.201	11.63	5.39
-0.9	0.529	14.13	5.50
-0.92	0.807	18.67	5.61
-0.94	1.183	24.16	5.72
-0.96	2.100	29.83	5.72
-0.98	2.330	39.98	5.72
-1	1.600	71.13	5.72
-1.02	0.280	439.64	5.72

-1.04	1.430	577.11	5.84
-------	-------	--------	------

3.4.3 Transitorio Potenciostático de Densidad de Corriente de Pd-Co

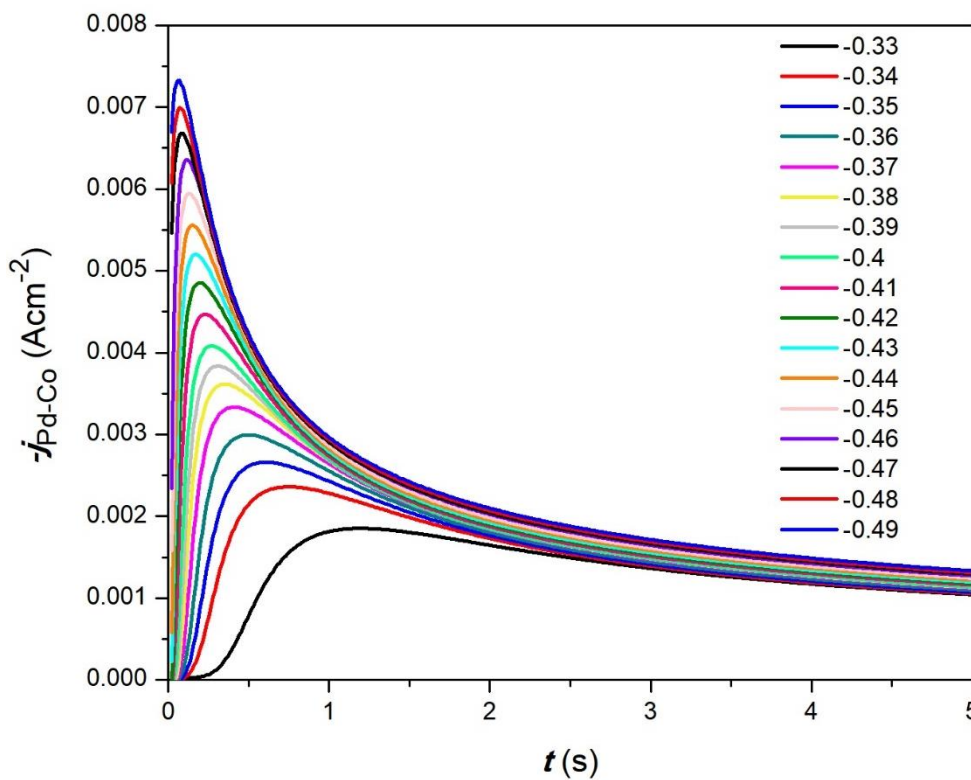


Figura 3.19. Transitorio potenciostático correspondiente a la electrodeposición de Pd-Co en carbono vítreo utilizando como medio el DES relina a 70 °C y una disolución 50.0 mM $CoCl_2$ y 50.0 mM de $PdCl_2$.

Tomando en consideración los valores obtenidos en la figura 3.7. para saber en qué valores de potencial se llevaba a cabo la reducción y oxidación de la aleación PdCo se realizaron las cronoamperometrías mostradas en la figura (3.19.) en las cuales se utilizaron valores de potencial desde -0.33 a -0.49 V, en todos los gráficos se puede observar un incremento de la densidad de corriente asociado a la formación de núcleos hasta que alcanza un punto máximo, a partir de este máximo se observa un decaimiento en la densidad de corriente se puede notar que entre más alto sea el valor del potencial aplicado la densidad de corriente una vez alcance su punto máximo no descenderá tanto en comparación con los valores más bajos de potencial

