

**Universidad
Autónoma
Metropolitana**



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICA E INGENIERÍA

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN
CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“MECANISMO Y CINÉTICA DE
NUCLEACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
Se@CdSe SOBRE CARBONO VÍTREO EN
ETHALINE”**

PRESENTA:

Neftali Escobar Monsalvo

DIRECTORES:

Dr. Jorge Iván Aldana González

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

04/06/2025

AGRADECIMIENTOS

Durante esta etapa académica tan significativa de mi vida, quiero expresar mi sincero y más profundo agradecimiento a cada uno de los personajes que fueron parte de ella, personajes que hasta el día de hoy me siguen acompañando, guiando y apoyando a lo largo de todo este proceso académico y personal.

Primeramente, agradezco a mis asesores de tesis, los doctores Jorge Iván Aldana y Manuel Eduardo Palomar, por su invaluable orientación, paciencia y confianza. Sus conocimientos, consejos y observaciones, fueron determinantes para enriquecer esta investigación, así como mi desarrollo en el campo, lo cual dejará una huella imborrable en mi camino.

A mis compañeros de laboratorio, gracias por el apoyo y por compartir sus conocimientos conmigo en cada una de mis dudas, aprendí mucho de cada uno de ustedes, tanto en lo académico como en lo humano.

Mi más sincero agradecimiento al CONAHCyT, por el apoyo económico brindado a través de la beca de estudios de posgrado, así como a la UAM por las becas que me fueron concedidas durante esta etapa académica. De la misma manera agradezco a la Universidad de Phenikaa por permitirme realizar una estancia de investigación en sus instalaciones.

A mi familia y amigos, gracias por su amor incondicional, por su paciencia, comprensión y por ser mi sostén en los momentos de dificultad. Sin su respaldo constante, este logro no habría sido posible. Sus palabras de aliento, consejos oportunos, así como su compañía me dio fuerza en los momentos en que más la necesitaba.

Cada uno de ustedes ha sido parte fundamental en este recorrido, la generosidad de las personas que me rodearon y creyeron en mí fue una determinante para concluir esta tesis, la cual es no solo un producto académico, sino el reflejo de un proceso colectivo de aprendizajes compartidos.

A todos, gracias de corazón.

Neftali Escobar Monsalvo
UAM-Azcapotzalco
2025

Índice

1.	DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	1
1.1	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES	2
2.1	Electrodeposición.....	2
2.2	Electrolitos.....	4
2.3	Técnicas electroquímicas.....	7
3.	OBJETIVOS.....	10
3.1	OBJETIVO GENERAL.....	10
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
4.	HIPÓTESIS	11
5.	EXPERIMENTACIÓN	11
5.1	Electrodeposición de Cadmio.....	11
5.11	Solución electrolítica.....	11
5.12	Mediciones electroquímicas.....	12
5.13	Caracterización.....	12
5.2	Electrodeposición de Selenio.....	13
5.21	Solución electrolítica.....	13
5.22	Mediciones electroquímicas.....	13
5.23	Caracterización.....	13

5.3 Electrodeposición de partículas Se@CdSe	14
5.31 Solución electrolítica	14
5.32 Mediciones electroquímicas.	14
5.33 Caracterización.	14
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
6.1 Electrodepósitos de Cadmio (Cd).	15
6.11 Estudio potenciodinámico.	15
6.13 Estudio potencioestático.....	24
6.13 Caracterizaciones morfológicas y de composición.	32
6.2 Electrodepósitos de Selenio (Se).	41
6.21 Estudio potenciodinámico.	41
6.22 Estudio potencioestático.....	49
6.23 Caracterizaciones de composición.....	56
6.3 Comparación entre sistemas.	62
a. Síntesis del material Se@CdSe.	64
6.41 Estudio potenciodinámico.	66
6.42 Estudio potencioestático.....	70
6.43 Caracterizaciones morfológicas y de composición.	75
7. CONCLUSIONES.....	84
8. REFERENCIAS.	86

RESUMEN

En este proyecto de investigación se realizó, por primera vez, la síntesis del material selenio-seleniuro de cadmio con estructura core-shell (Se@CdSe) mediante electrodeposición, utilizando como solución electrolítica un disolvente eutéctico profundo (DES, por sus siglas en inglés), conformado por cloruro de colina y etilenglicol cuyo nombre es ethaline. La electrodeposición se llevó a cabo en un electrodo de carbono vítreo (ECV) en el cuál, primero, fueron depositadas partículas de selenio (Se) para posteriormente, mediante reacciones químicas de oxido-reducción y aplicando los potenciales de reducción necesarios, estas nanopartículas depositadas pudiesen formar una capa superficial de seleniuro de cadmio (CdSe) al ser llevadas a una segunda celda electroquímica con una solución que contenía cadmio (Cd). Para tal propósito se realizaron los estudios necesarios con la finalidad de determinar los potenciales de reducción tanto del Se como del Cd por separado, asegurándonos así que la reacción propuesta fuese capaz de llevarse a cabo.

Se observó la morfología de las deposiciones a partir de las caracterizaciones por medio del microscopio electrónico de barrido, SEM, para el Cd y Se@CdSe de igual manera se realizaron estudios de composición a partir de la técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersa, EDS. Se estudió el efecto del potencial aplicado para los sistemas de Se y Cd, mientras que para el sistema de Se@CdSe se estudió la influencia del tiempo de reducción dentro de la segunda celda electroquímica.

Para la determinación de los potenciales de reducción se utilizaron las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) y, finalmente, mediante el estudio de las familias de transitorios potencioestáticos, se realizaron los ajustes, con ayuda de modelos fisicomatemáticos, para poder determinar el mecanismo y la cinética de nucleación de las nanopartículas obtenidas.

1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

1.1 INTRODUCCIÓN.

En las últimas décadas, el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología ha desencadenado el interés en la obtención de materiales a esta escala (1 a 100 nm) por medio de diferentes métodos de síntesis, el interés radica en que los materiales con dichas dimensiones adquieren mejores propiedades. Los materiales sintetizados pueden tener aplicaciones tales como en la elaboración de materiales electrónicos, fotónicos, conversión y almacenamiento de energía; en la rama de la ingeniería biomédica, para la elaboración de materiales como sensores, entre otros muchos usos [1]. Un factor determinante en el uso final del material es la síntesis misma. La relevancia del crecimiento de los cristales, su dirección y tamaño, son los responsables de las propiedades que se le atribuyen, por lo que las variables de síntesis (reactivos, temperatura, presión, concentración, etc.) son muy importantes, al igual que el descubrir el proceso de nucleación del material sintetizado, de esta manera se pueden manipular las variables controlables desarrollando un material con las características y propiedades que se requieran para cierto uso en específico. En este sentido el seleniuro de cadmio, como partícula, es un material que ha demostrado tener buenas propiedades fotocatalíticas[2 y 3] mientras que el selenio ha demostrado ser un buen conductor eléctrico [4- 6].

Por otro lado, la estructura tipo core-shell ha probado, en investigaciones pasadas, aumentar las propiedades ópticas de sus componentes permitiendo aprovecharlas con una mejora considerable [7 - 9]. Aumentando, además, los métodos electroquímicos de síntesis para la creación de estas estructuras, los cuales permiten un cierto control en el grosor de la película electrodepositada y la morfología al realizar variaciones, entre otras cosas, de potenciales, tiempo de deposición y soluciones utilizadas como electrolitos en la celda electroquímica, parece ser una metodología atractiva de síntesis de materiales nanoestructurados[10 - 13].

Aún mejor, el uso de disolventes eutécticos profundos (DES) como electrolitos, los cuales son solventes tipo líquidos iónicos, pero con la mejora de ser más amigables con el medio ambiente y que, a comparación con las soluciones electrolíticas convencionales, cuentan con

una mejora en intercambio iónico favoreciendo así los sistemas en celdas electroquímicas, sugeriría que un sistema electroquímico conformado con éste presentará una mejora adicional[10, 14 - 17].

El presente trabajo se enfoca en la síntesis electroquímica de nanopartículas core-shell selenio-seleniuro de cadmio (Se@CdSe), con la innovación del uso del DES ethaline (cloruro de colina (ChCl) y etilenglicol (EG)) para, mediante análisis electroquímicos, obtener información acerca del mecanismo y cinética de nucleación de este nuevo nanomaterial y conocer algunas de las propiedades con las que cuenta.

2. ANTECEDENTES

2.1 Electrodeposición.

La electrodeposición es una técnica utilizada para la modificación de superficies de distintos materiales, con la finalidad de mejorarlas ya sea por estética o por razones funcionales. Esta técnica ha sido utilizada de manera exitosa para la obtención de nanomateriales. La técnica consiste, básicamente en la deposición de un metal o aleación en la superficie de otro metal o superficie conductora. Esto se logra a partir de la implementación de un sistema electroquímico conocido como celda electroquímica, consistente en un cátodo (el electrodo de trabajo en donde se deposita el material deseado a partir de la reducción), un ánodo (el electrodo de referencia en donde se lleva a cabo la oxidación), una solución electrolítica y una fuente de energía o batería que permita iniciar el proceso de electrólisis[18].

El tipo de depósito obtenido en el sustrato o material utilizado como electrodo de trabajo, depende de distintos factores, es decir, la nucleación del material cambia según determinadas variables, entre ellas se encuentra el material del cátodo, el tipo de solución electrolítica utilizada, el potencial de reducción utilizado, entre otros. La distribución del material en el sustrato depende del tipo de nucleación que se presente en un sistema en particular. Generalmente se identifican dos tipos principales de nucleación: nucleación instantánea y nucleación progresiva. En la primera, como su nombre lo sugiere, todos los núcleos son

formados instantáneamente una vez que se corre el sistema, lo que permite que el crecimiento de estos núcleos sea dependiente del tiempo (el crecimiento es homogéneo), mientras que, en la nucleación progresiva, los núcleos crecen gradualmente y llega un punto en donde comienzan a superponerse entre sí, lo que disminuye su velocidad de crecimiento[19 - 22].

Estos modelos de nucleación si bien, son referidos para muchos sistemas, no son únicos, ya que existen otros modelos matemáticos que pueden ser utilizados para describir con mayor certeza el comportamiento de un sistema determinado, describiendo así, que tipo de contribuciones pueden ser tomadas en consideración en el proceso de deposición de un material.

Los materiales obtenidos en las deposiciones pueden tener distintos tamaños y formas dependiendo del tiempo, el potencial y del método de deposición utilizado. Los materiales nanométricos son los que más atención han generado en los últimos años, debido a la mejora de sus propiedades físicas y se ha visto que la electrólisis es una técnica accesible para la elaboración de ellos. De esta manera podemos obtener materiales con nanoestructuras del tipo 1D, 2D y 3D, como nanoalambres, nanotubos, nanoerizos, nanopelículas, etc., que son utilizadas en distintas ramas de la industria, desde materiales utilizados como sensores, hasta recubrimientos anticorrosivos, la naturaleza de su uso depende de los precursores del material, la metodología de la síntesis y las condiciones de esta. Por ejemplo, los tamaños de los granos depositados pueden ser alterados al cambiar el pH, la temperatura, la composición del electrolito, la presión, la densidad de corriente, etc.

En la Tabla 1 se muestran algunos de los materiales que se han obtenido a partir de la electrodeposición y los usos que se les han dado.

Tabla 1. Ejemplos de nanopartículas y materiales obtenidos a partir del método de electrodeposición.

Material	Aplicación	Referencia
Hidroxiapatita	Biomédica (remplazar o rellenar cavidades óseas)	[23]
Aleaciones de Titanio	Medicina (substratos quirúrgicos con gran resistencia a la oxidación)	[23 y 24]
Capas de óxido de zinc	Electrónica (semiconductores, celdas solares, diodos)	[25]

Películas de Níquel	Catálisis (Cubierta de materiales para realizar electrocatálisis)	[26]
Nanopartículas de Dióxido de titanio reforzadas con Níquel	Electrónica (mejora en las propiedades fotoelectroquímicas, utilizadas para estudiar la transición electrónica en los semiconductores)	[27]
Películas de Hierro-Cromo-Fósforo	Electrónica (Resistencia a la corrosión)	[28]
Nanoestructuras de platino	Catálisis (Alta capacidad catalítica y estabilidad)	[29]
Nanoestructuras de estaño-antimonio	Energía (Uso como electrodo en baterías)	[30]

2.2 Electrolitos.

Los electrolitos comúnmente utilizados para realizar electrodeposiciones son soluciones salinas que permiten el intercambio iónico en el medio y el transporte de los iones hacia la superficie del cátodo, sin embargo, se han utilizado, de igual manera, líquidos iónicos para realizar este tipo de acciones, entre ellos destaca el uso de los llamados disolventes eutécticos profundos o DES, por sus siglas en inglés [31 - 33]. Este tipo de solventes fueron descubiertos hace poco más de 20 años al intentar encontrarse una alternativa para los líquidos iónicos convencionales debido a que el uso de estos no es tan accesible. El grupo de investigación de Abbot [31 - 33], descubrió que, al mezclar sales tales como las de amonio y sales metálicas, en determinados radios molares, podían hacer que el punto de fusión de estos componentes se redujera considerablemente a comparación al que tenían por separado. Un ejemplo de ello es la mezcla de cloruro de colina y urea, DES conocido como Reline, en una relación molar 1:2, esta mezcla se vuelve líquida sin ayuda de ningún otro factor o componente extra, a una temperatura de entre 23 a 25 °C, disminuyendo así el punto de fusión de los componentes que la integran (cloruro de colina y urea, 302 °C y 133° C, respectivamente). Otro ejemplo es el de la mezcla obtenida a partir de la relación molar de cloruro de colina con etilenglicol, conocido como Ethaline, 1:2, la cual encuentra su punto de fusión a una temperatura de

-36.15 °C, cuando sus componentes tiene puntos de fusión de 302 °C y -12.9 °C, respectivamente. El principio de cómo funcionan los DES todavía se está estudiando, por el momento solo se sabe que se requiere de una sal metálica y un componente donador de enlaces de hidrogeno para poder formarlos, sin embargo, no todos los donadores de enlaces de hidrogeno ni todas las sales metálicas pueden formar dichos solventes. Algunos de los componentes más comunes para la elaboración de DES mencionados en la literatura, se muestran en la Figura 1.

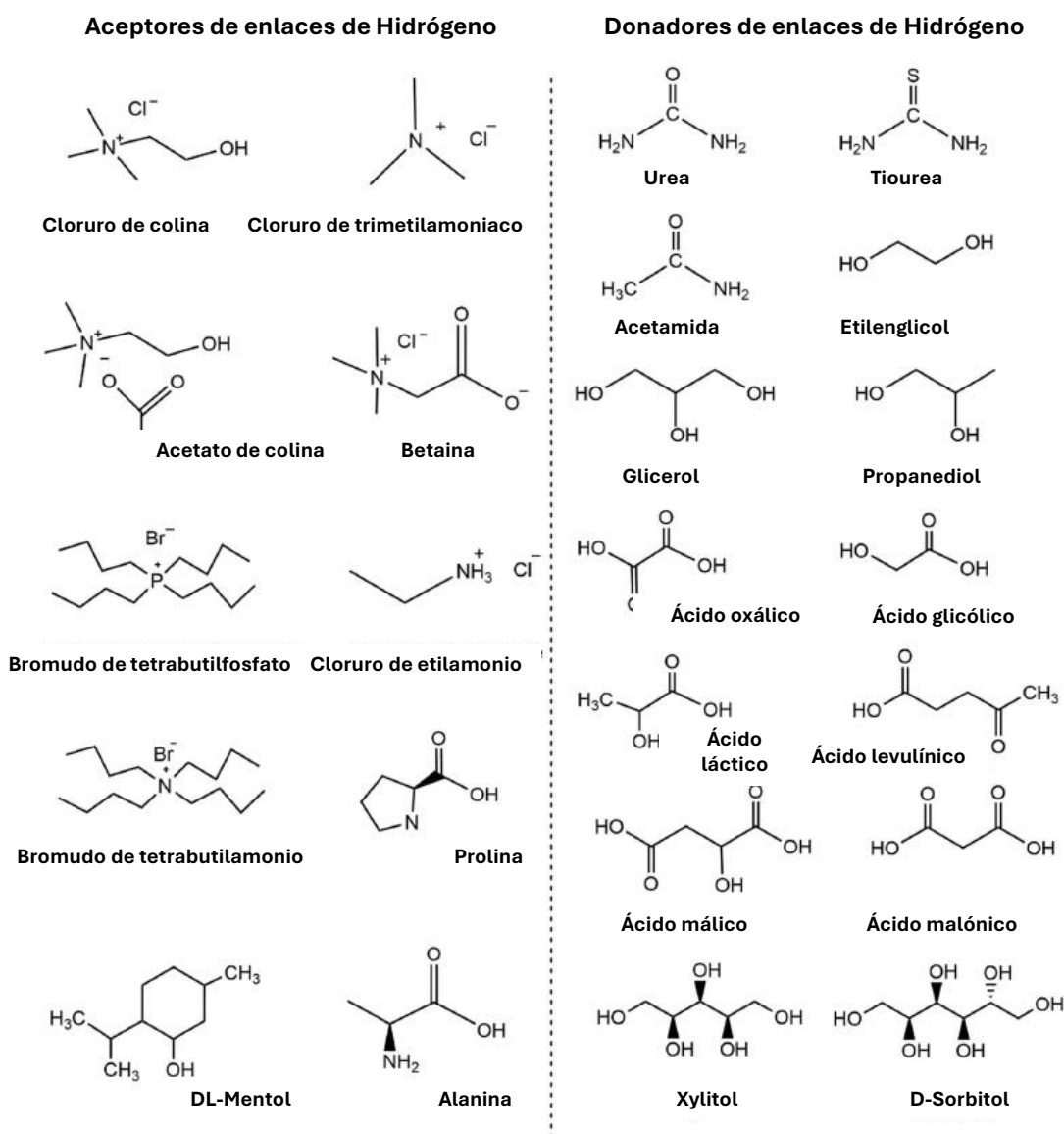


Figura 1. Aceptores y donadores de enlaces de hidrógeno comúnmente utilizados para la elaboración de DES[32].

Algunas de las ventajas mencionadas al utilizar este tipo de disolventes en celdas electroquímicas, son aquellas debido a sus propiedades fisicoquímicas, entre las que destacan su bajo punto de fusión al alcanzar su punto eutéctico en determinada relación molar entre sus componentes (2 o más) lo que permite que puedan ser utilizados a temperatura ambiente sin presentar problemas de viscosidad, lo que generaría una disminución en el intercambio iónico dentro de la solución. Otro de los puntos a su favor, es la baja concentración de agua que los integran, esto permite que la ventana de potenciales utilizados en las experimentaciones incremente sin que se corra el riesgo de presentarse la reducción u oxidación de este compuesto. La conductividad iónica y la facilidad que presentan para disolver óxidos metálicos también son factores destacables para su uso como electrolitos en los sistemas electroquímicos. Finalmente, estos solventes son ambientalmente amigables, pudiéndose reutilizar sin generar residuos tóxicos.

En la Figura 2 podemos observar la comparación entre los puntos de fusión que se presentan en la composición del ethaline y sus precursores, notándose que el punto eutéctico alcanzado al realizarse la relación molar 1:2 permite que sea posible su uso a temperaturas ambiente.

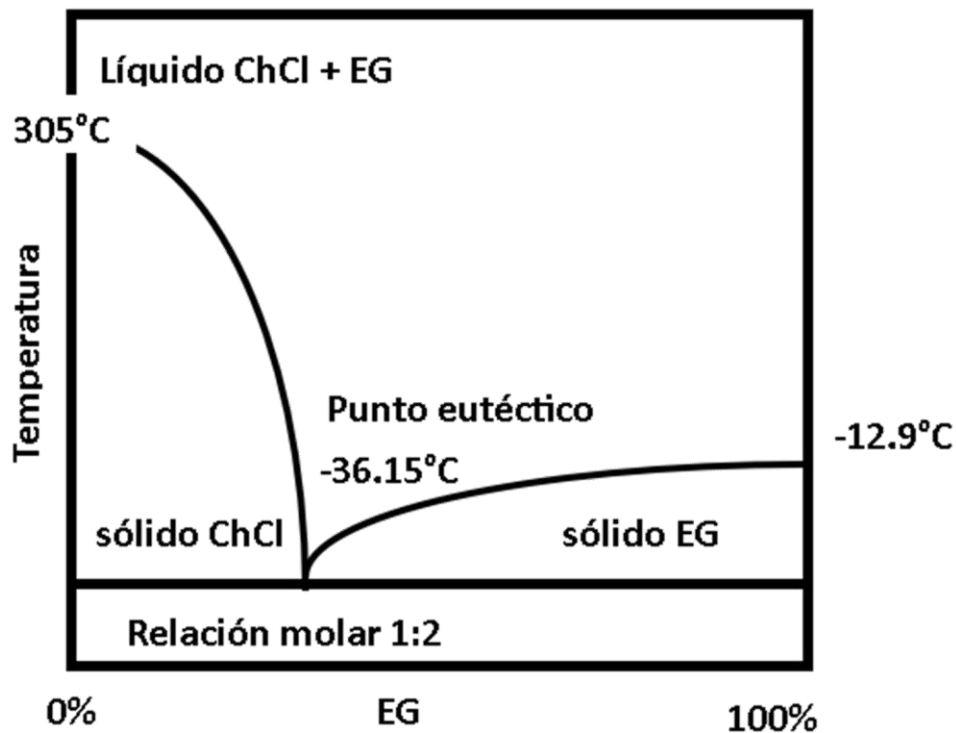


Figura 2. Esquema del diagrama de fases del sistema cloruro de colina-etilenglicol donde se observa el punto eutéctico para el DES llamado ethaline utilizado en esta investigación.

2.3 Técnicas electroquímicas.

A partir de las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría es posible determinar la corriente necesaria para poder llevar a cabo determinada deposición y, con el estudio de las familias de transitorios potencioestáticos, se pueden realizar ajustes con modelos fisicomatemáticos, que permiten darnos una idea acerca de lo que sucede en la nucleación de un determinado material.

La voltamperometría cíclica hace un análisis del cambio del potencial con respecto del tiempo dentro de una celda electroquímica conformada por tres electrodos (el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia o cuasi-referencia). Este cambio de

potencial es el que se realiza entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, tomando como base el potencial del electrodo de referencia. De esta manera podemos monitorear el cambio de corriente que se presenta en el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras que el cambio de voltaje se mide entre el electrodo de referencia y el de trabajo, estos cambios son registrados en los voltamperogramas, en donde se puede observar los potenciales de reducción y oxidación de los sistemas estudiados. En esta técnica, como su nombre lo sugiere, el potencial, después de recorrer un intervalo de valores determinado por el usuario, revierte su señal hasta terminar el proceso con el valor inicialmente aplicado, esto puede ser repetido durante varios ciclos, según el usuario así lo decida [34 y 35].

La técnica de cronoamperometría mide el cambio de corriente con respecto al tiempo para un potencial determinado, es decir, es una técnica potenciostática a partir de la cual se pueden determinar los tipos de nucleación que se presentan en los sistemas estudiados con ayuda del análisis de las curvas obtenidas [36].

Con estos estudios se obtiene importante información para la comprensión de las propiedades de los materiales electrodepositados y el posible uso que se les pudiese dar.

Entre los materiales electrodepositados que han despertado el interés en las recientes investigaciones se encuentra el Se, el cuál ha demostrado tener unas buenas propiedades como semiconductor y conductor eléctrico [37] y en su forma de nanopartículas elementales (SeNPs) se han observado propiedades tales como actividad antioxidante, por su elevada capacidad para neutralizar especies reactivas de oxígeno; baja toxicidad, lo que las hace seguras para aplicaciones en el área biomédica; alta biocompatibilidad, al ser funcionalizadas con moléculas orgánicas o biomoléculas; altas propiedades fotocatalíticas y semiconductoras, lo que permite su uso en sensores, biosensores, dispositivos optoelectrónicos y procesos fotocatalíticos y, también cuentan con una alta capacidad antimicrobiana, lo que las hace útiles en el campo de la medicina [38]. Por otro lado, el interés por el CdSe se basa en los usos que se le puede dar a este compuesto en distintos campos tecnológicos actuales, entre los que destacan las celdas solares, transistores de alta eficiencia, aparatos optoelectrónicos, nano transistores, etc., usos que se le pueden dar gracias a sus propiedades tales como su alta eficiencia cuántica de emisión, su estabilidad fotoluminiscente, sus propiedades ópticas dependientes del tamaño, además cuenta con una

gran compatibilidad con técnicas de autoensamblaje, lo que permite la creación de estructuras híbridas con otras moléculas[39 y 40].

En anteriores investigaciones se han realizado las síntesis dichos materiales a partir de diferentes metodologías y técnicas, sin embargo, no se han reportado en la actualidad algún intento por sintetizar partículas tipo core-shell que estén integradas por ambos materiales (Figura 3). La ventaja que presenta esta estructura se debe a la incorporación de las propiedades de sus componentes de manera independiente y también adquieren nuevas propiedades al hacerse la unión de ellos, siendo el campo de la electrocatálisis uno de los más estudiados para este tipo de estructuras [41 - 43].

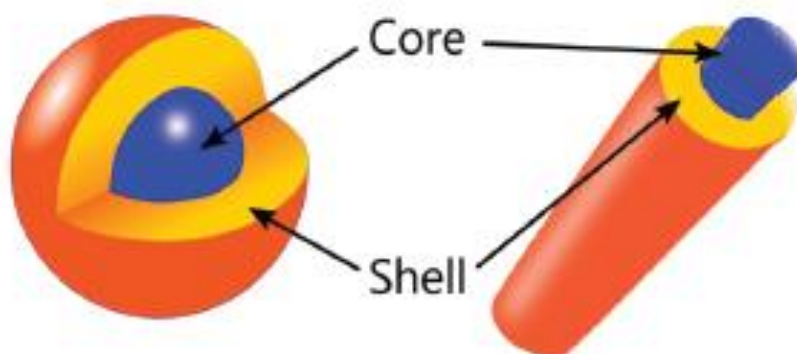


Figura 3. Esquema de las estructuras de materiales tipo core-shell para morfologías esférica y nanotubo.[44]

Es por ello por lo que el desarrollo de un material core-shell con materiales tales como el Se y el CdSe, promete tener propiedades interesantes para distintas áreas tecnológicas modernas.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

- Proponer el mecanismo y cinética de nucleación de nanopartículas core-shell Se@CdSe a partir de ethaline sobre electrodo de carbono vítreo (ECV) para obtener información de las propiedades del material.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar el mecanismo y cinética de nucleación y crecimiento electroquímico de partículas de Cadmio (CdNPs) sobre ECV a partir de sus iones Cd (II) disueltos en ethaline.
- Definir el mecanismo y cinética de nucleación y crecimiento electroquímico de nanopartículas de Selenio (SeNPs) sobre ECV a partir de sus iones Se (IV) disueltos en ethaline.
- Definir el mecanismo y cinética de nucleación y crecimiento electroquímico de CdSe sobre el ECV modificado con SeNPs (ECV-SeNPs) a partir de iones Cd (II) disueltos en ethaline para formar nanopartículas tipo core-shell Se@CdSe (ECV/Se@CdSe).
- Examinar la morfología y composición de los ECV/CdNPs y ECV/Se@CdSe mediante las técnicas de caracterización SEM y EDS.
- Caracterizar mediante técnicas de XPS y UV-Vis los ECV modificados: ECV/CdNPs y ECV/SeNPs.
- Relacionar la influencia del potencial del electrodo sobre las características fisicoquímicas de las nanopartículas de Cd y Se electrodepositadas.
- Mostrar la influencia del tiempo de reacción entre las SeNPs y el Cd (II) dentro de la segunda celda, para la formación del ECV/Se@CdSe.

4. HIPÓTESIS

El uso del disolvente eutéctico profundo ethaline, permitirá llevar a cabo la síntesis electroquímica de nanopartículas SeNPs sobre un ECV, y posteriormente recubrir las con CdSe para formar nanoestructuras tipo core-shell, Se@CdSe, mediante la reducción de SeNPs en ethaline conteniendo Cd (II). Además, las nanopartículas de Se@CdSe presentarán propiedades mejores que las de sus precursores.

5. EXPERIMENTACIÓN

Se estudiaron tres sistemas electroquímicos (ECV / 20 mM Cd (II) en Ethaline, ECV/ 20 mM Se (IV) en Ethaline y ECV SeNPs / mM Cd (II) en Ethaline para observar el comportamiento que se presenta dentro de las deposiciones al hacerse uso del DES como electrolito:

5.1 Electrodeposición de Cadmio.

5.11 Solución electrolítica.

El DES se preparó con relación molar 1:2, a partir de cloruro de colina (ChCl) y etilenglicol (EG). Se pesó en una balanza analítica la masa correspondiente para la preparación la mezcla eutéctica. Posteriormente, se colocó sobre una parrilla a 70 °C durante 4 horas y se mantuvo en agitación para acelerar el proceso de obtención del líquido iónico. Una vez sintetizado el DES, se prepararon con él la solución de 20 mM de Cd, a partir de sulfato de cadmio octahidratado. ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 99% pureza)

5.12 Mediciones electroquímicas.

Los estudios electroquímicos del sistema se realizaron en un bipotenciostato Biologic, utilizando el programa EC-Lab para realizar las voltamperometrías cíclicas, así como las cronoamperometrías correspondientes para ello. La celda electroquímica fue constituida por tres electrodos: el electrodo de trabajo (ECV de 6mm de diámetro), El contra electrodo (barra de grafito) y el electrodo de referencia (alambre de plata). Todos los electrodos fueron sometidos a limpieza antes de su inmersión en la solución electrolítica para evitar impurezas, este procedimiento se repitió en cada una de las repeticiones realizadas. La temperatura de la celda electroquímica se mantuvo a 35°C para asegurar un intercambio iónico propicio en el sistema. Las voltamperometrías cíclicas se llevaron a cabo en una ventana de -1.3 a 0.025 V en el sentido de la reducción.

5.13 Caracterización.

Imágenes de las partículas obtenidas del Cadmio fueron realizadas con ayuda del equipo de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del Centro de Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional, en donde se realizaron también los estudios de Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (EDS) para el estudio elemental de los depósitos utilizando un equipo JEOL JSM 6701 con software Versión 1.4. La determinación de los estados de oxidación se realizó por medio de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) en el Instituto Mexicano de Petróleo (IMP) usando radiación $AlK\alpha$ (1486 eV) mediante el software Thermo Advantage 5. Los estudios de espectroscopía ultravioleta visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) para la determinación de band gap, fueron llevados a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco en el laboratorio de catálisis utilizando un accesorio de Reflectancia Difusa de Sólidos Agilent Technologies Cary 1G.

5.2 Electrodeposición de Selenio.

5.21 Solución electrolítica.

A partir del blanco del DES ethaline realizado anteriormente, se prepararon con él la solución de 20 mM de Se, a partir de sulfato de 1) tetracloruro de selenio (IV) (SeCl_4 , 36% pureza) y 2) óxido de selenio (IV) (SeO_2 , 99% pureza). Estas soluciones se dejaron a temperatura de 70 °C y agitación constante para su posterior uso en los análisis electroquímicos correspondientes.

5.22 Mediciones electroquímicas.

Los estudios electroquímicos del sistema se realizaron en un bipotenciostato Biologic, utilizando el programa EC-lab para realizar las VC y las CA. Nuevamente, la celda electroquímica fue constituida por tres electrodos: el electrodo de trabajo (ECV de 6mm de diámetro), El electrodo de referencia (barra de grafito) y el electrodo de referencia (alambre de plata). Todos los electrodos fueron sometidos a limpieza antes de su uso, como en el caso del cadmio y de la misma manera la temperatura de la celda electroquímica se mantuvo a 35°C para asegurar un intercambio iónico propicio en el sistema. Las voltamperometrías cíclicas se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 0.6 a -1.0 V en el sentido de la reducción, ventana que posteriormente se redujo a un intervalo de 0.4 a -0.4 V.

5.23 Caracterización.

La determinación de los estados de oxidación de los depósitos de Se/ECV se realizó por medio de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) en el Instituto Mexicano de Petróleo (IMP) usando radiación $\text{AlK}\alpha$ (1486 eV) mediante el software Thermo Advantage 5.

Las caracterizaciones de UV-Vis DRS, así como Raman, fueron realizados en el laboratorio de catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana plantel Azcapotzalco utilizando un accesorio de Reflectancia Difusa de Sólidos Agilent Technologies Cary 1G así como un espectrofotómetro Raman In Via Renishaw con un laser de longitud de onda de 523 nm.

5.3 Electrodeposición de partículas Se@CdSe

5.31 Solución electrolítica

Para este sistema se utilizó la solución preparada con el DES ethaline con una concentración de 20 mM de Cd (II) mencionada en la sección 5.11 de este documento.

5.32 Mediciones electroquímicas.

Los estudios electroquímicos del sistema se realizaron en un bipotenciostato VersaSTAT, utilizando el programa Versa-Studio para realizar las voltamperometrías cíclicas, así como las cronoamperometrías correspondientes para ello. La celda electroquímica fue constituida por tres electrodos: el electrodo de trabajo (ECV de 6mm de diámetro con depósito de SeNPs), el contraelectrodo (barra de grafito) y el electrodo de referencia (alambre de plata). Los últimos dos electrodos mencionados fueron sometidos a limpieza antes de su inmersión en la solución electrolítica para evitar impurezas, este procedimiento se repitió en cada una de las repeticiones realizadas. La temperatura de la celda electroquímica se mantuvo a 35°C para asegurar un intercambio iónico propicio en el sistema. Las voltamperometrías cíclicas se llevaron a cabo en una ventana de -1.3 a 0.07 V en el sentido de la reducción.

