



## Agradecimientos

5` ` U` l b ] j Y f g ] X U X` r 5a i u n d a d A z c a p o t z a l d o h p b r c p e r m i t i j r e a l i z a r l a  
] b j Y g h ] [ U W ] i b` Y b` g i g` ] b g h U` U W ] c b Y g "

A` ` 7 c b g Y ^ c` B U W ] c b U` ` X O N A C Y T , p o r M / p e d a o t o r g a d a v a l o r a n t e c [ é U ž`  
` c g` Y g h i X ] c g` X Y` a U Y g h f é U "

A` U` 8 f U " ` 9 X Y` a ] f U` F c X f é [ E d u a r d o D U Y a z l o f n Y D l n f X U j` 8 f`  
` U` d U W ] Y b W ] U` m` Y b g Y í U b n U` d U f W ] i f b " U` ] n U f` Y g h Y`

5` ` @ U V c f U h c f ] c` = b h Y f X ] g W ] d` ] b U f ] c` , X L I E I M , 9` Y W h f c`  
d c f` Y` ` i g c` X Y` ` c g` Y e i ] d c g` d U f U` Y` ` U j U b W Y`  
] b j Y g h ] [ U W ] i b " `

A la Dra. M. Guadalupe Montes de Oca Yemha y al Dr. = j P X U 5 U` ; c b n P` Y n ž`  
la disponibilidad de tiempo para ingresar al LIEIM y culminar el proyecto de  
] b j Y g h ] [ U W ] i b "

5` ` ` U` 8 f U " ` 8 Y m U b ] f U` 5 b [ Y` Y g` 6 Y` h f P b` d c f` g i g`  
brindada durante el h f U b g W i f g c` X Y` ` U` a U Y g h f é U "

Al laboratorio de ] W f c g W c d é U` 9` Y W h f i b ] W U` - X L I E I M e U M P 8 ] j ] g ] i`  
d c f` ` U` W U f f U W h Y ] f n ] U X U W ] Y i b b` ` U` a c f Z c` c [ é U` m` L D G " `

5` ` c g` a ] Y a V f c g` X Y` ` ^ i f U X c` 8 f U " ` D Y f` U` A c f U` Y g`  
Dra. M. Guadalupe Montes de Oca Yemha y al " D` = g f U Y` ` F c X f é [ i Y n` H`  
f Y j ] g ] i b` X Y` ` d f Y g Y b h Y` d f c m Y W h c` X Y` ] b j Y g h ] [ U W ]

5` a ] g` W c a d U í Y f c g` X Y` ` M i r o s l a v a , @ Y h a n j z` c 6 Y i z m ž` f U 6 W h ] g f`  
Willi

## Dedicatoria

Para

Andrei Nikolaevich Saviano

= b å g · B U j U ž ·

Elena Rubashina,

Peggy y Rafael Owen.

õ

" "

"

" "

## Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Capítulo 1.</b> .....   | <b>12</b> |
| <b>Introducción</b> .....  | <b>12</b> |
| 1.1    Introducción .....  | 12        |
| 1.2    Justificación.....  | 15        |
| 1.3    Objetivos .....   | 16        |
| 1.3.1    Objetivo general .....  | 16        |
| 1.3.2    Objetivos específicos.....  | 16        |
| 1.4    Hipótesis.....  | 16        |
| 1.5    Referencias .....   | 17        |
| <b>Capítulo 2.</b> .....   | <b>19</b> |
| <b>Marco teórico</b> .....   | <b>19</b> |
| 2.1    Disolventes eutécticos profundos (DES).....   | 20        |
| 2.2    Definición de DES .....   | 20        |
| 2.3    Propiedades fisicoquímicas de los DES .....   | 23        |
| 2.3.1    Punto de fusión ( $T_f$ ).....  | 23        |
| 2.3.2    Densidad.....   | 24        |
| 2.3.3    Viscosidad .....  | 25        |
| 2.4    Electrodeposición.....  | 26        |
| 2.4.1    Mecanismo de crecimiento.....   | 27        |
| 2.5    Aluminio .....  | 31        |
| 2.5.1    Electrodeposición de aluminio .....   | 32        |
| 2.5.2    Electrodeposición de aluminio a partir de sales fundidas de cloroaluminato.....           | 33        |
| 2.5.3    Electrodeposición de aluminio en líquidos iónicos .....                                   | 33        |
| 2.5.3.1    Electrodeposición de aluminio en líquidos iónicos basados en $AlCl_3$ -imidazolio ..... | 34        |
| 2.5.3.2    Electrodeposición de aluminio en el sistema $AlCl_3$ / N-BPC.....                       | 35        |
| 2.6    Electrodeposición de metales utilizando DES.....  | 36        |
| 2.7    Convección forzada.....   | 38        |
| 2.7.1    Electrodo de disco rotatorio .....  | 39        |
| 2.7.2    Electrodeposición de metales bajo convección forzada .....                                | 40        |
| 2.8    Modelos de nucleación y crecimiento .....   | 41        |
| 2.8.2    Modelo de Scharifker-Hills (SH) .....   | 42        |
| 2.8.3    Modelo de Scharifker-Mostany (SM) .....   | 42        |
| 2.8.4    Modelo Heerman-Tarallo (HT).....  | 43        |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.8.5 Modelo de Palomar-Pardavé <i>et al</i> .....  | 43        |
| 2.9 Modelo de Hyde y Compton (HC) .....   | 45        |
| 2.10 Referencias .....  | 46        |
| <b>Capítulo 3. ....</b>   | <b>51</b> |
| <b>Antecedentes y metodología.....</b>  | <b>51</b> |
| 3.1 Antecedentes .....  | 51        |
| 3.1.1 Metodología general.....  | 55        |
| 3.1.2 Síntesis del DES de Cloruro de colina/Etilenglicol (ChCl-EG).....   | 55        |
| 3.1.3 Electrodeposición de aluminio en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ).....  | 55        |
| 3.1.3.1 Celda electroquímica.....   | 55        |
| 3.1.3.2 Electrodeposición del recubrimiento sin convección forzada .....  | 56        |
| 3.1.3.3 Electrodeposición del recubrimiento bajo convección forzada.....  | 56        |
| 3.1.4 Caracterización del electrodeposición.....  | 57        |
| 3.2 Referencias .....   | 57        |
| <b>Capítulo 4. ....</b>   | <b>60</b> |
| <b>Electrodeposición de aluminio en carbón vítreo para el sistema ethaline sin y con convección forzada a 25 °C .....</b>   | <b>60</b> |
| 4.1 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 25 °C en <i>ethaline</i> sin convección forzada.....  | 60        |
| 4.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C .....   | 60        |
| 4.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C.....   | 62        |
| 4.1.3 Análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé <i>et al.</i> .... | 64        |
| 4.2 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 25 °C en <i>ethaline</i> bajo convección forzada .....  | 68        |
| 4.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C.....   | 68        |
| 4.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C .....   | 70        |
| 4.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C.....                          | 71        |
| 4.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C ..... | 72        |
| 4.3 Caracterización de los electrodeposiciones de aluminio por SEM ó EDX para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C.....   | 75        |
| 4.3.1 Caracterización del electrodeposición de aluminio para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C sin convección forzada a potencial de ! 1.20 y ! 1.30 V .....             | 75        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.3.2 Caracterización del electrodepósito de aluminio a 1500 rpm y un potencial de -1.20 V para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25 °C .....                                   | 77        |
| 4.4 Conclusiones .....   | 78        |
| 4.5 Referencias .....  | 79        |
| <b>Capítulo 5. ....</b>  | <b>80</b> |
| <b>Electrodeposición de aluminio en carbón vítreo para el sistema ethaline sin y con convección forzada a 50 °C .....</b>  | <b>80</b> |
| 5.1 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 50 °C en <i>ethaline</i> sin convección forzada  | 80        |
| 5.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 50 °C .....  | 80        |
| 5.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 50 °C .....   | 82        |
| 5.1.3 Análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 50 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé <i>et al.</i> .... | 84        |
| 5.2 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 50 °C en <i>ethaline</i> bajo convección forzada .....   | 88        |
| 5.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 50 °C .....   | 88        |
| 5.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 50 °C .....  | 89        |
| 5.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 50 °C .....                          | 91        |
| 5.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 50 °C .....  | 93        |
| 5.3 Conclusiones .....   | 94        |
| 5.4 Referencias .....  | 95        |
| <b>Capítulo 6. ....</b>  | <b>96</b> |
| <b>Electrodeposición de aluminio en carbón vítreo para el sistema ethaline sin y con convección forzada a 60 °C .....</b>  | <b>96</b> |
| 6.1 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 60 °C en <i>ethaline</i> sin convección forzada  | 96        |
| 6.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 60 °C .....  | 96        |
| 6.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 60 °C .....   | 98        |
| 6.1.3 Análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 60 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé <i>et al.</i> .... | 100       |
| 6.2 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 60 °C en <i>ethaline</i> bajo convección forzada .....   | 104       |

|  |            |
|--|------------|
| 6.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 60 °C .....   | 104        |
| 6.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 60 °C .....  | 105        |
| 6.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 60 °C.....                           | 107        |
| 6.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 60 °C .....  | 108        |
| 6.3 Conclusiones .....   | 110        |
| 6.4 Referencias.....   | 110        |
| <b>Capítulo 7. ....</b>  | <b>112</b> |
| <b>Electrodeposición de aluminio en carbón vítreo para el sistema ethaline sin y con convección forzada a 70 °C .....</b>  | <b>112</b> |
| 7.1 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 70 °C en <i>ethaline</i> sin convección forzada .....  | 112        |
| 7.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 70 °C .....  | 112        |
| 7.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 70 °C.....  | 114        |
| 7.1.3 Análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 70 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé <i>et al.</i> .... | 116        |
| 7.2 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 70 °C en <i>ethaline</i> bajo convección forzada .....   | 119        |
| 7.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 70 °C .....   | 119        |
| 7.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 70 °C .....  | 121        |
| 7.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 70 °C.....                           | 123        |
| 7.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 70 °C .....  | 124        |
| 7.3 Conclusiones .....   | 125        |
| 7.4 Referencias.....   | 126        |
| <b>Capítulo 8. ....</b>  | <b>127</b> |
| <b>Influencia de la temperatura en la electrodeposición de aluminio en carbón vítreo en el sistema ethaline sin y con convección forzada .....</b>   | <b>127</b> |
| 8.1 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 25, 50, 60 y 70 °C en <i>ethaline</i> sin convección forzada.....  | 127        |

|   |            |
|---|------------|
| 8.1.1 Voltamperometría cíclica bajo condiciones estáticas para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a diferentes temperaturas .....   | 127        |
| 8.1.2 Cronoamperometría en condiciones estáticas para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a diferentes temperaturas .....  | 129        |
| 8.1.3 Análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a diferentes temperaturas mediante el modelo de Palomar-Pardavé <i>et al.</i> ..... | 131        |
| 8.2 Caracterización de los electrodepósitos de aluminio por SEM ó EDX y XPS para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a 25, 50, 60 y 70 °C .....  | 137        |
| 8.3 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 25, 50, 60 y 70 °C en <i>ethaline</i> con convección forzada.....   | 139        |
| 8.3.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a diferentes temperaturas .....  | 140        |
| 8.3.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a diferentes temperaturas .....   | 141        |
| 8.3.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) ( <i>ethaline</i> ) a diferentes temperaturas.....                    | 143        |
| 8.4 Conclusiones .....  | 145        |
| 8.5 Referencias.....  | 147        |
| <b>Apéndice A .....</b>   | <b>149</b> |
| <b>Apéndice B .....</b>   | <b>152</b> |
| <b>Apéndice C .....</b>   | <b>174</b> |



## 1.1 Introducción

El aluminio fue conocido por el hombre por primera vez en 1808 pero no fue hasta 1827 que se le atribuyó el descubrimiento a Frederich Wöler [1,2]. Dicho metal se obtiene de la bauxita, roca blanda formada principalmente por hidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; la cual se refina convirtiéndose en tipo de óxido de aluminio conocido como alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que mediante una reacción química de corte electroquímico es reducido a aluminio [2,3]. Debido a las exigencias cada vez más complejas de la era moderna, los procesos de conformado y en sus aplicaciones a base de metales han evolucionado. A fin de satisfacer dichas exigencias, se han creado aleaciones y materiales compuestos más ligeros en peso con buenas propiedades de resistencia, al desgaste y a la corrosión a temperaturas elevadas [3].

El aluminio es el metal más abundante sobre la corteza terrestre, y el tercer elemento más abundante después del oxígeno y el silicio [4]. Dada su resistencia a la corrosión y densidad baja, es atractivo para la industria, lo que ha hecho de este metal uno de los más importantes, tanto en la cantidad demandada como en variedad de usos, solamente superado por el hierro [5]. El aluminio puede ser usado en forma pura, aleado con otros metales o en compuestos no metálicos, es ampliamente utilizado en la industria alimentaria para la fabricación de latas que funcionan como envases de bebidas.

La relación resistencia/peso es de importancia en la industria aeronáutica, debido a que un menor peso implica un ahorro de combustible para la aeronave [6]. Por otro lado, la oxidación agresiva de los metales base hierro es una limitante para el uso de este tipo de materiales; caso contrario es observado en las piezas de aluminio, donde la oxidación es imperceptible, ya que se forma una capa superficial de óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual puede ser removida mediante un proceso de pulido ya que no se incorpora dentro de la matriz [3]. Existen varias técnicas para producir recubrimientos de aluminio sobre otros materiales, tales como:

inmersión en caliente [7], recubrimiento por pulverización térmica [8], depósito por  $\text{AlCl}_3$  [9], deposición física y química de vapor [10,11] y electrodeposición [12-15]. En esta última técnica se ha reportado el uso de  $\text{AlCl}_3$  para realizar dicha actividad, desafortunadamente no es posible realizar la electrodeposición de aluminio sobre sustratos metálicos utilizando electrolitos acuosos, esto es debido al valor de potencial estándar (-1.67 V) [16] el cual es más negativo que el de la evolución de hidrógeno en medio acuoso (-0.83 V).

La electrodeposición del aluminio se ha realizado en sales fundidas, líquidos iónicos y disolventes eutécticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvents*) [12-25], esto último, investigaciones aseguran una electrodeposición de Al en donde el  $\text{AlCl}_3$  es parte del mismo DES, mientras que por otro lado, las investigaciones recientes mencionan el uso de los DES a base de cloruro de colina ( $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{Cl}^-$ ) y un donante de enlaces de hidrógeno, por ejemplo, ChCl:Urea, ChCl:Glicerol, ChCl:etilenglicol [15,26-29], entre otros. Los DES a base de ChCl se han vuelto atractivos para realizar la electrodeposición de metales Fe, Co, Ni, Cr, Al, entre otros, debido a su carácter amigable con el ambiente [30]. Para este tipo de disolventes la sal precursora del metal de interés no forma parte de DES, este, posteriormente se adiciona para su estudio electroquímico.

En el presente trabajo de investigación, se realizó la electrodeposición del aluminio sobre carbón vítreo en condiciones sin y con convección forzada a las temperaturas de 25, 50, 60 y 70 °C, utilizando el DES formado por ChCl:EG (cloruro de colina:etilenglicol) y  $\text{AlCl}_3$ , ChCl:EG también es conocido como *ethaline* [31]. La característica fundamental de *ethaline* es su forma líquida a temperatura ambiente, lo que permitió realizar la deposición de Al sobre carbón vítreo, mostrando resultados favorables a medida que se aumentó la temperatura. La deposición de Al fue estudiada mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, las cuales son descritas en la parte de anexos. A partir de la voltamperometría cíclica fue posible observar las zonas de reducción (proceso catódico) y oxidación (proceso anódico) del sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a las diferentes temperaturas de trabajo. Además, con el estudio cronoamperométrico en el mismo sistema, aplicando formalismos teóricos [32-39], el sistema fue caracterizado bajo condiciones sin y

con convección forzada, lo que permitió determinar parámetros cinéticos tales como: frecuencia de nucleación ( $A$ ), densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ), coeficiente de difusión ( $D$ ) y espesor de la capa límite de difusión ( $\delta$ ), esto último considerando condiciones de convección forzada [40-42].

## 1.2 Justificación

El depósito de aluminio no se puede realizar utilizando electrolitos acuosos debido al potencial estándar del aluminio ( $-1.67$  V), considerándose casi imposible el electrodeposición en este medio. Por otro lado, el aluminio se ha logrado electrodepositar utilizando líquidos iónicos, pero, su toxicidad alta, costo elevado y preparación difícil, son características no deseables para el uso de este medio.

Así, se buscó una alternativa viable, como es el uso de los DES, los cuales son de carácter biodegradable, no tóxicos, de bajo costo y casi nula vaporización. Por lo tanto, para este trabajo de investigación se utilizó el DES *ethaline* como medio electrolítico para la electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo. Sin embargo, fue necesario determinar la influencia de la temperatura y condiciones hidrodinámica (convección forzada), ya que la viscosidad del sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*), y por lo tanto la movilidad de iones Al(III) en este medio, depende de tales parámetros que es necesario optimizar.

### 1.3 Objetivos

#### 1.3.1 Objetivo general

Evaluar la influencia de la temperatura y la convección forzada sobre el mecanismo y la cinética de nucleación del electrodeposición del aluminio sobre carbón vítreo, utilizando como electrolito *ethaline*.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

- § Evaluar la influencia de la temperatura sobre el proceso de nucleación electroquímico del aluminio en el sistema CV / 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) mediante estudios de voltamperometría y cronoamperometría.
- § Determinar el efecto de la convección forzada sobre el proceso de nucleación electroquímico del aluminio en el sistema CV / 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) mediante estudios de voltamperometría y cronoamperometría para las diferentes temperaturas consideradas.
- § Caracterizar la superficie del carbón vítreo con electrodeposición de aluminio mediante técnicas espectroscópicas.

### 1.4 Hipótesis

La temperatura y la convección forzada modificarán la cinética de nucleación y crecimiento en el electrodeposición del aluminio, así como su morfología utilizando *ethaline* como disolvente.

## 1.5 Referencias

- [1] O O " T q f t k i w g | . " E O " I c t c { . " c p f " T O " O c t v ¶ p g | . " *Telex* " c n w o k p k q *Cienc. Y Tecnol.*, vol. 21, no. 61, p. 3,4, 2017.
- [2] W. Askeland D., Fulay P., y Wright, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Sexta Edic. México D.F: Cengage Learning, Inc., 2012.
- [3] V. C., *Corrosion of Aluminium*. Kidlington, Oxford: Elsevier Ltd, 2004.
- [4] H. C. S. Klein C., *Manual de mineralogía. Volumen2*. Barcelona: Reverté S.A., 2003.
- [5] J. C. Rodríguez J., Castro L. y Del Real, *Procesos industriales para materiales metálicos*. Madrid España: Vision Net., 2006.
- [6] N O " H O " E c u v t q " R c v k ° q . " ð C n g c e k q p g u " f g " C n *Met. Kipukl*, q " { " u w " K o pp. 12621.
- [7] F O " Y c p i " c p f " \ 0 " U j k . " ð C n w o k p k | k : p " i ú v c p k p " *Appl. Surf. Sci.*, v. 227, pp. 2556260, 2004.
- [8] T O " U O " E O " R c t g f g u . " U O " E O " C o k e q . " c p f " C O " h e a t i n g o f t h e " O O " f ø Q n k u w d u v t c v g " q p " v j g " o q t r j q n q i { " q h " c n w *Surf. Coatings Technol.*, v k p i u " f g r vol. 200, no. 9, pp. 304963055, Feb. 2006.
- [9] J O " M g t u v g p . " I O " O O " Y O " M t q g u g p . " c p f " T O " J k r r n g t . " ð Q p " v f g r q u k v k q p " q h " v *Jhu Solid Films*, vol. 332, no. 12, pp. 2826289, Nov. 1998.
- [10] C. Charrier, P. Jacquot, E. Denisse, J. P. Millev . " c p f " J O " O c | k n n g . " ð C n w o k p k w o " c p f e q c v k p i u " h q t " g p j c p *Surf. Coatings Technol.*, vol. 99, no. 1622, pp. 29634, Mar. 1997
- [11] F O " [ c p i . " T O " L q p p c n c i c f f c . " D O " T O " T q i *Texture and Surface* V O " J k n n o c t q w i j p g u u " q h " R T E *Thin Solid Films*, vol. 332, no. 12, pp. 2826289, Nov. 1998.
- [12] V O " U e j q g v | . " Q O " N g w p i . " E O " R O " f g " N g q p . " E O " \ - A l c l g u m k . " c p f 5 " K q p k e " N k s w k f " c p f " K q p q i g n " *Jh Electrochem. Soc.*, vol. 67, no. 4, pp. 126318, Feb. 2020.
- [13] S. Prabu and H. wen Wang, ð G n g e v t q f g r q u k v k q p " q h " c n w o k p w o " q p " p g g f n g salts at low-v g o r g t c v w t g " c p f " k v u " c r r *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 3, pp. 8546863, Mar. 2020.
- [14] X O " U O " E X G V M Q X K . " P O " O O " K W M K L G X K O ! U V G X C Q X X K G X " c p f " L O " ð C n w o k p k w o " g n g e v t q f g r q u k v k q p ó u r e w d e f p g e t e c t i p s o l v e n t a t " r o o m t p f k v k q p u " v g o r g t *Trans Nonferrous Met. Soc. China.*, vol. 30, no. 3, pp. 8236834, Mar. 2020.
- [15] E. Rodríguez-Clemente, T. Le Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva and M. Palomar-Pardavé. " ð C n w o k p w o " G n g e v t q e j Nucleation and Growth onto a Glassy Carbon Electrode from a Deep Eutectic Solvg p *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 1, pp. D30356D3041, 2019.
- [16] C O " L O " D e t f . " N O " T O " H c w n m p g t . " c p f " L O " Y k n g { . " ð G N G E V T C C r r n k e c v k q p u . ö " 4 2 2 3 0
- [17] Q. X. Qin and M. Skyllas-Mc | c e q u . " ð G n g e v t q f g r l u m i n i u m i n v i k a m p h e i t t e m p e r a t u f e k u u q n w v k q molten salt system aluminium chloride n-d w v { n r { t k f k *J. Electroanal. Chem.*, vol. 168, no. 1, pp. 1936206, May 1984.
- [18] P. K. Lai and M. Skyllas-Mc | c e q u . " ð C n w o k p k w o " f g r q u k v k l o r i d e " n - c p f " f k u u q d w v { n r { t k f k p k *Electrochim Acta*, vol. 32, no. 10, pp. 144361449, Oct. 1987.
- [19] [ O " \ j c q " c p f " V O " L O " X c p f g t P q q v . " ð T g x k g y < " G n g e v t q f g r q u electrolytic systems and room temperature molten saltu . *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 1, pp. 3613, 01-Jan-1997.
- [20] C O " R O " C d d q v v . " E O " C O " G c t f n g { . " P O " T O " U O " H c t n g { . " I O " C O " and aluminium/platinum alloys from AlCl3/benzyltrimethylammonium chloride room temperature ionic n k s w k *Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 12, pp. 134561350, Dec. 2001.
- [21] O O " G n u j c t m e y k " c p f " C O " O O " M O " U e a I o n i c L i q u i d o f T h e E l e c t r o l e s s o g p v " q h " c F g r q u k v k q p " q h " C n w o k p *ACS Omega*, vol. 5, no. 14, pp. 57566576, Mar. 2020. ö "
- [22] O O " O c n k m . " M O " N O " P i . " c p f " I O " C | k o k 3 - u r e a d i o n i c l i q u i d k a m l o g s : j g o k e c n " e U r g e k c v k q p . " e q p f w e v k x k v *Electrochim. Acta*, vol. 354, p. 136708, Sep. 2020. c n " u v c d k n k
- [23] O O " U c m j c n m e t . " T O " R O " E j q w f j w t { . " X O " D j c m v j c x c v u c n c o . " l e q o r q u k v k q p c n " w p f g t u v c p f k p i " q h " *JDMok. Strucn*, Eoh E22, k p q p k e " n k s w 128936, Dec. 2020.
- [24] J. Robinson and T O " C O " Q u v g t { q w p i . " ð V j g " G n g e v t q e j g o k e c n " D g j c x k c Molten Salt System n Butyl Pyridinium Chloride: Aluminum Chloride and Mixtures of This Molten Salt

- y k v j " D g J p *Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 1, pp. 1226128, Jan. 1980.
- [25] O O " I c n q x c . " ð G N G E V T Q F G R Q U K V K Q P " Q H " C N W O K P K W O " H T Q O " Q T I C *Surf. Technol.*, vol. 11, no. 5, pp. 3576369, Nov. 1980.
- [26] T. Le Manh, E. M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, and M. Palomar-Pardavé. " ð Q p " Y g v v k p i " C p i n g u " c p f " P w e n g c v k q p " G p g t i k g u " E q d c n v " q p v q " I n c u u { " E c t d q *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 10, pp. D6946, Aug. 2017.
- [27] J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, J. Monstany and M. Palomar-Pardavé. " ð Q p " v j g " g n g e v t q e j g o k e c n " h q p c p q r c t v k e n g u " q p v q " i n c u u { " *Electrochim. Acta*, vol. 276, pp. 4176428, Jun. 2018.
- [28] I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, T. Le Manh, M. Romero-Romo, E. M. Arce-Estrada, I. Campos-Silva, M. T. Ramírez-Silva and M. Palomar-Pardavé. " ð O g e j c p k u o " c p f " M k p g v k e u " Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline E j n q t k f g l G v j { n g p g " I n { e q n " F g g r " *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 9, pp. D3936D401, Jun. 2018.
- [29] G O " N O " U o k v j . " C O " R O " C d d q v v . " c p f " M O " U O " T { f g t . " ð F g g r " *American Chemical Society*, vol. 114, no. 21, pp. 11060611082, 12-Nov-2014.
- [30] C. Vidal-X k f g u . " ð F k u q n x g p v g u " G w v <sup>2</sup> e v k e q u " R t q h w p f q u " \* F G U . " F d k q t g p q x c d n g u " g p " e c v <sup>a</sup> n k u k u " j q o q i <sup>2</sup> p g c " o g f k c f c " r q t " o g v 1, pp. 1660, 2013.
- [31] U O " I j q u j " c p f " U O " T q { . " ð G n g e v t q e j g C u C l <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O " E G *Surf. Coatings Technol.*, vol. 238, pp. 1656173, Jan. 2014.
- [32] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-T q o q . " ð P w e l diffusion-k q p " c p e q p v t q n n g f " i t q y v j " q h " g n g e v t q c e v k x g " e g p v g t u " T g f w e v k *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 473664745, 2005.
- [33] B. Scharifker and G. Hills. " ð V j g q t g v k e c n " c p f " g z r g t k o *Electrochim. Acta* w f k g u " q h " vol. 28 (7), pp. 879-889, 1983.
- [34] L O " O q u v c p { . " L O " O q | q v c . "dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II. The nucleation oh " n g c f " q p " x *J. Electroanal. Chem.*, vol. 177, no. 162, pp. 256 37, Oct. 1984.
- [35] D O " T O " U e j c t k h m g t " -dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates pet " u *J. Electroanal. Chem.*, vol. 177, no. 162, pp. 13623, Oct. 1984.
- [36] N O " J g g t o c p " c p f " C O " V c t c n n q . " ð G n limited growth Properties and " p w e n g c v c p c n { u k u " *Electrochem. Commun.*, vol. 2, no. 2, pp. 85689, 2000.
- [37] N O " J g g t o c p " c p f " C O " V c t c n n q . " ð G n g e v t q e j g o k e c n " p w e n g c v k diffusion-e q p v t q n n g . *Electroanal. Chem.*, vol. 451, no. 162, pp. 1016109, Jul. 1998.
- [38] R O " F g n c j c { . " ð V j g q t { " e q k h n " n k q t i t t g c x r g i t k u e *J. Electroanal. Chem.*, vol. 177, no. 162, pp. 119061196, Dec. 1953.
- [39] V O " D g t | k p u " c p f " R O " F g n c j c { . " ð Q u e k n n q i t c r j k e " R q n c t q i t c r U q n k f " G n *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 3, pp. 5556559, Dec. 1953.
- [40] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962.
- [41] L. Bard A. Faulkner, *Electrochemical Methods*. Ed. Wiley and Sons, 1980.
- [42] O O " G O " J { f g " c p f " T O " I O " E q o r v q p . " ð V j g q t g v k e c n " c p f " g z r j { f t q f { p c o k *J. Electroanal. Chem.*, vol. 581, pp. 2246230, 2005.

## "E" c r ¶ 40 w ñ' q " O c t e q " v g » t

En los últimos 20 años, los líquidos iónicos a temperatura ambiente, RTIL (*Room Temperature Ionic Liquids*) han atraído atención considerable, especialmente en los campos de catálisis, electroquímica, química de materiales y, más recientemente, para el tratamiento de la biomasa [1-4]. Los primeros trabajos se centraron en la formación de líquidos iónicos mediante la mezcla de sales metálicas, principalmente cloruros de zinc, aluminio, estaño e hierro, con sales cuaternarias de amonio. Aunque ambas sales tienen puntos de fusión muy altos, su mezcla adecuada conduce a la formación de una fase líquida, la llamada mezcla eutéctica. Estas mezclas eutécticas se caracterizan generalmente por una disminución del punto de congelación, generalmente superior a 150 °C. Con la introducción del concepto de química verde a principios de la década de 1990, la búsqueda de líquidos iónicos (IL) libres de metales se ha convertido en un interés creciente [5].

En este contexto, se dedicaron muchos trabajos al diseño de IL combinando un catión orgánico (generalmente cationes a base de imidazolio) con una gran variedad de aniones, los más comunes son Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> (bis(trifluorometilsulfonil)imida). La posibilidad de modificar químicamente la parte catiónica casi infinitamente en combinación con una gran variedad de aniones ofrece a los investigadores una amplia gama de IL que exhiben diferentes propiedades físicas como punto de fusión, solubilidad, viscosidad, densidad, conductividad refractividad, entre otros [6]. Varios informes han señalado que la toxicidad de los IL es peligrosa y poca biodegradabilidad de la mayoría de estos líquidos ha sido cuestionada si bien algunos autores los han caracterizados como ecológicos [7]. También los IL se requieren con alta pureza, las impurezas, incluso en pequeñas cantidades, afectan sus propiedades físicas. Además, su síntesis demanda una gran cantidad de sales y solventes para intercambiar completamente los aniones. Estos inconvenientes, junto con el costo de los IL comunes, obstaculizan su aplicación industrial.



## 2.1 Disolventes eutécticos profundos (DES)

Para disminuir el alto costo y la toxicidad de los IL, ha surgido una nueva generación de disolventes, llamados disolventes eutécticos profundos (DES). La formación de estos DES se puede obtener mezclando simplemente dos componentes seguros (económicos, renovables y biodegradables), que sean capaces de formar una mezcla eutéctica. Uno de los componentes más extendidos utilizados para formación de estos DES es el cloruro de colina (ChCl) [8]. El ChCl es una sal cuaternaria de amonio con bajo costo, biodegradable y no tóxica [8].

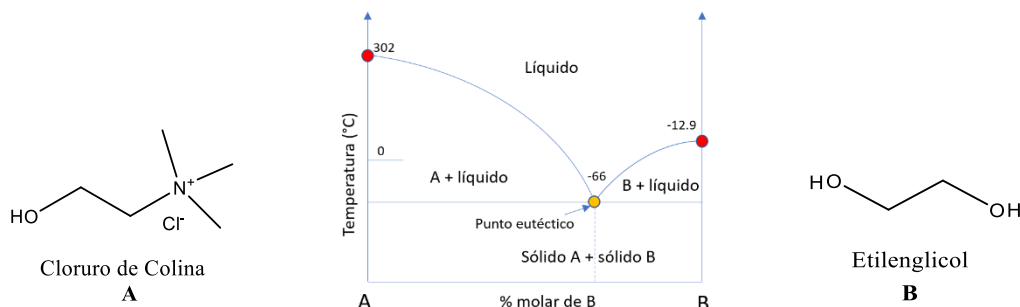
En combinación con donantes de enlaces de hidrógeno como urea, ácidos carboxílicos (por ejemplo, oxálico, cítrico, succínico o aminoácidos) o polioles (por ejemplo, glicerol, carbohidratos), el ChCl es capaz de formar rápidamente un DES. Aunque la mayoría de los DES son a base de ChCl como una especie iónica, los DES no pueden considerarse IL porque (1) los DES no están completamente constituidos por especies iónicas y (2) también pueden obtenerse a partir de especies no iónicas.

En comparación con los IL tradicionales, los DES derivados del ChCl reúnen más ventajas como bajo costo, inercia química (es decir, fácil almacenamiento), fácil de preparación ya que los DES se obtienen mezclando simplemente dos componentes, evitando así todos los problemas de purificación y eliminación de desechos generalmente encontrados con los IL. La mayoría de los DES son biodegradables [9], biocompatibles [10] y no tóxicos [11], lo que refuerza la parte de química verde de estos medios [12]. Las propiedades fisicoquímicas de los DES (densidad, viscosidad, índice de refracción, conductividad, tensión superficial, inercia química, etc.) son similares de los IL comunes. Por esta razón, los DES derivados del ChCl también se denominan familiarmente IL biocompatibles o biorenovables en algunos estudios.

## 2.2 Definición de DES

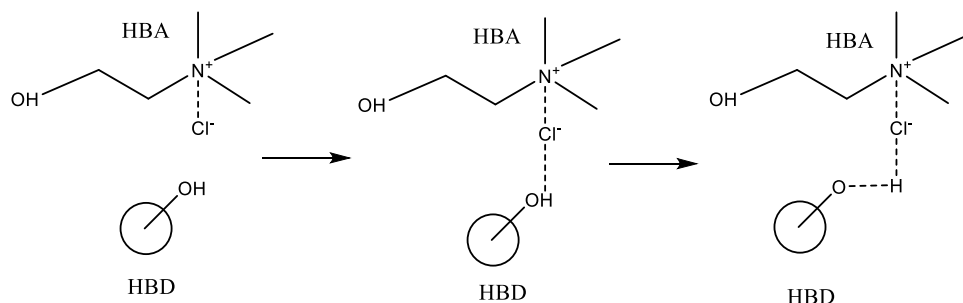
Un DES generalmente se forma entre dos o tres componentes económicos y seguros que son capaces de asociarse entre sí, a través de interacciones de enlaces de hidrógeno, para formar una mezcla eutéctica. La Figura 1, es una representación esquemática de un punto eutéctico

en un diagrama de fases de dos componentes. En este trabajo, A es cloruro de colina (ChCl) y B etilenglicol (EG), cuyo DES formado (ChCl:EG) también conocido como *ethaline* [13].