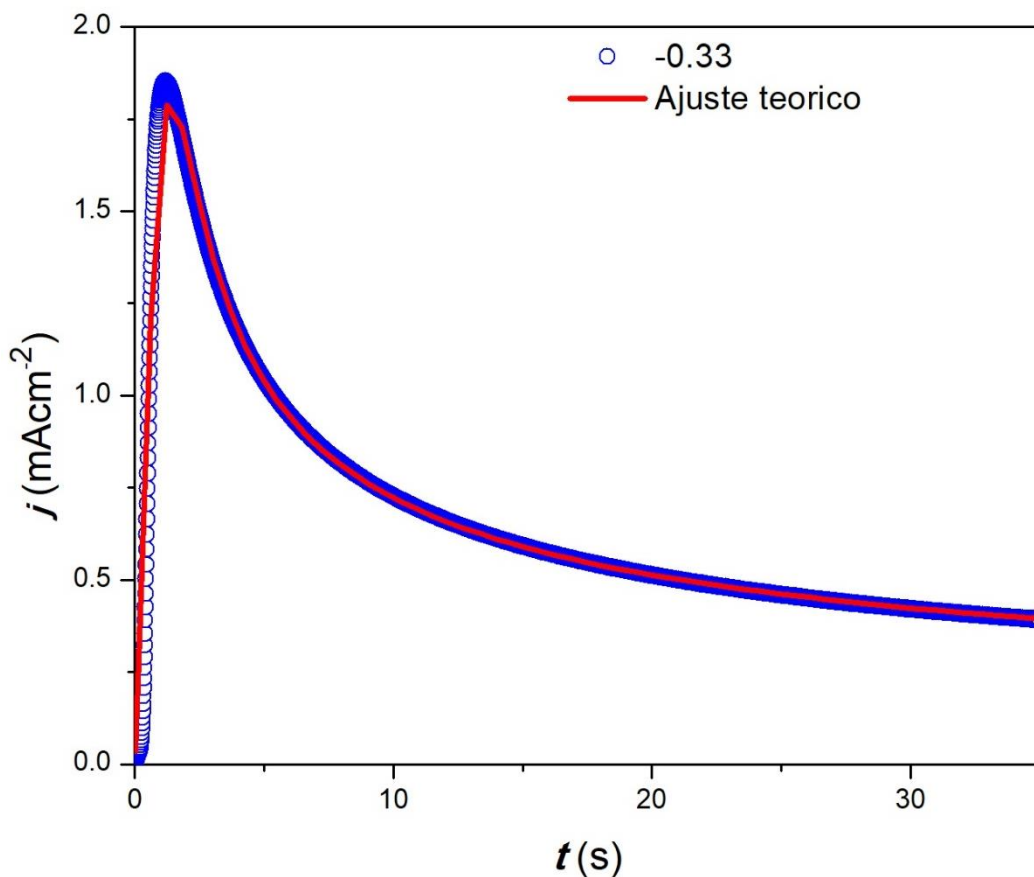


Figura 3.20. Curva experimental obtenida a -0.33 V con su respectivo ajuste teórico realizado con la Ec. Herman y Tarallo.

3.5. Análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente

3.5.2 Determinación de los parámetros cinéticos del sistema Pd-Co

La cinética de nucleación y crecimiento puede ser descrita con el modelo de Díaz-Morales et al. para fases bimetálicas (Pd-Co), la ecuación (61) general se puede parametrizar con el fin de realizar el ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente en el programa Origin.

El modelo teórico considera una nucleación y crecimiento 3D controlado por la difusión de centros bimetálicos (j_{3D-cb}).

Donde

$$j_{3D-cb}(t) = V_1 t^{-\frac{1}{2}} \theta_{cb}(t) \quad (61)$$

Con

$$\theta_{cb}(t) = 1 - \exp\left(-V_2 \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A}\right)\right) \quad (62)$$

Considerando que:

$$V_1 = \frac{D_w FC^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad (63)$$

$$V_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad (64)$$

La Figura 3.21. muestra el ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de corriente desde -0.33 a -0.50 V con la ecuación parametrizada (62), se nota un buen ajuste del modelo teórico lo cual confirma la posible formación de una aleación Pd-Co sobre el sustrato de carbono vítreo, en la Figura 3.22. Se puede visualizar el ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos a las mismas condiciones ($t = 10$ s, 70°C) que los electrodepósitos de las imágenes SEM ver Figura 3.23 para los potenciales de -0.42 V y -0.48 V, también con un buen ajuste teórico del modelo aplicado a fases bimetálicas, lo cual refuerza la hipótesis de la formación de una aleación.