5.33 Caracterización.

Imágenes de las partículas obtenidas del Se@CdSe fueron realizadas con ayuda del equipo de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de la universidad Phenikaa, en Ha Noi,

Vietnam, en donde se realizaron también los estudios de Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (EDS) para el estudio elemental de los depósitos utilizando un equipo IMS-NKL S-4800 con ayuda del software EMSA/MAS 1.0.

La determinación de los elementos presentes en el depósito obtenido se llevó a cabo a partir de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) en el Instituto Mexicano del Petróleo usando radiación $AlK\alpha$ (1486 eV) mediante el software Thermo Advantage 5.

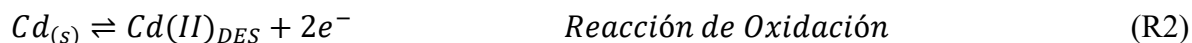
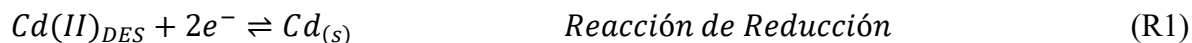
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 Electrodepósitos de Cadmio (Cd).

6.11 Estudio potenciodinámico.

Para estudiar el sistema de Cd (II) en ethaline, se realizó el estudio de VC obteniéndose la gráfica de voltamperograma, en donde podemos observar el pico catódico y anódico que se producen al realizarse los cambios de potencial, los cuales a su vez provocan cambios en la corriente del sistema indicando las semirreacciones de oxidación y reducción que se producen sobre la superficie del electrodo ECV. Este estudio se realizó empezando el barrido del potencial en 0 V en sentido de la reducción, hasta una ventana de -1.3 V, para posteriormente invertir el sentido del escaneo hasta llegar nuevamente a 0 V, como se muestra en la Figura 4 a). Se puede ver que el pico de reducción comienza su aparición a partir de un potencial menor a -0.7 V y desaparece en potenciales menores a -0.9, indicando que en estos potenciales el sistema deja de tener esta semirreacción y comienza un nuevo proceso. Por otro lado, se observa que, al invertir el barrido de potenciales hacia valores más positivos, se forma el pico de oxidación, en este caso, se puede ver el inicio de la curva a partir de potenciales mayores a -0.8 V terminando aproximadamente en -0.4 V, en donde el proceso de oxidación para este sistema termina.

En la misma Figura se muestran las ecuaciones correspondientes a las reacciones de oxidación y reducción presentes en el sistema siendo las siguientes:

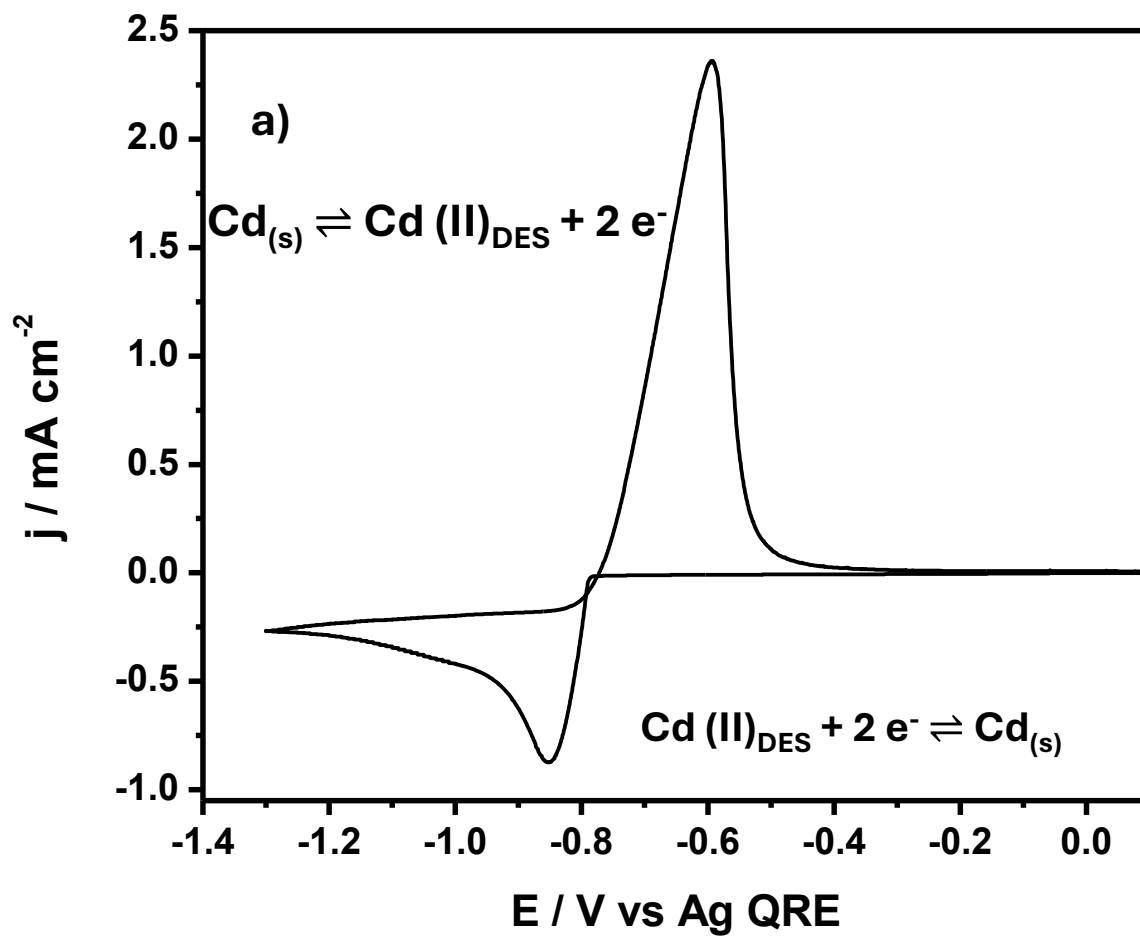


Se puede observar de igual forma, que las semireacciones de óxido-reducción para este sistema se encuentran dentro de un intervalo de potenciales negativos y que solo muestran un pico de oxidación y uno de reducción, lo que implica que no existe otra reacción química cercana en estos intervalos de potencial.

Por su parte, el primer entrecruce formado en el voltamperograma, en el sentido de la oxidación, entre la rama catódica y la rama anódica, indica que se está llevando a cabo la nucleación y crecimiento del $Cd_{(s)}$ sobre la superficie del ECV, proceso descrito a partir de la reacción (R1). Mientras que el segundo entrecruce señala el potencial de equilibrio, E_{eq} , entre las especies $Cd(II)$ y $Cd(0)$.

La Figura 4 b) muestra el efecto que tiene la variación de la velocidad de barrido, en mV/s, en el desplazamiento de los picos catódico y anódico del sistema, a partir de la familia de voltamperogramas cíclicos. Se puede observar que, al realizar un barrido a mayores velocidades, los picos de reducción se desplazan a potenciales más negativos, siendo el caso contrario para los picos correspondientes a la oxidación, sin embargo, para ambos casos se puede observar un aumento de densidad de corriente con el aumento de velocidad.

Una vez obtenidos los voltamperogramas a distintas velocidades de barrido (estudio de velocidades) fue posible realizar su análisis para poder determinar qué tipo de control rige el sistema, es decir, cual es el paso más lento dentro de la celda electroquímica en las reacciones presentadas en este caso de estudio.



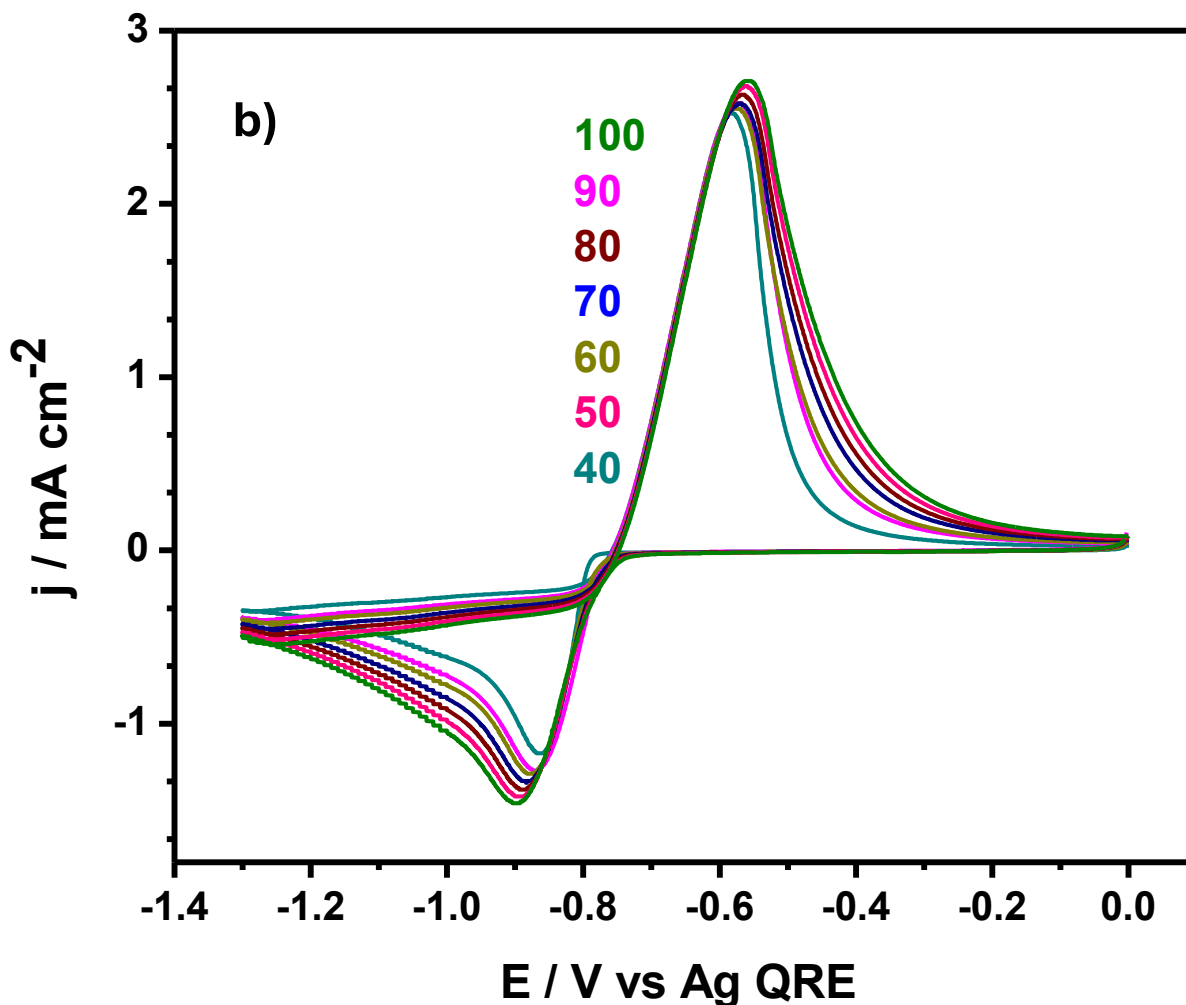


Figura 4. a) Voltamperograma cíclico típico obtenido el sistema ECV/ 20 mM Cd (II) en Ethaline a 35°C y una velocidad de barrido de potencial de 40 mVs⁻¹. El barrido comenzó en 0.025V en sentido de la reducción, b) Familia de voltamperogramas cíclicos para el mismo sistema en a) y diferentes velocidades de barrido del potencial indicadas en la figura en mVs⁻¹.

La Figura 5 muestra la relación presentada por el valor de las densidades de pico catódico, j_{pc} , con respecto a la variación de la raíz cuadrada de las velocidades de barrido, v . El ajuste lineal de esta relación es presentado a partir de la siguiente ecuación:

$$j_{pc} = -0.0007 - 0.0023v^{0.5} \quad (1)$$

En donde j_{pc} es la densidad de corriente dada en mA cm⁻² y $\nu^{0.5}$ es la raíz de la velocidad de barrido en (mVs⁻¹)^{0.5}. El valor del coeficiente de regresión ajustada, R², obtenido fue de 98.72% lo que indica que, de acuerdo con la ecuación de Berzins-Delahay (2)[45], [46] para la deposición de metales en electrodos sólidos, el sistema está controlado por la difusión.

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

En donde:

D = coeficiente de difusión de los iones metálicos [cm²/s]

z = número de electrones transferidos durante la nucleación

C_0 = Concentración en el seno de la solución de la especie electroactiva [mol/cm³]

ν = Velocidad de barrido [mVs⁻¹]

T = Temperatura [K]

R = Constante de gases ideales [J mol⁻¹K⁻¹]

F = Constante de Faraday [C mol⁻¹]

A partir de esta fórmula es posible determinar el coeficiente de difusión del sistema. Para este caso, la ecuación de Berzins-Delahay permite obtener un valor promedio de 7.42 x 10⁻⁸ cm²/s.

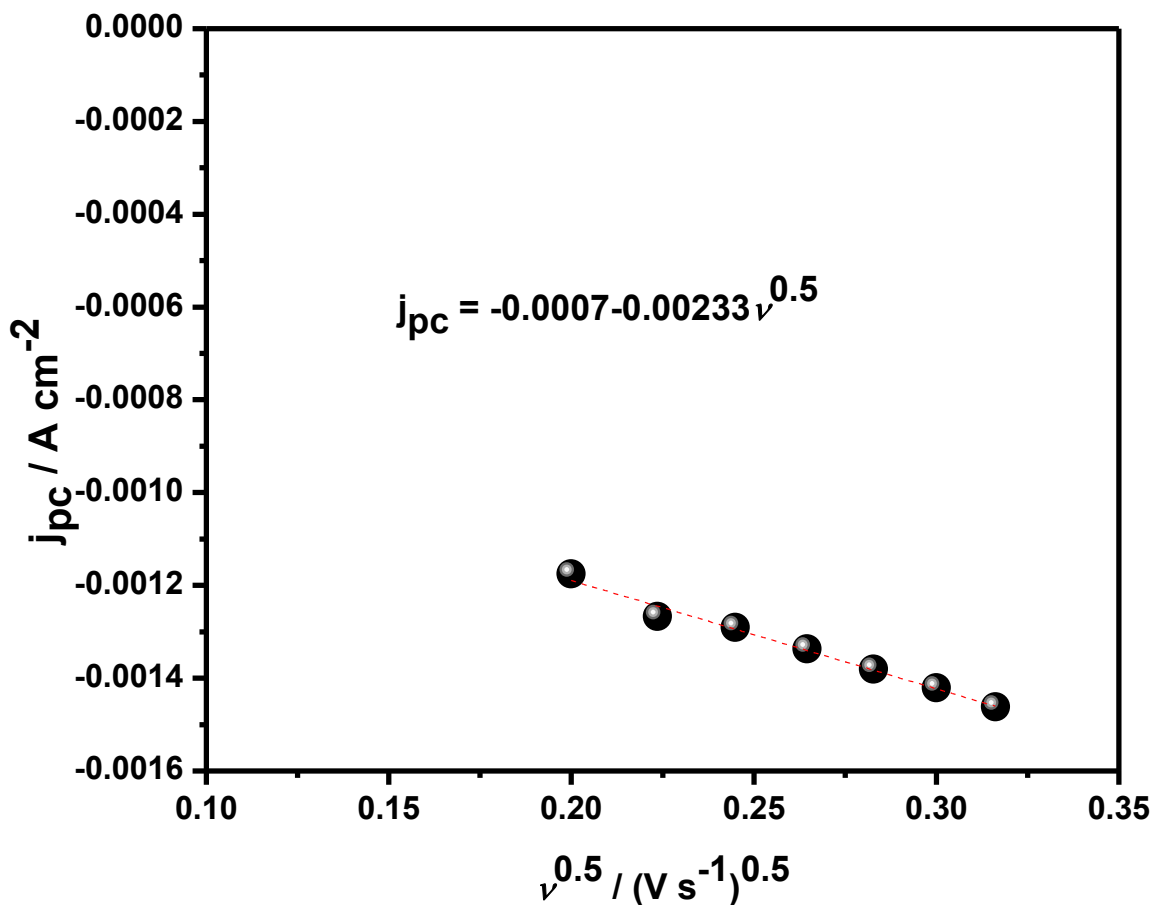


Figura 5. Variación de la densidad de corriente de pico catódicos, j_{pc} , de los voltamperogramas mostrados en la Figura 4 b) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, $v^{0.5}$.

Como se mostró anteriormente, es posible ubicar el valor aproximado del potencial de equilibrio a partir de VC, para este caso, el potencial de equilibrio corresponde al segundo entrecruce del voltamperograma en sentido de la oxidación, como se muestra en la Figura 6 a), en donde podemos apreciar que el entrecruce se encuentra en un valor de potencial cercano a -0.74 V, con esta información es posible realizar una conversión de los datos del VC a sobrepotencial, η , para obtener un gráfico como el mostrado en la Figura 6 b), el cual nos muestra las distintas corrientes que integran el sistema: la corriente de la rama anódica, j_a ; la corriente de la rama catódica, j_c , y la corriente total del sistema. Es posible notar que la

corriente total en términos de sobrepotencial pasa por el origen de la gráfica, también se puede ver que en ese rango de densidad de corriente y de sobrepotencial, las corrientes anódica y catódica tienen un comportamiento inverso entre sí.

Una vez determinado el potencial de equilibrio de los distintos valores de velocidad de barrido, a partir de las VCs, fue posible realizar las gráficas de Tafel y realizar el cálculo del sobrepotencial, η ($\eta = E - E_{eq}$). La Figura 7 muestra el logaritmo natural de la corriente de intercambio contra el sobrepotencial aplicado para las distintas velocidades, también se observan los ajustes lineales de las ramas catódicas y anódicas del grafico de Tafel (3 y 4) obtenidas a partir de las ecuaciones de Butler-Volmer [47] para la determinación de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y el coeficiente de transferencia de energía, α , mostrados en la Tabla 2. Donde j es la densidad de corriente en $A\ cm^{-2}$, F es la constante de Faraday en $C\ mol^{-1}$, R es la constante universal de los gases en $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$, T es la temperatura en K, z es el número de electrones transferidos y η es el sobrepotencial.

$$\ln|j| = \ln(j_a) + (1 - \alpha)zFR^{-1}T^{-1}\eta \quad (\text{rama anódica}) \quad (3)$$

$$\ln|j| = \ln(j_c) - \alpha zFR^{-1}T^{-1}\eta \quad (\text{rama catódica}) \quad (4)$$

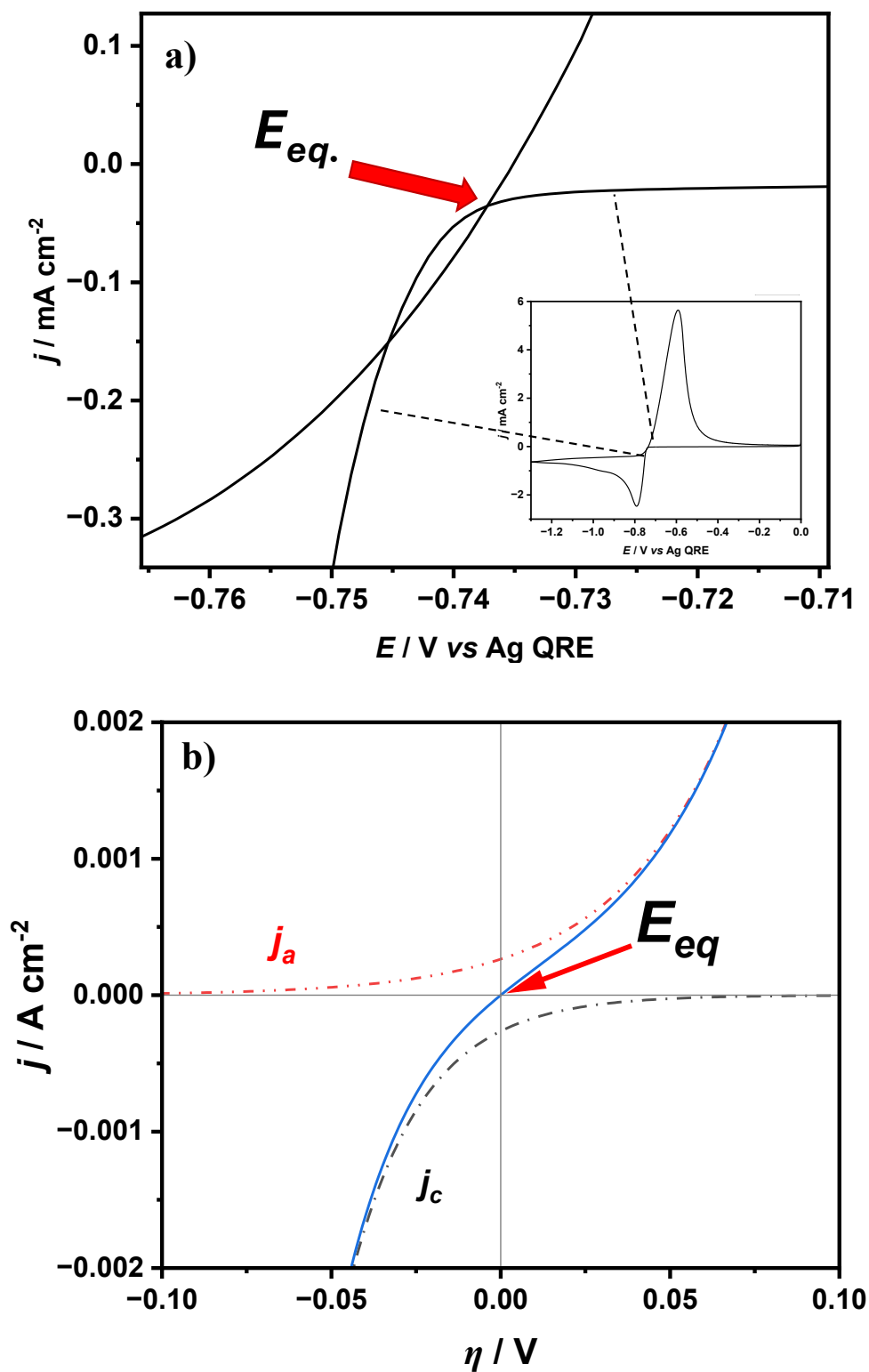


Figura 6. Potencial de equilibrio del sistema ECV / 20 mM Cd (II) en ethaline a 35°C en
a) una representación de densidad de corriente contra potencial (voltamperograma) y b)
densidad de corriente contra sobrepotencial η

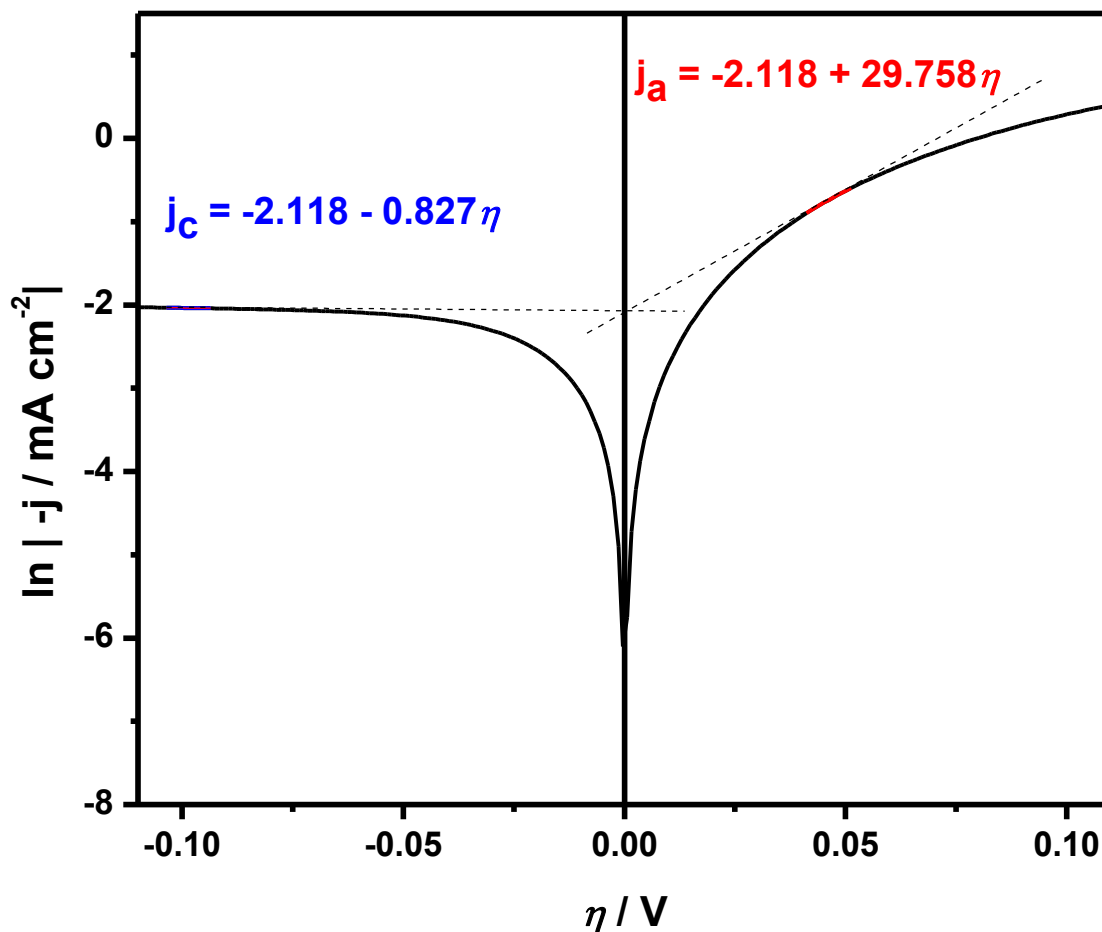


Figura 7. Curvas de Tafel para el sistema de ECV / 20 mM Cd (II) en ethaline y análisis de ramas anódica y catódica (3 y 4) en términos de sobrepotencial.

Tabla 2. Valores de densidad de corriente de intercambio, j_o , y coeficiente de transferencia, α , con la velocidad de barrido, v , de 10 mV s^{-1} obtenido a partir de las curvas de Tafel correspondientes a la Figura 7, conforme a la ecuación (5) para la rama anódica.

v/mVs^{-1}	$(1-\alpha)zF/RT$	j_o/mAcm^{-2}	α
10	29.76	0.121 ± 0.001	0.605 ± 0.006

6.13 Estudio potencioestático

Se realizaron CAs mostrados en la Figura 8, a distintos potenciales dentro del intervalo correspondiente al pico catódico mostrado en el VC de la Figura 4 a). Todos los CAs muestran las características típicas de procesos de nucleación múltiple con crecimiento tridimensional limitado por la difusión de la especie electrodepositante, tal y como se describen en múltiples trabajos relacionados [10, 12, 13, 17, 19-21].

Podemos observar cómo, al aplicar un potencial más negativo en el sistema estudiado, el valor máximo de la curva obtenida aumenta y se desplaza hacia valores menores de tiempo, lo que indica que la superficie del electrodo de trabajo se cubre con el material en un menor espacio de tiempo.

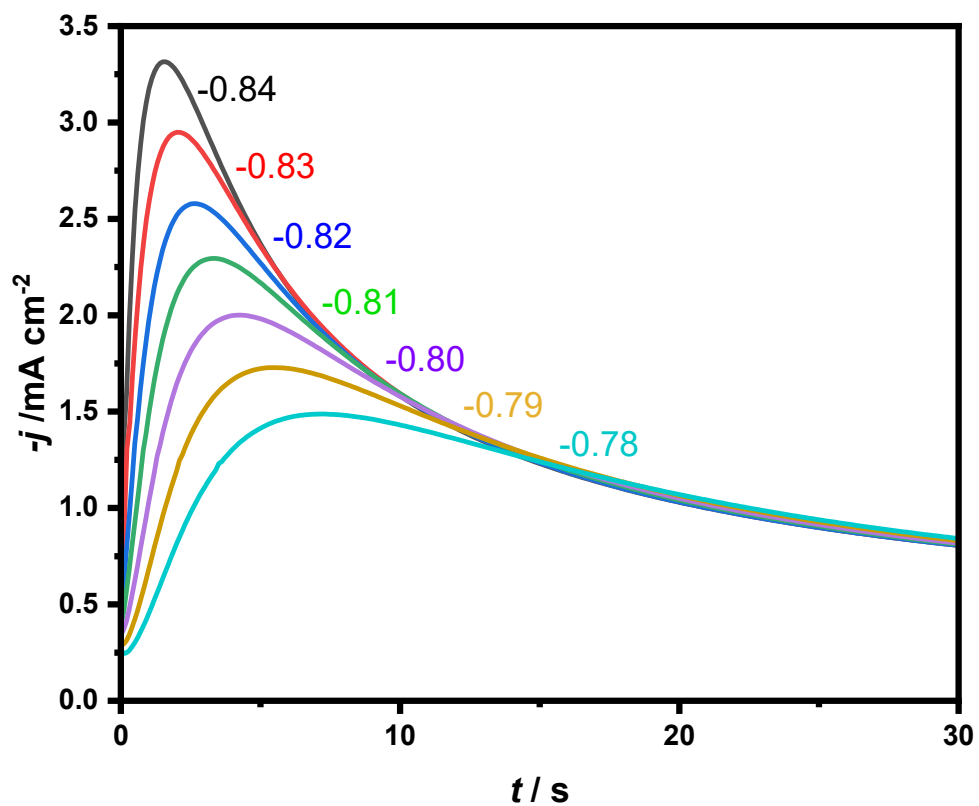


Figura 8. Familia de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente para el sistema ECV / 20 mM Cd (II) en ethaline a diferentes potenciales, en V, indicados en la gráfica.

En la Figura 9 podemos ver más claramente este fenómeno al realizarse un gráfico correspondiente a los valores máximos de los picos de cada uno de los transitorios potencioestáticos realizados, cuyos valores se encuentran en la Tabla 3.

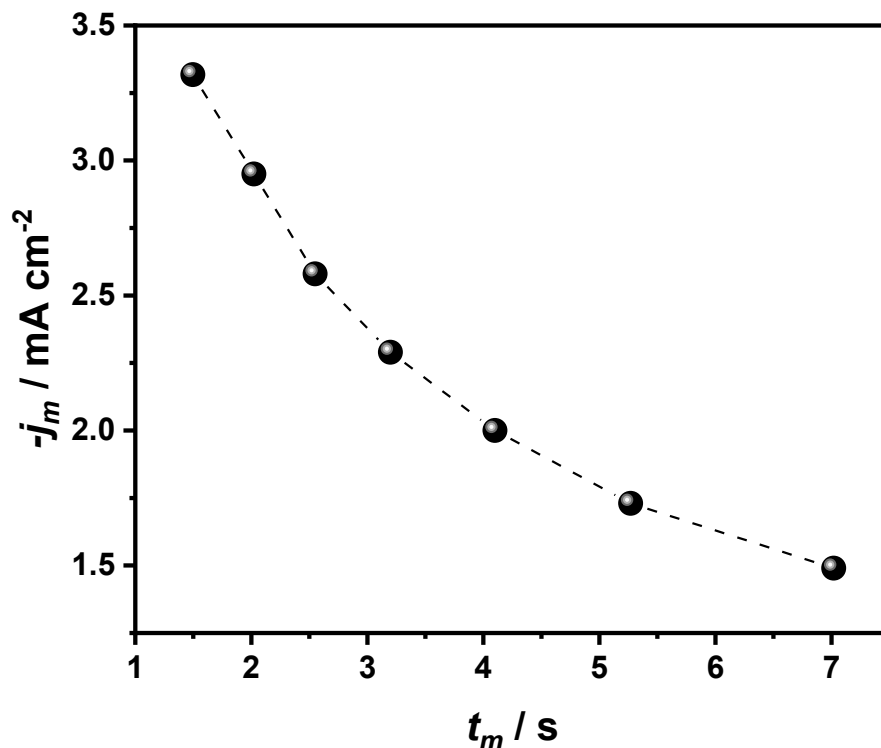


Figura 9. Gráfica obtenida a partir de la Tabla 3, en donde se muestra la variación de los valores máximos de corriente al realizar el análisis de los transitorios potencioestáticos de la Figura 8.

Tabla 3. Valores de las coordenadas correspondientes a los máximos de corriente, t_m y j_m , para los datos de la Figura 8, correspondientes a los potencioestáticos de densidad de corriente para el ECV/ 20 mM Cd (II) en ethaline a 35 ° C.

E/V	t_m/s	j_m/ mAcm^{-2}
-0.84	1.4959	3.318
-0.83	2.022	2.95
-0.82	2.55	2.58
-0.81	3.2	2.29
-0.8	4.1	2
-0.79	5.27	1.73
-0.78	7.02	1.49

Para obtener una primera aproximación acerca de qué modelo de nucleación podría ser utilizado para describir este sistema, se realizó una comparación de algunas de las CAs experimentales con el modelo adimensional de Scharifker y Hills [19] para nucleación instantánea y progresiva mostradas en la Figura 10, en donde se muestra el análisis de la

curva experimental correspondiente al transitorio potencioestático obtenido a un potencial de -0.82 V. Podemos observar que la curva experimental, representada por los círculos azules en el gráfico, se encuentra entre ambos modelos adimensionales, en donde la línea punteada representa el modelo de nucleación instantánea y la línea sólida el modelo de nucleación progresiva, este comportamiento se repitió en las demás curvas experimentales, es por ello que se requirió realizar un ajuste con algún modelo que coincidiera más con los datos obtenidos a partir de las CAs..