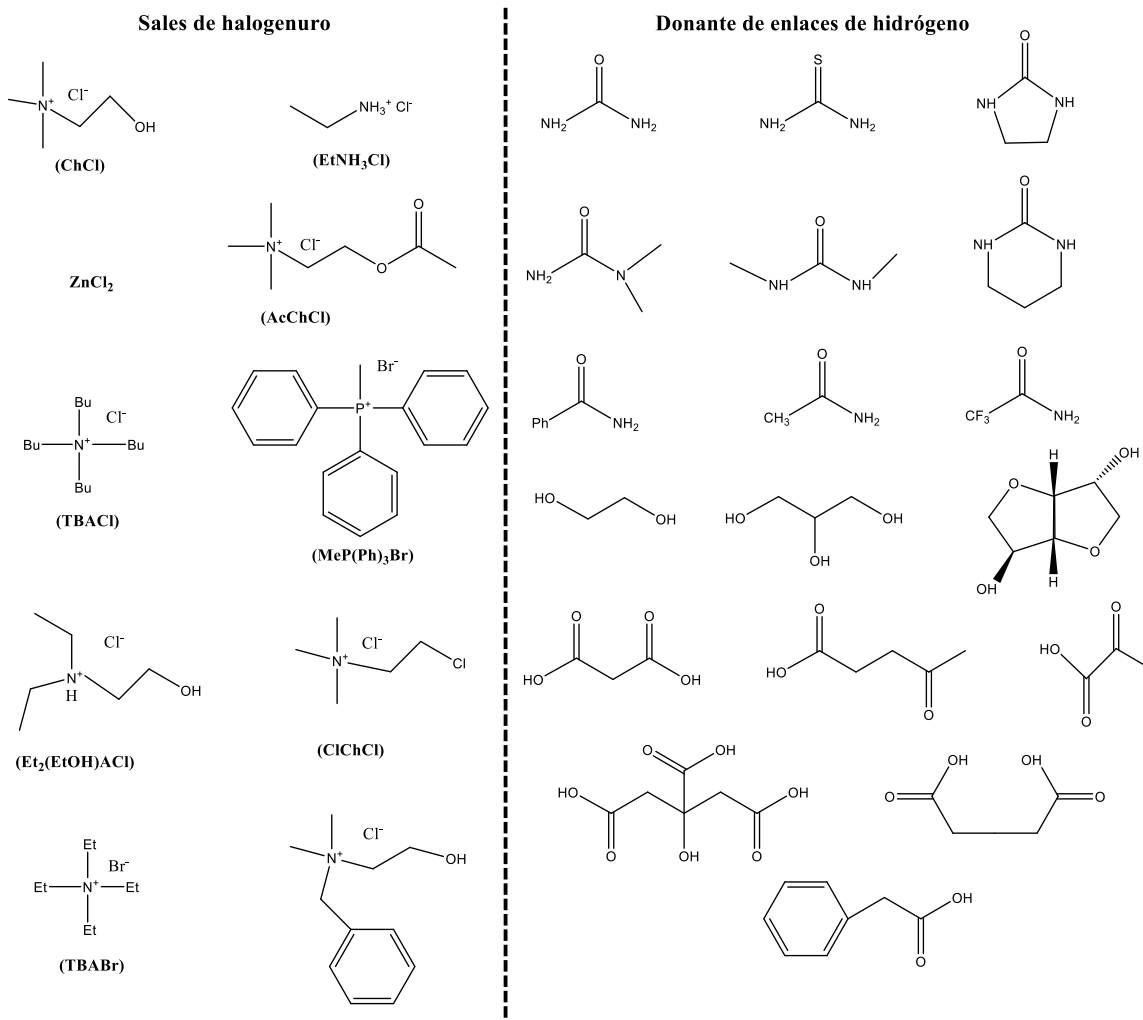
**Figura 1.** Representación esquemática de un punto eutéctico en un diagrama de fases de dos componentes.

En general, los DES se caracterizan por una disminución muy grande del punto de fusión de cada componente, y son líquidos a temperatura ambiente. En la mayoría de los casos, un DES se obtiene mezclando una sal cuaternaria de amonio (HBA, *Hydrogen Bond Acceptor*) con sales metálicas o un donante de enlaces de hidrógeno (HBD, *Hydrogen Bond Donor*) que tienen la capacidad de formar un complejo con el anión haluro de la sal cuaternaria de amonio [8,14], ver Figura 2.



**Figura 2.** Interacciones de puente de hidrógeno presentes en las mezclas eutécticas de bajo punto de fusión basadas en ChCl [8].

La Figura 3 resume las diferentes sales cuaternarias de amonio que se usan ampliamente en combinación con varios HBD en la formación de los DES.



**Figura 3.** Estructuras típicas de las sales de haluro y los donantes de enlaces de hidrógeno utilizados para las síntesis de DES.

Abbott *et al* [15] definieron 4 tipos de DES, donde el cuarto tipo de DES está compuesto de cloruros metálicos (por ejemplo, ZnCl<sub>2</sub>) mezclados con diferentes HBD, como urea, etilenglicol, acetamida o hexanodiol. Estos DES son atractivos ya que exhiben propiedades fisicoquímicas similares a los IL tradicionales basados en imidazol y, por lo tanto, pueden reemplazarlos ventajosamente en muchas aplicaciones. En comparación con los solventes orgánicos tradicionales, los DES no se consideran solventes orgánicos volátiles ni inflamables, por lo que su almacenamiento es fácil.

## 2.3 Propiedades fisicoquímicas de los DES

Los DES son solventes químicamente adaptables se pueden preparar DES específicos con diferentes propiedades fisicoquímicas como el punto de fusión, la viscosidad, la conductividad y el pH, entre otros [16].

### 2.3.1 Punto de fusión ( $T_f$ )

Como se mencionó, los DES se forman mezclando dos sólidos capaces de generar una nueva fase líquida por autoasociación a través de enlaces de hidrógeno, y presenta un punto de fusión más bajo que los constituyentes individuales. Por ejemplo, cuando ChCl y etilenglicol se mezclan en una relación molar de 1:2, el punto de fusión del eutéctico es de  $-66\text{ }^\circ\text{C}$  [14], que es considerablemente más bajo que el del ChCl ( $302\text{ }^\circ\text{C}$ ) y del etilenglicol ( $-14\text{ }^\circ\text{C}$ ). La disminución significativa del punto de fusión proviene de una interacción entre el anión haluro y el componente donador de enlaces de hidrógeno, aquí el etilenglicol. Para todos los DES reportados, sus puntos de fusión están por debajo de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

En general, los DES con un punto de fusión inferior a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  son más atractivos ya que pueden usarse como solventes económicos y seguros en muchos campos. Una amplia gama de amidas en combinación con ChCl se han empleado para producir DES con un punto de fusión inferior a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; no obstante, el número de DES que son líquidos a temperatura ambiente todavía es muy limitado.

Entre ellas, el etilenglicol, la urea y la 2,2,2-trifluoroacetamida son capaces de formar un DES líquido con ChCl a temperatura ambiente, posiblemente debido a su mayor capacidad para formar interacciones de enlaces de hidrógeno con ChCl. Esto significa que en el caso de ChCl, la elección del HBD es un punto crítico en la formación de un DES con un bajo punto de fusión. Por ejemplo, cuando la urea se selecciona como HBD y se mezcla con diferentes sales de amonio en una relación molar 2:1 (urea:sal), los DES obtenidos exhiben puntos de fusión muy diferentes que van desde  $38$  a  $113\text{ }^\circ\text{C}$  [14].

El anión de las sales derivadas de colina también afecta el punto de fusión de los DES. Por ejemplo, en combinación con urea el punto de fusión de un DES derivado de la sal de colina disminuye en el orden  $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$ , lo que sugiere una correlación con la fuerza del enlace de hidrógeno. La relación molar de sal orgánica-HBD también tiene un impacto significativo en el punto de fusión de los DES. Por ejemplo, cuando se mezcla ChCl con urea es una relación molar de 1:1 y 1:2, los DES resultantes exhibieron un punto de fusión  $> 50$  y  $12$  °C, respectivamente [14].

Abbott *et al* [17] propusieron que el punto de fusión de las mezclas eutécticas de sales HBD debería depender de: (1) energías reticulares de los DES, (2) forma en que interactúa la pareja anión-HBD, y (3) cambios de entropía que surgen de la formación de una fase líquida. En una primera aproximación, de disminución del punto de fusión podría ser una medida de cambio de entropía.

### 2.3.2 Densidad

La densidad es una de las propiedades físicas más importantes para un solvente. En general, la densidad de los DES se determina por medio de un medidor de gravedad específica. La mayoría de los DES exhiben densidades más altas que el agua. Por ejemplo, las mezclas eutécticas de tipo IV  $ZnCl_2$ -HBD tienen densidades superiores a  $1.3$  g/cm<sup>3</sup>. Las diferencias entre las densidades de los DES se puede atribuir a una organización molecular diferente o al empaque del DES. Además, las densidades de los DES son más altas que las de los HBD puros. Este fenómeno puede explicarse por la teoría del agujero. Cuando el  $ZnCl_2$  se mezcla con urea, por ejemplo, el radio del orificio promedio disminuye, lo que resulta en un ligero aumento de la densidad del DES en comparación con la urea pura [15,18]. La relación molar de sal orgánica-HBD también tiene un efecto obvio en las densidades del DES. Las mediciones experimentales de las densidades de los DES en función de la temperatura a veces son difíciles de lograr. Por lo que se ha reportado el uso de nuevos métodos capaces de proporcionar datos con máxima precisión [19].

### 2.3.3 Viscosidad

Excepto por la mezcla eutéctica de ChCl/etilenglicol (EG), la mayoría de los DES exhiben viscosidades relativamente altas ( $> 100$  cP) a temperatura ambiente. La alta viscosidad de los DES a menudo se le atribuye a la presencia de una extensa red de enlaces de hidrógeno entre cada componente, lo que resulta en una menor movilidad de especies libres dentro del DES. El gran tamaño de iones y el volumen vacío pequeño de la mayoría de los DES, así como las interacciones electrostáticas o de Van der Waals pueden contribuir a la alta viscosidad del DES.

Debido a sus aplicaciones potenciales como medios verdes, el desarrollo de los DES con bajas viscosidades es deseable. En general, las viscosidades de las mezclas eutécticas son principalmente afectadas por la naturaleza química de los componentes del DES (tipo de sales de amonio y HBD, relación molar sal orgánica-HBD, etc.), la temperatura y el contenido de agua. Como se mencionó, la viscosidad del DES también depende del volumen libre. Por lo que, la teoría del agujero también se puede utilizar para diseñar DES con bajas viscosidades. Por ejemplo, el uso de cationes de radio pequeño o donantes de enlaces de hidrógeno fluorados puede conducir a la formación de DES con baja viscosidad [20].

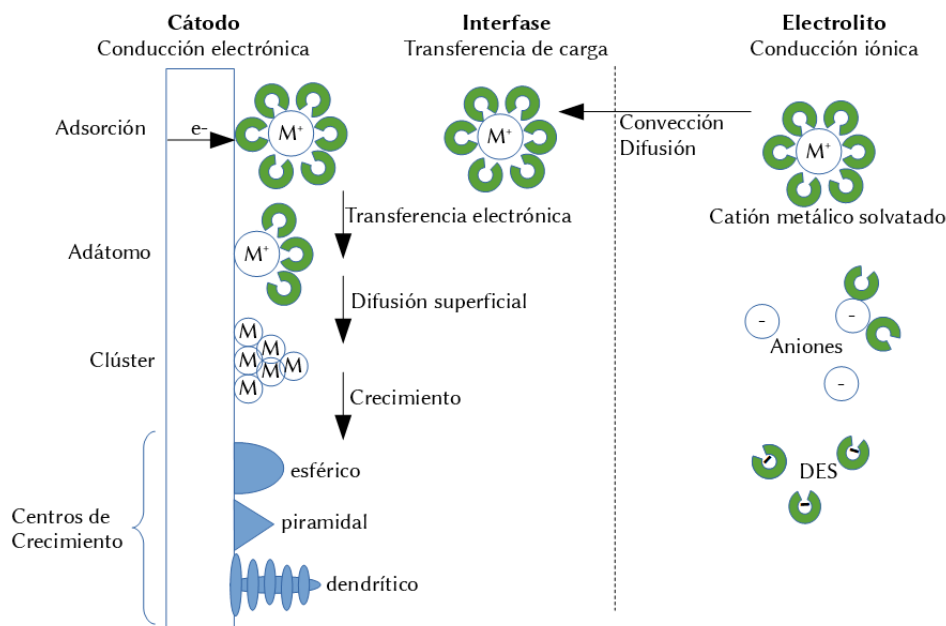
La viscosidad de las mezclas eutécticas binarias se rige esencialmente por enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones electrostáticas. Se ha reportado que la viscosidad de los DES basados en ChCl depende estrechamente de la naturaleza del HBD.

Por ejemplo, el DES formado por ChCl/EG (1:4) exhibe una viscosidad más baja (19 cP a 20 °C). Por el contrario, el uso de azúcares derivados (por ejemplo, xilitol, sorbitol) o ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido malónico) como HBD, hace que las viscosidades de los DES sean altas debido a la presencia de una red de enlaces de hidrógeno intermolecular 3D más robusta [14]. La viscosidad de la mayoría de las mezclas eutécticas obviamente cambia significativamente en función de la temperatura. A medida que aumenta la temperatura, disminuye la viscosidad.

## 2.4 Electrodeposición

La electrodeposición metálica consiste en la formación y crecimiento de núcleos de una fase metálica por efecto de una diferencia de potencial (cambios en el potencial eléctrico de un sistema electroquímico) en donde la transferencia de masa es acompañada de una transferencia de carga y se lleva a cabo en la interfase electrodo (cátodo)-electrolito. La formación de la nueva fase tiene lugar a un sobrepotencial que al aplicarse se manifiesta con un aumento de la corriente resultante de la nucleación y crecimiento de los cristales, en general ocurre en tres etapas, Figura 4 [21-23]:

1. Formación de adátomos del metal ( $M_{ad}$ ) sobre la superficie del cátodo por adsorción
2. Nucleación y crecimiento de fase 2D y 3D
3. Crecimiento de los cristales de la fase macroscópica

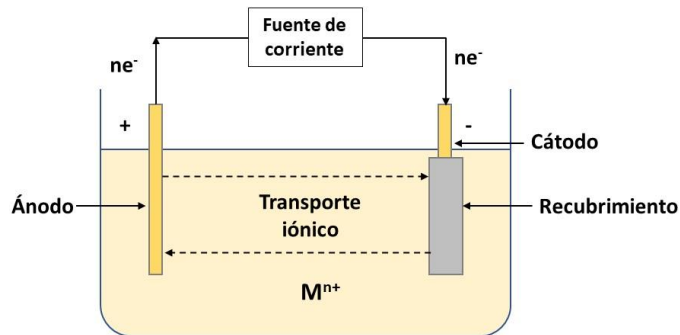


**Figura 4.** Esquema simplificado de la electrodeposición de un metal en un sustrato.

La electrodeposición, es un proceso por el cual un recubrimiento metálico es aplicado sobre una superficie a través de una corriente eléctrica, generalmente continua. Los principales componentes del proceso de electrodeposición se listan a continuación y su representación esquemática se muestra en la Figura 5.

- ◁ Electrolito: solución que contiene los iones del metal que se desea depositar

- ◁ Cátodo: superficie donde se presenta la reacción de reducción también conocido como electrodo de trabajo.  $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$
- ◁ Ánodo: superficie donde se produce la reacción de oxidación. El ánodo puede ser activo o inerte. Cuando el ánodo es activo, generalmente es del mismo metal que se desea depositar. Cuando es inerte, este no sufre ningún cambio químico durante el proceso [24-27].
- ◁ Corriente eléctrica: puede ser directa o pulsante [28-30].



*Figura 5. Principio del proceso de electrodeposición.*

La nucleación electroquímica puede ocurrir en dos mecanismos con cinéticas controladas por la transferencia de carga, transporte de masa, o ambas [21,23,31].

#### **2.4.1 Mecanismo de crecimiento**

Existen dos mecanismos básicos para la formación de un depósito: crecimiento por capas (2D) y crecimiento tridimensional de cristales.

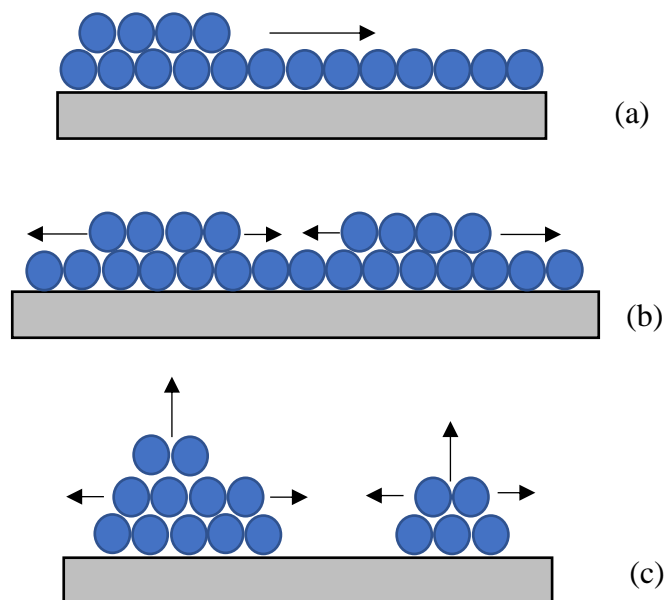
En el mecanismo de crecimiento 2D, los cristales van cubriendo la superficie paso a paso, uno después del otro en forma de cristales contiguos a lo largo de la superficie como se muestra en las Figura 6a y 6b, estas estructuras constituyen una variedad de formas de crecimiento en la electrodeposición del metal [32].

En el mecanismo de crecimiento de cristales en tres dimensiones 3D, el depósito se construye como resultado de la unión de los cristales, Figura 6c, en donde la secuencia de crecimiento durante la electrodeposición en tres dimensiones consiste en cuatro etapas [32]:

1. Formación de núcleos aislados y crecimiento en 3D



2. Unión de los cristales 3D
3. Formación de una red
4. Formación de un depósito continuo



**Figura 6.** Representación esquemática del crecimiento 2D (a, b) y el mecanismo de crecimiento tridimensional (c) [32].

De la formación del depósito en 2D y 3D dependerá la estabilidad relativa del metal sobre el sustrato con respecto al metal depositado sobre sí mismo, de acuerdo con la región de potencial donde se lleve a cabo el proceso. Considerando la deposición de una fase macroscópica 3D de un metal sobre un electrodo del mismo material, la reacción involucrada sería [21]:

Donde  $M^{z+}$  es el ion metálico disuelto en el electrolito. El potencial de equilibrio de la reacción está dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (1)$$

Donde  $E$  es el potencial estándar del par redox,  $a_{M^{z+}}$  es la actividad de los cationes del metal disuelto en el electrolito.  $E^{\circ}$  es el potencial de equilibrio de Nernst para el par redox,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $z$  es la carga del catión,  $F$

es la constante de Faraday, la actividad de una sustancia pura en su estado estándar se define como la unidad, entonces  $a_M = 1$ .

El potencial del electrodo,  $E$ , determina la dirección de la reacción. El metal disuelto  $M$  en la disolución puede depositarse en 3D catódicamente si  $E < E_{eq}$ . Por otra parte, la fase 3D del metal  $M$  es estable cuando  $E > E_{eq}$  y se disuelve anódicamente. Entonces, el potencial de equilibrio de Nernst representa el límite superior del intervalo de estabilidad de la fase del metal en 3D. El sobrepotencial de electrodeposición  $\eta_{dep}$  del electrodo para el par  $M^{n+}/M$  es definido por Vetter [21]:

$$\eta_{dep} = E - E_{eq} \quad (2)$$

En donde  $a_M$  y  $a_{M^{n+}}$  son la actividad de  $M$  (metal adsorbido) cuando  $E = E_{eq}$  y  $a_{M^{n+}}$  respectivamente. Esta definición supone que todos los pasos adicionales involucrados en el proceso, como transferencia de carga, difusión y reacciones químicas en la interfase, son rápidas y pueden considerarse en equilibrio termodinámico. Por ello, como sus contribuciones pueden despreciarse  $\eta_{dep} \approx E - E_{eq}$ . Así, la electrodeposición metálica ocurre a sobrepotenciales catódicos,  $\eta_{dep} < 0$ , por ejemplo a sobresaturación  $S > 1$ , mientras que la disolución ocurre en sobrepotenciales anódicos  $\eta_{dep} > 0$  como a saturación  $S < 1$ .

La electrodeposición de la fase 3D requiere condiciones de sobresaturación, si se considera la saturación del sistema en términos de diferencia de potencial electroquímico de la fase de crecimiento y la fase madre, entonces esta diferencia debe ser negativa para que la nucleación tenga lugar, ya que:

$$\Delta \mu < 0 \quad (3)$$

Esta saturación será positiva cuando el potencial aplicado es negativo respecto del potencial de equilibrio, es por ello que la fase 3D sólo será estable a potenciales negativos con respecto

al potencial de equilibrio. En ciertas condiciones las fases 2D son estables cuando  $\eta < \eta_{UPD}$  y  $\eta > \eta_{OPD}$ . Así, en términos de la diferencia de potencial, se define por convención:

$$\eta_{UPD} = E_{Nernst} - \Delta E_{UPD} \quad \eta_{OPD} = E_{Nernst} + \Delta E_{OPD}$$

Donde UPD por sus siglas en inglés: underpotencial deposition y OPD: overpotencial deposition, están relacionadas con el crecimiento 2D y 3D respectivamente. En este caso, el potencial de equilibrio de Nernst  $E_{Nernst}$  representa el límite de estabilidad de los intervalos de crecimiento 2D y 3D, es decir, que coexisten los dos tipos de fase metálica cuando  $\eta_{UPD} < \eta < \eta_{OPD}$  [21].

Las velocidades de nucleación y crecimiento son función de la sobresaturación aplicada, se dan de acuerdo con los regímenes:

- ◁ Mononucleación: si el periodo de formación del clúster crítico es mucho mayor que el tiempo requerido para cubrir la superficie disponible del electrodo y su subsecuente crecimiento, la transformación involucra sólo un núcleo.
- ◁ Polinucleación: si la velocidad de nucleación es mucho más rápida que el subsecuente proceso de crecimiento, varios núcleos contribuyen a la creación de la nueva fase.
- ◁ Oligonucleación: es el caso intermedio que involucra pocos núcleos.

La velocidad de crecimiento está controlada por la velocidad de propagación del crecimiento del núcleo, para ello hay dos maneras en que los átomos se pueden incorporar a la propagación:

- ◁ La deposición de un ion en cualquier sitio arbitrario de la superficie del cátodo como adátomo y migra hacia los sitios de crecimiento por difusión superficial. En este caso el crecimiento está controlado por el coeficiente de difusión superficial. Es decir, que los adátomos son adsorbidos en cualquier sitio de la superficie del cátodo y posteriormente hacia la periferia de las islas de crecimiento, además de contribuir al crecimiento lateral.

- ◁ Deposición directa en los sitios de crecimiento, que resulta usualmente en crecimiento vertical.

Fleischmann *et al* [33] usaron un método de potencial por pasos y sugirieron que los núcleos se forman de acuerdo con la ecuación (4) la cual es la base para la mayoría de los modelos matemáticos reportados [27].

$$\frac{dN}{dt} = A - kN \quad (4)$$

Donde  $A$  es la frecuencia de nucleación,  $N$  es el número de núcleos en función del tiempo,  $N_0$  es el número máximo posible de núcleos en ausencia de un proceso de crecimiento (número de sitios activos) y  $t$  es el tiempo desde la aplicación de potencial.

De acuerdo con esta aproximación, la cinética de nucleación se puede categorizar como:

- ◁ Instantánea: cuando la frecuencia de nucleación  $A$  es muy alta y todos los sitios preferenciales se convierten dentro del núcleo durante las etapas iniciales de la electrodeposición. Para este caso, la ecuación se reduce a:

$$(5)$$

- ◁ Progresiva: cuando la frecuencia de nucleación  $A$  es pequeña y ocurre sólo en determinados sitios preferenciales  $N_0$ , para la etapa inicial (tiempo muy pequeño), la ecuación (4) se reduce a:

$$(6)$$

## 2.5 Aluminio

El aluminio, por su abundancia, es el más utilizado a nivel industrial debido a su baja densidad (respecto al hierro y cobre), versatilidad en las propiedades mecánicas de sus aleaciones, alta resistencia a la corrosión, acabado superficial atractivo y posibilidad de anodizado, bajo precio y facilidad de reciclaje [34,35]. Debido a que ofrece resistencia a la corrosión, se busca que estas características puedan ser aportadas a la superficie de otros materiales por medio de un recubrimiento de aluminio, el cual es una aplicación deseable [34].

### 2.5.1 Electrodeposición de aluminio

Los revestimientos de aluminio juegan un papel importante en las industrias modernas como material ligero en automóviles y aviones, así como con fines decorativos. Además, la resistencia a la corrosión del Al contra el ataque químico y atmosférico debido a la formación de capas de óxido, como resultado de la exposición al aire, lo convierte, por ejemplo, en un material interesante de recubrimiento para el acero.

El revestimiento tiene una buena adherencia, se corroe poco, es de color plateado, se puede pulir fácilmente, muestra una buena adhesión al barniz y tiene una alta reflectividad de la luz y el calor, por lo que se puede utilizar en aislamiento térmico en edificios y en el desarrollo de diversos dispositivos ópticos.

El aluminio se recupera de los minerales con el proceso Hall-Héroult, el cual consiste en una electrolisis a 1000 °C, una temperatura a la que la criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y el aluminio están en estado líquido [36,37] pero este método no es adecuado para recubrir otros metales con aluminio. Actualmente, existen varios métodos disponibles para el recubrimiento de aluminio, como el recubrimiento por pulverización térmica, inmersión en caliente, revestimiento, unión por rodillo, deposición física y química de vapor y galvanoplastia, pero todos estos métodos, excepto el de galvanoplastia, son costosos, se realizan a temperaturas elevadas que pueden dañar las muestras, y no es adecuado para obtener una película delgada del metal. La galvanoplastia se ha empleado con éxito para obtener una película delgada de aluminio con mayor pureza y menor porosidad, tiene una buena resistencia a la corrosión y se puede evitar el estrés térmico ya que el proceso se puede realizar por debajo de 180 °C [38].

El aluminio no puede ser electrodepositado a partir de una solución acuosa debido a su potencial estándar ( $E^\circ = -1.7 \text{ V vs. NHE}$ ). El proceso de electrodeposición estaría restringido por la evolución de hidrógeno sobre la superficie del cátodo; en consecuencia, el aluminio solo puede ser electrodepositado a partir de electrolitos apróticos no acuosos tales como sales fundidas, solventes orgánicos y DES. Muchos de estos electrolitos son sensibles al aire y la humedad, por lo que el proceso de electrodeposición debe llevarse a cabo en una atmósfera inerte, como argón o nitrógeno.

### 2.5.2 Electrodeposición de aluminio a partir de sales fundidas de cloroaluminato

La electrodeposición en líquidos iónicos presenta ventajas. La baja temperatura de trabajo (120 °C y superior) en comparación con el proceso de recubrimiento en caliente suprime la formación de compuestos intermetálicos frágiles en la capa inferior. La mayor conductividad eléctrica del electrolito (de 1 a 2 órdenes) permite realizar la electrólisis a densidades de corriente más altas. Hay menos toxicidad y no hay peligro de explosión y el control del espesor de la capa de Al lo hace potencialmente atractivo para una aplicación más amplia. El aluminio puede ser electrodepositado en sales fundidas de cloroaluminato, principalmente cloruros, donde el Al puede alimentarse utilizando un ánodo de aluminio soluble o a través de la descomposición electroquímica de las especies electroactivas,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^+$ , formadas en la mezcla del  $\text{AlCl}_3$  fundido (ácido de Lewis) y el cloruro de metal (base de Lewis) de relación molar 2:1. La reducción electroquímica de las especies electroactivas ocurre por la siguiente reacción [39]:

Los inconvenientes de la sal fundida de  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  son la presión de vapor alta de  $\text{AlCl}_3$ , que puede provocar explosiones a temperaturas elevadas y el hecho de que la masa fundida es muy corrosiva. Así, los IL podrían ser una alternativa a estos inconvenientes [40].

### 2.5.3 Electrodeposición de aluminio en líquidos iónicos

La electrodeposición de aluminio en IL se puede realizar a temperatura ambiente. Los electrodepósitos de aluminio obtenidos son generalmente de buena calidad, alta pureza, baja porosidad y resistentes al calor. Los IL populares incluyen los cloroaluminatos, los cuales se preparan mezclando  $\text{AlCl}_3$  anhidro con un haluro orgánico adecuado. Este tipo de IL puede considerarse como la primera generación. Además, es el sistema más simple desde el cual el aluminio se puede electrodepositar fácilmente. A medida que cambia la relación molar de esta mezcla, la masa fundida se puede clasificar como básica, neutra o ácida en el sentido de la acidez de Lewis. En la relación 1:1, derretimiento neutral, el aluminio está presente casi por completo como iones  $\text{AlCl}_4^+$ , mientras que en el derretimiento 2:1 está presente como  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^+$ . En los fundidos que tienen una relación molar entre 1:1 y 2:1, estarán presentes los

iones  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  y  $\text{AlCl}_4^-$ . Las propiedades ácido-base de la masa fundida a temperatura ambiente pueden describirse mediante el siguiente equilibrio [41,42].

con una constante de equilibrio (K) de  $3.8 \times 10^{13}$  a 30 °C. En los ácidos fundidos, el ion  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  es la única especie a partir de la cual se puede electrodepositar el aluminio de acuerdo con la siguiente reacción:

En presencia de exceso de  $\text{AlCl}_3$ , la siguiente reacción es prácticamente completa:

Varias investigaciones han reportado la utilización de LI de cloroaluminato combinados con otros compuestos para obtener depósitos de aluminio de alta calidad. Por ejemplo, el  $\text{AlCl}_3$ -cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ( $\text{AlCl}_3$ -[EMIm] Cl) y el  $\text{AlCl}_3$ -cloruro de N-butilpiridinio ( $\text{AlCl}_3$ -N-BPC) se han utilizado ampliamente en la electrodeposición de aluminio y sus aleaciones.

### **2.5.3.1 Electrodeposición de aluminio en líquidos iónicos basados en $\text{AlCl}_3$ -imidazolio**

El LI  $\text{AlCl}_3/\text{Cl}$  [EMIm] es especialmente atractivo para la electrodeposición de aluminio y sus aleaciones porque tiene un punto de fusión muy bajo en una amplia gama de composiciones, alta conductividad eléctrica intrínseca a temperatura ambiente y baja presión de vapor [43]. Este sistema fue ampliamente utilizado por varios autores para electrodepositar aluminio y sus aleaciones. Hurssey *et al.* reportaron trabajos sobre la electrodeposición de aluminio y aleaciones de metal de transición-aluminio [44-47] y aleaciones ternarias [48]. Estas aleaciones son tecnológicamente importantes debido a su resistencia a la corrosión, especialmente a la corrosión por picadura, y en algunos casos a sus propiedades magnéticas. Jiang *et al.* [49] han estudiado de la electrodeposición, la nucleación electroquímica y la morfología de la superficie del aluminio en electrodos de tungsteno y aluminio a partir de un

LI formado por  $\text{AlCl}_3:\text{Cl}$  [EMIm] con relación molar de 2:1. Los electrodepositos obtenidos en los electrodos de tungsteno y aluminio fueron densos, continuos y con buena adherencia. El LI formado por  $\text{AlCl}_3:\text{Cl}$  [EMIm] (60/40 % mol) se usó para electrorrecubrir acero suave mediante revestimientos de aluminio, con buena adherencia y altamente resistentes a las rasgaduras [50], la calidad del depósito se puede mejorar utilizando técnicas de recubrimiento por pulsos [51,52] o mediante la adición de algunos solventes orgánicos como el benceno y el metiliterbutileter [52], los cuales mejoran la morfología de la superficie del depósito. También es posible electrodepositar electroquímicamente aluminio nanocrystalino en LI proveniente de los ácidos de Lewis basados en  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{Cl}$  [EMIm] en condiciones galvanostáticas mediante la adición de ácido nicotínico [53].

Lai y Amr [54] reportan la electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo, platino y tungsteno, a temperatura ambiente utilizando el LI  $\text{AlCl}_3\text{-Cl}$  [EMIm]. Los autores estudiaron el mecanismo de los procesos de electrodeposición y disolución en este sistema, cuyos resultados indicaron que el proceso de deposición en estos sustratos esta precedido por una etapa de nucleación y es cinéticamente complicado. Además, encontraron que el aluminio electrodepositado era inestable y estaba sujeto a un proceso de corrosión lento. Esto se debe probablemente a las impurezas y al catión orgánico presente en la masa fundida. Esto podría evitarse mejorando la calidad del depósito de aluminio obtenido en LI  $\text{AlCl}_3\text{-Cl}$ [EMIm] mediante la adición de algún cosolvente, como por ejemplo el benceno [55].

### **2.5.3.2 Electrodeposición de aluminio en el sistema $\text{AlCl}_3/\text{N-BPC}$**

El sistema  $\text{AlCl}_3$ -cloruro de N-butilpiridino ( $\text{AlCl}_3\text{-N-BPC}$ ) es líquido a temperatura ambiente en un amplio intervalo de composición (relación molar de 0.75:1 a 2:1  $\text{AlCl}_3/\text{N-BPC}$ ) [56].

Para investigar el mecanismo de las reacciones de deposición y disolución de aluminio en sales fundidas de  $\text{AlCl}_3\text{-N-BPC}$  a temperatura ambiente, se han utilizado electrodos de carbón vítreo, tungsteno [57] y platino [58]. Los estudios han demostrado que la electrodeposición de aluminio a partir de ese líquido en electrodos de carbón vítreo y tungsteno es cinéticamente complicada y la velocidad de corrosión del aluminio es linealmente proporcional a la acidez de la masa fundida a 40 °C. Esta corrosión, además de ser asociada a las impurezas, también



se relaciona a la presencia del catión orgánico butilpiridino ( $\text{BuPy}^+$ ) [57]. En los electrodos de platino se ha observado, que la reacción de deposición del aluminio es casi un proceso reversible y existe evidencia de formación de aleaciones de Pt-Al en las etapas iniciales de deposición de aluminio [58].

Robinson y Osteryoung [59] estudiaron los procesos de electrodeposición y separación de aluminio en sales fundidas de  $\text{AlCl}_3\text{-N-BPC}$  con y sin benceno en electrodos de tungsteno, platino y carbón vítreo. En los líquidos ácidos, para los tres electrodos, se observó que la reducción de los iones  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  implica un proceso de nucleación, mientras que en los electrodos de tungsteno y platino también se observó un depósito potencial. Los resultados sobre la electrodeposición de aluminio en sustratos inertes mostraron que el aluminio se corroe lentamente en fundidos ácidos y mezclas de benceno fundido, debido a trazas de impurezas oxidantes, mientras que en sistemas básicos el aluminio reduce el catión ( $\text{BuPy}^+$ ). Yang [60] reportó el electrodeposito de aluminio a partir de un líquido ácido de este sistema mediante el uso de corriente continua y métodos de corriente de pulso a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . La calidad de la capa de aluminio depositada se mejoró aplicando corriente pulsada lo que disminuyó el tamaño de partícula y mejoró la adhesión [61].

## **2.6 Electrodeposición de metales utilizando DES**

La deposición de metales y aleaciones para el revestimiento industrial de superficies es actualmente una práctica industrial bien establecida [62]. Varios procesos se utilizan para obtener una variedad de recubrimientos electrodepositados con características y funcionalidades diferentes. Sin embargo, existen algunas limitaciones importantes, ya que no todas las combinaciones de metal/sustrato son posibles. Estas limitaciones están relacionadas con la naturaleza de los electrolitos utilizados para la mayoría de los procesos de metalizado dado que son a base de agua.

Los DES son una clase de solventes no acuosos utilizados recientemente para el recubrimiento de metales, especialmente para la protección contra la corrosión de metales menos nobles, así como para la tecnología de sensores, en combinación con otros nanomateriales como polímeros y materiales de carbono. Esta clase de solventes afecta fuertemente la composición y la morfología del depósito, lo que en consecuencia contribuye

a una mejora en las propiedades eléctricas, conductivas y mecánicas finales de los depósitos. Sin embargo, parámetros como la temperatura, la viscosidad y el uso de aditivos [63-67], deben ajustarse para obtener una electrodeposición ideal de metal cuando se usa DES como solvente.

La mayoría de las investigaciones se han realizado utilizando cloruros y complejos metálicos formados entre los ácidos de Lewis del metal y la base de Lewis del DES. Los DES tienen una capacidad de solubilidad alta para sales metálicas, óxidos metálicos e hidróxidos. Esta propiedad inusual confiere a estos solventes una gran ventaja sobre los electrolitos acuosos y orgánicos. Además, permiten la formación de películas metálicas más gruesas [68].

Algunos de los metales y aleaciones comunes electrodepositados usando DES como disolvente son: níquel usando como electrolito  $\text{ChCl}$ -urea sobre aluminio [69], y cobre utilizando  $\text{ChCl}$ -EG [70]. Debido a su bajo costo y capacidad de protección contra la corrosión, el Zn es usado en la industria del acabado de metales. Para este metal se han realizado estudios utilizando diferentes DES como alternativas a la solución acuosa, en particular las mezclas eutécticas de  $\text{ChCl}$ -EG y  $\text{ChCl}$ -urea [62].

