

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.

UNIDAD: AZCAPOTZALCO.

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

**“NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE
NANOPARTÍCULAS DE PALADIO-COBALTO-NÍQUEL
SOBRE CARBONO VÍTREO USANDO UN DISOLVENTE
EUTÉCTICO PROFUNDO”**

Proyecto de Integración para obtener
el título de:

Ingeniero Metalúrgico

Presenta

Jose Miguel Hidalgo Mendoza

Asesores:

Dr. Mario Alberto Romero Romo

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha.

Departamento de Materiales, UAM Azcapotzalco.

Trimestre Lectivo: 22I

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

Yo, María Guadalupe Montes de Oca Yemha, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de la Yo, Jose Miguel Hidalgo Mendoza, doy mi autorización a la Coordinación de Servicios de Información de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Dedicatoria.

Lleno de alegría y júbilo, dedico este proyecto a mis padres, Juan Luis Hidalgo López, Reyna Mendoza Quintana, a mi hermano Luis Antonio Hidalgo Mendoza y familia muy cercana, a mi tía Grizel, mis primas Esmeralda y Cassandra por todo el apoyo incondicional que me han brindado y que ha permanecido constante en mi vida, atesoro las grandes lecciones que me han enseñado. También dedico este proyecto, a mi compañerito fiel llamado copito, quien es mi perrito, porque me enseñó que para ser leal, amoroso y feliz, no se necesita ninguna razón en especial, sino solo tomar la decisión de serlo en cualquier momento.

Agradecimientos.

La palabra agradecimiento se queda corta con todo el amor que siento por las personas y ángeles que estuvieron siempre apoyándome en todo momento.

Agradezco mucho a mis asesores de tesis, al Dr. Mario Alberto, la Dra. María Guadalupe Yemha y a la maestra Midori por su tiempo, enseñanzas y conocimiento que compartieron conmigo, porque sin ellos nada de estos hubiera sido posible, me llevo todas sus enseñanzas para ser no solo un excelente profesionista sino también un gran ser humano.

Agradezco también a mis seres queridos y a mis amigos Diana, Lalo, Alan, Isa, Marta, Tania, Kike y muchos más, que son tan únicos, amorosos y comprensivos que nunca me han dejado solo, y por supuesto también agradezco a Dios y a la vida, por permitirme haber llegado hasta este momento, ahora más que nunca reafirmo la creencia de que los sueños se cumplen siendo perseverante, compasivo y disciplinado, estoy convencido que este es solo uno de los muchos éxitos que se avecinan.

Índice

Índice de Figuras.....	6
Índice de Tablas.....	9
Resumen	10
Introducción:	11
Antecedentes.	13
Paladio.	13
Cobalto.....	14
Níquel	16
Capítulo 1. Generalidades del proyecto.	17
1.1 Justificación.....	17
1.2 Hipótesis	17
1.3 Objetivo General.	17
1.4 Objetivos específicos.	17
Capítulo 2. Electrodeposición de cobalto, níquel y paladio.	18
2.1 Introducción.....	18
2.2 Electrodeposición de Co, Ni y Pd en medio acuoso.	18
2.3 Electrodeposición de Co, Ni y Pd en medios no acuosos.....	19
2.4 Líquidos iónicos.	20
2.5 Electrodeposición de bi- y tri-metales.....	22
2.5.1 Aleaciones de PdCo.....	22
2.5.2 Aleaciones de PdNi.....	23
2.5.3 Aleaciones PdCoNi	25
2.6 Modelos teóricos de la nucleación y crecimiento electroquímico.....	26
2.6.1 Modelo de Scharifker-Hills	26
2.6.2 Scharifker-Mostany	28
2.6.3 Modelo de Heerman-Tarallo.	30
2.6.4 Modelo de Palomar-Pardavé y colaboradores.....	30
2.6.5 Modelo de Díaz-Morales	32
Capítulo 3. Metodología experimental.....	34
3.1 Celda Electroquímica de tres electrodos	34
3.2 Limpieza de los electrodos.	35
3.3 Voltamperometría cíclica.	35
3.3.1 Blanco de la solución, DES relínea.....	36

3.4 Estudio potencioestático.....	36
Capítulo 4. Resultados, análisis y discusión.	36
4.1 Estudio potenciodinámico.....	36
4.1.1 Voltamperometría cíclica del Pd-Co-Ni a diferentes velocidades de barrido.....	36
4.3 Estudio potencioestático	41
4.3.1 Transitorios Potencioestáticos de Densidad de Corriente del Pd-Co-Ni, Pd, Co y Ni.....	42
4.4 Modelo de Scharifker-Hills en Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni	43
4.4.1 Modelo de Scharifker-Hills en Pd.	43
4.4.2 Modelo de Scharifker-Hills en Co.	44
4.4.3 Modelo de Scharifker-Hills en Ni.	45
4.4.4 Modelo de Scharifker-Hills en Pd-Co-Ni.	46
4.5 Modelo de Heerman y Tarallo et al. para el Pd y Ni.....	47
4.6 Modelo de Scharifker y Mostany et al. para el Co.....	51
4.7 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente del Pd-Co-Ni	53
4.7.1 Modelo de Díaz Morales et al+ Palomar-Pardavé et al en Pd-Co-Ni.....	53
Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas a futuro.	57
6. Anexo	59
7. Referencias Bibliográficas:.....	62

Índice de Figuras

Figura 1. Ejemplos de LIs más comunes junto con sus estructuras químicas...	20
Figura 2. Diagrama de fases del sistema de cloruro de colina – urea (ChCl-Urea).....	21
Figura 3. Vista planar de núcleos hemisféricos (D) distribuidos aleatoriamente en la superficie, los círculos representan las zonas de difusión.....	26
Figura 4. Celda electroquímica de tres electrodos o de corazón, conformada por el electrodo de plata (ER), el electrodo de carbón vítreo (ET) y el contraelectrodo de platino (CE), inmersos en el DES de ChCl:U (1:2 M) colocada sobre una parrilla eléctrica para mantener una temperatura de 70 °C.....	34
Figura 5. Electrodo de carbón vítreo (ET).....	34
Figura 6. Electrodo de alambre de platino.....	34
Figura 7. Electrodo de alambre de plata (ER).....	34
Figura 8. Sistema de la celda electroquímica conectada al potencióstato-galvanostato VERSASTAT y a una computadora.....	35
Figura 9. Familia de voltamperometrías cíclicas de Pd-Co-Ni en 50mM de PdCl ₂ , CoCl ₂ y NiCl ₂ y el DES ChCl:U a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo.....	36
Figura 10. Voltamperometrías cíclicas de (a) Pd-Co-Ni, (b) Paladio, (c) Níquel, (d) Cobalto, en 50mM de PdCl ₂ , CoCl ₂ y NiCl ₂ y el DES-reline (e) a 70 °C usando un electrodo de carbono vítreo.....	37
Figura 11. Familia de voltamperometrías cíclicas de PdCl ₂ y el DES ChCl:U a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.....	39
Figura 12. Familia de voltamperometrías cíclicas de CoCl ₂ y el DES ChCl:U a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.....	40
Figura 13. Familia de voltamperometrías cíclicas de CoCl ₂ y el DES ChCl:U a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El	

recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.....	40
Figura 14. Familia de voltamperometrías cíclicas de Pd-Co-Ni en 50mM de PdCl ₂ , CoCl ₂ y NiCl ₂ y el DES ChCl:U a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.....	41
Figura 15. CA de (a) Pd-Co-Ni, (b) Cobalto, (c) Níquel, (d) Paladio, en 50mM de PdCl ₂ , CoCl ₂ y NiCl ₂ y el DES relino a 70 °C usando un electrodo de carbono vítreo.....	42
Figura 16. Transitorio potencioestático de densidad de corriente del PdCl ₂ en una concentración de 50mM junto con el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].....	43
Figura 17. Transitorio potencioestático de densidad de corriente del CoCl ₂ en una concentración de 50mM junto con el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].....	44
Figura 18. Transitorio potencioestático de densidad de corriente del CoCl ₂ en una concentración de 50mM junto con el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].....	45
Figura 19. Transitorio potencioestático de densidad de corriente del Pd-Co-Ni con una concentración de 50mM por cada especie junto con el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].....	46
Figura 20. Transitorio potencioestático de densidad de corriente para la electrodeposición del Pd a partir de 50mM de PdCl ₂ y el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal usando el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [36].....	47
Figura 21. Transitorio potencioestático de densidad de corriente para la electrodeposición del Pd a partir de 50mM de NiCl ₂ y el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal usando el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [36].....	47
Figura 21. Transitorio potencioestático de densidad de corriente para la electrodeposición del Co a partir de 50mM de CoCl ₂ y el DES ChCl:U a 70°C con ajuste no lineal usando el modelo de Scharifker y Mostany [38].....	51
Figura 22. Familia de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente para la electrodeposición del Pd-Co-Ni a partir de 50mM por cada especie para distintos valores de potencial y el DES ChCl:U a 70°C.....	53

Figura 23. Transitorio potencioestático de densidad de corriente para la electrodeposición del PdCoNi a partir de 50mM de las sales precursoras y el DES ChCl:U a 70°C con ajuste no lineal usando el modelo de Díaz Morales + Palomar Pardavé [37].....55

Figura 19. Potencial como función de la frecuencia de nucleación de sitios activos de (a) Paladio, (b) Pd-Co-Ni, (c) Níquel, (d) Cobalto, en 50mM de PdCl₂, CoCl₂ y NiCl₂ y el DES reline a 70 °C usando un electrodo de carbono vítreo.....56

Figura 20. Potencial como función de la reducción del agua residual de (a) Paladio, (b) Pd-Co-Ni, (c) Co en 50mM de PdCl₂, CoCl₂ y NiCl₂ y el DES reline a 70 °C usando un electrodo de carbono vítreo.....57

Índice de Tablas

Tabla 1. Tabla con las ecuaciones correspondientes a la nucleación instantánea y progresiva de acuerdo con el modelo Scharifker-Hills.....	28
Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodepósito de Pd, con el ajuste no lineal del modelo de Heerman y Tarallo et al. para el DES relina a 70°C.....	49
Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodepósito de Ni con el ajuste no lineal del Heerman y Tarallo et al. a 70°C para el DES relina a 70°C.....	50
Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodepósito de Co, a partir del ajuste no lineal con el modelo de Scharifker y Mostany et al. para el DES relina a una temperatura de 70°C.....	52
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodepósito de Pd-Co-Ni con el ajuste no lineal del Díaz Morales + Palomar-Pardavé et al. a 70°C.....	55

Resumen

En el presente Proyecto de Investigación, se estudiaron los procesos electroquímicos de nucleación y crecimiento de nanopartículas (NPs) de Paladio (Pd), Cobalto (Co) y Níquel (Ni) sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo. Se analizaron los sistemas monometálicos para llegar al sistema trimetálico, usando un disolvente eutéctico profundo (DES) conocido como reline que se caracteriza por estar constituido por cloruro de colina y urea en una relación molar 1:2, a una temperatura de 70 °C, a partir de sus sales precursoras (PdCl₂, CoCl₂ y NiCl₂) con una concentración de 50 mM para cada sal del metal en el DES.

El estudio se realizó mediante el análisis de técnicas electroquímicas como son Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA) para obtener el transitorio potencioestático de densidad de corriente, y determinar así los parámetros cinéticos como: frecuencia de nucleación (A), densidad numérica de sitios activos (N₀) y coeficiente de difusión (D), además de conocer la naturaleza del proceso así como los mecanismos de nucleación y crecimiento.

Introducción:

La electrodeposición se basa en reacciones de oxido-reducción y consiste principalmente en la formación de un recubrimiento metálico sólido sobre la superficie de un material, a partir de iones metálicos con carga positiva dispersos en el electrolito, reducidos en iones metálicos sobre el cátodo bajo un potencial eléctrico, que son los responsables de formar el recubrimiento, con él, se buscan obtener propiedades específicas como son una mayor dureza, resistencia a la corrosión, al desgaste, más brillo, magnetismo, electrocatálisis, etc. [1].

Actualmente, el sector industrial de acabados metálicos ha cambiado considerablemente, debido a las mejoras tecnológicas y el aumento variable de las preferencias de los clientes que deben cumplir con estrictas cualidades y prestaciones de servicio, pero sigue sin tenerse un control sostenible del agua que es usada durante la electrodeposición, en el enjuague, la limpieza y el decapado, generando grandes cantidades de aguas residuales muy tóxicas debido a la presencia de compuestos como cianuros, ácidos y metales pesados. Otro aspecto importante para considerar es el grado de exposición de metales en un objeto, ya que el contacto prolongado con: níquel, cadmio, cobalto y berilio son citados por estudios toxicológicos como peligrosos [2].

Tradicionalmente la industria de electroacabado, se basa en sistemas acuosos ácidos o básicos, donde el agua es el principal disolvente, aunque para algunas aplicaciones en específico se usan disolventes orgánicos. El agua presenta una alta solubilidad de las sales metálicas y electrolitos, lo que permite tener soluciones de alta conductividad eléctrica, pero el agua no es el disolvente ideal, ya que presenta una estrecha ventana de potencial y la deposición electrolítica de algunos metales se ve obstaculizada por la deficiente corriente y/o por la fragilidad del sustrato, ocasionado por el hidrógeno. Además de su baja estabilidad electroquímica [3].

A pesar de las limitaciones impuestas por el uso del agua, la industria se ha acoplado para trabajar con ella, sin embargo, existen otras alternativas como son los disolventes eutécticos profundos (DES), cuya ventana de potencial es más amplia y sintonizable que la del agua, también presentan una baja presión de vapor, no son inflamables, son de fácil preparación, económicos, biodegradables y además tienen una alta solubilidad de sales metálicas incluyendo también a los óxidos e hidróxidos. Los DES, son higroscópicos, es decir tienen la propiedad de absorber humedad del medio ambiente, por lo que contienen agua residual (RA) También el uso de los DES, disminuye la aparición de reacciones concomitantes como la evolución de hidrógeno que afectan directamente la calidad y uniformidad de los electrodepósitos [3].

Los electrodepósitos de nanopartículas metálicas (NPs) usando DES se caracterizan por tener un control asequible de su morfología, de la distribución y del

espesor de las películas metálicas, que a su vez dependen de la densidad de corriente aplicada, la composición y la presencia de aditivos. Los DES también, son amigables con el medio ambiente y no resultan ser peligrosos, en comparación con algunos compuestos metálicos como el cianuro, que resultan ser tóxicos y muy dañinos [3,5].

Los procesos de nucleación y crecimiento electroquímico son estudiados en este Proyecto de Integración mediante las técnicas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA). Estudiar estas técnicas no solo permite conocer la cinética de los fenómenos, sino que permite obtener buenos recubrimientos metálicos con las propiedades deseadas [6].

Actualmente, los recubrimientos metálicos de Paladio (Pd) son usados principalmente en la industria para acabados finales y como capas intermedias para mejorar la resistencia a la corrosión, aumentar la adherencia de metales preciosos y para actuar como una capa de barrera de difusión. El compuesto más extendido es la aleación PdNi que es empleado para limitar el uso del oro en los conectores o como sustituto en las aleaciones de soldadura a base plomo. Por otra parte, el interés por los electrodepositos de Cobalto (Co) y sus aleaciones, va destinado principalmente a la industria de la microelectrónica, donde muestran propiedades adecuadas para la grabación magnética. Además, se ha investigado la síntesis de NPs de Co para mejorar su rendimiento y para abordar propiedades de autolimpieza de la corrosión debido a la hidrofobicidad inducida. Y por último los electrodepositos de Níquel muy brillantes, por lo que usualmente se emplean para fines decorativos en accesorios de vestir y joyería. También tiene buenas características de soldabilidad, adhesión, propiedades magnéticas y resistencia a la corrosión, por lo que lo hace perfecto para la industria automotriz y electrónica [4,5].

En el presente proyecto de investigación, se evaluó la cinética de nucleación y crecimiento de las NPs de PdCoNi sobre carbono vítreo usando un DES constituido por cloruro de colina y urea, reline. Esto implica que se analizó la influencia del potencial en el electrodeposito sobre los parámetros cinéticos, como son: coeficiente de difusión (D), densidad numérica en sitios activos (N_0) y frecuencia de nucleación (A).

Antecedentes.

Paladio.

Se tienen registros de que aproximadamente en el año 1700 d. C., los mineros brasileños fueron los primeros en trabajar el paladio con cierta habilidad, lo conocían como “ouro podre” que en español quiere decir “oro sin valor”, que es una aleación nativa entre oro y paladio, y que era utilizado para la fabricación de joyas y objetos útiles (anzuelos de pesca, agujas de coser, punzones, pinzas). Pero no fue hasta la conquista española del nuevo mundo durante los siglos XV y XVI cuando llegaron a Europa noticias de un nuevo metal blanco con propiedades inusuales. Al principio los españoles consideraban a este metal como una molestia porque intervenía en sus actividades para la extracción del oro. De hecho, se consideraba un metal de bajo valor económico y fue usado para adulterar las monedas de oro españolas.

Del nombre griego “Pallas” que significa: diosa de la sabiduría y cuyo nombre también se le atribuye por el descubrimiento del asteroide Pallas. El paladio fue descubierto por el químico británico William Hyde Wollaston en 1803, tras su perfeccionamiento para obtención de muestras puras de platino en 1801, disolviendo el platino en agua regia (una mezcla de ácido clorhídrico y nítrico). [7,8]

El paladio es un elemento metálico cuyo símbolo en la tabla periódica es Pd, su número atómico es 46. Tiene un color blanco plateado. Se encuentra en la fila (periodo) cinco y en el grupo diez de la tabla como metal de transición. Forma parte de los metales del grupo del platino (rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino), que comparten propiedades químicas y tienden a aparecer juntos en la corteza terrestre en minerales de sulfuro como la braggita, se extrae comercialmente como subproducto refinado del níquel, cobre y zinc.

Como metal de transición, el paladio tiene múltiples estados de oxidación (+1, +2, +4, +6), aunque solos los estados +2, +4 son los más comunes. Además, tiene una estructura atómica en la que todos sus electrones de la capa externa están apareados ($3d^{10}$), lo que explica su relativa resistencia a la corrosión y su reactividad química. Debido a esta limitada reactividad química, el paladio se considera un metal noble, junto con el oro y los demás metales del grupo del platino. Los orbitales exteriores de la capa s del paladio están vacíos ($5s^0$), lo que permite configuraciones electrónicas alternativas para los enlaces de coordinación.

El Paladio es el menos denso de los metales del grupo del platino (12.02 g/cm^3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y también el de menor punto de fusión ($1555 \text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, es considerablemente mayor en densidad y punto de fusión que otros elementos que se suele alrear en aplicaciones biomédicas (por ejemplo, el galio, la plata y el cobre). También es moderadamente duro y rígido, con una dureza Vickers de 461 Mpa y

un módulo de 121 GPa. Se caracteriza por tener una microestructura cristalina cúbica centrada en las caras.

Se encuentra en la corteza terrestre en 0.0015 mg/kg (ppm), representa la mayor concentración entre los metales del grupo del platino, pero muy por debajo de otros metales comunes (por ejemplo, el cobre que es de 60 mg/kg), por esta razón es considerado como metal precioso y se comercializa como tal en forma de mercancía. Las minas que producen más paladio se encuentran en Rusia (Siberia), Sudáfrica y Canadá (Ontario). Otros depósitos de menor tamaño se encuentran en Estados Unidos (Montana), Australia y Sudamérica.

A partir de los años 90's, la demanda de este metal ha aumentado exponencialmente, debido al uso que se le da en los convertidores catalíticos de control de emisiones en los automóviles. También es un componente crítico de diodos, transistores, circuitos integrados, condensadores y diversos semiconductores, además es muy importante en la joyería y en las aleaciones dentales. Sus propiedades catalíticas son de igual forma aprovechadas en la síntesis de varios monómeros orgánicos de importancia industrial como el acetato de vinilo o el ácido tereftálico. Por último, varios usos están destinados en la filtración y absorción de hidrógeno. [8,9]

Cobalto

Comenzó a usarse en Egipto y Persia alrededor del año 2000 a.C. Era usado como un colorante de color azul para la cerámica, joyería y vidrio, aunque se tienen registros más antiguos de su uso en los pigmentos azules de cerámica y vidrio de la dinastía Ming del siglo XV. El cobre constituía la mayor parte del pigmento azul en épocas anteriores. Leonardo Da Vinci fue uno de los primeros artistas en utilizar el pigmento azul brillante del cobalto en las pinturas de óleo. En la actualidad es un componente importante del esmalte azul en la porcelana danesa. El químico sueco George Brandt, aisló por primera vez el cobalto en 1735 y T.O. Bermang identificó el cobalto como elemento en 1780. La demanda del cobalto siguió siendo escasa hasta el cambio de siglo y el desarrollo de aleaciones de cobalto-cromo. De hecho, la demanda aumentó considerablemente después de la segunda guerra mundial, impulsada por el uso en motores a reacción y turbinas de gas.