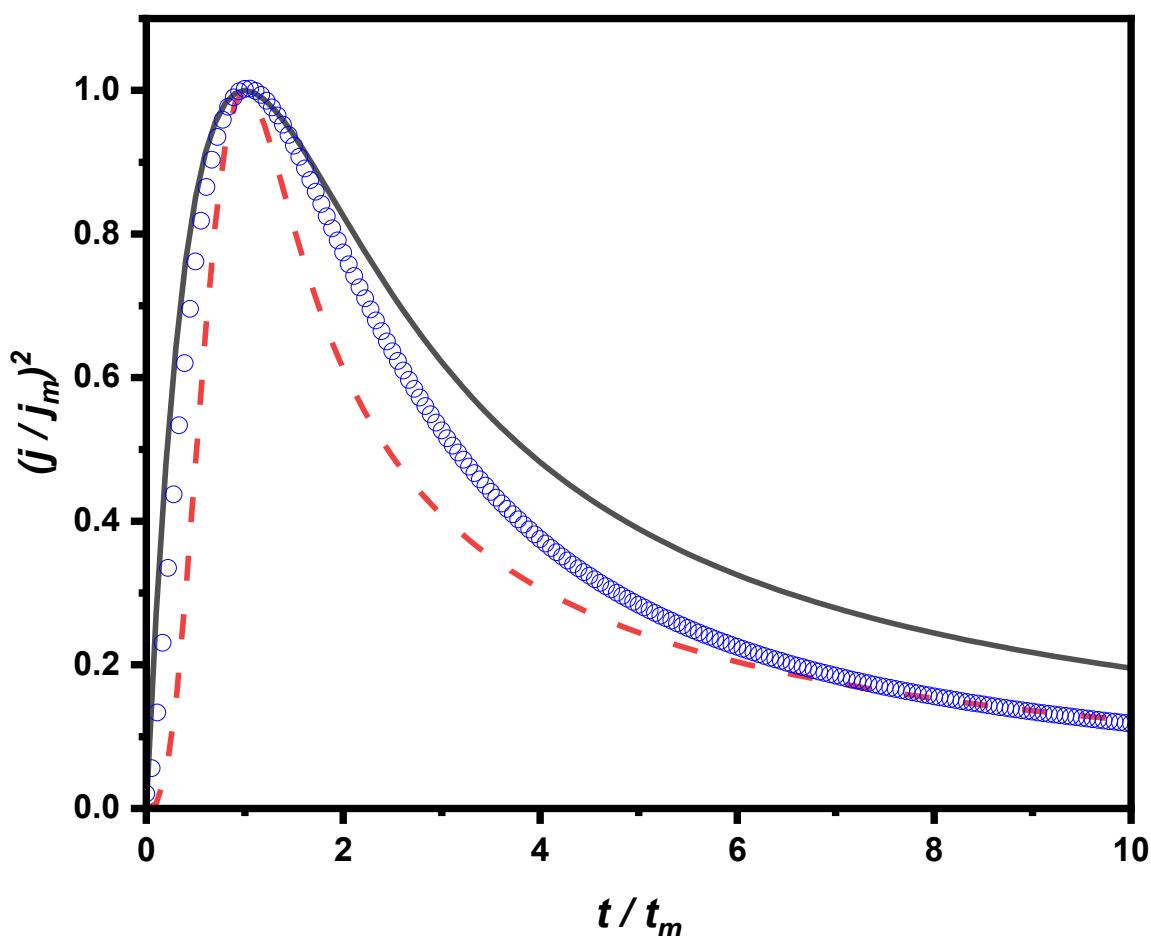


Figura 10. Comparación de las curvas adimensionales teóricas para las nucleaciones instantánea y progresiva, propuestas por Scharifker y Hills [19], con el transitorio potencioestático experimental obtenido a -0.82 V ($\circ$ experimental, — instantánea y --- progresiva) ver Figura 8, previamente normalizado a través de las coordenadas de su máximo de densidad de corriente, ver Tabla 4.

De igual manera, a partir de la comparación con las curvas adimensionales, se pudo observar que el sistema no contaba con contribuciones en la densidad de corriente correspondientes a la reducción de agua o adsorción [45], 48 - 50], es por ello por lo que se realizó un ajuste con un modelo de nucleación simple, cuya densidad de corriente fuese únicamente producto de la nucleación de las partículas sin la contribución de algún otro tipo de fenómeno que se pudiese haber llevado a cabo sobre la superficie del electrodo o dentro de la solución electrolítica.

En la Figura 11 se muestra el ajuste correspondiente al modelo de Scharifker y Mostany [21] para los sistemas que cuentan únicamente con nucleación 3D. Se puede observar que el ajuste concuerda con los datos experimentales obtenidos para este sistema para cada uno de los potenciales aplicados.

La Tabla 4 contiene los valores de los parámetros cinéticos del sistema obtenidos a partir de la familia de transitorios potenciostáticos y del modelo de ajuste antes mencionado (4 y 5), en donde la densidad de corriente total, $j_{total}(t)$, reportada se puede describir de la siguiente manera:

$$j_{total} = j_{3D} \quad (4)$$

Que al parametrizarse resulta en la siguiente ecuación:

$$j_{3D(total)} = (P_1 t^{\frac{1}{2}}) \left\{ 1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

Donde

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}C_0}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (5.1)$$

$$P_2 = N_0 \pi D \left(\frac{8\pi MC_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

$$P_3 = A \quad (5.3)$$

Siendo C_0 la concentración inicial del ion metálico en la solución, en mol cm^{-3} ; ρ y M , son la densidad y el peso molar del Cd, en g y g mol^{-1} , respectivamente; D es el coeficiente de difusión del Cd (II) en ethaline, dado en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; F la constante de Faraday, en A s mol^{-1} ; z el número de electrones intercambiados durante la reacción, A y N_0 corresponden a la frecuencia de nucleación y al número de sitios activos para la nucleación del metal, respectivamente.

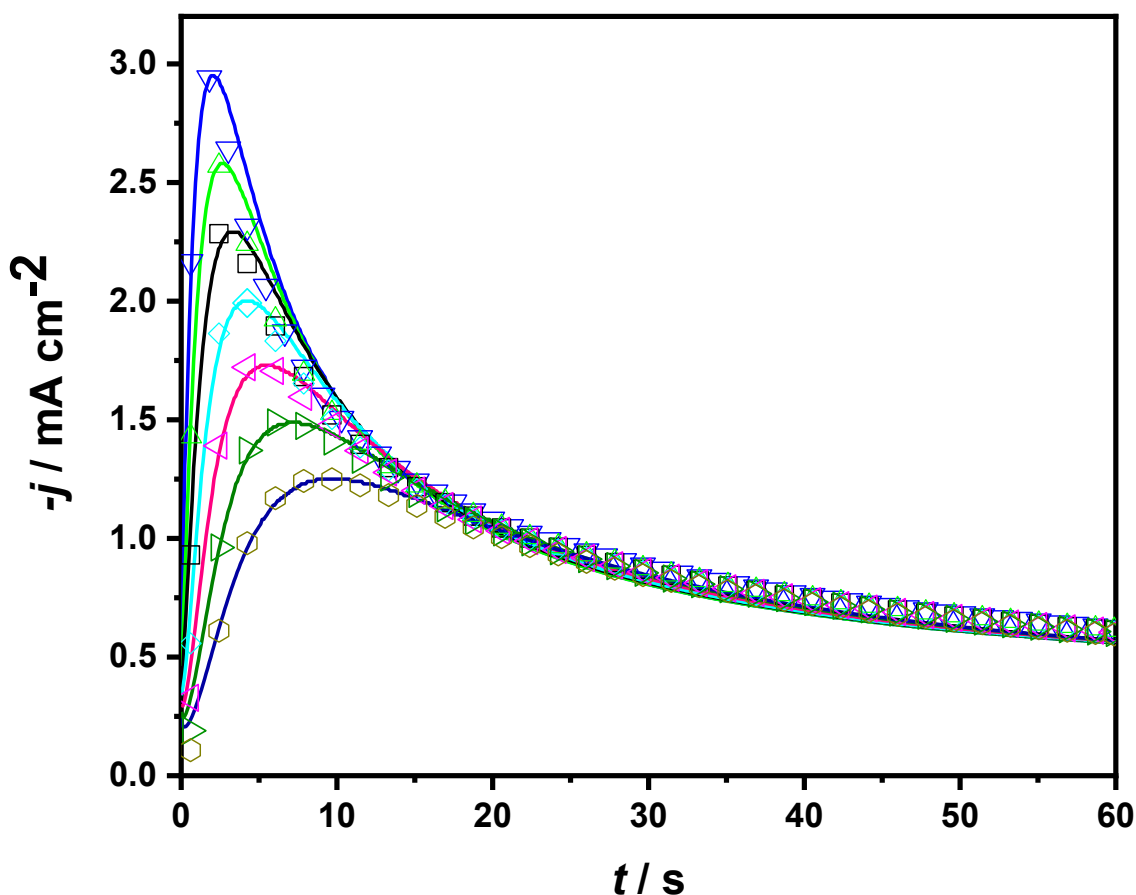


Figura 11. Comparación entre las curvas experimentales j - t mostradas en la Figura 8 con las respectivas experimentales obtenidas a través del ajuste no lineal de la ecuación (5) siendo ∇ -0.84, $\blacktriangle$ -0.83, $\square$ -0.82, $\diamond$ -0.81, $\blacktriangleleft$ -0.80 $\blacktriangleright$ -0.79 y $\circ$ -0.78 V. Los mejores parámetros de ajuste se muestran en la tabla 3.

Todas las curvas $j-t$ experimentales, fueron ajustadas con el modelo de la ecuación (5), para determinar los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 4. Se puede observar que la frecuencia de nucleación del cadmio sobre la superficie del electrodo aumenta cuando el potencial aplicado es más negativo al igual que el número de sitios activos, también podemos observar que la constante de difusión presenta un valor aproximado de entre $(5.04 \text{ y } 4.63) \pm 0.01 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para este sistema, lo cual es menor al coeficiente de difusión obtenido con la ecuación de Berzins-Delahay previamente.

Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la familia de transitorios potencioestáticos para el sistema ECV / 20 mM Cd (II) en ethaline, obtenidos siguiendo el modelo de Scharifker y Mostany para nucleación 3D.

E / V	η / V	$10^3 P_1$ / A cm ⁻² s ^{1/2}	P_2 / s ⁻¹	A / s ⁻¹	$10^7 D$ / cm ² s ⁻¹	$10^{-6} N_0$ / cm ⁻²
-0.84	-0.10	1.54 ± 0.01	1.25±0.05	9.92±0.02	5.04±0.01	9.76±0.06
-0.83	-0.09	1.53 ± 0.01	1.07±0.03	4.52±0.08	4.98±0.02	8.51±0.07
-0.82	-0.08	1.51 ± 0.02	0.90±0.05	2.50±0.04	4.83±0.01	7.39±0.05
-0.81	-0.07	1.50 ± 0.01	0.77±0.03	1.56±0.03	4.79±0.02	6.36±0.06
-0.8	-0.06	1.49 ± 0.01	0.63±0.04	1.02±0.01	4.71±0.02	5.26±0.05
-0.79	-0.05	1.48 ± 0.02	0.48±0.04	0.72±0.01	4.67±0.02	4.07±0.06
-0.78	-0.04	1.48 ± 0.01	0.36±0.03	0.54±0.01	4.63±0.01	3.06±0.03

Donde: C_0 / mol cm⁻³, F / A.s.mol⁻¹, M / g mol⁻¹ y ρ / g cm⁻³.

Con los datos obtenidos en la Tabla 4, fue posible realizar, de la misma manera, los gráficos correspondientes a las relaciones presentadas entre la cantidad de sitios activos, N_0 , con el sobrepotencial, correspondiente a la Figura 12, así como la relación entre el sobrepotencial y la frecuencia de nucleación del sistema, mostrada en la Figura 13.

Se puede observar que, para el caso de los sitios activos, que estos presentan un comportamiento con tendencia a la linealidad, en donde se aprecia que, al tener un sobrepotencial más negativo, estos sitios tienden a aumentar. Esta misma situación se presenta para el caso de la frecuencia de nucleación la que, a diferencia de los sitios activos, muestra un comportamiento no lineal, el cual también presenta un valor mayor al presentarse

un sobrepotencial más negativo pero tiende a no mostrar gran diferencia dentro de los intervalos de sobrepotenciales más positivos.

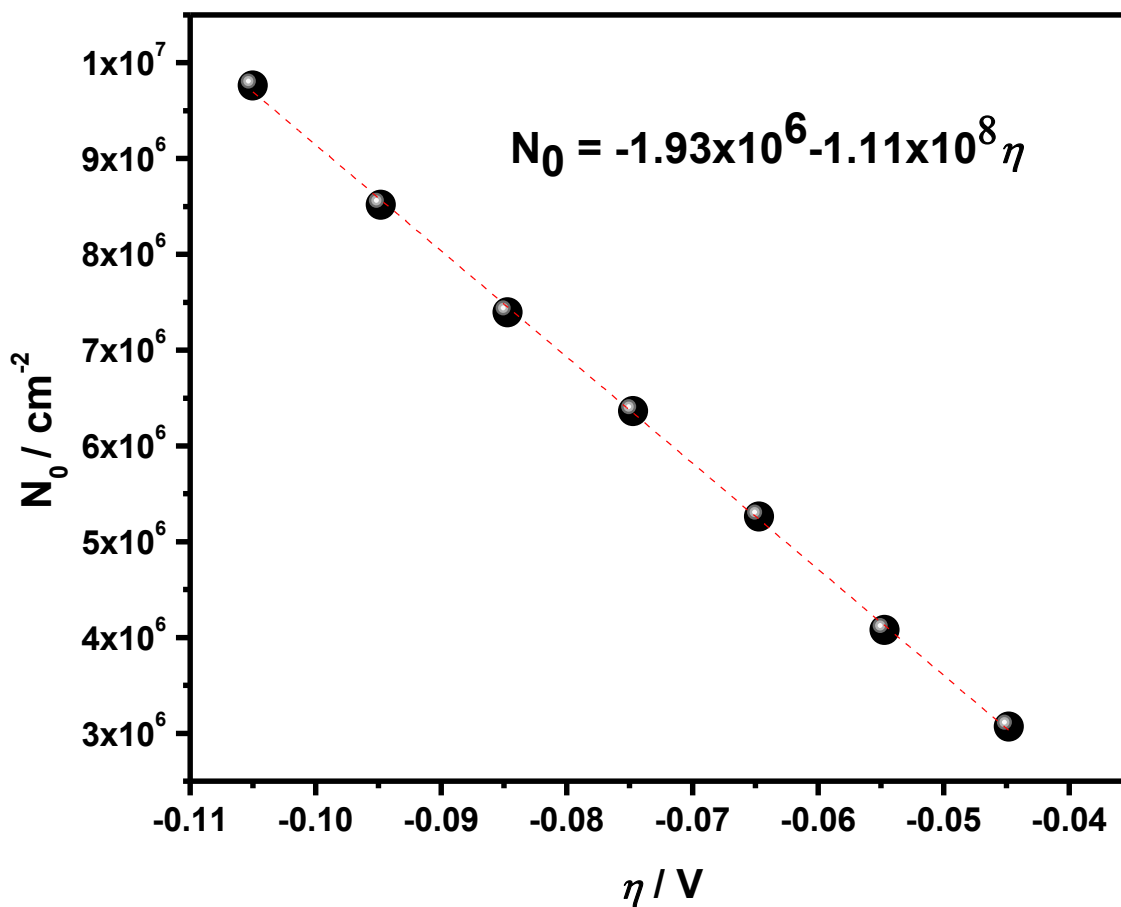


Figura 12. Relación entre el sobrepotencial y el número de sitios activos para el sistema ECV/ 20 mM Cd (II) en ethaline, con datos obtenidos a partir de la Tabla 5.

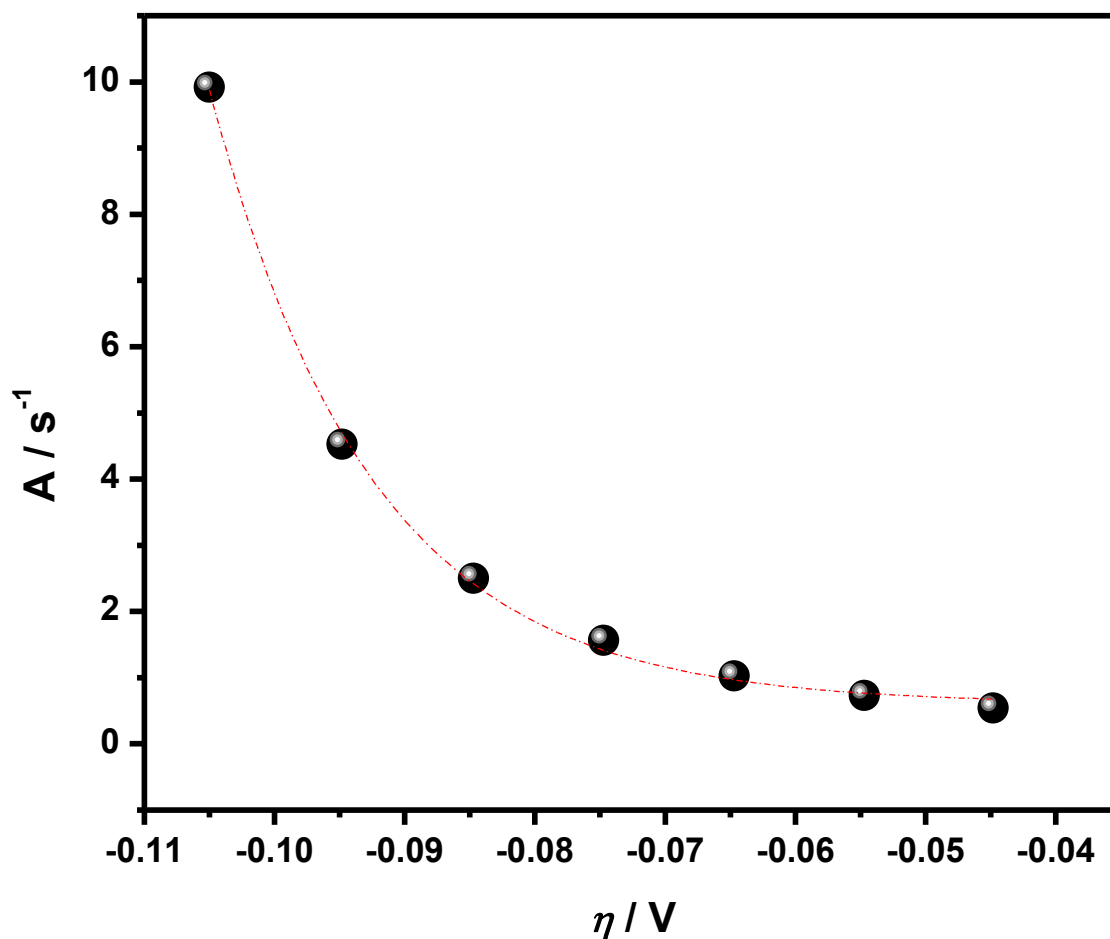


Figura 13. Relación entre el sobrepotencial y la frecuencia de nucleación para el sistema ECV/20 mM Cd (II) en ethaline. Datos obtenidos a partir de la Tabla 5.

6.13 Caracterizaciones morfológicas y de composición.

6.13.1 EDS

En el estudio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), mostrado en la Figura 14, se puede observar que existe una relación entre el potencial aplicado y la cantidad de Cd depositado en el ECV. En este caso, mientras el potencial sea más negativo, mayor es el porcentaje obtenido de Cd según el microanálisis realizado, esto concuerda con los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones potenciostáticas mostradas anteriormente. Gracias a esta caracterización podemos confirmar la existencia de los depósitos del metal deseado,

sin embargo, también podemos observar la presencia de otros elementos. Particularmente del carbono y del oxígeno. La generación de estos otros componentes se pudo deber a la interacción del sistema con el aire en el momento de la deposición generando la presencia de óxidos en el depósito, por su parte, la presencia del carbono en las muestras se debe al material del sustrato. Otra opción factible para la presencia del oxígeno es la posibilidad de la reducción de la mínima cantidad de agua presente en el DES, sin embargo, debido al ajuste realizado para la descripción del tipo de nucleación de las partículas del Cd sobre el ECV, en donde se ve que ésta no cuenta con aportaciones de reducción de agua ni de absorción, esta opción parece poco probable.

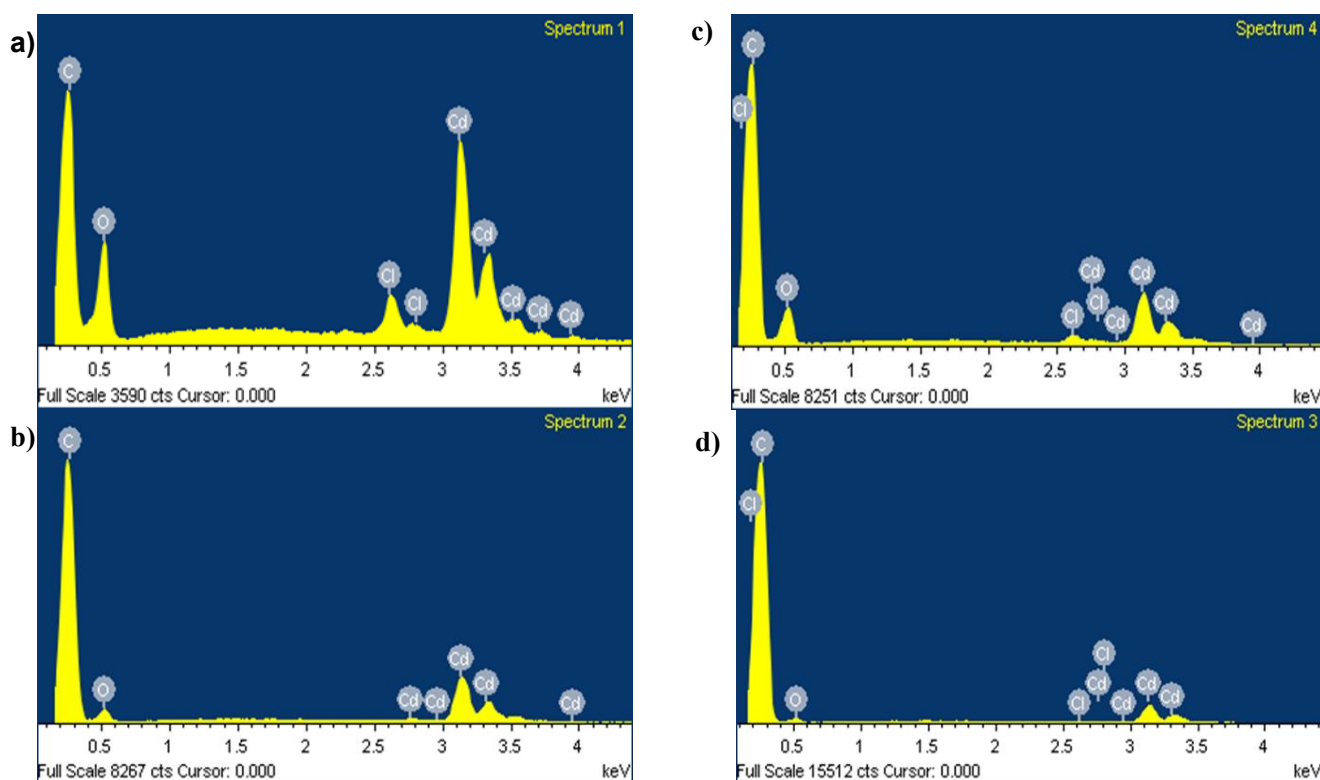


Figura 14. Espectros EDS de las superficies del ECV electrodepositadas con cadmio a diferentes potenciales. a) -0.84 V , b) -0.82 V , c) -0.80 V y d) -0.78 V .

6.13.2 SEM

El análisis con el microscópico electrónico de barrido (SEM) fue realizado por medio del detector de electrones secundarios (SE) con un potencial de haz de 10 kV, a una distancia de 11.3 mm para todas las muestras. La morfología correspondiente a cada muestra se observa en la Figura 15, en donde podemos observar que las partículas obtenidas con deposiciones, cuyo proceso de formación fue de 4 minutos, son partículas que se encuentran en los rangos de micrómetros. Se muestra que, al utilizar potenciales más positivos, la superficie del electrodo se muestra con menor cobertura del material y menores conglomeraciones, siendo las dimensiones aproximadas de los materiales de entre 100 a 500 nm. Mientras que, para los casos de deposiciones realizadas con un potencial más negativo, se ven estructuras amorfas con dimensiones mayores a 300 nm llegando a la escala de micrómetros. En estos últimos casos se puede ver que existe la intervención de algún otro material lo que provoca que los cristales del primer material se unan, generando finalmente conglomeraciones de dimensiones mayores, las cuales cubren una mayor parte de la superficie del ECV.

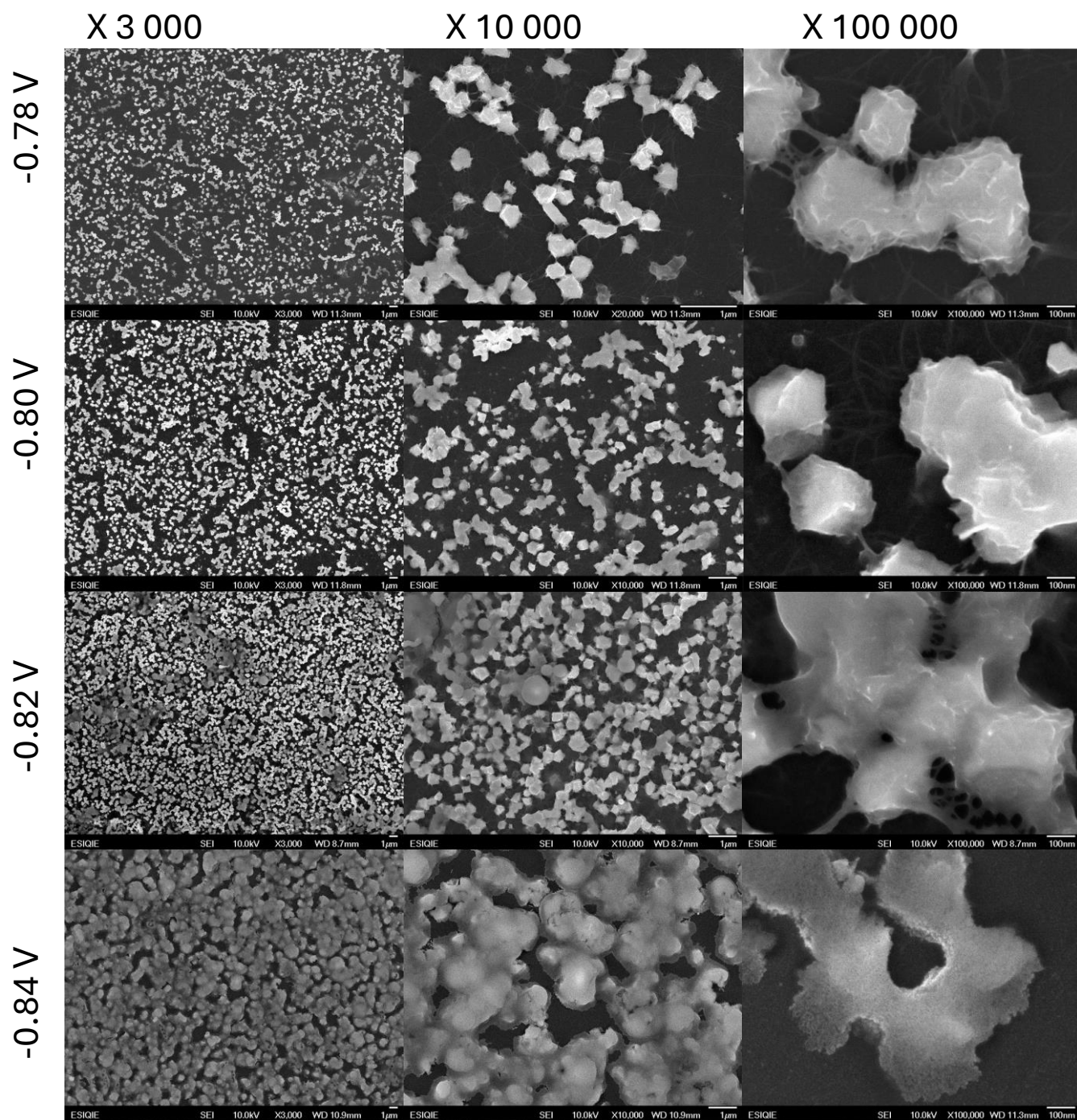


Figura 15. Imágenes SEM, electrones secundarios, de las superficies del ECV electrodepositadas con cadmio a diferentes potenciales y magnificaciones. En todos los casos el tiempo de electrodeposición fue de 4 minutos.

6.13.3 XPS

La Figura 16 presenta los resultados obtenidos por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se pueden apreciar los intervalos que corresponden a los picos característicos del Cd (0), así mismo, se observan los picos característicos del CdO.

Mediante esta técnica de caracterización podemos darnos cuenta nuevamente, que la influencia de un potencial más negativo permite la mayor obtención de Cd en la superficie del ECV. Sin embargo, la deposición de este se presentó con distintos estados de oxidación, ya que también encontramos óxido de cadmio, Cd (II), en el electrodo de trabajo, de hecho, para el potencial con mayor negatividad utilizado en este ensayo, se puede observar que la especie de Cd (II) cuenta con un mayor porcentaje atómico en el ECV. En la Figura 16, así como en la Tabla 5, se presentan los resultados obtenidos para la muestra de -0.82 V, en donde se muestra de una manera más clara, la presencia de estos diferentes estados de oxidación del cadmio dentro del electrodepósito antes mencionado. Estos resultados concuerdan con los vistos previamente a partir del estudio de EDS, en donde podíamos ver que los picos característicos de oxígeno tienen mayor presencia en esta muestra.

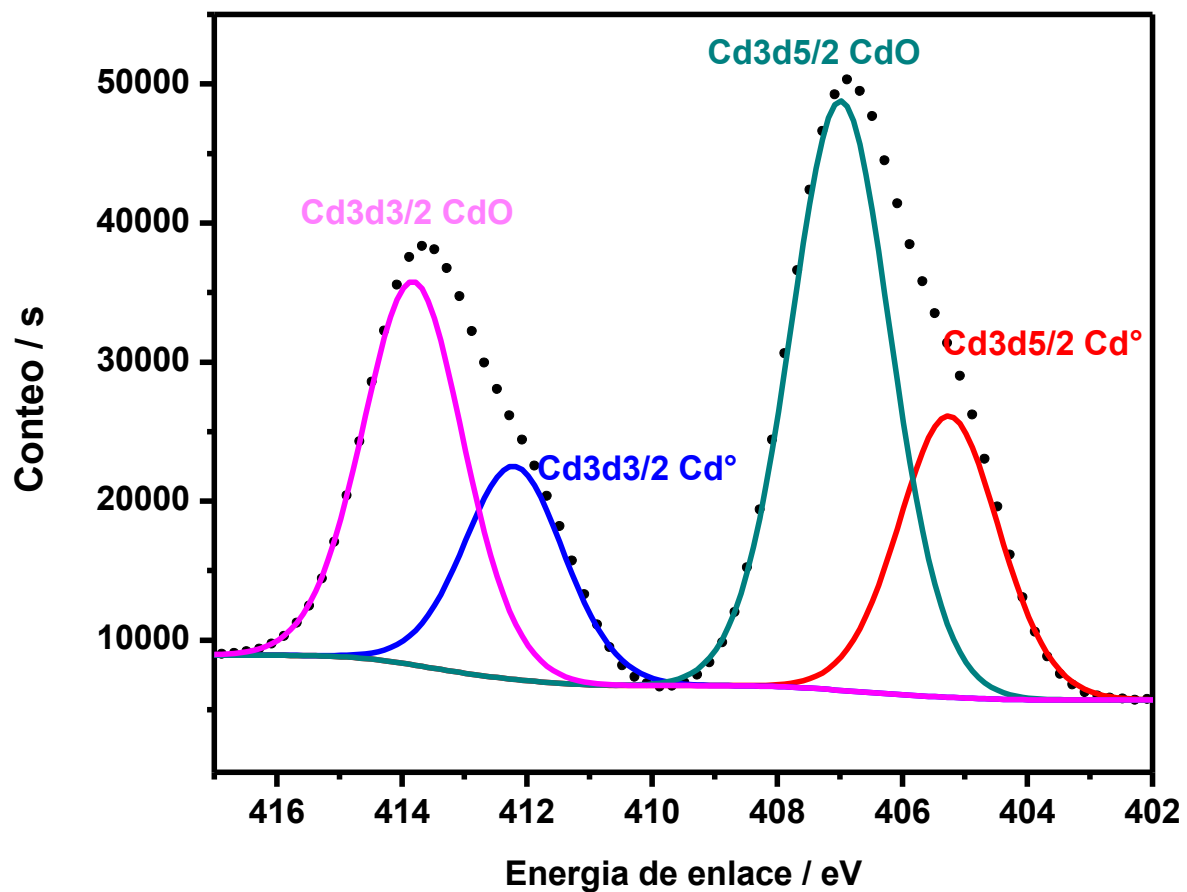


Figura 16. XPS de los depósitos de cadmio para conocer cualitativa y cuantitativamente el material electrodepositado en la superficie del ECV. Potencial -0.84 V.