Otro ejemplo es el aluminio, y como se ha comentado no es posible electrodepositarlo en solventes acuosos debido a su potencial de electrodo, por lo cual la búsqueda de nuevas estrategias para la electrodeposición del aluminio es un campo de investigación importante en el almacenamiento de energía y recubrimientos anticorrosivos [71]. Recientemente, el uso de los DES ha permitido superar las dificultades de la electrodeposición de la solución acuosa. La electrodeposición de aluminio se ha realizado utilizando mezclas eutécticas tipo I ( $\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x^{\dagger}$ ), pero la reacción anódica es muy lenta y limita la velocidad de reacción. Por lo tanto, el uso de una mezcla eutéctica tipo IV ( $\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^{\dagger}$ ), ver Tabla 1, también se ha investigado y se ha demostrado que no es necesario tener cationes de amonio cuaternario para la electrodeposición del Al. Aunque la reacción anódica aún es lenta y debe investigarse más a fondo para aumentar la velocidad de deposición, la simple adición de acetamida a  $\text{AlCl}_3$  parece conducir a electrolitos que favorecen la electrodeposición de Al, relativamente insensible al agua [72-74].

Tabla 1. Los principales tipos de DES [74]

| Tipo | Fórmula   | Condiciones                                      |
|------|---|--|
| I    | $\text{Cat}^+\text{X}^{\text{I}} z\text{MCl}_x^{\text{I}}$                              | M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In                        |
| II   | $\text{Cat}^+\text{X}^{\text{I}} z\text{MCl}_x.y\text{H}_2\text{O}$                     | M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe                            |
| III  | $\text{Cat}^+\text{X}^{\text{I}} z\text{RZ}$  | Z: $\text{CONH}_2$ , $\text{COOH}$ , $\text{OH}$ |
| IV   | $\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+.\text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^{\text{I}}$ | M: Al, Zn; Z: $\text{CONH}_2$ , $\text{OH}$      |

## 2.7 Convección forzada

Existen técnicas electroquímicas en las que el electrodo se mueve con respecto a la solución, (por ejemplo, discos rotatorios, electrodos de gota de mercurio, electrodos de mercurio giratorios, electrodos vibratorios). O aquellos en los que hay un flujo forzado de solución a través de un electrodo estacionario. Los métodos que implican el transporte de masa convectiva de reactivos y productos a veces se denominan métodos hidrodinámicos, y las técnicas que involucran la medición de corriente límite,  $j_{\text{lim}}$ , o curvas  $j$ - $E$  se denominan amperometría hidrodinámica y voltamperometría, respectivamente [26].

La ventaja de los métodos hidrodinámicos es que se alcanza un estado estacionario con rapidez y se pueden realizar mediciones con precisión. Además, las velocidades de transferencia de masa hacia la superficie del electrodo, en estos métodos, son típicamente mayores que las velocidades de difusión por sí solas, por lo que la contribución relativa de la transferencia de masa a la cinética de transferencia de electrones es a menudo menor. Aunque al principio podría parecer que la variable de tiempo se pierde en los métodos convectivos de estado estacionario, esto no es así, porque el tiempo entra en el experimento como la velocidad de rotación del electrodo o la velocidad de la solución con respecto al electrodo. Los tratamientos teóricos involucrados en estos métodos también son más difíciles e implican resolver un problema hidrodinámico (por ejemplo, determinar los perfiles de velocidad del flujo de la solución como funciones de las velocidades de rotación, las viscosidades de la solución y las densidades) antes de que se pueda abordar el problema electroquímico [26].

Por otro lado, los procesos de formación de fases ocurren por medio de mecanismos de nucleación y crecimiento. En condiciones termodinámicas que garantizan la viabilidad de una transformación de fase, los núcleos son estructuras estables que surgen de la agrupación de átomos o moléculas que constituyen centros para el crecimiento de la nueva fase transformada. En general, las transformaciones de fase pueden surgir por cambios de presión, temperatura, composición o, en sistemas electroquímicos, por cambios del potencial eléctrico., impulsados por reacciones de transferencia de carga [75].

### 2.7.1 Electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (RDE) es uno de los pocos sistemas de electrodos convectivos para los que las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de difusión convectiva se han resuelto rigurosamente en el estado estacionario [26].

Von Karman y Cochran obtuvieron el perfil de velocidad,  $v$ , de un fluido cerca de un disco rotatorio resolviendo las ecuaciones hidrodinámicas en condiciones de estado estacionario [26,76]. El disco rotatorio succiona el fluido hacia su superficie y, debido a la fuerza centrífuga, proyecta la solución hacia afuera desde el centro del electrodo en una dirección radial. El fluido en la superficie del disco se repone mediante el flujo normal hacia la superficie. Debido a la simetría del sistema, es conveniente escribir las ecuaciones hidrodinámicas en términos de coordenadas cilíndricas. Una vez que se ha determinado el perfil de velocidad, se puede resolver la ecuación de difusión-convección para el electrodo de disco rotatorio, escrita en coordenadas convenientes y con condiciones de borde apropiadas [26]. Con el análisis matemático correspondiente se llega al uso de la ecuación de Levich [29,76,77].

(7)

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  es la concentración en el seno de la disolución del analito ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\text{rad}/\text{s}$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $\text{C}/\text{mol}$ ),  $n$  es el número de moles de electrones transferidos en la reacción electroquímica y  $A$  es el área específica del electrodo ( $\text{cm}^2$ ).

La ecuación (7) se aplica bajo limitación por transferencia de masa en el RDE y predice que la densidad de corriente límite,  $i_{lim}$ , es proporcional a  $\omega^{1/2}$  y  $C$ . La constante de Levich como  $k_L$ , que es el análogo RDE de la constante de corriente de difusión o la función de corriente en voltamperometría o la constante de tiempo de transición en cronopotenciometría.

El modelo simple de capa de difusión en estado estacionario es:

$$(8)$$

$$(9)$$

Así, para el RDE

$$(10)$$

$$(11)$$

Los conceptos y resultados del modelo de la capa de difusión a menudo se pueden usar en problemas de RDE y, cuando sea necesario, se puede sustituir el valor apropiado de  $\omega$  para obtener las ecuaciones finales [77]. Si bien la ecuación de Levich (7) es suficiente para muchos casos, se encuentran disponibles formas mejoradas basadas en derivaciones que utilizan más términos en la expresión de velocidad [26].

La posibilidad de controlar la sobresaturación mediante la aplicación precisa de diversas condiciones de sobrepotencial durante la formación de fases, metálicas otorga a los métodos electroquímicos el carácter de herramienta ampliamente utilizable, con capacidades únicas para estudiar y modificar superficies con posibilidades significativas de control de velocidad del proceso general, así como influencia directa en las morfologías y dimensionalidad resultantes [78].

### 2.7.2 Electrodeposición de metales bajo convección forzada

La electrodeposición de metales bajo limitación, por la difusión seguido de nucleación y crecimiento tridimensional, es un área de considerable interés. El modelado de los transitorios potenciostáticos de corriente de depósito es un método informativo de análisis,

que revela parámetros potencialmente importantes, tales como: la velocidad de nucleación y la densidad numérica de sitios activos. Hyde y Compton [79] estudiaron la electrodeposición de plomo bajo condiciones hidrodinámicas, y aplicando un modelo determinaron la nucleación y el crecimiento del plomo. Bajo esta premisa, dentro del grupo de trabajo, se ha realizado la electrodeposición de metales bajo estas condiciones y aplicando el modelo antes mencionado [78]. Se ha observado que los trabajos reportados a velocidades de rotación e  $q p u k f g l c$ , los ajustes transitorios potencioestáticos de corriente no pueden analizarse con ninguno de los formalismos teóricos propuestos hasta ahora. Por lo que a  $x g n q e k f c f g u " \tilde{o} c n v c u \tilde{o} " g u " r q u k d n g " t g c n k u n c t " g n " c$  formalismo teórico, de cuya expresión es posible obtener parámetros cinéticos de interés que están relacionados con: frecuencia de nucleación ( $A$ ), densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ) y espesor de la capa de difusión ( $\delta$ ) [78,79]. Cabe mencionar que los trabajos aquí mencionados se utilizaron para electrolitos acuosos, por lo que es de interés en este proyecto, el realizar la electrodeposición de aluminio bajo convección forzada utilizando un DES, es decir, un disolvente no acuoso.

## 2.8 Modelos de nucleación y crecimiento

En la electrodeposición y disolución de metales y aleaciones, existe un cúmulo de información especializada en la preparación superficial previa a la electrodeposición, del proceso de electrodeposición, y del acabado superficial de recubrimientos sobre distintos metales  $0 " G p " g n " r t g u g p v g " v t c d c l q " u g " v t c v c t ^ a " u \gg n q "$  son unas de las etapas del proceso de electrodeposición de metales [80].

Las reacciones de electrodeposición ocurren en la interfase electrodo/ electrolito bajo la influencia de un campo eléctrico, e incluyen varios fenómenos ligados a la formación de nuevas fases. Fleishman y Thirsk [81] correlacionaron aspectos cinéticos con la estructura de  $g n g e v t q f g r \gg u k v q u . " \{ " f g e \uparrow c p " \tilde{o} g n$  en el control de  $f g " n c " g n c " e k p ^ 2 v k e c " f g " p w e n g c e k \gg p \tilde{o} 0 "$

En el tema de electrocristalización los autores más relevantes han sido Fleischmann y Thirsk [81], Gunawardena [82,83], Scharifker y Mostany [84], Bosco y Rangaranjan [85], Sluyter y

Rechbach [86], Scharifker y Hills (SH) [87], Heerman y Tarallo (HT) [88-89] y Palomar-Pardavé *et al* [90]. En los párrafos siguientes se describen algunos modelos propuestos por estos autores y cada uno de acuerdo con sus consideraciones. Los modelos en cuestión asumen diferentes formas geométricas para los núcleos, entre las cuales están los cilíndricos bidimensionales, semiesféricos tridimensionales, troncos cónicos, con forma piramidal de cuatro caras, y diferentes etapas limitantes tales como la incorporación de adátomos a los núcleos en crecimiento o la difusión.

### 2.8.2 Modelo de Scharifker-Hills (SH)

En los años 80's, Scharifker-Hills (SH), desarrollaron un modelo el cual considera crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por la difusión [87] y es válido para los casos límites de nucleación instantánea (ecuación 14) o progresiva (ecuación 15).

$$\text{-----} \tag{12}$$

$$\text{-----} \quad \text{-----} \tag{13}$$

Donde:  $\tau$  -  $t$  y  $n$ , es la carga del metal electrodepositado,  $D$  coeficiente de difusión,  $c$  concentración,  $A$  frecuencia de nucleación.

Nucleación instantánea

$$\text{-----} \quad \text{-----} \quad \text{-----} \tag{14}$$

Nucleación progresiva

$$\text{-----} \quad \text{-----} \quad \text{-----} \tag{15}$$

### 2.8.3 Modelo de Scharifker-Mostany (SM)

El modelo de Scharifker-Monstany (SM) [84], ecuación (16), es una la mejora al de SH ya que no se limita a los mecanismos de nucleación instantánea o progresiva (que son casos límites en este modelo más general) y se puede determinar por separado  $A$  y  $N_0$ .

$$\frac{i}{i_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha n F A_0 C_0} \frac{dN}{dt}} \quad (16)$$

#### 2.8.4 Modelo Heerman-Tarallo (HT)

El modelo de SM calcula la fracción de superficie del electrodo para la densidad de corriente como la difusión plana a esta fracción superficial, así que el espesor de la capa de difusión en el caso de ocurrir solapamiento es sólo función del tiempo. Heerman y Tarallo establecen que esto es físicamente incorrecto porque ese procedimiento permite a la capa de difusión expandirse a la misma velocidad, independientemente de que se hayan generado núcleos o no [91]. Así, el espesor de la capa de difusión debe ser función del tiempo, pero también de la constante de la frecuencia de nucleación ( $A$ ) [88,89]. La característica de este modelo es que calcula la fracción de la superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión (parámetros  $N_0$ ,  $A$  y  $D$ ), mediante ajustes no lineales de los datos experimentales y considera núcleo semiesférico del depósito formado.

$$\frac{i}{i_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha n F A_0 C_0} \frac{dN}{dt}} \quad (17)$$

$$\frac{i}{i_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha n F A_0 C_0} \frac{dN}{dt} + \frac{1}{\alpha n F A_0 C_0} \frac{dN}{dt} \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha n F A_0 C_0} \frac{dN}{dt}}} \quad (18)$$

Donde:  $i$  es la densidad de corriente

#### 2.8.5 Modelo de Palomar-Pardavé *et al*

Los modelos mencionados consideran la existencia de proceso de nucleación puros, en donde el efecto ocasionado por la reducción de protones por lo general se desprecia. Palomar-Pardavé *et al* han tomado en cuenta la contribución de la reducción de protones (o de cualquier otra reacción electroquímica que pueda ocurrir sobre la superficie de los núcleos en crecimiento) durante la electrodeposición en un crecimiento 3D controlado por la difusión [90]. Este modelo en particular resulto ser exitoso, debido al buen ajuste no lineal obtenido a partir del mismo. En el caso de nucleación y crecimiento de núcleos metálicos, estos se



producen simultáneamente con el proceso de reducción de protones, es decir, una reacción concomitante.

$$\frac{dC}{dt} = \dots \quad (19)$$

Donde cada parámetro está asociado a:

**Constante de reducción de protones**

$$\dots \quad (20)$$

Donde:

$$\dots \quad (21)$$

**Número de sitios activos**

$$\dots \quad (22)$$

Donde:

$$\dots \quad (23)$$

**Frecuencia de nucleación**

$$\dots \quad (24)$$

**Coefficiente de difusión**

$$\dots \quad (25)$$

Los modelos aplicables en el caso del crecimiento en 3D limitados por la difusión como los propuestos por Scharifker y Mostany [84], Sluyters-Rehbach *et al.* [86], Heerman y Tarallo [88-89], Palomar-Pardavé *et al* [90] y Mirkin y Nilov [91] cuando existen condiciones de convección forzada, no son aplicables. Por ello Hyde y Compton [79] proponen un nuevo modelo para describir la nucleación controlada por la difusión de centros hemisféricos bajo condiciones de convección forzada, de manera similar a la propuesta por Scharifker y Mostany. Se ha demostrado que los transitorios obtenidos bajo estas condiciones deberían mostrar un crecimiento monótono del transitorio, seguida por la convergencia a una corriente límite. El modelo siguiente corresponde al mencionado Hyde y Compton. Para el presente

trabajo, se utilizó este modelo modificado para describir a los transitorios potencioestáticos de corriente bajo condiciones de convección forzada.

## 2.9 Modelo de Hyde y Compton (HC)

El modelado de los transitorios potencioestáticos de corriente de depósito es un método informativo de análisis, que revela parámetros potencialmente importantes, tales como: la velocidad de nucleación y la densidad numérica de sitios activos. Actualmente hay varios modelos comparativos, basados en supuestos ligeramente diferentes. Una característica de todos estos modelos es que utilizan la difusión de Cottrell para describir el flujo total hacia la superficie del electrodo, una suposición que sólo es válida en condiciones de reposo. En condiciones hidrodinámicas, estos modelos son inaplicables. Hyde y Compton [79] han derivado un modelo que describe la respuesta de corriente potencioestática a la deposición en condiciones de convección forzada. La ecuación (26) es la aproximación de este modelo propuesto y en la cual los términos más allá de  $t^3$  se asumen despreciables.

$$j(t) = j_0 \left[ 1 - \frac{P}{v} \left( \frac{t}{\tau} \right)^3 \right] \quad (26)$$

La ecuación (26) modificada con el proceso de adsorción y sin el llamado factor de corrección ( $j_0$ ), en la forma parametrizada queda de la siguiente manera:

$$j(t) = j_0 \left[ 1 - \frac{P}{v} \left( \frac{t}{\tau} \right)^3 \right] \quad (27)$$

Donde  $j(t)$  es la densidad de corriente ( $A/cm^2$ ),  $t$  es el tiempo (s) y cada parámetro  $P$  está asociado a:

$$P = v \quad (28)$$

$$P = \frac{v}{\tau} \quad (29)$$

$$R c t c " u q d t g r q v g p e k c n g u " c n v q u " * + " n c " g e$$

$$\frac{A}{C} = \frac{j_0}{F} \left( \frac{M}{N_0} \right)^{1/2} \left( \frac{t}{z} \right)^{1/2} \quad (30)$$

### 3 *Espesor de la capa de difusión*

$$\delta = \left( \frac{D t}{C} \right)^{1/2} \quad (31)$$

### 3 *Adsorción*

$$\quad (32)$$

Donde A es la frecuencia de nucleación, C concentración de la especie electroactiva, D coeficiente de difusión de la especie electroactiva,  $\delta$  espesor de la capa de difusión, F constante de Faraday, j densidad de corriente,  $j_0$  corriente de compensación (factor de corrección), M masa molar de la especie electroactiva,  $N_0$  densidad numérica de sitios activos,  $n$  densidad de la especie electrodepositada, t tiempo, z número de electrones transferidos.

## 2.10 Referencias

- [1] L. R. J. C. n. n. g. v. v. "c-Vg0t" cYvgwnt vq"pK q"pökteq"qNk s wk f u < " Uq n x g p v u " h *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 5, pp. 350863576, Apr. 2011.
- [2] F. O. C. Y. c. n. u. j. " M. O. T. L. N. q. x. g. n. q. e. m. " c. p. f. R. O. N. k. e. g. p. e. g. " ö electrochemical microscopy in room-temperature *Chem. Soc. Rev.* vol. 39, no. 1, pp. 418564194, Oct. 2010.
- [3] F. Endres, D. MacFarlane, and A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Wiley, 2008.
- [4] J. Dupont and J. D. U. e. j. q. n. v. g. p. " ö Q. p. v. j. g. " u. v. t. w. e. v. w. t. -metal'nanoparticles in t h c e g " r t q k q p k e " *Chem. Soc. Rev.* vol. 39, no. 5, pp. 178061804, Apr. 2010.
- [5] R. D. Rogers, K. R. Seddon, and S. Volkov, Eds., *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2002.
- [6] O. O. L. G. c. t. n. g. " U. O. R. M. c. v. f. e. t. g. " c. p. f. M. O. T. U. g. f. f. q. p. " ö R. c. t. c. f. t. c. o. c. v. k. e. c. n. n. { " k. p. h. n. w. g. p. e. g. " v. *Org. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 7076710, Mar. 2004.
- [7] C. O. T. q. o. g. t. q. " C. O. U. c. p. v. q. u. " L. O. V. q. l. q. " c. p. f. C. O. T. q. f. t. ¶ i. w. g. | . " ö V. n. k. s. w. k. *Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 1, pp. 2686273, Feb. 2008.
- [8] C. Vidal-X. k. f. g. u. " ö F. k. u. q. n. x. g. p. v. g. u. " G. w. v. <sup>2</sup> e. v. k. Solvents: R. e. v. q. s. h. i. s. o. p. v. e. n. t. e. s. u. " \* F. G. U. " F. d. k. q. t. g. p. q. x. c. d. n. g. u. " g. p. " e. c. v. <sup>a</sup> n. k. u. k. u. " j. q. o. q. *Tests, pUgic Oviadg*, pp. 60, c " r. q. t. " o. g. v. 2013.
- [9] [ O. [ w. " Z. O. N. w. " S. O. \ j. q. w. " M. O. F. q. p. i. " J. O. [ c. q. " c. p. f. " U. O. \ j. c. p. Synthesis, characterization, and quantitative structure-d k q f g i t c f c v k *Chem. + AgEnrc Iv* vol p u j k r . ö " 14, no. 35, pp. 11174611182, Dec. 2008.
- [10] M. O. F. O. Y. g. c. x. g. t. " J. O. L. O. M. k. o. " L. O. U. w. p. -toxicity and Biocompatibility c t n c p g. " c. of a f c o k n { " q. h. " e. j. q. n. k. p. g. " r. j. q. u. r. j. c. v. g. " k. q. p. k. e. " n. *Green Chem.* vol. 12, no. 3, pp. 507651, Mar. 2010.
- [11] H. O. K. n. i. g. p. " F. O. Q. v. v. " F. O. M. t. c. n. k. u. e. j. " E. O. T. g. k. n. " C. O. -R. e. n. o. d. g. t. i. g. hydroxymetj { n h w t h w t c n " k p " j k i j n { " e q *Green Chem*, vol. 11, no. 12, pp. " o. g. n. v. k. p. i. "

- 194861954, Dec. 2009.
- [12] F O " T g k p j c t f v . " H O " K n i g p . " F O " M t c n k u e j . " D O " M 3 / 4 p k i . " c p f " t g c e v k q *Green Chem.* vol. 10, no. 11, pp. 117061181, Nov. 2008.
- [13] U O " I j q u j " c p f " U O " T q { . " ö G n g e v t q e j g C o C l 2 e H 2 O " E G M u f : g " t " f g r q u k *Coatings Technol.*, vol. 238, pp. 1656173, Jan. 2014.
- [14] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérô g . " ö F g g r " g w v g e v k e " u q n x g p v u < " I c p f " c r r n *Chem. Soc. Rev.* vol. 41, no. 21, pp. 710867146, 2012.
- [15] C O " R O " C d d q v v . " L O " E O " D c t t q p . - b ä s e d O f f i c i o L i q u i d s w i t h m e t a l - c o n t a i n i n g " F O " Y k n u c a n i o n s a n d c a t i o n s . *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 22, pp. 649566501, 2007.
- [16] U O " V c p i . " I O " C O " D e m a g t a l c o h e f u n c t i o n a l i z e d t a s k - s p e c i f i c i b o n e C o n d i t i o n s : A t t r a c t i v e r t q r g t v k g u " c *Chem. Soc. Rev.* vol. 41, no. 10, pp. 403064066, Apr. 2012.
- [17] C O " R O " C d d q v v . " F O " D q q v j d { . " I O " E c r r g t . " F O " N O " F c x k g u . " c d g v y g g p " e j q n k p g " e j n q t k f g " c p f " e c t d q z *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 29, pp. 914269147, Jul. 2004.
- [18] U O " M j c p f g n y c n . " [ O " M O " V c k n q t . " c p f " O f f i c i a l a n d s u s t a i n a b l e F g g r " g w v g u q n x g p v l e c v c n { u v " u { u v *Journal of Molecular Liquids*, vol. 215, Elsevier B.V., pp. 3456386, 01-Mar-2016.
- [19] M O " U j c j d c | . " H O " U O " O l c n n k . " O O " C O " J c u j k o . " c p f " K O " O O " C n c v " f k h h g t g p *Thermochim. Acta*, vol. 515, no. 1-2, pp. 67672, Mar. 2011.
- [20] C O " R O " C d d q v v . " I O " E c r r g t . " c p f " U O " I t c { . " ö F g u k i p " q h " k o *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 4, pp. 8036806, Apr. 2006.
- [21] I O " F g p w c w n v . " ö G n g e v t q e j g o k e c n " R j c u g " H q t o f M e t a l p " c p f " I t c F g r q u *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, no. 5, pp. 5646565, 1998.
- [22] C O " R O " C d d q v v . " O O " C | c o . " M O " U O " T { f g t . " c p f " U O " U c n g g o . " u q n x g p v u " w u k p i " c v *Trak. Inst. Mec. Finisg.* vol. 96, no. 6, pp. 2976303, Nov. 2018.
- [23] D O " T O " U e j c t k h m g t " c p f " L O " O q u v c p { . " ö G n g e v t *Mater. kuv c n k | c e Asp. Fundam. y Apl.*, p. 91, 2003.
- [24] F O " R n g v e j g t " c p f " H O " E O " Y *Industrial Electrochemistry*, Dordrecht: Springer, pp. 1659, Netherlands, 1993, pp. 1659.
- [25] M. Paunovic, M.S., *Modern Electroplating*, 5th Edition. Wiley, 2014.
- [26] C O " L O " D c t f . " N O " T O " H c w n m p g t . " c p f " L O " Y k n g { . " ö G N G E V T C r r n k e c v k q p u . ö " 4 2 2 3 0
- [27] M. Paunovic, M.S., *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd. Edition. The Electrochemical Society series., 2000.
- [28] Y O " J O " N g g . " U O " E O " V c p i . " c p f " M O " E - p l a t i n g p r o c e s s e s o n n o n - m e t a l l i c s u b s t r a t e s " p k e m g n " c p f " p c p q o g v *Surface and Coatings Technology* 1999, vol. 120, pp. 6076611.
- [29] C O " H O " \ k o o g t o c p . " F O " I O " E n c t m . " M O " V O - U I C E u p c p ' e p d ' r W d ' I G v g l . *Mater. Lett.*, vol. 52, no. 162, pp. 85690, Jan. 2002.
- [30] [ O " N k . " J O " L k c p i . " N O " R c p i . " D O " Y c p i . " c p f " Z O " N k c p i . " ö P q x O c m k p i " i q q f " f k c o q p f " v q q n u " g *Surf. Coatings Technol.* vol. 201, pp. 592565930, Mar. 2007.
- [31] L O " E j t k u v q r j g t " c p f " D O " O e j g o . " ö V j g " G n g e v t q e j g o k u v t { " L e i c e s t e r , 2 0 0 9 .
- [32] U. D. Nava-Hernández, ö G N G E V T Q F G R Q U K E K ~ P " [ " E C T C E V G T K \ C E K ~ P " F G " T G E N i - R . *Tesis*, Cideteq, pp. 16107, 2013.
- [33] O O " H n g k u e j o c p p " c p f " J O " T O " V j k t u m . " ö V j g " r q v g p v k q u v c v k *Electrochim. Acta*, vol. 1, no. 263, pp. 1466160, Jul. 1959.
- [34] R. Nunes, J. H. Adams and J. C. Bean. " ö X q n w o g " *Rep. Prog. Phys.* vol. 69, pp. 1655-1704, 2006.
- [35] I. J. Polmear, *Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals*. Butterworth-Heinemann, 2006.
- [36] R. A. Burkin, *Production of Aluminium and Alumina*, 1st Edition. Chichester, United Kingdom, 1987.
- [37] Y. Zhao and T O " L O " X c p f g t P q q v . " ö T g x k g y < " G n g e v t q f g r q u k v k q p " c n g n e v t q n { v k e " u { u v g o u " c p *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 1, pp. 3613, 01-Jan-1997.
- [38] O O " I c n q x c . " ö G N G E V T Q F G R Q U K E K ~ P " [ " E C T C E V G T K \ C E K ~ P " F G " T G E N i - R . *Surf. Technol.*, vol. 11, no. 5, pp. 3576369, Nov. 1980.
- [39] I O " T O " U v c h h q t f . " ö V j g " G n g e v t q f g r q u k v k q p " q h " *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, vol. 136, no. 3, pp. 6356639, Mar. 1989.
- [40] T O " D w p u g p . " ö P q v k | " Ä d g t " f k g " g n g m v t q *Ann. Phys.* vol. 116, pp. 1-16, 1862.

- 8, pp. 6486651, 1854.
- [41] T O " L O " I c n g " c p f " T O " C O " Q u v g t { q w p i . " ö R q v g p v k q o g v t k e " K p x  
Aluminum Chloride-1-D w v { n r { t k f k p k w o " *Int. J. Chem. Eng. Res.*, vol. 8, no. 6, pp. 1603-1605, ö "
- [42] L O " T q d k p u q p " c p f " T O " C O " Q u v g t { q w p i . " ö V j g " G n g e v t q e j g o k e  
Molten Salt System n Butyl Pyridinium Chloride: Aluminum Chloride and Mixtures of This Molten Salt  
y k v j " *DgJpElectrochem. Soc.*, vol. 127, no. 1, pp. 1226128, Jan. 1980.
- [43] J w u u g { . " E O " N " \* \* G f u 0 < " I O " O c o c p v q x . " C Ö E k v t " R g p r v d ' x R # . q " i ä E j u g u o  
*VCH, New York*, pp. 2276275, 1994.
- [44] V O " V u w f c . " E O " N O " J w u u g { . " c p f " I M o " A l l o y s f r o m t h e L e w i s A c i d i c " ö G n g e v t o  
Aluminum Chloride-1-ethyl-3-o g v j { n k o k f c | q n k w o " *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 5, pp. C379, May 2004.
- [45] V O " V u w f c . " E O " N O " J w u u g { . " I O " T O " U v c h h q t f . " c p f " L O " G O " E  
Electrodeposition of Al-Ti Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium  
E j n q t k f *JgEleChem. Soc.*, vol. 150, no. 4, p. C234, Feb. 2003.
- [46] V O " V u w f c . " E O " N O " J w u u g { . " I O " T O " U v c h h q t f . " c p f " L O " G O " E  
Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-o g v j { n k o k f c | q n k w o " *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 7, p. C447, May 2004.
- [47] S O " \ j w . " E O " N O " J w u u g { . " c p f " I O " A l o m i n i u m A l l o y s f r o m a R o o m T e m p e r a t u r e  
V g o r g t c v w t g " E j n q t q *d. Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 2, p. C88, 2003, ö "
- [48] V O " V u w f c . " E O " N O " J w u u g { . " I t i o n p l a t i n g o f A l - M n T e r n a r y A l l o y s f r o m t h e L e w i s  
Acidic AlCl<sub>3</sub>-G v O g K o E n " *O. J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 9, p. C620, Jul. 2005.
- [49] V O " L k c p i . " O O " L O " E j q n n k g t " D t { o . " I O " F w d <sup>2</sup> . " C O r o n N c u k c . " c p f  
ionic liquids: Part I-electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride  
(AlCl<sub>3</sub>)-1-ethyl-3-o g v j { n k o k f c | q n k w o " e j n q t *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 162, pp. 169, Sep. 2006.
- [50] Q. X. Liu, U O " \ 0 " G n " C d g f k p . " c p f " H O " G p f t g u . " ö G n g e v t q r n c v k p i "  
ionic liquid: A green alternative to commercial Al-r n c v k p i " k p " *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 364, pp. 135261356, Oct. 2006.
- [51] Q. \ j w " c p f " E O " N O " J w u u g { . " ö I c - A l A l l o y i n a R o o m - T e m p e r a t u r e  
Chloroaluminate Molten Salt Rotating Ring-F k u m " G n g e v t *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 5,  
p. C395, 2001.
- [52] S O " \ j w " c p f " E O " N O " J w u u g { . " ö P l a t i n g o f B u l k C u e A l A l l o y s o n N i c k e l E l e c t r o d e f r o m  
Room-V g o r g t c v w t g " E j n q t q c n w o k p c v g *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 5, p. C268, Apr. 2002.
- [53] H O " G p f t g u . " O O " D w m q y u m k . " T O " J g s i t i o n o f m a n y c r y s t a l l i n e m e t a l s a n d J O " P c v v g t  
c n n q { u " h t q o *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 42, no. 29, pp. 342863430, Jul. 2003.
- [54] C O " U O " K u o z e d a l u m i n i u m C o a t i n g s f r o m a r y l - u w d u v k v w v g f " k o k f c | q n k w o " e c v k q p  
*Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 4, pp. 5256530, Dec. 2016.
- [55] S O " N k c q . " Y O " T O " R k v p g t . " I O " U v g y c t v . " E O " N O " J w u u g { . " c p f  
v j g " C n w o k p w o " E j n q t k f g 3 O g v j { n 5 g v j { n k o k f c | q n k w o " E  
D g p | *JpElectrochem. Soc.*, vol. 144, no. 3, pp. 9366943, Mar. 1997.
- [56] L O " T q d k p u q p " c p f " T O " C O " Q u v g t { q w p i . " ö C p " G n g e v t q e j g o k e  
Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n-Butylpyridinium  
E j n q t *JkAm. Chem. Soc.*, vol. 101, no. 2, pp. 3236327, Feb. 1979.
- [57] P. K. Lai and M. Skyllas-Mc | c e q u . " ö C n w o k p k w o " f g r q u k v k q p " n - c p f " f k u u q  
d w v { n r { t k f k p k w o " *Electrochim. Acta*, vol. 32, no. 10, pp. 144361449, Oct. 1987.
- [58] Q. X. Qin and M. Skyllas-Mc | c e | e l e c t r o d e p o s i t i o n a n d d i s s o l u t i o n o f a l u m i n i u m i n a m b i e n t t e m p e r a t u r e  
molten salt system aluminium chloride-n-d w v { n r { t k f k p k w o " *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 16,  
pp. 1936206, May 1984.
- [59] L O " T q d k p u q p " c p f " T O " C O " Q u v g t { q w p i . " ö C l u b e h a v i o r o f A l u m i n i u m i n t h e L o w T e m p e r a t u r e  
Molten Salt System n Butyl Pyridinium Chloride: Aluminum Chloride and Mixtures of This Molten Salt  
y k v j " *DgJpElectrochem. Soc.*, vol. 127, no. 1, pp. 1226128, Jan. 1980.
- [60] Y. Chao-E j g p i . " ö P l a t i n g o f a l u m i n i u m i n m o l t e n A l C l <sub>3</sub> - n - d w v { n r { t k f k p k w o " e j n q t k f g "  
*Mater. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 4, pp. 3556361, May 1994.
- [61] C O " R O " C d d q v v . " I O " E c r r g t . " F O " N O " F c x k g u . " T O " M O " T c u j g g f  
choline chlq t k f g l w t g *Chem. Commun.*, no. 1, pp. 70671, Jan. 2003.
- [62] O O " P c g d g " c p f " M O " U j k t x c p k o q i j c f f c o . " ö H w p e v k q p c n n { " i t  
r t q r g *Applied Materials Today*, vol. 5. Elsevier Ltd, pp. 2236245, 01-Dec-2016.