El cobalto cuyo símbolo químico es Co, es un metal de transición del bloque d, de color blanco azulado, su número atómico es 46, tiene un peso molecular de 58.94 g/mol, una temperatura de fusión y ebullición de 1493 °C y 3100 °C, respectivamente. Su nombre deriva de la palabra alemana "Kobald" que significa duende o espíritu maligno y de la palabra griega "cobalos" que significa mina, porque los minerales de cobalto engañaban a los mineros con sus colores brillantes al confundirlos con otros metales. Forma parte de los metales preciosos, es moderadamente refractario, además es dúctil, frágil, magnético, poco reactivo y no se oxida en el aire seco o húmedo a temperaturas ambientes normales. El Co

natural está formado por un único isótopo estable ^{59}Co , mientras que el ^{60}Co es un isótopo artificial que es una fuente muy importante de rayos gamma. Presenta dos estados de valencia los cuales son el cobalto (II) y el cobalto (III). Se caracteriza por ser estable con el oxígeno atmosférico, pero el calentamiento produce óxidos mixtos por debajo de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y óxido cobáltico por encima de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando se calienta el cobalto también se combina con el carbono, el fósforo y el azufre, pero no con el hidrógeno ni con el nitrógeno, es el único elemento capaz de aumentar la saturación de magnetización del hierro, por lo que es importante en la fabricación de imanes. Existe en la naturaleza principalmente en forma de óxidos, arseniuros y sulfuros de minerales de cobre, hierro, plomo, níquel y plata en concentraciones del 1%, destacando los minerales de cobaltita (CoAsS), eritrita [$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$] y la esmaltita (CoAs_2) por sus cantidades sustanciales de cobalto. Su abundancia promedio es de 0.01 ppm en la corteza terrestre, similar a la plata. La mayor parte de su producción es un subproducto de la producción de cobre o níquel. La primera etapa en la recuperación del cobalto es la separación física del cobalto con otros metales, ya sea por flotación de espuma (minerales de sulfuro) o por gravedad (minerales de arseniuro). Para concentrar el cobalto en las menas es necesario tostarlas o lixiviarlas con ácido en los minerales. El cobalto refinado se encuentra en forma de cátodos cortados o refinados.

La demanda del Co se ha acelerado más en los últimos 30 años. El mayor uso que se le da actualmente es en componentes esenciales de los materiales utilizados en las industrias de alta tecnología como las baterías recargables, las superaleaciones y los catalizadores. El cobalto, al igual que el Hierro, puede magnetizarse, por lo que se utiliza para fabricar imanes y material magnético importante en la industria informática y en la industria de grabación, especialmente se alea con Ni para fabricar imanes muy potentes. Otras aleaciones se utilizan en las turbinas a reacción y en los generadores de las turbinas de gas, donde es importante la resistencia a altas temperaturas. Es usado también en galvanoplastia para el esmaltado de porcelana y accesorios de acero en electrodomésticos por su atractivo aspecto, dureza, resistencia a la oxidación y corrosión. Las sales de cobalto son usadas para producir colores azules brillantes en pintura, porcelana, vidrio y cerámica. Además, el cobalto es usado como parte del sistema de recuperación del oxígeno en aviones. [10,11]

Níquel

El níquel es un metal que ha sido utilizado por el hombre desde la antigüedad para la fabricación de armas. Varios siglos después del nacimiento de Cristo, los artesanos chinos incorporaron una aleación de níquel llamada “cobre blanco”, en el siglo XVII. El químico sueco A.F. Cronstedt reconoció al níquel como el décimo octavo elemento de la tabla periódica en 1754, al separarlo de una forma impura de la Nicolita (NiAs). El nombre deriva del “níquel sajón” un duendecillo malicioso “Kupfernickel” que les impedía extraer el cobre de la nicolita, que se habían confundido con la calcopirita (CuFeS_2). En 1820, Bethier aisló al níquel como metal puro. La producción del níquel a gran escala comenzó en los últimos 100 años, a partir de que J.F Wharton produjo níquel maleable que apareció por primera vez en una pieza de tres centavos de dólar en 1865. En 1890, L.F Mond descubrió al níquel carbonilo ($\text{Ni}[\text{CO}]_4$) e inauguró el proceso para separarlo de su mineral. El principal uso del Ni (aproximadamente el 65%) es la producción de acero inoxidable, con una demanda que aumenta aproximadamente un 5% al año. También se usa en las superaleaciones, que se caracterizan por tener una elevada resistencia a la corrosión y se utilizan mucho en los motores a reacción y turbinas. En proporciones menores se utiliza en tratamientos superficiales como galvanoplastia y como catalizadores de hidrogenación.

El níquel es un metal blanco plateado que forma parte del primer grupo de la serie de transición (VIIIb) de la tabla periódica junto con el cobalto y el hierro. Tiene un peso atómico de 58.69 g/mol y una densidad de 8.9 g/cm³. Es un metal plateado que se funde a 1455 °C y hierve a 2913 °C, es magnético, maleable, dúctil, conduce la corriente eléctrica, resistente a la corrosión por el aire, el agua y los álcalis, sin embargo, las propiedades conductoras y magnéticas son menores que las de la plata y el hierro respectivamente. Además, se disuelve fácilmente en ácidos oxidantes diluidos. Tiene 5 isótopos naturales y hasta 18 isótopos radioactivos. Es un elemento de transición, con la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^84s^2$, presenta un comportamiento tanto siderófilo (afinidad con el hierro) como litófilo (afinidad con silicatos). La abundancia del níquel en la corteza terrestre es de 80 ppm. Se encuentra normalmente en minerales de óxido y sulfuro, entre los que destacan la calcopirita (CuFeS_2), pentalandita ($[\text{FeNi}]_9\text{S}_8$) y la pirrotita (Fe_7S_8), aunque existe también en minerales de arseniuro, pero estos son relativamente raros.

La producción del níquel procede del procesamiento de productos de la minería de cobre o de un producto de reciclaje. Los principales productores de este metal son: Canadá, Nueva Caledonia, y Australia. La mayor parte de la producción de níquel se destina a la creación de: acero inoxidable, aleaciones y fundiciones de níquel que conforman objetos como monedas, equipos electrónicos, herramientas, maquinaria, armamento, electrodomésticos y utensilios domésticos. Otros usos que se le dan a los compuestos de níquel son en la galvanoplastia, el electroformado, las pilas alcalinas, mordiente de tintes y catalizadores [11,12].

Capítulo 1. Generalidades del proyecto.

1.1 Justificación.

El incremento de la contaminación atmosférica en los últimos años ha aumentado de forma acelerada, debido en gran parte a la excesiva quema de combustible en los medios de transporte. El problema surge durante el proceso de combustión de la gasolina, donde se crean varios gases de efecto invernadero que contaminan el medio ambiente y dañan la salud de los seres vivos. Los principales contaminantes derivados del proceso de combustión son: óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y las moléculas de hidrocarburos (HC). Derivado de este problema, actualmente se investigan nuevas tecnologías que ayuden a disminuir o erradicar los índices de contaminación y no solo atmosférica, sino toda aquella que atente contra la salud y el bienestar de los humanos y seres vivos. Por lo que es importante sintetizar nanomateriales que pueden ser empleados para la fabricación, por ejemplo, de recubrimientos metálicos para convertidores catalíticos, que se encargan de transformar los gases de escape derivados de la combustión y quema de combustibles fósiles, en emisiones menos nocivas como dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno. La síntesis de estos recubrimientos metálicos también favorece al medio ambiente, pues se usan Disolventes Eutécticos Profundos (DES) que además de su biodegradabilidad, en comparación con otros disolventes, mejoran el control de tamaño, morfología, distribución y composición de las NPs. En el presente proyecto, se investigó la electrodeposición de NPs de Pd-Co-Ni sobre carbono vítreo usando un DES, la cual podría tener usos novedosos en la generación de energía limpia y mostrar beneficios para el ser humano y el medio ambiente.

1.2 Hipótesis

La cinética de la nucleación y crecimiento de las NPs de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni obtenidas por CA sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo a partir de un DES constituido por cloruro de colina y urea en proporción molar de 1:2 a 70 °C, dependerá del potencial aplicado.

1.3 Objetivo General.

Evaluar la cinética de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de Paladio-Cobalto-Níquel sobre carbón vítreo, a partir de un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina y urea.

1.4 Objetivos específicos.

- Observar la nucleación y crecimiento electroquímico NPs de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni en un electrodo de carbono vítreo en un DES constituido por cloruro de colina y urea empleando técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA).

- Examinar la influencia del potencial en el electrodeposición de nanopartículas de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni mediante CA para obtener de la cinética de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos.
- Analizar los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente y ajustar no linealmente con modelos de nucleación y crecimiento para la formación de las nanopartículas de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni, y determinar los parámetros cinéticos, como: coeficiente de difusión, frecuencia de nucleación y densidad numérica de sitios activos.
- Analizar la cinética, mecanismo de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos para los sistemas mono-metálicos como medio de comparación para el sistema tri-metálico comparando también estos resultados experimentales con lo reportado en la literatura.

Capítulo 2. Electrodeposición de cobalto, níquel y paladio.

2.1 Introducción.

La electrodeposición es un fenómeno electroquímico que reside en la formación y crecimiento de un recubrimiento metálico sobre un metal o material base que se produce mediante la reducción electroquímica de iones metálicos de un electrolito al aplicar una corriente eléctrica.[13] Consiste esencialmente en la inmersión del objeto a recubrir en un sistema conformado por una celda que contiene un electrolito a base de solventes acuosos de tipo ácidos o básicos, y de sales de los metales precursores, además de un circuito eléctrico externo que interconecta al electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo a una fuente eléctrica de alimentación, pueden haber variaciones en esta configuración. [14]

2.2 Electrodeposición de Co, Ni y Pd en medio acuoso.

Caner et al., (2017) menciona la creación de NPs de PdCoNi en nanopolvos de TiO₂ elaboradas de forma sencilla mediante el método de impregnación en húmedo seguido de un método de reducción simultánea partiendo de una mezcla de Pd(NO₃)•2H₂O, CoCl₂•6H₂O, NiCl₂•6H₂O y nanopolvos de TiO₂, con agitación durante tres horas, añadiendo después borohidruro de sodio (NaBH₄), agitando la solución resultante durante media hora a temperatura ambiente. Después la solución se centrifugó a 6000 rpm por un tiempo de 5 minutos, se filtró y se secó en el horno a 100 °C, obteniéndose así el nanocatalizador PdCoNi/TiO₂ conformado por NPs de PdCoNi homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la matriz de TiO₂, su apariencia es muy parecida a la de un polvo de color gris oscuro. Se demostró también que estas NPs tienen una mejor actividad catalítica que las mono y bimetálicas, además de mayor resistividad a compuestos perjudiciales como el monóxido de carbono (CO) e hidróxidos (OH), lo que permite una mayor deshidrogenación del ácido fórmico (FA) [15].

De igual forma, Ruan et al., (2021), modificaron los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N-CNTs) y ácido nítrico concentrado en un matraz de fondo redondo, calentándose a 110 °C durante 4 horas a temperatura ambiente y se sonicó durante 30 minutos. El sólido se filtró y recogió después de ser filtrado y lavado por varias veces. Posteriormente los nanotubos se firmaron como CNTs. Los nanotubos de carbono modificados con ácido nítrico concentrado se mezclaron uniformemente con melamina y luego se calcinaron en un flujo a 800°C durante dos horas para obtener los N-CNTs. Los nanocatalizadores trimetálicos se prepararon por el método de reducción con borohidruro de sodio. Se utilizó $(\text{NH}_4)_2 \text{PdCl}_4$ acuosa, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disolviéndose en una mezcla de etilenglicol y agua desionizada, sometiendo a ultrasonido durante 15 minutos para obtener una solución mixta homogénea. Se agregó N-CNTs por ultrasonido y se agregó la solución de borohidruro de sodio. El catalizador se recogió por filtración y se lavó con agua desionizada varias veces, después se secó al vacío y se obtuvo finalmente los catalizadores PdCoNi/N-CNTs y PdCoNi/CNs. El primer catalizador a diferencia del segundo mostró un excelente rendimiento catalítico y mayor afinidad para la conversión del alcohol tetrahidrofurfurílico a furfural, principalmente por el efecto sinérgico de electrones entre las partículas de la aleación PdCoNi y sitios activos más débiles. [16]

2.3 Electrodeposición de Co, Ni y Pd en medios no acuosos.

La síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas de PdCoNi ha sido estudiada durante los últimos años. En 2015, el departamento de química de la facultad de ciencias de la universidad de Kasetsart en Bangkok, Tailandia, creó nanocompuestos de este sistema trimetálico sobre grafeno, a partir de la reducción química de catalizadores metálicos y óxido de grafito (GO), junto con NaBH_4 como un fuerte agente reductor, seguido de una calcinación a altas temperatura (300 °C, 400 °C y 500 °C) en condiciones de N_2 , utilizado para la electrooxidación de metanol en una pila de combustible. El estudio de estos nanocompuestos mostró propiedades adecuadas como electrocatalizador para la oxidación anódica del metanol pero solo al calcinar con N_2 a elevadas temperaturas. [17]

Dong et al., (2019) mencionan que el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la deshidrogenación del ácido fórmico (AF) es el reto clave para su comercialización como medio de almacenamiento de hidrógeno, para este caso se sintetizaron NPs de PdCoNi sobre nanoplanchas de carbono dopado, que presentan un excelente rendimiento de deshidrogenación catalítica para el AF en comparación con las nano hojas de carbono (CN). Inicialmente las CN se mezclan con agua desionizada, se añade 3-aminopropil trietoxisilano (ATPS) como sintetizador mediante agitación magnética, junto con cloruro de Níquel (NiCl_2), cloruro de Cobalto (CoCl_2) y tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4), después de 12 horas de agitación continua se añade NaBH_4 , se centrifuga, se lava con etanol y agua desionizada y se seca al vacío a 333 K. La introducción del N pirrólico en las CN induce la formación de partículas ultrafinas, monodispersas y amorfas, lo que

aumenta significativamente el número de sitios activos y el contacto instantáneo entre el AF y los catalizadores. Se encontró que el $\text{Pd}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{NCN}$ resultante es el catalizador óptimo para facilitar la liberación de H_2 libre de CO a partir de la solución acuosa de AF/SF a temperatura ambiente. [18]

2.4 Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos ILs literalmente son “sales líquidas” que se caracterizan por fundirse a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Sus compuestos pueden ser orgánicos (normalmente sustituido por una cadena alquílica) y un pequeño anión orgánico o inorgánico que al mezclarse forman un compuesto en estado líquido por debajo del punto de ebullición del agua. Walden fue el pionero en crear el primer líquido iónico en 1914, mediante la síntesis del nitrato de etilamonio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$) que presentaba un punto de fusión bajo ($12\text{ }^\circ\text{C}$). Los ILs son compuestos formados por iones orgánicos e inorgánicos de sales o ácidos pudiendo contener más de un ión o catión, tienen un carácter no isotrópico, además tienen una muy baja presión de vapor, son inflamables, tienen alta estabilidad térmica y química, alta conductividad eléctrica, una amplia ventana de potencial electroquímica y son biodegradables. [19-21]. En la figura 1, se muestran algunos ejemplos de compuestos que forman parte de los ILs.

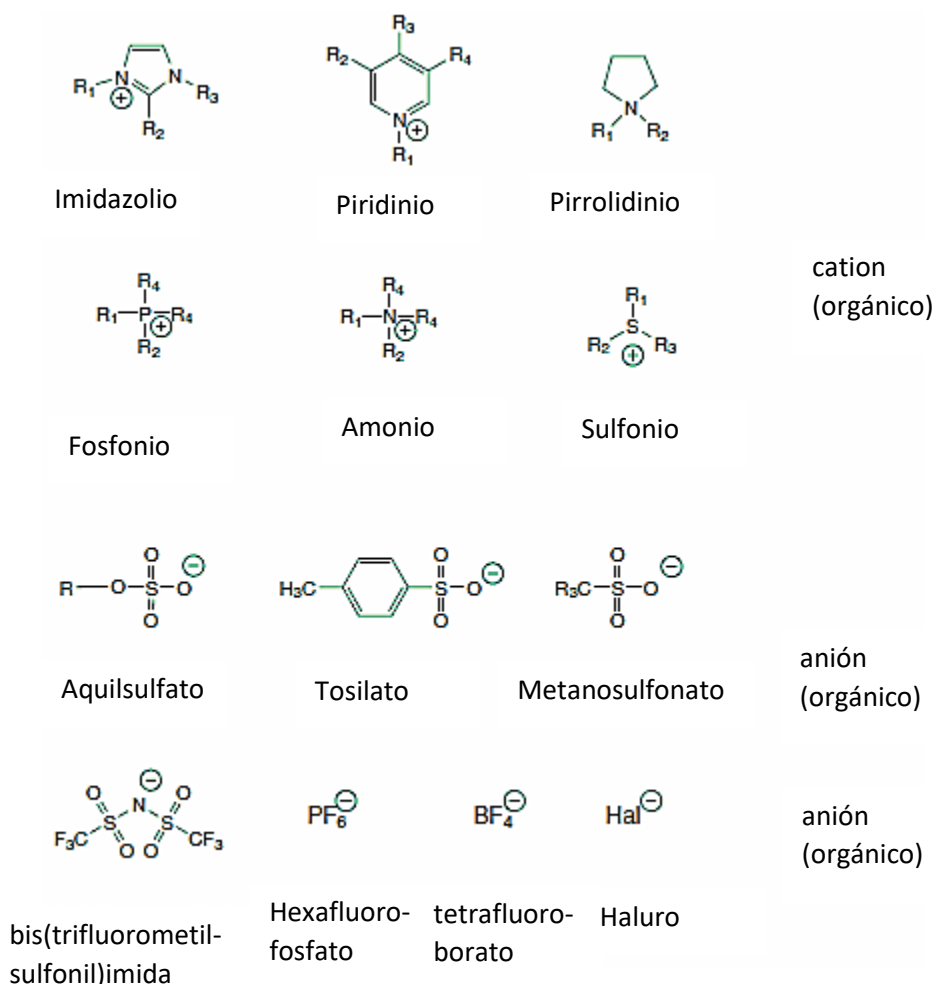


Figura 1. Ejemplos de ILs más comunes junto con sus estructuras químicas [23].

2.3.2.1 Disolventes Eutécticos Profundos.

Los DES son una clase de disolventes que surgen como una alternativa sustentable a los ILs y a disolventes convencionales, ya que son biodegradables, por lo que reducen en gran medida los graves problemas que su uso causa al medio ambiente, y al daño a la salud física e integridad.

El descubrimiento de los DES se atribuye a Abbott et al., que fue el primero en observar una disminución pronunciada en el punto de fusión de la composición eutéctica de ciertos donantes y receptores de hidrógeno en la combinación 1:2 molar de cloruro de colina en polvo ((2-hidroxietil)-cloruro de trimetilamonio) [temperatura de fusión, $T_f \approx 302 \text{ }^\circ\text{C}$] con urea [$T_f \approx 133 \text{ }^\circ\text{C}$]. Este DES reline, se caracteriza por tener un punto de fusión de la mezcla a la composición eutéctica de 12 grados centígrados ($T_{\text{eutéctica}}=12 \text{ }^\circ\text{C}$). [12]

Los DES se forman por las interacciones intermoleculares de la mezcla de sus componentes, y por los enlaces de Van de Waals, enlaces iónicos y de hidrógeno.