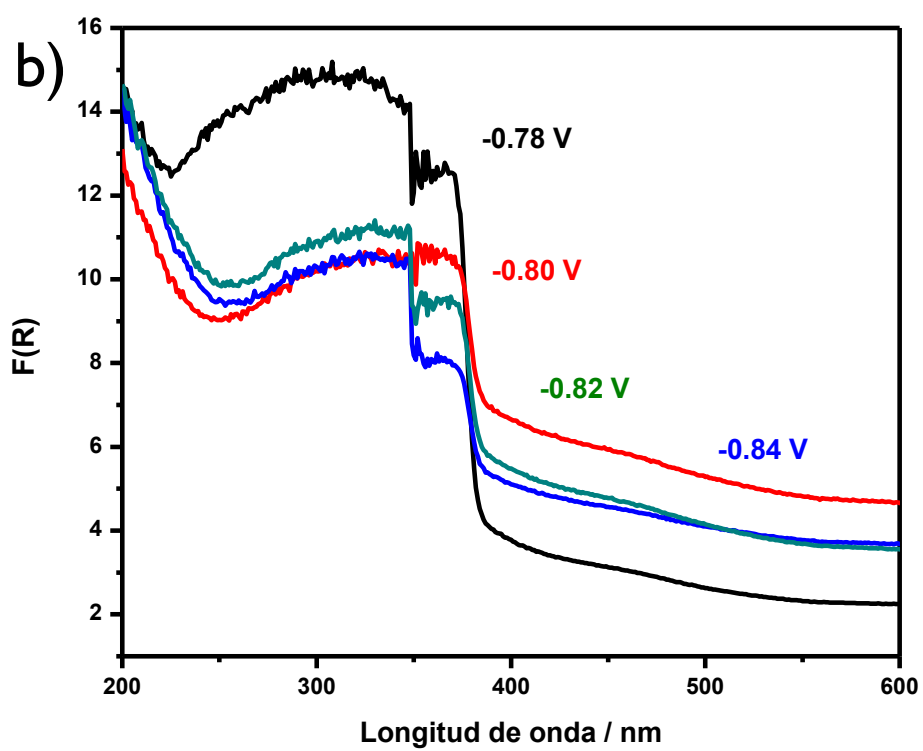
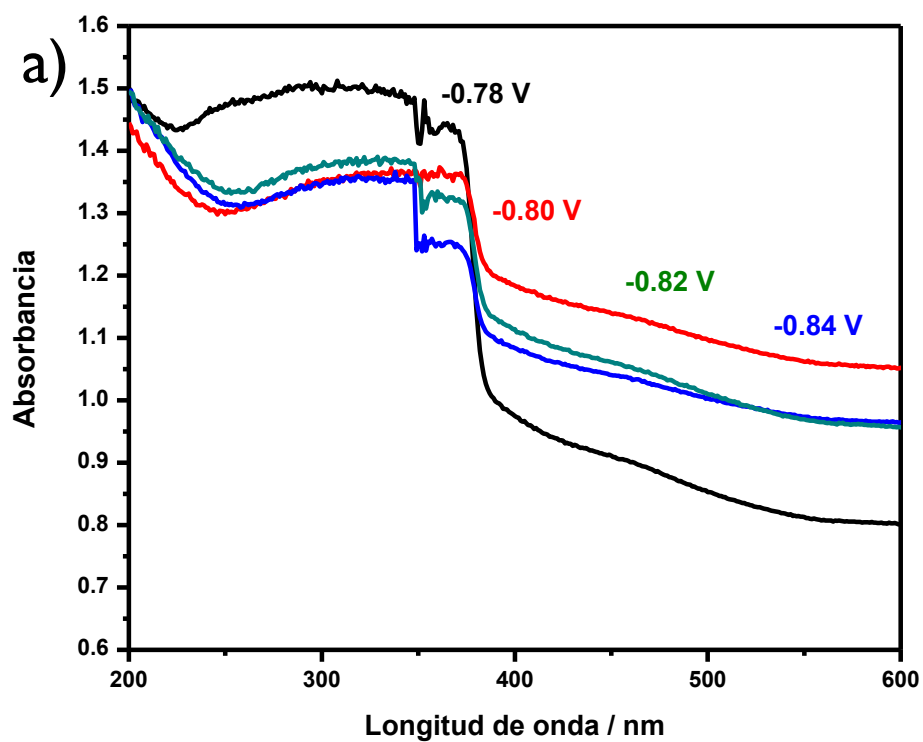
Tabla 5. Porcentaje atómico presentado en la muestra realizada a un potencial de -0.84V de los diferentes estados de cadmio presentes en la electrodeposición obtenida con su correspondiente valor de pico característico.

-0.84 V		
Nombre	% Atómico	Pico BE
Cd3d5/2 Cd°	7.74	405.26
Cd3d5/2 CdO	16.24	406.98

6.13.4 UV-Vis

Adicionalmente se realizaron estudios de UV-vis DRS con accesorio para Reflectancia Difusa de Sólidos Agilent Technologies Cary 1G, Figura 17, para tener una idea en qué longitud de onda absorbe el Cd y si coincide con la registrada en la literatura. Cabe mencionar que no se encontró información de UV-Vis del Cd como elemento, toda la bibliografía lo presentaba en forma de compuestos, sin embargo, el intervalo de absorción es muy próximo al registrado en otros trabajos [51 - 54]. Podemos ver que los espectros obtenidos mediante caracterización UV-vis DRS muestran la presencia de dos señales principales, las cuales pueden ser atribuidas, una de ellas, al compuesto CdO presente en la electrodeposición, hecho señalado por los resultados obtenidos con las caracterizaciones previamente analizadas.

Las Figuras 17 a) y 17 b) presentan el intervalo de longitud de onda en que nuestro material presenta actividad, en este caso es en un intervalo aproximado de longitud de onda de entre 350 a 400 nm. La Figura 17 c) presenta el estimado de las correspondientes bandas prohibidas del material para cada una de las muestras. Los valores de los band gaps obtenidos se encuentran dentro de los intervalos 2.93-3.21 eV y 3.28-3.54 eV, estos valores son mayores a los reportados en otras investigaciones en las cuales se ha observado que el CdO tiene una mejora en las propiedades fotocatalíticas a comparación del Cd como elemento en solitario [55 y 56]. Por lo registrado anteriormente, se puede inferir que el valor mínimo de band gap corresponde al CdO, mientras que el Cd presentaría un valor mayor. También se puede observar que al realizar las deposiciones con potenciales más negativos disminuye el valor del band gap del material.



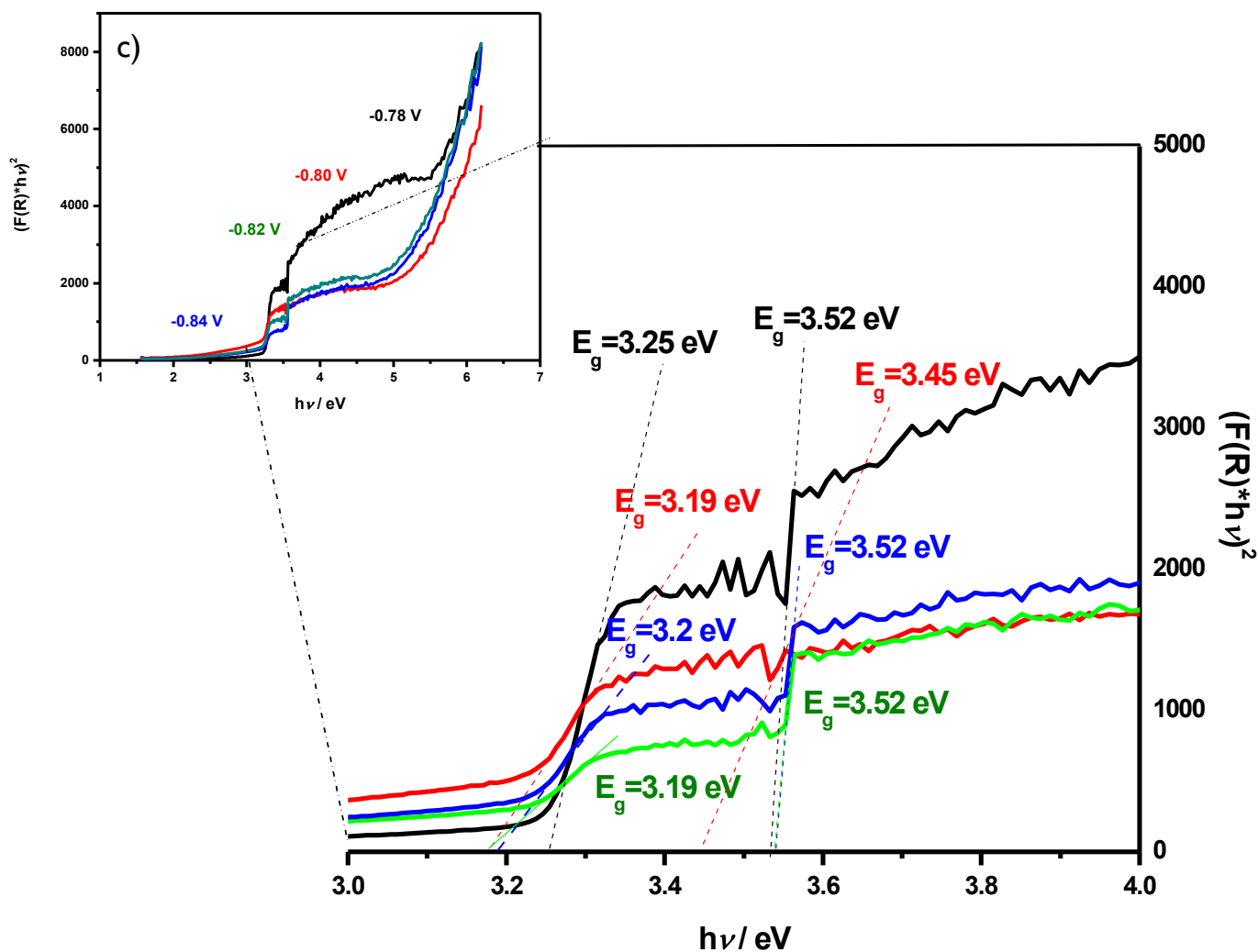


Figura 17. Espectros UV-Vis DRS de las superficies del ECV electrodepositadas con cadmio a diferentes potenciales a) Espectro de absorbancia vs longitud de onda; b) $F(R)$ vs longitud de onda y c) Método Kubelka-Munk para determinación de band gap en eV.

6.2 Electrodepósitos de Selenio (Se).

Como se mencionó anteriormente, al realizar las soluciones electrolíticas de Se se utilizaron dos compuestos precursores que lo contenían: dióxido de selenio, SeO_2 , y tetracloruro de selenio, SeCl_4 . Desde las primeras experimentaciones se pudo observar que la respuesta con el SeCl_4 era más pronunciada y que la disociación en el DES era más rápida en comparación con la de SeO_2 , es por ello por lo que se decidió utilizar la solución de SeCl_4 para realizar los depósitos sobre el ECV.

6.21 Estudio potenciodinámico.

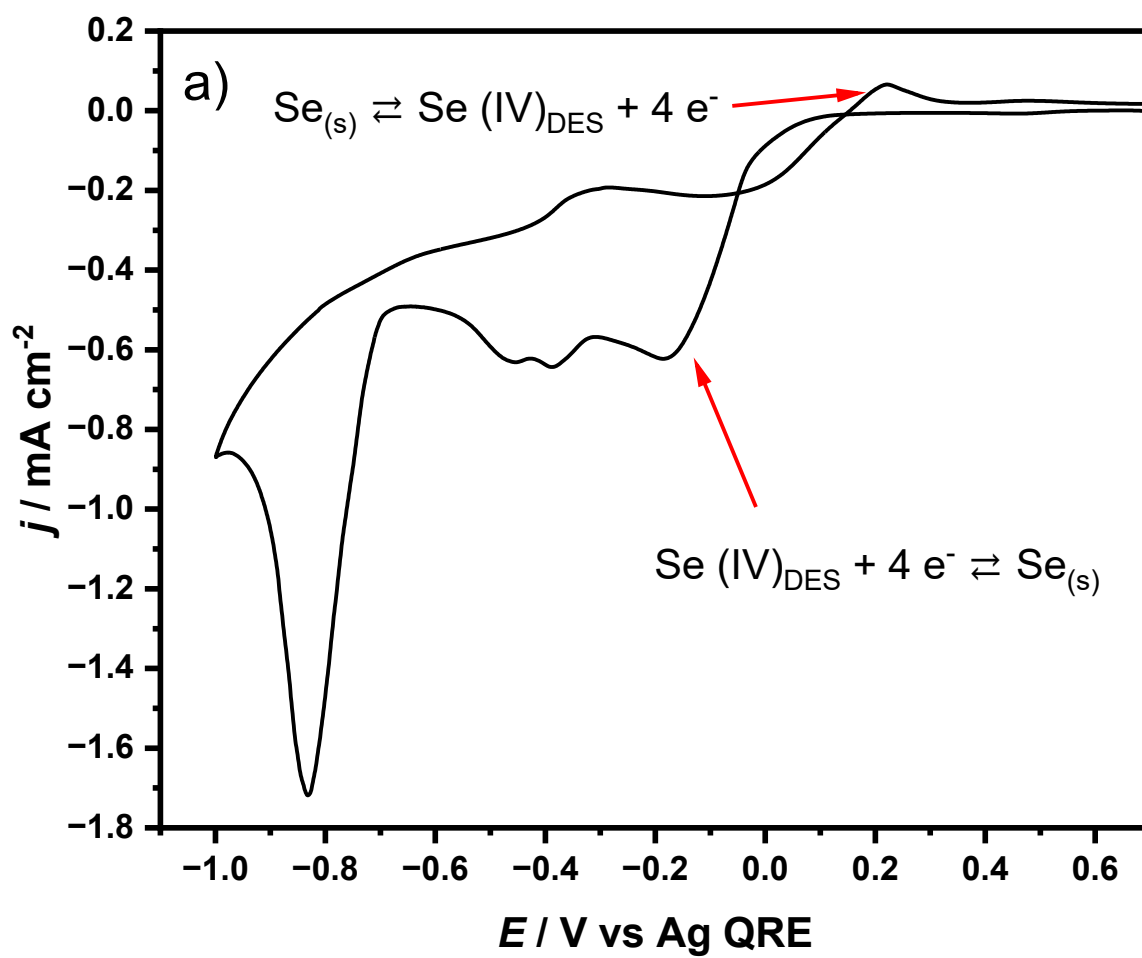
Para determinar el comportamiento del Se en ethaline, el electrodo ECV fue estudiado en primera instancia a partir de VCs. Para el caso de este sistema, se observó que los VCs están en constante cambio, ya sea debido al tiempo transcurrido desde la elaboración del electrolito, o bien, del reactivo utilizado. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 18 b), los intervalos de deposición del sólido en la superficie del ECV se mantiene entre -0.25 a -0.1 V (todas las experimentaciones se realizaron a 35°C). También se puede observar que el sistema cuenta con más de un pico de reducción, correspondientes a los demás estados de oxidación del selenio mostrados en la Figura 18 a). Particularmente, en esta investigación, se les pondrá mayor atención a los primeros dos picos de reducción correspondientes a los estados de oxidación del selenio $\text{Se}(0)$ y $\text{Se}(-\text{II})$, R3 y R4, para su electrodeposición en estado sólido y la posterior reducción de su capa externa para poder formar el compuesto CdSe , respectivamente. Estas reacciones de oxido-reducción son descritas a partir de las siguientes fórmulas, en donde podemos observar la cantidad necesaria de electrones transferidos para cada una de las transiciones de estados propuestas para el material.



En la Figura 18 a) se muestra el voltamperograma obtenido para el Se (IV) en ethaline, obtenido con un barrido de 0.7 a -1.3 V en el sentido de la reducción, en donde vemos que los picos correspondientes a la reducción del material se encuentran en un intervalo de potencial próximo de entre -0.1 y -0.3 V., mientras que los picos de oxidación se encuentran en intervalos de potenciales positivos, en este caso entre 0.15 y 0.3 V. Otra característica presentada por este sistema es que el pico de reducción cuenta con una densidad de corriente mayor a aquella presentada por el pico de oxidación, por lo que se puede deducir que el sistema no es reversible.

En este caso, al igual que con el sistema anterior, podemos observar en la Figura 18 b) que a mayor velocidad de barrido los picos de reducción y oxidación se desplazan hacia un potencial más negativo, para el caso de la reducción, y a un potencial más positivo, para el de la oxidación, y que la densidad de corriente aumenta de la misma manera.

En la imagen ampliada correspondiente a la Figura 18 b) se muestra que el entrecruce de nucleación se presenta a potenciales más negativos al realizar un aumento de la velocidad de barrido, sin embargo, el entrecruce correspondiente al potencial de equilibrio se mantiene en un mismo valor, esto muestra la diferencia de sobrepotencial aplicado en cada uno de los distintos barridos.



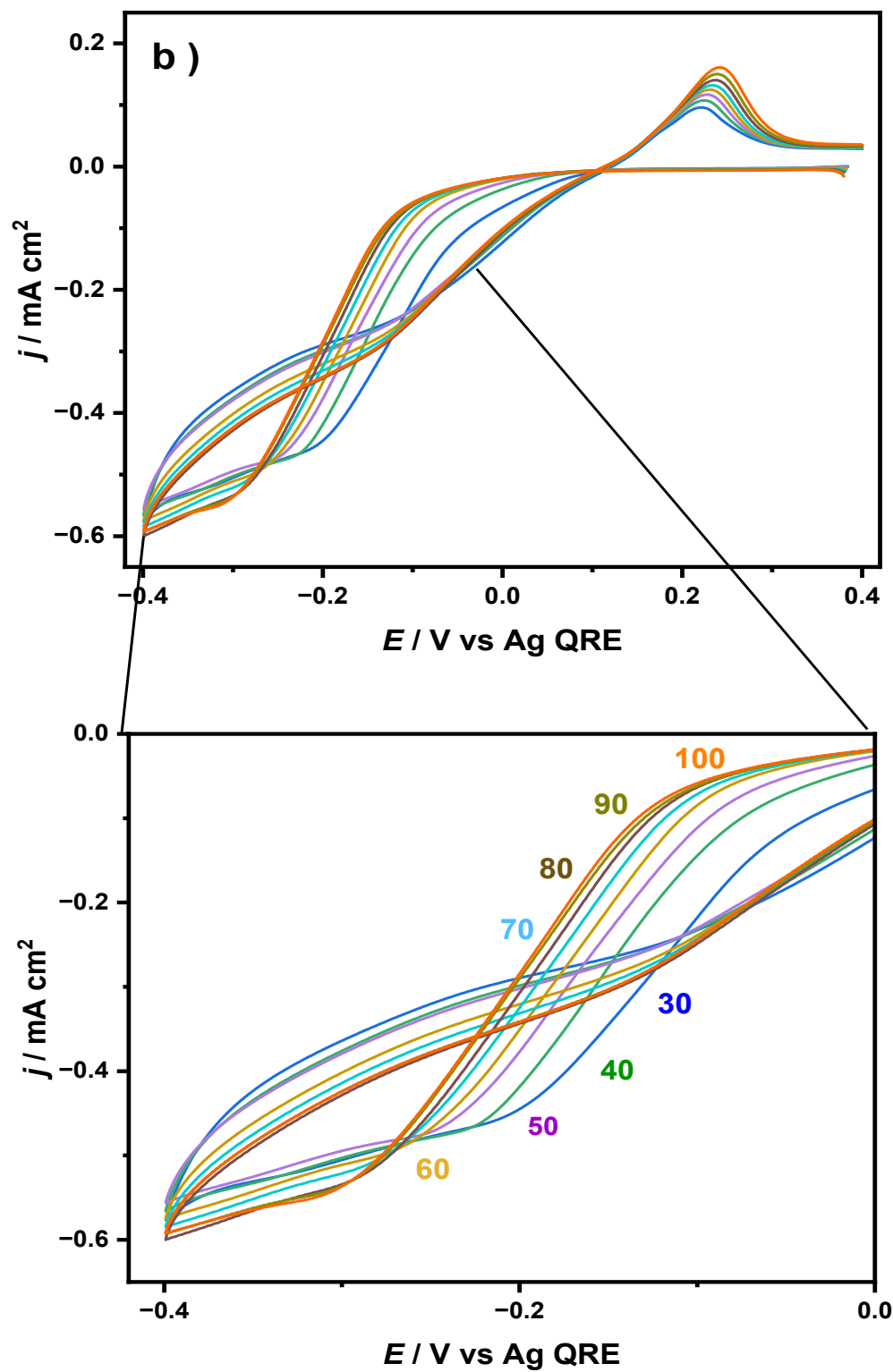


Figura 18. a) VC para el sistema ECV/20 mM Se (IV) en ethaline iniciando el barrido en 0.7 en el sentido de la reducción. b) VC iniciando el barrido en 0.4 V en el sentido de la reducción. 35°C. Velocidades de barrido en mV/s.

La Figura 19 muestra la dependencia lineal de la corriente de pico catódica contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Este estudio fue realizado para poder determinar qué tipo de transferencia controla al sistema estudiado. Como se puede observar, el sistema de Se, al igual que el de Cd, está regido por la transferencia de masa, es decir, el sistema es controlado por la difusión, de acuerdo con la ecuación (2) con la cual se obtuvo un coeficiente de difusión promedio de $3.95 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para este caso.

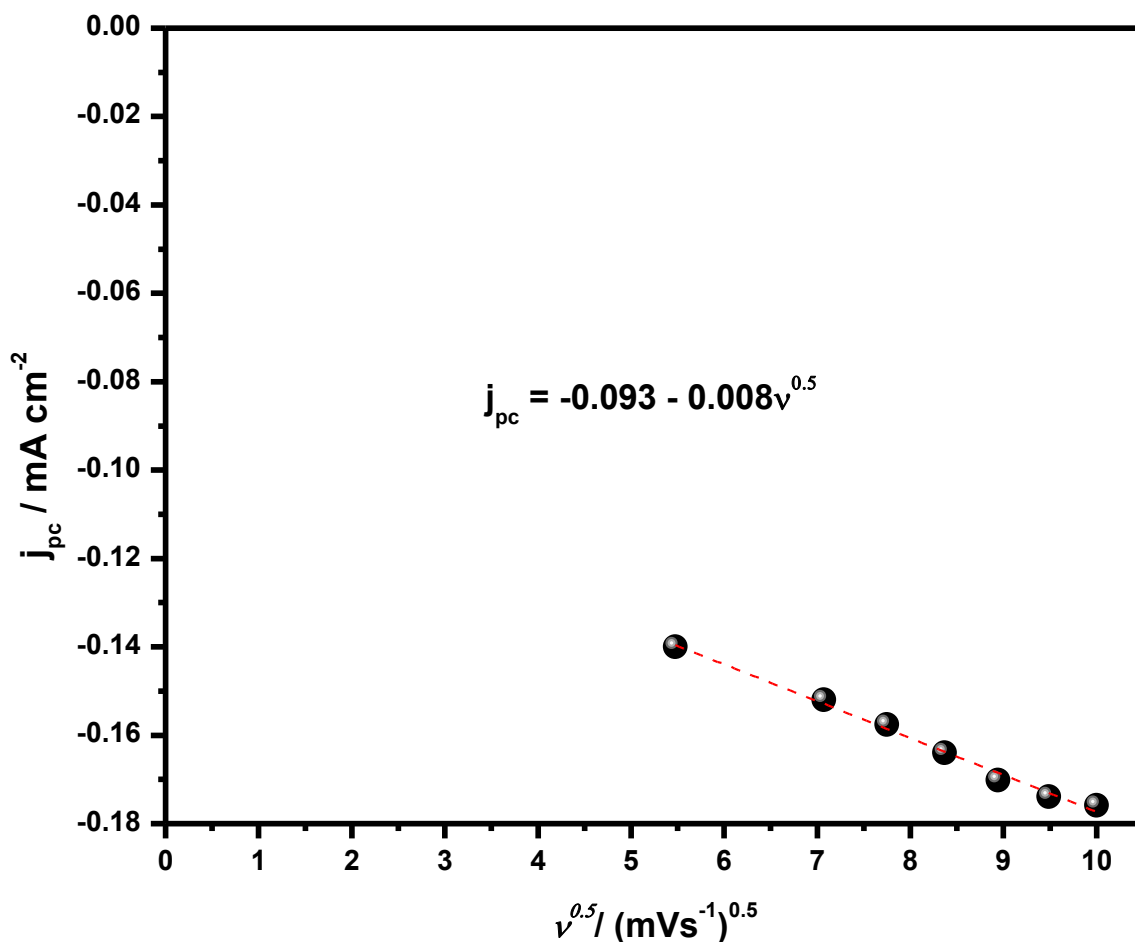


Figura 19. Dependencia lineal de las corrientes de pico catódico vs (velocidad de barrido)^{0.5}

Como en el caso anterior, a partir de los VCs a diferentes velocidades de barrido, Figura 18 b), podemos observar los entrecruces correspondientes tanto a la nucleación como al potencial de equilibrio, ubicándose este último en un valor de potencial positivo, situación diferente a la mostrada para el caso del sistema con Cd (II), en donde ambos entrecruces se encontraban en potenciales negativos, sin embargo, se puede observar nuevamente que la diferencia de sobrepotencial va en aumento al aumentarse la velocidad de barrido con el que se lleva a cabo la VC.

La Figura 20 a) se muestra la ubicación del potencial de equilibrio entre las especies Se (IV) y Se (0) dentro del sistema en ethaline, a partir de este valor, al igual que en el caso del Cd, es posible determinar el sobrepotencial aplicado en cada una de las experimentaciones y poder obtener un gráfico de densidad de corriente contra sobrepotencial, mostrado en la Figura 20 b) en donde podemos observar las contribuciones correspondientes a la densidad de la rama catódica, j_c , de la rama anódica, j_a , y la curva correspondiente a la densidad total, representada por la línea azul que atraviesa las coordenadas correspondientes al origen de la gráfica. Nuevamente podemos ver la tendencia inversa de las corrientes catódica y anódica con respecto a su contraparte, mientras que la suma de ambas es representada por la corriente total.

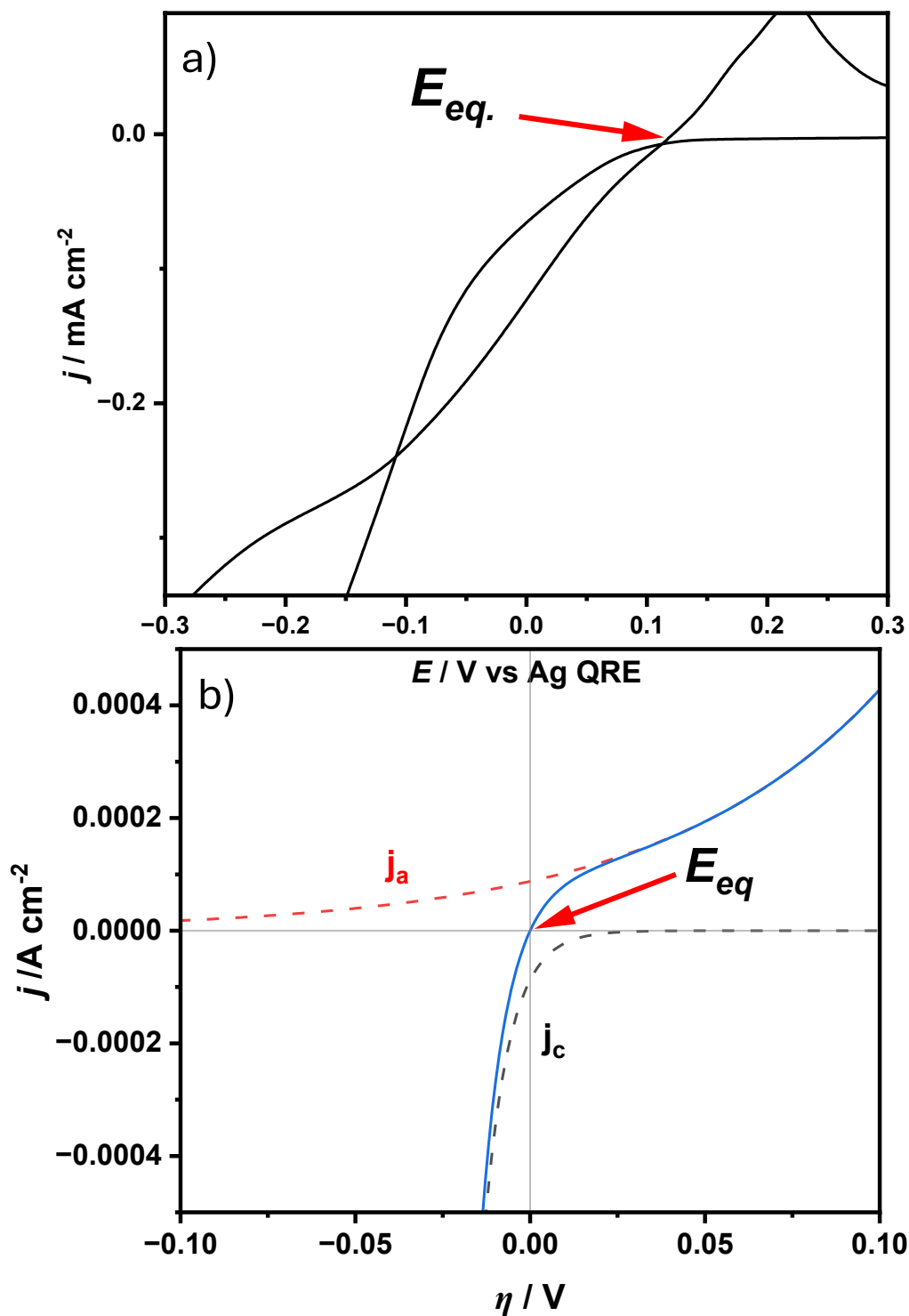


Figura 20. Análisis de potencial de equilibrio, E_{eq} , a partir de los datos obtenidos por VC para el sistema ECV/20 mM Se(IV) en ethaline a 35°C y una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . a) representación de densidad de corriente contra potencial (VC) y b) densidad de corriente contra sobrepotencial.

A partir de los datos obtenidos por los entrecruces de potenciales de equilibrio se pudieron realizar las curvas de Tafel, las cuales son mostradas en la Figura 21, en donde se muestra, de igual manera, la contribución presentada por las corrientes anódica y catódica del sistema. Podemos observar que el análisis lineal de ambas coincide en el valor de la ordenada al origen, lo que nos permite determinar los valores de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y coeficiente de transferencia de energía, α , reportados en la Tabla 6.

En este caso se puede observar que el valor del coeficiente de transferencia de energía es mayor que el presentado en el caso del cadmio, indicando que, para este sistema, existe un mayor flujo de electrones hacia el electrodo ECV, que el caso anterior.

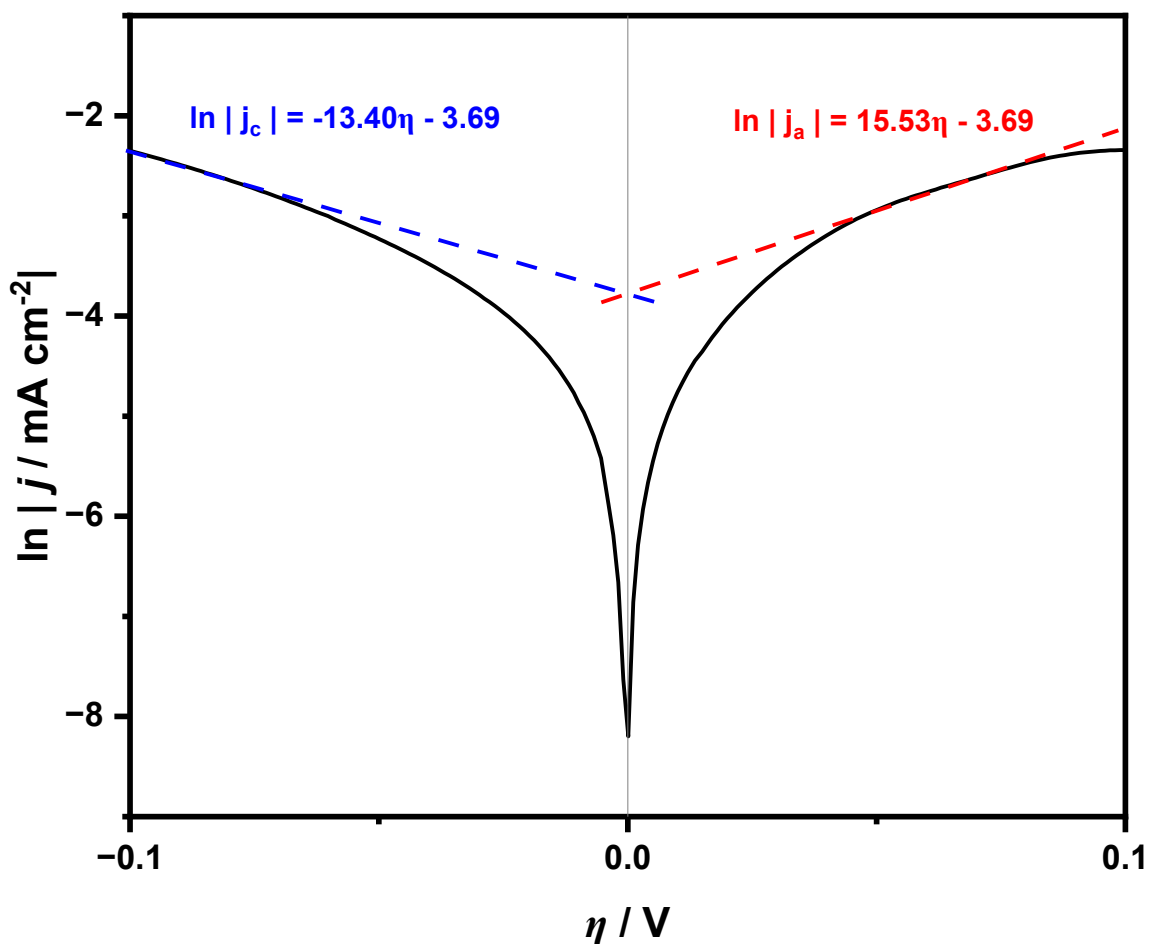


Figura 21. Curvas de Tafel, $\ln |j|$ vs η , para el sistema ECV / 20 mM Se (IV) en ethaline y análisis de ramas anódicas y catódicas (3 y 4) en términos de sobrepotencial.