- [63] T O " D g t p c u e q p k . " I O " R c p | g t k . " C O " C e e q i n k . " H O " N k d g t c n g . " F g g r " G w v g e v k P r o g r e s s a n d D e v e l o p m e n t s i n I o n i c L i q u i d s , I n T e c h , 2 0 1 7 .
- [64] A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, and K O " U O " T { f g t . " o C " E q o r c t c v k x g " G n g e v t q f g r q u k v k q p " W u k p i " F g g r " G E l e c t r o c h i m A c t a , v o l 1 1 6 , n o . p v u " c p f " C 1 0 , p p . 7 1 8 6 7 2 6 , J u l . 2 0 1 5 .
- [65] J. Vijayakumar, S. Mohan, S. Anand Kumar, S. R. Suseendiran, and S. Pavithra. " o G n g e v t q f - g r q u k v k q p Co-Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen g x q n w v k q p " k p " I n t . J . H y d r o g e n E n e r g y , v o l 3 8 , n o k 2 5 , p p . 1 6 2 0 8 6 1 0 2 1 4 , A u g . 2 0 1 3 .
- [66] L. Anicai, A. R g v k e c . " U O " E q u v q x k e k . " R O " R t k q v g c u c . " c p f " V O " X k u coatings using choline chloride based ionic liquids - G x c n w c v k q p " q h " E l e c t r o c h i m A c t a , p " d g j c x k q vol. 114, pp. 8686877, Dec. 2013.
- [67] S. Fashu, C. D. Gu. " L O " N O " \ j c p i . " J O " \ j g p i . " Z O " N O " Y c p i . " c p f " L O Composition, and Corrosion Performance of Zn-O p " E q c v k p i u " h t q o " c " J H M a t e r . E n g G w v g e v k e " Perform, vol. 24 (1), pp. 4346444, 2015.
- [68] F. Endres, D. MacFarlane, and A. Abbott, Electrodeposition from Ionic Liquids. Wiley, 2008.
- [69] T O " D g t p c u e q p k " c p f " N O " O c i c i p k p . " o G n g e v t q f g r q u k v k q p " q r t q v g S u r f . E n g . p v o l . 3 3 , n o . 2 , p p . 1 3 1 6 1 3 5 , F e b . 2 0 1 7 .
- [70] C. D. Gw. " [ 0 " J O " [ q w . " Z O " N O " Y c p i . " c p f " L O " R O " V w . " o G n g e v t q f E w " h k n o u " h t q o " c " u v c d n g " f g g r " g w v g e S u r f . C o a t i n g s T e c h n o l . o " y k v j " c f vol. 209, pp. 1176123, Sep. 2012.
- [71] A. P. Abbotv " c p f " M O " L O " O e M g p | k g . " o C r r n k e c v k q p " P h y s i c a l q p k e " n k s w Chemistry Chemical Physics, vol. 8, no. 37. The Royal Society of Chemistry, pp. 426564279, 19-Sep-2006.
- [72] G O " N O " U o k v j . " C O " R O " C d G w v g e " v d k p f " U M O " k U p v i f { f F G U u o F g p f " V Chemical Reviews, vol. 114, no. 21. American Chemical Society, pp. 11060611082, 12-Nov-2014.
- [73] H O " G p f t g u " c p f " U O " \ g k p " G n " C d g f k p . " o C k t " c P h y s i c a l y c v g t " u v c Chemistry Chemical Physics, vol. 8, no. 18. The Royal Society of Chemistry, pp. 210162116, 03-May-2006.
- [74] J O " O O " C O " C d q q f . " C O " R O " C d d q v v . " C O " F O " D e n n c p v { p g . " c p f " M Characterisation of [AlCl2-nAmide]+ AlCl4- c p f " e q o r c t k u q p " y k v j " k C h e m . c | q n k w o " d Commun., vol. 47, no. 12, pp. 352363525, Mar. 2011.
- [75] D. O c | c k t c . " E O " D q t t a u . " L O " O q u v c p { . " c p f " D O " U e j c t k h m g t . " nucleation with diffusion-controlled three-f k o g p u k q p T h o r . E x p . A d v . E l e c t r o d e p o s . , v o l . 6 6 1 , no. 2, pp. 1623, 2008.
- [76] V. G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962.
- [77] R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, Transport Phenomena. New York: Wiley, 1960.
- [78] M. G. Montes de Oca Yemha, J. L. Mostany, M. T. Ramirez-Silva, M. Romero-Romo, B. R. Scharifker, and M. Palomar-R c t f c x 2 . " o G n g e v t q f g r q u k v k q p " E W S T r a n s t , v o l 1 1 6 , n o . 3 4 g f " E q p x g e y pp. 1176125, 2019
- [79] O O " G O " J { f g " c p f " T O " I O " E q o r v q p . " o V j g q t g v k e c n " c p f " g z r j { f t q f { p c o k S . E l e c t r o p n i k C h e m . v o l . 5 8 1 , p p . 2 2 4 6 2 3 0 , 2 0 0 5 .
- [80] f O " O c j o w f " c p f " X O " F O " C n m c k p g . " o C u r g e B i b l . D i g i t v F C E N t - k e q u " f g " n U B A , v o l . 1 , n o . M a y , p p . 1 6 5 7 , 2 0 1 7 .
- [81] J O " T O " H n g k u e j o c p p . " O O " V j k t m . " o O g v c n " f g r q u k v k q p " c p f Electrochem. Eng., vol. 3, p. 193, 1963.
- [82] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, o R q v g p v k q u v c v k e " u v w f k g u " q h " g n g e Electrochim. Acta, vol. 23, p. 693, 1978.
- [83] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. U e j c t k h m g t . " o G n g e v t q e j g o k e c n " p w e e q p u k f g A . E l e c t r o c h i m . C h e m . , v o l . 1 3 8 , p . 2 2 5 , 1 9 8 2 .
- [84] D O " T O " U e j c t k h m g t " - d i f f u s i o n a l n u c l e a t i o n w i t h d i f f u s i o n c o n t r o l l e d g r o w t h . P a r t I . P w o d g t " f g p u k v { " q h " c e v k x g " A . E l e c t r o a n d l . C h e m . , v o l . 1 7 7 , n o g 1 6 2 y p p . q p " t c v g u " 13623, Oct. 1984.
- [85] G O " D q u e q " c p f " U O " M O " T c p i c t c l c p . " o G m a c r o g r o w t h P a r t I . o k e c n " r j c J g o k u r j g t k A . E l e c t r o a n d l . C h e m . , v o l . 8 3 4 , n o . 2 , p p . 2 1 3 6 2 2 4 , A p r . 1 9 8 2 .
- [86] M. Sluyters-T g j d c e j . " L O " J O " Q O " L O " Y k l g p d g t i . " G O " D q u e q . " c p f " L O for the investigation of electrocrystallization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion- e q p v t q n n g . E l e c t r o a n d l . C h e m . , v o l . 2 3 6 , n o . 1 6 2 , p p . 1 6 2 0 , 1 9 8 7 .
- [87] U O " U O " C d f " G n " T g j k o . " O O " C O " O O " K d t c j k o . " c p f o h a O " O O " F c p n g n g e v t . A p p l . E l e c t r o c h e m . , v o l . 3 2 , n o . 9 , p p . 1 0 1 9 6 1 0 2 7 , S e p . 2 0 0 2 .
- [88] N O " J g g t o c p " c p f " C O " V c t c n n q . " o G n i g n e d g r o w t h . P r o p e r t i e s a n d " p w e n g c v c p c n { u k u " E l e c t r o c h e m . c o m m u n g , v o l . 2 , n o . 2 , p p . 8 5 6 8 9 , 2 0 0 0 .

- [89] N O " J g g t o c p " c p f " C 0 " V c t c n n q . " ò G n g s e Theory and experiment for " p w e n g c v k diffusion-e q p v t q n n g. *Electroanal. Chem.*, vol. 451, no. 162, pp. 1016109, Jul. 1998.
- [90] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-T q o q . " ò P w e n g c v-k q p " c p f " f controlled growth of electroae v k x g " e g p v g t u " T g f w e v k q p " q h " r t q v q p u " f w *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 473664745, 2005.
- [91] O O " X 0 " O k t m k p " c p f-f K Ø g' p R u k' q P p k c n n q " x p w e ò n V g j c t v g k g q p " c p f " J. i t q y v j " w p *Electroanal. Chem.*, vol. 283, no. 162, pp. 35651, Apr. 1990.

### 3.1 Antecedentes

La historia temprana de los IL comenzó en 1914 cuando Walden logró sintetizar el nitrato de etilamonio la primera sal fundida a baja temperatura, con un punto de fusión de 12 °C [1]. Hurley y Wier [2], en 1951, desarrollaron sales de baja fusión con iones de cloroaluminato para la galvanoplastia de aluminio a baja temperatura. Los primeros ejemplos de LI incluyen los cloroaluminatos, que se preparan combinando cloruro de aluminio anhidro con una sal de cloruro orgánico adecuada tal como cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIm]Cl). Este tipo de LI basados en AlCl<sub>3</sub>, pueden considerarse como la primera generación de LI.

Durante las décadas de 1970 y 1980, estos líquidos se estudiaron principalmente para aplicaciones electroquímicas [3-7]. A mediados de 1980, Fry y Pienta [8] y Boon *et al.*, [9], propusieron LI de bajo punto de fusión como solventes para la síntesis orgánica, pero desafortunadamente estos LI sólo pueden manipularse bajo una atmósfera de gas inerte debido a la naturaleza higroscópica del AlCl<sub>3</sub>. Es por ello, que los LI estables al aire y al agua, se consideran la segunda generación de LI y esto atrajo interés por su uso en diversos campos.

Los primeros LI estables al aire y al agua fueron reportados por Wilkes y Zaworotko en 1992 [10], estos LI consisten en 1-etil-3-metilimidazolio como catión y tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) o hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) como aniones. La principal ventaja es que pueden fabricarse y manipularse bajo el aire, pero más tarde se descubrió que la exposición a la humedad durante mucho tiempo puede causar algunos cambios en sus propiedades físicas y químicas, ya que en presencia de agua (especialmente a temperaturas elevadas) se produce una descomposición de los aniones que liberan HF [11]. Posteriormente, se desarrollaron LI basados en aniones hidrófobos y más estables, tales como trifluorometilsulfonato (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), bis (trifluorometilsulfonyl) amida [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] y tris (trifluorometilsulfonyl) meturo



[CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>] y muchos más [12-14]. Estos LI novedosos representan una clase interesante de solventes debido a sus extraordinarias propiedades físicas [15], además de poseer una alta estabilidad química, térmica y electroquímica. Cualquier disolvente solo es adecuado para experimentos electroquímicos si las especies disueltas se oxidan o reducen más fácilmente que el propio disolvente. En líquidos iónicos a temperatura ambiente, en muchos casos muestran que los aniones constituyentes se oxidan a potenciales altos, y que, a potenciales suficientemente bajos, los cationes orgánicos se reducen. Los potenciales a los que se inician estos procesos determinan el intervalo electroquímico accesible para cada IL o DES.

La electrodeposición de elementos y compuestos en el agua está limitada por su intervalo electroquímico de potencial de -0.83 a 1.23 V por consideraciones termodinámicas. En contraste, los IL tienen intervalos electroquímicos más grandes, por ejemplo, 4.15 V para [BMIm]PF<sub>6</sub> en un electrodo de platino [16], 4.10 V para [BMIm]BF<sub>4</sub> [16] y 5.5 V [BMP]Tf<sub>2</sub>N en un electrodo de carbón vítreo [14]. Los intervalos de potencial disponibles de los LI y DES han abierto la puerta a metales electropositivos y semiconductores a temperatura ambiente, que anteriormente se obtenían solo de sales fundidas a alta temperatura. Por ejemplo, Al, Mg, Ti, Si, Ge y elementos de tierras raras se pueden obtener de LI y por medio de los DES a temperatura ambiente.

Una comparación detallada de los diversos intervalos de potenciales reportadas en la literatura no es sencilla por algunas razones, primero, si la pureza de un DES o IL es incierta, la presencia de impurezas electroactivas puede causar un estrechamiento aparente del intervalo de potencial real. Segundo, el potencial de descomposición del solvente puede variar ligeramente en diferentes superficies de electrodos y tercero, los datos a menudo se reportan con respecto a diferentes sistemas de referencia y pseudo-referencia que no siempre son estables en el transcurso de los experimentos. La mayoría de los estudios voltamperométricos realizados en DES han empleado electrodos de pseudo-referencia, a menudo alambres de plata o platino [17-23], esto sencillamente porque todavía no hay electrodos de referencia bien definidos disponibles para estos sistemas.

Abbott *et al.* [24], estudiaron la electrodeposición del aluminio y aleaciones de aluminio/platino a partir de LI de cloruro de  $\text{AlCl}_3$ -benciltrimetilamonio. Abbott *et al.* [25,26], han estudiado la síntesis y caracterización de nuevos LI ácidos de Lewis-DES estables a la humedad, hechos de cloruros metálicos y sales de amonio cuaternario, los cuales están disponibles comercialmente. Han demostrado que las mezclas de cloruro de colina (2-hidroxiethyltrimetilamonio)  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$  y  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Sn}$ ) dan líquidos conductores y viscosos a temperatura ambiente. Estos líquidos son fáciles de preparar, son relativamente estables al agua y al aire y sus bajos costos hacen probable su uso en aplicaciones a gran escala. Además, han reportado [27] que se puede formar un líquido viscoso verde oscuro al mezclar cloruro de colina con hexahidrato de cloruro de cromo (III) y las propiedades físicas de este líquido son características de un LI, de allí que también a los DES se les conoce como una nueva clase de IL.

Abbott *et al.* [28] han reportado que la electrodeposición de aluminio se logra usando una mezcla eutéctica de cloruro de aluminio y urea. Esto es posible ya que la corriente en la mezcla es conducida a través de la formación de especies catiónicas  $[\text{AlCl}_2.\text{urea}_n]^+$  y aniónicas  $(\text{AlCl}_4^-)$  y la electrodeposición se logra a través de las especies catiónicas. El DES se sintetizó mezclando lentamente  $\text{AlCl}_3$  y urea a temperatura ambiente bajo una atmósfera de gas inerte (hasta obtener un líquido homogéneo), y los electrodos estudiados fueron carbón vítreo, platino y aluminio como electrodos de trabajo, platino como contraelectrodo y alambre de plata como electrodo de referencia. Bakkar y Neubert [29] realizaron la electrodeposición del aluminio al aire con LI, con un nuevo método, utilizando una capa no absorbible de agua de un compuesto orgánico particular, demostrando así que esta capa orgánica no tiene interacción con el LI.

Rodríguez-Clemente *et al.* [30] reportaron que el electrodeposito de aluminio se puede realizar utilizando un DES formado por cloruro de colina: urea y  $50 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Al(III)}$  es uno de los trabajos en donde el aluminio es independiente de la formación del DES. Cvetkovic *et al.* [31] estudiaron la electrodeposición del aluminio sobre sobre carbón vítreo utilizando un DES formado por  $\text{AlCl}_3$ -urea (1.6:1 molar) a temperaturas cercanas al ambiente, demostrando que la sal puede formar parte del disolvente eutéctico profundo. Las

investigaciones actuales de electrodeposición de aluminio, se han centrado en el uso de líquidos iónicos en donde el  $\text{AlCl}_3$  forma parte del DES [32-36]. Dentro del grupo de trabajo (UAM-Azcapotzalco) se ha realizado la electrodeposición de diferentes metales [23,37-40] en condiciones estáticas utilizando los DES.

Montes de Oca *et al*, [41] realizaron la deposición de cobre sobre carbón vítreo bajo condiciones de convección forzada y del análisis correspondiente a los datos experimentales que se ajustaron al modelo propuesto, fue posible obtener parámetros cinéticos de importancia. Hyde y Compton [42] estudiaron el mecanismo y cinética de la formación electroquímica de plomo, bajo convección forzada, en un electrolito acuoso a temperatura cercana a la ambiental, reportaron, del estudio, coeficientes cinéticos como:  $A, N_0 \{ " \quad 0$

### 3.1.1 Metodología general

### 3.1.2 Síntesis del DES de Cloruro de colina/Etilenglicol (ChCl-EG)

El DES *ethaline* se preparó con relación molar 1:2 de cloruro de colina (ClCh >98% Sigma-Aldrich) y etilenglicol (EG >98% Sigma-Aldrich), respectivamente. Los compuestos se mezclaron con agitación magnética y temperatura constante a 50 °C, por 2 horas. La reacción sigue el mecanismo propuesto en la Figura 7. Posteriormente a la mezcla obtenida (DES) se agregó el precursor del aluminio (0.1 mol/L AlCl<sub>3</sub> > 98% FlukaAnalytical), y nuevamente se dejó en agitación, pero ahora durante 24 horas. El contenido de agua en la estructura interna del DES se consideró del 0.2%wt, así como densidad ( ) de 1.12 g cm<sup>-3</sup> y conductividad eléctrica (k) de 8.47 mScm<sup>-1</sup> a 25 °C [43].

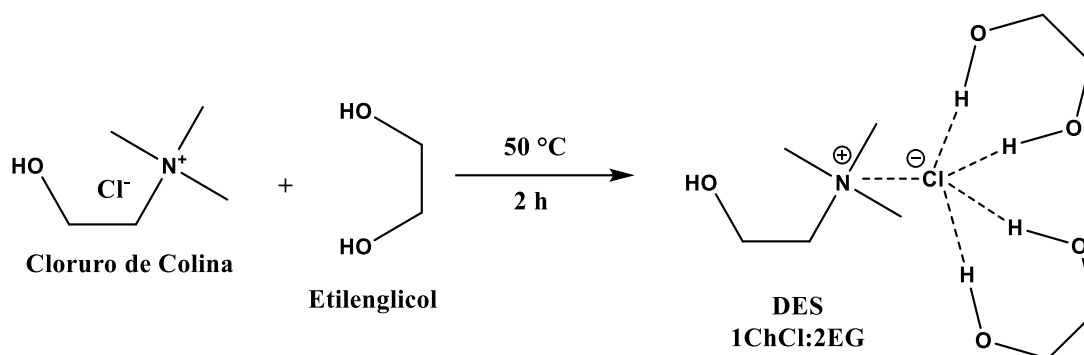
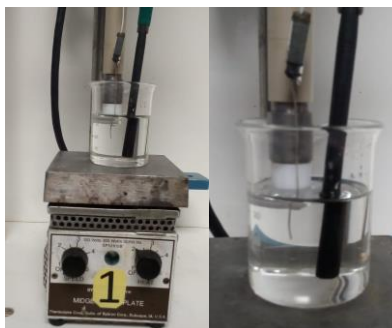


Figura 7. Esquema del mecanismo de reacción propuesto entre ChCl:EG.

### 3.1.3 Electrodeposición de aluminio en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*)

#### 3.1.3.1 Celda electroquímica

Una celda electroquímica convencional de tres electrodos se montó como se muestra en la Figura 8. Esta constó de carbón víreo (electrodo de trabajo-ET, 0.071 cm<sup>2</sup>), alambre de plata (pseudo electrodo de referencia) y barra de grafito (contraelectrodo-CE). En este proyecto, las técnicas de estudio fueron voltamperometría cíclica y cronoamperometría sin y con convección forzada.



**Figura 8.** Arreglo de celda electroquímica de tres electrodos empleada para el experimento electroquímico.

### 3.1.3.2 Electrodepósito del recubrimiento sin convección forzada

Las voltamperometrías se realizaron a velocidades de barrido en un intervalo de  $5 \text{ mVs}^{-1}$  a  $30 \text{ mVs}^{-1}$  y en un intervalo de potencial de  $-1.5$  a  $0.8 \text{ V}$ . Para las cronoamperometrías se utilizó un potencial constante, pero dentro de la zona catódica de los voltamperogramas previamente obtenidos. El intervalo de potencial de reducción del  $\text{Al(III)}$  y la deposición del metal fueron estudiados en las temperaturas de  $25$ ,  $50$ ,  $60$  y  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando una parrilla de agitación y calentamiento Cole-Parmer modelo HV-03407-11. El potencial del electrodo de trabajo se controló mediante un PotenciostatoóGalvanostato PAR, modelo 263A, Figura 9. Para el almacenamiento y análisis de la información se utilizó una computadora utilizando como interfase el software Power Suit para la adquisición de datos. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron al modelo de Palomar-Pardavé *et al* [44].



**Figura 9.** Potenciostato-galvanostato PAR 263A.

### 3.1.3.3 Electrodepósito del recubrimiento bajo convección forzada

Para el recubrimiento bajo convección forzada se trabajó con las mismas condiciones de las técnicas electroquímicas en condiciones sin convección forzada. Para cada una de las

temperaturas de trabajo se realizó el electrodepósito del aluminio en condiciones hidrodinámicas con velocidades de rotación del electrodo de trabajo entre 100! 3500 rpm, utilizando un electrodo rotatorio Basi. Las velocidades de rotación fueron 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 y 3500 rpm, y los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Hyde y Compton modificado [45].

### 3.1.4 Caracterización del electrodepósito

La morfología del electrodepósito se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) de alta resolución FEISEM SUPRA 55 PV, Carl Zeiss. Acoplado con el detector por espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), de acuerdo con el protocolo en [46]. Las muestras fueron preparadas en carbón vítreo a un potencial, tiempo y temperatura.

Los estados de oxidación del electrodepósito se determinaron por Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), en un equipo Thermo Fisher Scientific: escalab 250 con fuente monocromática de rayos X de Al M " e q o q " [47]. Las mismas muestras de SEM-EDX en carbón vítreo fueron empleadas en la caracterización de XPS.

## 3.2 Referencias

- [1] R O " Y c n f g p . " ò O q n g e w n c t " y g k i j v u " c p f " *Bull. Acad. Imp. Sci. (St. Petersburg)*, p. 405, 1914.
- [2] H O " J O " J w t n g { " c p f " V O " R O " Y K g t . " ò G n g e v t q f g r q u k v k q p " q h " *Electrochem. Soc.*, vol. 98, no. 5, p. 203, May 1951.
- [3] J O " N k " E j w o . " X O " T O " M q e j . " N O " N O " O k n n g t . " c p f " T O " C O " *Organomg v c n n k e " K t q p " E q o r n g z g u " c p f " J g z c o g v j { d. Arg. p | g p g " k p " Chem. Soc.*, vol. 97, no. 11, pp. 326463265, May 1975.
- [4] L O " T q d k p u q p " c p f " T O " C O " Q u v g t { q n v B p t y l p y r i d i n e C h l o r i d e 3 2 3 A n " J { f t q e c t Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n-D w v { n r { t k f k p *American Chemical Society*, pp. 323-327, 1979
- [5] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Husse{ . " ò F k c n m { n k o k f c | q n k w o " E j n q t c A New Class of Room-V g o r g t c v w t g " K q p k e " N k s w k f u " h q t " G n g e v t q e j g o k *Inorg. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 126361264, 1982.
- [6] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, c p f " R O " F O " C t o k v c i g . " ò O q n { d f Complexes in Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids: Stabilization of  $[MoCl_6]^{2-}$  and  $[MoCl_6]^{3-}$  . *Inörg. Chem.*, vol. 22, no. 15, pp. 209962100, 1983.
- [7] J. E. Appleby, D., Hussey, C. L., Seddon, K. R. and Turp, ò T q q u e m p e r a t u r e i o n i c l i q u i d s a s s o l v e n t s f o r g n g e v t q p k e " c d u q r v k q p " u r *Nature*, vol. 323, pp. 6146615, 1986. c n k f g " e q o r n g z g u
- [8] U O " G O " H t { " c p f " P O " L O " R k g p v c . " ò V g - o g p k *Pliny's Pliny's*, 1985! O g v j q f u " c
- [9] L O " C O " D q q p . " L O " C O " N g x k u m { . - C h i f o R e a c t i o n s i n A m b i e n t - T e m p e r a t u r e " L O " U O " Y k O q n v g p *J. Org. Chem.*, vol. 51, no. 4, pp. 4806483, 1986.

- [10] L O " U 0 " Y k n m g u " c p f " O 0 " L 0 " \-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate " d c p u f g " f y " d k v q p t k " e u " v n d k *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 13, pp. 9656967, Jan. 1992.
- [11] H 0 " G p f t g u . " o G n g e v t q f g r q u k v k q p " q h " c " v j k p " i g P h y s o c p k w o " h k n *Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 15, pp. 316563174, Jan. 2001.
- [12] R 0 " D q p v g . " C 0 " R 0 " F k c u . " P 0 " R c r c i g q t i k q w . " M 0 " M c n { c p c u *Conductive Ambient-V g o r g t c v w t g " InOrg. Chem.*, vol. 35, no. 5, pp. 166861178, 1996.
- [13] L 0 " H w n n g t . " o H c e k n g b o r a t e T r i f l u o r o m e t h a n e s u l f o n a t e R o o m - T e m p e r a t u r e I o n i c L i q u i d *Chem. Phys. Lett.*, vol. 199, no. 1, pp. 2276230, Jan. 1998.
- [14] F 0 " T 0 " O c e H c t n c p g . " R 0 " O g c m k p . " L 0 " U w p . " P 0 " C o k p k . " c p f " O *molten salts and c q p f w e v k x g " r n c u Jv Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 20, pp. 416464170, May 1999.
- [15] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.
- [16] U. Schröder *et al.*. " o Y i n d u c e d a c c e l e r a t e d i o n d i f f u s i o n : V o l t a m m e t r i c s t u d i e s i n 1 - m e t h y l - 3 - [ 2 , 6 - ( S ) - d i m e t h y l o c t e n - 2 - y l ] i m i d a z o l i u m t e t r a f l u o r o b o r a t e , 1 - b u t y l - 3 - m e t h y l i m i d a z o l i u m t e t r a f l u o r o b o r a t e a n d j g z c h n w q t q r j q u r *New Jv Chem.*, vol. 12, pp. 100910115, Jan. 2000.
- [17] V. M. Hun v i t g p . " C 0 " Y 0 " C 0 " O c t k q v v k . " C 0 " O 0 " D q p f . " c p f " C 0 " I *voltammetry at macrodisk electrodes of metallocene derivatives in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]*. *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 13, pp. 315163156, Jul. 2002.
- [18] R. G. G x c p u . " Q 0 " X 0 " M n { o g p m q . " E 0 " J c t f c e t g . " M 0 " T 0 " U g f f q p . *tetraalkyl-para-phenylenediamines in a series of room temperature ionic liquids incorporating the d k u \* v t k h n w q t q o g v j J. Electroanal. Chem.*, vol. 556, pp. 1796188pSppq2003. o "
- [19] M. C. Buzzeo, O. V. Klymenko, J. D. Wadhawan, C. Hardacre, K. R. Seddon, and R. G. Compton, o X q n v c o o g v t { " q h " q z t e m p e r a t u r e i o n i c l i q u i d s g l " e t h y l - 3 - m e t h y l i m i d a z o l i u m b i s ( ( t r i f l u o r o m e t h y l ) s u l f o n y l ) i m i d e a n d h e x y l t r i e t h y l a m m o n i u m b i s ( ( t r i f l u o r o m e t h y l ) s u l f o n y l ) i m i d e : O n e - e l e c t r o n r e d u c t i o n t o f o r m s u p e r o x i d e . S t e a d y - s t a t e a n d t r a n s i e n t b e h a v i o r i n t h e s a m e c y c l i c v o l t a m m o g r a m t g u w n v k p i " h t q o " y k f g n { " f k h h g t g p v " f *Jk Phys. Chem. A*, vol. 107, pp. 887268878, Oct. 2003.
- [20] R 0 " J g . " J 0 " N k w . " \ 0 " N k . " c p f " L 0 " N *Temperature-Dependent Electrochemical Properties of Ionic Liquids and Electro-catalytic Effect on Electro-q z k f c v k q p " J. Electrochem. Soc.*, vol. 152 (4), pp. E146, 2005.
- [21] M. Corrales-Luna, T. Le Manh, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, and E. M. Arce-G u v t c - E t h y l . " o 3 *3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl o g f k Corros. Sci.*, vol. 153, pp. 85699, Jun. 2019.
- [22] T. Le Manh, E. M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, and M. Palomar-R c t f c x 2 . " o Q p " Y g v v k p i " C p i n g u " c p f " P w e n g i o n o k q p " G p g t i l *E q d c n v " q p v q " I n c u u { " E c t d q J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 10, pp. D699, Aug. 2017.
- [23] J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, J. Monstany and M. Palomar-Pardavé. " o Q p " v j g " g n g e v t q e j g o k e c n " h q *p c p q r c t v k e n g u " q p v q " i n c u u { " Electrochim. Acta*, vol. 276, pp. 41646423, Jun. 2018.
- [24] A. P. Abbott, C. A. Eardley, N. R. S. Fc t n g { . " I 0 " C 0 " I t k h h k v j . " c p f " C 0 " R t c v v . *and aluminium/platinum alloys from AlCl<sub>3</sub>/benzyltrimethylammonium chloride room temperature ionic n k s w k Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 12, pp. 134561350, Dec. 2001.
- [25] F. Endres c p f " U 0 " \ g k p " G n " C d g f k p . " o C k t " c p f " y c P h y s i c a l u v c d n g " k c *Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 18. The Royal Society of Chemistry, pp. 210162116, 03-May-2006.
- [26] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. M 0 " T c u j g g f . " c p f " X 0 " V c o d { t c l c j *novel, moisture-stable, lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side e j c k Chem. Commun.*, vol. 1, no. 19, pp. 201062011, Oct. 2001.
- [27] C 0 " R 0 " C d d q v v . " I 0 " E c r r g t . " F 0 " N 0 " F c x k g u . " c p f " T 0 " M 0 " T c u *o g v c n " Chem. Rev.*, vol. 10, no. 15, pp. 376963774, 2004.
- [28] C 0 " R 0 " C d d q v v . " T 0 " E 0 " J c t t k u . " [ 0 " V o m " e l e c t r o d e p o s i t i o n u m d e " U 0 " T { f g t *c o d k g p v " e Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 28, pp. 14675614681, 2014.
- [29] C 0 " D c m m c t " c p f " X 0 " P g w d g t v . " o C " p g y " o g v j q f " h q t " r t c e v k e c r *Electrochem. commun.*, vol. 51, pp. 1136116, 2015.
- [30] E. Rodríguez-Clemente, T. Le Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva and M. Palomar-Pardavé. " o C n w o k p w o " G n g e v t q e j *Nucleation and Growth onto a Glassy E c t d q p " G n g e v t q f g " h t q J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 1, pp. D30356D3041, 2019.

- [31] X0 " U0 " E X G V M Q X K . " P 0 " O 0 " X W M K G X K . " P 0 " L Q X K G X K . " L 0 " U  
 ò C n w o k p k w o " g n g e v t q f g r q u k o n k a c b ò l r e w p l e f p g e t t e c t i p s p l x e g t m t " r o o n q p f k v k q p u " v g o r g t *Trans Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 30, no. 3, pp. 823-834, Mar. 2020.
- [32] U0 " R t c d w " c p f " J 0 " y g p " Y c p i . " ò G n g e v t q f g r q u k v k q p " q h " c n w o  
 salts at low-temperatures " c v w t g " c p f " k v u " c r r n k e *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 3, pp. 854-863, Mar. 2020.
- [33] O0 " U c m j c n m c t . " T 0 " R 0 " E j q w f j w t { . " X 0 " D j c m v j c x c v u c n c o . " U  
 compositional understanding of TBA: AIE n 5 " k q p k e " n k s w k f . *Mol. Struct.*, vol. 222, pp. 1289-136, Dec. 2020.
- [34] O0 " O c n k m . " M 0 " N 0 " P i . " c p f " I 0 " C | k o k . - u e a i d i j L i q u i d a l o y s : j g o k e c n " e  
 U r g e k c v k q p . " e q p f w e v k x k v *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 1367-1378, Sep. 2020.
- [35] V 0 " U e j q g v | . " Q 0 " N g w p i . " E 0 " R 0 " f g " N g q p . " E 0 " \ - A l l i g u m k . " c p f "  
 K q p k e " N k s w k f " c p f " K q p q i g n " h *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 4, pp. 0405-0416, Feb. 2020.
- [36] O0 " G n u j c t m c y k " c p f " C 0 " O 0 " M 0 " U e u l o n i c L i q u i d f o r t h e E l e c t r o l e s s o g p v " q h " c  
 F g r q u k v k q p " q h " C n w o k p *ACS Omega*, vol. 5, no. 14, pp. 5756-5761, Mar. 2020.
- [37] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, G. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T.  
 Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Monstany and M. Palomar-Pardavé. " ò G n g e v t q e j g o k e  
 Deposition of Pd@Pd(OH) 2 Core-Shell Nanoparticles onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent  
 \* T g n k p g + " c p f " v j g k t " W u g " c u " G n g e v t q *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 11, p. 112509, Jul. 2020.
- [38] M. Landa-Castro, J. Aldana-González, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, E. M. Arce-  
 Estrada, and M. Palomar-R c t f c *Co electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent*  
 d c v v g t k g u " n g c e j g f " y k v j *J. Alloys Compd.*, vol. 830, pp. 154-160, Jul. 2020.
- [49] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, G. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T.  
 Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Monstany and M. Palomar-Pardavé. " ò O g e j c p k u o " c p f "  
 Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic  
 U q n x g p v " *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 19, pp. 3973-3983, May 2020.
- [40] T. Le Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, E. Rodríguez-Clemente, W. Sánchez, J. Aldana-  
 González, L. Lartundo-Rojas, M. Romero-Romo and M. Palomar-Pardavé. " ò K t q p " G n g e v t q f g r q u k v  
 H g \* K K + " K q p u " F k u u q n x g f " k p " c " E *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 6, pp. D808-D812, Dec. 2018.
- [41] M. G. Montes de Oca Yemha, J. L. Mostany, M. T. Ramírez-Silva, M. Romero-Romo, B. R. Scharifker, and  
 M. Palomar-R c t f c x 2 . " ò G n g e v t q f g r q u k v k q p " *EWSTrans*, vol. 13, no. 34, pp. 117-125, 2007.
- [42] O0 " G 0 " J { f g " c p f " T 0 " I 0 " E q o r v q p . " ò V j g q t g v k e c n " c p f " g z r  
 j { f t q f { p c o k *J. Electroanal. Chem.*, vol. 581, pp. 224-230, 2005.
- [43] F 0 " N c r g ° c . " N 0 " N q o d c . " O 0 " C t v c n . " E 0 " c r i z a t i o n o f t h e d e e p " c p f " D 0 " I  
 g w v g e v k e " u q n x g p v " e j q n k p g " e j n q t k f g < g *Fluid Phase Equilib.* n { e q n " c p  
 vol. 492, pp. 169, 2019.
- [44] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-T q o q . " ò P w e n g c o n - k q p " c p f " f  
 e q p v t q n n g f " i t q y v j " q h " g n g e v t q c e v k x g " e g p v g t u " T g f w e v k  
*Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 4736-4745, 2005.
- [45] O0 " G 0 " J { f g " c p f " T 0 " I 0 " E q o r v q p . " ò V j g q t g v k e c n " c p f " g z r  
 hydrod { p c o k e " e *J. Electroanal. Chem.*, vol. 581, pp. 224-230, 2005.
- [46] ò O k e t q u e q r k q " G n g e v t » p k e q " f g " E D K 0 ò " ] Q p n k p g - F e t 0 " C x c k n c d r  
 2021].
- [47] ò V j g t o q U e k g p v k h k - r a y " P h o t o e l e c t r o n C D " g 4 7 2 ù Z g v g t " ~ " E C O E Q T 0 ò " ] Q p n k  
<http://camcor.uoregon.edu/wp/equipment/thermoscientific-escalab-250-x-ray-photoelectron-spectrometer>.  
 [Accessed: 19-Feb-2021].



G n g e v t q f g r q u k e e k o » t p d' » f p g "" x c ¶ n v  
r c t c " g r v" j u c k' u k v p g g o { c "" e q p " e q p  
h q t | c c' f 4 E c 7

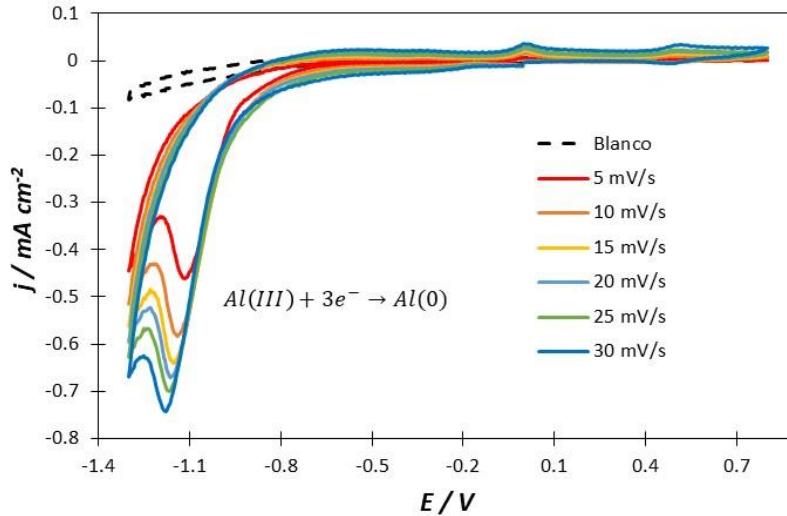
#### **4.1 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 25 °C en *ethaline* sin convección forzada**

El electrodeposición de Al sobre carbón vítreo a de 0.1 mol/L de Al (III) se estudió en un DES, *ethaline* (ChCl:EG), para obtener el conjunto de voltamperometrías cíclicas y transitorios potencioestáticos de corriente.

##### **4.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 25 °C**

Para determinar el potencial en el cual se lleva a cabo el proceso de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de trabajo carbón vítreo (CV) fue necesario realizar un estudio por voltamperometría cíclica, el cual fue echo imponiendo el barrido de potencial en dirección catódica en una ventana de potencial de 1.3 a 0.8 V con diferentes velocidades de barrido de 5 a 30 mVs<sup>-1</sup>.

La Figura 10 muestra una familia de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido donde se observa un pico de reducción en un intervalo de (1.0 a 1.22) V. Es claro que la densidad de corriente del pico catódico, el cual se asocia al paso de Al(III) a Al<sup>0</sup>, aumenta conforme la velocidad de barrido incrementa. Al invertir el barrido de potencial se observaron dos picos de oxidación, pero estos no son contrapartida al encontrado en la zona catódica.

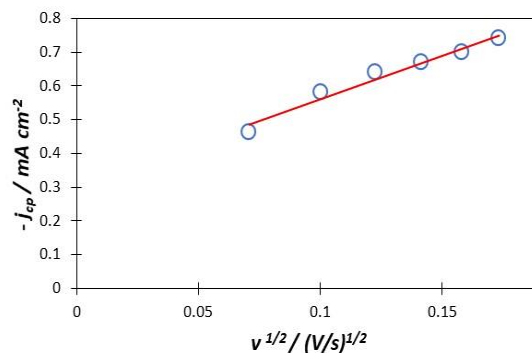


**Figura 10.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a diferentes velocidades de barrido de 5! 30 mVs<sup>-1</sup> y blanco (CV/ ethaline) a 25 °C.

Para determinar el tipo de control en la deposición del aluminio, se realizó el gráfico (Figura 11) de la densidad de corriente del pico catódico ( $j_{cp}$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $V^{1/2}$ ), para predecir predecir si el sistema está controlado por difusión o adsorción. Se observó que la densidad de corriente aumenta con respecto a el valor de  $V^{1/2}$ , y el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) considerando el modelo de Berzins-Delahay [1,2], ecuación (33), el cual fue desarrollado para describir procesos de electrodeposición de metales sobre un electrodo sólido [2], fue de 0.95. Por lo anterior, se puede deducir que el proceso de electrodeposición del aluminio, en este sistema, está controlado por la difusión del ion.

$$j_{cp} = \frac{0.627 n F D^{1/2} C V^{1/2}}{RT} \quad (33)$$

$n$  es el número de electrones involucrados en el proceso de electrodeposición,  $F$  es la constante de Faraday (96,484 C/mol),  $A$  es el área del electrodo en  $cm^2$ ,  $C$  es la concentración del aluminio en mol/cm<sup>3</sup>,  $D$  es el coeficiente de difusión en  $cm^2/s$ ,  $R$  es la constante de los gases ideales (8.314 J/(mol\*K)) y  $T$  es la temperatura en K.