En general los DES, suelen ser fáciles de preparar. El método de preparación está generalmente determinado por el objetivo del proyecto, equipo disponible y la capacidad de minimizar el contenido de agua. El procedimiento más usado para su elaboración consiste en calentar y agitar los componentes del DES, bajo una atmósfera inerte, hasta que se forme un líquido homogéneo, sin la necesidad de utilizar algún disolvente adicional o algún paso de purificación posterior, lo que los convierte en económicos y fáciles de preparar. Presentan nula toxicidad e inflamabilidad, una amplia ventana de potencial, no son corrosivos y son biodegradables. [22-23]. La figura 2 muestra el diagrama de fases correspondiente al DES de cloruro de colina y urea.

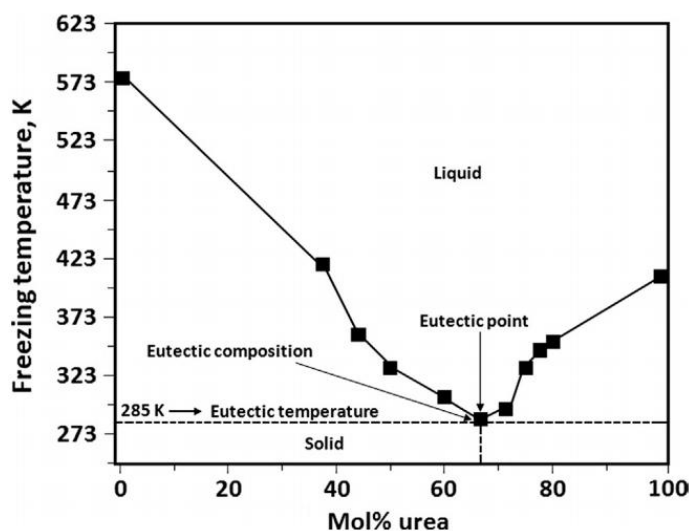


Figura 2. Diagrama de fases del sistema de cloruro de colina – urea [23].

2.5 Electrodeposición de bi- y tri-metales

2.5.1 Aleaciones de PdCo

La principal complejidad del electrodepósito en los sistemas bimetálicos se debe a la nucleación, y crecimiento de los dos componentes que deben ser correctamente identificados y controlados en el proceso, se necesita de un cuidadoso seguimiento y control del sistema para lograr un grado favorable de los electrodepósitos de las aleaciones de dos o más metales.

Tominaka et al., describe un proceso para obtener esta nanoestructura bimetálica de PdCo, a partir del electrodepósito en un electrodo de oro preparado por evaporación mediante un haz de electrones sobre obleas de Si. El potencial de deposición óptimo fue de -0.9V vs. un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) por 10 minutos en una solución que contiene 34 mM $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, 76 mM CoCl_2 , 76 mM NH_4Cl y 268mM de ácido malónico a 14 ± 2 °C. Esta disolución fue preparada por una solución de Pd que contiene 68 mM $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y 152 mM NH_4Cl (pH=10 ajustado por NH_4OH) en una proporción molar de 1:1, luego la solución fue envejecida por 3 días a 14 °C. La película de PdCo depositada se trató electroquímicamente aplicando 0.6 V en 0.5 M H_2SO_4 saturada con nitrógeno, por seis horas a temperatura ambiente, que fue aproximadamente de 22 °C. La solución sólida de $\text{Pd}_{92}\text{Co}_8$ fue la mejor composición como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno. Su actividad catalítica resultó ser mejor que la de un electrodo típico de Pt en el intervalo de potencial de interés para el funcionamiento de celdas de combustible. Se concluye así que este nanomaterial compuesto por NPs de PdCo es un buen candidato para la reducción de oxígeno [24].

También la electrodeposición de este sistema bimetálico ha sido investigada por Alys et al., en baños acuosos formados por ligandos mixtos. Un ligando es un compuesto orgánico que tiene la capacidad de enlazarse a uno o varios átomos metálicos. El primer baño para realizar el electrodepósito fue realizado con amoniaco, que se caracteriza por formar complejos fuertes con el paladio y complejos débiles con el cobalto. El segundo baño fue de ligandos que formaron complejos octaédricos fuertes con el cobalto que se unen favorablemente a los ligandos que contienen oxígeno. La formación de estos complejos acerca los potenciales de deposición del Pd y del Co.

En el primer baño se sintetizó de manera exitosa la aleación de PdCo sobre sustratos de oro altamente conductores de energía eléctrica, al cambiar el potencial aplicado las morfologías de los depósitos se ajustaron a películas finas y dendritas. Como catalizador la nanoestructura mostró mayor afinidad para la reducción de oxígeno que el catalizador de Pt, especialmente en el rango de potencial de interés para el funcionamiento de las pilas de combustible 0.8 V frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

La película fina de PdCo se logró electrodeponer a -10 mA cm^{-2} durante un tiempo de 60 s y la dendrita de PdCo se depositó a -200 mA cm^{-2} durante 5 segundos [25].

De igual forma Milad et al., en los últimos años se han dedicado a la electrodeposición de catalizadores bimetálicos basados en Pd para celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC). La actividad catalítica del paladio aumenta en presencia de algunos metales como Co, Fe y Ni, por lo que pueden usarse como aleaciones eficaces antes los catalizadores de Pt.

El electrodeposito de las nanopartículas de PdCo se llevó a cabo inicialmente con la limpieza de la tela de carbón TGPH-090 Toray en una solución de ácido nítrico para eliminar las impurezas de su superficie y posteriormente con acetona y agua destilada, esta hoja tomó el papel del electrodo de trabajo aproximadamente con 1 cm^2 de la hoja sumergida en el electrolito. Tuvo distintas composiciones (i) 50 mM de sulfato de cobalto (CoSO_4) + 1 M NH_4Cl , (ii) 10mM PdCl_2 + 1 M NH_4Cl y (iii) 10 mM PdCl_2 + 50mM CoSO_4 + 1 M NH_4Cl . Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para obtener los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente durante la electrodeposición de las nanopartículas se aplicó un potencial de circuito abierto (OCP) durante los 60 segundos y se redujo a 1.2 V. Durante la electrodeposición, el electrodo se enjuagó con agua desionizada para eliminar cualquier residuo de precursores que pudieran degradar el rendimiento del catalizador. La aleación de PdCo aumentó la actividad de oxidación del ácido fórmico, la durabilidad y el rendimiento por la estructura modificada del Pd [26].

2.5.2 Aleaciones de PdNi

La electrodeposición de aleaciones de PdNi ha sido investigada por Lovié J. et al., en electrodos de oro a partir de la solución compuesta por 0.01 M PdCl_2 + 0.6 M NiCl_2 + 2 M NH_4Cl a 1000 rpm. Las densidades de corriente elegidas fueron de -18.8, -60 y -80 mA cm^{-2} . Todas las muestras fueron electrodepositadas hasta la carga de 500 mC cm^{-2} . Los experimentos electroquímicos se realizaron con un VoltaLab PGZ 402 a temperatura ambiente en celdas electroquímicas de tres compartimentos. Se usó hilo de Pt como contraelectrodo y el electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, el electrodo de trabajo fue un disco de oro giratorio con un diámetro de 5 mm. En todas las disoluciones se usó agua UV de alta pureza Millipore, $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ de resistividad y productos químicos Merck. La electrodeposición simultánea de la aleación paladio y níquel demostró que puede obtenerse a pesar de la diferencia de sus potenciales estándar, ya que la densidad de corriente aplicada para la formación de la aleación es superior a la del paladio. El recubrimiento $\text{Pd}_{0.74}\text{Ni}_{0.26}$ mostró mayor eficacia y menor reactividad ante la oxidación del etanol en medio alcalino [27].

Huang H. et al., también ha estudiado los electrodepositos de PdNi. Se ha reportado que es un mejor catalizador para el metanol y etanol que los que son

basados en Pt. El comportamiento voltamétrico del PdNi se realizó en el líquido iónico de N-butil-N-metilpirrolidinio dicianamida (BMP-DCA IL) a temperatura ambiente. Este líquido iónico se preparó mezclando BMPCl con un número exactamente igual de moles de dicianamida sódica (NaDCA, Alfa Aesar, 96%) en acetonitrilo seco. Una vez terminada la metástasis, esta solución de acetonitrilo se filtró para eliminar los precipitados de NaCl. Se usó una fibra de vidrio ACE de porosidad E con célite 535 (SHOWA) empaquetada en un tubo de vidrio. Luego el filtrado se secó a 120 °C usando una bomba de difusión durante un día. Las disoluciones de Pd y Ni se prepararon con PdCl₂ anhídrido (Alfa Aesar, 99.9%) y NiCl₂ (Alfa Aesar, 99.99%). Los procesos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo un disco de platino (Bionalytic Systems Inc, BAS MF2013, área: 0.020 cm²). Un trozo de alambre de hierro (99.99%, 0.5mm Ø) fue utilizado como sustrato para la electrodeposición. El área conductora de los electrodos de alambre de Fe se limitó a 0.0785 cm² y se acumuló una carga de 250 mC. El electrodo Fe/Pd₋₈₀Ni₋₂₀ mostró la mejor actividad electroquímica hacia la oxidación del metanol en una solución de NaOH 1.0 M [28].

Martín-Yerga D. et al., investigaron la electroactividad de nanorecubrimientos bimetalicos de PdNi generados por electrodeposición hacia la oxidación del etanol para la producción de hidrógeno y en aplicaciones energéticas sostenibles. La solución de electrodeposición estaba conformada por 100 mM de Ni(NO₃)₂ y 1 mM de PdCl₂ en HCl 0.3 M y NaCl 0.5 M. Todas las pruebas experimentales de oxidación del etanol se realizaron en soluciones de NaOH en agua ultrapura. La solución electrolítica usada para el electrodepósito está conformada por 100 mM de Ni(NO₃)₂ y 1 mM de PdCl₂ en HCl 0.3 M y NaCl 0.5 M. Las películas de PdNi fueron electrodepositadas en discos de Ni. El proceso se llevó a cabo en una celda de vidrio de dos electrodos con una varilla de carbono aplicando 50 mAcm⁻². Se prepararon diferentes catalizadores: A-PdNi, B-PdNi y B-Pd, para los cuales la electrodeposición se realizó mientras el electrodo giraba a 500 rpm. Después de la electrodeposición, se enjuagaron con agua ultrapura. Se empleó un catalizador comercial de 20% Pt/C. El cual se preparó dispersando 2 mg del catalizador en 0.5 ml de agua ultrapura y 15 ml de solución de nafión (5% en peso), luego 10 ml de esta dispersión se depositó en un electrodo de carbón vítreo, y se secó bajo una atmosfera de N₂ a temperatura ambiente. El catalizador formado bajo hidrodinámica óptima, que se encontró a una velocidad de rotación de 800 rpm, permitió la reducción del etanol al más bajo potencial (~0.7 V) a 100 mAcm² y baja temperatura [29].

También Usgaocar et al., han estudiado de igual forma los electrodepósitos de PdNi, pero enfocados en contactos ferromagnéticos de nanotubos de carbono, depositados a un potencial constante elegido a modo que la densidad de corriente tuviera 1-3 mA/cm². Inicialmente se prepararon diferentes soluciones de NiSO₄ con concentraciones de 16.65 a 49.95 g/L y la concentración de Pd en Cl₂ de 38.85 a 5.55 g/L. El amoniaco se mantuvo constante, sin embargo, el pH tuvo que ajustarse

a 7-7.5. Se prepararon tres soluciones $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pd en Cl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Los electrodepósitos se realizaron en chips de Si de 1.5cm x 1 cm a temperatura ambiente, utilizando el equipo Autolab PGSTAT30 con un electrodo de referencia de calomel y una malla de Pt como contraelectrodo. Los resultados confirman que los contactos de PdNi canalizan la mayor parte de la corriente a través de CNT [30].

2.5.3 Aleaciones PdCoNi

Existen varias investigaciones de electrodepósitos de materiales ternarios, los cuales han sido de mayor interés que los binarios, porque muestran una mayor actividad catalítica y estabilidad que las aleaciones binarias, tal es el caso del sistema PdCoNi que ha sido investigado por Tangbunsuk et al., que ha sido depositado en soportes de grafeno y presenta propiedades catalíticas en la electrooxidación de metanol.

Los nanocompuestos metálicos se sintetizaron mediante una reducción simple utilizando NaBH_4 como agente reductor. Esta reacción se realizó entre el óxido de grafito (GO) sintetizado y compuestos metálicos (Pd, Co y Ni) de PdCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Se prepararon diferentes proporciones en peso de los catalizadores como sigue: Pd/G, PdCo/G(1:1), PdNi/G (1:1), PdCoNi/G (6:1:1), PdCoNi/G (6:3:3), PdCoNi/G (6:4.5:1.5), PdCoNi/G (6:9:9). El contenido de grafeno en todos los catalizadores sintetizados fue de 60% en peso. Se añadió 0.5 g de GO preparado en 100 ml de etilenglicol. Se hizo uso del método de sonicación con nitrógeno durante 1 hora para dispersar la mezcla. Posteriormente se añadieron las cantidades correspondientes. La reducción de la mezcla se realizó con la adición de NaBH_4 , también, se sometió a reflujo con N_2 hasta alcanzar los 120 °C, con agitación constante durante 6 horas, luego se agitó a temperatura ambiente hasta obtener un color oscuro, como paso final esta pasta se lavó y filtró con agua destilada hasta que el pH fue de 7. El producto se secó en un horno durante toda la noche hasta obtener el nanomaterial metálico. [31]

Dado que el reformado electroquímico del etanol a H_2 es realizado comúnmente en condiciones alcalinas muy agresivas para los catalizadores, Pagliaro et al., desarrollaron un catalizador sumamente efectivo compuesto por nanopartículas de PdCo sobre una espuma de Ni.

La síntesis inicialmente consistió en un tratamiento hidrotérmico seguido de la adición de fósforo. La espuma (3 x 2 cm) se sumergió en HCl (6 M) durante 10 minutos en un baño ultrasónico, seguido de un lavado de acetona y agua. Se hizo una disolución 34 mg de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.113 mmol), 291 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 296 mg de Hidrógeno difloruro de amonio (NH_4F , 8 mmol) y 600 mg de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (10 mmol) se disolvieron en una mezcla de 23 ml de agua destilada y 16 ml de acetona. Esta disolución se vació en un autoclave de acero inoxidable de 60 ml revestido de teflón que se calentó a 100 °C durante 8 horas. Después se enfría la espuma de PdCoNi a temperatura ambiente, se lava con agua destilada y acetona.

Al final se seca a 60 °C. Este electrodo no es estable cuando se emplea para la oxidación electroquímica del etanol a 150 °C ya que el Pd se disuelve. El tratamiento con vapores de fósforo a temperaturas altas produce una fina capa de fosfatos que le da mayor estabilidad al electrodo a una temperatura de 150 °C y con autopresurización del H₂ hasta 12.5 bar, permitiendo la producción de H₂ sin la presencia de O₂ [32].

2.6 Modelos teóricos de la nucleación y crecimiento electroquímico.

Estudiar los modelos de nucleación y crecimiento electroquímico permite establecer, controlar y medir la corriente, el potencial del electrodo, la carga, y por lo tanto es posible influir en el sobrepotencial del sistema, es decir, afectar de manera directa la formación y estructura de cúmulos metálicos a escala nanométrica [33].

A continuación, se describen algunos de estos modelos.

2.6.1 Modelo de Scharifker-Hills

Scharifker-Hills modelaron los transitorios de corriente vs tiempo para núcleos múltiples con crecimiento de tipo instantáneo y progresivo, en ambos casos la corriente llega a un valor máximo (I_m) y después ésta se aproxima a la corriente de difusión limitante para el electrodo. La corriente I_m y el tiempo máximo (t_m) pueden evaluarse con la primera derivada de $I-t$ tendiendo a cero. En la nucleación instantánea se consideraron dos enfoques, el primero corresponde al área equivalente de la superficie plana a la que difunden los átomos linealmente, lo que permite reducir a dos dimensiones el traslape de los campos de difusión de los núcleos individuales y en el segundo un conjunto de núcleos semiesféricos que se distribuyen aleatoriamente en la superficie y con crecimiento controlado por difusión, como se muestra en la Figura 3.

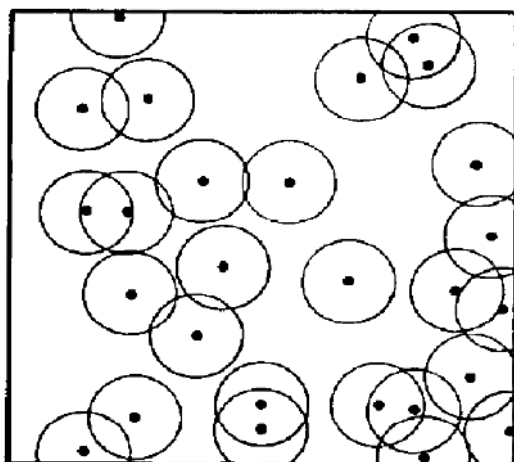


Figura 3. Vista planar de núcleos hemisféricos (D) distribuidos aleatoriamente en la superficie, los círculos representan las zonas de difusión [34].

Las zonas de difusión irradiante que proviene de cada centro crecen a una velocidad radial tal que el radio pasa a ser una función del tiempo:

$$\delta(t) = (KDt)^{1/2} \dots (1)$$

Siendo K, una constante numérica que depende de las condiciones del experimento.

Debido a que los radios de las zonas de difusión crecen y se traslapan, se dificulta la difusión del material en los planos cercanos a la superficie del electrodo siendo únicamente las especies depositadas perpendicularmente, así, el flujo difusivo y de corriente se expresan en términos de difusión lineal semi-infinita. El área de una zona de difusión se expresa como:

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi KDt \dots (2)$$

Si después de $t = 0$ han nucleado N centros por unidad de superficie, entonces en un momento posterior, el área equivale a:

$$\theta_{ex} = N\pi KDt \dots (3)$$

Donde, θ_{ex} corresponde al área de las zonas de difusión sin traslapamiento. Para que exista la conservación de la masa es necesario que la cantidad del material que entra en las zonas de difusión sea igual a la cantidad que se incorpora a los núcleos en crecimiento por lo que la densidad de corriente en toda la superficie del electrodo viene dada por:

$$I = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \dots (4)$$

El valor de K es definido como

$$k = (8\pi cM/\rho)^{1/2} \dots (5)$$

Para el caso de la nucleación progresiva, $N(t) = AN_{\infty}t$ y

$$\theta_{ext} = \int_0^t AN\pi K'Dtdt = AN_{\infty}\pi K'Dt^2/2 \dots (6)$$

Donde;

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)] \dots (7)$$

El valor de k' se evalúa de nuevo tomando el valor de $AN_{\infty}t \rightarrow 0$. Así pues K es definida por la relación:

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

De esta forma es como obtuvieron las expresiones analíticas tanto para la nucleación instantánea como progresiva. Estas se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Tabla con las ecuaciones correspondientes a la nucleación instantánea y progresiva de acuerdo con el modelo Scharifker-Hills.

Nucleación instantánea	Nucleación progresiva
$t_m = \frac{1.2164}{n\pi KD} \dots (9)$	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi K' D} \right)^{1/2} \dots (13)$
$t_m = 0.6382zFDc(KN)^{1/2} \dots (10)$	$t_m = 0.4615zFD^{\frac{3}{4}}c(K'AN_\infty)^{1/4} \dots (14)$
$l_M^2 t_m = 0.1629 (zFc)^2 D \dots (11)$	$l_M^2 t_m = 0.2598 (zFc)^2 D \dots (15)$
$\frac{I^2}{l_m^2} = \frac{1.9542}{t} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \dots (12)$	$\frac{I^2}{l_m^2} = \frac{1.2254}{t} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \dots (16)$

Es importante considerar en este modelo que existen zonas de inhibición de nucleación por las zonas de exclusión alrededor de cada núcleo en crecimiento, además el producto $l_m^2 t_m$ no contiene los valores de k, k', AN_∞ o N y por lo tanto son criterios convenientes de diagnóstico en la forma particular en la que se está produciendo la nucleación. Los transitorios pueden ser no dimensionales y compararse con las ecuaciones (4) y (8) de la tabla 1 para la nucleación instantánea y progresiva.[34]

2.6.2 Scharifker-Mostany

Scharifker-Mostany, desarrollaron un método de transitorios de corriente tridimensionales con crecimiento controlado por difusión, con el propósito de determinar la densidad numérica de sitios activos (N_0) y la velocidad de nucleación (A) a partir del paso de una corriente potencioestática. Consideraron que la nucleación se produce de manera aleatoria en un número limitado de sitios activos en la superficie, además de que la probabilidad de convertirse en núcleos crecientes es uniforme con el tiempo, por lo tanto, el decaimiento de número de sitios disponibles debido a su transformación en núcleos es proporcional al número de sitios, es decir:

$$-\frac{dN_{0,t}}{dt} = AN_{0,t} \dots (17)$$

En donde $N_{0,t}$ representa la densidad numérica de sitios activos que quedan disponibles para la nucleación en determinado tiempo (t). Integrando la ecuación anterior y dada la condición inicial que $N_{0,0} = N_0$, entonces,

$$N_{0,t} = N_0 \exp(-At) \dots (18)$$

Por lo que la tasa de formación de núcleos en el electrodo se convierte en:

$$\frac{dN}{dt} = AN_{0,t} = AN_0 \exp(-At) \dots (19)$$

La probabilidad de que un punto representativo en la superficie del electrodo sea atravesado exactamente por m zonas de difusión se puede encontrar a partir de la ecuación de Poisson:

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

E representa el número de expectativa. La probabilidad de que ningún campo de difusión cubra el punto representativo, es entonces:

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

Donde P_0 es el área fraccional no cubierta del electrodo y es una función de t .