Tabla 6. Variación de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y del coeficiente de transferencia, α , con la velocidad de barrido, v , obtenido a partir de las gráficas de Tafel reportadas en la Figura 17 para la rama anódica (5).

v /mVs ⁻¹	$(1-\alpha) zF/RT$	j_0 /mAcm ⁻²	α
20	17.35	0.0068±0.0002	0.884±004

6.22 Estudio potenciostático.

Una vez determinado el intervalo de potenciales en donde se llevan a cabo las deposiciones de Se (0) sobre el ECV, se realizó el estudio potenciostático del sistema.

La Figura 22 nos muestra la familia de transitorios potenciostáticos para el sistema de ECV/ 20 mM Se (IV) en ethaline. Se puede observar cómo se presenta una mayor intensidad de pico a potenciales más negativos y en un menor espacio de tiempo, indicando que la nucleación en estos potenciales se lleva a cabo de manera más rápida. Este mismo comportamiento se pudo observar para el caso del cadmio, sin embargo, para este caso se pueden observar ciertos comportamientos en las curvas obtenidas. Uno de los más pronunciados es el desarrollo de una curvatura inicial, la cual inicia en potenciales mayores y, llegados a un valor mínimo de densidad de corriente, comienza nuevamente el ascenso. Esta curvatura es un comportamiento típico en los sistemas que presentan, dentro de su nucleación, el proceso de adsorción, proceso que no se vio en el caso del cadmio.

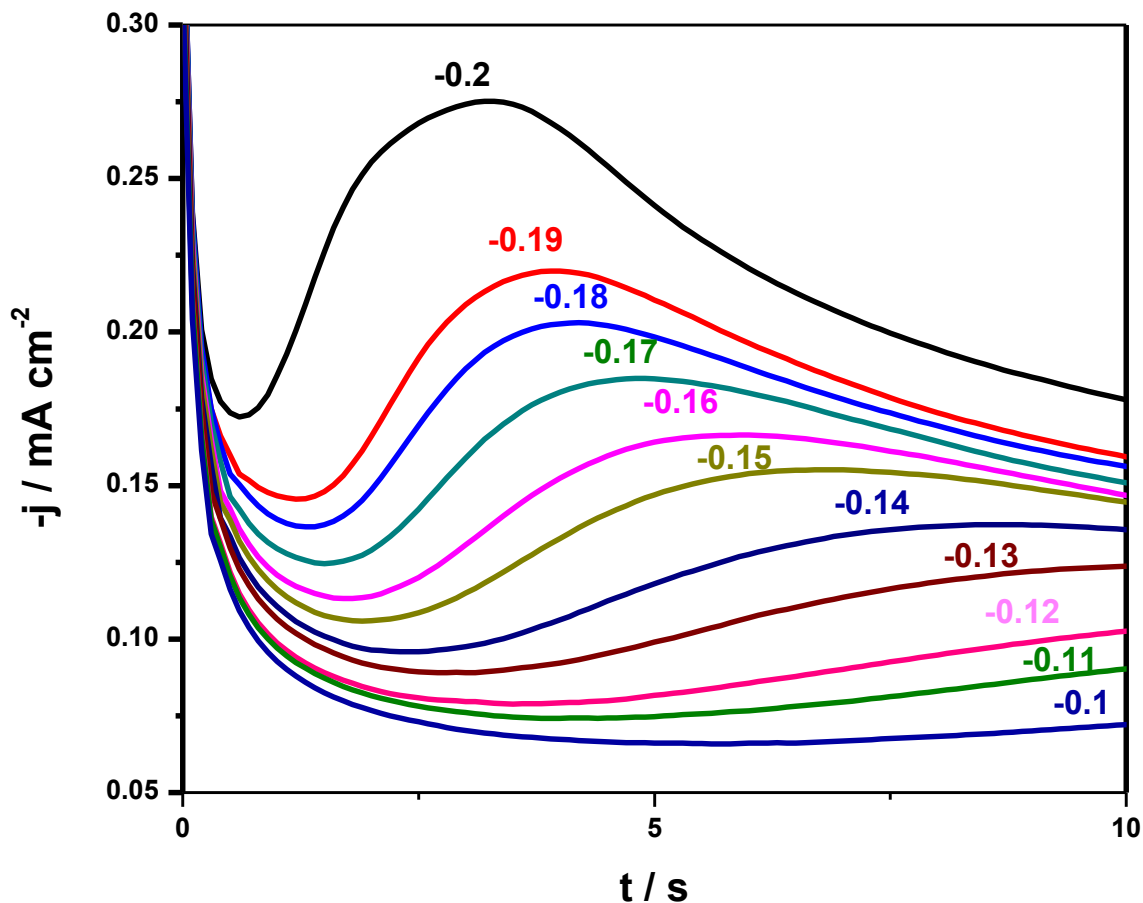


Figura 22. Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente para el sistema ECV / 20mM Se (IV) en ethaline a diferentes potenciales indicados en V.

La Figura 23 corresponde a los gráficos realizados para los datos de la Tabla 7, correspondientes a los valores máximos de la densidad de corriente y del tiempo para los distintos transitorios potenciostáticos.

De la misma manera que en el caso anterior, se realizó primeramente una comparación de las corrientes, previamente normalizadas, con los modelos adimensionales de Scharifker y Hills [19] para nucleación instantánea y progresiva. Estas curvas se muestran en la Figura 24, en donde se marca claramente que las curvas experimentales no corresponden a ninguno de los casos anteriormente mencionados, también se aprecia con mayor claridad la contribución de un fenómeno al inicio de la curva experimental, correspondiente a un proceso de adsorción, sin embargo, también podemos observar que los datos de la deposición tienden a salirse de

las curvas adimensionales cuando transcurre mayor tiempo. Tomando en cuenta estos resultados, se estudió el sistema con modelos correspondientes a sistemas que contaran con aportaciones de adsorción y reducción de agua, debido a que las curvas experimentales mostraban esta forma típica vistas con anterioridad en múltiples trabajos [45, 48, 49, 57, 58].

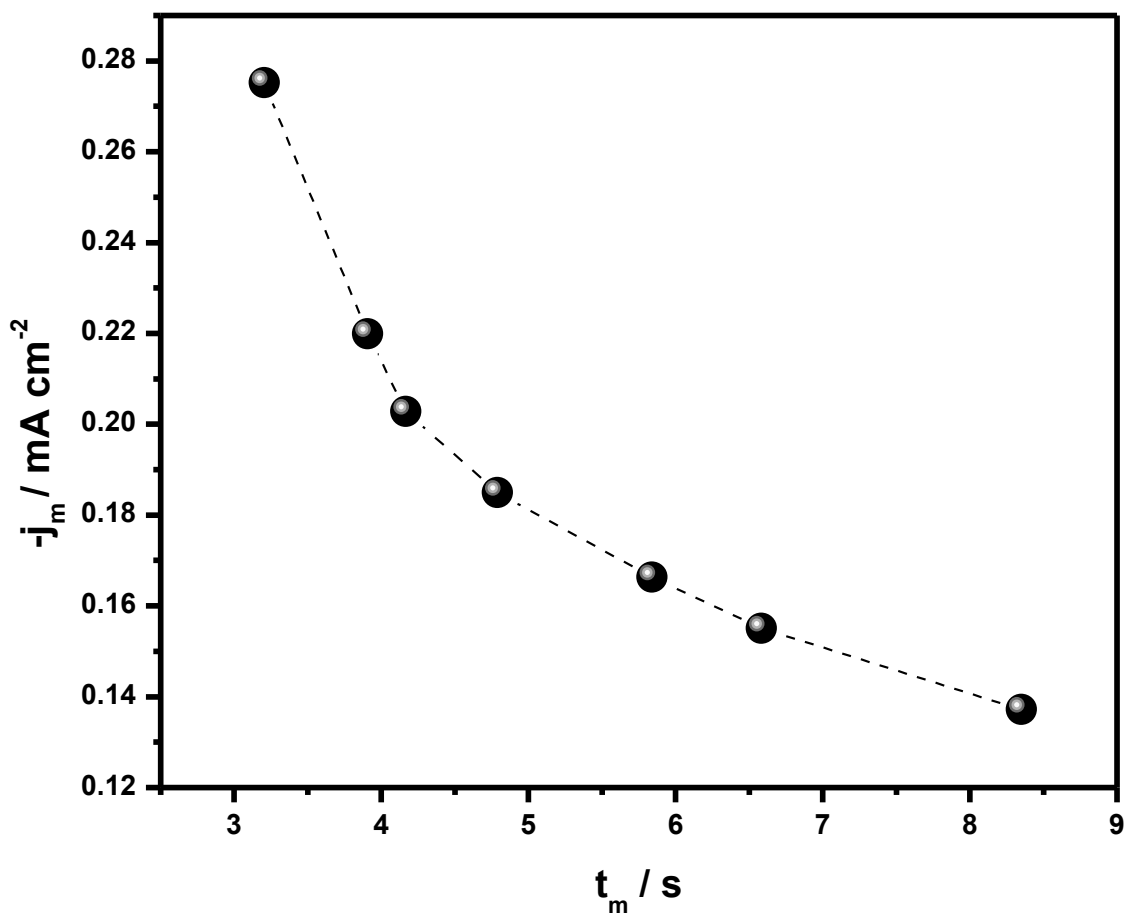


Figura 23. Grafica obtenida a partir de la Tabla 7, en donde se muestra la variación de los valores máximos de corriente al realizar el análisis de los transitorios potencioestáticos de la Figura 22.

Tabla 7. Valores de las coordenadas correspondientes a los máximos de corriente, t_m y j_m , para los datos de la Figura 22, correspondientes a los potencioestáticos de densidad de corriente para el ECV/ 20 mM Se (IV) en ethaline a 35 ° C.

E/V	t_m /s	$-j_m/ \text{mAcm}^{-2}$
-0.2	3.2047	0.2752
-0.19	3.9064	0.2198
-0.18	4.1671	0.2027
-0.17	4.7891	0.1849
-0.16	5.8392	0.1663
-0.15	6.5838	0.1550
-0.14	8.3508	0.1372

El sistema en cuestión presentó una mayor semejanza con el modelo de nucleación propuesto por Palomar-Pardavé y colaboradores [49] con contribución adicional de adsorción, esto puede verse en la Figura 25, en dónde se ven las curvas experimentales con el modelo teórico antes mencionado. El valor de la densidad de corriente total, $j_{\text{total}}(t)$, reportada se puede describir de la siguiente manera considerando las contribuciones existentes en el sistema:

$$j_{\text{total}} = j_{\text{ads}} + j_{3D} + j_{WR} \quad (6)$$

Que al parametrizarse resulta en la siguiente ecuación:

$$j_{\text{total}} = k_1 \exp(-k_2 t) + (P_4 + P_1 t^{\frac{1}{2}}) \left\{ 1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right\} \quad (7)$$

Donde

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}C_0}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (5.1)$$

$$P_2 = N_0 \pi D \left(\frac{8\pi M C_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

$$P_3 = A \quad (5.3)$$

$$P_4 = \left(\frac{2C_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2} z_{WR} F k_{WR} \quad (7.1)$$

$$k_1 = \frac{E}{R_s} \quad (7.2)$$

$$k_2 = \frac{1}{R_s C} \quad (7.3)$$

Siendo E el potencial aplicado en V , R_s la resistencia de la solución en Ω y C la capacitancia de la doble capa en F .

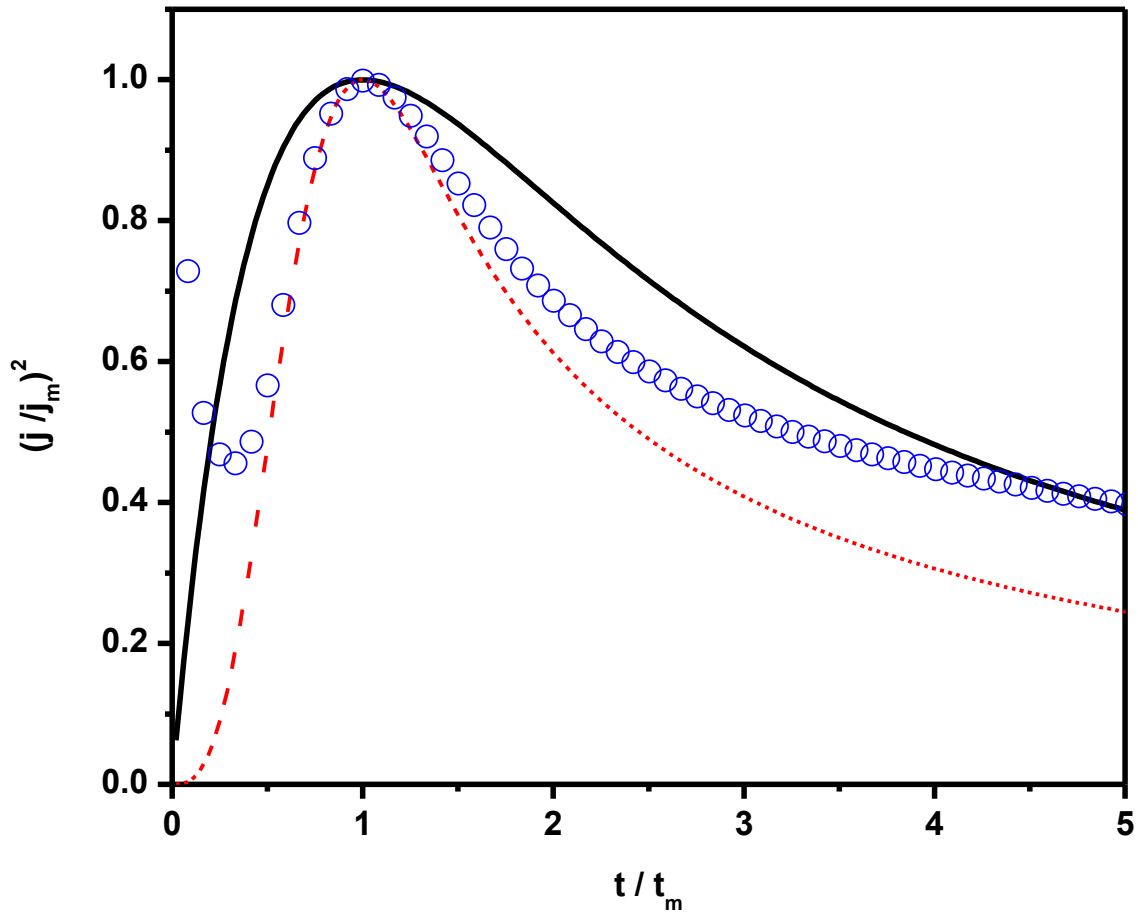


Figura 24. Comparación de las curvas adimensionales teóricas para las nucleaciones instantánea y progresiva, propuestas por Scharifker y Hills [19], con el transitorio potenciostático experimental obtenido a $-0.17 V$ ($\circ$ experimental, — instantánea y --- progresiva), previamente normalizado a través de las coordenadas de su máximo de densidad de corriente.

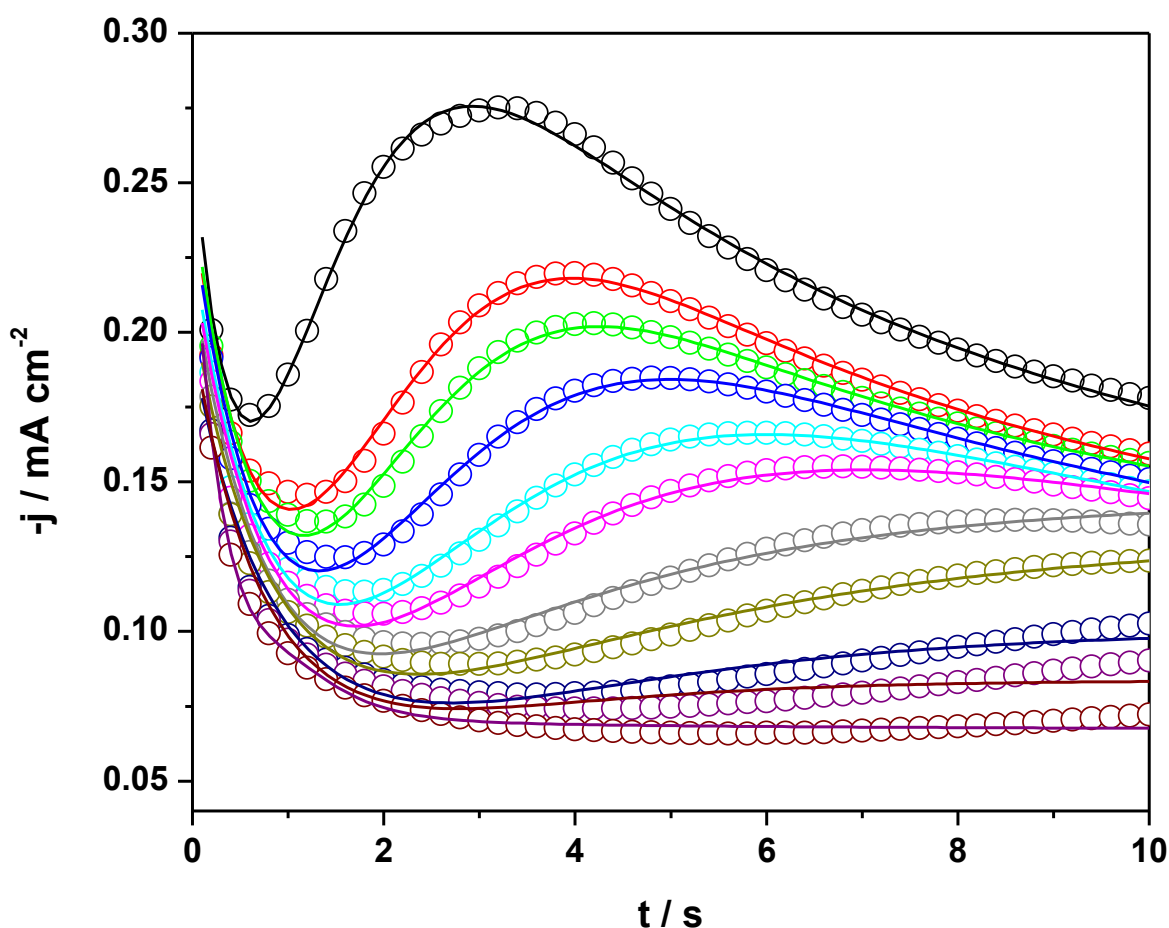


Figura 25 Ajuste para familia de transitorios potenciostáticos de los depósitos de Se (IV) en ECV utilizando ethaline como solución electrolítica. Modelo utilizado para el ajuste: $j_{total} = j_{ads} + j_{3D} + j_{WR}$ propuesto por Palomar-Pardavé y col. [48], [58].

La Tabla 8 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para este sistema, en donde podemos observar que existe una tendencia de disminución del valor del coeficiente de difusión, D , con respecto al potencial, siendo los valores mayores de este parámetro los obtenidos con los potenciales más negativos, esta tendencia también se pudo observar en el caso del cadmio. Podemos ver que la constante de difusión para este sistema se encuentra entre los valores de $(1.17 \text{ y } 0.63) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, siendo este un valor menor al encontrado mediante la ecuación de Berzins-Delahay.

Tabla 8 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la familia de transitorios potenciostáticos para el sistema ECV / 20 mM Se (IV) en ethaline, obtenidos siguiendo el modelo de Palomar-Pardavé y col.

E/V	$P_1/\text{mAcm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$	P_2/s^{-1}	A/s^{-1}	$P_4/\text{mA cm}^{-2}$	$10^8 D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$10^{-9} \text{No}/\text{cm}^{-2}$	k_1/mAcm^{-2}	k_2/s^{-1}
-0.2	0.47 ± 0.01	2.9 ± 0.1	0.214 ± 0.001	0.030 ± 0.001	1.17 ± 0.03	8.56 ± 0.01	0.26 ± 0.01	1.54 ± 0.01
-0.19	0.39 ± 0.03	191.4 ± 0.2	0.001 ± 0.001	0.034 ± 0.002	0.84 ± 0.03	761.00 ± 0.01	0.24 ± 0.02	1.14 ± 0.08
-0.18	0.34 ± 0.05	110.2 ± 0.4	0.002 ± 0.001	0.047 ± 0.004	0.63 ± 0.01	580.00 ± 0.01	0.24 ± 0.01	1.11 ± 0.01
-0.17	0.35 ± 0.01	9.1 ± 0.1	0.023 ± 0.002	0.039 ± 0.005	0.65 ± 0.01	46.90 ± 0.01	0.23 ± 0.01	1.02 ± 0.05
-0.16	0.38 ± 0.03	0.9 ± 0.1	0.198 ± 0.005	0.026 ± 0.008	0.78 ± 0.02	3.87 ± 0.01	0.22 ± 0.05	0.99 ± 0.01
-0.15	0.48 ± 0.02	0.4 ± 0.1	0.339 ± 0.001	$(2.42 \pm 0.01) \times 10^{-14}$	1.22 ± 0.01	1.17 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.97 ± 0.08
-0.14	0.49 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.409 ± 0.003	$(5.58 \pm 0.01) \times 10^{-17}$	1.27 ± 0.01	0.70 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.85 ± 0.03

En la Figura 26 se muestran las curvas correspondientes a las contribuciones individuales involucradas en el proceso de nucleación del Se a partir de los datos experimentales del transitorio potenciostático correspondiente a la deposición realizada a -0.17 V. Se puede observar que la corriente de adsorción tiene una participación limitada por el tiempo, mientras que el proceso de nucleación 3D avanza al aumentar el tiempo, hasta llegar a un límite y posteriormente disminuye su valor debido a la limitante difusiva del sistema. Por su parte, la contribución correspondiente a la reducción de protones, presumiblemente la reducción del agua dentro del DES, tiene un comportamiento en donde, al llegar a un máximo, mantiene ese valor al pasar el tiempo.

La curva formada por los círculos rojos es la curva experimental, la cual podemos observar, corresponde a la suma de todas las contribuciones antes mencionadas.

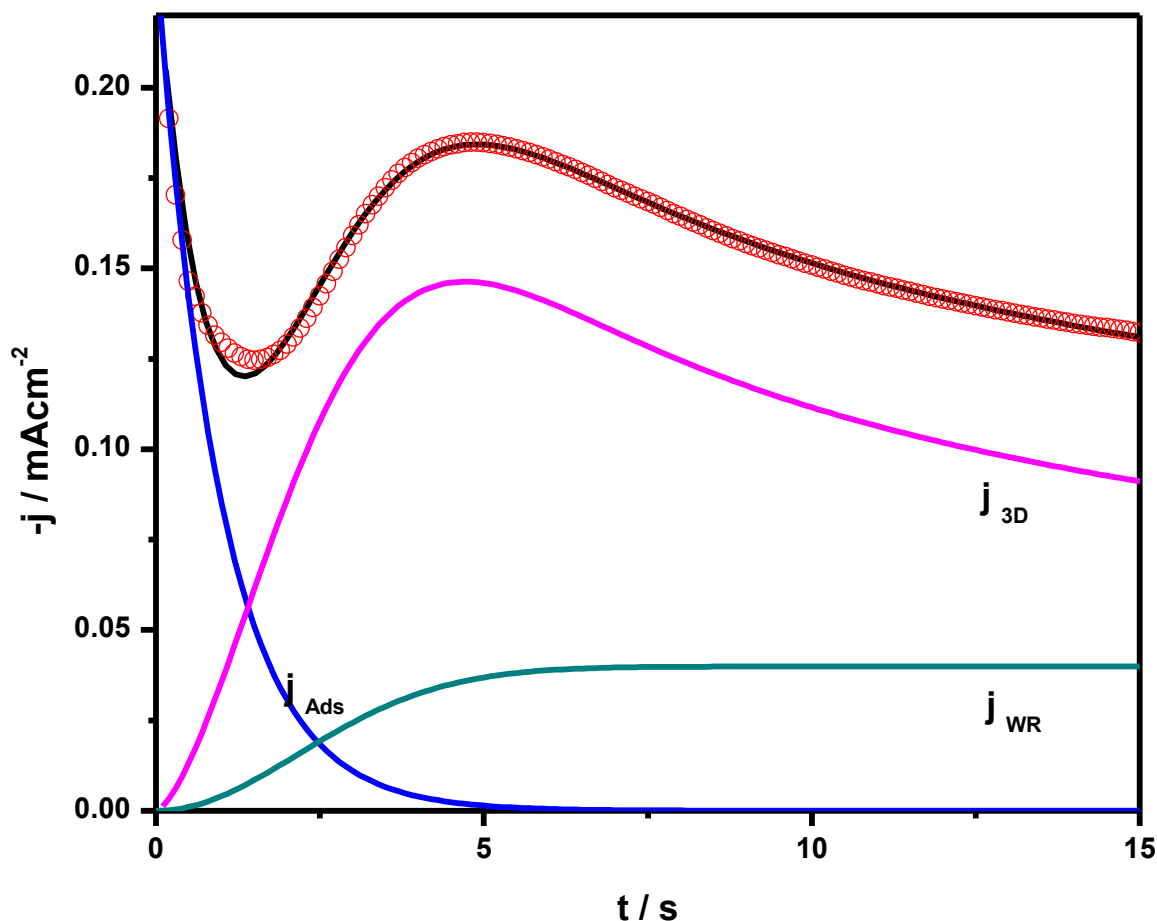


Figura 26. Comparación entre la densidad de corriente total y las contribuciones individuales para los datos experimentales del transitorio potencioestático obtenidos a -0.17 V

6.23 Caracterizaciones de composición.

Al igual que en el sistema de Cd, se realizó el estudio de XPS para determinar los estados de oxidación que presentaron las deposiciones realizadas, en los depósitos correspondientes a los potenciales -0.2 V, -0.19 V y -0.17 V, se puede ver la presencia de Se(0) en los resultados, sin embargo, en la deposición correspondiente a -0.18 V, el depósito confirma tener Se pero el estado de oxidación es corresponde a uno distinto del metálico, por su parte las otras muestras presentaron mayor cantidad de Se metálico, siendo el depósito a -0.17 V el que tuvo una mayor cantidad de este metal.

En la Figura 27 se muestra el resultado obtenido mediante XPS para la deposición correspondiente a -0.17 V se pueden observar los picos característicos dentro del intervalo de 57 y 54 eV [59] para el estado de oxidación “0”, es por ello por lo que se determina que este potencial es el óptimo para poder llevar a cabo la siguiente fase de la síntesis de las nanopartículas core-shell propuestas en este proyecto.

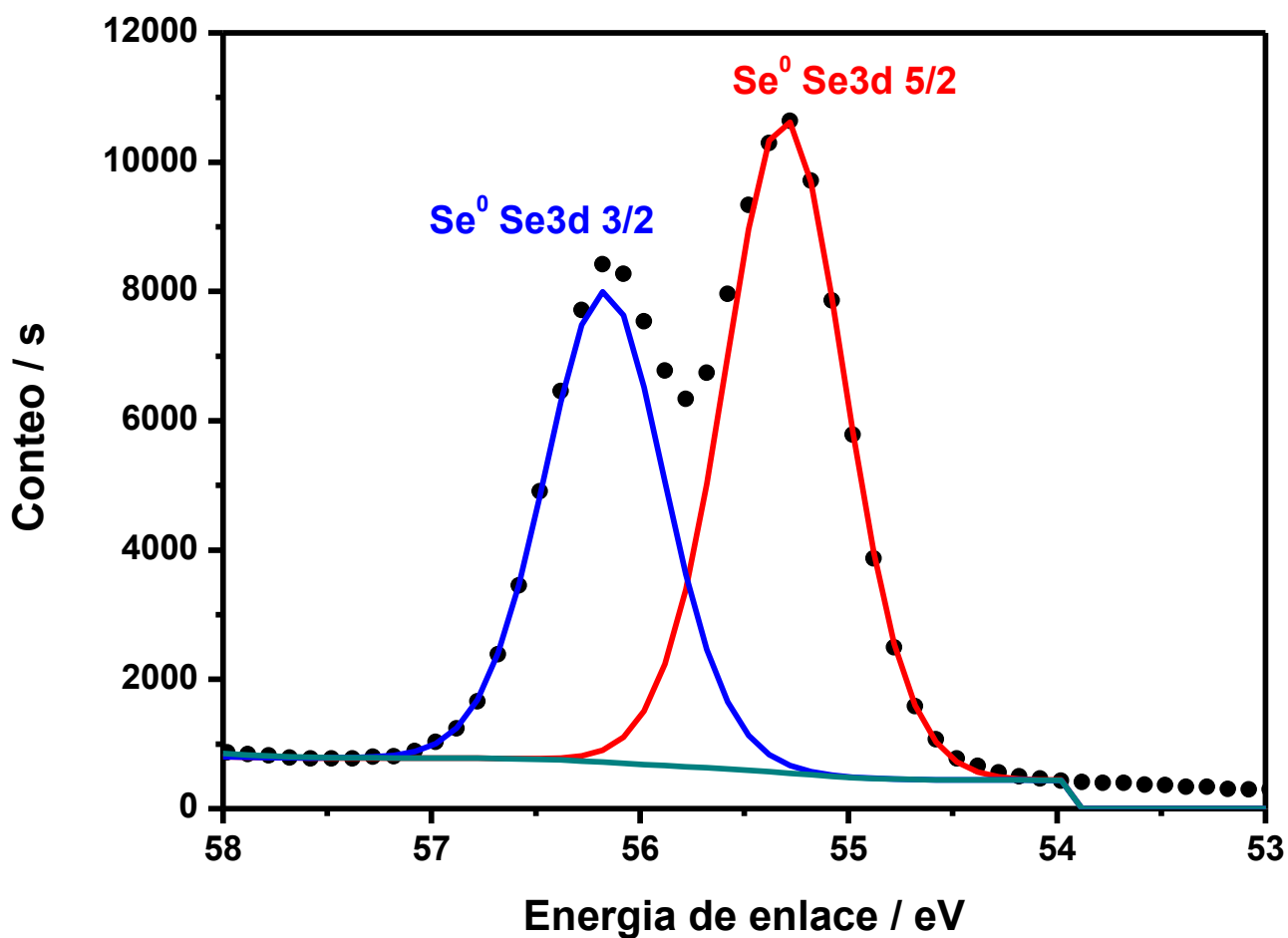


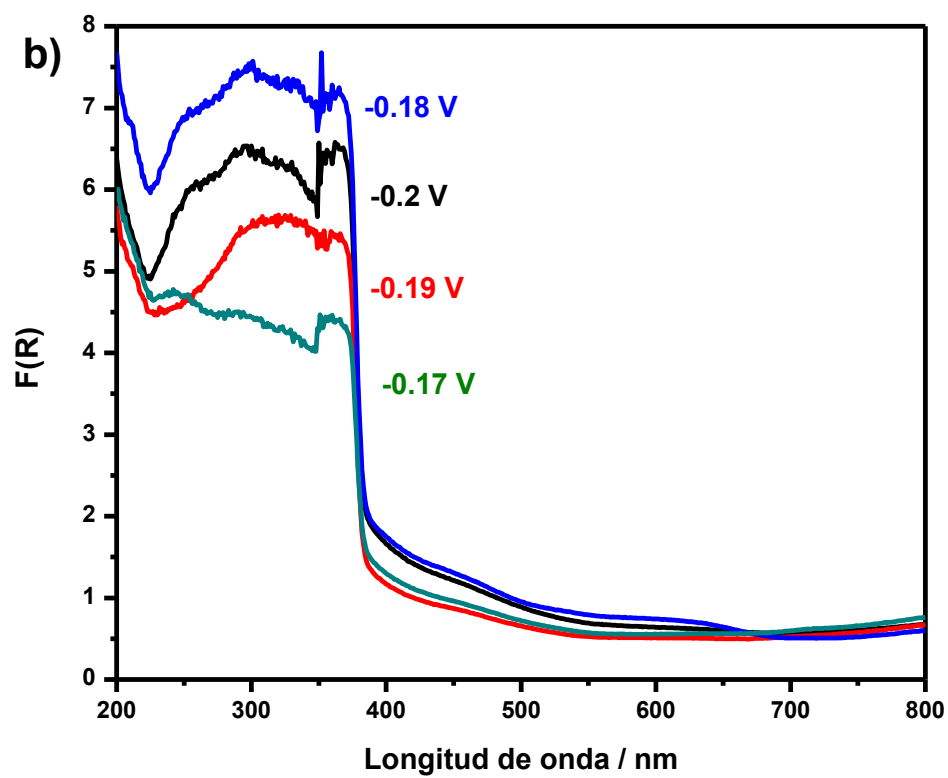
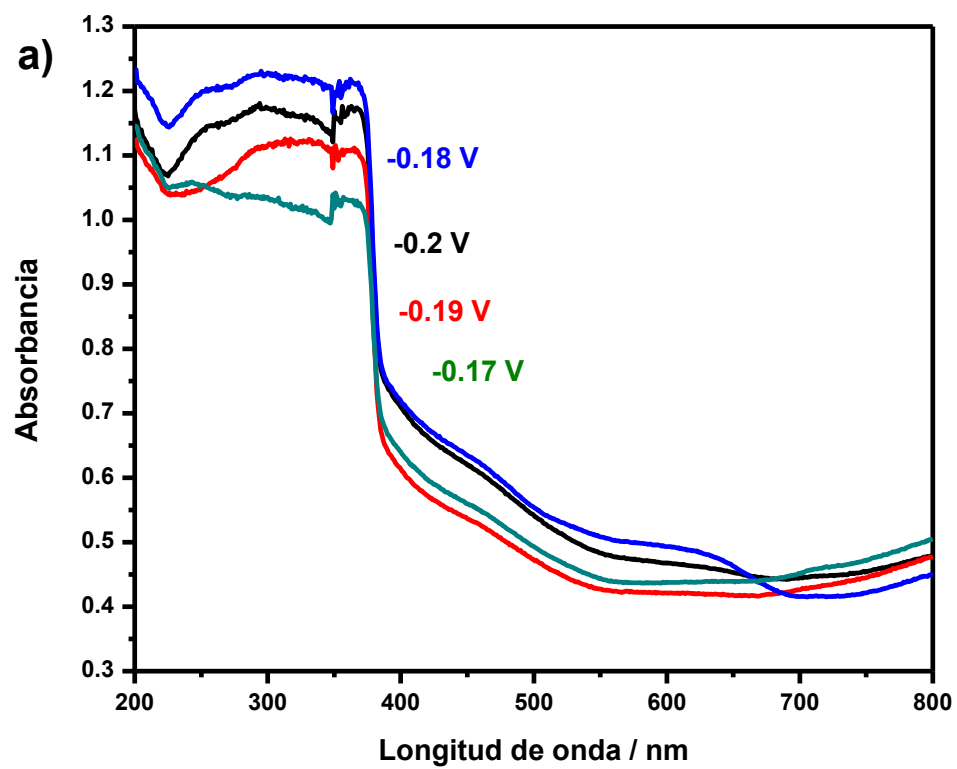
Figura 27. XPS para deposición de Se con aplicación de un potencial de -0.17 V durante 4 minutos en el sistema ECV/ 20mM Se (IV) en ethaline.