El ajuste teórico permite conocer el valor de variables cinéticas como la tasa de conversión de sitios activos en núcleos en crecimiento (A). La tabla 3.3. muestra los valores teóricos obtenidos con el ajuste de la ecuación (61).

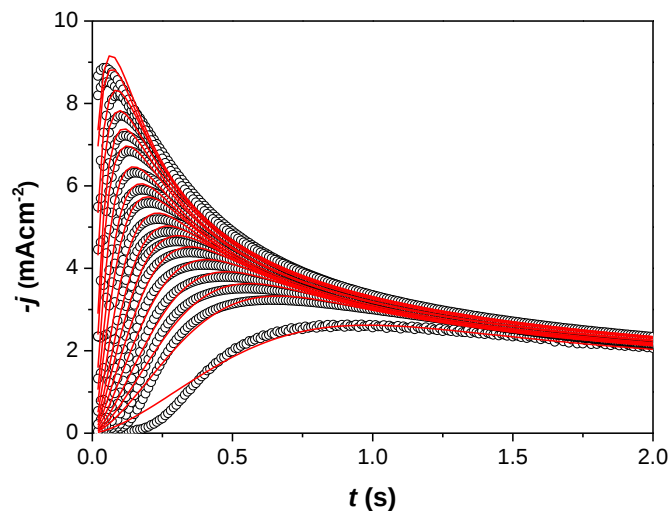


Figura 3.21. Ajuste teórico de lo transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: GCE / 50 mM PdCl_2 + 50 mM CoCl_2 en el DES relíne, a diferentes potenciales desde -0.33 a -0.50 V, a 70 °C.

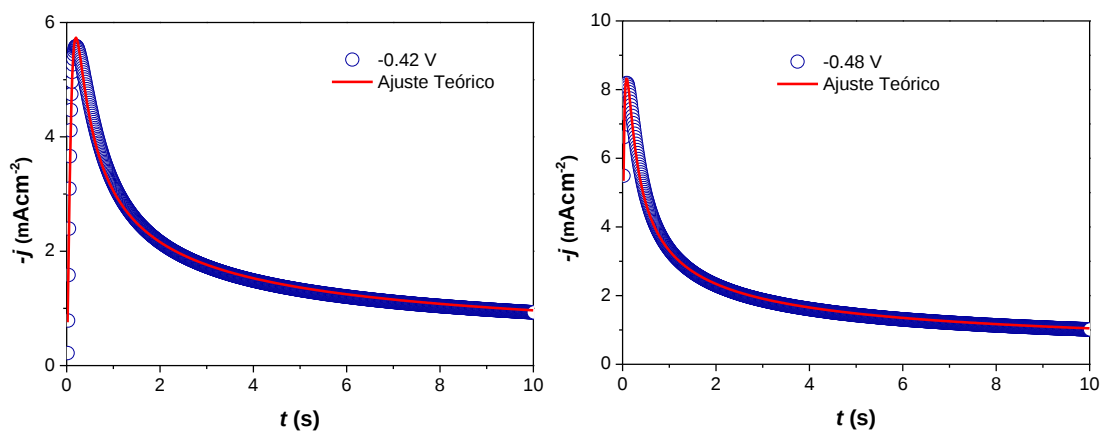


Figura 3.22. Ajuste teórico de lo transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: GCE / 50 mM PdCl_2 + 50 mM CoCl_2 en el DES relíne, a los mismos potenciales de las imágenes SEM (4.5 y 4.6), a 70 °C.

Tabla 3.3. Valores obtenidos después del ajuste teórico con la ecuación (61) de los j-t del sistema Pd-Co.

-E (V)	$V_1/mAcm^{2}s^{1/2}$	A/s^{-1}	V_2/s^{-1}
0.33	2.8	9.4	0.001
0.34	2.9	9.9	0.009
0.35	3.0	10.3	0.075
0.36	3.0	10.5	0.504
0.37	3.0	21.2	1.42
0.38	3.	11.2	2.50
0.39	3.0	12.1	3.93
0.40	3.0	13.1	5.72
0.42	3.0	13.1	8.97
0.43	3.0	13.5	14.45
0.44	3.0	13.6	20.95
0.45	3.1	13.5	34.41
0.46	3.1	14.0	57.04
0.47	3.1	15.3	66.66
0.48	3.2	15.3	145.99
0.49	3.3	16.3	238.01