Calcularon la superficie del electrodo cubierta por zonas de difusión $\Theta(t)$ para esta área fraccional, es decir:

$$I(t) = zFDc(\pi Dt)^{1/2} X \Theta(t) \dots (22)$$

La zona de difusión se deduce por cualquier zona de edad $u > R^2/KD$ desarrollada dentro de un anillo con una anchura dR y distancia radial R desde el punto representativo y la mayor distancia desde la zona de difusión originada en el momento t puede alcanzar el punto representativo $(KDt)^{1/2}$. Por lo tanto, se deduce que el número esperado de zonas de difusión que pueden cubrir un punto representativo es:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{(KDt)^{1/2}} \int_{R^2/KD}^t 2\pi RAN_0 \exp[-A(t-u)] dudR \\ &= N_0\pi kD[t + (1 - e^{-At})/A] \dots (23) \end{aligned}$$

Por lo tanto el área fraccional cubierta por zonas de difusión, $\theta = 1 - \exp(-E)$ es,

$$\theta = 1 - \exp\{-N_0\pi kD[t - (1 - e^{-At})/A]\} \dots (24)$$

La densidad del flujo radial de los límites electroactivos en las zonas de difusión vendrán dados por el flujo difusivo planar equivalente a un electrodo de área fraccional θ . Resultando así la densidad de corriente hacia toda la superficie del electrodo como:

$$I = (zFD\frac{1}{2}c/\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}})(1 - \exp\{-N_0\pi kD[t - (1 - e^{-At})/A]\}) \dots (25)$$

Esta expresión puede ser representada de forma adimensional trazando I^2/I_m^2 vs t/t_m . Concluyen que la corriente máxima proporciona la información necesaria para la evaluación simultánea de la densidad numérica de los sitios activos en la

superficie del electrodo y de la tasa de nucleación por sitios activos sobre un electrodo planar. [35]

2.6.3 Modelo de Heerman-Tarallo.

Heerman-Tarallo publicaron una ecuación general para la nucleación electroquímica con crecimiento controlado por difusión, haciendo correcciones al modelo de Scharifker y Mostany puesto que en este modelo no se puede describir a los transitorios experimentales obtenidos a valores altos de densidad numérica de sitios activos y velocidades bajas de nucleación, ni tampoco para tiempos muy cortos de nucleación cuando no hay traslape de los campos de difusión.

La expresión correcta que los autores proponen es:

$$I(t) = zFDc(\pi Dt)^{1/2}(\Phi/\theta)[1 - \exp(-\pi k N_0 Dt \theta)] \dots (26)$$

Donde $\Phi \equiv \Phi[(At)^{1/2}]$. Relacionado con la integral de Dawson, esta dada por:

$$\Phi = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp \lambda^2 d\lambda \dots (27)$$

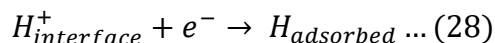
En su modelo, Heerman-Tarallo explican que la rapidez de difusión depende del tiempo y de la constante de la tasa de nucleación, excepto en el caso de la nucleación instantánea donde todos los núcleos nacen instantáneamente después del pulso de nucleación). La capa de difusión se expande siempre al mismo ritmo, tanto si nacen todos los núcleos como si no, su espesor viene dado por: $\bar{\delta} = (\theta/\Phi)(\pi Dt)^{1/2}$. La ecuación (26) se reduce a tiempos muy cortos y largos (como $t \rightarrow 0, I(t) \rightarrow zFDC_\alpha N_0 t^{1/2} \Phi$. La densidad de corriente para un conjunto de núcleos independientes es crecimiento es $t \rightarrow \infty, I(t) \rightarrow zFD^{1/2}c(\pi t)^{-1/2}$.

El uso de la ecuación de este modelo implica que el número de sitios de nucleación en el electrodo se fija instantáneamente después de aplicar un paso de potencial y asume así un estado energético congelado en la superficie. Entonces se pueden considerar dos casos límite: $A \ll 1, N = At$ (para la nucleación progresiva) y $A \gg 1, N = N_0$ (para la nucleación instantánea).[36]

2.6.4 Modelo de Palomar-Pardavé y colaboradores

Palomar et al., nos muestra ecuaciones que describen los transitorios de corriente-tiempo que se derivan de los procesos de electrocristalización de metales en reacciones redox, en donde la nucleación múltiple y el crecimiento controlado por difusión ocurren simultáneamente con la reducción de protones y otras reacciones posteriores en la superficie de los núcleos crecientes.

Inicialmente se considera la reducción de protones simultáneamente con el crecimiento tridimensional, como lo indica la siguiente ecuación.



La densidad de corriente es igual a:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \dots (29)$$

Donde $P_1 = z_{PR} F K_{PR}$, $z_{PR} F$ corresponde a la masa molar transferida durante el proceso de reducción de protones y $s(t) = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho}\right)^{\frac{1}{2}} \theta(t)$ corresponde a la superficie fraccional del metal electrodepositado.

$$S(t) = \left(\frac{2c_0}{\pi \rho}\right)^{1/2} \times \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\}$$

Donde c_0 es la concentración del ion metálico en la masa de la solución, ρ es la densidad del depósito, M su masa molar, $P_2 = N_0 \pi k D$, $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$ y $P_3 = A$, siendo N_0 y A la densidad numérica de sitios activos para la nucleación en la superficie del electrodo y la tasa de nucleación respectivamente, F es la constante de Faraday que equivale a 96485 c/mol y D es el coeficiente de difusión de los iones.

La corriente asociada al proceso de reducción de la especie metálica es:

$$j_{3D-dc}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \dots (30)$$

Donde;

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{\frac{1}{2}}}$$

y

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

La corriente debido al proceso global (j_{total}) es la suma de ambas contribuciones $j_{PR} + j_{3D-dc}$. Y esta dada por [37]:

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{1/2})$$

$$\times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \dots (31)$$

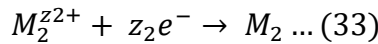
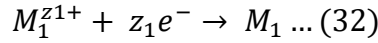
Donde,

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho}\right)^{1/2}$$

2.6.5 Modelo de Díaz-Morales

Díaz et al., desarrollaron un modelo para describir la cinética de nucleación y crecimiento controlado por difusión de fases bimetálicas mediante la determinación de la densidad numérica de sitios activos (N_0) y su frecuencia de nucleación (A).

La electrodeposición de un cúmulo bimetálico implica principalmente la reducción de iones metálicos



El flujo global difusivo del crecimiento de los depósitos puede expresarse como la suma de los flujos correspondientes a cada ion metálico, dada por la primera ley de Fick:

$$J_1 = \frac{i_1}{S_c} = -z_1 F D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial r} \right)_{r=r_0} \dots (34)$$

$$J_2 = \frac{i_2}{S_c} = -z_2 F D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=r_0} \dots (35)$$

i_1 y i_2 corresponden a las corrientes parciales de reducción de cada ión, $z_1 F$ y $z_2 F$ corresponden a las cargas molares transferidas y S_c es el área superficial del cluster. La difusión de un pseudo-ión con una concentración masiva, usando $\gamma = C_1/C_2$ es igual a $C^* = \gamma C_2^* = C_1^*$, junto con el coeficiente de difusión aparente

$$D_a = [(\gamma D_1 + D_2)/(\gamma + 1)]$$

$$\frac{i}{S_c} = \frac{i_1 + i_2}{S_c} = -D_w F \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} \dots (36)$$

Por otra parte, se utiliza la segunda ley de Fick para la descripción del crecimiento de los núcleos en la aleación binaria.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1} \right) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \dots (37)$$

Junto con su ya conocida solución:

$$C(r, t) = C^* \left[1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \dots (38)$$

Donde r_0 es su radio y $\operatorname{erfc}(x)$ es la función de error completaría de x .

Así pues, la corriente correspondiente al crecimiento de cúmulos esféricos bimetálicos se obtiene sustituyendo la ec. 38 en la ec. 36.

$$i = -D_w F S_c C^* \left[\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_a t}} \right] \dots (39)$$

Por otra parte la densidad numérica de sitios activos $N(t)$, es igual a:

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \dots (40)$$

Donde A representa la frecuencia de conversión de los sitios activos en núcleos crecientes. Para pequeños valores de A, la Ec.(6) equivale a $N(t) = N_0At$, por lo tanto el proceso de nucleación es progresivo. Por otra parte, si se tienen valores grandes de A, $N(t) = N_0$ y la nucleación es instantánea.

La cobertura de las zonas de difusión considerando el traslapamiento está dada por:

$$\theta_{ex} = N_0\pi KD_a^{1/2}D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \dots (41)$$

Esta área puede relacionarse con el área real superpuesta del teorema de Avrami,

$$\theta = 1 - \exp \left[N_0\pi KD_a^{\frac{1}{2}}D_w^{\frac{1}{2}} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \dots (42)$$

Durante la electrodeposición, la densidad de corriente de la aleación binaria viene dada por el flujo de difusión planar cubiertas por las zonas de difusión.

$$i = -\frac{D_wFC^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[-N_0\pi KD_a^{\frac{1}{2}}D_w^{\frac{1}{2}} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \dots (43)$$

A partir de la derivada de la ecuación anterior y de la corriente máxima (I_m) y el tiempo máximo (t_m), se determinan las siguientes dos ecuaciones que nos permiten calcular la tasa de nucleación y la densidad numérica de sitios activos.

$$\ln \left[1 - \frac{i_m t_m^{1/2}}{a} \right] + x - \alpha \left(1 - e^{-\frac{x}{a}} \right) = 0 \dots (44)$$

Donde $a = D_wFC^*/(\pi D_a)^{\frac{1}{2}}$, $\alpha = N_0\pi KD_a^{\frac{1}{2}}D_w^{\frac{1}{2}}/A$ y $x = N_0\pi KD_a^{\frac{1}{2}}D_w^{\frac{1}{2}}t_m$

Derivando la ecuación 44 y evaluando en el máximo se obtiene:

$$\ln \left[1 + 2x \left(1 - e^{-\frac{x}{a}} \right) \right] - x + \alpha \left(1 - e^{-\frac{x}{a}} \right) = 0 \dots (45)$$

La ecuación 44 y 45 constituyen un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que al resolverse permiten encontrar los parámetros cinéticos de la nucleación y crecimiento de depósitos metálicos binarios.[38]

Capítulo 3. Metodología experimental.

3.1 Celda Electroquímica de tres electrodos

Para la electrodeposición de las NPs metálicas se usó una celda de tres electrodos o de corazón, como se muestra en la figura 4. La celda está conformada por: 1) Un electrodo de carbono vítreo (fig. 5), también conocido como electrodo de trabajo (ET). 2) Un contraelectrodo (CE) formado por un espiral de platino de alta pureza (fig. 6) y 3) Un electrodo de referencia (ER) que está formado por un alambre de plata (fig. 7).



Figura 4. Celda electroquímica de tres electrodos o de corazón, conformada por el electrodo de plata (ER), el electrodo de carbono vítreo (ET) y el contraelectrodo de platino (CE), inmersos en el DES de $\text{ChCl}:\text{U}$ (1:2 M) colocada sobre una parrilla eléctrica para mantener una temperatura de 70 °C.



Figura 5. Electrodo de carbono vítreo (ET).



Figura 6. Electrodo de alambre de platino (CE).



Figura 7. Electrodo de alambre de plata (ER).

La celda electroquímica se conectó a un potenciostato-galvanostato de la marca VERSASTAT para realizar las voltamperometrías cíclicas y los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente. Al mismo tiempo el potenciostato estuvo conectado a un equipo de cómputo operando el proceso mediante el software VersaStudio. La formación de este sistema se muestra en la figura 8.



Figura 8. Sistema de la celda electroquímica conectada al potenciostato-galvanostato VERSASTAT y a una computadora.

3.2 Limpieza de los electrodos.

El ET se limpia puliendo con alúmina de $0.3 \mu m$, y enjuagando con agua desionizada sobre un paño suave (microcloth). La limpieza del CE se realizó por inmersión en ácido nítrico, después con una llama de gas butano se calienta al rojo vivo y se enjuaga con agua desionizada, y por último el ER al igual que el CE se limpia con ácido nítrico y agua desionizada.

3.3 Voltamperometría cíclica.

Las voltamperometrías cíclicas (VC) se estudiaron en un intervalo de potencial definido por el sistema trimetálico, iniciando la experimentación en el intervalo de -1.4 a 0.4 V. A partir de este intervalo, se definió su desplazamiento ya sea a la izquierda o derecha, permitiendo así conocer el intervalo idóneo en el que ocurrió la electrodeposición de las NPs metálicas de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni a 70 °C con diferentes velocidades de barrido que van desde 5 a 80 mVs^{-1} . El primer incremento fue de $5mVs^{-1}$, después de este incremento los demás fueron de 10 mVs^{-1} hasta llegar a una velocidad de 80 mVs^{-1} . El estudio de las voltamperometrías permitió conocer el potencial en el que Pd(II), Co(II) y Ni(II) se reducen a Pd(0), Co(0) y Ni(0). Posteriormente se realizaron las cronoamperometrías y se conoció el tipo de control que rige el sistema.

3.3.1 Blanco de la solución, DES relíne.

El disolvente usado está compuesto por las sales precursoras de los metales de interés, que son PdCl_2 , CoCl_2 y NiCl_2 en una concentración de 50 mM junto con el DES relíne a 70 °C usando una parrilla eléctrica y agitación constante. Este disolvente cumplirá también la función de electrolito.

3.4 Estudio potencioestático.

Las familias de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente o cronoamperometrías (CA) se analizaron a 70 °C con los modelos existentes de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, los cuales se ajustaron no linealmente a los datos, para poder determinar la frecuencia de nucleación, densidad numérica de sitios activos, coeficiente de difusión y reducción de agua residual.

Capítulo 4. Resultados, análisis y discusión.

4.1 Estudio potenciodinámico

4.1.1 Voltamperometría cíclica del Pd-Co-Ni a diferentes velocidades de barrido.

Haciendo uso de la voltamperometría cíclica se determinó el intervalo de potenciales donde ocurre la electrodeposición de Pd-Co-Ni sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo a partir de la solución de 50 mM de las sales precursoras de PdCl_2 , CoCl_2 y NiCl_2 en el DES formado por $\text{ChCl}:\text{U}$ en una concentración molar de 2:1, a 70 °C. La familia de voltamperometrías inició desde el potencial de circuito abierto (OCP) de -0.058 V en dirección catódica para distintas velocidades de barrido que van desde 5 hasta 80 mVs^{-1} como se observa en la figura 9.

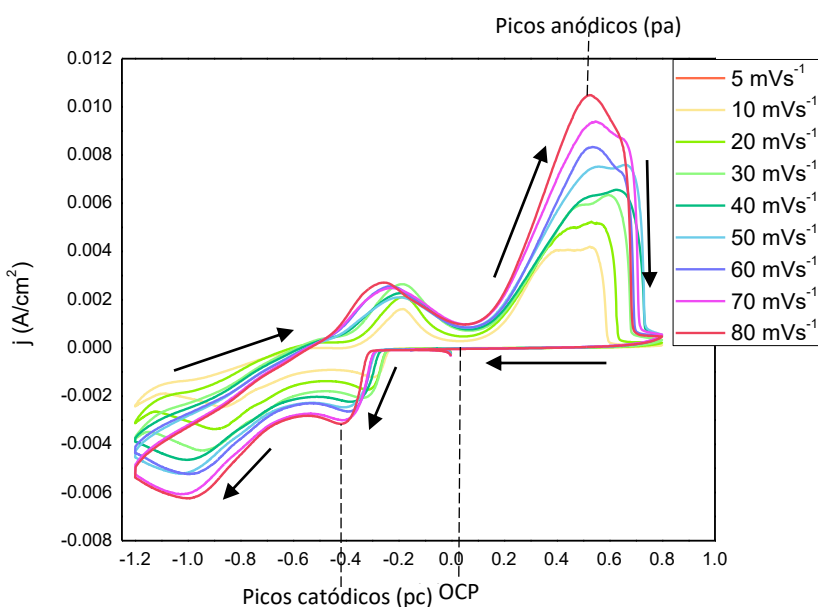


Figura 9. Familia de voltamperometrías cíclicas de Pd-Co-Ni en 50mM de PdCl_2 , CoCl_2 y NiCl_2 y el DES $\text{ChCl}:\text{U}$ a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de 36 carbono vítreo.

También se observa que a medida que incrementa la velocidad de barrido de las voltamperometrías es notorio el incremento de la densidad de corriente tanto para valores positivos que corresponden a los picos anódicos de oxidación y para valores negativos que corresponden a los picos catódicos de reducción de las especies electroactivas dado que la viscosidad del DES está estrechamente relacionada con la movilidad de iones.[43]

La figura 10 que se muestra a continuación, compara las voltamperometrías cíclicas obtenidas para los sistemas mono-metálicos y tri-metálico. La voltamperometría del DES reline (e), comenzó en dirección catódica cuyo intervalo de potencial abarca de -1.2 a 0.8 V. En esta misma ventana de potencial fue donde ocurrió la oxidación y reducción de las especies electroactivas contenidas en el DES reline para los electrodepositos de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni.

Las voltamperometrías de los sistemas tri-metálico (a) y mono-metálicos (b,c,d) en dirección catódica, tienen la reducción de las sales precursoras en el primer pico, que corresponde a la densidad de corriente de pico catódica.

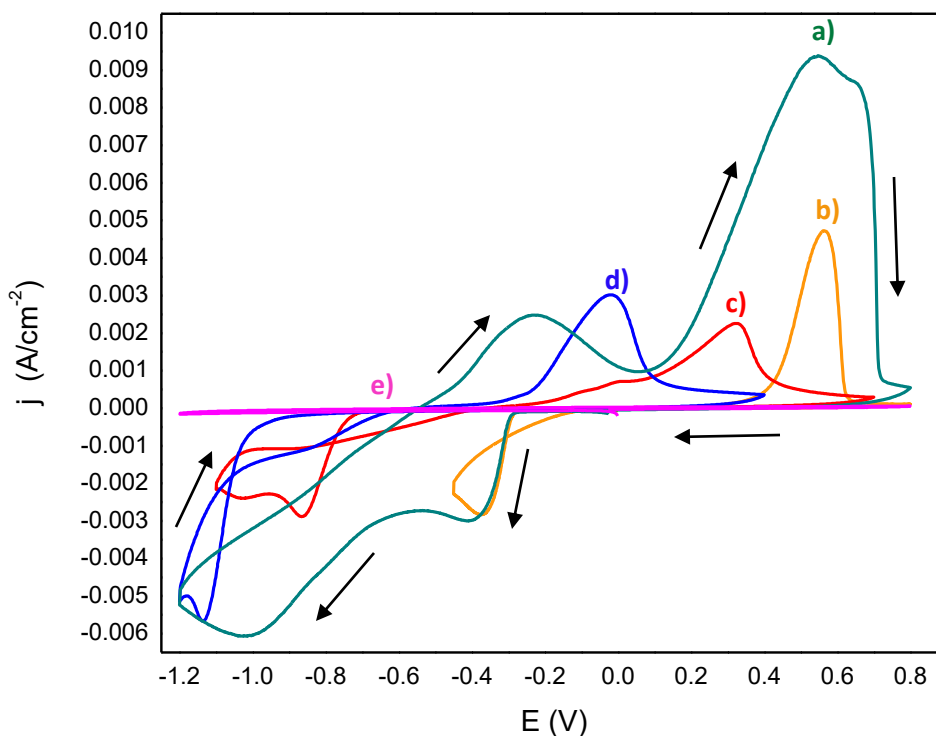


Figura 10. Voltamperometrías cíclicas de (a) Pd-Co-Ni, (b) Paladio, (c) Níquel, (d) Cobalto, en 50 mM de PdCl₂, CoCl₂, NiCl₂ y el DES-reline (e) a 70 °C usando un electrodo de carbono vítreo.