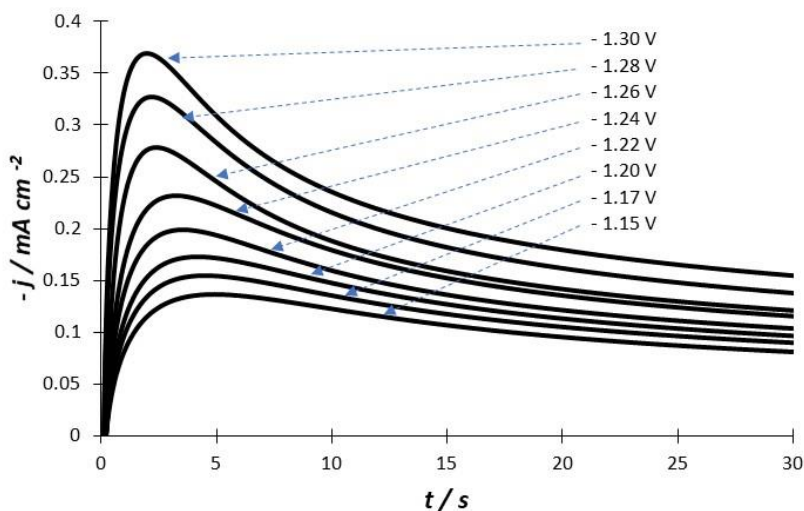
**Figura 11.** Variación de la densidad de corriente de los picos catódicos ( $j_{cp}$ ) de los voltamperogramas de la Figura 10 (puntos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $V^{1/2}$ ). La línea fue obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales;  $y = 2.5627x + 0.3057$ .

La ecuación (33) y de la recta obtenida del ajuste lineal no tiene un término al origen, por lo que es posible que exista una reacción adicional a la reducción del aluminio.

#### 4.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C

De acuerdo a los voltamperogramas cíclicos de la Figura 10, el intervalo de potencial donde se encuentra el pico catódico de reducción es de 1.0 a 1.20 V para  $5\ mVs^{-1}$  a 25°C. Si bien este pico catódico muestra un desplazamiento a valores más negativos conforme se incrementa la velocidad de barrido, se tomó este intervalo de potencial como referencia para realizar los cronoamperogramas (transitorios potencioestáticos de corriente).

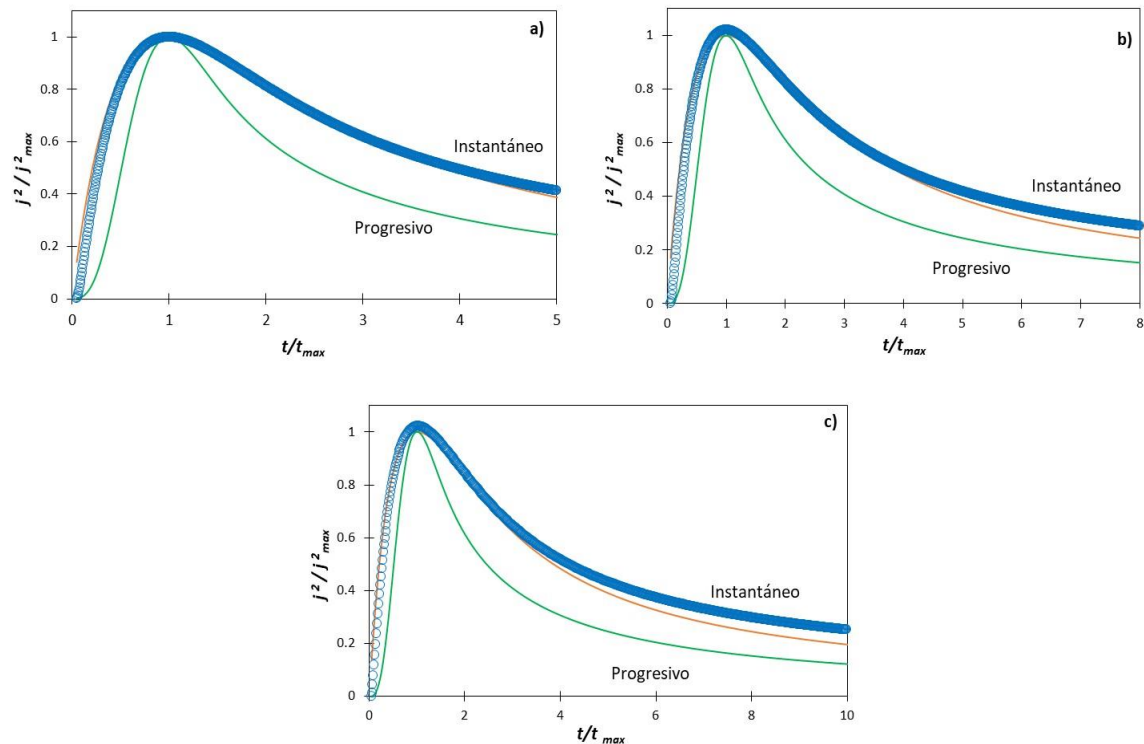
En la Figura 12, se muestran los cronoamperogramas a diferentes potenciales aplicados para un tiempo de 30 s, partiendo de un potencial de 1.15 V. En todos los casos se observa un pico definido, de coordenadas ( $t_m$ ,  $j_m$ ). Conforme el potencial es más negativo  $j_m$  se incrementa, mientras que el  $t_m$  disminuye. Cronoamperogramas similares a estos han sido descritos por Scharifker y Hills [3] para electrodepósitos que ocurren mediante nucleación múltiple 3D con crecimiento limitado por la difusión.



**Figura 12.** Familia de cronoamperogramas obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) al aplicar los diferentes potenciales indicados en la Figura a 25 °C.

Para encontrar el tipo de nucleación del aluminio para este sistema, se compararon los cronoamperogramas experimentales con las curvas teóricas propuestas por Scharifker y Hills [3] para los mecanismos de nucleación, instantánea (14) y progresiva (15), múltiple 3D con crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva.

En la Figura 13 se muestran comparaciones de las ecuaciones (14) y (15) con algunos de los cronoamperogramas, reportados en la Figura 12 (respectivamente normalizados a través de las coordenadas de su respectivo máximo de densidad de corriente). Se observa que para potenciales menos negativos, las zonas de los picos de los CA experimentales se aproximan a la curva teórica de nucleación instantánea; sin embargo al aumentar el potencial de electrodeposición (más negativo), el CA experimental a cierta relación de  $t/t_{\max}$  se sitúa por arriba de las curvas teóricas (Figuras 13 b) y c)), por lo que es posible que exista una reacción adicional a la electrodeposición del aluminio que los modelos SH, SH y HT no contemplan, pero que el modelo de Palomar-Pardavé *et al* [4] sí lo considera. se encontró que la nucleación de aluminio en este sistema se aproxima al instantáneo



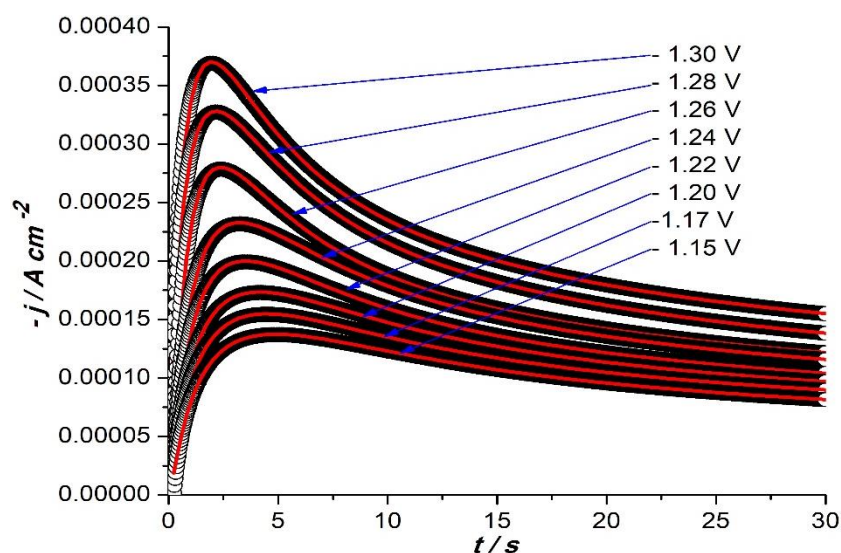
**Figura 13.** Comparación de algunos de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 12 para (a) ! 1.15, (b) ! 1.22 y (c) ! 1.30 V, con las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills para un mecanismo de nucleación instantánea (14) (línea anaranjada) y progresiva (15) (línea verde).

#### 4.1.3 Análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 25 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé *et al.*

Rodríguez-Clemenete *et al* [5] lograron electrodepositar aluminio utilizando un DES formado por ChCl:Urea, encontrando que hay una reacción adicional simultánea a la electrodeposición del aluminio que está relacionada con la reducción del agua residual dentro del DES.

Considerando lo mostrado en la Figura 13 y lo reportado por Rodríguez! Clemenete *et al.*, se utilizó el modelo propuesto por Palomar-Pardavé *et al* [4] (ecuación (19)), para el análisis de los CA experimentales reportados en la Figura 12. La Figura 14 muestra que en todos los casos la ecuación (19) ajusta adecuadamente los transitorios de corriente. Así, se puede deducir que la electrodeposición del aluminio en el electrodo de carbón vítreo a partir de

*ethaline* presenta un mecanismo de nucleación 3D controlada por la difusión, donde también ocurre simultáneamente la reducción de agua.



**Figura 14.** Comparación de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 12 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (19) a los datos experimentales.

Los parámetros electroquímicos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  del ajuste por medio del modelo de Palomar! Pardavé *et al.* se encuentran en la Tabla 2. A partir de los resultados, se observa que la velocidad de nucleación ( $A$ ) aumenta con forme el potencial es más negativo, la densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ) aumenta con el potencial y el coeficiente  $D$  no es afectado al aumentar el potencial de electrodeposición, el valor calculado de  $D$  con este modelo fue de  $3.63 \times 10^{17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

**Tabla 2.** Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos del ajuste a los transitorios experimentales de corriente potencioestática a  $25^\circ\text{C}$  para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*).

| $E$<br>/V   | $10^5 P_1$<br>/Acm <sup>2</sup> s <sup>1/2</sup> | $10^2 P_2$<br>/s <sup>1</sup> | $10^3 P_4$<br>/Acm <sup>2</sup> | $A (P_3)$<br>/s <sup>1</sup> | $10^7 D$<br>/cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> | $10^7 N_0$<br>/cm <sup>2</sup> | $10^9 K_{WR}$<br>/mol cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> |
|-------------|--|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---|--------------------------------|--|
| <b>1.20</b> | 2.35   | 39.50                         | 9.72                            | 4.97                         | 3.54  | 1.16                           | 3.22   |
| <b>1.22</b> | 2.62   | 47.60                         | 9.76                            | 4.97                         | 3.57  | 1.39                           | 3.59   |
| <b>1.24</b> | 2.85   | 52.40                         | 9.78                            | 4.89                         | 3.59  | 1.52                           | 3.91   |
| <b>1.26</b> | 3.12   | 71.20                         | 9.96                            | 5.02                         | 3.72  | 2.00                           | 4.28   |
| <b>1.28</b> | 3.28   | 74.50                         | 9.78                            | 6.44                         | 3.59  | 2.17                           | 4.49   |
| <b>1.30</b> | 4.55   | 82.00                         | 9.99                            | 9.28                         | 3.74  | 2.29                           | 6.23   |

La ecuación (19) y los parámetros obtenidos permite separar las contribuciones de la nucleación del aluminio y de la reducción del agua a partir de la ecuación (35) y (36) respectivamente.

La ecuación (35) se utilizó para la densidad de corriente correspondiente a la nucleación 3D del aluminio limitada por la difusión ( $j_{3D}$ ):

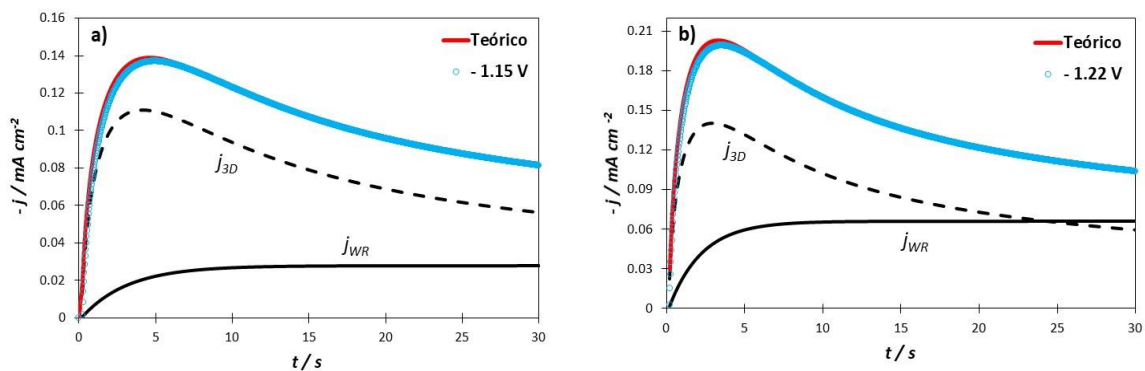
$$\underline{\hspace{10em}} \quad (35)$$

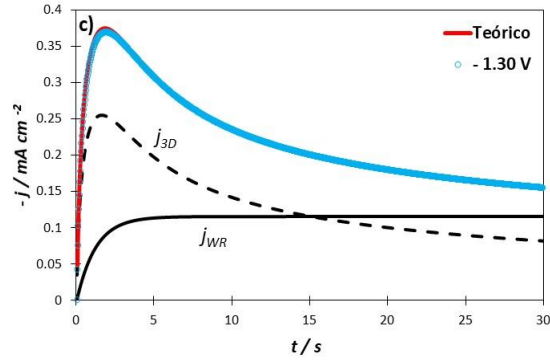
Mientras que la ecuación (36) es para la densidad de corriente correspondiente a la reducción simultánea del agua ( $j_{WR}$ ):

$$\underline{\hspace{10em}} \quad (36)$$

La  $j_{total}(t)$  es la suma de las ecuaciones (35) y (36) y a partir de ellas se logró separar las contribuciones para dimensionar el papel de la reducción del agua en los cronoamperogramas.

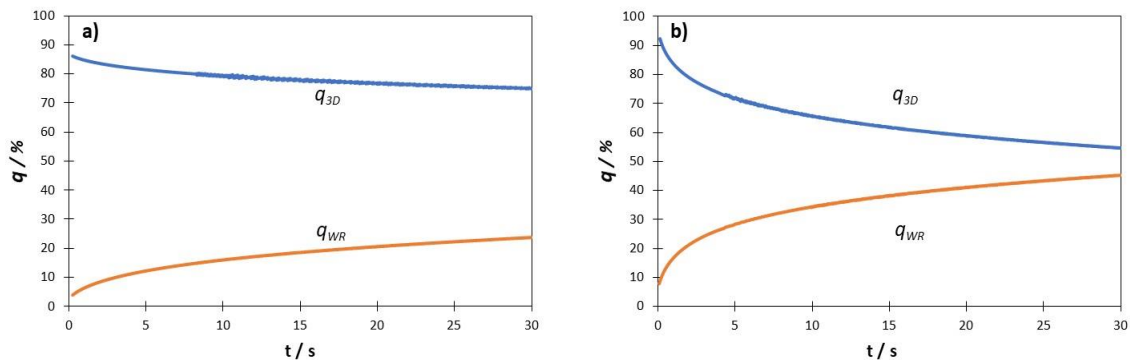
En la Figura 15 se muestran las contribuciones individuales debidas a la densidad de corriente de crecimiento 3D del aluminio limitada por la difusión,  $j_{3D}$ , y de la reducción de agua,  $j_{WR}$ , en función del tiempo y del potencial aplicado para los CA experimentales (círculos de color) de a) -1.15 V, b) -1.22 V y c) -1.30 V, la línea roja representa el CA teórico obtenido con la ecuación (19).





**Figura 15.** Distribución de las contribuciones individuales de  $j_{3D}$  y  $j_{WR}$  en los CA experimentales (círculos de color) a potenciales de a)  $-1.15$ , b)  $-1.22$  y c)  $-1.30$  V y ajuste no lineal con el CA teórico (línea roja) obtenida con la ecuación (19).

Con base en este análisis, así como en el comportamiento de los CA experimentales (observado en la Figura 15), y las ecuaciones (39) y (40), fue posible comprender que durante la electrodeposición del aluminio también sucede otra reacción paralela a la reducción del metal, la cual es la reducción del agua residual. Para cuantificar la contribución del agua residual durante la electrodeposición de Al, la densidad de carga,  $q(t)$ , de las contribuciones individuales  $j_{3D}$  y  $j_{WR}$  fue calculada mediante la integración numérica, en el software Origin, de los gráficos representados en la Figura 15, para cada uno de los potenciales de trabajo. Como ejemplo, los resultados de esta integración se muestran en el gráfico de la Figura 16 para la electrodeposición de Al a a)  $-1.15$  y b)  $-1.30$  V, respectivamente. La figura muestra que conforme el tiempo aumenta,  $q_{3D}$  disminuye y  $q_{WR}$  aumenta



**Figura 16.** Variación temporal de la carga,  $q$ , de las contribuciones individuales debido al crecimiento controlado por difusión y nucleación 3D de Al ( $q_{3D}$ ) y reducción de agua ( $q_{WR}$ ) obtenida del análisis al CA de (a)  $-1.15$  y (b)  $-1.30$  V, respectivamente.



En la Tabla 3, se resumen los valores de la variación temporal de la carga,  $q$ , de las contribuciones individuales  $q_{3D}$  y  $q_{WR}$ . Para cada valor de potencial de deposición  $q_{3D}$  disminuye, mientras que  $q_{WR}$  aumenta.

**Tabla 3.** Variación temporal de la carga  $q_{3D}$  y  $q_{WR}$  a diferentes potenciales en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C.

| $E / V$     | $\%q_{3D}$ | $\%q_{WR}$ |
|-------------|------------|------------|
| <b>1.15</b> | 76.04      | 23.96      |
| <b>1.17</b> | 74.34      | 25.66      |
| <b>1.20</b> | 66.72      | 33.28      |
| <b>1.22</b> | 63.20      | 36.80      |
| <b>1.24</b> | 60.94      | 39.06      |
| <b>1.26</b> | 59.21      | 40.79      |
| <b>1.28</b> | 56.64      | 43.36      |
| <b>1.30</b> | 54.72      | 45.28      |

## 4.2 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 25 °C en ethaline bajo convección forzada

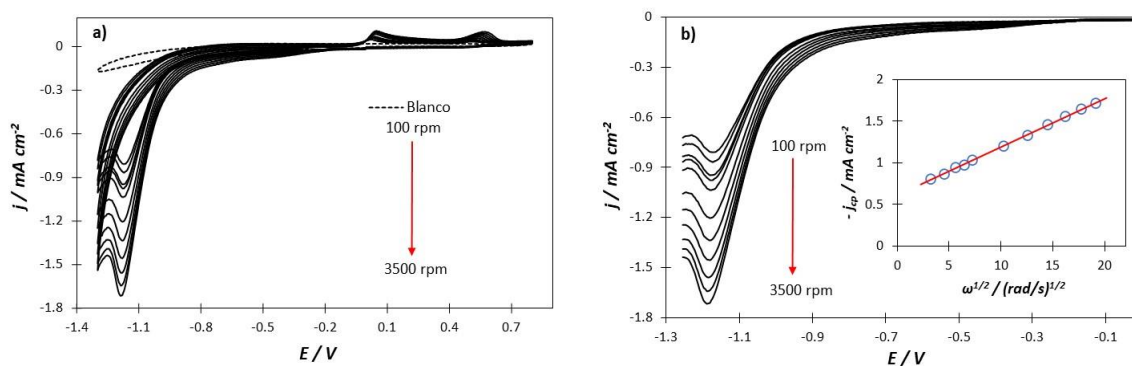
A partir del ajuste de los resultados de electrodeposición del aluminio a 25 °C utilizando modelos y formalismos teóricos, se logró obtener parámetros cinéticos de importancia. El paso siguiente fue, el estudio de electrodeposición del aluminio bajo condiciones de convección forzada; así, el estudio fue echo usando voltamperometría cíclica y cronoamperometría, usando un formalismo teórico para describir y obtener criterios de caracterización del sistema a estas condiciones.

### 4.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C

Las voltamperometrotrías cíclicas bajo convección forzada se hicieron bajo las mismas condiciones que las usadas con electrolito sin convección forzada. Primeramente se

determinó el potencial al cual se lleva a cabo el proceso de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo, siendo necesario realizar el estudio iniciando en dirección catódica en una ventana de potencial de  $-1.3$  a  $0.8$  V con una velocidad de barrido de potencial a  $30 \text{ mVs}^{-1}$  y velocidades de rotación de  $100$  a  $3500$  rpm.

En la Figura 17a) se observa que cuando, la velocidad de rotación incrementa, la densidad de corriente del pico catódico aumenta, lo cual es el comportamiento esperado debido a la disminución del grosor de la capa límite. De igual manera se puede observar que el pico de reducción del aluminio aparece prácticamente al mismo valor de potencial conforme aumenta la velocidad de rotación, de un valor aproximado de  $-1.14$  V La Figura 17b) corresponde a voltamperogramas de barrido lineal en el mismo intervalo de potencial de reducción del aluminio, el pico observado es característico al encontrado en la voltamperometría cíclica. El inserto en la Figura 17b) es la representación de la densidad de corriente de pico ( $j_{cp}$ ) de cada uno de los voltamperogramas en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ). Los valores experimentales se ajustan correctamente a la ecuación de Levich (7) [6], y de acuerdo a la estrecha linealidad, el proceso de electrodeposición del aluminio a estas condiciones está controlado por la difusión-convección. Durante el barrido de potencial hacia atrás, se encontraron dos picos de oxidación que no son contrapartidas al pico encontrado en la zona catódica.

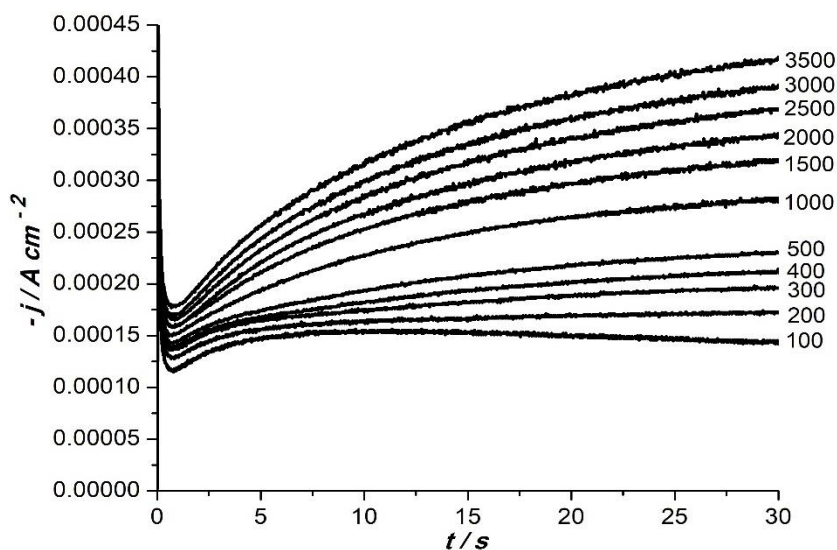


**Figura 17.** A) Voltamperometrías cíclicas a  $30 \text{ mVs}^{-1}$  y diferentes velocidades de rotación del electrodo (100 ó 3500) rpm, b) voltamperometrías de barrido lineal a las mismas condiciones de a). El inserto de b) representa la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) de cada voltamperometría, (círculos, O) en función de la raíz cuadrada de la frecuencia angular ( $\omega^{1/2}$ ), la línea roja representa el ajuste lineal a los datos experimentales (O) cuya ecuación calculada fue  $y = 0.058x + 0.6127$ ; para el sistema CV/  $0.1 \text{ mol/L Al(III)}$  M (ethaline) a  $25$  °C.

Considerando la ecuación de la recta obtenida por el ajuste lineal a los datos experimentales (inserto de la Figura 17 b)) se observó que dicha recta no tiene una ordenada al origen cero, por lo que es posible que exista, de igual manera que en condiciones sin convección forzada, una reacción adicional a la reducción del aluminio.

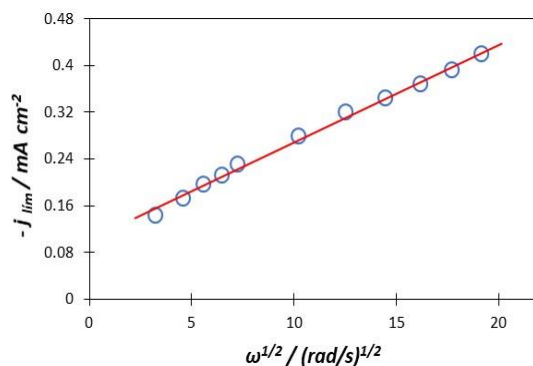
#### 4.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 25 °C

De acuerdo con los estudios voltamperométricos el potencial de  $-1.14$  V fue adecuado para realizar los transitorios potencioestáticos de corriente, variando la velocidad de rotación de 100 a 3500 rpm, en los cuales el depósito de aluminio está controlado por difusión-convección. La Figura 18 muestra una familia de transitorios, para los cuales se observa un máximo en velocidades de de rotación bajas, el cual se relaciona con el proceso de nucleación y crecimiento del aluminio sobre el carbón vítreo; mientras que a velocidades altas de rotación este máximo ya no se presenta, mostrando únicamente el crecimiento asintótico hacia una corriente límite. Por lo que a revoluciones altas no se presenta un sistema estacionario.



**Figura 18.** Familia de transitorios experimentales potencioestáticos de corriente a diferentes velocidades de rotación (rpm) a potencial de  $-1.14$  V, en el sistema CV/0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 25 °C.

A partir de la corriente límite obtenida para cada uno de los transitorios potenciostáticos, se obtiene el gráfico en la Figura 19, a partir de la ecuación (7), línea roja, es el ajuste lineal a los datos experimentales que, en la recta obtenida por medio del ajuste, se observó que dicha recta no pasa por el origen, por lo que es posible que ocurra una reacción adicional a la reducción del aluminio.



**Figura 19.** Variación de la densidad de corriente límite ( $j_{lim}$ ) de cada uno de los CA de la Figura 18 (O) en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) en rad/s. La línea obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales;  $y = 0.0167x + 0.1009$

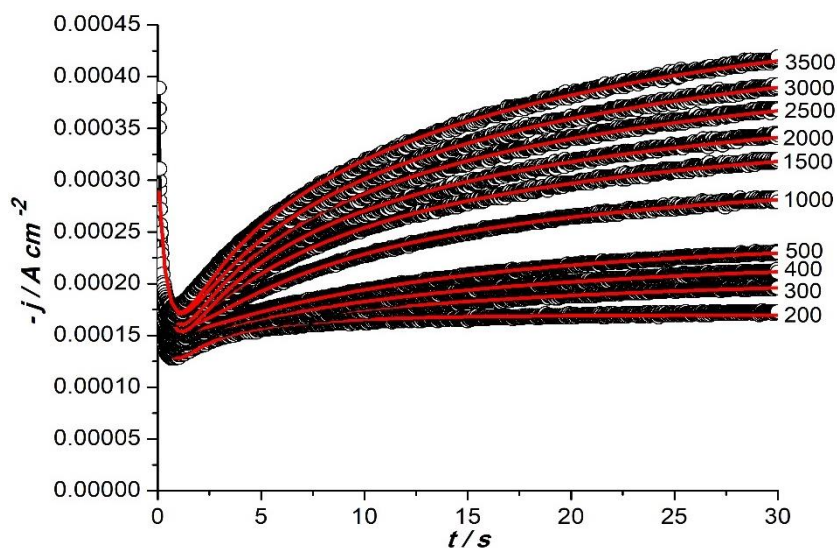
#### 4.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C

Los modelos aplicables en el caso del crecimiento en 3D limitados por la difusión como son los propuestos por Schrifker y Monstany [7], Heerman y Tarallo [8,9] entre otros, no consideran la convección forzada [10], para ello Hyde y Compton [11,12] proponen una ecuación para describir la nucleación controlada por la difusión de centros hemisféricos bajo condiciones de convección forzada. Se ha demostrado que los transitorios obtenidos bajo estas condiciones, deberían mostrar un crecimiento monótono del transitorio, seguida por la convergencia a una corriente límite [11,12]. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron por medio de la ecuación (27):

La solución de la ecuación (27) para obtener los parámetros y construir todos los cronoamperogramas teóricos se realizó por ajuste no lineal obteniéndose los ajustes de la Figura 20 para las distintas velocidades de rotación del electrodo y un potencial de ! 1.14 V.

Cabe mencionar que el uso de la ecuación (27) modificada más adsorción, se utilizó sin el llamado factor de corrección ( $j_0$ ). Los gráficos de los ajustes correspondientes a los potenciales aplicados de 1.16, 1.18, 1.20, 1.23 y 1.30 V, se encuentran en el apéndice B.

El modelo teórico de Hyde y Compton modificado, no es aplicable para ajustar a los cronoamperogramas a bajas velocidades de rotación. Es por ello que sólo se hace representación de los ajustes a velocidades a partir de 200 rpm, mientras que los parámetros obtenidos del mejor ajuste con la ecuación (27) y a cada potencial aplicado, se reportan a partir de 300 rpm y estos parámetros se encuentran en la Tabla 4, las Tablas correspondientes a los ajustes de potencial 1.16, 1.18, 1.20, 1.23 y 1.30 V, se encuentran en el apéndice B.



*Figura 20. Comparación de CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 18 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (27) a los datos experimentales.*

#### **4.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C**

El objetivo principal de realizar un estudio potencioestático es de obtener parámetros cinéticos importantes como la velocidad de nucleación ( $A$ ), densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ )

y el espesor de la capa de difusión ( $\delta$ ), los cuales se obtienen de forma estándar a partir del análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente experimentales, que, para este caso, fue a partir del ajuste no lineal utilizando el modelo de Hyde y Compton modificado propuesto en su forma parametrizada.

La Tabla 4 muestra los parámetros y coeficientes cinéticos obtenidos de realizar los ajustes no lineales para la Figura 20 a  $-1.14$  V, y el análisis de estos parámetros cinéticos se describe en la Figura 21.

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no lineal con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (27) a los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos a un potencial de  $-1.14$  V.

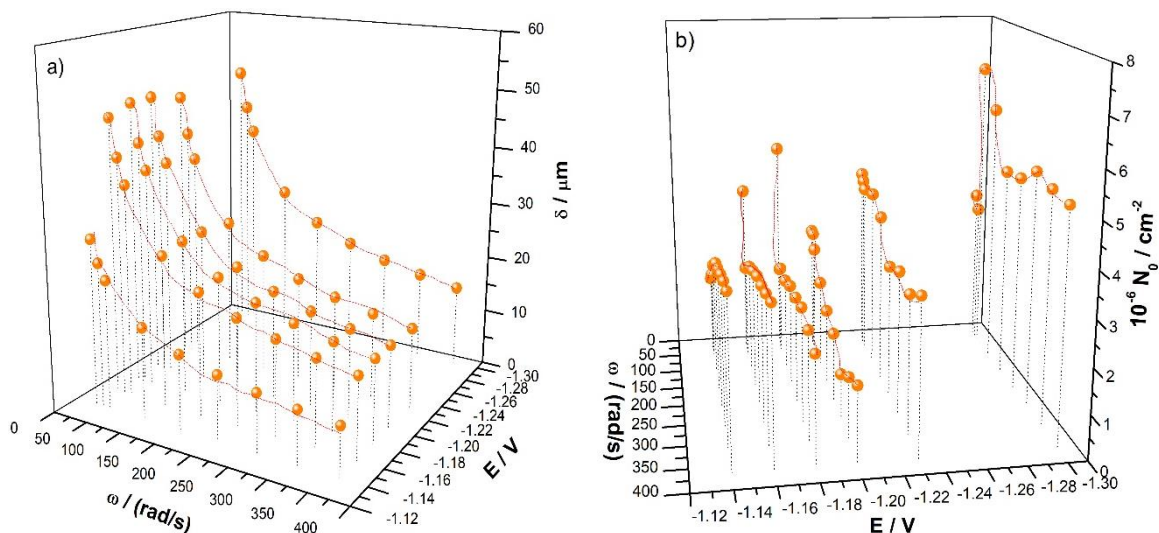
| $E$<br>/ V  | $\omega$<br>/ rpm | $\omega$<br>/ rad s <sup>-1</sup> | $P_2$<br>/ s <sup>1/2</sup> | $10^4 P_3$<br>/ A cm <sup>2</sup> | $A (P_1)$<br>/ s <sup>-1</sup> | $10^3$<br>/ cm | $10^6 N_0$<br>/ cm <sup>2</sup> | $10^4 K_1$<br>/ A | $K_2$<br>/ s <sup>-1</sup> |
|-------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|
| <b>1.14</b> | 300               | 31.42                             | 0.50                        | 2.10                              | 0.56                           | 2.87           | 1.81                            | 1.45              | 0.26                       |
| <b>1.14</b> | 400               | 41.89                             | 0.46                        | 2.31                              | 0.61                           | 2.49           | 1.91                            | 1.50              | 0.29                       |
| <b>1.14</b> | 500               | 52.36                             | 0.44                        | 2.53                              | 0.68                           | 2.23           | 2.05                            | 1.56              | 0.33                       |
| <b>1.14</b> | 1000              | 104.72                            | 0.39                        | 3.19                              | 1.00                           | 1.57           | 2.61                            | 1.69              | 0.50                       |
| <b>1.14</b> | 1500              | 157.08                            | 0.37                        | 3.68                              | 1.21                           | 1.29           | 2.99                            | 1.84              | 0.62                       |
| <b>1.14</b> | 2000              | 209.44                            | 0.34                        | 4.06                              | 1.39                           | 1.11           | 3.20                            | 1.86              | 0.71                       |
| <b>1.14</b> | 2500              | 261.80                            | 0.32                        | 4.44                              | 1.60                           | 9.96           | 3.41                            | 2.00              | 0.81                       |
| <b>1.14</b> | 3000              | 314.16                            | 0.31                        | 4.76                              | 1.68                           | 9.09           | 3.61                            | 2.04              | 0.84                       |
| <b>1.14</b> | 3500              | 366.52                            | 0.30                        | 5.16                              | 1.77                           | 8.42           | 3.76                            | 2.17              | 0.88                       |

En las Figuras 21a), 21b) y 21c) se muestran los gráficos correspondientes a los parámetros cinéticos  $\delta$ ,  $N_0$  y  $A$  en función de la velocidad ( $\omega$ ) y del potencial de electrodeposición aplicado ( $E$ ). La evolución del espesor de la capa límite se muestra en la Figura 21a) y para potenciales de  $-1.14$ ,  $-1.16$ ,  $-1.18$ ,  $-1.20$ ,  $-1.23$  y  $-1.25$  V. La  $\delta$ , calculada con la ecuación (31), disminuye conforme aumenta la velocidad angular para cada potencial, de igual manera los valores  $f$  y  $g$  tienen un ligero incremento a potenciales más negativos. Dado que los datos experimentales están considerándose a altos potenciales es así que las ecuaciones pueden ser simplificadas para  $P_2$  y  $P_3$ .