3.6 Caracterización SEM-EDX de los electrodepuestos de Pd, Co y Pd-Co

La figura 3.23 muestra la caracterización del electrodeposito de Pd-Co sobre carbono vítreo que se realizó mediante SEM. Para llevar a cabo esta caracterización se partió de un electrodeposito realizado a partir del DES relíne a 70 °C y una disolución 50.0 mM CoCl₂ y 50.0 mM PdCl₂. En la cual se observa la partículas de Pd-Co electrodepositadas en la superficie del carbono vítreo, las cuales presentan una morfología esférica igualmente se puede notar una diferencia en los tamaños de las partículas presentes, de acuerdo con el modelo de nucleación y crecimiento de Scharifker y Hills si la nucleación fuera instantánea veríamos partículas del mismo tamaño ya que estas tendrían la misma edad y crecerían a la misma velocidad, sin embargo, como se dijo anteriormente estas presentan tamaños diferentes por lo que se asemeja más a la nucleación progresiva. Del lado derecho de la Figura 3.23, se muestra el EDX confirmando la presencia de los metales Pd y Co.

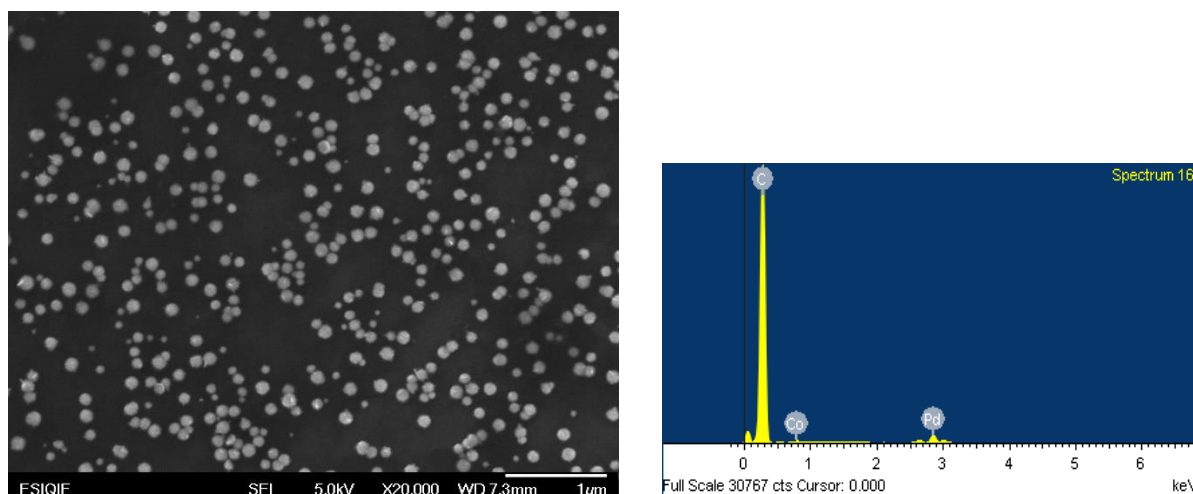


Figura 3.23 SEM del electrodeposición de Pd-Co obtenida a, -0.48 V y 10 s, sobre carbono vítreo, a partir del DES reline a 70 °C y 50.0 mM CoCl_2 y 50.0 mM PdCl_2 , (derecha) EDX de la misma muestra.

Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas a futuro

4.3 Conclusiones

Las VC obtenidas para Co y Pd en el DES reline muestran la forma típica reportada por otros autores, con un pico de reducción, asociado a la reducción del metal (II), además la VC presenta un doble sobre cruce característico de los procesos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos. Por lo tanto, la electrodeposición del metal en GCE ocurre por un mecanismo **de nucleación controlado por difusión**.

El estudio voltamperométrico muestra dos picos de reducción en el barrido catódico, el primero de ellos tiene un potencial de reducción similar al potencial del Pd, el segundo no corresponde a la reducción de alguna de las dos especies monometálicas, esto sugiere que existe una interacción entre las especies electroactivas por lo que podría darse la formación de una aleación, el barrido anódico confirma esta aseveración debido a la presencia de dos picos de oxidación diferentes a la oxidación de los monometales (Co o Pd), tal vez estos picos estén asociados con la oxidación de una especie nueva, previamente reducida en el barrido catódico.