Se puede observar que la VC (a) que corresponde al Pd-Co-Ni tiene un incremento de densidad de corriente en dirección catódica cercano a valores de potencial que van desde -0.33 hasta -0.44 V. Este intervalo está asociado con la reducción de los cationes de Pd(II), Co(II) y Ni(II) a Pd(0), Co(0) y Ni(0).

Aproximadamente en -0.20 V inició la reducción del Pd(II) a Pd(0), como se observa en la VC (b) y tiene un pico máximo de reducción en -0.38 V.

La VC (c) del Ni señala que la reducción de Ni(II) a Ni(0) comenzó en -0.75 V, teniendo como pico de reducción un potencial de -0.88 V. Para el caso de la VC de cobalto (d), su reducción de Co(II) a Co(0) inició en -0.1 V y alcanzó un pico máximo de reducción en -1.18 V.

El Pd junto con el sistema trimetálico Pd-Co-Ni tienen picos de densidad de catódica muy semejantes, en el Pd es de -0.38V y en el Pd-Co-Ni es de -0.44V. Lo que indica que el sistema trimetálico hereda las propiedades electroquímicas de reducción del Pd, a pesar de estar también conformado por Co y Ni, pues sus cationes se reducen a iones metálicos en un potencial muy semejante.

Por otra parte la VC del Co, tiene el pico de densidad de corriente catódica en -1.18 V siendo el potencial más negativo si se compara con el Ni, que es de -0.88 V y con -0.38 V del Pd y -0.44 V del Pd-Co-Ni.

4.2 Proceso de Electrodeposición para el Pd-Co-Ni con la ecuación de Berzins- Delahay

Para conocer la naturaleza del proceso, se usó la ecuación de Berzins – Delahay (1).

$$j_{cp} = 0.61 \left(\frac{n^3 F^3}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} C_o V^{1/2} \dots (1)$$

Donde:

j_{cp} = Densidad de corriente en el pico catódico.

n = Número de electrones de transferencia.

F = Constante de Faraday igual a 96485 c/mol.

$$R = 8.3144 \frac{J}{molK}$$

$$T = 343.15 K.$$

$$C_o = 50mM.$$

$$V = \text{Velocidad de barrido } mV/s^{-1}$$

Las figuras 11-14 muestran las familias de VC de los sistemas Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni en el DES relíne. Los recuadros anexos indican que existe un comportamiento lineal de la densidad de corriente catódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, y tal como lo indica la ecuación propuesta por Berzins y Delahay (1) la electrodeposición de las NPs de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo ocurre mediante procesos difusivos. Posteriormente fue necesario aplicar los estudios potencioestáticos a los potenciales donde se presentó la reducción de las especies electroactivas en las voltamperometrías.

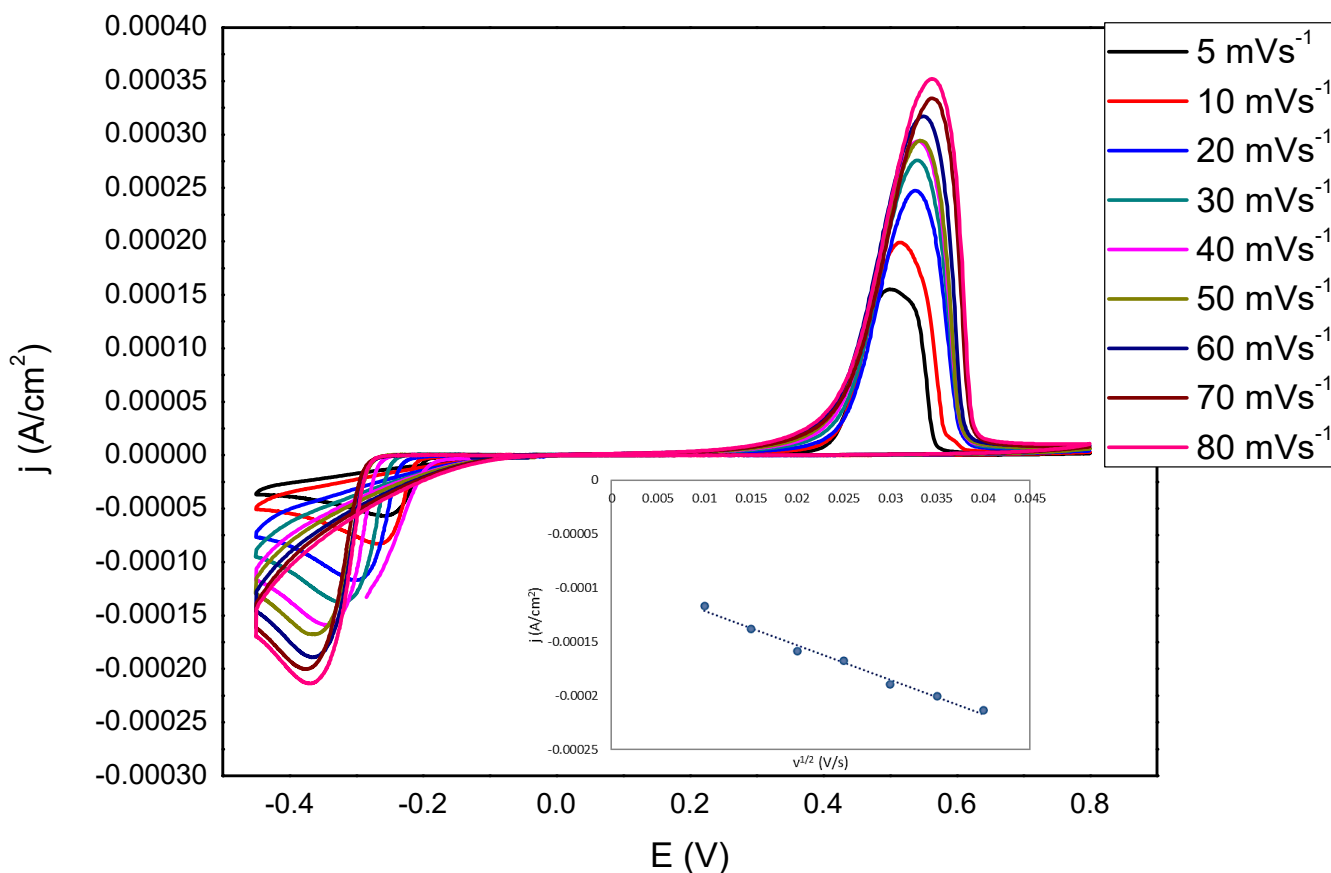


Figura 11. Familia de voltamperometrías cíclicas de PdCl₂ y el DES ChCl:U a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

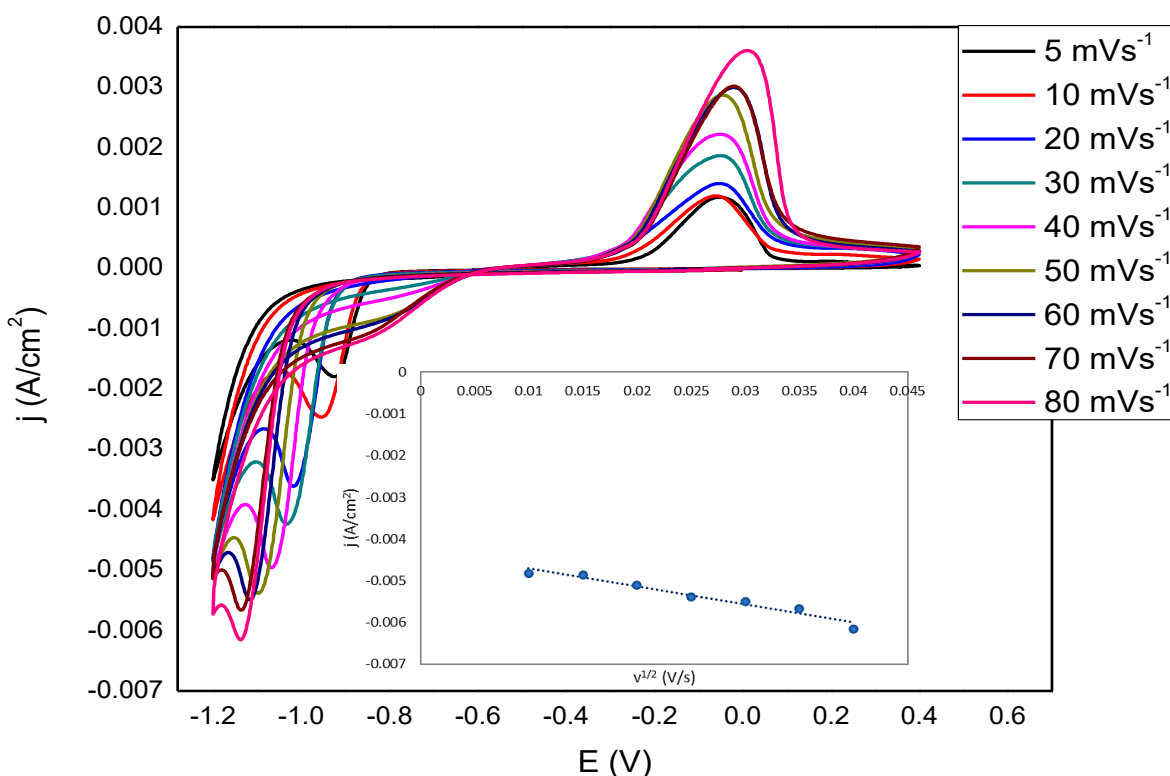


Figura 12. Familia de voltamperometrías cíclicas de CoCl_2 y el DES ChCl:U a 70°C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

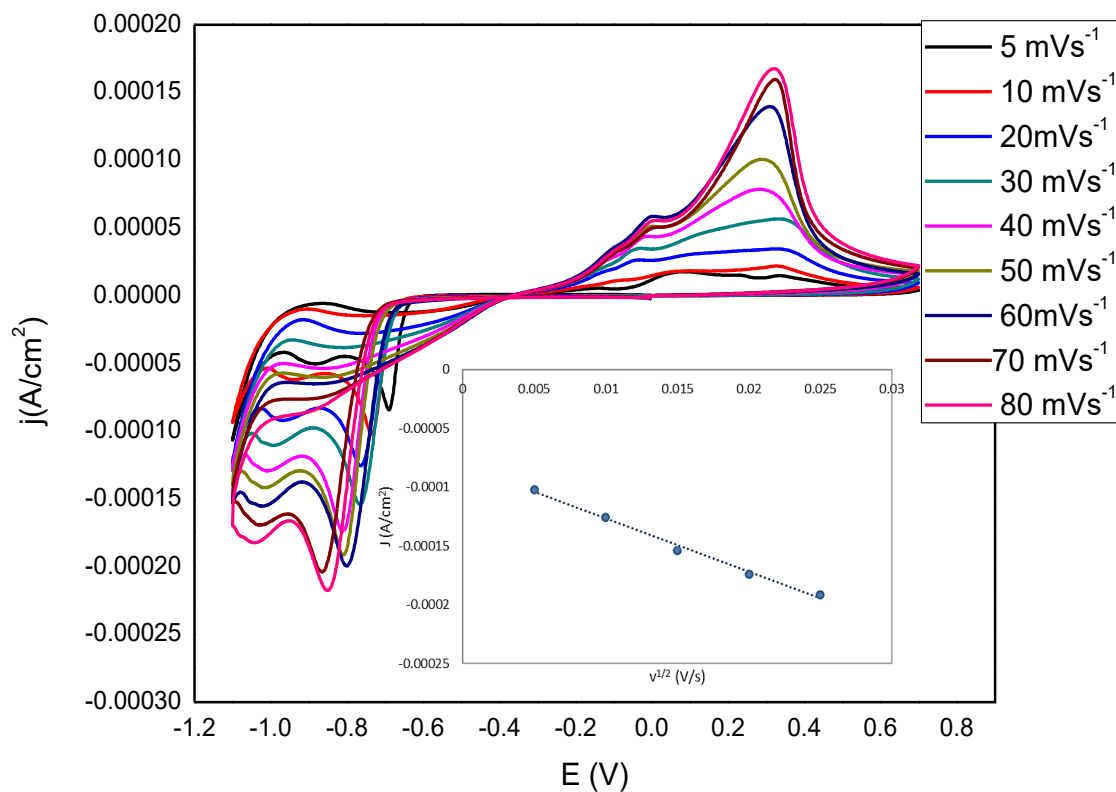
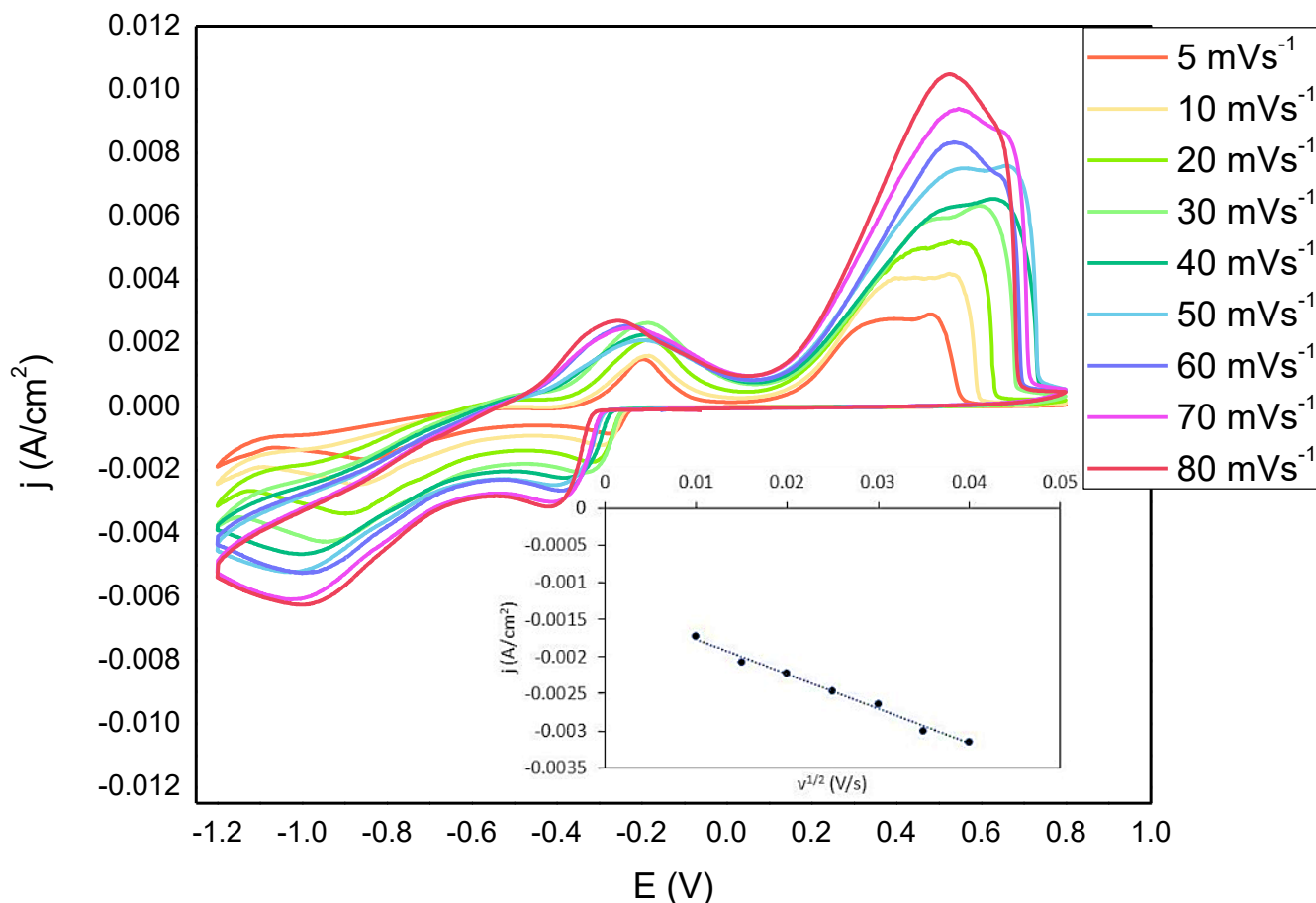


Figura 13. Familia de voltamperometrías cíclicas de CoCl_2 y el DES ChCl:U a 70°C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.



Grafica 14. Familia de voltamperometrías cíclicas de Pd-Co-Ni en 50mM de PdCl₂, CoCl₂ y NiCl₂ y el DES ChCl:U a 70 °C para distintas velocidades de barrido usando un electrodo de carbono vítreo. El recuadro indica la variación de la densidad de corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

4.3 Estudio potencioestático

El estudio potencioestático se realizó por medio de cronoamperometrías para estudiar la cinética de nucleación y crecimiento de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni, sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo para diferentes valores de potencial encontrados en el estudio voltamperométrico previo. Se seleccionó el intervalo de potencial que va de [-0.33 V a 0.44 V] para Pd-Co-Ni, [-0.20 V a -0.38 V] para Pd, [-0.1 V a -1.8 V] para Co y [-0.75 V a -0.88 V] para Ni.

4.3.1 Transitorios Potenciostáticos de Densidad de Corriente del Pd-Co-Ni, Pd, Co y Ni.

La figura 15 muestra los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente catódica de: a) Pd-Co-Ni, b) Co, c) Ni y d) Pd, donde es posible obtener información importante de la cinética de nucleación y crecimiento de los cúmulos metálicos sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo a partir de una concentración de 50 mM de sus sales precursoras y el DES relino a 70 °C. Se observa en estos transitorios potenciostáticos de densidad de corriente que la nucleación de los cúmulos metálicos se presentó en periodos de tiempos muy cortos siendo menores para PdCoNi.

La densidad de corriente llega a un valor máximo en donde existe una alta densidad numérica de sitios activos que llegan a superponerse y después se presenta la caída de la densidad de corriente donde crecen los cúmulos metálicos, de acuerdo con la ecuación de Scharifker-Hills (3) [35].

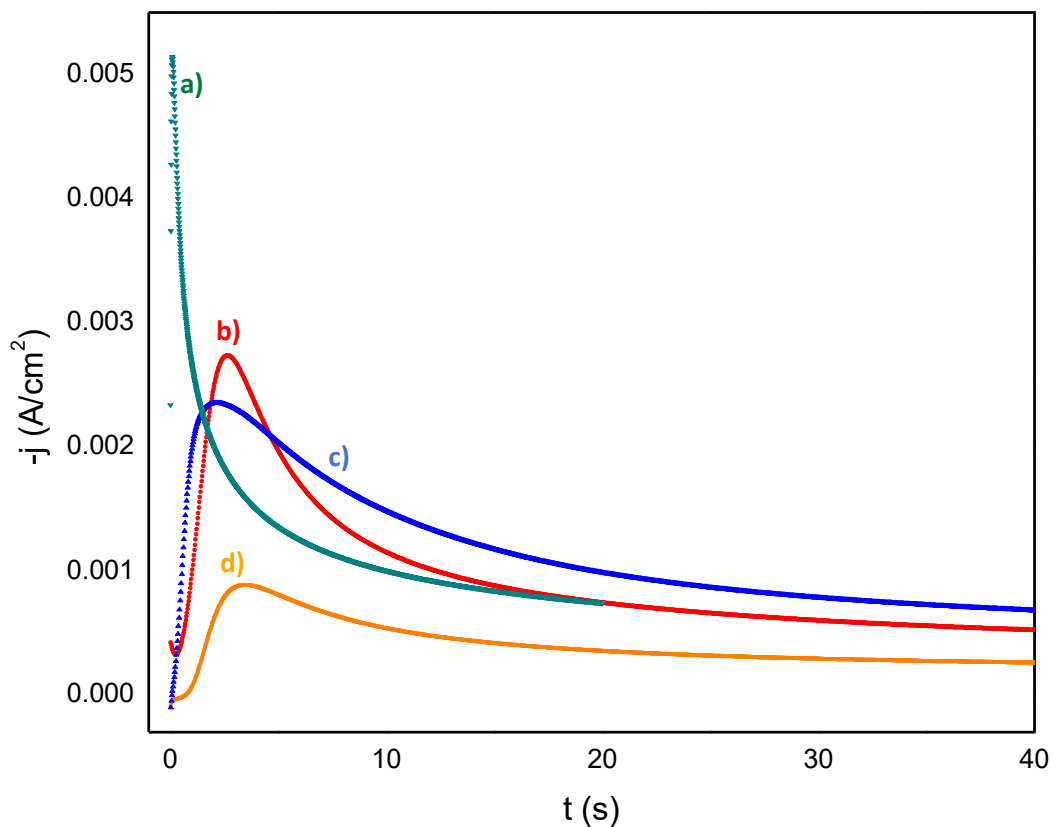


Figura 15. CA de (a) Pd-Co-Ni, (b) Cobalto, (c) Níquel, (d) Paladio, en 50mM de $PdCl_2$, $CoCl_2$ y $NiCl_2$ y el DES relino a 70 °C usando un electrodo de carbono vítreo.