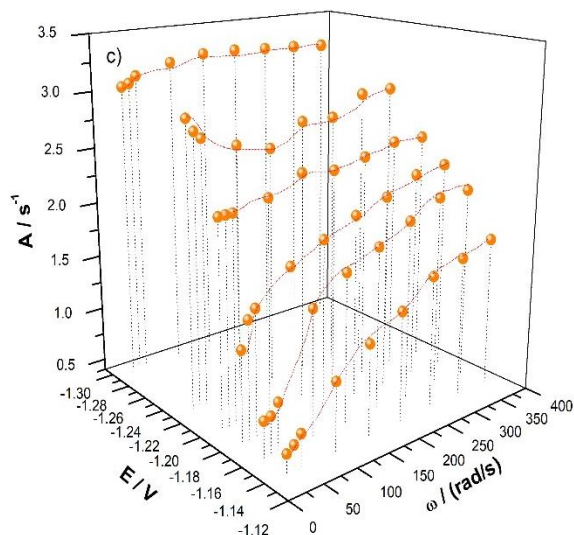
El cálculo de la densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ), se realizó utilizando la ecuación (30) y el coeficiente de difusión calculado con el modelo de PP en condiciones sin convección

forzada. Al analizar  $N_0$  y dado que es parámetro que depende del área disponible sobre la superficie del electrodo, la figura 21b) muestra que la  $N_0$  aumenta al incrementar el potencial de electrodeposición, mientras que, para cada uno de los potenciales, en todo el rango de la velocidad angular, los valores de  $N_0$  disminuyen y otros aumentan. A un potencial de  $-1.14$  V, los valores de  $N_0$  fueron poco significativos en comparación con los valores calculados a potenciales más negativos.

En la Figura 21c) se muestra que, al graficar la frecuencia de nucleación ( $A$ ) en función de la velocidad angular ( $\omega$ ) y del potencial de electrodeposición ( $E$ ), ésta presenta un aumento respecto a  $\omega$  bajas, e incrementa al aumentar la velocidad de rotación del electrodo. No obstante, a potenciales más negativos, como,  $-1.20$ ,  $-1.23$  y  $-1.30$  V, el valor de  $A$  prácticamente no cambió al incrementar la velocidad angular. Los valores de  $A$ , se encuentran en un intervalo de  $(0.5$  a  $3.0) \text{ s}^{-1}$ . El cálculo de  $A$ , se realizó utilizando la ecuación (28).







**Figura 21.** *X c t k c e k » p " f g " n q u " e q N o y d A, kn función de la velocidad angular  $\omega$  y  $c + " . " d +$  del potencial aplicado ( $E$ ) calculados a partir de los ajustes no lineales con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (27), a los CA experimentales registrados en el sistema CV/0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C.*

### 4.3 Caracterización de los electrodepósitos de aluminio por SEM ó EDX para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C

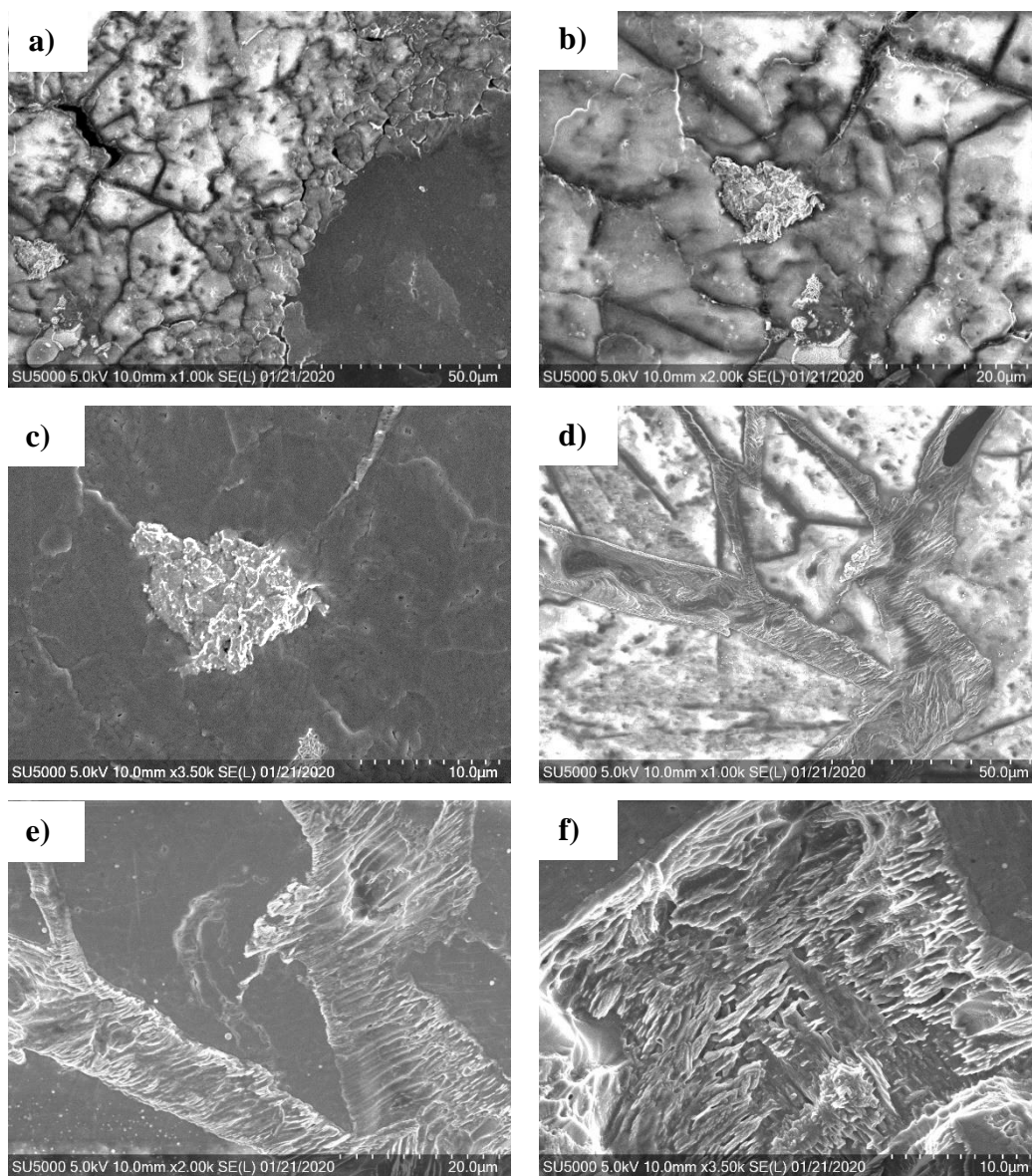
En esta sección se muestran las micrografías para los dos sistemas y sus diferencias en cuanto a la morfología del electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo en la caracterización superficial obtenidas, por SEM y un estudio por EDX en condiciones sin convección forzada (potencial de ! 1.20 y ! 1.30 V) y bajo convección forzada a 1500 rpm con un potencial de ! 1.20 V constante.

#### 4.3.1 Caracterización del electrodepósito de aluminio para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C sin convección forzada a potencial de ! 1.20 y ! 1.30 V

El electrodepósito del aluminio en el electrodo de carbón vítreo se caracterizó superficialmente para observar la morfología por medio de SEM y los elementos presentes en el mismo semicuantitativo por EDX. En la Figura 22, la morfología del aluminio muestra grietas y pequeños montículos a 25 °C, para a) 1000x, b) 2000x y c)3500x para potencial de ! 1.20 V. En d) 1000x, e) 2000x y f) 3500x para ! 1.30 V, se observaron los límites de grano



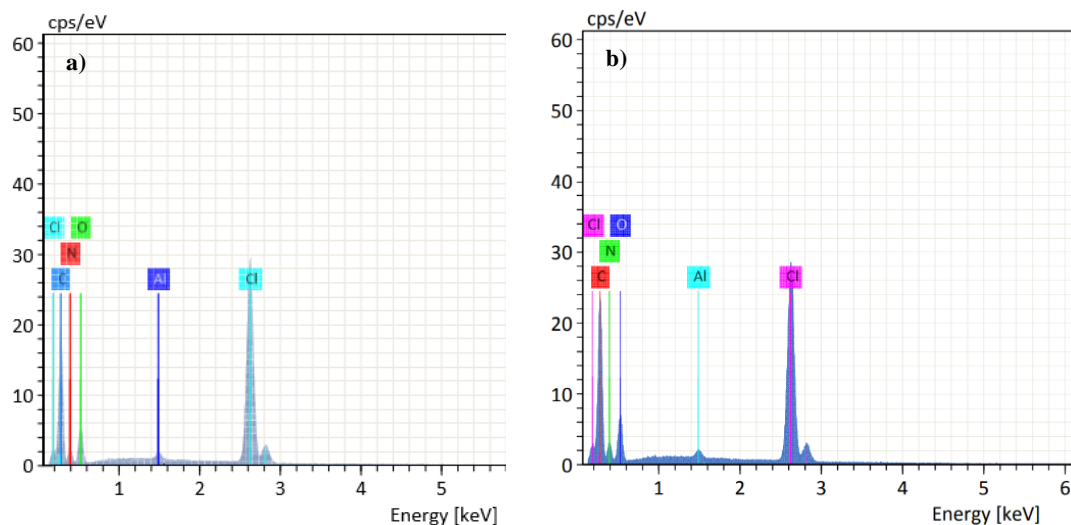
(que también fueron observados a  $\pm 1.20$  V); a 3500x el crecimiento del electrodepósito de Al entre los límites grano es diferente al observado en la superficie.



**Figura 22.** Micrografía de SEM a) 1000x, b) 2000x y c) 3500x a  $\pm 1.20$  V; d) 1000x, e) 2000x y f) 3500x a  $\pm 1.30$  V del electrodepósito del aluminio sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo al cual se aplicó un cronoamperograma a los potenciales mencionados de 3 min a 25°C.

Una vez realizado el análisis SEM, se llevó a cabo el análisis por EDX para saber la composición química elemental presente en la superficie del electrodo de CV y si

corresponde al aluminio. La Figura 25 muestra mapa de análisis químico elemental en a) ! 1.20 y b) ! 1.30 V, donde se observa la presencia del aluminio, así como de O, Cl, C.

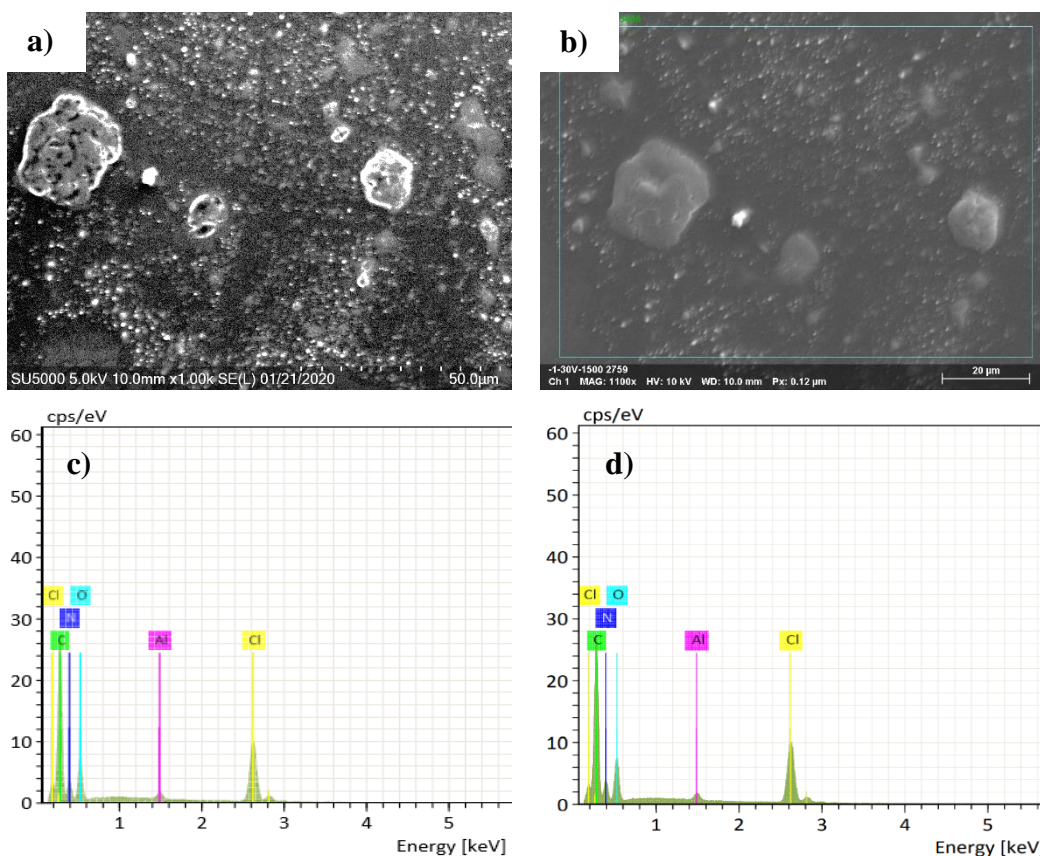


**Figura 23.** Análisis por EDX obtenido a partir del electrodepósito de aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo a) ! 1.20 y b) ! 1.30 V de los electrodepósitos de la Figura 22.

#### 4.3.2 Caracterización del electrodepósito de aluminio a 1500 rpm y un potencial de - 1.20 V para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 25 °C

La Figura 24 muestra las micrografías obtenidas a partir del análisis SEM a) ! 1.20 y b) ! 1.30 V, en las cuales se observan montículos grandes y otros más pequeños, para ambos potenciales, a 1000x, 1500 rpm y 3 min., de electrodeposición. A potenciales más negativos, la morfología cambia, pero de igual manera, se forman montículos, y, además, en comparación con las micrografías obtenidas sin convección forzada a los mismos potenciales, no se observan los límites de grano ni un electrodepósito homogéneo. Así, un factor que interviene en la morfología del electrodepósito es la convección forzada en el sistema.

El análisis de EDX a los electrodepósitos correspondientes. En análisis EDX se realizó para conocer la composición química presente en la superficie del carbón vítreo, 24c) y 24d) son los espectros EDX obtenidos a los potenciales de ! 1.20 (24a) y ! 1.30 V (24b). En casos se observan señales de Al, O, Cl, C y N.



**Figura 24.** Micrografía de SEM a) 1000x a -1.20 V y b) 1100x a -130 V, del electrodeósito de aluminio sobre carbón vítreo a 1500 rpm, 3 minutos a 25°C. c) y d) Análisis por EDX obtenido a partir del electrodeósito de aluminio de a) y b).

#### 4.4 Conclusiones

La electrodeposición del aluminio sobre carbón vítreo se logró a 25 °C en el DES *ethaline*. Por primera vez se reporta que se puede llevar a cabo dicha deposición utilizando como medio electrolítico un DES.

Los datos experimentales obtenidos por voltamperometría ofrecieron un enfoque general de lo que sucede en el intervalo de potencial propuesto y en la zona de interés de reducción del aluminio. De los datos experimentales potencioestáticos se obtuvo información para describir la nucleación y crecimiento 3D bajo condiciones sin convección forzada limitada por la difusión sobre la superficie del electrodo. Con el modelo propuesto en condiciones estáticas

(cronoamperometría) se confirma la presencia de agua residual en el DES, y que esta contribuye a la densidad de corriente total ( $j_{total}$ ) de cada uno de los cronoamperogramas, así como cada uno de los parámetros calculados. Además, en este mismo modelo (PP), fue posible calcular el coeficiente de difusión de los iones Al(III) provenientes del DES *ethaline*.

Del estudio potenciodinámico y potenciostático bajo condiciones de convección forzada se observaron diferencias significativas con respecto a los resultados obtenidos en condiciones sin convección forzada. Fue notable la influencia que tiene la convección forzada en la morfología del depósito en comparación con los obtenidos sin convección forzada. Con el modelo propuesto bajo condiciones hidrodinámica los parámetros cinéticos muestran tendencia, además, en el estudio potenciodinámico nunca se llega a una corriente límite, mientras que en el estudio potenciostático sí se logra el estado estacionario.

#### 4.5 Referencias

- [1] R O " F g n c j c { . " ò V j g q t { " q h " K t t g x g t u . *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 5, pp. 1190-1196, Dec. 1953.
- [2] V O " D g t | k p u " c p f " R O " F g n c j c { . " ò Q u e k n n q i t c r j k e " R q n c t q i t c r . *Solid Elec t q f. J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 3, pp. 555-559, Dec. 1953.
- [3] B. Scharifker and G. Hills. " ò V j g q t g v k e c n " c p f " g z r g t k o . *Electrochim. Acta*, vol. 28 (7), pp. 879-889, 1983.
- [4] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-T q o q . " ò P w e n g c v - k q p " c p f " f e q p v t q n n g f " i t q y v j " q h " g n g e v t q c e v k x g " e g p v g t u " T g f w e v k . *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 4736-4745, 2005.
- [5] E. Rodríguez-Clemente, T. Le Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva and M. Palomar-Pardavé. " ò C n w o k p w o " G n g e v t q e j Nucleation and Growth onto a Glassy Carbon Electrode from a Deep Euv g e v k e " *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 1, pp. D3035-D3041, 2019.
- [6] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962.
- [7] D O " T O " U e j c t k h m g t " - d i f f u s i o n a l n u c l e a t i o n w i t h d i f f u s i o n c o n t r o l l e d g r o w t h . P a r t I . P w o d g t " f g p u k v { " q h " c e v k x g " . *J. Electroanal. Chem.*, vol. 77, no. 1, pp. 136-142, Oct. 1984.
- [8] N O " J g g t o c p " c p f " C O " V c t c n n q . " ò G n g e v t q e j p r o p e r t i e s a n d " p w e n g c v . *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 2, pp. 85-89, 2000.
- [9] N O " J g g t o c p " c p f " C O " V c t c n n q . " ò G n g e v t q e j g o k e c n " p w e n g c v k d i f f u s i o n - e q p v t q n n . *J. Electroanal. Chem.*, vol. 451, no. 162, pp. 101-109, Jul. 1998.
- [10] E. Gómez-D w g p f " c . " ò O g e c p k u o q " { " e k p <sup>2</sup> v k e c " f g " g n g e v t q r q n k o g g n g e v t q s w " o k e q u " g p U A M g A z c k p q t z a l c o . p e 7 3 v 2 0 1 6 . q u . ò " V g u k u .
- [11] O O " G O " J { f g . " Q O " X O " M n { T h e t h e o r y o f e l e c t r o d e p o s i t i o n i n t h e p r e s e n c e o f f o r c e d p . " ò e q p x g e v k q p < " V t c p u r q t v " e q p . *Electroanal. Chem.*, vol. 53, no. 1, pp. 13-17, Oct. 2002.
- [12] O O " G O " J { f g " c p f " T O " I O " E q o r v q p . " ò V j g q t g v k e c n " c p f " g z r j { f t q f { p c o k . *Electroanal. Chem.*, vol. 51, pp. 224-230, 2005.

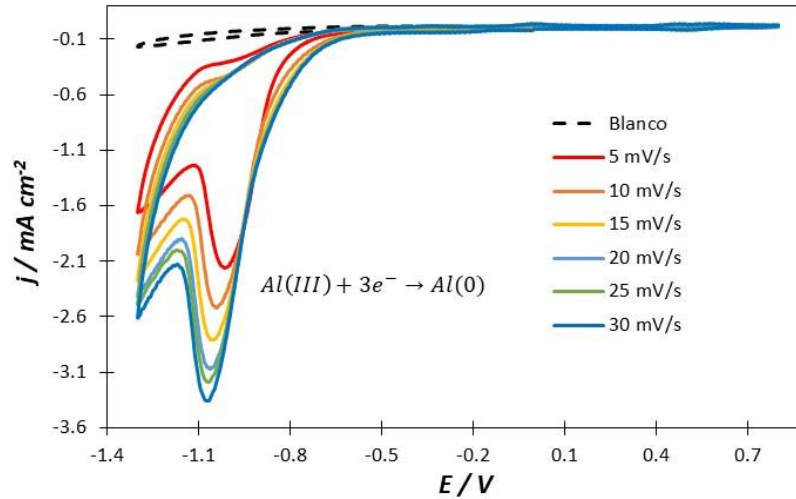
G n g e v t q f g r q u k e e k c » t p d' » f p g "" x c ¶ h v  
r c t c " g r g v" j u c k " u k v p g g o { c "" e q p " e q p  
h q t | ' 7 2 Å E c

### **5.1 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 50 °C en *ethaline* sin convección forzada**

Al realizar el estudio de electrodeposición del aluminio a 25 °C y obteniendo un depósito de forma general, se realizó el estudio electroquímico a 50 °C por voltamperogramas cíclicos y transitorios potenciostáticos de corriente. De los datos experimentales obtenidos y a partir del ajuste no lineal con los modelos fisicoquímicos propuestos se logró obtener parámetros cinéticos de importancia del sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*).

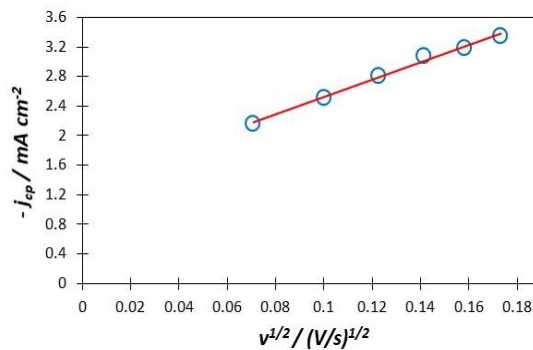
#### **5.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 50 °C**

Para determinar el potencial donde se lleva a cabo el proceso de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de trabajo, se realizó un estudio por voltamperometría cíclica. Este estudio se efectuó en el sentido catódico en un intervalo de potencial de ! 1.3 a ! 0.8 V con diferentes velocidades de barrido de 5! 30 mVs<sup>-1</sup>. La Figura 25 muestra la familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos, para los cuales se observa un pico de reducción en un intervalo de potencial de ! 0.95 a ! 1.15 V, cuyo pico se asocia al paso del Al(III) a Al<sup>0</sup>, mientras que en la zona anódica se observan corrientes de oxidación mínimas. Además, al aumentar la velocidad de barrido se incrementa la densidad de corriente de pico catódico.



**Figura 25.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) utilizando diferentes velocidades de barrido 5-30 mVs<sup>-1</sup> y blanco (CV/ ethaline) a 50 °C.

Para determinar el tipo de control que se presenta en la electrodeposición del Al, se realizó el gráfico de la Figura 26, donde se representa la densidad de corriente del pico catódico ( $j_{cp}$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido  $V^{1/2}$ . Al incrementar el valor de  $V^{1/2}$  se incrementa  $j_{cp}$  y el ajuste lineal con la ecuación (33) de los datos experimentales muestra un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.99. Por anterior se puede deducir que el proceso de electrodeposición del aluminio, en este sistema, está controlado por la difusión.



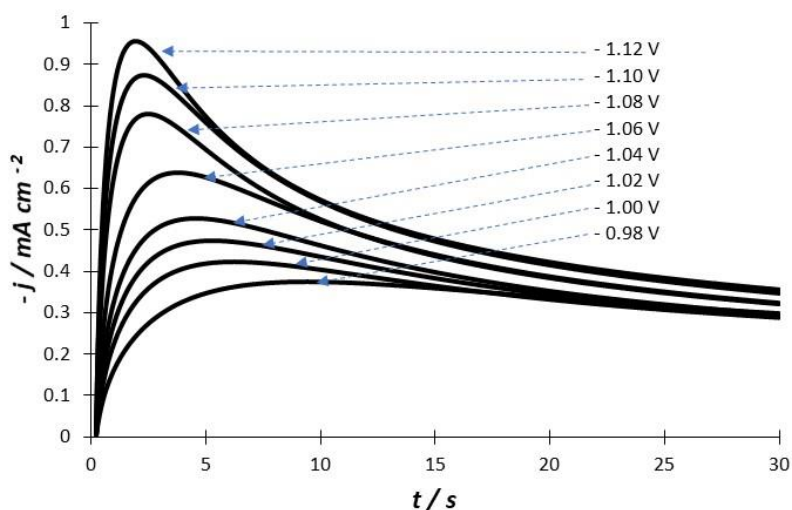
**Figura 26.** Variación de la densidad de corriente de los picos catódicos ( $j_{cp}$ ) de los voltamperogramas de la Figura 27 (puntos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $V^{1/2}$ ). La línea fue obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales y de ecuación:  $y = 11.713x + 1.3549$ .

A partir de la ecuación (33) y la pendiente de la recta obtenida mediante el ajuste de la Figura 28 se observó que la ordenada al origen no es cero, por lo que es posible que ocurra una reacción adicional a la reducción del aluminio.

### 5.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 50 °C

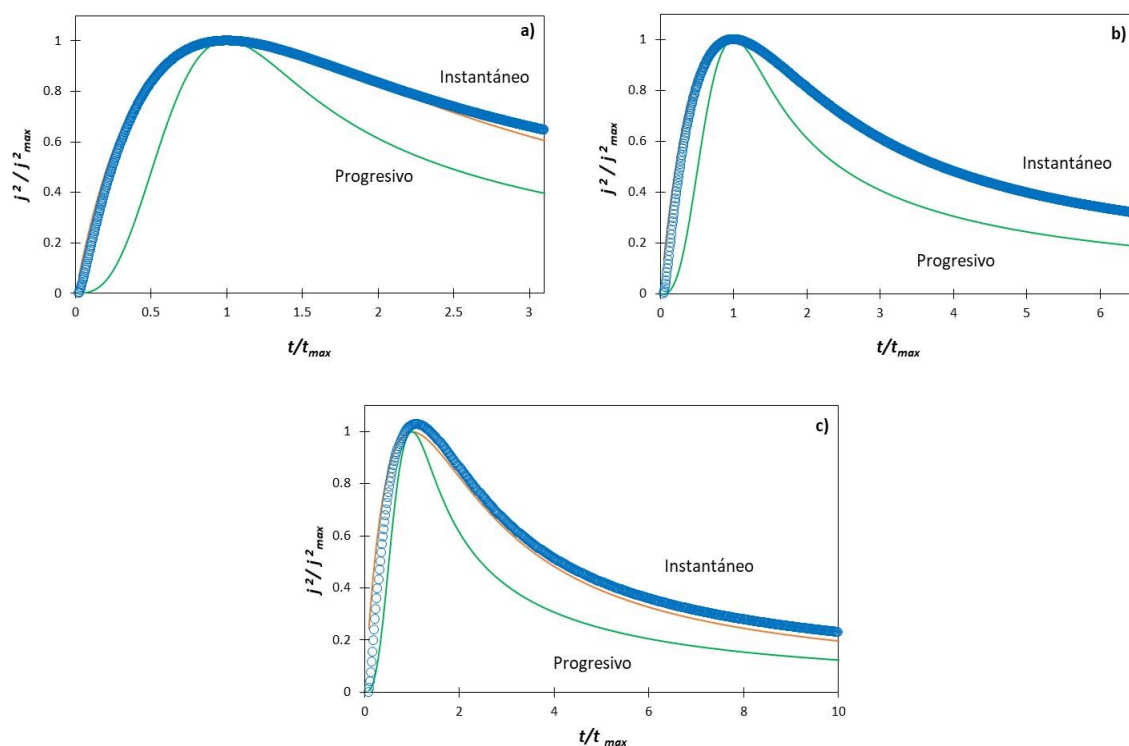
De acuerdo con los voltamperogramas de la Figura 25, se encontró que el intervalo de potencial de acuerdo al pico catódico de reducción del aluminio, el cual fue entre  $-1.090$  a  $-1.110$  V a  $5 \text{ mVs}^{-1}$  sufre un desplazamiento a valores más negativos conforme aumenta la velocidad de barrido. De acuerdo con estos resultados se tomó este intervalo de potencial para realizar los transitorios potencioestáticos de corriente

En la Figura 27 se observan los cronoamperogramas a diferentes potenciales para un tiempo de 30 s, partiendo de un potencial de  $-1.098$  V, ya que a potenciales menos negativos el CA no muestra una densidad máxima de corriente. En todos los casos se observa un pico definido, de coordenadas  $(t_m, j_m)$ . Para potenciales más negativos  $j_m$  incrementa, mientras que  $t_m$  disminuye.



**Figura 27.** Familia de cronoamperogramas obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) al aplicar los diferentes potenciales a 50 °C.

Para encontrar el mecanismo de nucleación del aluminio se compararon los cronoamperogramas experimentales (Figura 27) con las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills[1] para los mecanismos de nucleación, instantánea (14) y progresiva (15), múltiple 3D con crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva. En la Figura 28 se muestran los ajustes no lineales y el comportamiento de la nucleación presentada en la deposición de Al, además de las contribuciones individuales a la densidad de corriente de crecimiento 3D del aluminio limitada por la difusión,  $j_{3D}$ , y de la reducción de agua,  $j_{WR}$ , en función del tiempo y para potenciales de a) 0.98, b) 1.04 y c) 1.12 V.

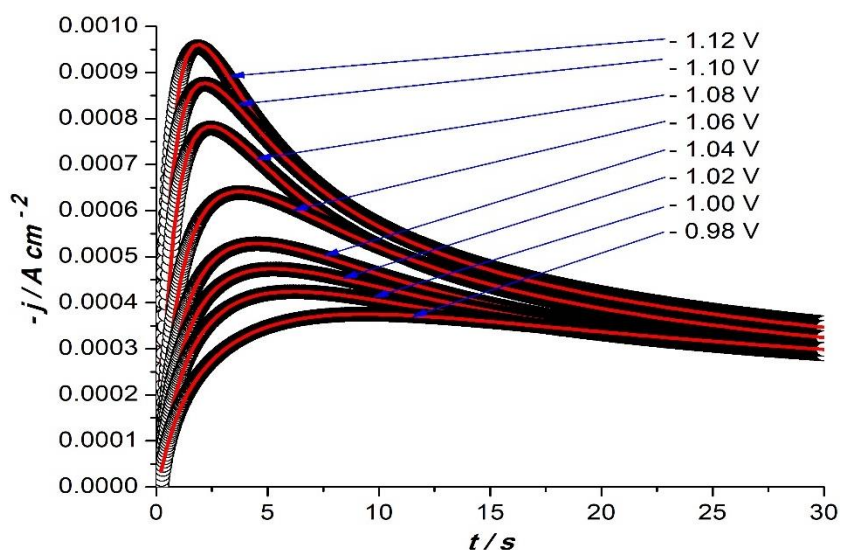


**Figura 28.** Comparación de algunos de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 27 para (a) 0.98, (b) 1.04 y (c) 1.12 V con las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills para un mecanismo de nucleación instantánea (14) (línea anaranjada) y progresiva (15) (línea verde).



### 5.1.3 Análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 50 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé *et al.*

Rodríguez-Clemente *et al* [2] reportaron el electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo en DES (ChCl:U) y observaron una reacción adicional a la electrodeposición de Al. De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo y los trabajos mencionados, los DES no son libres de agua y los modelos existentes que consideran crecimiento 3D de los núcleos depositados limitados por la difusión no consideran una posible reacción adicional a la electrorreducción del metal de interés. Considerando lo mostrado en la Figura 28 y lo reportado, se utilizó el modelo propuesto por Palomar-Pardavé *et al* [3], ecuación (19), para el análisis de los CA experimentales reportados en la Figura 27, se realizó el analizar los CA experimentales de la Figura 27. El análisis de los CA experimentales se presenta en la Figura 29, cuyos resultados muestran que en todos los casos la ecuación (19) ajusta adecuadamente los datos experimentales. Por lo anterior, se puede deducir que la electrodeposición del aluminio a 50 °C en el electrodo de carbón vítreo a partir de *ethaline* tiene un mecanismo de nucleación 3D controlada por la difusión, en donde también se presenta la reducción de agua en forma simultánea.



**Figura 29.** Comparación de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 27 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (19) a los datos experimentales.

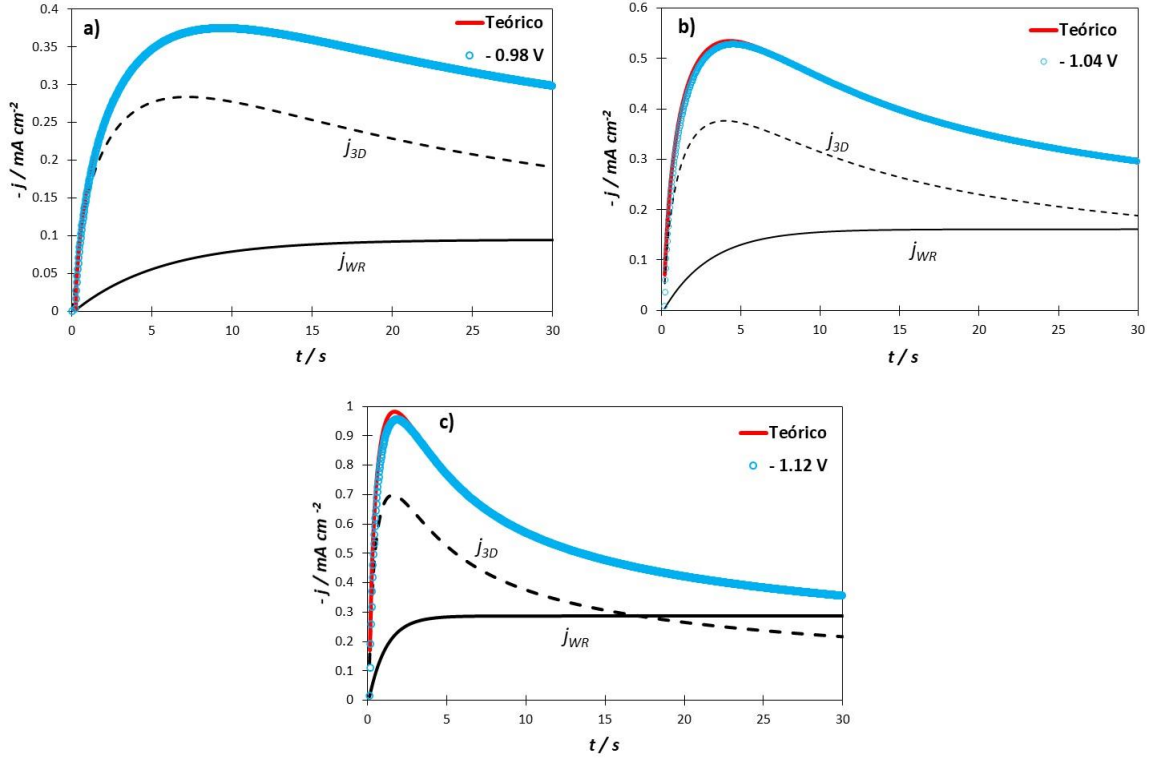
Los parámetros electroquímicos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  obtenidos del ajuste no lineal por medio del modelo de Palomar-Pardavé *et al.*, y las constantes cinéticas se muestran en la Tabla 5. En la tabla se observa que el coeficiente cinético  $A$  ( $P_3$ ), aumenta con el potencial, de igual manera  $N_0$ , otro coeficiente de, importancia es  $D$ , que tuvo cambios mínimos al aumentar el potencial. El valor del del coeficiente de difusión del ion Al(III) en el DES *ethaline* encontrado con este modelo teórico fue de  $5.57 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  a  $50^\circ\text{C}$ .