La caracterización por SEM muestra la presencia de los metales en las nanopartículas de Pd-Co confirmando la posible formación de una aleación y el análisis EDX demuestra la presencia de los dos metales, así como el carbono proveniente del carbono vítreo.

4.4 Perspectivas a futuro

- Realizar el estudio del electrodeposición de la aleación Pd-Co a diferentes temperaturas.
- Estudiar la influencia de la concentración de las especies electroactivas con el mismo DES a 70 °C.
- Realizar el mismo electrodeposición utilizando diferentes DES.
- Dejar bases para futuras investigaciones en las cuales se puedan mejorar las propiedades de los electrodos bimetálicos Pd-Co.

Referencias Bibliográficas

- [1]. T. Welton, Chem. Rev., 99, 8 (1999).
- [2]. R. Bernasconi, G. Panzeri, A. Accogli, F. Liberale, L. Nobili, and L. Magagnin, In: Progress and Developments in Ionic Liquids, InTech (2017).
- [3]. M. Li, Z. Wang, and R. G. Reddy, Electrochim. Acta., 123 (2014).
- [4] Rodnei Bertazzoli « Studies of the electrodeposition of cobalt on vitreous carbon. » J. Braz. Chem. Soc. 8 (4) • 1997
- [5] J.A. Abys and C. A. Dullaghan, in Modern Electroplating, ed. M. Schlesinger and M. Paunovic, Electrodeposition of Palladium and Palladium alloys John Wiley & sons, New York, 4th edn, 2000, ch 12.
- [6] M. Rezaei, S. Hadi, D. Fatmehsari, Electrochemical nucleation and growth of Pd/PdCo core-shell nanoparticles with enhanced activity and durability as fuel cell catalyst, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 4588
- [7] M. Vafaei, M. Rezaei, S. Hadi, F. Mahboubi & D. Fatmehsari « Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation» Journal of Solid-State Electrochemistry volume 19, pages289–298 (2015)
- [8] P. Bonhote, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Graetzel: Inorg. Chem., 1996, 35, 1168.
- [9]. T. Tsuda and C. L. Hussey: 'Modern aspects of electrochemistry, no. 45', Vol. 18, 63; 2009, Springer Science+Business Media.
- [10] F.-Y. Su, J.-F. Huang and I.-W. Sun: J. Electrochem. Soc., 2004, 151, (12), C811.
- [11] L.-H. Jou, J.-K. Chang, T.-J. Whang and I.-W. Sun: J. Electrochem. Soc., 2010, 157, (8), D443

- [12] A. Lisenkov, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Comm.* 12 (6) (2010) 729–732.
- [13] Hsin-Yi Huang, Chung-Jui Su, Chai-Liu Kao, Po-Yu Chen, *J. Electroanal. Chem.* 650 (1) (2010) 1.
- [14] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071.
- [15] J.Z. Yang, W.G. Xu, P. Tian, L.L. He, *Fluid Phase Equilib.* 204 (2003) 295.
- [16] R. Boock: in *Berichtsband u ber das 33. Ulmer Gespr ch*, (ed. ZVO), 48; 2011, Bad Saulgau, Leuze Verlag.
- [17] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* (2003) 70.
- [18] A. Florea, L. Anicai, S. Costonci, F. Golgovici, T. Visan, *Surf. Interfaz Anal.* 42 (2010) 1271.
- [19] Tetsuya Tsuda, Laure E. Boyd, Susumu Kuwabata, Charles L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* 157 (8) (2010) F96.
- [20] V. Bai o, W. da Silva, M. A. Christopher, I. N. Luciana. Review Deep eutectic solvents for the production and application of new materials, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra, 3004-535.
- [21] Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem Rev* 2014;114(21):11060–11082.
- [22] Endres F, MacFarlane D, Abbott A. *Electrodeposition from ionic liquids*. : John Wiley & Sons; 2008.
- [23] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014), pp. 1063–1071.
- [24] C. Florindo, L.C. Branco, I.M. Marrucho, Quest for green solvents design: from hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents, *ChemSusChem* 12 (2019), pp. 1549–1559.
- [25] a) G. Imperato, E. Eibler, J. Niedermaier, B. König, *Chem. Commun.* 2005, 1170–1172; b) G. Imperato, S. Hoger, D. Lenoir, B. König, *Green Chem.* 2006, 8, 1051 – 1055; c) G. Imperato, R. Vasold, B. König, *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 2243 – 2247; d) F. Ilgen, B. König, *Green Chem.* 2009, 11, 848–854.
- [26] a) J. T. Gorke, F. Srienc, R. J. Kazlauskas, *Chem. Commun.* 2008, 1235 – 1237; b) B. N. Borse, V. S. Borude, S. R. Shukla, *Curr. Chem. Lett.* 2012, 1, 59–68.
- [27] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11060 – 11082
- [28] A. P. Abbott, G. Frisch, K. S. Ryder, *Annu. Rep. Prog. Chem.* 2008, 104, 21–45.