4.4 Modelo de Scharifker-Hills en Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni

De acuerdo con el modelo de Scharifker-Hills [35] existen dos mecanismos de nucleación para los cúmulos metálicos que son el instantáneo y progresivo. Para conocer este mecanismo, se ajustaron a este modelo los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente catódica de los sistemas mono-metálicos Pd (fig. 16), Co (fig. 17), Ni (fig. 18) y el trimetal Pd-Co-Ni (fig. 19). Este criterio también se usó para confirmar que no se producen reacciones simultáneas concomitantes ni de agua residual significativas dado que el gráfico experimental se encuentra dentro de los gráficos teóricos.

4.4.1 Modelo de Scharifker-Hills en Pd.

Las figuras 16-19 muestran los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente catódica experimental obtenidos durante el electrodeposición de Pd, Co, Ni y Pd-Co-Ni que se ajustaron no linealmente con el modelo propuesto por Scharifker-Hills [35]. Se observa en el transitorio potenciostático de Pd para un potencial de $E = -0.29$ V (fig. 16), que el mecanismo de nucleación de las NPs fue más cercano al progresivo

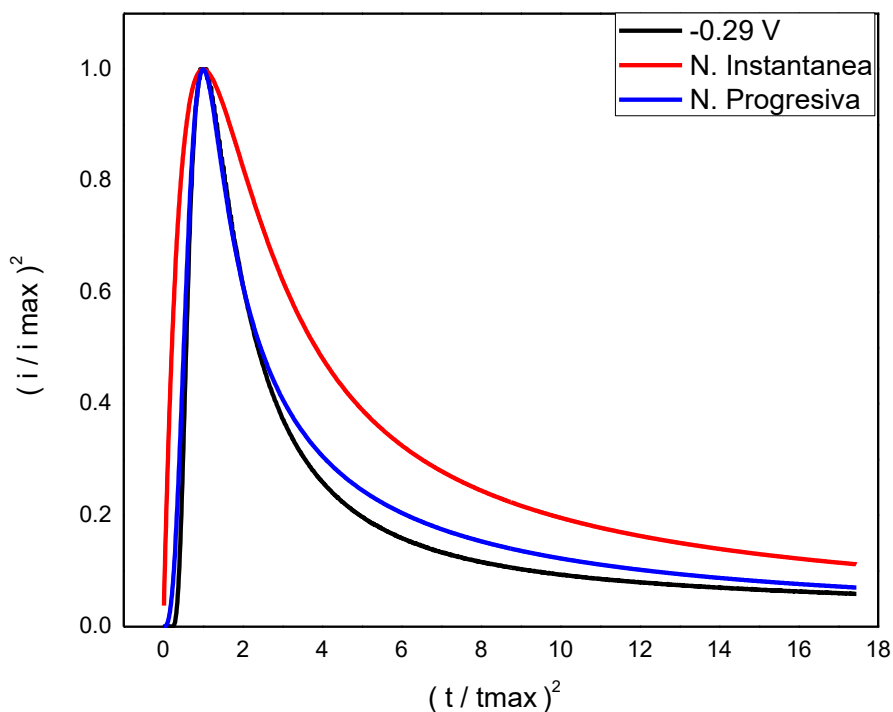


Figura 16. Transitorio potenciostático de densidad de corriente del PdCl_2 en una concentración de 50mM junto con el DES $\text{ChCl}:\text{U}$ a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].

4.4.2 Modelo de Scharifker-Hills en Co.

La figura fig. 14 muestra al transitorio potencioestático de densidad de corriente catódica experimental obtenido durante el electrodeposición de Co a un potencial de -0.98 V. El mecanismo de nucleación de las NPs de Co fue de tipo progresivo antes del pico máximo y después del pico máximo fue más cercano al instantáneo.

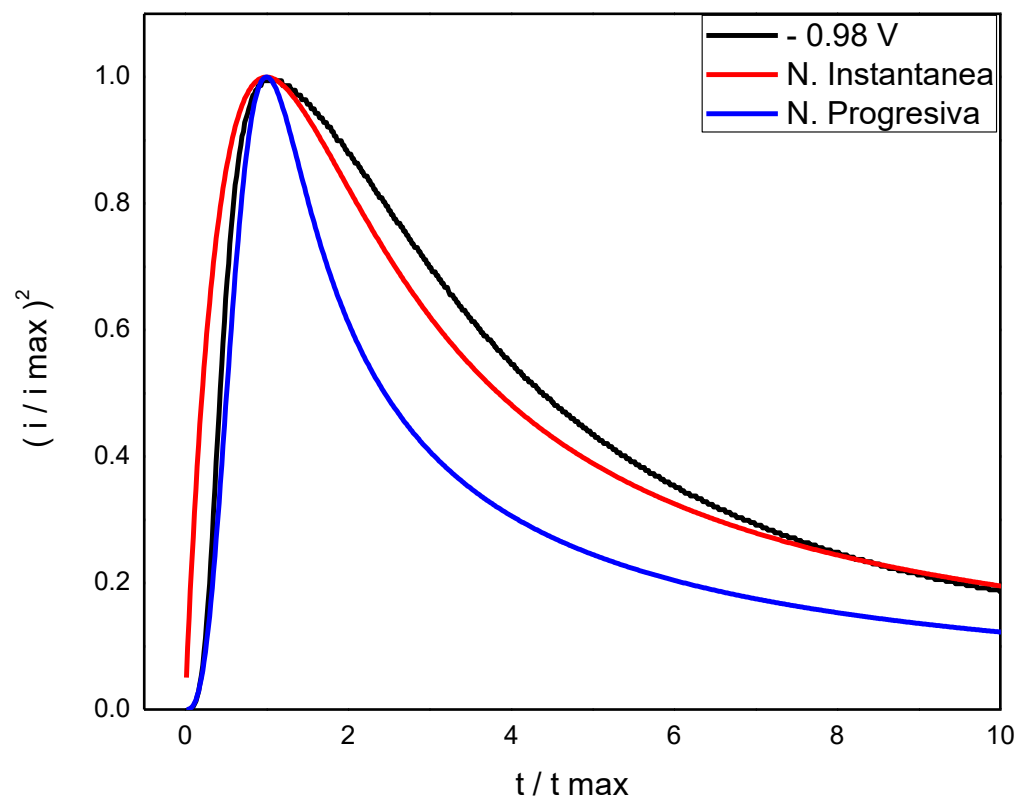


Figura 17. Transitorio potencioestático de densidad de corriente del CoCl_2 en una concentración de 50mM junto con el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].

4.4.3 Modelo de Scharifker-Hills en Ni.

La figura 18 muestra al transitorio potencioestático de densidad de corriente catódica experimental obtenido durante el electrodeposición de Ni a un potencial de -0.66 V. Se observa que el mecanismo de nucleación y crecimiento de las NPs de Ni fue más cercano al progresivo.

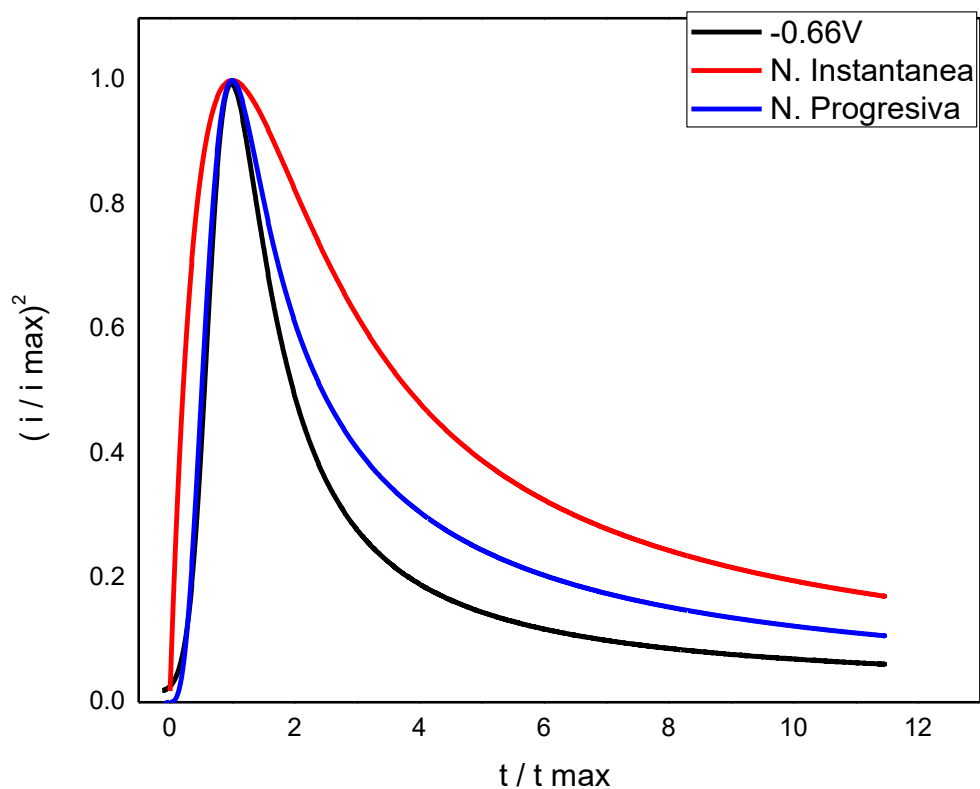


Figura 18. Transitorio potencioestático de densidad de corriente del CoCl_2 en una concentración de 50mM junto con el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].

4.4.4 Modelo de Scharifker-Hills en Pd-Co-Ni.

La figura 19 muestra al transitorio potencioestático de densidad de corriente catódica experimental obtenido durante el electrodeposición de Pd-Co-Ni a un potencial de -0.45 V. Se observa que el mecanismo de nucleación de las NPs de PdCoNi fue de tipo progresivo antes del pico máximo y después del pico máximo fue más cercano al instantáneo.

Al comparar los mecanismos de nucleación de las NPs metálicas, se observa que el sistema trimetálico Pd-Co-Ni (fig. 16) tiene el mismo comportamiento que el sistema mono-metálico Co, pues se presenta nucleación instantánea antes del pico máximo y progresiva después de este.

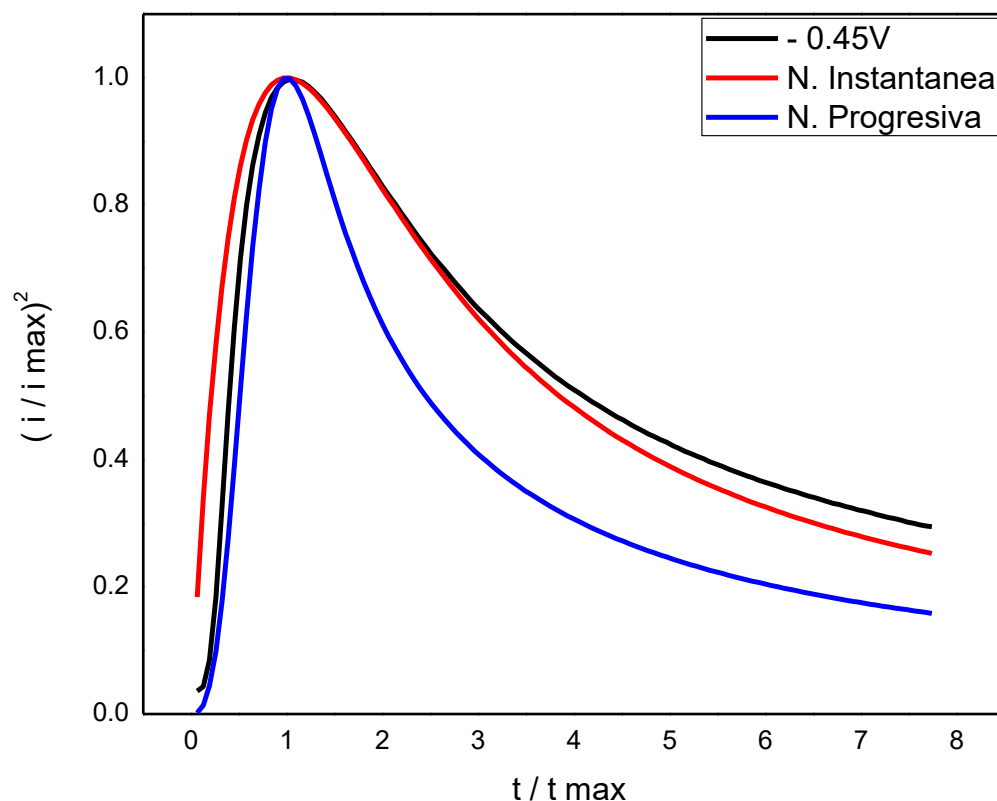


Figura 19. Transitorio potencioestático de densidad de corriente del Pd-Co-Ni con una concentración de 50 mM por cada especie junto con el DES ChCl:U a 70°C y ajuste no lineal con el modelo de Scharifker-Hills [35].

4.5 Modelo de Heerman y Tarallo et al. para el Pd y Ni.

De acuerdo con la forma de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente de Pd y Ni (fig. 20 y 21) se realizó el análisis de los resultados experimentales mediante un ajuste no lineal del modelo propuesto por Heerman y Tarallo (2), que permitió obtener los parámetros cinéticos A, N_0 y D.

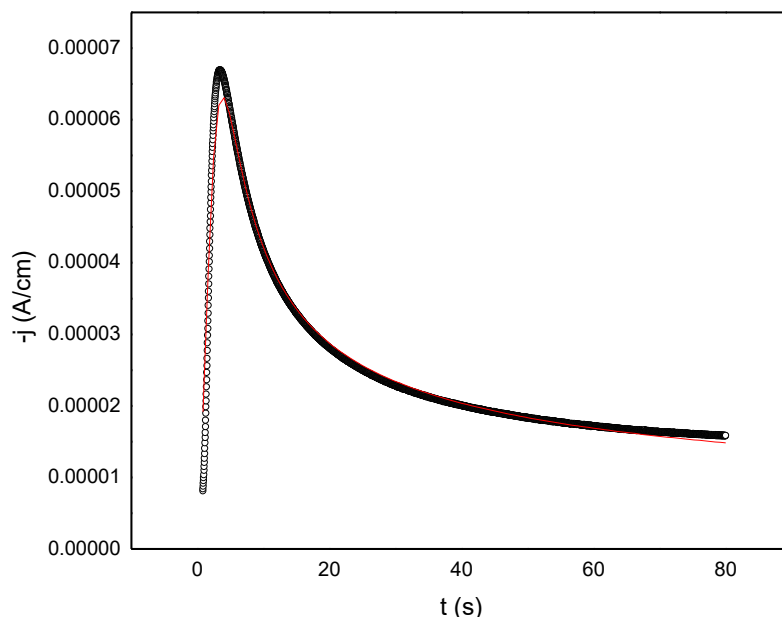


Figura 20. Transitorio potenciostático de densidad de corriente para la electrodeposición del Pd a partir de 50 mM de PdCl_2 y el DES ChCl:U a 70 °C y ajuste no lineal usando el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [36].

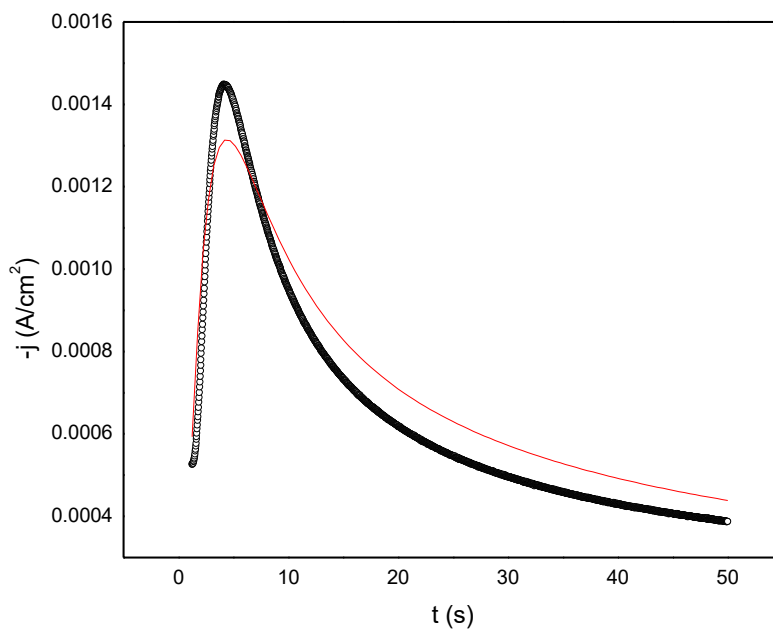


Figura 21. Transitorio potenciostático de densidad de corriente para la electrodeposición del Pd a partir de 50 mM de NiCl_2 y el DES ChCl:U a 70 °C y ajuste no lineal usando el modelo propuesto por Heerman y Tarallo [36].

El modelo de Heerman y Tarallo et al. se muestra en la ecuación (2):

$$j(t) = (P_4 + P_1 t^{-1/2}) \left(\frac{1 - \left[\frac{a + b(At)^{1/2}}{\left(1 - c(At)^{\frac{1}{2}} + d(At)\right)(At)^{1/2}} \right]}{1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At}} \right) x \left(1 - \exp \left\{ -P_2 t \left[1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \right] \right\} \right) \dots (2)$$

En el cual:

P_1, P_2 y P_4 son los valores de la parametrización de la ecuación.

t = Tiempo.

a, b, c y d son valores constantes obtenidos al parametrizar el modelo por la integral de Dawson.

A = Frecuencia de nucleación.

Enseguida se muestra parametrizada la ecuación 2, que permite calcular los parámetros cinéticos.

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}C_o}{\pi^{1/2}}$$

$$P_2 = (2\pi)^{3/2}D \left(\frac{MC_o}{\rho} \right)^{1/2} N_o$$

$$P_4 = \left(\frac{2C_oM}{\pi\rho} \right)^{1/2} z_{RA}Fk_{RA}$$

Donde:

P_1, P_2 y P_4 son los parámetros teóricos.

z = Número de electrones transferidos.

F = Constante de Faraday (96480 C/mol).

D = Coeficiente de difusión.

C_o = Concentración del ión metálico en el seno de la disolución.

M =Masa Molar.

ρ = La densidad del depósito

$Z_{RA}F$ = Carga molar transferida durante el proceso de reducción de protones.

k_{RA} = Constante de velocidad de la reducción de protones.

En la tabla 2, se muestran los parámetros cinéticos del Pd, obtenidos del ajuste no lineal, donde se puede observar frecuencia de nucleación, coeficiente de difusión y densidad numérica de sitios activos.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodepósito de Pd, con el ajuste no lineal del modelo de Heerman y Tarallo et al. para el DES reline a 70°C.