**Tabla 5.** Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos del ajuste a los transitorios experimentales de corriente potencioestática a  $50^\circ\text{C}$  para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*).

| $E$<br>/V   | $10^5 P_1$<br>/A cm <sup>2</sup> s <sup>1/2</sup> | $10^2 P_2$<br>/s <sup>1</sup> | $10^2 P_4$<br>/A cm <sup>1/2</sup> | $A (P_3)$<br>/s <sup>1</sup> | $10^7 D$<br>/cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> | $10^6 N_0$<br>/cm <sup>2</sup> | $10^8 K_{WR}$<br>/mol cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> |
|-------------|---|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---|--------------------------------|--|
| <b>1.00</b> | 8.99  | 27.30                         | 1.10                               | 4.49                         | 4.54  | 6.28                           | 1.23   |
| <b>1.02</b> | 7.36  | 39.90                         | 1.20                               | 4.63                         | 5.40  | 7.71                           | 1.01   |
| <b>1.04</b> | 4.62  | 43.00                         | 1.30                               | 4.67                         | 6.34  | 7.08                           | 0.63   |
| <b>1.06</b> | 4.38  | 69.40                         | 1.30                               | 4.77                         | 6.34  | 8.47                           | 0.59   |
| <b>1.08</b> | 4.49  | 75.80                         | 1.20                               | 4.90                         | 5.40  | 8.90                           | 0.61   |
| <b>1.10</b> | 4.32  | 77.10                         | 1.20                               | 5.24                         | 5.40  | 8.49                           | 0.49   |

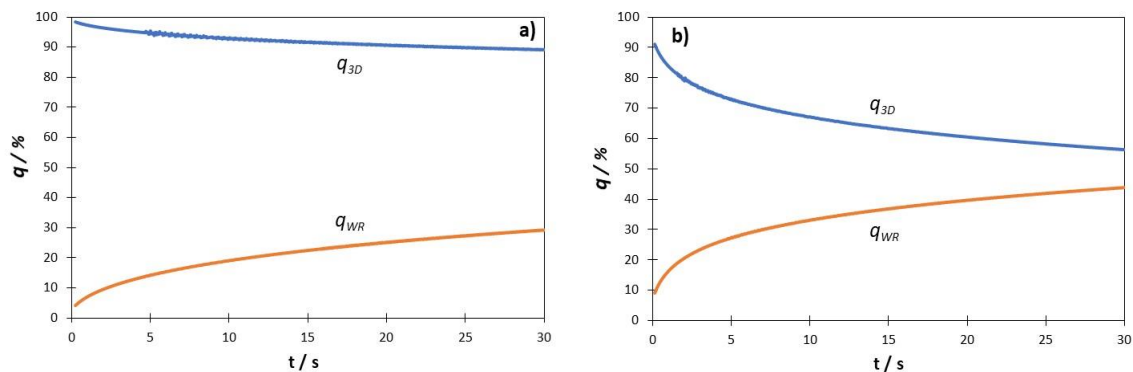
La ecuación (19) y los parámetros electroquímicos obtenidos, permitieron separar las contribuciones de la nucleación del aluminio y de la reducción del agua residual. La ecuación (35) se utilizó para la densidad de corriente correspondiente a la nucleación 3D del aluminio,  $j_{3D}$ , mientras que la ecuación (36) es para la densidad de corriente asociada a la reducción simultánea del agua,  $j_{WR}$ .

La  $j_{total}(t)$  es la suma de las ecuaciones (35) y (36), y a partir de ella se logró calcular cada contribución. En la Figura 30 se representan las contribuciones individuales debidas a la densidad de corriente de crecimiento 3D del aluminio limitada por la difusión,  $j_{3D}$ , y de la reducción del agua,  $j_{WR}$ , en función del tiempo y del potencial aplicado para los cronoamperogramas experimentales (círculos) de a) 0.98, b) 1.04 y c) 1.12 V, la línea roja representa el CA teórico obtenido con la ecuación (19).



**Figura 30.** Distribución de las contribuciones individuales de  $j_{3D}$  y  $j_{WR}$  en los CA experimentales (círculos) a potenciales de (a)  $-0.98$  V, (b)  $-1.04$  V y (c)  $-1.12$  V y el ajuste no lineal con el CA teórico (línea roja) obtenida con la ecuación (19).

Para cuantificar la contribución del agua residual durante la electrodeposición la densidad de carga,  $q(t)$ , de cada contribución puede calcularse mediante la integración de cada uno de los de la Figura 29. El comportamiento de la densidad de carga en función del tiempo se realizó para los límites y máximos de potencial, a)  $-0.98$  V y b)  $-1.12$  V, estudiados. La Figura 31 muestra para ambos casos que la  $q_{3D}$  disminuye mientras que la  $q_{WR}$  aumenta sin superar los valores de la  $q_{3D}$ ; así, se realizó este estudio para el resto de los valores de potencial de electrodeposición, cuyos valores se encuentran en la Tabla 6. La Tabla muestra que para todo el intervalo de potencial de electrodeposición del Al la  $q_{3D}$  prevalece.



**Figura 31.** Variación temporal de la carga,  $q$ , de las contribuciones individuales debido al crecimiento controlado por nucleación y difusión 3D de Al,  $q_{3D}$ , y reducción de agua,  $q_{WR}$ , obtenida del análisis a los transitorios de densidad de corriente de potencial aplicado de a) 0.98 y b) 1.12 V.

De acuerdo con la Figura 31 y la variación del porcentaje de la carga (% $q$ ) para cada potencial de electrodeposición, la mayor contribución en el proceso de deposición del Al fue de la  $q_{3D}$ .

**Tabla 6.** Variación temporal de la carga  $q_{3D}$  y  $q_{WR}$  a diferentes potenciales de electrodeposición en el sistema CV/0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 50 °C.

| $E / V$     | $\%q_{3D}$ | $\%q_{WR}$ |
|-------------|------------|------------|
| <b>0.98</b> | 75.28      | 24.72      |
| <b>1.00</b> | 74.19      | 25.81      |
| <b>1.02</b> | 69.77      | 30.23      |
| <b>1.04</b> | 64.77      | 35.23      |
| <b>1.06</b> | 62.91      | 37.09      |
| <b>1.08</b> | 59.97      | 40.03      |
| <b>1.10</b> | 57.47      | 42.53      |
| <b>1.12</b> | 56.24      | 43.76      |

## 5.2 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 50 °C en *ethaline* bajo convección forzada

El sistema fue estudiado también bajo condiciones de convección forzada y se realizó el electrodeposición de aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo utilizando las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Los resultados experimentales potencioestáticos se analizaron con el formalismo teórico propuesto y así estimar los parámetros electroquímicos.

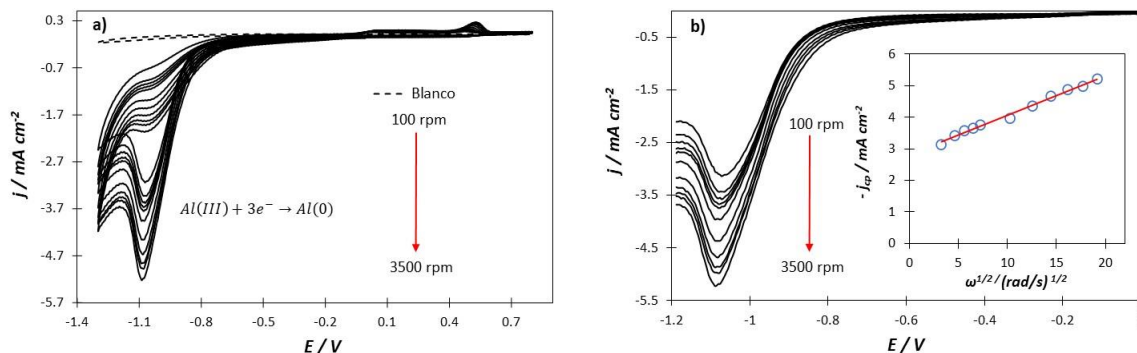
### 5.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 50 °C

Se realizaron las voltamperometrías cíclicas bajo convección con las mismas condiciones de trabajo usadas con el electrolito sin convección forzada a 50 °C, para determinar la zona de potencial de electrodeposición del aluminio. Las condiciones fueron iniciando el barrido de potencial en dirección catódico en el intervalo de potencial de 1.3 a 0.8 V con una velocidad de barrido de potencial a 30 mVs<sup>-1</sup> y velocidades de rotación de 100 a 3500 rpm.

En la Figura 32a) se presentan los VC a 30 mVs<sup>-1</sup> y para velocidades de rotación entre 100 a 3500 rpm. Se observa que, conforme se incrementa la velocidad de rotación, la densidad de corriente del pico catódico aumenta, lo cual es el comportamiento esperado. Asimismo, se presenta un VC sin presencia de la sal de aluminio (blanco), por lo que los VC en presencia con la sal de aluminio muestran un pico catódico en un intervalo de potencial de 0.95 a 1.15 V. Este pico es atribuido al paso del Al(III) a Al<sup>0</sup>. Cabe mencionar que el potencial máximo reducción para cada una de las VC permaneció aproximadamente constante en 1.10 V. La Figura 34b) son voltamperometrías lineales, a 30 mVs<sup>-1</sup>, en un intervalo de potencial de 0 V a 1.30 V, intervalo en donde se encuentra el pico de reducción del aluminio.

Para conocer el tipo de control que se presenta en el intervalo de velocidades de rotación, se realizó el gráfico de la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ), círculos, en función de la raíz cuadrada de la frecuencia angular ( $\omega^{1/2}$ ), que de acuerdo a la ecuación de Levich (7),

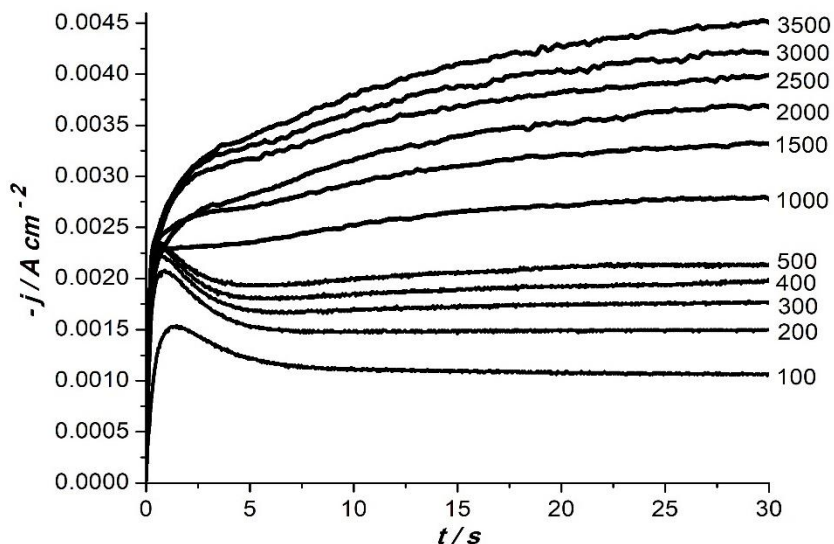
mostrado en el inserto de la Figura 34b). Dado que el comportamiento observado es lineal se tiene que el control es por difusión! convección.



**Figura 32.** A) VC a  $30 \text{ mVs}^{-1}$  y diferentes velocidades de rotación del electrodo (100-3500 rpm) para el sistema CV/  $0.1 \text{ mol/L Al(III)}$  (ethaline) a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ., b) voltamperometrías de barrido lineal a las mismas condiciones que a). El inserto de b) representa la variación de la densidad de corriente del pico catódico ( $j_{cp}$ ), círculos, de cada una de las VC en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ), la línea roja obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales fue  $y = 0.1246x + 2.8169$ .

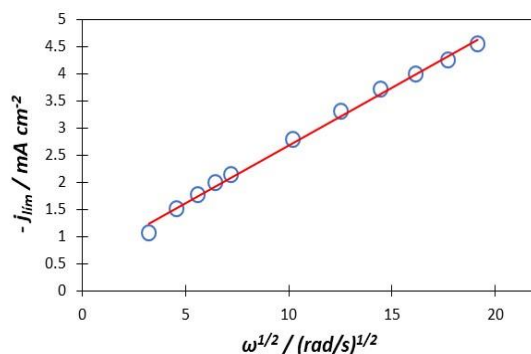
### 5.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ $0.1 \text{ mol/L Al(III)}$ (ethaline) a $50 \text{ }^\circ\text{C}$

De acuerdo con los estudios voltamperométricos el potencial de  $-1.10 \text{ V}$  es el más adecuado para realizar los transitorios potencioestáticos de corriente, variando la velocidad de rotación de  $100$  a  $3500 \text{ rpm}$ . La Figura 33 muestra una familia de transitorios, donde se observa que presentan un máximo en velocidades de rotación menores o igual a  $500 \text{ rpm}$ , el cual está relacionado con el proceso de nucleación y crecimiento del aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo, mientras que a velocidades mayores o igual a  $1000$  de rotación este máximo ya no se presenta, mostrando únicamente el crecimiento hacia una corriente límite.



**Figura 33.** Familia de transitorios experimentales potencioestáticos de corriente a diferentes velocidades de rotación (rpm), a potencial de  $!1.10$  V, en el sistema CV/  $0.1$  mol/L Al(III) (ethaline) a  $50$  °C.

A partir de la corriente límite obtenida para cada uno de los transitorios potencioestáticos, se realizó el gráfico de la Figura 34, que representa la densidad de corriente límite ( $j_{lim}$ ) de cada uno de los CA en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ). Al aumentar la velocidad angular hay un aumento de la densidad de corriente límite debido a la disminución de la capa límite. Además, esta linealidad está estrechamente relacionada con la ecuación de Levich (7), el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) del 0.99 indica que el sistema está controlado por la difusión-convección.



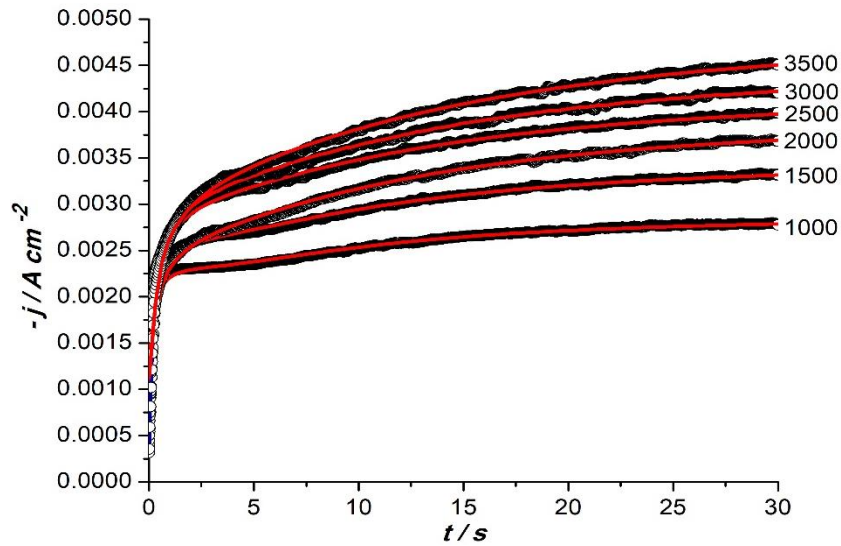
**Figura 34.** Variación de la densidad de corriente límite ( $j_{lim}$ ) de cada uno de los CA de la Figura 33 (O) en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) en rad/s. La línea obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales fue;  $y = 0.2128x + 0.5461$

### 5.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 50 °C

Los modelos utilizados en el caso del crecimiento en 3D limitados por la difusión como los propuestos por Scharifker y Monstany [4], Heerman y Tarallo [5,6], Palomar-Pardavé *et al* [3], entre otros, no son adecuados bajo condiciones de convección forzada. Para ello se utiliza el modelo de Hyde y Compton [7,8], la cual describe la nucleación controlada por la difusión de centros hemisféricos bajo condiciones de convección forzada. Se ha demostrado que los transitorios obtenidos bajo estas condiciones, deberían mostrar un crecimiento monótono del transitorio, seguida por la convergencia a una corriente límite [9,10].

Los datos al modelo propuesto por Hyde y Compton modificado, por medio de la ecuación (27). La solución de la ecuación (27) para obtener los parámetros y construir los CA teóricos se realizó mediante un ajuste no lineal, cuyos resultados se muestran en la Figura 35. Los ajustes corresponden a velocidades de rotación de 1000! 3500 rpm y un potencial de ! 1.10 V. Este modelo solo fue aplicado para esta familia de CA experimentales vistos en la Figura 33, a los CA para velocidades menores o igual a 500 rpm no se logró un ajuste adecuado. El marcador (OO) es el CA experimental y la línea roja representa el ajuste no lineal (CA teórico). La ecuación (27) más su término último de adsorción, se utilizó sin el factor de corrección  $j_0$ .





**Figura 35.** Comparación de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 33 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante el ajuste no lineal con la ecuación (27) a los datos experimentales a diferentes velocidades de rotación (rpm) y a potencial de 1.10 V.

Los parámetros electroquímicos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ , calculados mediante el ajuste no lineal, Figura 35, se muestran en la Tabla 7, así como los coeficientes cinéticos relacionados con dichos parámetros. El comportamiento de  $A$ ,  $N_0$  y  $\delta$  se describen más adelante y se comparan con los valores obtenidos de los ajustes no lineales de los CA experimentales a potencial aplicado de 0.85, 0.90, 0.95 y 1.00 V, respectivamente. Las Tablas de resultados obtenidas, la familia de CA y los ajustes obtenidos correspondientes a estos potenciales se encuentran en el apéndice B.

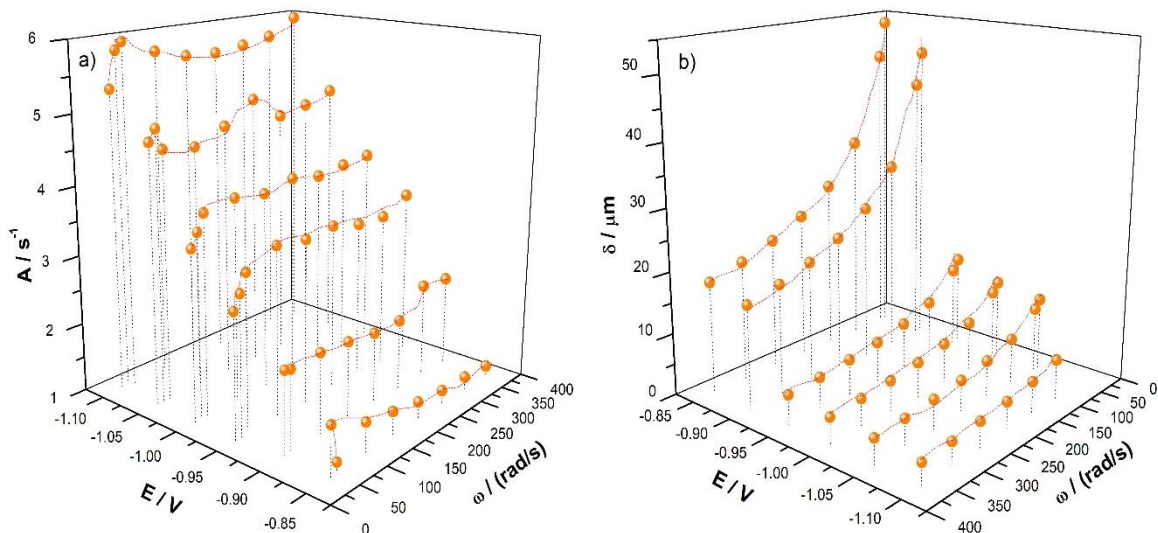
**Tabla 7.** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (27) a los transitorios potenciostáticos de corriente a potencial de 1.10 V.

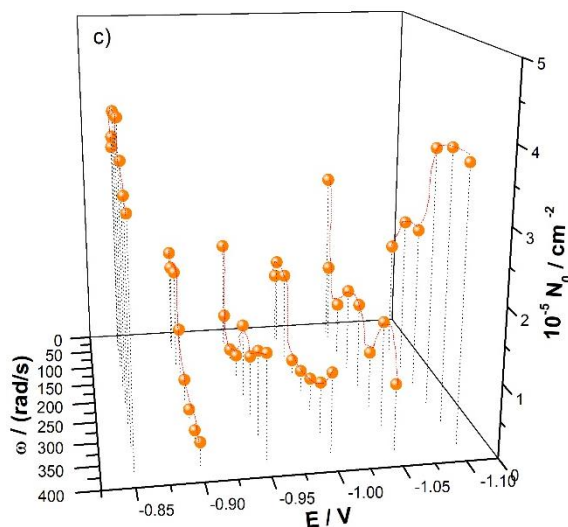
| $E$<br>/ V | $\omega$<br>/ rpm | $\delta$<br>/ rad | $P_2$<br>/ $\delta^{1/2}$ | $10^3 P_3$<br>/ A cm <sup>2</sup> | $A(P_1)$<br>/ $\delta^1$ | $10^4$<br>/ cm | $10^6 N_0$<br>/ cm <sup>2</sup> |
|------------|-------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------|---------------------------------|
| 1.10       | 1000              | 104.72            | 0.63                      | 3.11                              | 5.74                     | 6.50           | 1.66                            |
| 1.10       | 1500              | 157.08            | 0.56                      | 3.75                              | 5.61                     | 5.31           | 2.22                            |
| 1.10       | 2000              | 209.44            | 0.49                      | 4.26                              | 5.59                     | 4.60           | 2.29                            |
| 1.10       | 2500              | 261.80            | 0.51                      | 4.54                              | 5.64                     | 4.11           | 3.59                            |
| 1.10       | 3000              | 314.16            | 0.48                      | 4.90                              | 5.71                     | 3.75           | 3.74                            |
| 1.10       | 3500              | 366.52            | 0.44                      | 5.28                              | 5.94                     | 3.48           | 3.7                             |

### 5.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 50 °C

Es posible obtener parámetros cinéticos importantes como:  $A$ ,  $N_0$  y  $\delta$ , a partir del análisis de los transitorios de corriente usando el modelo teórico de electrodeposición propuesto Hyde y Compton modificado, ecuación (27). Así, se compararon las variaciones de los parámetros cinéticos ( $A$ ,  $N_0$  y  $\delta$ ) en función de la velocidad angular ( $\omega$ ) y del potencial aplicado ( $E$ ) a 50 °C

En la Figura 36a) se muestra el gráfico correspondiente de los datos experimentales de ( $A$ ) calculada con la ecuación (28) para 6 potenciales de electrodeposición. Se observó un aumento al incrementar el potencial aplicado, a potenciales más negativos  $A$  se mantuvo constante a pesar del incremento de la velocidad angular. En la Figura 36b) se representa el espesor de la capa de difusión ( $\delta$ ), calculado con la ecuación (31) en función de la velocidad angular ( $\omega$ ) para los potenciales representados en la Figura. Se observó que a potenciales más negativos  $\delta$  disminuye, de igual manera disminuye al aumentar  $\omega$ . A potenciales de -0.85 y -0.90 V, los valores de  $\delta$  fueron significativos a potenciales más negativos. De igual manera que el análisis de los coeficientes  $A$  y  $N_0$ , en la Figura 36c) se muestran los valores experimentales obtenidos de  $N_0$ , usando la ecuación (30),  $N_0$  tiende aumentar o disminuir al aumentar la velocidad angular, mientras que para cada potencial aplicado  $N_0$  obteniéndose a -0.85 V los valores más altos seguido de -1.10 V.





**Figura 36.** Variación de los coeficientes cinéticos  $k$  y  $D$ , en función de la velocidad angular ( $\omega$ ) y del potencial aplicado ( $E$ ) calculados a partir de los ajustes no lineales con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (27), a los CA experimentales registrados en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 50 °C.

### 5.3 Conclusiones

El estudio de electrodeposición del aluminio en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) se realizó a 50 °C con las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, el estudio potenciodinámico sin convección forzada fue posible encontrar el intervalo de reducción del Al (III) seguido de un desplazamiento a valores de potencial menos negativos. No se observaron corrientes de oxidación relacionadas con las corrientes de reducción del metal. Posteriormente, del estudio potencioestático y el análisis con el modelo fisicoquímico propuesto aplicado a nucleación y crecimiento 3D limitado por la difusión, se calcularon los coeficientes cinéticos del sistema. Con el formalismo teórico bajo condiciones sin convección forzada fue posible calcular el coeficiente de difusión a esta temperatura. La difusión del aluminio al electrodo fue mayor en comparación a la temperatura ambiente, por lo que la influencia de la temperatura fue significativa en los valores cinéticos calculados y la caracterización electroquímica del sistema. La convección forzada tuvo influencia en la deposición del aluminio bajo estas condiciones, asegurando esto por el estudio electroquímico realizado, tanto la temperatura como la convección forzada demostraron tener un papel fundamental en el sistema. Durante el estudio potenciodinámico realizado, bajo estas condiciones, no se alcanzó una corriente límite.

## 5.4 Referencias

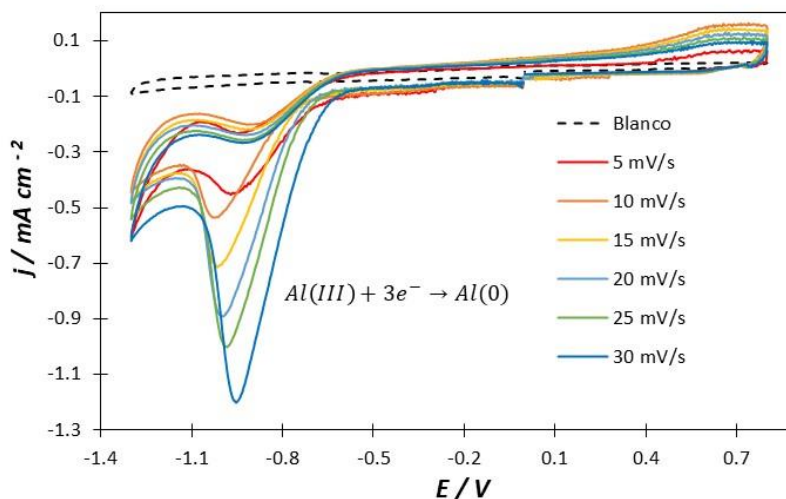
- [1] B. Scharifker and G. Hills. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *Electrochim. Acta*, vol. 28 (7), pp. 879-889, 1983.
- [2] E. Rodríguez-Clemente, T. Le Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva and M. Palomar-Pardavé. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *J. Electroanal. Chem.*, vol. 166, no. 1, pp. D30356D3041, 2019.
- [3] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-Toro. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 473664745, 2005.
- [4] B. R. Scharifker and J. Mostany. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *Electroanal. Chem.*, vol. 77, no. 162, pp. 1016109, 1998.
- [5] N. J. G. T. O. C. P. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *Electrochim. Acta*, vol. 2, no. 2, pp. 85689, 2000.
- [6] N. J. G. T. O. C. P. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *J. Electroanal. Chem.*, vol. 451, no. 162, pp. 1016109, Jul. 1998.
- [7] O. G. J. F. G. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 2246230, 2005.
- [8] O. G. J. F. G. "Dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Properties and properties of the growth." *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 1, pp. 13623, Oct. 1984.

G n g e v t q f g r q u k e e k c » t p d' » f p g "" x c ¶ n v  
r c t c " g r g v" j u c k " u k v p g g o { c "" e q p " e q p  
h q t |'c 82 f E c

**6.1 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 60 °C en *ethaline* sin convección forzada**

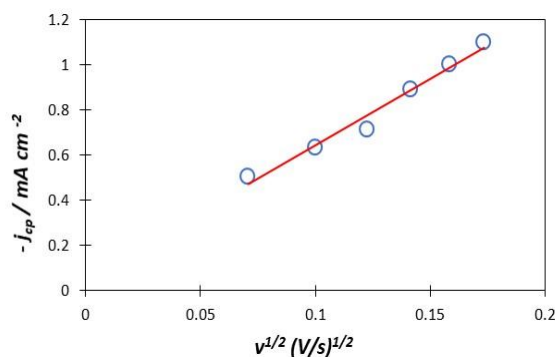
**6.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 60 °C**

Para determinar la ventana de potencial en el cual se lleva a cabo el proceso de electrodeposición del aluminio sobre carbón vítreo fue necesario realizar un nuevo estudio por voltamperometría cíclica. Este estudio se efectuó bajo las mismas condiciones que los estudios anteriores (sentido catódico en el intervalo de potencial de -1.3 a 0.8 V y -30 mVs<sup>-1</sup>). En la Figura 37 se observa un pico de reducción en un intervalo de potencial de -0.80 a -1.10 V, cuyo pico se asocia al paso del Al (III) a Al<sup>0</sup> y en la zona anódica se observaron corrientes de oxidación mínimas las cuales no son contrapartida al pico catódico encontrado. Además, la densidad de corriente de pico catódico aumenta al incrementarse la velocidad de barrido.



**Figura 37.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema CV/ 0.1 M Al(III) (ethaline) utilizando diferentes velocidades de barrido de 5/ 30  $\text{mVs}^{-1}$  y blanco (CV/ ethaline) a 60 °C.

Para encontrar el tipo de control se realizó el gráfico de la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) de cada voltamperograma cíclico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido  $V^{1/2}$  (Figura 38). Se observa que al aumentar  $V^{1/2}$  la densidad de pico catódico crece, el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$  del 0.98) del ajuste lineal, usando el modelo de Berzins-Delahay [1,2], ecuación (33), indicaría, como para 25 y 50 °C, que el sistema está controlado por la difusión.

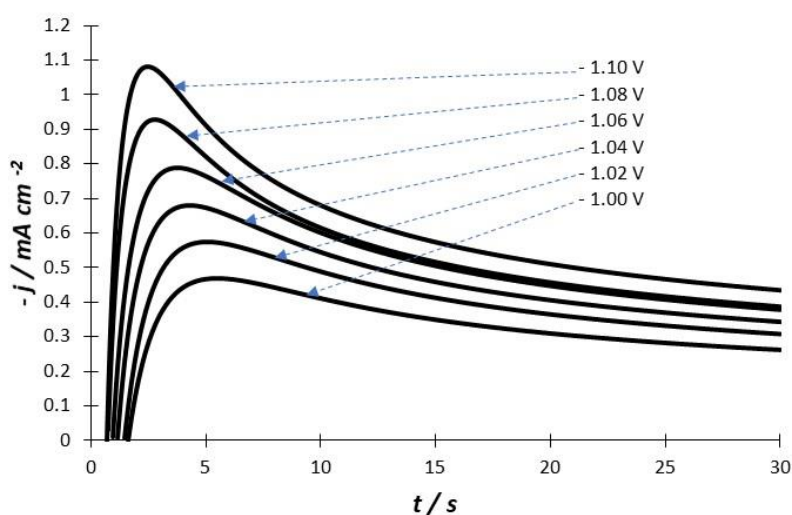


**Figura 38.** Variación de la densidad de corriente de picos catódicos ( $j_{cp}$ ) de los voltamperogramas de la Figura 41 (puntos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $V^{1/2}$ ). La línea fue obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales;  $y = 5.9217x + 0.0526$ .

### 6.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 60 °C

De acuerdo con las VC mostradas en la Figura 37, el intervalo de potencial en donde se encuentra el pico catódico de reducción del aluminio sería, ! 0.85 a ! 1.1 V correspondiente a  $5 \text{ mVs}^{-1}$ . En este intervalo de potencial se observa un desplazamiento mínimo del pico de reducción a valores menos negativos con respecto a 25 y 50 °C. De acuerdo con estos resultados, fueron tomados en cuenta para el intervalo de potencial para los transitorios potencioestáticos de corriente.

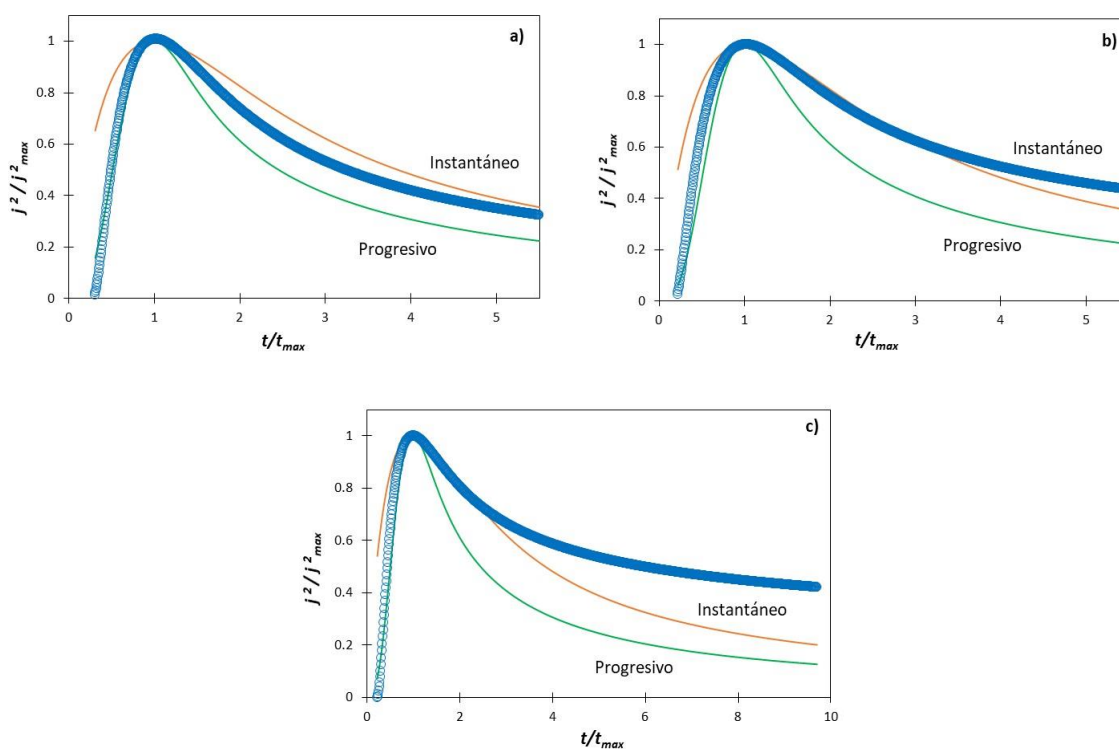
La Figura 39 muestra los cronoamperogramas experimentales para diferentes potenciales, partiendo de un potencial -1.0 V. En todos los casos se observa un pico definido, de coordenadas  $(t_m, j_m)$ . Para potenciales más negativos  $j_m$  incrementa, mientras que  $t_m$  disminuye. Este comportamiento se ha observado en CA descritos por SH [3] para electrodepósitos que ocurren mediante nucleación múltiple 3D con crecimiento limitada por la difusión.



**Figura 39.** Familia de cronoamperogramas obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) al aplicar los diferentes potenciales a 60 °C.

Las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills [3] para los mecanismos de nucleación, instantánea (14) y progresiva (15), múltiple 3D con crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva, fueron comparadas con los transitorios experimentales. En la Figura

40, se muestran las comparaciones de las ecuaciones (14) y (15) con algunos de los cronoamperogramas de la Figura 39, normalizados a través de las coordenadas de su respectivo máximo de densidad de corriente. Se observa que a potenciales menos negativos las zonas de los picos de los CA experimentales se aproximan a la curva teórica de nucleación progresiva, pero la caída de densidad de corriente experimental queda entre las dos curvas teóricas. No obstante al aumentar el potencial de electrodeposición en sentido negativo, la curva teórica de nucleación instantánea ajusta mejor el transitorio, además, el CA experimental a cierta relación de  $t/t_{max}$  queda por arriba de las curvas teóricas (Figuras 45 b) y c)), por lo que es posible que exista una reacción adicional a la electrodeposición del aluminio que los modelos de SH, SH y HT no contemplan al realizar el análisis teórico de los CA experimentales, comportamiento también observado para 25 y 50 °C.

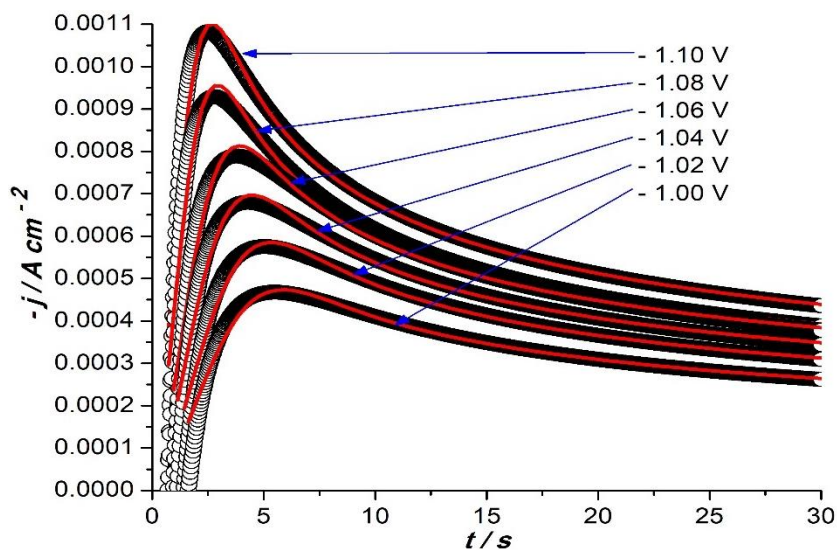


**Figura 40.** Comparación de algunos de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 39 para a)  $! 1.10$  V, b)  $! 1.04$  V y c)  $! 1.10$  V, con las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills para un mecanismo de nucleación instantánea (14) (línea anaranjada) y progresiva (15) (línea verde).



### 6.1.3 Análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 60 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé *et al.*

El uso de los DES en electrodepósito de metales ha ayudado a sustituir las soluciones acuosas y realizar la actividad de electrodeposición [4-13], pero los DES no son libres de agua. De acuerdo con los resultados anteriores y considerando la Figura 45 se utilizó nuevamente el modelo propuesto por Palomar-Pardavé *et al* [14], para el análisis de los CA experimentales reportados en la Figura 39. La Figura 41 muestra que en todos los casos la ecuación (19) ajusta adecuadamente la evidencia experimental. Por lo anterior, se puede deducir que la electrodeposición del aluminio en el electrodo de carbón vítreo a partir de *ethaline* tiene un mecanismo de nucleación 3D controlada por la difusión, en donde también se presenta la reducción de agua en forma simultánea.