Para estas deposiciones, nuevamente se realizaron las caracterizaciones de UV-vis DRX con accesorio para Reflectancia Difusa de Sólidos Agilent Technologies Cary 1G, Figura 28, y para este sistema, se incluyó también el estudio de Raman In Via Renishaw usando un láser con longitud de onda de 532 nm, verde con potencia del 50%, Figura 29, para comprobar si estábamos obteniendo el material deseado [60].

En la Figura 28 a) se muestra el espectro de absorbancia, en donde podemos ver un comportamiento extraño de la muestra tomada a -0.18 V, ya que no sigue un patrón lógico en la intensidad de su señal, mismo caso que se presenta al transformar estos datos en $F(R)$, Figura 28 b).

Podemos observar, a partir del método Kubelka-Munk, Figura 28 c), el valor aproximado del band gap para cada deposición, siendo el menor valor el correspondiente a la muestra de -0.17 V con un band gap aproximado de 3.24 eV, mientras que las otras muestras presentan un valor de 3.25 eV. Esto permite concluir que la influencia del potencial de deposición no resulta demasiado importante a la hora de determinar el band gap para este sistema estudiado.

Por su parte, la espectroscopia Raman, Figura 29, nos permite observar que se presenta una señal más clara de Se metálico en la muestra de -0.17 V, confirmando que, entre las deposiciones realizadas, este potencial de reducción fue el óptimo para obtener el material deseado en esta fase. En esta caracterización podemos observar que el pico de Se metálico para la deposición de -0.18 V es el que presenta una menor presencia, coincidiendo de esta manera con las otras caracterizaciones previamente analizadas, si bien, se muestra un pico a una intensidad alta para este potencial, el pico sale del rango de $\text{Se}(0)$, perteneciendo aparentemente a algún otro estado de oxidación del elemento.



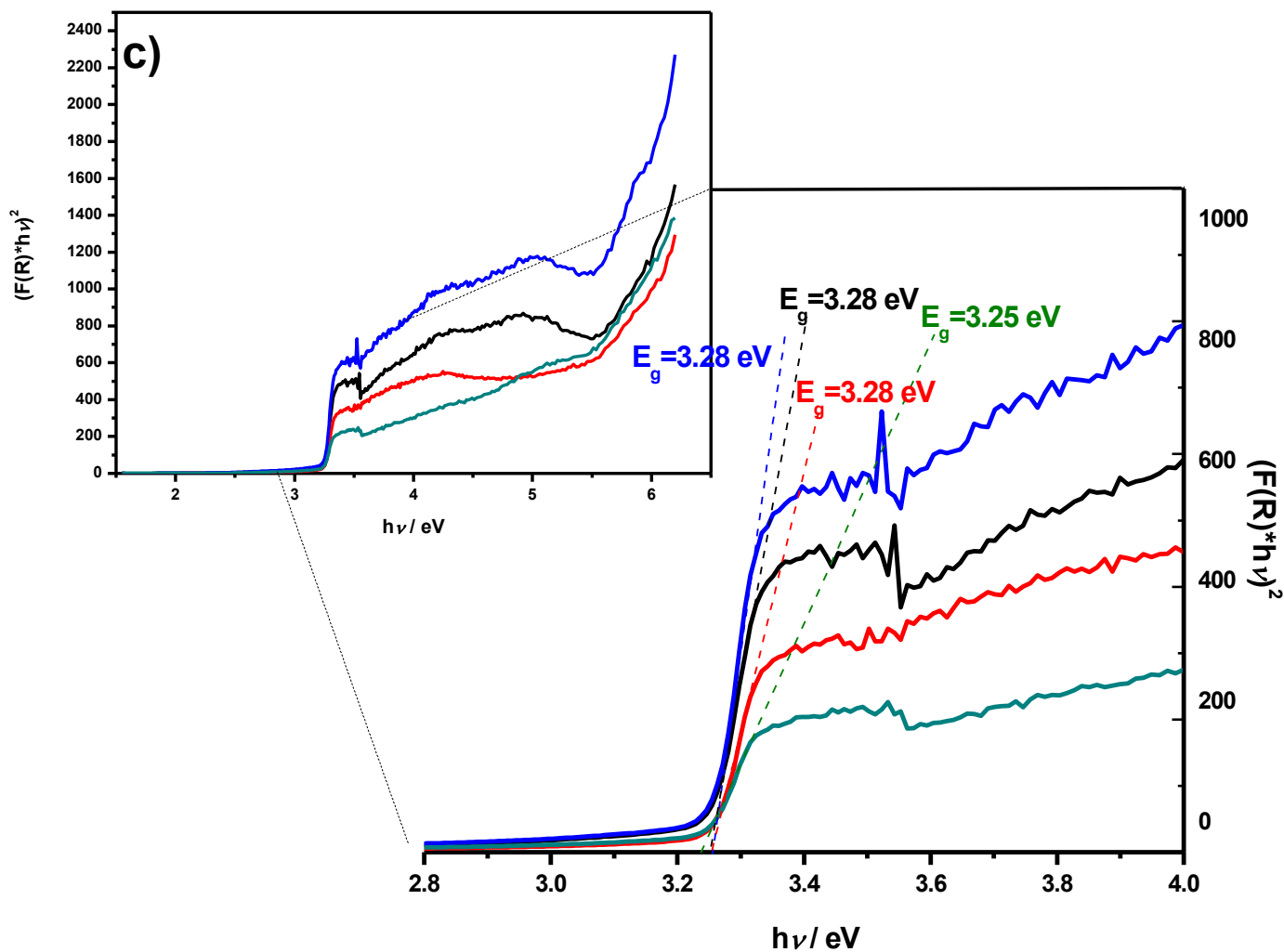


Figura 28. Estudio de UV-vis DRX para las deposiciones de Se obtenidas a partir del sistema GCE/ 20 mM Se (IV) en ethaline. a) Espectro de absorbancia vs longitud de onda; b) $F(R)$ vs longitud de onda y c) Método Kubelka-Munk para determinación de band gap.

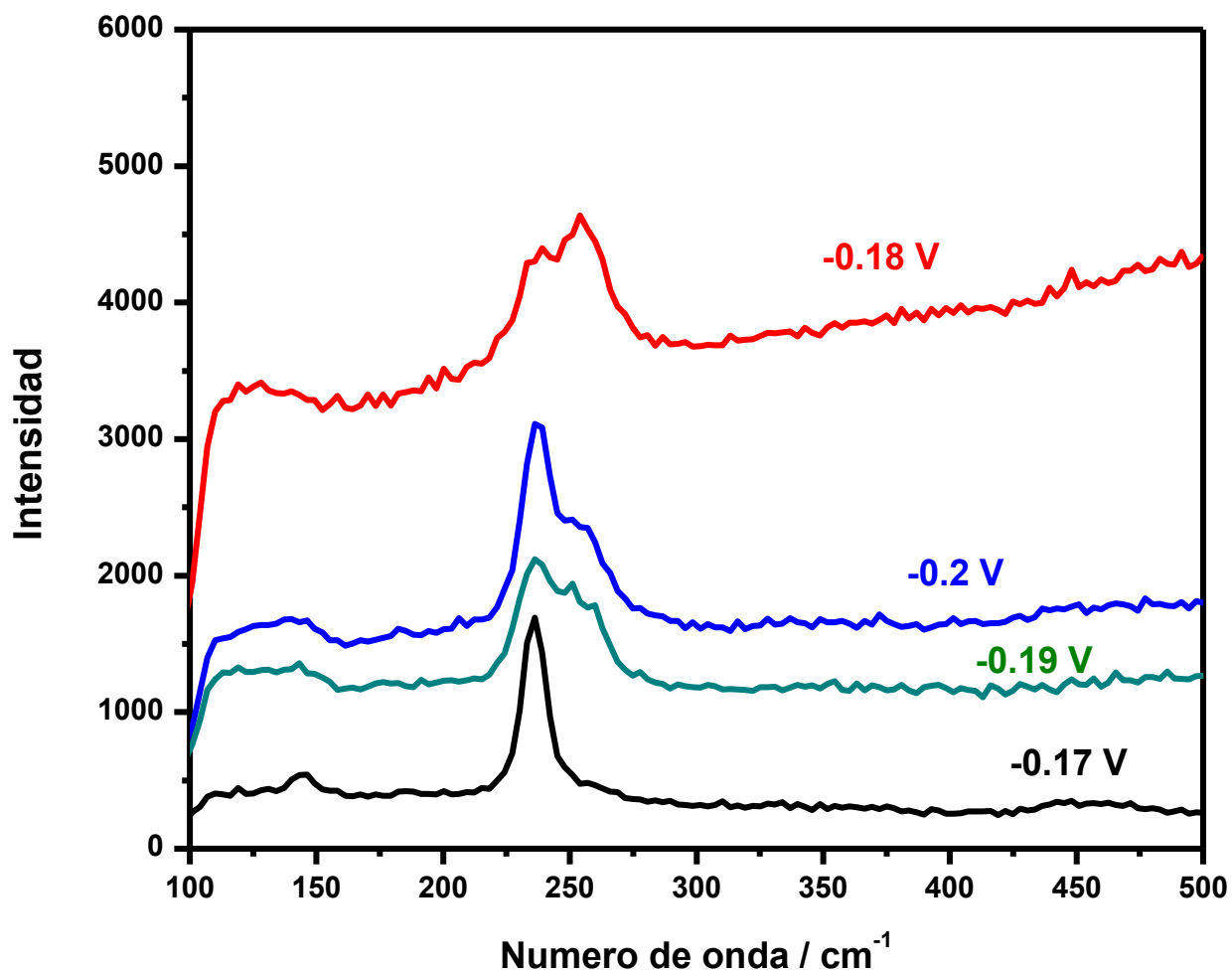


Figura 29. Espectroscopia Raman de las deposiciones de realizadas para el sistema ECV/ 20 mM Se (IV) en ethaline a 35 °C para distintos potenciales.

6.3 Comparación entre sistemas.

El estudio de los sistemas por separado tuvo el propósito de poder comparar los intervalos de deposición de los materiales en el ECV y ver si podría existir algún tipo de interferencia al intentar obtener el compuesto CdSe mediante la técnica de electrodeposición en ethaline, como es propuesto en la siguiente reacción:



Para ello también se realizó el estudio de velocidades para la solución de ethaline sin ningún reactivo en ella, Figura 30, para poder observar que el DES no forma parte importante de las señales obtenidas en los estudios electroquímicos de los otros sistemas y, por ende, las señales pertenecen únicamente a los materiales estudiados como se muestra en la Figura 31.

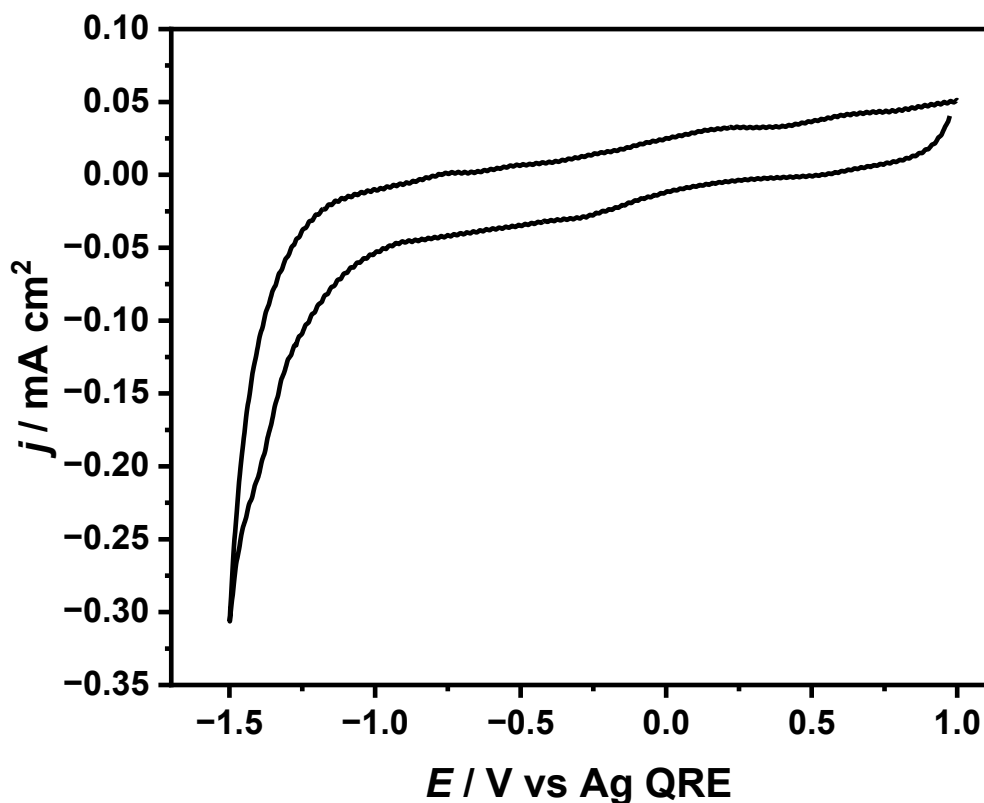


Figura 30 Voltamperometría Cíclica para el sistema ECV / Ethaline 10 mVs^{-1} . Iniciando el barrido en 0.7 V en el sentido de la reducción. 35°C .

En la Figura 31 podemos observar también, que los picos correspondientes al Cd (0) y al Se (-II) se encuentran separados por una diferencia significativa de potencial, lo que nos indica que es posible obtener el CdSe por electrodeposición como se propone en R5 sin que se genere Cd metálico en la superficie del material una vez se obtengan las nanopartículas de Se previamente depositadas sobre el ECV.

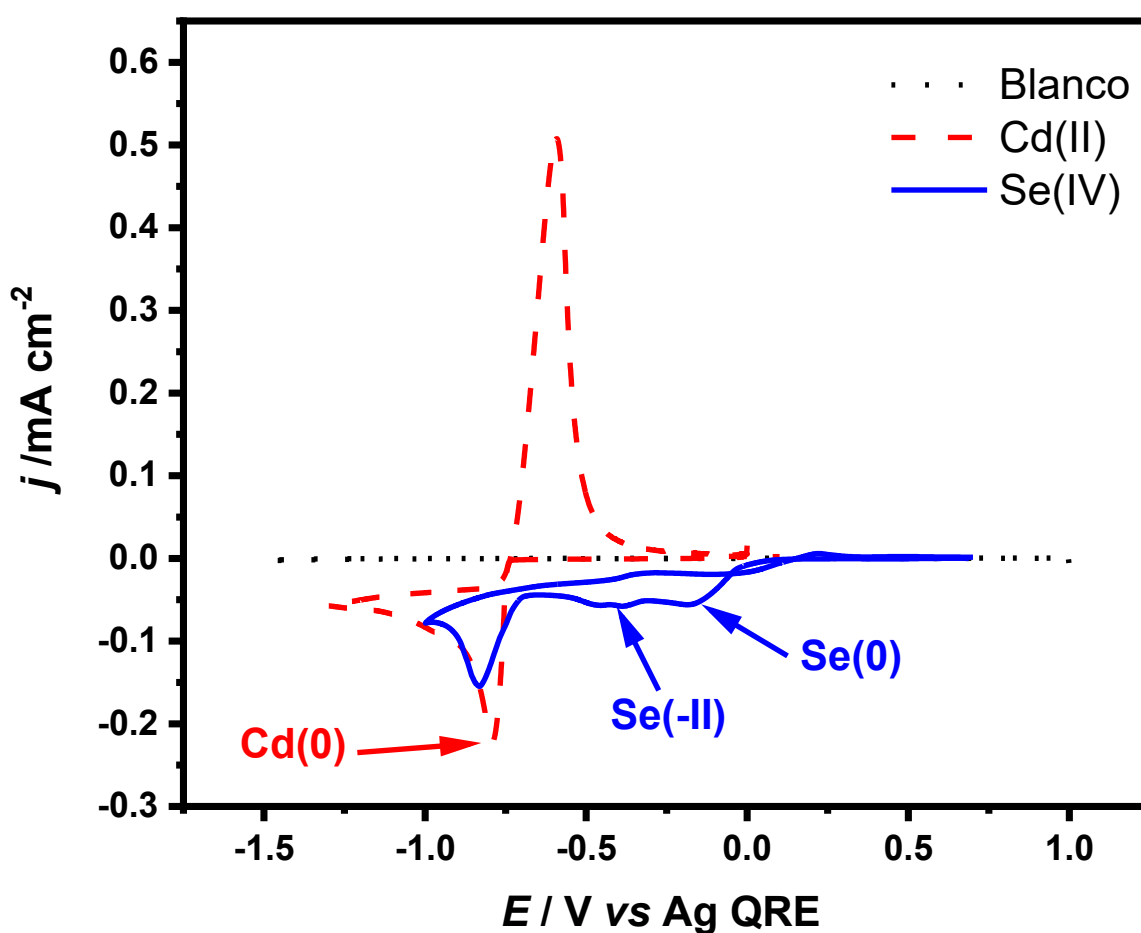
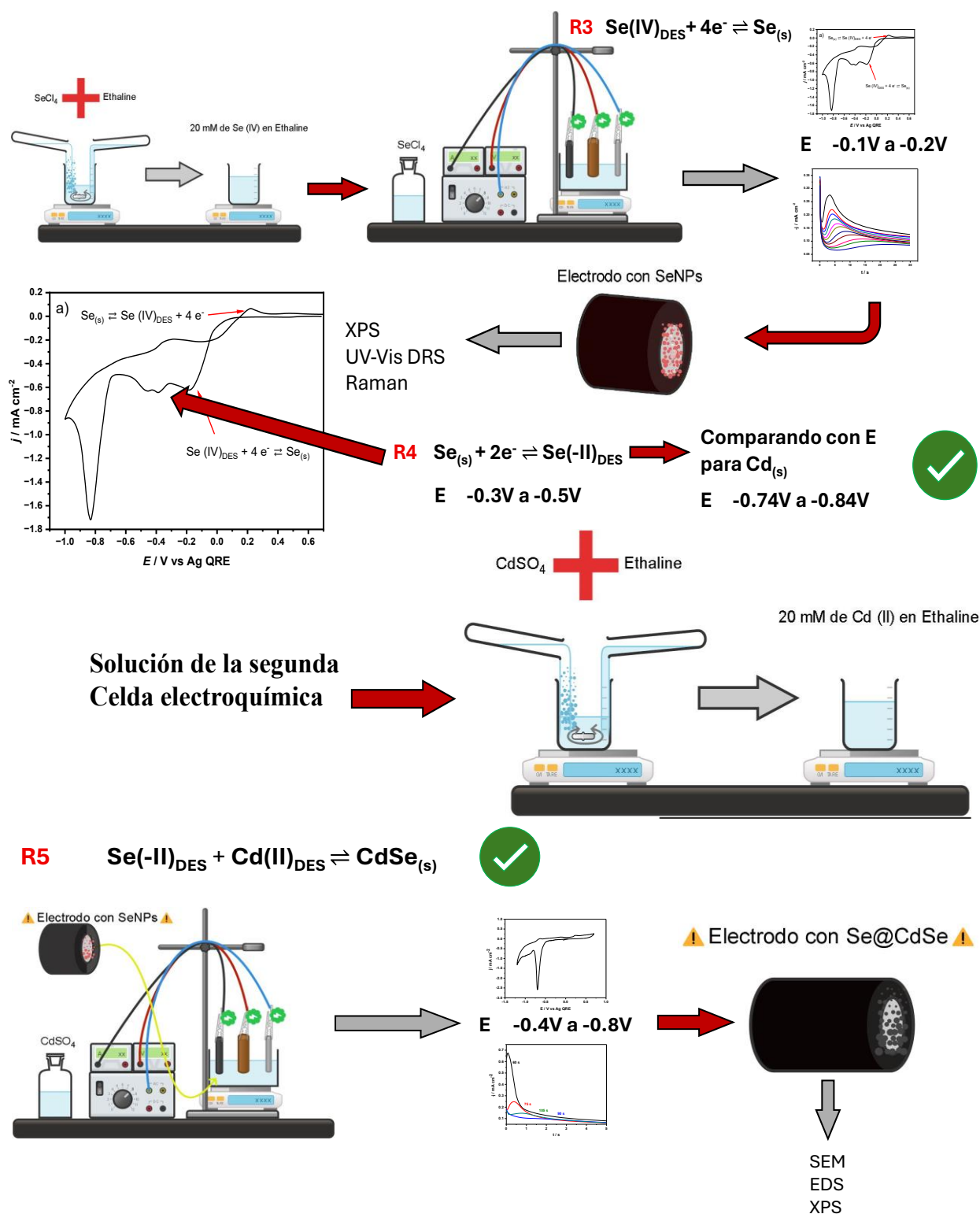


Figura 31 Comparativos de VCs para los sistemas ECV / 20 mM Se (IV) en ethaline, ECV / 20 mM Cd (II) en ethaline y ECV / ethaline a 35°C , con ventana de potencial de 0.7 a -1.3 en el sentido de la reducción.

a. Síntesis del material Se@CdSe.

A partir de la información acerca de los potenciales de reducción de los precursores Se (IV) y Cd (II), la síntesis de las partículas Se@CdSe/ ECV se realizó depositando, primeramente, el Se (0) en un electrodo con un diámetro de 0.6 mm, utilizando un potencial de -0.17 V durante un periodo de dos minutos a 35 °C. Posteriormente, el electrodo ECV-SeNPs se llevó a la siguiente celda electroquímica con la solución de Cd (II) en ethaline, para poder llevar a cabo la reacción R5. El potencial utilizado para realizar esta nueva deposición sobre el ECV-SeNPs fue de -0.4 V, potencial correspondiente al segundo pico de reducción mostrado en el VC realizado para el sistema ECV/ 20 mM Se (IV) en ethaline. Este potencial permitió reducir el Se (0) contenido en el electrodo ECV-SeNPs a su siguiente estado de oxidación Se (-II) lo que, a su vez, contribuyó a que se llevara a cabo la reacción con el Cd (II) contenido en dentro de la solución de la segunda celda electroquímica y se formaran las nanopartículas de Se@CdSe en el electrodo. Este proceso puede verse descrito en la Figura 32, en donde se muestran las reacciones presentes en el proceso de obtención de las partículas Se@CdSe depositadas.

El tiempo correspondiente para esta segunda deposición se varió, realizándose 4 Muestras (60s, 75s, 90s y 105s) a una temperatura constante para todas las muestras de 35 °C.



6.41 Estudio potenciodinámico.

En la Figura 33 se muestra el voltamperograma correspondiente al sistema, realizado de 0.7 a -1.2 V en sentido catódico, en donde podemos ver una curva pronunciada en el intervalo de -0.4 a -0.8 V, correspondiente a la formación de CdSe en el ECV. Se puede apreciar que la intensidad de este pico de reducción es muy pronunciada y que, para este sistema los picos de oxidación son casi imperceptibles, por lo que, como en el caso del selenio, puede inferirse que el sistema es no reversible.

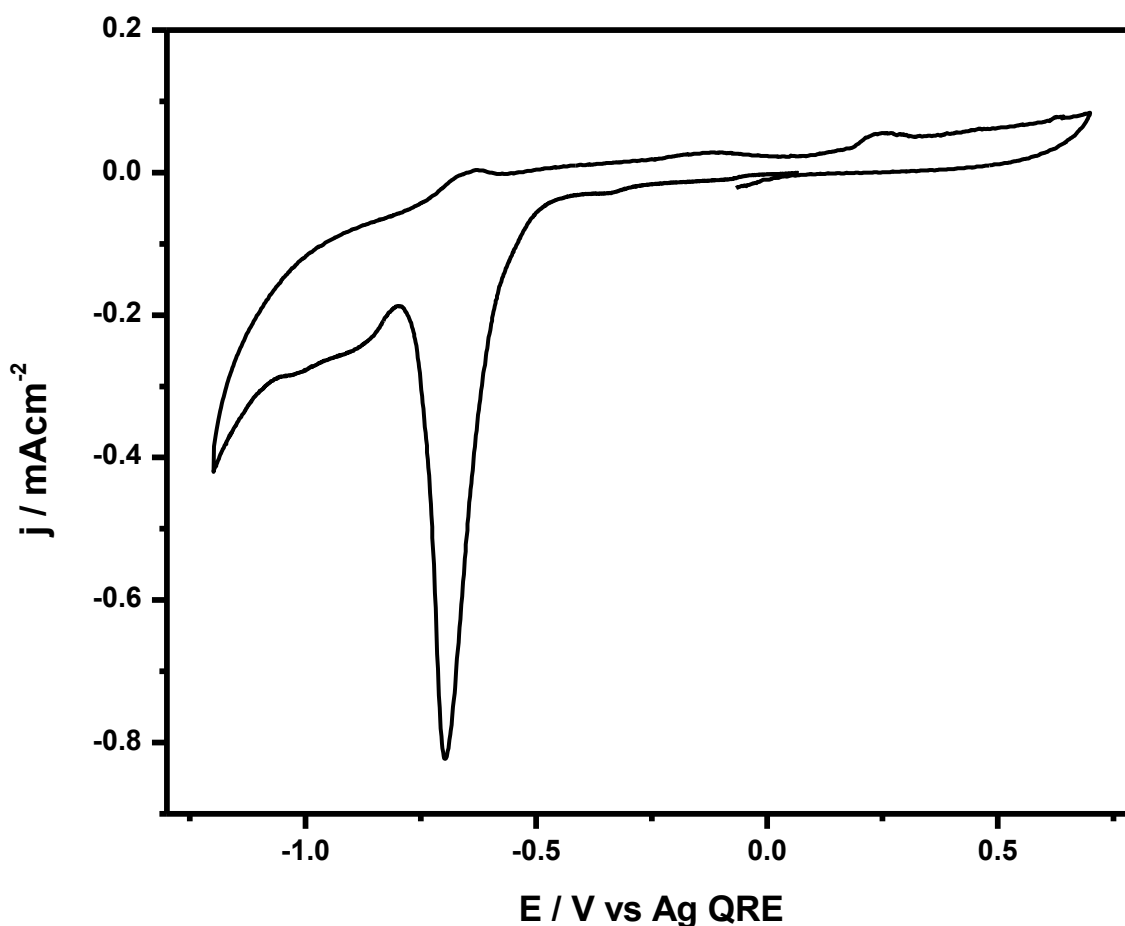


Figura 33 Voltamperometría cíclica del sistema Se@CdSe en ethaline iniciando en sentido de la reducción (0.7 a -1.3 V). Muestras con deposición de Se a -0.17 V durante 2 minutos y exposición en la celda electroquímica de Cd (II)/ ethaline durante 105 s a -0.4 V.

En la Figura 34 podemos observar la diferencia en los picos de reducción obtenidos para cada sistema estudiado en este proyecto. Podemos observar que el mayor pico de reducción obtenido en la síntesis de Se@CdSe se encuentra entre los picos de reducción del Se(-II) y del Cd (0), siendo que los picos de reducción para el Se(-II) corresponden a un intervalo de -0.4 a -0.5 V y los de Cd (0) corresponden a potenciales de -0.7 a -0.9 V, mientras que la formación del pico de reducción del Se@CdSe corresponde a un intervalo de -0.5 a -0.8 V aproximadamente.

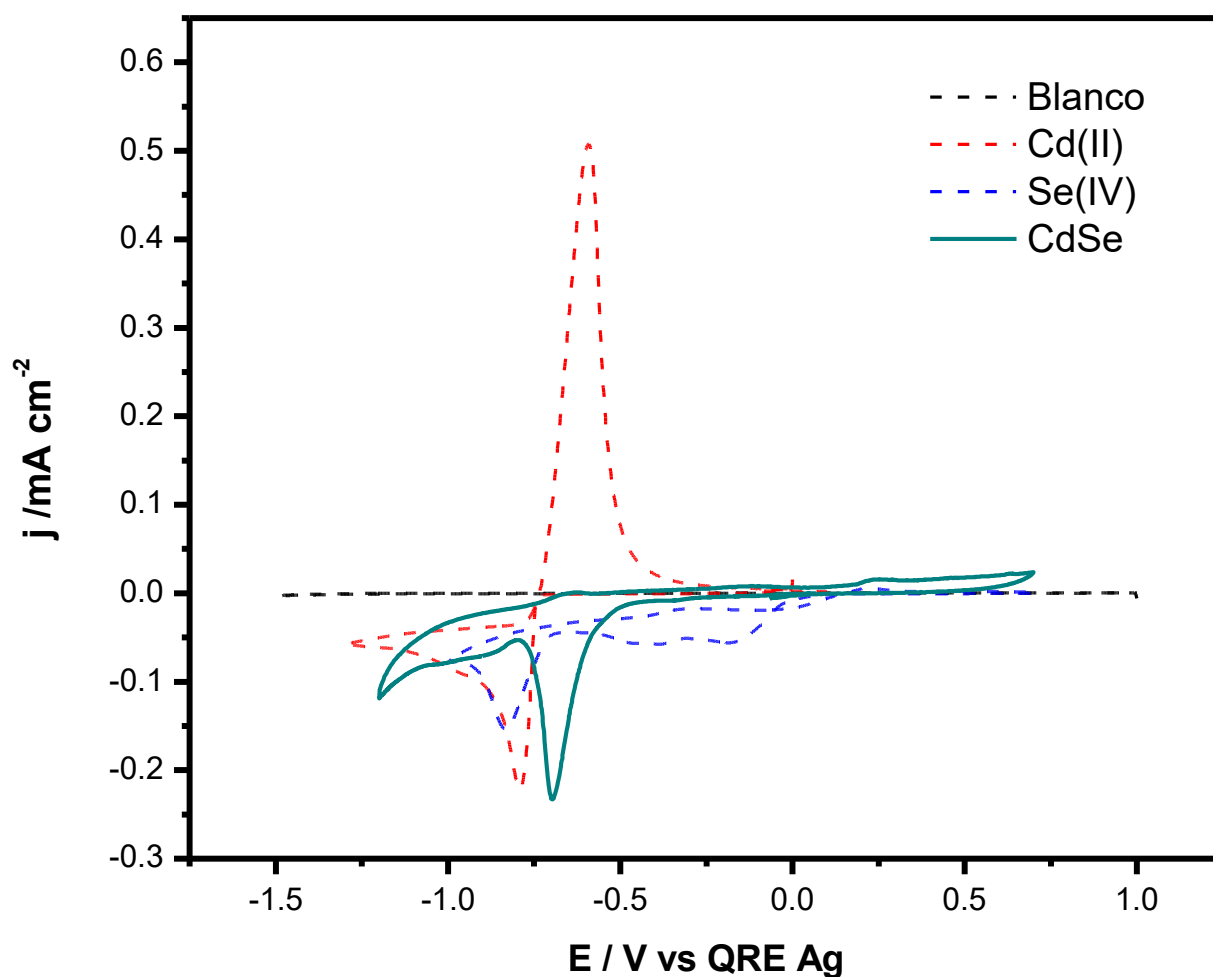


Figura 34 Comparación de VCs para los sistemas de Cd (0) ECV/Ethaline, Se (0) ECV/Ethaline y Se@CdSe ECV/Ethaline. Sistemas estudiados a 35° C.