E(V)	A (s ⁻¹)	10 ⁸ D (cm ⁻² s ⁻¹)	10 ⁸ N ₀ (cm ⁻²)	10 ⁻⁶ RA (Acm ⁻²)
-0.2	0.0662	3.945	2.49	3.74
-0.21	0.0818	3.945	3.16	9.87
-0.22	0.0996	3.945	4.11	18
-0.23	0.1246	3.945	5.88	27
-0.24	0.1246	4.010	8.35	34.8
-0.25	0.1859	4.075	14.1	54.9
-0.26	0.2501	4.075	17.8	52.9
-0.27	0.3252	4.075	27.9	65.9
-0.28	0.4087	4.075	39.7	75.4
-0.29	0.5106	4.075	56.7	87.3
-0.3	0.6374	4.075	85.7	102

A partir del parámetro P₁ fue posible calcular el coeficiente de difusión de los iones Pd(II) en el DES reline cuyo valor ronda $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. La densidad numérica de sitios activos se obtuvo del parámetro P₂ y tiene valores que van desde los 2.49 hasta $85.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Estos valores experimentales tienen gran similitud con el reportado por otros autores en la literatura, como Espino-López et al. [39], que reportó un valor promedio para el coeficiente de difusión fue de $2.77 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y densidad numérica con valores de 0.5 hasta $15.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ para un DES reline con 5 Mm de PdCl₂ en una relación molar 1:2 a 298 K.

En la tabla 3, se muestran los parámetros cinéticos del Ni, obtenidos del ajuste no lineal, donde se puede observar frecuencia de nucleación, coeficiente de difusión y densidad numérica de sitios activos.

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodeposición de Ni con el ajuste no lineal del Heerman y Tarallo et al. para el DES relina a 70 °C.

E(V)	A (s ⁻¹)	10 ⁷ D (cm ² s ⁻¹)	10 ⁻⁸ N ₀ (cm ⁻²)	10 ⁻²⁰ RA (Acm ⁻²)
-0.67	0.0193	1.792	18.5	0.339
-0.68	0.0203	1.833	20.2	0.339
-0.69	0.0234	1.833	25.5	0.339
-0.7	0.0265	1.833	29.8	0.339
-0.71	0.0300	1.833	36.1	0.339
-0.72	0.0440	1.833	36.0	0.339
-0.73	0.0374	1.833	49.1	0.339
-0.74	0.0554	1.833	48.2	0.339
-0.75	0.0618	1.833	55.3	0.339
-0.76	0.0695	1.875	60.9	0.339
-0.77	0.0771	1.875	60.9	0.339
-0.78	0.0878	1.875	69.1	0.339

Al igual que en el Pd, el coeficiente de difusión y la densidad numérica de sitios activos de los iones de Pd(II) contenidos en el DES relina se obtuvieron de los parámetros P₁ y P₂. Sus valores experimentales son de 1.8x10⁻⁷ cm²s⁻¹ y [18.5 - 69.4x10⁻⁸ cm²s⁻¹] respectivamente. Al comparar estos valores experimentales, se observa que son muy semejantes con lo reportado en la literatura pues se encuentran dentro del mismo orden, como los que obtuvo Ursezino et al. [40], cuyos valores del coeficiente de difusión y densidad numérica de sitios activos fueron de 1.79 x 10⁻⁷ cm²s⁻¹ y [3.48 – 8.85 x 10⁸ cm²s⁻¹] en un DES a 70 °C para 0.2 mol L⁻¹ NiCl₂ · 6H₂O

4.6 Modelo de Scharifker y Mostany et al. para el Co

En el caso de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente de Co (fig. 21) se realizó el análisis correspondiente de los resultados obtenidos usando el modelo propuesto por Scharifker y Mostany et al [38], que permitió obtener los parámetros cinéticos A, N_0 y D.

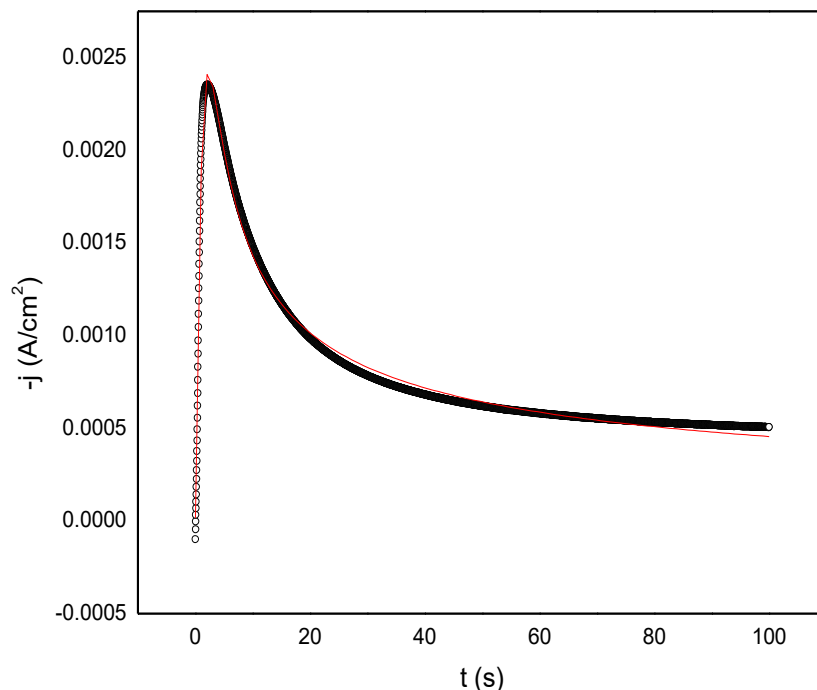


Figura 21. Transitorio potenciostático de densidad de corriente para la electrodeposición del Co a partir de 50mM de CoCl_2 y el DES ChCl:U a 70°C con ajuste no lineal usando el modelo de Scharifker y Mostany [38].

El modelo de Scharifker y Mostany et al (3)[38] fue usado para el análisis de Co ya que tuvo el mejor ajuste.

$$j(t) = (P_4 + P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \dots (3)$$

La determinación de los parámetros cinéticos al igual que para el Pd y Ni, se llevó a cabo mediante la parametrización del modelo y realizando los ajustes no lineales correspondientes. Así se determinaron los valores de D, N_0 y A. En seguida se muestra parametrizada esta ecuación:

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}}$$

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

$$P_4 = \left(\frac{2c_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2} Z_{RA} F k_{RA}$$

En la tabla 4, se muestran los parámetros cinéticos del Co, obtenidos del ajuste no lineal, donde se puede observar la frecuencia de nucleación, coeficiente de difusión y densidad numérica de sitios activos.

Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodepósito de Co, a partir del ajuste no lineal con el modelo de Scharifker y Mostany et al. para el DES relina a 70 °C.

E(V)	10 ⁶ A (s ⁻¹)	10 ⁷ D (cm ² s ⁻¹)	10 ⁻¹⁰ N ₀ (cm ⁻²)	10 ⁻⁴ RA (Acm ⁻²)
-0.84	5.83	2.597	2.703	1.24
-0.86	7.16	2.597	11.943	1.66
-0.88	13.4	2.597	25.067	1.88
-0.9	23.5	2.597	44.2250	2.00
-0.92	34.7	2.597	64.6256	2.05
-0.94	46.4	2.597	95.6318	2.12
-0.96	64.7	2.597	133.664	2.40
-0.98	82.3	2.597	167.616	2.68
-1	101	2.597	210.183	3.04
-1.02	103	2.597	302.579	3.84
-1.04	135	2.597	410.668	4.88
-1.06	139	2.597	461.873	6.11

Los valores experimentales del coeficiente de difusión y densidad numérica de sitios activos del Cobalto tienen valores de $2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $[5.83 \text{ a } 139 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}]$ respectivamente. El valor del coeficiente de difusión experimental es muy semejante con el reportado en la literatura por otros autores, como el que obtuvo Sakita et al. [41], cuyo valor fue de $1.58 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, en cambio, la frecuencia de nucleación experimental es mucho menor con la reportada en la literatura cuyos valores se encuentran entre $[13 - 51 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}]$ para un DES de cloruro de colina y glicerol, en una proporción molar de 1:2, a 110 °C.

4.7 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente del Pd-Co-Ni

Se aprecia que en la familia de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente de Pd-Co-Ni (fig. 22) que cuando el potencial es más negativo se tiene una velocidad de nucleación mayor para la formación de cúmulos metálicos sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo.

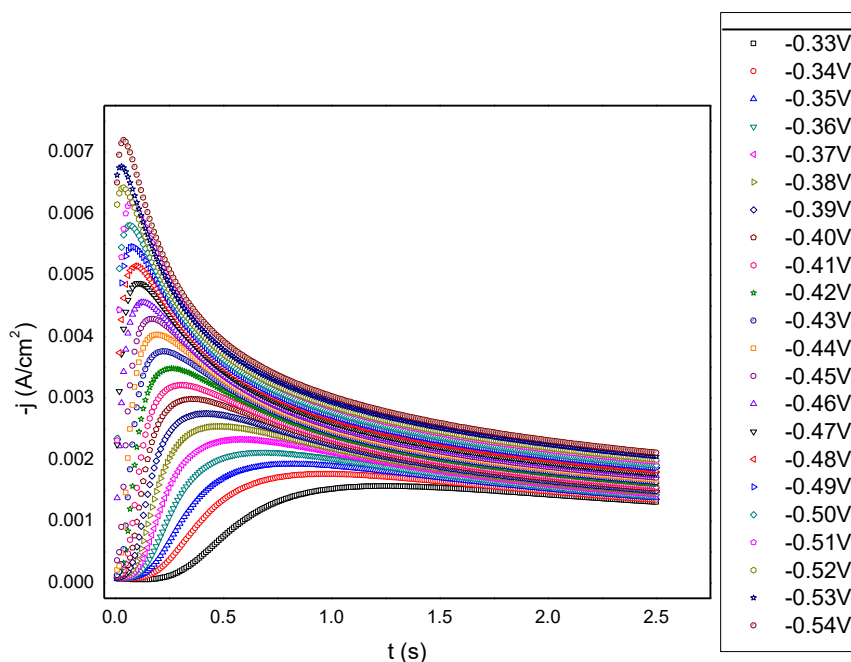


Figura 22. Familia de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente para la electrodeposición del Pd-Co-Ni a partir de 50mM por cada especie para distintos valores de potencial y el DES ChCl:U a 70°C.

4.7.1 Modelo de Díaz Morales et al. + Palomar-Pardavé et al. en Pd-Co-Ni.

El modelo de Díaz Morales et al. + Palomar-Pardavé et al. (4) [37] fue utilizado para el análisis de los transitorios del Pd-Co-Ni (fig.27).

$$j(t) = (P_3 + P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right] \right\} \right) \dots (4)$$

En la cual:

$j(t)$ = Densidad de corriente.

P_1, P_2 y P_3 son los valores de la parametrización de la ecuación.

t = Tiempo.

A = Frecuencia de nucleación.

Como en los modelos anteriores, la determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo mediante la parametrización de este modelo (3) y realizando los ajustes no lineales correspondientes.

Así se determinaron los parámetros teóricos de P_1 , P_2 , la frecuencia de nucleación (A) y la reducción de agua (P_4). Enseguida se muestra parametrizada esta ecuación:

$$P_1 = \frac{D_w F C}{\sqrt{\pi D a}}$$

$$P_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2}$$

$$k = \sqrt{8\pi C (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})}$$

$$P_3 = \left(\frac{2K}{\pi}\right)^{1/2} Z_{RA} F k_{RA}$$

En dónde:

D_w = Coeficiente de difusión aparente.

D_a = Coeficiente de transporte de masa y carga.

F = Constante de Faraday (96480 C/mol).

C = Concentración del ión metálico en el seno de la disolución.

N_0 = Frecuencia de nucleación.

k = Constante empírica propia de las condiciones del experimento.

$x_n v_m$ = Fracciones molares y volúmenes.

Z_{RA} = Numero de electrones transferidos.

K_{RA} = Constante de la velocidad cinética de la reducción del agua.

Para el caso de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente del sistema trimetálico Pd-Co-Ni (fig. 18) se hizo el análisis correspondiente de los resultados obtenidos ajustándolos con el modelo propuesto por Diaz Morales et al + Palomar-Pardavé et al [37] , lo que permitió obtener los parámetros cinéticos A, N_0 y D.

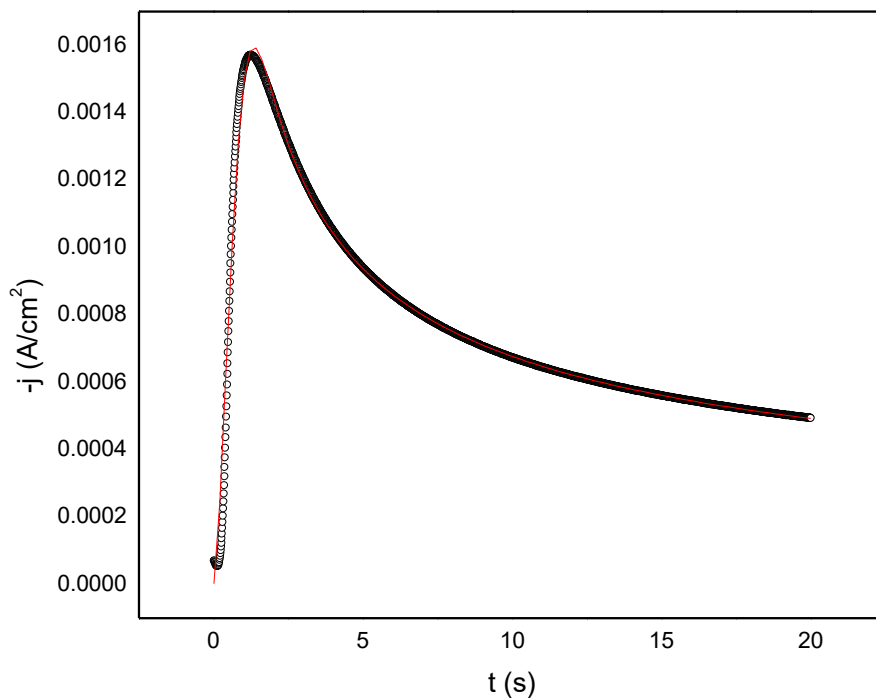


Figura 23. Transitorio potenciostático de densidad de corriente para la electrodeposición del PdCoNi a partir de 50mM de las sales precursoras y el DES ChCl:U a 70 °C con ajuste no lineal usando el modelo de Díaz Morales + Palomar Pardavé[37].

En la tabla 5, se muestran los parámetros cinéticos del Pd-Co-Ni, obtenidos del ajuste no lineal usando el modelo de Díaz Morales et al. + Palomar Pardavé et al. (4), donde se puede observar la frecuencia de nucleación, coeficiente de difusión y densidad numérica de sitios activos.

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos del electrodepósito de Pd-Co-Ni con el ajuste no lineal del Díaz Morales et al. + Palomar-Pardavé et al. a 70 °C.

E(V)	A (s ⁻¹)	P1 (cm ² s ^{1/2})	P2 (s ⁻¹)	10 ⁻⁶ P4 (Acm ⁻²)
-0.35	2.48403	1.48E-04	4.13301	6.93
-0.36	2.3206	1.48E-04	5.83509	8.43
-0.37	2.82952	1.48E-04	6.89201	9.30
-0.38	3.6526	1.48E-04	7.7472	11.5
-0.39	4.82247	1.48E-04	8.41896	12.9
-0.4	6.08774	1.48E-04	9.49836	14.6
-0.41	8.1635	1.48E-04	10.18943	16.4
-0.42	10.52228	1.48E-04	11.45403	18.2
-0.43	13.5541	1.48E-04	12.78312	20.5
-0.44	17.9571	1.49E-04	13.55307	21.3
-0.45	25.55714	1.49E-04	14.22862	23.3

El coeficiente de difusión del Pd-Co-Ni se obtuvo de igual forma que en los sistemas anteriores a partir del parámetro P_1 . Este tiene un valor de $1.48 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La comparación del coeficiente de difusión obtenido se realizó con aleaciones bimetálicas, puesto que no se tienen aún reportes en la literatura de la electrodeposición del sistema Pd-Co-Ni usando un DES. Landa-Castro et al., reportó un valor promedio aproximado de $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en un DES relina a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ para la aleación bimetálica Ni-Co [38], que se encuentra dentro del mismo orden que el coeficiente de difusión del sistema tri-metálico. Las NPs de Pd-Co-Ni al tener un mayor coeficiente de difusión, tienen una mayor capacidad para difundirse, en comparación con los sistemas monometálicos de Pd, Co y Ni, pero esta capacidad es menor si se compara con sistemas bimetálicos como por ejemplo el de Ni-Co.

Otras de las características que se pueden comparar del electrodepósito del sistema trimetálico, es la influencia del potencial en la frecuencia de nucleación de sitios activos. Como se observa en la figura 24, a medida que el potencial se vuelve más negativo, la frecuencia de nucleación de NPs metálicas incrementa de manera considerable en el Pd-Co-Ni, seguido por el Pd. En el caso de Ni y Co la frecuencia de nucleación tiene un menor incremento.

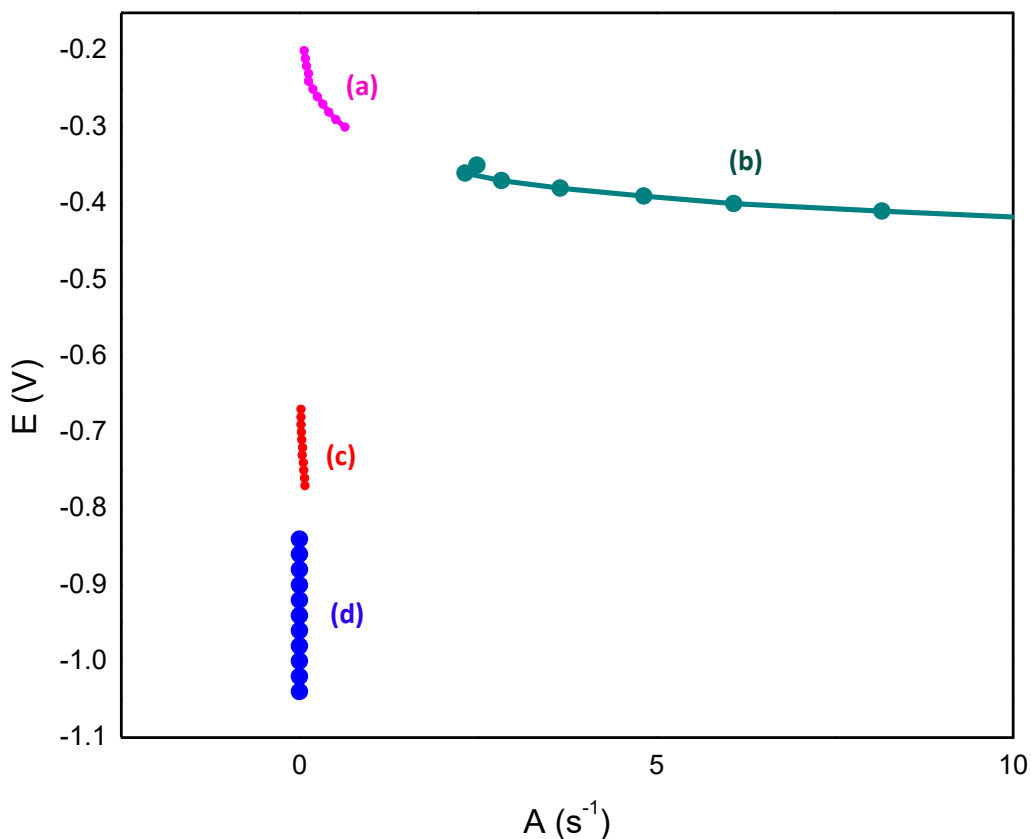


Figura 24. Potencial como función de la frecuencia de nucleación de sitios activos de (a) Paladio, (b) Pd-Co-Ni, (c) Níquel, (d) Cobalto, en 50mM de PdCl_2 , CoCl_2 y NiCl_2 y el DES relina a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ usando un electrodo de carbono vítreo.

También se destaca la influencia del potencial con respecto a la reducción del agua residual. Tal y como se muestra en la figura 25, a medida que el potencial del sistema se vuelve más negativo la reducción de agua residual tiende a incrementar. Este comportamiento ocurre mayormente en el paladio (a), seguido del Pd-Co-Ni (b), y cobalto (c), El Ni tuvo una mayor reducción de agua residual que los otros sistemas, pues su valor es de $0.34 \times 10^{20} \text{ Acm}^2$ como se observa en la tabla 3 y se mantuvo constante a medida que el potencial se volvía más negativo.