- [29] R.T. Carlin, P.C. Trulove, H.C. De Long, Electrodeposition of cobalt-aluminum alloys from room temperature chloroaluminate molten salt, *J. Electrochem. Soc.* 143 (9) (1996) 2747.
- [30] R.T. Carlin, H.C. De Long, J. Fuller, P.C. Trulove, Microelectrode evaluation of transition metal-aluminum alloy electrodepositions in chloroaluminate ionic liquids, *J. Electrochem. Soc.* 145 (5) (1998) 1598.
- [31] J.A. Mitchell, W.R. Pitner, C.L. Hussey, G.R. Stafford, Electrodeposition of cobalt and cobalt-aluminum alloys from a room temperature chloroaluminate molten salt, *J. Electrochem. Soc.* 143 (11) (1996) 3448.
- [32] P.-Y. Chen, I.-W. Sun, Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1169.
- [33] Y. Katayama, R. Fukui, T. Miura, Electrodeposition of cobalt from an imide-type room-temperature ionic liquid, *J. Electrochem. Soc.* 154 (10) (2007) D534.
- [34] M.Z. An, P.X. Yang, C.N. Su, N. Atshushi, T. Tooru, Electrodeposition of cobalt in an ionic liquid electrolyte at ambient temperature, *Chin. J. Chem.* 26 (7) (2008) 1219
- [35] Min Li, Zhaowen Wang, Ramana G. Reddy, Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride, *Electrochimica Acta*, Volume 123, 2014, Pages 325-331, ISSN 0013-4686
- [36] M. Manolova and R. Böck, Electrodeposition of Pd from a deep eutectic solvent system: effect of additives and hydrodynamic conditions, *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* 97, (2019) 161-168.
- [37] J.A. Hammons, T. Muselle, J. Ustarroz, M. Tzedaki, M. Raes, A. Hubin, H. Terryn, Stability, assembly, and particle/solvent interactions of Pd nanoparticles electrodeposited from a deep eutectic solvent, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 14381– 14389.
- [38]. I. E. Espino-López, M. Romero-Romo, M.G.M. de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, 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, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2018) D3205–D3211.
- [39] A. M. P. Sakita, R. D. Noce, C. S. Fugivara and A. V. Benedetti. «On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent, » *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2016: 25048-25057.
- [40] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder. «Deep Eutectic Solvents (DESSs) and Their Applications. » *Chemica Reviews*, 2012: 11060–11082.
- [41] M. Landa-Castro, P. Sebastián, M. I. Giannotti, Albert Serrá, E. Gómez. «Electrodeposition of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: Influence of the substrate and deposition potential range. » *Electrochim. Acta.*, 2020: 136928.

- [42] Nancy Ramos-Lora, L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios Reyes, Cobalt electrodeposition onto stainless steel 304 from ammoniacal solutions, *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, N° 2 (2011), págs.: 631-634
- [43] Min Li, Zhaowen Wang, Ramana G. Reddy, Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride, *Electrochimica Acta* 123 (2014) 325–331
- [44] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta*. Vol. 28 pp 879-889 (1993).
- [45] B.R Scharifker, J. Mostany Three- Dimensional nucleation with diffusion controlled growth, *J Electroanal, chem* 177, 13-23 (1984)
- [46] L. Heerman , A. Tarallo, Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients, *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 85–8
- [47] M. Palomar-Pardave, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4736–4745
- [48] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, R. Scharifker, Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phase, *J Solid State Electrochem* (2013) 17:345–351
- [49] F. Manea, Electrochemical techniques for characterization and detection application of nanostructured carbon composite, in M. Aliofkhazraei (Ed), *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*, inTech, Rijeka, Croatia, 2014. ISBN 978-953-51-1586-1.