Se realizaron repeticiones de los depósitos con de CdSe con 105 s dentro de la segunda celda electroquímica para poder realizar su estudio de velocidades a partir de VCs en ethaline y poder determinar el tipo de transporte que rige este sistema, Figura 35. Podemos observar que los picos presentados dentro de los VCs son intensos dentro del rango de -0.5 a -0.7 V, estos rangos corresponden a las señales presentadas por el CdSe en electrodeposiciones directas, reportadas en la literatura.[61 - 63]. De la misma manera, podemos observar la tendencia ya antes vista de que, a mayor velocidad de barrido, la densidad de corriente aumenta y el pico catódico se desplaza hacia valores más negativos.

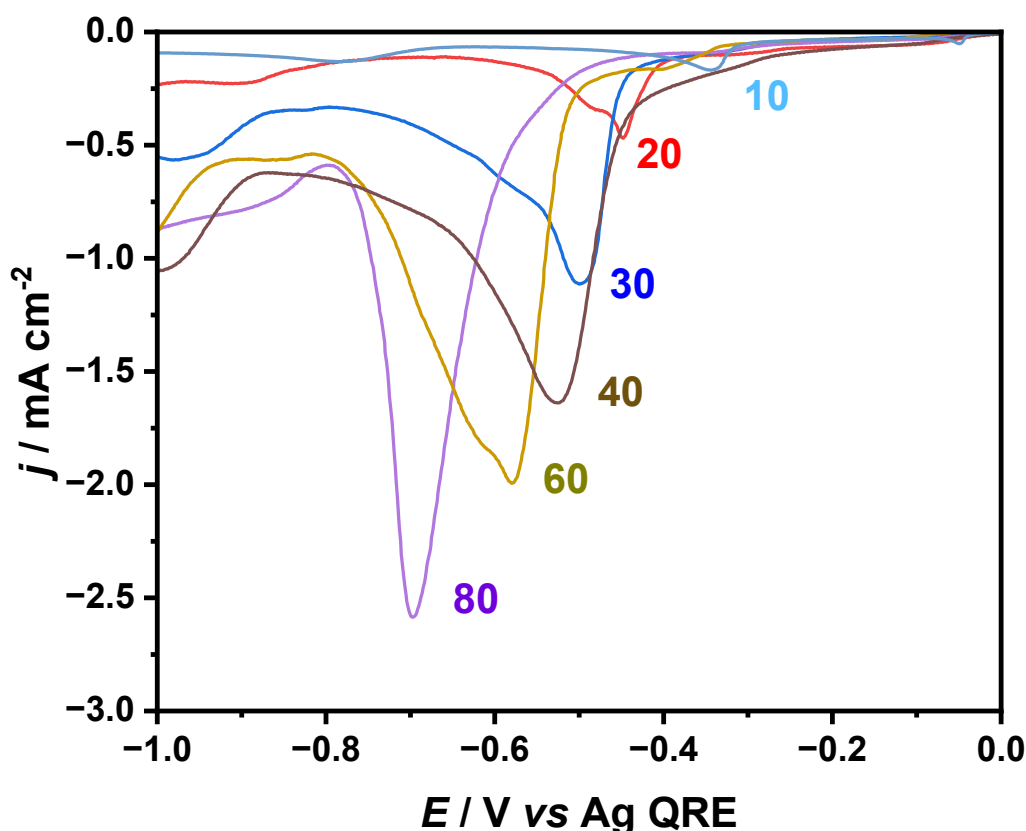


Figura 35. Familia de picos de reducción para el sistema ECV SeNPs / 20 mM Cd (II) en ethaline para la obtención de Se@CdSe a distintas velocidades de barrido en mV s^{-1} .

En la Figura 36 se muestra la relación lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido contra la densidad de corriente, este sistema nuevamente está regido por el control difusivo,

al igual que sus predecesores. La ecuación correspondiente al ajuste lineal obtenido se encuentra dentro de la gráfica. En este caso el coeficiente de difusión obtenido gracias a la ecuación de Berzins-Delahay (2) es de $6.99 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

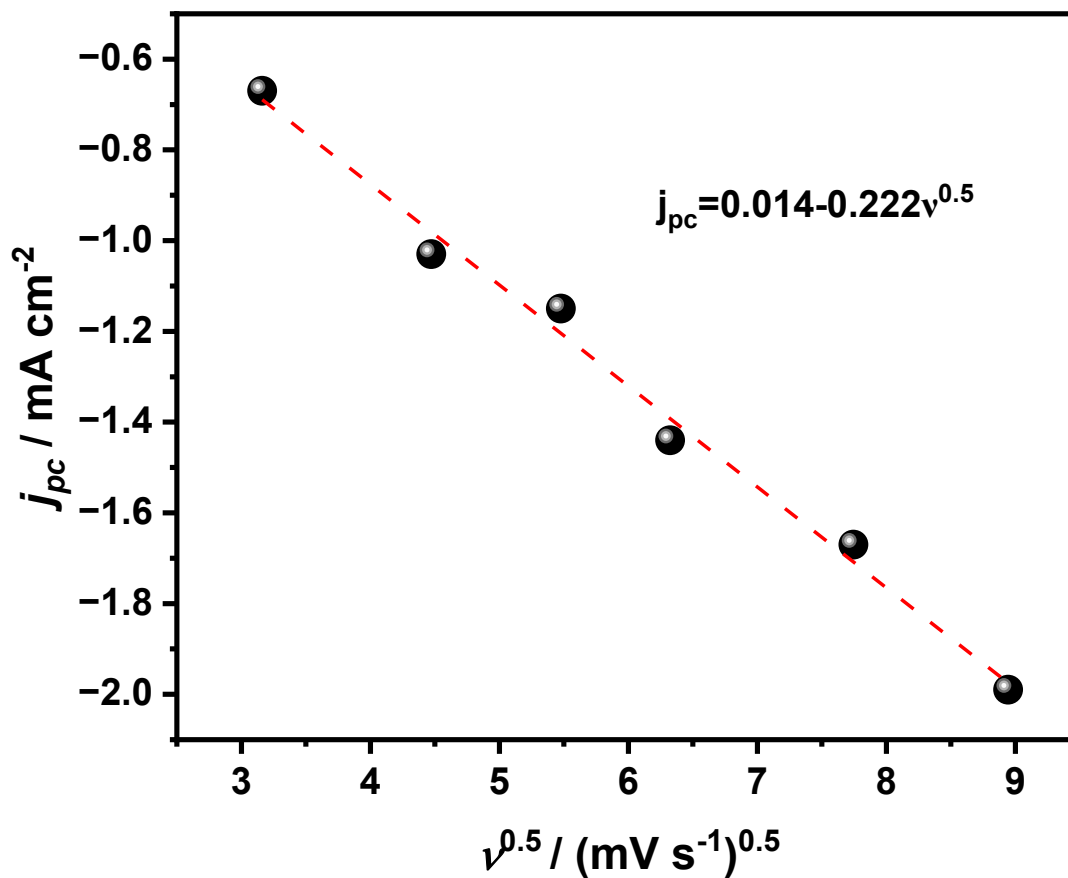


Figura 36. Dependencia lineal de las corrientes de pico catódicas vs (velocidad de barrido)^{0.5}

6.42 Estudio potenciostático.

Para este sistema el estudio potenciostático se llevó a cabo manteniendo el potencial de depósito de las muestras en -0.4 V dentro de la segunda celda electroquímica. La variación estudiada fue la dependencia del depósito con el tiempo, realizándose los cronoamperogramas a distintos tiempos de deposición dentro de la solución con 20 mM Cd (II) en ethaline mostrados en la Figura 37.

Se puede ver que la reacción de obtención del material Se@CdSe fue distinta en cada una de las muestras, sin embargo, se puede ver también que en todas se obtuvo la nucleación del material. Esta variación puede deberse a la deposición previa del selenio en el electrodo ECV y la morfología de esta, lo que influyó a la reacción consecuente dentro de la segunda celda electroquímica.

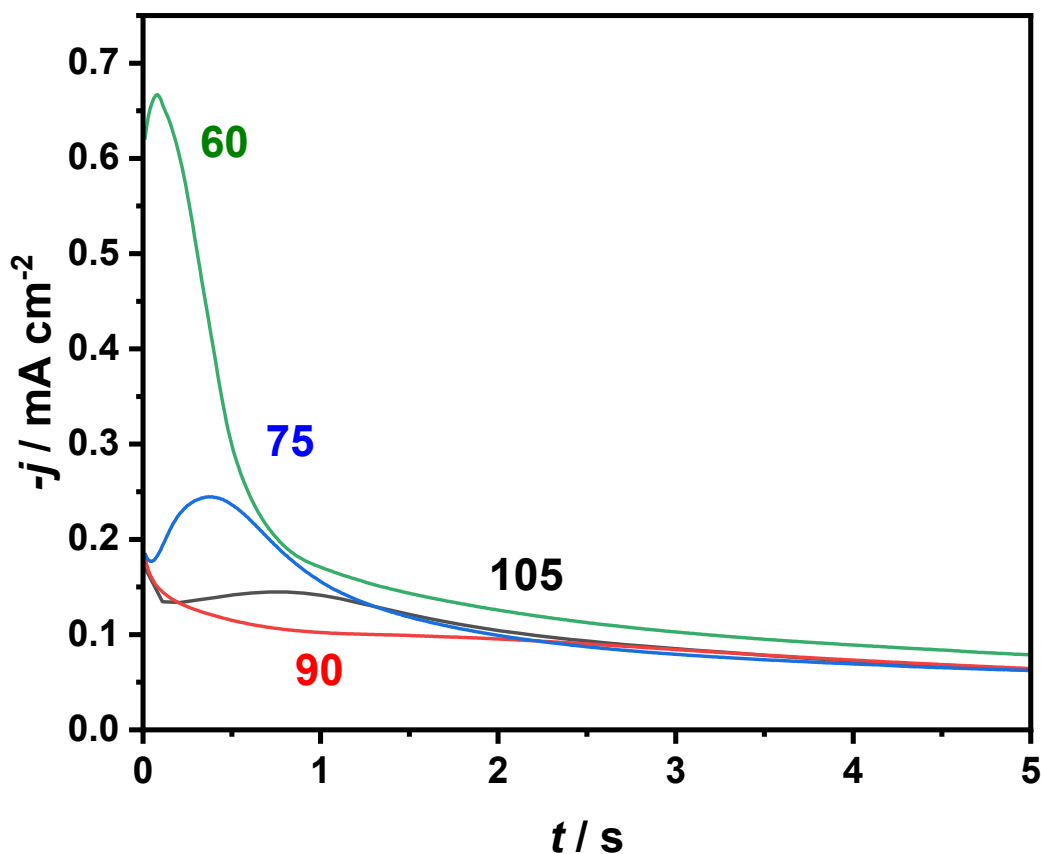


Figura 37. Familia de transitorios potenciostáticos obtenida en el sistema ECV-SeNPs / 20 mM Cd (II) en ethaline, para la obtención de material Se@ CdSe, con cambio de tiempo de deposición en segundos.

Una vez obtenidas estas curvas, se realizó el análisis de comparación con los modelos adimensionales para determinar cuál era el comportamiento presentado por la nucleación de las partículas, como en los sistemas anteriores. Los resultados para el caso de la deposición realizada con un tiempo de 105 s de reacción en la segunda celda se pueden ver en la Figura 38, en donde vemos que los modelos adimensionales no corresponden al tipo de nucleación que se presentó al sintetizar estas partículas.

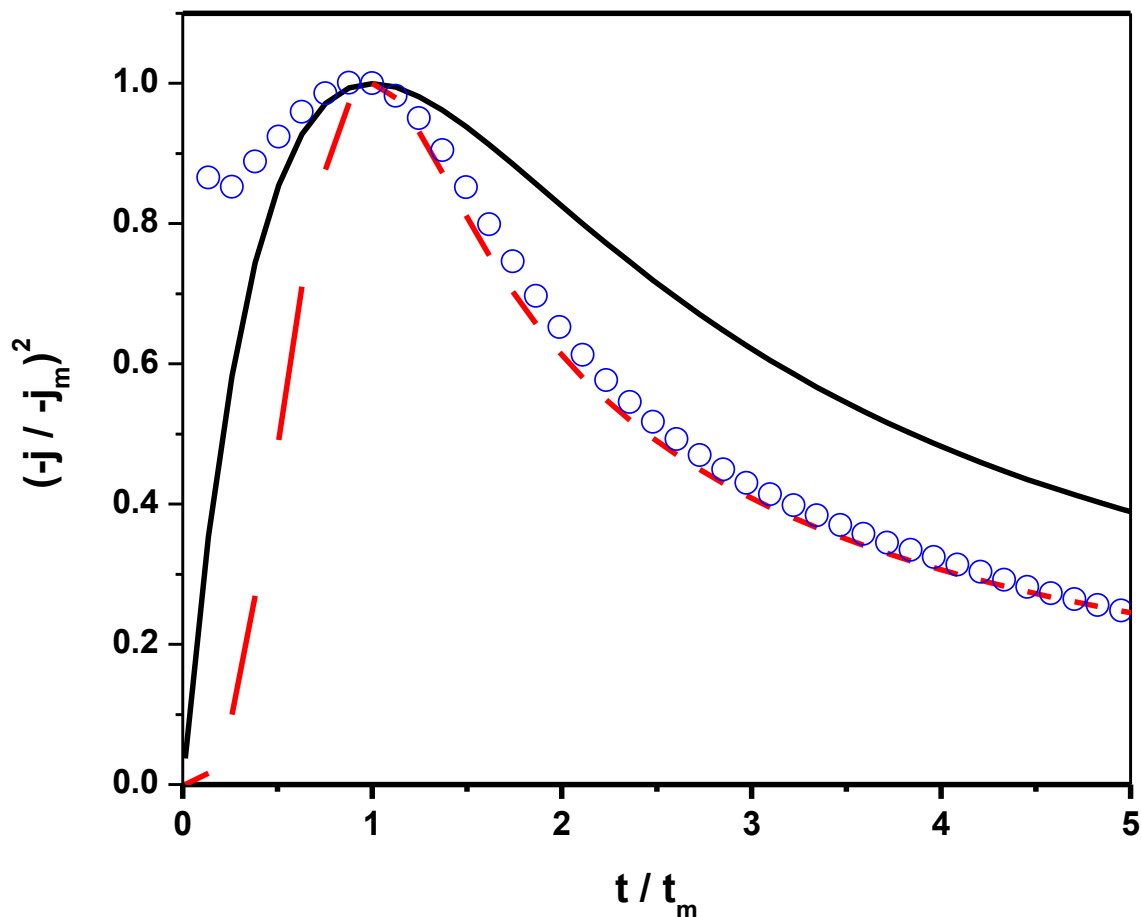


Figura 38. Esquema comparativo de los transitorios potencioestáticos, a un tiempo de deposición en la segunda celda de 105 segundos, con las curvas adimensionales para la nucleaciones instantánea y progresiva propuestas por Scharifker y Hills, para el sistema ECV-SeNPS / 20 mM Cd (II) en ethaline a 35° C.

También podemos ver que las curvas obtenidas cuentan con un aporte adicional a la nucleación 3D en la densidad de corriente, correspondiente nuevamente a un proceso de adsorción, por lo que se realizó un ajuste con otros modelos que incluyeran influencia de esta contribución en el momento de la deposición, como en el caso del sistema anterior de Se (IV), obviando la parte de reducción de protones, ya que las curvas de las deposiciones Se@CdSe, a diferencia del sistema anterior no muestran aporte de este tipo.

En la Figura 39 se muestra que el modelo que corresponde a la descripción de la nucleación llevada a cabo en este sistema es la correspondiente al modelo de Scharifker y Mostany con adsorción (8 y 9).

$$j_{total} = j_{ads} + j_{3D} \quad (8)$$

Que al parametrizarse resulta en la siguiente ecuación:

$$j_{total} = k_1 \exp(-k_2 t) + (P_1 t^{\frac{1}{2}}) \left\{ 1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

Donde

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}C_0}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (5.1)$$

$$P_2 = N_0 \pi D \left(\frac{8\pi M C_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

$$P_3 = A \quad (5.3)$$

$$k_1 = \frac{E}{R_s} \quad (7.2)$$

$$k_2 = \frac{1}{R_s C} \quad (7.3)$$

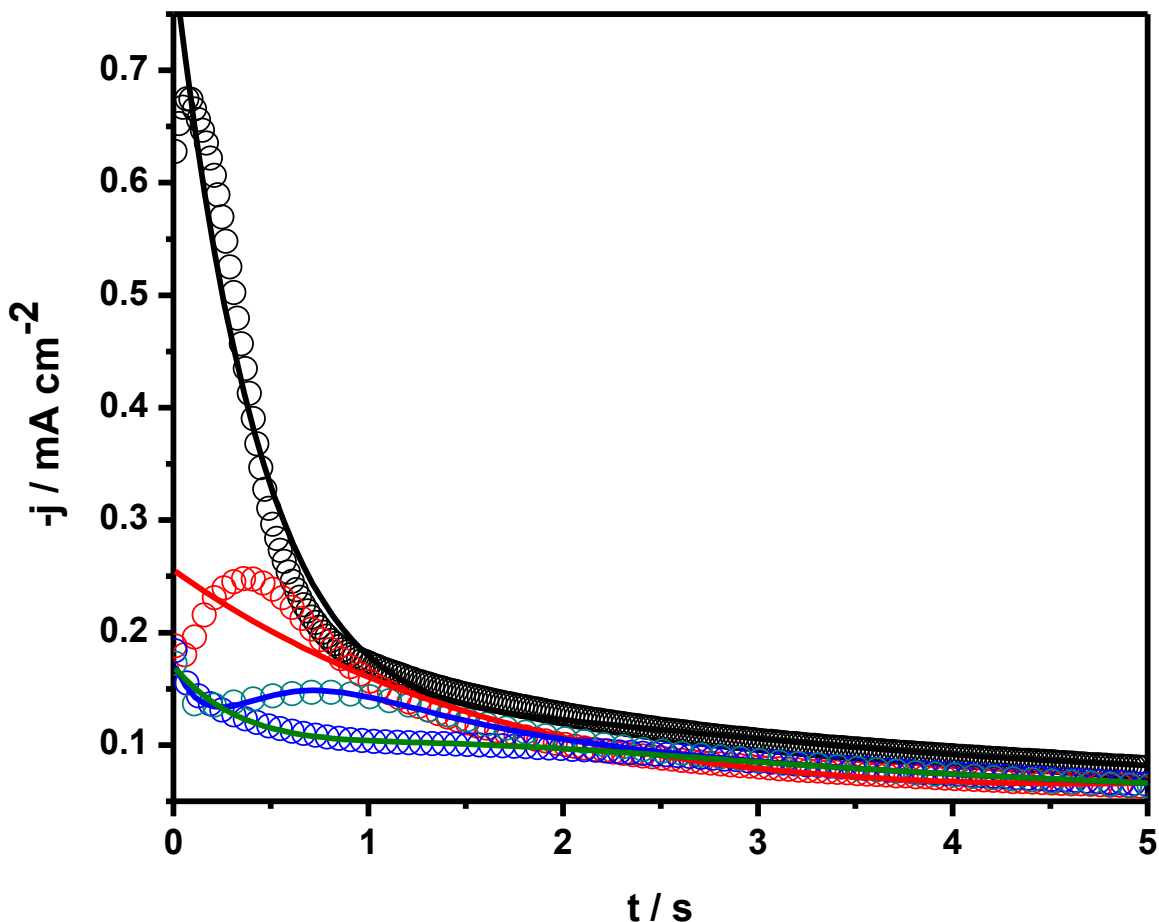


Figura 39. Ajuste realizado para las deposiciones de Se@CdSe en ethaline. Modelo utilizado para el ajuste: $j_{total} = j_{ads} + j_{3D}$ propuesto por Scharifker y Mostany para adsorción y nucleación 3D[48 y 58].

A partir del ajuste realizado fue posible determinar los parámetros cinéticos de este sistema. En la Tabla 9 podemos ver los resultados obtenidos para la muestra de 105 segundos, en donde se puede apreciar que el valor del coeficiente de difusión obtenido es muy parecido al que se obtuvo para el sistema de 20 mM Cd (II) en ethaline, resultado esperado ya que la segunda celda corresponde nuevamente a esa misma solución. Este valor se encuentra alrededor de $4.19 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Podemos observar la influencia del tiempo en los parámetros cinéticos, mostrándose que, la frecuencia de nucleación, A , aumenta al aumentar la cantidad de tiempo dentro de la solución,

mientras que el número de sitios activos decrece considerablemente, lo cual es un comportamiento esperado debido a que el área disponible del electrodo para la nucleación va siendo cada vez menor al aumentar el depósito en ella. En este sistema podemos ver que el coeficiente de difusión tiene una media de $4.1 \pm 0.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y que este parámetro no varía de manera considerable al aumentar el tiempo de reacción en la celda, sin embargo, es un valor mayor al obtenido a partir de la fórmula de Berzins-Delahay.

El valor obtenido del coeficiente de difusión en este sistema es muy parecido al obtenido con el del sistema ECV / 20 mM Cd (II), esto se debe a que en la celda en donde se realizó la obtención del material deseado (Se @CdSe) utilizó nuevamente la solución electrolítica de Cd (II) con ethaline.

Tabla 9. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del transitorio potencioestáticos para el sistema ECV SeNPs / 20 mM Cd (II) en ethaline a un potencial de -0.4 V y un tiempo de reacción de 105 s, obtenidos siguiendo el modelo de Scharifker y Mostany con adsorción.

t/ s	$10^{-3}P_1/ \text{mAcm}^{-2}$	P_2/s^{-1}	$10^{-2}A / \text{s}^{-1}$	$10^{-2}k_1/ \text{mAcm}^{-2}$	k_2/ s^{-1}	$10^7D/ \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$10^{-7} N_0 / \text{cm}^{-2}$
105	1.41 ± 0.001	3.45 ± 0.01	2.5 ± 0.5	0.16 ± 0.06	1.10 ± 0.04	4.19 ± 0.03	3.2 ± 0.2

En la Figura 40 se muestran las contribuciones individuales de cada proceso para la formación de la densidad de corriente total. Nuevamente podemos observar que al pasar del tiempo la densidad de corriente correspondiente a la absorción decrece hasta desaparecer y permitir que la nucleación 3D lleve el control de la corriente total del sistema.

También se observa que la curva experimental (105 s de deposición), coincide con la curva teórica del modelo propuesto.

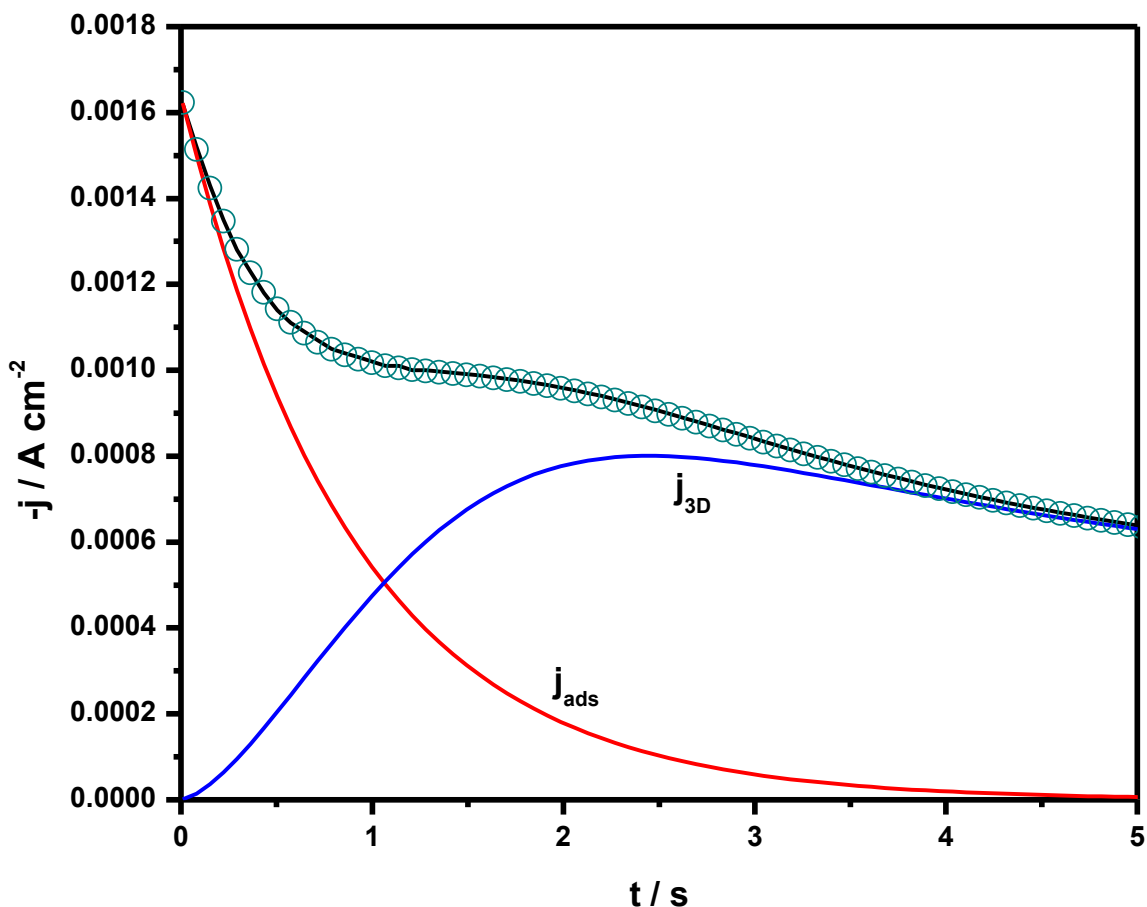


Figura 40. Comparación entre la densidad de corriente total y las contribuciones individuales para los datos experimentales del transitorio potencioestático obtenidos a 105 segundos de inmersión dentro de la celda con Cd (II) en ethaline a 35°C. (— teórico, o experimental).

6.43 Caracterizaciones morfológicas y de composición.

6.43.1 EDS.

Para confirmar la presencia de los elementos constituyentes de las partículas Se@CdSe, se realizó el estudio EDS, cuyos resultados se muestran en la Figura 41. Se puede observar que, a mayor tiempo de exposición del ECV-SeNPs en la celda con Cd (II), la composición del depósito muestra una mayor presencia de Cd. Este resultado es el esperado, ya que a mayor tiempo se permite que la reacción de formación de CdSe aumente. Esto implica una mayor

cantidad de Cd y una reducción de Se, ya que el CdSe comienza a formar una capa sobre este y se presenta la reducción del selenio metálico (Se (0)), anteriormente depositado en el ECV para su estado de oxidación Se (-II) el que al hacer contacto con Cd (II) contenido en la solución electrolítica de la celda, permite la formación de dicha capa.

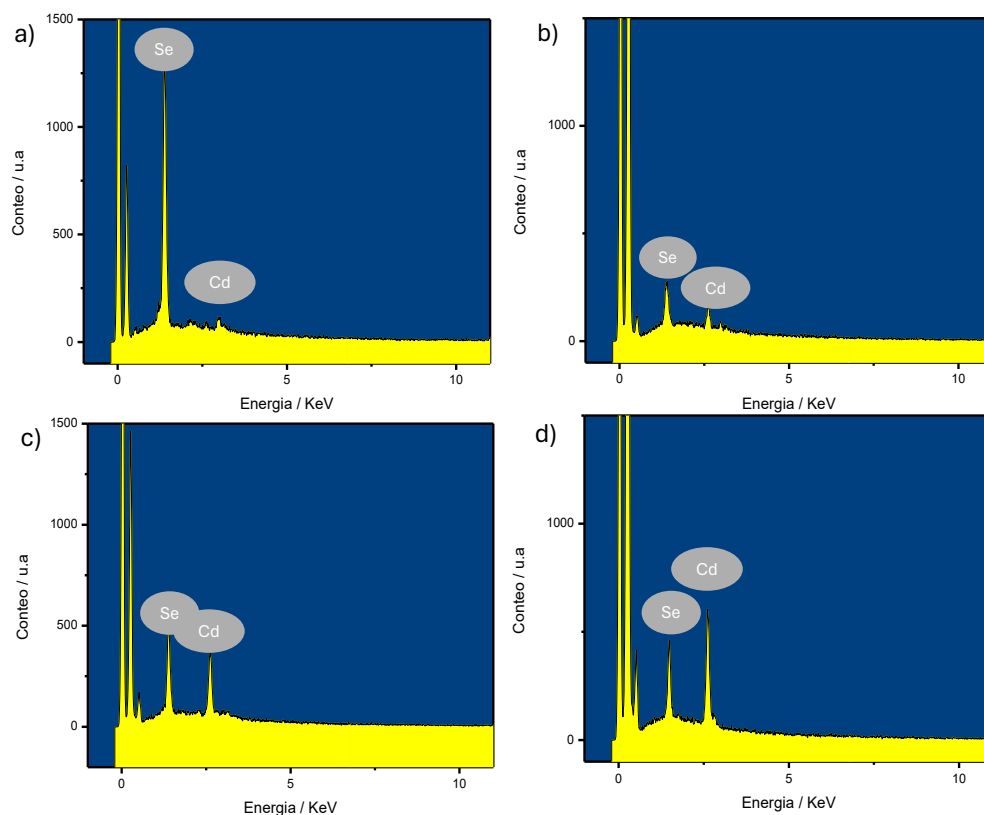


Figura 41. Estudio EDS para las muestras obtenidas a distintos tiempos de reacción en la celda Cd (II)/ ethaline. a) 60s, b) 75s, c) 90s y d) 105 s.

Con estos resultados aunados a los obtenidos por las caracterizaciones electroquímicas del sistema, en donde se muestran picos típicos del CdSe, es posible asegurar que el material propuesto fue obtenido con la metodología realizada.

6.43.2 SEM.

Las deposiciones obtenidas fueron caracterizadas de la misma manera a partir del microscopio electrónico de barrido (SEM) por medio del detector de electrones secundarios con un potencial de 10 kV y una distancia de 5.4 mm para todas las muestras, obteniendo los resultados mostrados en las Figuras 42. Dicha figura nos muestra la evolución que presenta el sistema al aumentar su exposición en la segunda celda electroquímica, en donde se lleva a cabo la reacción encargada de producir el CdSe sobre la superficie del Se. Se puede observar que, a mayor tiempo de exposición, imponiendo un voltaje de -0.4 V correspondiente a la siguiente reducción del Se, las nanopartículas experimentan una transformación que las va llevando a obtener, finalmente una formación de alambres con un grosor que varía de entre los 100 a 200 nm. Dentro de este alambre se puede observar la existencia de nanopartículas con tamaños menores a 50 nm.

Las imágenes muestran que la capa que se va creando y que es la responsable de formar los alambres incrementa su tamaño con respecto al incremento del tiempo, por lo que se puede concluir que esta capa está constituida por la formación de CdSe sobre la superficie del Se depositado previamente, el cual sería el material nanométrico dentro de esta capa. Por las imágenes, se puede determinar que la formación de las estructuras tipo core-shell se pudo lograr mediante la metodología propuesta en este proyecto.