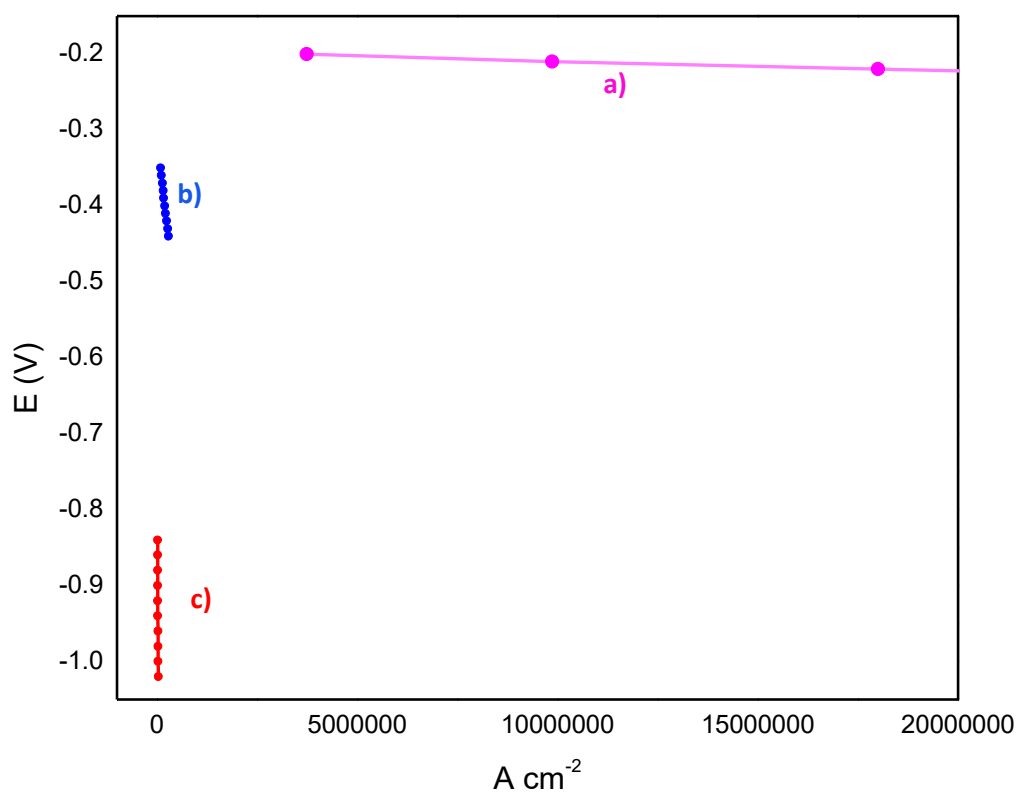


Figura 25. Potencial como función de la reducción del agua residual de (a) Pd, (b) Pd-Co-Ni, (c) Ni, (d) Co en 50mM de PdCl₂, CoCl₂ y NiCl₂ y el DES relino a 70 °C usando un electrodo de carbono vítreo.

Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas a futuro.

Es evidente que la aplicación de las técnicas electroquímicas en el DES relíne están influenciadas por el potencial aplicado, que a su vez influye con la nucleación y crecimiento de los cúmulos metálicos de Pd, Co y Ni sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo.

Se obtuvieron mediante los ajustes no lineales de los modelos existentes de nucleación y crecimiento de Scharifker y Mostany [35], Heerman y Tarallo [37] y Díaz Morales + Palomar Pardavé [38] los parámetros cinéticos A, N_0 y D que gobiernan la electrodeposición del Co, Pd, Ni y Pd-Co-Ni,

La frecuencia de nucleación, la densidad numérica de sitios activos y la reducción de agua residual (RA) también se vieron afectados por el potencial aplicado. Al tener un potencial más negativo, A, N_0 y RA incrementaron su valor considerablemente en todos los sistemas salvo en el Ni donde la RA se mantuvo constante.

Se evidencia con el uso de las voltamperometrías y cronoamperometrías realizadas que el proceso de nucleación y crecimiento 3D de las NPs tanto de los sistemas monometálicos Pd, Co, Ni como del sistema trimetálico Pd-Co-Ni sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo es de tipo difusivo tal y como lo demuestra el modelo propuesto por Berzins-Delahay [40], y los mecanismos de nucleación de los cúmulos metálicos de Co y Pd es progresivo, y el Co junto con PdCoNi es instantáneo antes del pico máximo y progresivo después del mismo, de acuerdo con el modelo de Scharifker-Hills[38].

Pueden considerarse para trabajos posteriores de investigación, la adición en pequeñas cantidades de otros aditivos y tensioactivos orgánicos como el ácido nicotínico, amida de ácido, citrato y benzoato de sodio e incluso agua (hasta un 6% en peso) en el DES relíne, pues recientemente se ha demostrado que influyen positivamente en las propiedades y características de los electrodepósitos.

Actualmente los DES representan una gran rama de investigación en continuo crecimiento, dado que además de ser usados para los electrodepósitos, también son usados para la recuperación de metales, en la industria farmacéutica para medir la eficiencia de principios activos en medicamentos, en la creación de adsorbentes sólidos de gases contaminantes, etc.

6. Anexo

Reacciones óxido-reducción

Las reacciones de óxido-reducción son las reacciones químicas que involucran la transferencia de uno o más electrones. Este tipo de reacciones también son conocidas como reacciones redox.

Potencial eléctrico.

El potencial en la electroquímica se define como la diferencia de la energía media de los electrones más externos que se encuentran en el último nivel energético del elemento o compuesto en sus estados de oxidación.

Corriente

La corriente eléctrica se define como el flujo de electrones a través de un conductor eléctrico.

Ecuación de Díaz Morales et al + Palomar-Pardavé et al.

El modelo de Díaz Morales se describe a continuación:

$$j(t) = \left(P_4 + P_1 t^{-\frac{1}{2}} \right) \left(1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \dots (4)$$

Donde:

P_1 , P_2 y P_4 son los parámetros teóricos.

t = tiempo.

A = Frecuencia de nucleación.

K = Constante empírica propia de las condiciones experimentales.

Para poder determinar los parámetros cinéticos de la cinética de nucleación y crecimiento de los cúmulos metálicos de Pd-Co-Ni, fue necesario parametrizar su modelo, por lo que estos parámetros son igual a:

$$A = A \dots (2)$$

$$P_1 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D a}} \dots (3)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2})}$$

$$P_4 = \left(\frac{2C_o M}{\pi \rho} \right)^{1/2} Z_{RA} F K_{RA}$$

Voltamperometría cíclica

La técnica electroquímica conocida como voltamperometría cíclica consiste en aplicar un potencial variante con respecto al tiempo a un electrodo de trabajo, este potencial llega a un valor máximo (pico), posteriormente se invierte la dirección de crecimiento, obteniéndose así tanto los picos anódicos como catódicos en donde existe la oxidación y reducción de las especies electroactivas disueltas en la disolución. Además existe una corriente que circula por el circuito externo.

Principalmente en la voltamperometría cíclica se distinguen 4 parámetros: El potencial de pico catódico (E_{pc}), la corriente de pico catódica (i_{pc}), el potencial anódico (E_{pa}) y la corriente de pico anódica (i_{pa}). La esquematización de una voltamperometría cíclica en forma de pato, se muestra a continuación en la figura 28.

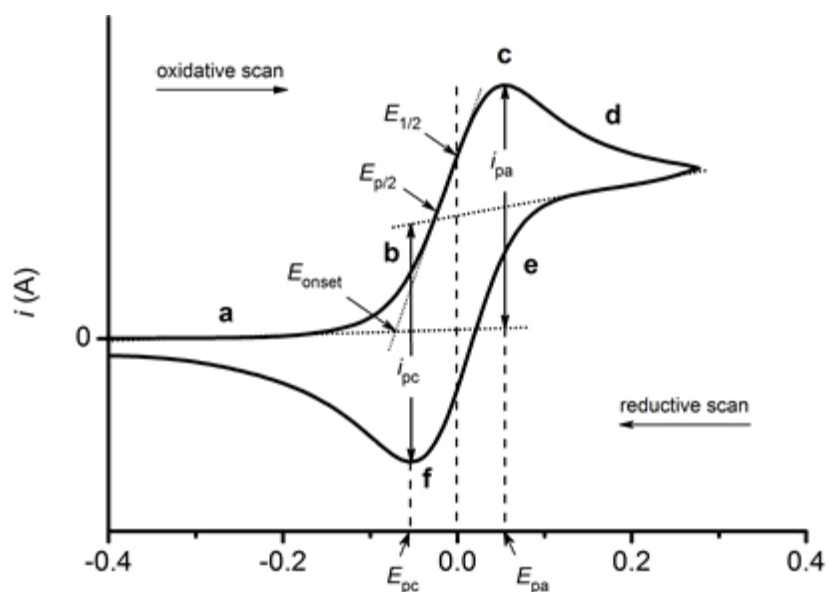


Figura 28. Ejemplo de Voltamperometría cíclica en forma de pato.

La descripción de esta técnica electroquímica básicamente se resume en tres etapas: La primera consiste en la difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo, seguida de una reacción química en el mismo y por último, una etapa de difusión del producto en la disolución.

La forma de los voltamperogramas depende mucho de los mecanismos de transferencia de electrones así como de las reacciones químicas involucradas en este proceso. Las voltamperometrías cíclicas nos muestran el potencial en donde existe la oxidación y reducción de las especies electroactivas de interés.

Cronoamperometría

Por otra parte, la técnica electroquímica conocida como cronoamperometría se basa en el estudio de la corriente como función del tiempo mediante un control potencioestático se logra una función de excitación de uno o más saltos de potencial que son aplicados a un electrodo que se encuentra sumergido en una disolución sin agitar, estos saltos comienzan desde un potencial inicial (E_i) en el cual hay nula corriente debido al proceso de óxido-reducción, hasta un segundo potencial (E_s) como se observa en la figura 29, con un valor tal que, si se supone por ejemplo una reacción de reducción toda la parte oxidada que se encuentra en la superficie del electrodo es reducida rápidamente.

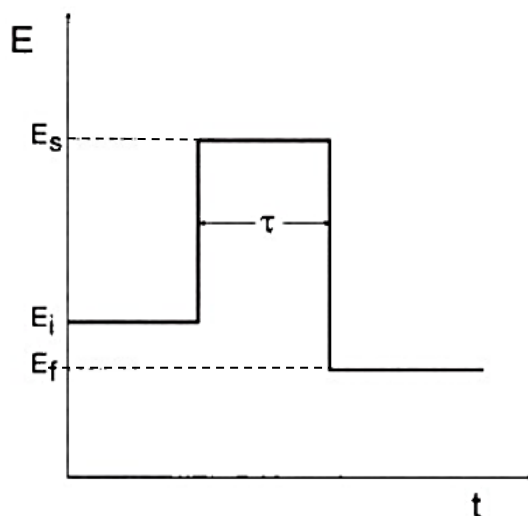


Figura 29. Señal de excitación empleada en las técnicas de salto de potencial.

Así pues, en las cronoamperometrías se grafica la cantidad de corriente que fluye a través del electrodo de trabajo en función del tiempo, hasta un valor de potencial de salto E_s . En el cambio o salto de potencial E_i a E_s , la corriente inicial que se genera es bastante elevada debido a la reducción de las especies electroactivas, de igual forma se produce un flujo neto de oxidación en el electrodo de trabajo por un gradiente de concentración en la superficie del electrodo que se elimina por reducción.

En conclusión, la técnica electroquímica de Cronoamperometría se utiliza para determinar parámetros de interés en química electroanalítica como son el coeficiente de difusión, la densidad numérica de sitios activos, frecuencia de nucleación, etc.

7. Referencias Bibliográficas:

- [1] Abbott, A.P., K.J. McKenzie, *Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*. Phys Chem, (2006). 8, 4265-4279.
- [2] Giurlani, W., G. Zangari, F. Gambinossi, M. Passaponti, E. Salvietti, et al. *Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Developmet*. Coatings, (2018). 8,260.
- [3] Smith, E.L., A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Deep Eutetic Solventes (DESs) and Ther Applications*. American Chemical Society, (2014). 114(21): p. 11060-11082.
- [4] Bernasconi, R., G. Panzeri, A. Accogli, F. Liberale, L. Nobili, L. Magagnin, Progress and Developments in Ionic Liquids. *Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents*. IntechOpen. (2017). 235 254.
- [5] Panzeri, G., L. Pedrazzetti, C. Rinaldi, L. Nobili, L. Magagnin, *Electrodeposition of Nanostructures cobalt Films from choline chloride-Ethylene glicol Deep eutectic Solvent*. Journal of The electrochemical Society, (2018). 165 (11) D580-D583 (2018).
- [6] Colacot, T.J., J.M. Catalysis, *New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications*. The Royal Society of Chemistry, (2015).The royal society of Chemistry 7-10.
- [7] Brenan, J.M., *Palladium*. Encyclopedia of Geochemistry. CA,USA: Springer. (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_227
- [8] Kretsinger, R.H., V.N. Uversky, E.A. Permyakov, *Palladium Biological Effects*. Encyclopedia of Metalloproteins. Springer, Cham. (2013). https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_573.
- [9] Barceloux, D.G., Barceloux D, *Cobalt*. Clinical Toxicology. (1999) 37(2), 201-216. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102420>.
- [10] Pourret O., M.P. Faucon, *Cobalt*, Encyclopedia of Geochemistry. CA,USA: Springer, (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_271
- [11] Barceloux D.G., D. Barceloux, *Nickel*. Clinical Toxicology. 37(2), 239–258 (1999). <https://doi.org/10.1081/CLT-100102423>.
- [12] Griffin W.L., M. Chassé, *Nickel*. Encyclopedia of Geochemistry. CA,USA: Springer. (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_243-1

- [13] Gamburg Y.D., G. Zangari, *Introduction to Electrodeposition: Basic Terms and Fundamental Concepts*. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. (2011). Springer. 1-25.
- [14] Nasirpouri F., K. Alipour, F. Danehsvar, M.R. Sanaeian, *Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings*. Corrosion Protection at the nanoscale. Micro&Nano Technologies Series. (2020). 476-496
- [15] Caner N., A. Bulut, M. Yurderi, I.E. Ertas, H. Kivrak, M. Kaya, M. Zahmakiran, *Atomic Layer Deposition-SiO₂ Layers Protected PdCoNi Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanopowders: Exceptionally Stable Nanocatalyst for the Dehydrogenation of Formic Acid*. Applied Catalysis B: Environmental. (2017). S0926-3373(17)30320-X.
- [16] Ruan L., A. Pei, J. Liao, L. Zeng, G. Guo, K. Yang, Q. Zhou, N. Zhao, L. Zhu, B.H. Chen, *Nitrogen-doped carbon nanotubes-supported PdCoNi nanoparticles as a highly efficient catalyst for selective hydrogenation of furfural*, Fuel, (2020). 284 (2021) 119015.
- [17] Meeyng S., P. Viravathana, A. Wongchaisuwat, S. Tangbunsunk. *Synthesis and Characterization of PdCoNi nanocomposites supported on Graphene as anodic electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cell*. Key Engineering Materials. Vol. 658, 2015. pp 190-194.
- [18] Dong, Z., F. Li, Q. He, X. Xiao, M. Chen, C. Wang, X. Fan, L. Chen. *PdCoNi nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanosheets for room temperature dehydrogenation of formic acid*. International Journal of Hydrogen energy, 2019. 44 11675-11683
- [19] Dong K., X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang. *Multiscale Studies on Ionic Liquids*. American Chemical Society, 2017. 117, 6636-6695.
- [20] Shamshina J.L., O. Zavgorodnya, R.D. Rogers. *Ionic Liquids*. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition, 218-225), 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13931-9>
- [21] Yavir K., L. Marcinkowski, R. Marcinkowska, J. Namiesnik, A. Kloskowski, *Analytical applications and physicochemical properties of ionic liquid-based hybrid materials: A review*. Analytica Chimica Acta, 2018. S0003-2670(18)31303-5
- [22] Hansen B.B., S. Spittle, B. Chen, et al. *Deep Eutectic Solvents: A review of Fundamentals and Applications*. Chemical Reviews, (2020).
- [23] Kohli R., K.L. Mittal. *Removal of Surface contaminants using Ionic Liquids*. Developments in Surface contamination and cleaning (vol 6, 1-43), 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7879-3.00001-7>.

- [24] Tominaka S., T. Hayashi, Y. Nakamura, T. Osaka, *Mesoporous PdCo sponge-like nanostructure synthesized by electrodeposition and dealloying for oxygen reduction reaction*. Royal Society of Chemistry. 2010. 20, 7175–7182.
- [25] Abys J.A., I. Boguslavsky, H.K. Straschil, *Composition for electroplating Palladium alloys and electroplating process using that composition*, 1999.
- [26] Rezaei, M., S. H. Tabaian, D.F. Haghshenas, *Electrochemical nucleación and growth of Pd/PdCo core-shell nanoparticles with enhanced activity and durability as fuel cell catalyst*. Royal Society of Chemistry, 2014. 2, 4588-4597
- [27] Lovié J. D., V. D. Jovié, *Electrodeposited Pd and PdNi coatings as electrodes for the electrochemical oxidation of ethanol in alkaline media*. Solid State Electrochem, 2017.
- [28] Huang H. Y., P. Y. Chen, *Voltamperometric behavior of Pd(II) and Ni(II) ions and electrodeposition of PdNi bimetal in N-butyl-N-methylpyrrolidinium dicyanamide ionic liquid*. Electrochimica Acta 56, 2011. 2336-2343.
- [29] Yerga D. M., G. Henriksson, A. Cornell, *Insights on the ethanol oxidation reaction at electrodeposited PdNi catalysts under conditions of increased mass transport*, International Journal of Hydrogen Energy. (2020).
- [30] Usgaocar A.R., H. Groot, *Electrodeposited PdNi as possible ferromagnetic contacts for carbon nanotubes*. Phys. Status Solidi B 247, No 4, 2010. 888–891
- [31] Tangbunsuk S., S. Meeying, P. Viravathana, A. Wongchaisuwat. *The Effect of Metal Ratios in Graphene-Supported PdCoNi Anodic Electrocatalysts on Catalytic Property for Enhanced Methanol Electrooxidation*. Catal Letters.148, 2018. 3292–3308.
- [32] Pagliaro, M., V. M. Bellini, A. Lavacchi, H. A. Miller, C. Bartoli, F. Vizza, *Phosphate stabilized PdCoP@Ni_{foam} catalyst for self-pressurized H₂ production from the electrochemical reforming of ethanol at 150°C*. Journal of Catalysis 382, 2019. 237-246.
- [33] Isaev V. A., O.V. Grishenkova, Y.P. Zaykov, *Theoretical modeling of electrochemical nucleation and growth of a single metal nanocluster on a nanoelectrode*. Royal Society of Chemistry Adv. 2020, 10, 6979.
- [34] Scharifker B., G. Hills, *Theoretical and Experimental studies of multiple nucleation*. Electrochimica Acta Vol. 28, No 7, 1983. pp. 879-889.
- [35] Scharifker B. R., J. Mostany, *Three-Dimensional Nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number Density of active sites and nucleation rates per site*. J. Electroanal. Chem, 177, 1984. pp.13-23.

- [36] Heerman L., A. Tarallo, *Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and análisis of transients*. Electrochemistry Communications. Acta 2, 2000. p.p. 85-89.
- [37] Palomar-Pardavé M., B. R. Scharifker, E. M. Arce, M, *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition*. Electrochimica Acta 50, 2005. p.p. 4736-4745.
- [38] Landa-Castro M., J. Aldana-González, M.G Montes de Oca-Yemha, M. Romero Romo, E.M. Arce-Estrada, M. Palomar-Pardavé, *Ni-Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline)*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 830-154650.
- [39] Espino-López I. E., M. Romero-Romo, M.G Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany y Palomar-Pardavé, *Palladium Nanoparticles Electrodeposition onto Glasy Carbon from a Deep Eutectic Solvent at 298K and Their Ctalytic Performance toward Formic Acid Oxidation*. Journal of the Electrochemical Society, 2020. 166 (1) D3205-D3211.
- [40] Urcezino A., P. M. Luis dos santos, P. Casciano, A. Correia and P. de Lima-Neto, *Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutetic Solvents*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 28, No. 7, 2017.1193-1203.
- [41] Sakita A., R. Della Noce, S. Cecilio, Fugivara and Assis V. Benedetti, *On to cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline Deep eutectic solvent*. Royal Society of Chemistry, 2016. DOI: 10.1039/c6cp04068c