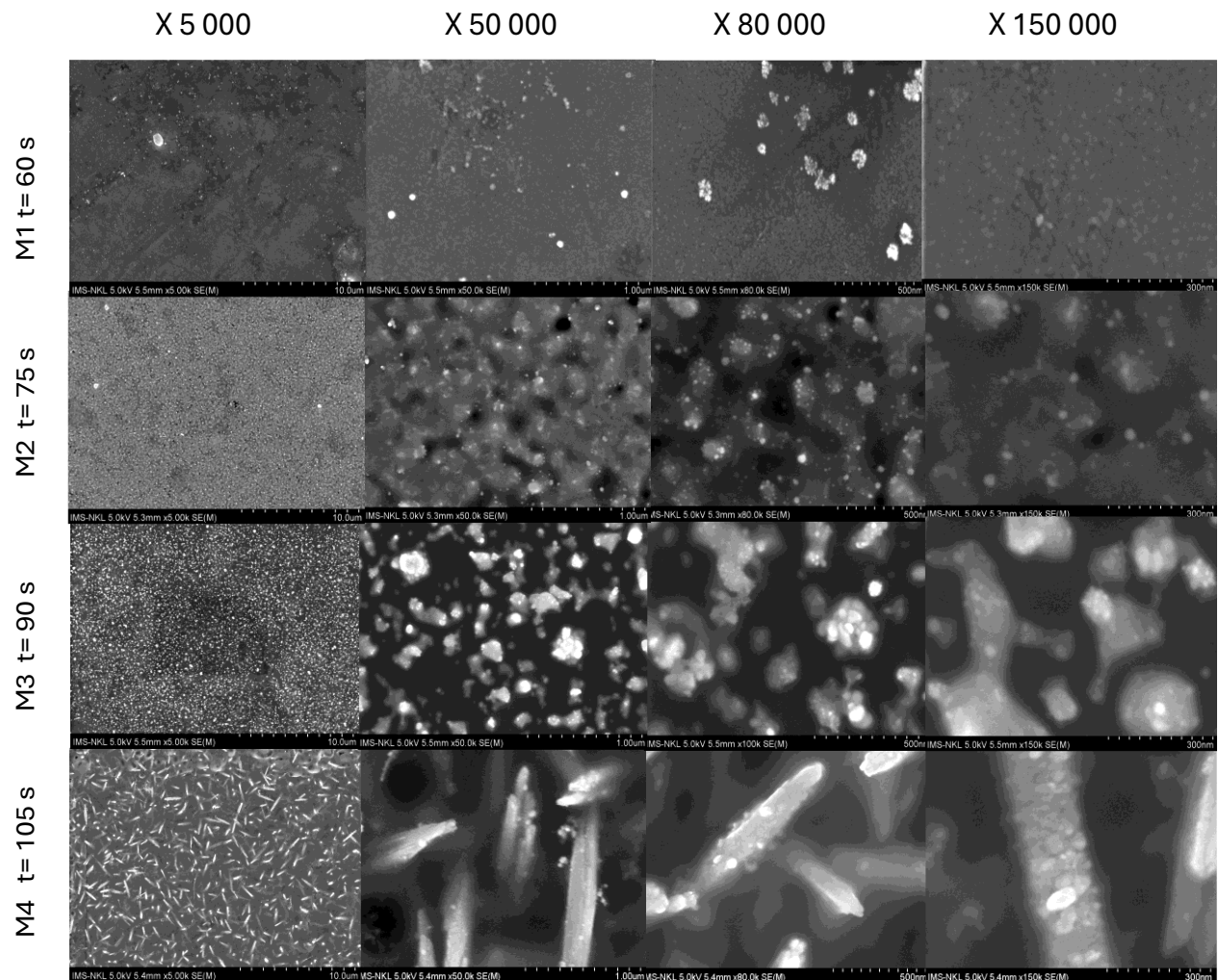
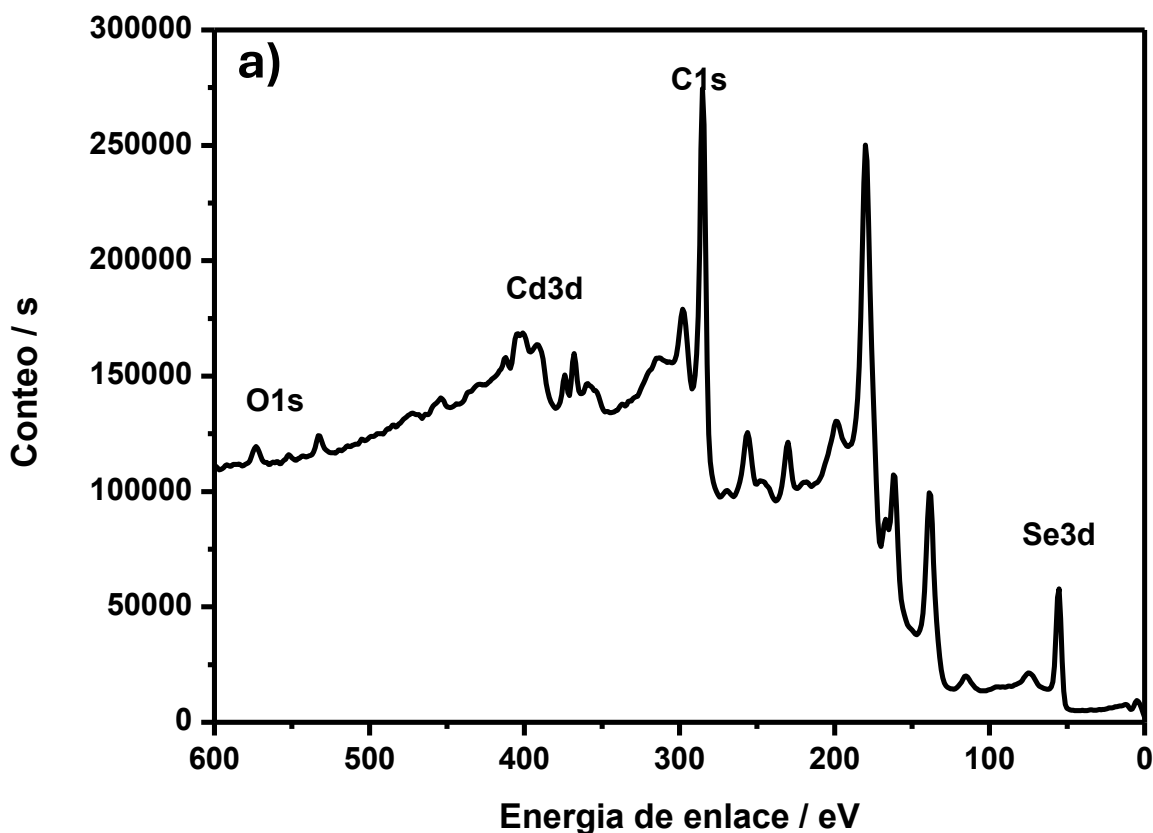


Figura 42 Estudio SEM para las deposiciones de las partículas Se@CdSe sintetizadas en ECV utilizando ethaline como solución electrolítica.

6.43.3 XPS.

La Figura 43 presenta los resultados obtenidos por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para el caso de 105 s de la deposición de Se@CdSe. Se pueden apreciar los intervalos que corresponden a los picos característicos del Cd (0), así mismo, se observan los picos característicos del Se (0) dentro de las imágenes proporcionadas por la Figura 43 b) y 43 c).

La Figura 43 a) nos muestra el panorama general del depósito estudiado, en donde podemos observar, a parte del Cd y del Se los materiales como oxígeno y carbono, estos último atribuidos tanto al material del ECV, material base del depósito, así como de la posible oxidación del material una vez extraído del sistema (para el caso de la presencia del oxígeno) o bien un poco cantidad de reducción de protones en el proceso de nucleación, siendo esta ultima opción, nuevamente, poco probable ya que esto no se pudo apreciar dentro de las caracterizaciones electroquímicas analizadas anteriormente.



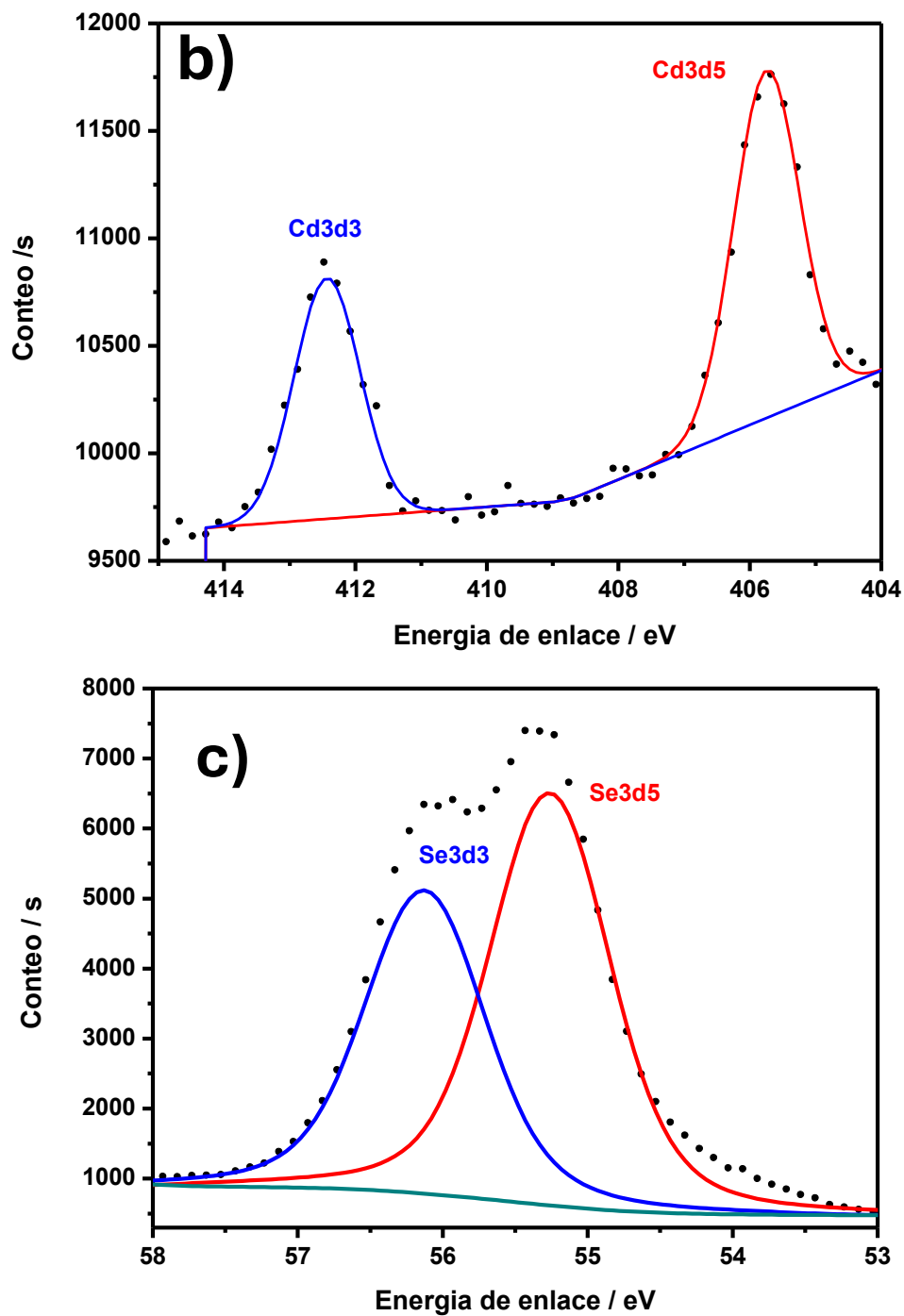


Figura 43. XPS de los depósitos de Se@CdSe para conocer cualitativa y cuantitativamente el material electrodepositado en la superficie del ECV-SeNPs. Potencial -0.4 V a 35 °C. a) XPS general con los materiales encontrados en el electrodo analizado; b) XPS de alta resolución para el Cd dentro de la deposición y c) XPS de alta resolución para el Se dentro de la deposición.

Una comparación de los distintos métodos de obtención para el CdSe mediante electrodeposiciones es presentada en la Tabla 10, la cual muestra algunas de las condiciones de síntesis utilizadas por los distintos grupos de investigación, así como los resultados del material [64]. En ella se puede apreciar que la mayoría de los electrolitos utilizados para la obtención de las películas de CdSe son electrolitos acuosos.

Cabe señalar que las investigaciones involucran únicamente electrodeósitos de CdSe y no partículas con estructuras compuestas, como es el caso de las obtenidas en este proyecto, partículas que son mencionadas al final de la Tabla 10.

Tabla 10. Comparación de síntesis de CdSe a partir de electrodeposiciones. En la última fila se encuentra el resultado obtenido en este proyecto de investigación.

Electrolito	Potencial de deposición	Tiempo / min	Ánodo	Cátodo	Electrodo de referencia	Resultados
0.1 M CdCH ₃ COO ₂ 2H ₂ O+0.1 SeO ₂ + 0.1 META	-0.95 V	0.5	Hidrogel de grafeno	Acero inoxidable	Electrodo saturado de calomelanos	Síntesis de películas de CdSe que mostraron una conductividad tipo-n. Se realizaron pruebas para su uso fotovoltaico [65].
0.0.1 M SeO ₂ +0.01 M H ₂ SO ₄ +0.2 M CdSO ₄	-0.61 V	0.5	Platino	Oro	Plata/ cloruro de plata	Se obtuvieron nanoalambres de CdSe con un diámetro de 360-380 nm y un bandgap de 1.65 eV [61].
0.1 M Cd(CH ₃ COO) ₂ +0.005 M SeO ₂ + 0.1 M EDTA	-0.4, 0.30 V	30	Hidrogel de grafeno	Acero inoxidable	Electrodo saturado de calomelanos	Síntesis de películas de CdSe que mostraron una conductividad tipo-n con un band gap de 1.8 eV [66].
0.1 M SeO ₂ +0.1 M CdSO ₄ .5H ₂ O	0.37, 2.5 V	-	Platino	Carbono vítreo	Electrodo saturado de calomelanos	Nucleación progresiva de las películas de CdSe con forma hexagonal. Las nanopartículas mostraron un band gap de 3.56 eV [67].
80-20 mM CdSO ₄ + 0.5-2 mM SeO ₂	-1 V	-	Platino	Grafito pirolítico	Electrodo saturado de calomelanos	Síntesis de nanoalambres con una longitud aproximada de 100 μM con un band gap de 1.74 eV [41].
1.Ethaline+0.02 M SeCl ₄ 2.Ethaline+0.02 M CdSO ₄ .8H ₂ O	-0.17, -0.4 V	4, 1.6	Grafito	Carbono vítreo	Alambre de plata	Síntesis de nanoalambres con estructura core-shell con compuesto externo formado por CdSe. Diámetro aproximado de los alambres 100-200 nm.

Se puede observar que existe una diferencia notoria en el potencial de electrodeposición al hacer uso del DES como electrolito, viéndose en la mayoría de los casos, que no es necesario utilizar potenciales tan negativos.

Finalmente, en la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos para los tres sistemas desarrollados en el proyecto en donde se puede observar, en las primeras columnas, los parámetros utilizados para la obtención de los materiales, destacando el tiempo utilizado para realizar los depósitos, así como el potencial que se utilizó en cada sistema. Se puede observar que la cantidad de números activos de las nanopartículas tipo core-shell aumenta notoriamente a comparación del Cd, sin embargo, sigue siendo menor que la del Se, por su parte, el coeficiente de difusión concuerda con el del Cd, siendo el valor de ambos menores que la del Se solo. En cuanto a la frecuencia de nucleación, se puede observar que las partículas obtenidas de Se@CdSe cuentan con una frecuencia menor a la del Cd y ligeramente mayor a la del Se.

Tabla 11. Variables de deposición y parámetros cinéticos para los tres sistemas de realizados en este proyecto.

Depósito	$t / \text{min.}$	E / V	A / s^{-1}	$10^7 D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$10^{-6} N_0 / \text{cm}^2$
Cd	4	-0.78	0.54±0.01	4.63±0.01	3.06±0.03
Se	4	-0.17	0.023±0.002	0.065±0.001	0.0469±0.0001
<u>Se@CdSe</u>	1.75	-0.4	0.025±0.005	4.19±0.03	0.32±0.02

7. CONCLUSIONES.

A partir del uso del DES ethaline como electrocatalítico fue posible obtener partículas tipo core-shell Se@CdSe. El método de obtención de las partículas a partir de los precursores Se (IV) y Cd (II) dio como resultado la formación de alambres con núcleos nanométricos en su interior, presumiblemente de Se, el cual se encuentra recubierto por CdSe como se propuso inicialmente.

Para los sistemas por separado, se pudo observar que la variación de los potenciales a un valor más negativo permite una mayor cantidad de depósito sobre el ECV, sin embargo, para el caso del Cd, el utilizar potenciales más negativos implica también la formación de óxido sobre el material debido a la reducción de agua dentro del sistema.

Para el caso de la obtención de las partículas Se@CdSe, se pudo observar que a mayor tiempo de exposición dentro de la celda electroquímica Cd (II) 20 mM ECV/Ethaline, la morfología de estas cambia, siendo que a mayor tiempo se comienza la formación de alambres con nanopartículas, presumiblemente de Se, dentro de ellos.

Al desarrollarse los modelos de nucleación de los tres sistemas, se puede observar que cada uno de ellos cuenta con un tipo de nucleación diferente, siendo para el caso del Cd, el modelo de nucleación 3D de Scharifker y Mostany, para el caso del Se, el modelo de contribuciones de adsorción, nucleación 3D y reducción de protones propuesto por Palomar-Pardavé y col., finalmente para el caso de Se@CdSe es el modelo con adsorción y nucleación 3D de Scharifker y Mostany. La frecuencia de nucleación resultante en cada una de las muestras, nos permiten ver que, las nanopartículas de Se@CdSe tienen mayor semejanza en este parámetro con la de las SeNPs, mientras que el valor del coeficiente de difusión es muy similar al del sistema con Cd (II).

Finalmente, gracias a las caracterizaciones realizadas a los depósitos, fue posible comprobar que se pueden obtener partículas de Se@CdSe a partir de reacciones químicas que implican la reducción inicial del Se a su estado sólido, para posteriormente reducirlo a un estado de oxidación -II en donde pudiese reaccionar con el Cd (II) y formar el compuesto CdSe como capa del núcleo de Se.

El desarrollo de este proyecto implicó el realizar el estudio del sistema Cd (II) en Ethaline, sistema que anteriormente no se había estudiado y que fue presentado en el congreso SMEQ 2023, realizado en los Mochis, Sinaloa, México como parte del programa de posters.

Durante el transcurso de la maestría se realizó una estancia de investigación en la Universidad de Phenikaa, en Vietnam, en el departamento de Ciencias e Ingeniería de Materiales, en donde se le dio continuación a la investigación propuesta en este proyecto.

De igual manera, se escribió el borrador del artículo de la síntesis de nanopartículas Cd sobre ECV a partir del uso de Ethaline como medio electrolítico.

8. REFERENCIAS.

- [1] J. Lee, J. Yang, S. Kwon, y T. Hyeon, “Nonclassical Nucleation and Growth of Inorganic Nanoparticles”, *Nat Rev Mater*, vol. 1, p. 16034, ago. 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.34.
- [2] M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, y A. Credi, “Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, núm. 17, pp. 5728–5743, 2012, doi: 10.1039/C2CS35117J.
- [3] H. Bayramoglu y A. Peksoz, “Electronic energy levels and electrochemical properties of co-electrodeposited CdSe thin films”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 90, pp. 13–19, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.021>.
- [4] M. Kieliszek, “Selenium—Fascinating Microelement, Properties and Sources in Food”, *Molecules*, vol. 24, núm. 7, 2019, doi: 10.3390/molecules24071298.
- [5] S. Boroumand, M. Safari, E. Shaabani, M. Shirzad, y R. Faridi-Majidi, “Selenium nanoparticles: synthesis, characterization and study of their cytotoxicity, antioxidant and antibacterial activity”, *Mater Res Express*, vol. 6, núm. 8, p. 0850d8, jun. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab2558.
- [6] S. C. Singh, S. K. Mishra, R. K. Srivastava, y R. Gopal, “Optical Properties of Selenium Quantum Dots Produced with Laser Irradiation of Water Suspended Se Nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, núm. 41, pp. 17374–17384, oct. 2010, doi: 10.1021/jp105037w.

- [7] J. Guo *et al.*, “Ultrafast carrier dynamics in CdS@CdSe core-shell quantum dot heterostructure”, *Opt Mater (Amst)*, vol. 128, p. 112367, jun. 2022, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.112367.
- [8] H. Zhuang, X. Liu, F. Li, W. Xu, L. Lin, y Z. Cai, “Construction of CdSe@TiO₂ core-shell nanorod arrays by electrochemical deposition for efficient visible light photoelectrochemical performance”, *Int J Energy Res*, vol. 43, núm. 13, pp. 7197–7205, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/er.4744>.
- [9] H. Zhuang, X. Liu, F. Li, W. Xu, L. Lin, y Z. Cai, “Construction of CdSe@TiO₂ core-shell nanorod arrays by electrochemical deposition for efficient visible light photoelectrochemical performance”, *Int J Energy Res*, vol. 43, núm. 13, pp. 7197–7205, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/er.4744>.
- [10] T. Le Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, y M. Palomar-Pardavé, “Electrochemical Synthesis of Cobalt with Different Crystal Structures from a Deep Eutectic Solvent”, *J Electrochem Soc*, vol. 165, núm. 7, p. D285, may 2018, doi: 10.1149/2.0941807jes.
- [11] A. V Shaikh, R. S. Mane, O.-S. Joo, S.-H. Han, y H. M. Pathan, “Electrochemical deposition of cadmium selenide films and their properties: a review”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, núm. 9, pp. 2517–2530, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3552-0.
- [12] G. Gunawardena, G. Hills, y I. Montenegro, “Electrochemical nucleation: Part V. Electrodeposition of cadmium onto vitreous carbon and tin oxide electrodes”, *J*

- Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 184, núm. 2, pp. 371–389, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85540-4](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85540-4).
- [13] J. Aldana-González *et al.*, “On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent”, *Electrochim Acta*, vol. 276, pp. 417–423, jun. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.04.192.
- [14] E. L. Smith, A. P. Abbott, y K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications”, *Chem Rev*, vol. 114, núm. 21, pp. 11060–11082, 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [15] A. P. Abbott, “Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry”, *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 36, p. 100649, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100649>.
- [16] T. El Achkar, H. Greige-Gerges, y S. Fourmentin, “Basics and properties of deep eutectic solvents: a review”, *Environ Chem Lett*, vol. 19, núm. 4, pp. 3397–3408, 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01225-8.
- [17] M. Palomar-Pardavé *et al.*, “Electrochemical study and physicochemical characterization of iron nanoparticles electrodeposited onto HOPG from Fe(III) ions dissolved in the choline chloride-urea deep eutectic solvent”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 851, p. 113453, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113453>.
- [18] D. Sobha Jayakrishnan, “Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials”, *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, pp. 86–125, ene. 2012, doi: 10.1533/9780857095800.1.86.

- [19] B. Scharifker y G. Hills, “Theoretical and experimental studies of multiple nucleation”, *Electrochim Acta*, vol. 28, núm. 7, pp. 879–889, 1983, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9).
- [20] G. Gunawardena, G. Hills, y I. Montenegro, “Electrochemical nucleation: Part V. Electrodeposition of cadmium onto vitreous carbon and tin oxide electrodes”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 184, núm. 2, pp. 371–389, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85540-4](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85540-4).
- [21] B. R. Scharifker y J. Mostany, “Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 177, núm. 1–2, 1984, doi: [10.1016/0022-0728\(84\)80207-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(84)80207-7).
- [22] N. T. K. Thanh, N. Maclean, y S. Mahiddine, “Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution”, *Chem Rev*, vol. 114, núm. 15, pp. 7610–7630, 2014, doi: [10.1021/cr400544s](https://doi.org/10.1021/cr400544s).
- [23] D. Annur, F. Bayu, S. Supriadi, y B. Suharno, “Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite/Chitosan Coating on Porous Titanium for Orthopedic Application”, *Evergreen*, vol. 9, núm. 1, 2022, doi: [10.5109/4774222](https://doi.org/10.5109/4774222).
- [24] T. Amna *et al.*, “Characterization of Gold-Enhanced Titania: Boosting Cell Proliferation and Combating Bacterial Infestation”, *Tissue Eng Regen Med*, vol. 21, núm. 5, 2024, doi: [10.1007/s13770-024-00630-8](https://doi.org/10.1007/s13770-024-00630-8).

- [25] M. Izaki y T. Omi, “Characterization of Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction”, *J Electrochem Soc*, vol. 144, núm. 6, 1997, doi: 10.1149/1.1837727.
- [26] W. SHA y J. -S. PAN, “ChemInform Abstract: Electroplating of Ni-P Films and Their Corrosion Properties.”, *ChemInform*, vol. 23, núm. 25, 1992, doi: 10.1002/chin.199225293.
- [27] J. Li, J. Jiang, H. He, y Y. Sun, “Synthesis, microstructure, and mechanical properties of TiO₂/Ni nanocomposite coatings”, *J Mater Sci Lett*, vol. 21, núm. 12, 2002, doi: 10.1023/A:1016073606681.
- [28] W. Günther, N. Pfänder, G. Weinberg, R. Liedtke, J. Nissen, y R. Schlögl, “Morphology and texture of nanocrystalline copper prepared electrochemically from oxides”, *J Mater Sci*, vol. 35, núm. 16, 2000, doi: 10.1023/A:1004861615706.
- [29] “Platinum metals review”, 1957. doi: 10.1038/179292a0.
- [30] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, y V. Eshkenazy, “The sei model-application to lithium-polymer electrolyte batteries”, *Electrochim Acta*, vol. 40, núm. 13–14, 1995, doi: 10.1016/0013-4686(95)00163-9.
- [31] E. L. Smith, A. P. Abbott, y K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications”, *Chem Rev*, vol. 114, núm. 21, pp. 11060–11082, 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [32] T. El Achkar, H. Greige-Gerges, y S. Fourmentin, “Basics and properties of deep eutectic solvents: a review”, *Environ Chem Lett*, vol. 19, núm. 4, pp. 3397–3408, 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01225-8.

- [33] A. P. Abbott, “Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry”, *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 36, p. 100649, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100649>.
- [34] F. R. Simões, L. Codognoto, T. de S. Lima, y C. Fernandes-Filho, “Pulsed voltammetry for monitoring of emerging contaminants”, en *Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces*, vol. 1–3, 2023. doi: 10.1016/B978-0-323-85669-0.00015-5.
- [35] G. A. Mabbott, “An introduction to cyclic voltammetry”, 1983. doi: 10.1021/ed060p697.
- [36] O. J. Guy y K. A. D. Walker, “Graphene Functionalization for Biosensor Applications”, en *Silicon Carbide Biotechnology: A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications: Second Edition*, 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6.
- [37] Y. Lai, F. Liu, J. Li, Z. Zhang, y Y. Liu, “Nucleation and growth of selenium electrodeposition onto tin oxide electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 639, núm. 1–2, 2010, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.11.026.
- [38] Y. Huang, Q. Chen, H. Zeng, C. Yang, G. Wang, y L. Zhou, “A Review of Selenium (Se) Nanoparticles: From Synthesis to Applications”, 2023. doi: 10.1002/ppsc.202300098.
- [39] G. Ramalingam *et al.*, “Enhanced visible light-driven photocatalytic performance of CdSe nanorods”, *Environ Res*, vol. 203, p. 111855, abr. 2022, doi: 10.1016/J.ENVRES.2021.111855.

- [40] L. Zhao, L. Hu, y X. Fang, “Growth and device application of CdSe nanostructures”, *Adv Funct Mater*, vol. 22, núm. 8, 2012, doi: 10.1002/adfm.201103088.
- [41] H. Zhuang, X. Liu, F. Li, W. Xu, L. Lin, y Z. Cai, “Construction of CdSe@TiO₂ core-shell nanorod arrays by electrochemical deposition for efficient visible light photoelectrochemical performance”, *Int J Energy Res*, vol. 43, núm. 13, pp. 7197–7205, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/er.4744>.
- [42] A. A. Sabbaghi, H. Dastangoo, y K. Asadpour-Zeynali, “A deep eutectic solvent-assisted electrochemical synthesis of TGA capped CdSe@Cu₂Se core-shell quantum dots on the graphene-modified electrode as a catalytic platform for the determination of pyrazinamide”, *Talanta*, vol. 253, p. 123928, abr. 2023, doi: 10.1016/J.TALANTA.2022.123928.
- [43] J. Guo *et al.*, “Ultrafast carrier dynamics in CdS@CdSe core-shell quantum dot heterostructure”, *Opt Mater (Amst)*, vol. 128, p. 112367, abr. 2022, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.112367.
- [44] R. Mulla y C. W. Dunnill, “Core-shell nanostructures for better thermoelectrics”, *Mater. Adv.*, vol. 3, núm. 1, pp. 125–141, 2022, doi: 10.1039/D1MA00955A.
- [45] W. Sánchez-Ortiz *et al.*, “A Deep Eutectic Solvent as Leaching Agent and Electrolytic Bath for Silver Recovery from Spent Silver Oxide Batteries”, *J Electrochem Soc*, vol. 168, núm. 1, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abdb01.
- [46] T. Berzins y P. Delahay, “Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes”, *J Am Chem Soc*, vol. 75, núm. 3, 1953, doi: 10.1021/ja01099a013.

- [47] E. J. F. Dickinson y A. J. Wain, “The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 872, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114145.
- [48] J. Aldana-González *et al.*, “On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent”, *Electrochim Acta*, vol. 276, pp. 417–423, abr. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.04.192.
- [49] I. Mejía-Caballero *et al.*, “Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent”, *J Electrochem Soc*, vol. 165, núm. 9, p. D393, jun. 2018, doi: 10.1149/2.0851809jes.
- [50] M. Palomar-Pardavé *et al.*, “Electrochemical study and physicochemical characterization of iron nanoparticles electrodeposited onto HOPG from Fe(III) ions dissolved in the choline chloride-urea deep eutectic solvent”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 851, p. 113453, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113453>.
- [51] P. K. Khanna, N. Singh, y P. More, “Synthesis and band-gap photoluminescence from cadmium phosphide nano-particles”, *Current Applied Physics*, vol. 10, núm. 1, pp. 84–88, ene. 2010, doi: 10.1016/j.cap.2009.05.002.
- [52] J. Sun, L.-W. Wang, y W. E. Buhro, “Synthesis of Cadmium Telluride Quantum Wires and the Similarity of Their Effective Band Gaps to Those of Equidiameter Cadmium Telluride Quantum Dots”, *J Am Chem Soc*, vol. 130, núm. 25, pp. 7997–8005, jun. 2008, doi: 10.1021/ja800837v.

- [53] M. Pattabi y J. Uchil, “Synthesis of Cadmium Sulphide nanoparticles”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 63, núm. 4, pp. 309–314, ago. 2000, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00050-7.
- [54] A. S. Aldwayyan *et al.*, “Synthesis and Characterization of CdO Nanoparticles Starting from Organometalic Dmphen-CdI₂ complex”, *Int J Electrochem Sci*, vol. 8, núm. 8, pp. 10506–10514, ago. 2013, doi: 10.1016/S1452-3981(23)13126-9.
- [55] P. H. Jefferson *et al.*, “Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide”, *Appl Phys Lett*, vol. 92, núm. 2, 2008, doi: 10.1063/1.2833269.
- [56] M. Othman, “Optical Characteristics of Cadmium Oxide and Magnesium Doped with Nanoclusters”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 11, núm. 1, 2022, doi: 10.1149/2162-8777/ac4c7e.
- [57] T. Le Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, y M. Palomar-Pardavé, “Electrochemical Synthesis of Cobalt with Different Crystal Structures from a Deep Eutectic Solvent”, *J Electrochem Soc*, vol. 165, núm. 7, p. D285, abr. 2018, doi: 10.1149/2.0941807jes.
- [58] M. Romero-Romo *et al.*, “Electrochemical nucleation and growth of Cu onto Au nanoparticles supported on a Si (111) wafer electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 791, 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.03.003.
- [59] M. Shenasa, S. Sainkar, y D. Lichtman, “XPS study of some selected selenium compounds”, *J Electron Spectros Relat Phenomena*, vol. 40, núm. 4, pp. 329–337, 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(86\)80043-3](https://doi.org/10.1016/0368-2048(86)80043-3).

- [60] A. Goldan, C. Li, S. Pennycook, J. Schneider, A. Blom, y W. Zhao, “Molecular structure of vapor-deposited amorphous selenium”, *J Appl Phys*, vol. 120, may 2016, doi: 10.1063/1.4962315.
- [61] K. Yu-Zhang, D. Z. Guo, J. Mallet, M. Molinari, A. Loualiche, y M. Troyon, “Electrodeposition and characterization of CdSe semiconducting nanowires”, *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 8, núm. 4, 2008, doi: 10.1166/jnn.2008.055.
- [62] A. Y. Shenouda y E. S. M. El Sayed, “Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe”, *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 6, núm. 1, 2015, doi: 10.1016/j.asej.2014.07.010.
- [63] S. M. Rashwan, S. M. Abd El-Wahab, y M. M. Mohamed, “Electrodeposition and characterization of CdSe semiconductor thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, núm. 6, 2007, doi: 10.1007/s10854-007-9141-8.
- [64] A. V Shaikh, R. S. Mane, O.-S. Joo, S.-H. Han, y H. M. Pathan, “Electrochemical deposition of cadmium selenide films and their properties: a review”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, núm. 9, pp. 2517–2530, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3552-0.
- [65] S. M. Pawar, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, y C. H. Bhosale, “Photoelectrochemical investigations on electrochemically deposited CdSe and Fe-doped CdSe thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, núm. 1, 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2007.08.011.
- [66] M. M. D. Kumar y S. Devadason, “Phase transformation and quantum confinement effect in CdSe/Se multilayer thin films prepared by physical vapour deposition”,

Phase Transitions, vol. 86, núm. 12, pp. 1216–1226, 2013, doi:
10.1080/01411594.2013.767903.

- [67] S. A. Jesuraj, S. Devadason, y M. M. D. Kumar, “Effect of quantum confinement in CdSe/Se multilayer thin films prepared by PVD technique”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 64, pp. 109–114, 2017, doi:
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.019>.