**Figura 41.** Comparación de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 39 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante ajuste no lineal de la ecuación (19) a los datos experimentales.

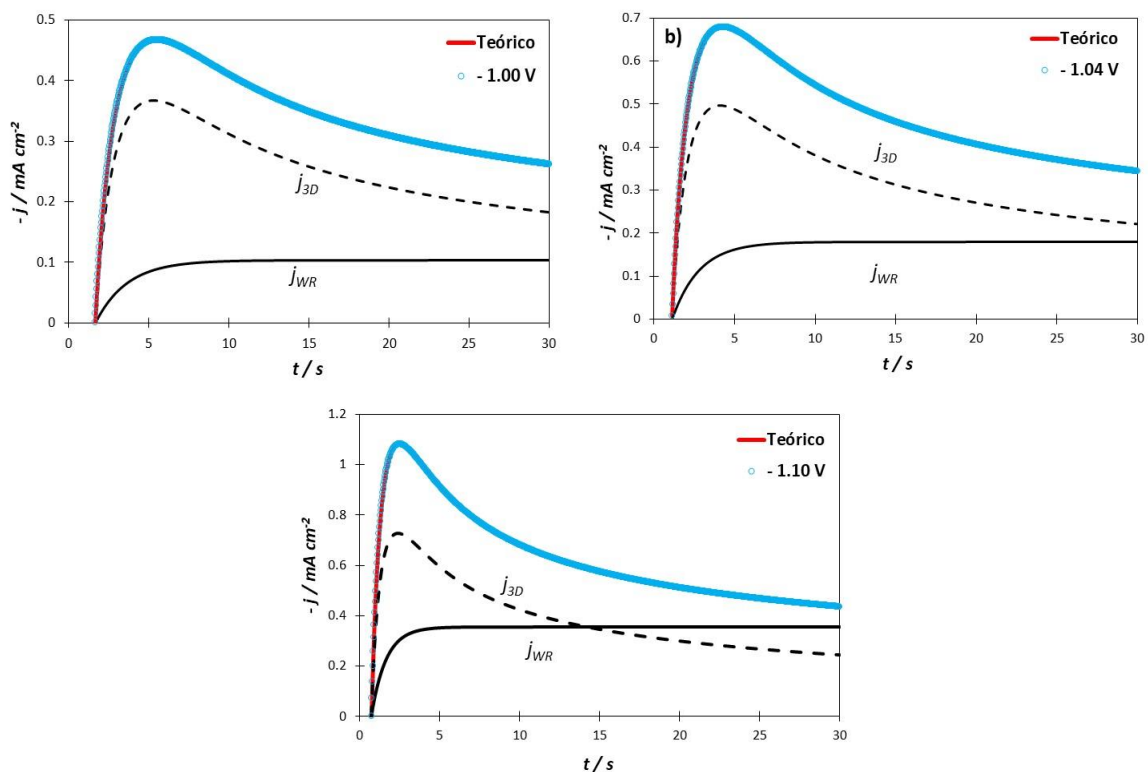
Una vez que se han obtenido los parámetros electroquímicos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  del ajuste no lineal y las constantes cinéticas obtenidas se encuentran en la Tabla 8. La Tabla 8 muestra que,  $A$  y  $N_0$ , aumentan conforme se incrementa el potencial de electrodeposición, mientras que  $D$  tuvo cambios mínimos al aumentar el potencial aplicado. El coeficiente de difusión de los iones Al(III) encontrado con este modelo teórico fue de  $6.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  a 60 °C.

**Tabla 8.** Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos del ajuste a los transitorios experimentales de corriente potenciostática a 60 °C para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline).

| -E /V       | $10^5 P_1$ /A cm <sup>2</sup> s <sup>1/2</sup> | $10^2 P_2$ /s <sup>1</sup> | $10^2 P_4$ /A cm <sup>2</sup> | $10^2 A (P_3)$ /s <sup>1</sup> | $10^7 D$ /cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> | $10^6 N_0$ /cm <sup>2</sup> | $10^9 K_{WR}$ /mol cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> |
|-------------|--|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------|---|
| <b>1.00</b> | 2.63   | 30.87                      | 1.11                          | 36.8                           | 5.4                                      | 5.96                        | 3.60  |
| <b>1.02</b> | 2.75   | 33.35                      | 1.20                          | 40.9                           | 6.34                                     | 5.49                        | 3.77  |
| <b>1.04</b> | 2.79   | 59.77                      | 1.31                          | 41.4                           | 6.43                                     | 9.69                        | 3.82  |
| <b>1.06</b> | 3.20   | 65.55                      | 1.45                          | 45.3                           | 5.86                                     | 11.70                       | 4.38  |
| <b>1.08</b> | 3.54   | 91.06                      | 1.62                          | 49.8                           | 6.53                                     | 14.5                        | 4.85  |
| <b>1.10</b> | 3.75   | 81.04                      | 1.58                          | 51.5                           | 6.14                                     | 13.80                       | 5.13  |

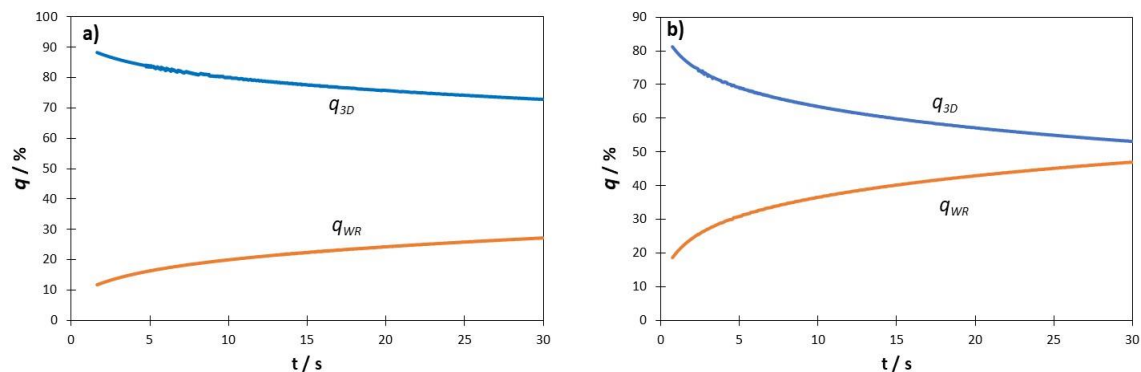
Con el cálculo de la ecuación (19) y los parámetros obtenidos, permiten separar las contribuciones de la nucleación del aluminio y la reducción del agua residual usando las ecuaciones (35) y (36). La ecuación (35) se utilizó para la densidad de corriente correspondiente a la nucleación 3D del aluminio,  $j_{3D}$ , mientras que la ecuación (36) es para la densidad de corriente asociada a la reducción simultánea del agua residual,  $j_{WR}$ .

La  $j_{total}(t)$  es la suma de las ecuaciones (35) y (36) y a partir de ellas se logró establecer numéricamente el papel de la reducción del agua residual en los cronoamperogramas experimentales. En la Figura 42a),  $j_{3D}$  y 47b),  $j_{WR}$ , se presentan las contribuciones individuales para cada cronoamperograma a ! 1.0, ! 1.04 y ! 1.10 V. En ambos casos, los valores de  $j_{3D}$  y  $j_{WR}$  aumentan conforme el potencial de deposición es más negativo, pero, si bien, el valor de  $j_{WR}$  aumenta, este no supera los valores de  $j_{3D}$  durante todo el intervalo de potencial, por lo que la mayor contribución en dicho intervalo fue de la  $j_{3D}$ . Con estos gráficos fue posible dimensionar el papel de la contribución de la  $j_{WR}$  a la densidad de corriente total y se confirma que la reacción en paralelo a la reducción del aluminio, es la reducción electroquímica del agua residual.



**Figura 42.** Cronoamperogramas teóricos a partir del modelo de Palomar-Pardavé et al., a) nucleación 3D del aluminio ( $j_{3D}$ ) y b) la reducción del agua residual ( $j_{WR}$ ) a los CA experimentales de  $-1.00$ ,  $-1.04$  y  $-1.10$  V a  $60^\circ \text{C}$  para el sistema CV/  $0.1 \text{ mol/L Al(III)}$  (ethaline).

Para cuantificar la contribución del agua residual durante la electrodeposición de Al, la densidad de carga,  $q(t)$ , de las contribuciones individuales  $j_{3D}$  y  $j_{WR}$  fue calculada como para  $25$  y  $50^\circ \text{C}$ . En la Figura 43, se representa la variación temporal de la carga en función del tiempo para el potencial de electrodeposición a)  $-1.0 \text{ V}$  y b)  $-1.10 \text{ V}$ . La variación de la carga,  $q$ , para la  $j_{3D}$  disminuye, mientras que la variación de la carga de  $j_{WR}$  aumenta, esto se observó para cada uno de los potenciales de electrodeposición registrados en el sistema CV/  $0.1 \text{ mol/L Al(III)}$  (ethaline).



**Figura 43.** Variación temporal de la carga,  $q$ , de las contribuciones individuales debido al crecimiento controlado por la nucleación y difusión 3D de Al,  $q_{3D}$ , y reducción de agua residual,  $q_{WR}$ , obtenida del análisis a los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente que se muestran en la Figura 42 del sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline).

En Tabla 9 se encuentran los valores de la variación temporal de carga para cada potencial, la existencia de la reacción adicional a la reducción del Al (III) a Al<sup>0</sup> se cuantificó como %q, es decir, cuánta energía aplicada para reducir los iones Al (III) se utiliza para reducir agua. Con respecto al comportamiento encontrado a 25 y 50 °C, los valores de %q a 60 °C, aumentan.

**Tabla 9.** Variación temporal de la carga  $q_{3D}$  y  $q_{WR}$  a diferentes potenciales de electrodeposición en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 60 °C.

| $E / V$     | % $q_{3D}$ | % $q_{WR}$ |
|-------------|------------|------------|
| <b>1.00</b> | 72.79      | 27.21      |
| <b>1.02</b> | 67.32      | 32.68      |
| <b>1.04</b> | 65.57      | 34.43      |
| <b>1.06</b> | 62.73      | 37.27      |
| <b>1.08</b> | 59.72      | 40.28      |
| <b>1.10</b> | 53.01      | 46.99      |

## **6.2 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 60 °C en *ethaline* bajo convección forzada**

El sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) también fue estudiado en condiciones de convección forzada a 60 °C. El sistema mostró un comportamiento, a esas condiciones, similar a las temperaturas de 25 y 50 °C, se calcularon coeficientes cinéticos de importancia con formalismos teóricos para entender el comportamiento de electrodeposición del aluminio.

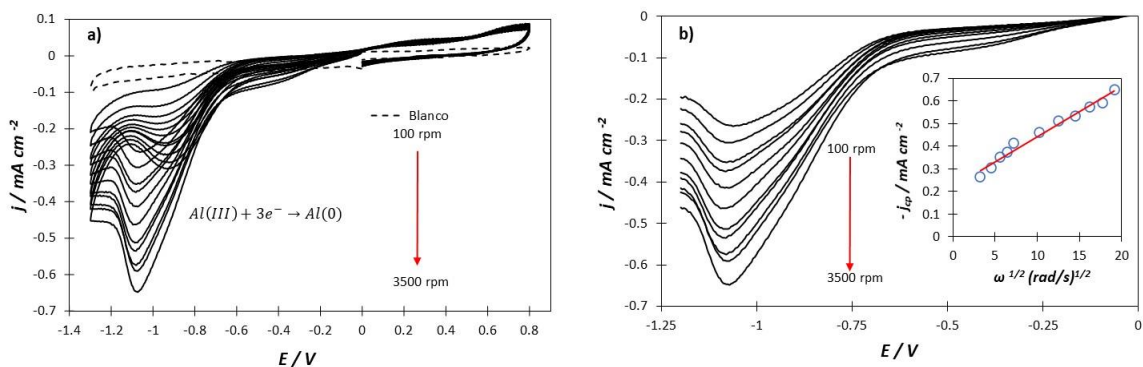
### **6.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 60 °C**

Se realizaron las voltamperometrías cíclicas bajo convección forzada en las mismas condiciones de trabajo que las usadas en condiciones sin convección forzada a 60 °C, para determinar el potencial de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo. Para este estudio se realizaron las VC en una ventana de potencial de -1.3 a 0.8 V, 30 mVs<sup>-1</sup> y velocidades de rotación de 100! 3500 rpm.

Para la familia de voltamperometrías cíclicas de la Figura 44a) se observó que, al incrementar la velocidad de rotación del electrodo de trabajo, la densidad de corriente de pico catódico aumenta proporcionalmente. También, en la misma Figura, la línea discontinua representa el blanco del sistema (sin aluminio). Así los VC en presencia de sal de aluminio muestran un pico en un intervalo de potencial ! 0.90 a ! 1.20 V. Este pico es atribuido al paso del Al(III) a Al<sup>0</sup>. Cabe mencionar que el potencial máximo de reducción para cada una de las VC permaneció constante en aproximadamente ! 1.05 V. La Figura 44b) muestra una familia de voltamperometrías de barrido lineal, en donde se observan los picos representativos encontrados en cada una de la VC en función del potencial, de la Figura 44a).

Nuevamente, para conocer el tipo de control se realizó el gráfico de la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) (inserto de la figura 44b). De acuerdo al coeficiente de correlación lineal

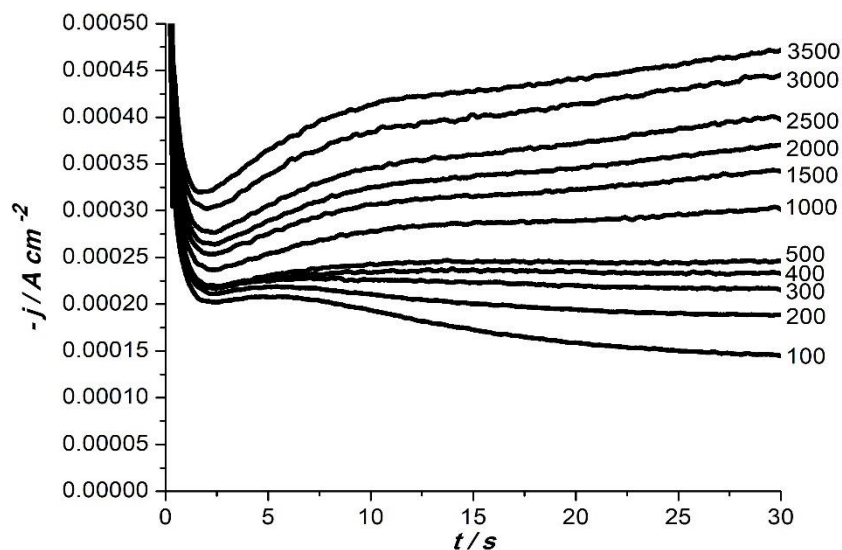
( $R^2$ ) del 0.97 calculado con la ecuación de Levich (ecuación 7), se deduce que este sistema a la temperatura de trabajo está controlado por difusión-convección.



**Figura 44.** Familia de a) voltamperogramas cíclicos a  $30 \text{ mVs}^{-1}$  y diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo (100/3500 rpm) para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a  $60^\circ\text{C}$ ., b) voltamperogramas de barrido lineal en el mismo sistema que b). El inserto de b) representa la densidad de corriente pico catódico ( $j_{cp}$ ), círculos, de cada una de las VC en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ), la línea roja obtenida fue obtenida mediante el ajuste lineal a los datos experimentales cuya ecuación asociada es  $y = 0.022x + 0.2255$ .

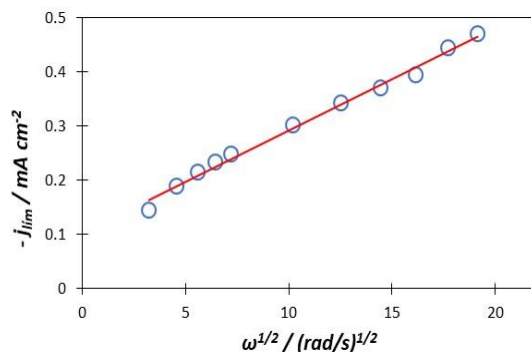
## 6.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a $60^\circ\text{C}$

De acuerdo con los estudios voltamperométricos el potencial de  $-1.05 \text{ V}$  fue el adecuado para realizar los transitorios potenciostáticos de corriente, variando la velocidad de rotación de 100 a 3500 rpm. La Figura 45 muestra una familia de transitorios potenciostáticos de corriente bajo convección forzada, donde se observó que a velocidades de rotación mayores o igual a 200 rpm los CA empiezan a comportarse de manera estacionaria, y cuyo comportamiento sólo es posible si se trabaja en condiciones de convección forzada. Otra característica importante observada fue que, a diferencia de los CA obtenidos sin convección forzada, estos CA no presentan un máximo de corriente seguida de un decaimiento asintótico del mismo, el único CA que presenta un máximo de corriente y posteriormente decaimiento tipo asintótico de corriente es para 100 rpm.



**Figura 45.** Familia de transitorios potencioestáticos de corriente experimentales a diferentes velocidades de rotación (rpm) a potencial de  $!1.05$  V, en el sistema CV/  $0.1$  mol/L Al(III) (ethaline) a  $60$  °C.

A partir de la corriente límite obtenida para cada uno de los transitorios potencioestáticos de corriente, se realizó el gráfico de la Figura 46, que representa la densidad de corriente límite ( $j_{\text{lím}}$ ) de cada uno de los CA en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ). El comportamiento muestra al aumentar la velocidad angular, también, hay un aumento de la densidad de corriente límite. Además, esta linealidad se adecua a la ecuación de Levich (7) y con un coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) del 0.99, se puede establecer que el sistema está controlado por difusión-convección.

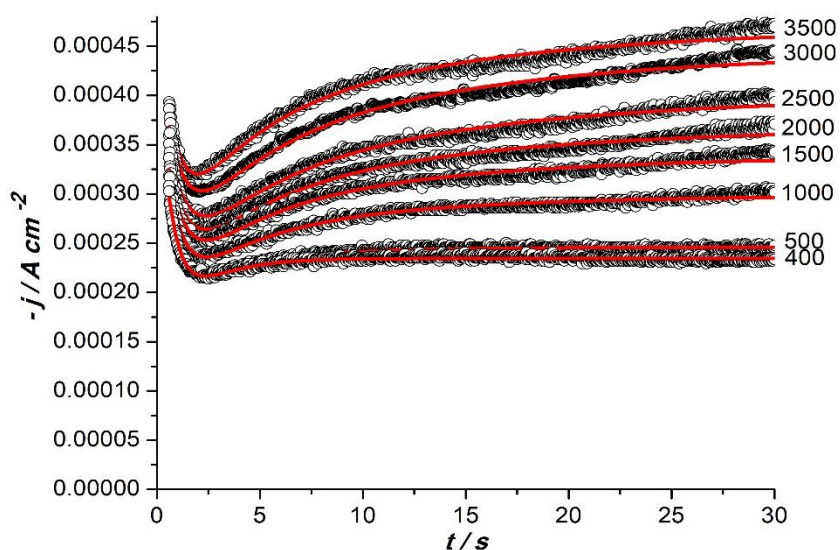


**Figura 46.** Variación de la densidad de corriente límite ( $j_{\text{lím}}$ ) de cada uno de los CA de la Figura 45 (O) en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) en rad/s. La línea roja fue obtenida mediante el ajuste lineal a los datos experimentales cuya ecuación asociada es  $y = 0.019x + 0.1014$ .

### 6.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 60 °C

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron al modelo teórico propuesto por Hyde y Compton modificado, por medio de la ecuación (27) y así, obtener parámetros que están relacionados con coeficientes cinéticos de interés.

La solución de la ecuación (27) para obtener los parámetros y construir los CA teóricos se realizaron nuevamente mediante un ajuste no lineal. La Figura 47 presenta, los ajustes para las velocidades de rotación del electrodo de 100! 3500 rpm y un potencial de ! 1.05 V. Los CA experimentales se ajustaron al modelo propuesto a partir de 400 rpm. A valores inferiores a 400 rpm, los CA no se ajustaron correctamente. El marcador (OO) es el CA experimental y la línea roja representa el ajuste no lineal para cada uno de los CA experimentales. Para el ajuste se usó la ecuación (31) más adsorción sin el factor de corrección, ( $j_0$ ).



**Figura 47.** Comparación de los CA experimentales (O) reportados en la Figura 45 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidas mediante el ajuste no lineal con la ecuación (27) a los datos experimentales a diferentes velocidades de rotación (rpm) señalados en la Figura y a potencial de ! 1.05 V.

Del ajuste a los CA experimentales de la Figura 49 con la ecuación (27), fue posible obtener los parámetros electroquímicos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ ;  $k_1$  y  $k_2$  y calcular los coeficientes cinéticos ( $A$ ,  $N_0$  y  $\gamma$ ), cuyos valores se muestran en la Tabla 10. La variación de estos parámetros y



coeficientes cinéticos tienen lugar a un solo potencial aplicado, pero para diferentes velocidades de rotación, que más adelante se explican y se comparan con los potenciales de 0.90, 0.93, 0.97, 1.00 y 1.03 V, respectivamente.

**Tabla 10.** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (27) a los transitorios potenciostáticos de corriente a potencial de 1.05 V.

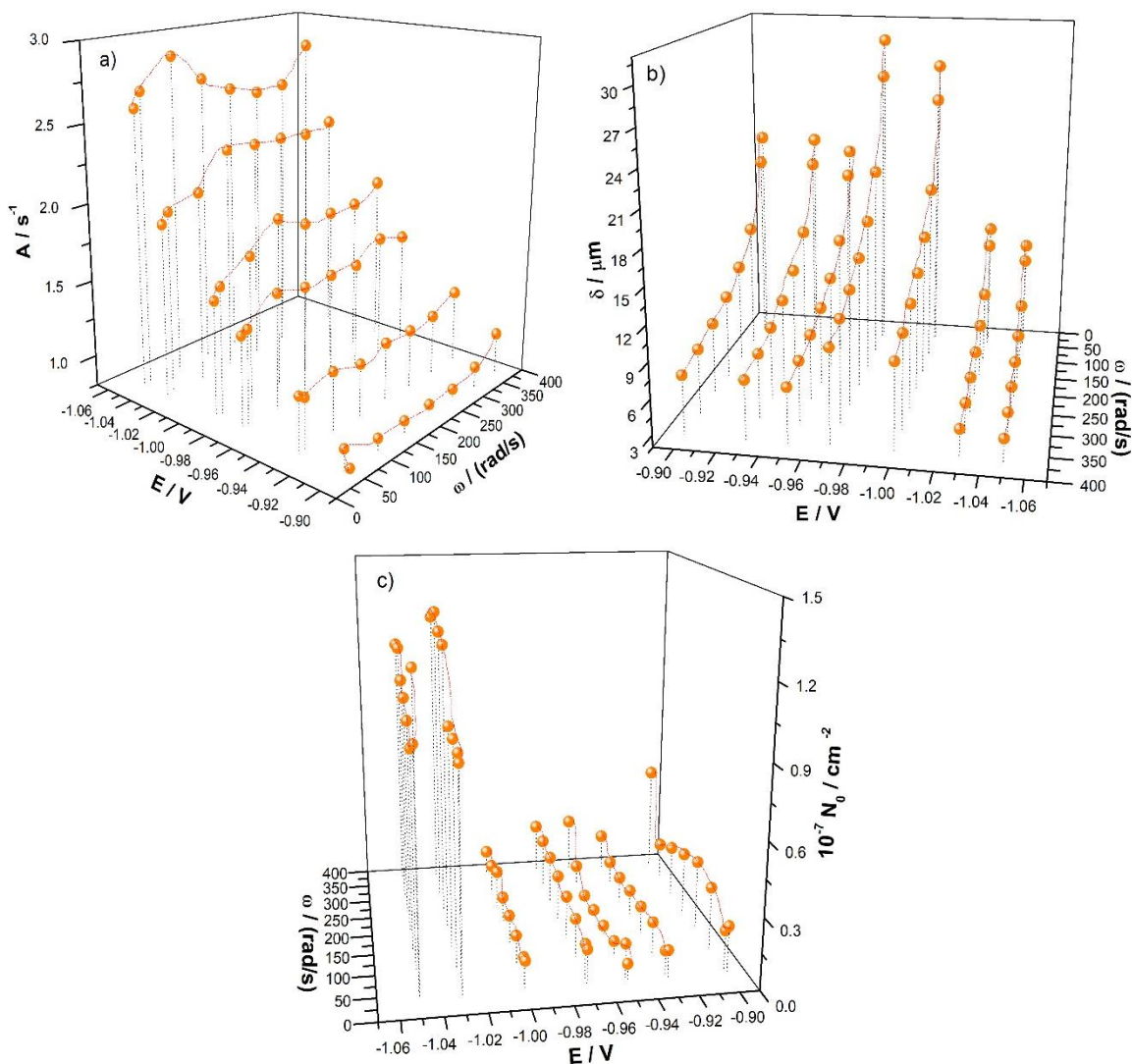
| $E$<br>/ V | $\omega$<br>/ rpm | $\omega$<br>/ rad/s | $P_2$<br>/ s <sup>1/2</sup> | $10^4 P_3$<br>/ A cm <sup>2</sup> | $A(P_1)$<br>/ s <sup>1</sup> | $10^3$<br>/ cm | $10^7 N_0$<br>/ cm <sup>2</sup> | $10^4 K_1$<br>/ A | $K_2$<br>/ s <sup>1</sup> |
|------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1.05       | 400               | 41.89               | 2.10                        | 2.35                              | 2.59                         | 1.15           | 1.26                            | 4.65              | 1.06                      |
| 1.05       | 500               | 52.36               | 1.25                        | 2.46                              | 2.69                         | 1.03           | 0.975                           | 5.21              | 1.67                      |
| 1.05       | 1000              | 104.72              | 0.82                        | 3.00                              | 2.87                         | 0.73           | 0.905                           | 4.63              | 1.17                      |
| 1.05       | 1500              | 157.08              | 0.71                        | 3.41                              | 2.69                         | 0.59           | 0.963                           | 4.62              | 1.05                      |
| 1.05       | 2000              | 209.44              | 0.65                        | 3.71                              | 2.59                         | 0.51           | 1.01                            | 4.61              | 0.97                      |
| 1.05       | 2500              | 261.80              | 0.60                        | 4.05                              | 2.53                         | 0.46           | 1.04                            | 4.75              | 0.93                      |
| 1.05       | 3000              | 314.16              | 0.60                        | 4.50                              | 2.55                         | 0.42           | 1.14                            | 5.00              | 0.94                      |
| 1.05       | 3500              | 366.52              | 0.64                        | 4.73                              | 2.80                         | 0.39           | 1.12                            | 5.44              | 1.09                      |

Para los potenciales de electrodeposición 0.90, 0.93, 0.97, 1.00 y 1.03 V, los gráficos de las familias de CA experimentales, ajustes no lineales y Tablas de resultados se encuentran en el apéndice B.

#### 6.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 60 °C

Por medio del ajuste no lineal del modelo teórico de electrodepósito propuesto por Hyde y Compton [19] modificado, se graficaron los valores obtenidos de  $A$ ,  $\omega$  y  $N_0$ , en función de la velocidad angular ( $\omega$ ) y del potencial aplicado ( $E$ ). En la Figura 48a), la  $A$  en función de la  $\omega$  a diferentes potenciales aplicados ( $E$ ) muestra un aumento para potenciales más negativos y solo un ligero crecimiento cuando la velocidad angular se incrementa. Es claro observar que, para potenciales de 0.90, 0.93 y 0.97 V, el valor de  $A$  se mantiene constante al aumentar  $\omega$ , mientras que, para los otros potenciales,  $A$  tuvo una variación a velocidad angular baja, menores a 150 rad/s. Se observó que, al aumentar el potencial de deposición existe un crecimiento de  $A$ . En la Figura 48b) se p v c t " n c

representa  $N_0$  en función de la velocidad angular ( $\omega$ ) a diferentes potenciales.  $N_0$  a potenciales aplicados de -0.90 a -1.00 V, los valores no fueron significativos entre ellos en comparación con los potenciales de -1.02 y -1.04 V.  $N_0$  aumentó y disminuyó en todo el intervalo de la velocidad angular.



**Figura 48.** Variación de los coeficientes cinéticos  $c + " C . " N_0$ , en función de la velocidad angular ( $\omega$ ) y del potencial aplicado ( $E$ ) mostrados en la Figura, calculados a partir de los ajustes no lineales con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (27), a los CA experimentales registrados en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 60 °C.

### 6.3 Conclusiones

El electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo fue seguido por las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Desde las voltamperometrías cíclicas en condiciones estáticas registradas, se determinó el intervalo de potencial de reducción del aluminio, se observaron corrientes de oxidación al realizar el barrido en dirección de la zona anódica, pero dichas corrientes no son contrapartida de las corrientes registradas en la zona catódica. El aumento de la temperatura (60 °C) desplazó, ligeramente, el intervalo de potencial de reducción de Al a valores menos negativos.

Con el modelo fisicoquímico se dimensionó el papel del agua residual en la deposición de aluminio sobre el electrodo de trabajo. Es importante recalcar que, aunque sucede esta reacción concomitante, no llega a contribuir más allá a la densidad de corriente total ( $j_{total}(t)$ ) que la densidad de corriente de nucleación 3D limitada por la difusión, correspondiente a  $j_{3D}$ .

Los modelos fisicoquímicos aplicables para describir las voltamperometrías y cronoamperometrías en condiciones estáticas y dinámicas concluyeron que el sistema está controlado por la difusión-convección, además en el estudio potenciodinámico no se obtiene una corriente límite, mientras que en el estudio potencioestático si se observa. El modelo de Hyde y Compton modificado utilizado para describir los CA experimentales solo fue posible aplicarlo sin el llamado factor de corrección  $j_0$ , además, con adsorción, con estas modificaciones al modelo mencionado el ajuste no lineal de las familias de CA bajo convección forzada fue posible.

### 6.4 Referencias

- [1] R O " F g n c j c { . " ò V j g q t { " q h " K t t g x g t u *J. Am. Chem. Soc.* vol. 75, no. 1, pp. 1190-1196, Dec. 1953.
- [2] V O " D g t | k p u " c p f " R O " F g n c j c { . " ò Q u e k n n q i t c r j k e " R q n c t q i t c r U q n k f " *J. Am. Chem. Soc.* vol. 75, no. 3, pp. 555-559, Dec. 1953.
- [3] B. Scharifker and G. Hills. " ò V j g q t g v k e c n " c p ó w g z k g n g ò *Electrochim. Acta* vol. 28 (7), pp. 879-889, 1983.
- [4] C O " R O " C d d q v v . " I O " E c r r g t . " F O " N O " F c x k g u . " T O " M O " T c u j g g f e j q n k p g " e j n q t *Cheng. Comput. Mod.* vol. 1, pp. 70-71, Jan. 2003.
- [5] O O " P c g d g " c p f " M O " U j k t x c p k o q i j c f f c o . " ò H w p e v k q p c n n { " i t r t q r g t v k g u . ò " C r r n k g f " O c v g t k á 245, 10<sup>1</sup>-Désq 2016. { . " x q n 0 " 7 0 " G n u g x k g
- [6] T O " D g t p c u e q p k . " I O " R c p | g t k . " C O " C e e q i n k . " H O " N k d g t c n g . "

- F g g r " G w v g e v k e " U q n x g p v u . ö " k p " R t q i t g u u " c p f " F g x g n q r o g p v u
- [7] A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, and K. UO " T { f g t . " ö C " E q o r c t c v k x g " U v G n g e v t q f g r q u k v k q p " W u k p i " F g g r " G w v g e v k e " U q n x g p v u " c p f " C *Electrochim. Acta*, vol. 117, pp. 7186726, Jul. 2015.
- [8] L O " X k l c { c m w o c t . " U O " O q j c p . " U O " C p c p E l e c t r o d e p o s i t i o n o f N i - 0 " T O " U w u g C o - S n alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen g x q n w v k q p " k p " *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10208610214, Aug. 2013.
- [9] L. Anicai, A. Petie c . " U O " E q u v q x k e k . " R O " R t k q v g c u c . " c p f " V O " X k u c p c o a t i n g s u s i n g c h o l i n e c h l o r i d e b a s e d i o n i c l i q u i d s - G x c n w c v k q p " q h " *Electrochim. Acta*, p " d g j c x k q vol. 114, pp. 8686877, Dec. 2013.
- [10] S. Fashu, C. D. Gu, J. N O " \ j c p i . " J O " \ j g p i . " Z O " N O " Y c p i . " c p f " L O " R O " C o m p o s i t i o n , a n d C o r r o s i o n P e r f o r m a n c e o f Z n - O p " E q c v k p i u " h t q o " c " *Energy Mater. Eng Perform*, vol. 24, pp. 4346444, 2015.
- [11] F. Endres, D. MacFarlane, and A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Wiley, 2008.
- [12] T O " D g t p c u e q p k " c p f " N O " O c i c i p k p . " ö G n g e v t q f g r q u k v k q p " q r t q v g *Surf. Eng.* vol. 33, no. 2, pp. 1316135, Feb. 2017.
- [13] E O " F O " I w . " [ O " J O " [ q w . " Z O " N O " Y c p i . " c p f " L O " R O " V w . " ö G n g e E w " h k n o u " h t q o " c " u v c d n g " f g g r " g w v g e *Surf. Coatings Technol.*, o " y k v j " c f vol. 209, pp. 1176123, Sep. 2012.
- [14] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-T q o q . " ö P w e n g c v - k q p " c p f " f e q p v t q n n g f " i t q y v j " q h " g n g e v t q c e v k x g " e g p v g t u " T g f w e v k *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 473664745, 2005.
- [15] N O " J g g t o c p " c p f " C O " V c t c n n q . " ö G n l i m i t e d g r o w t h . j P r o p e r t i e s a n d " p w e n g c v c p c n { u k u " *Electrochim. Commun.*, vol. 2, no. 2, pp. 85689, 2000.
- [16] N O " J g g t o c p " c p f " C O " V c t c n n q . " ö G n g e T h e o r y a n d e x p e r i m e n t s f o r " p w e n g c v k d i f f u s i o n - e q p v t q n n g . *Electroanal. Chem.*, vol. 451, no. 162, pp. 1016109, Jul. 1998.
- [17] D O " T O " U e j c t k h m g t " - d i f f u s i o n a l n u c l e i o n w i t h d i f f u s i o n c o n t r o l l e d g r o w t h . P a r t I . N u m b e r d e n s i t y o f a c v k x g " u k v g u " c p f " p v . *Electroanal. Chem.*, vol. 177, no. 162, pp. 13623, Oct. 1984.

G n g e v t q f g r q u k e e k o » t p d' » f p g "" x c ¶ n v  
r c t c " g r g v" j u c k " u k v p g g o { c "" e q p " e q p  
h q t |' c c' f E 2

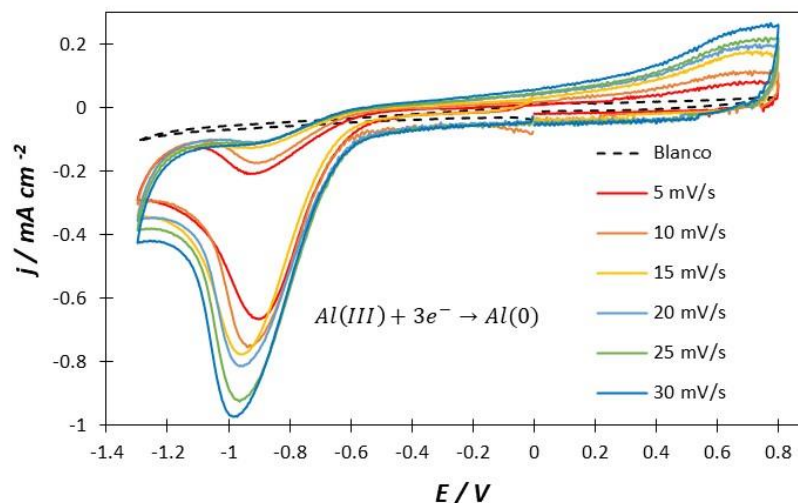
### **7.1 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 70 °C en *ethaline* sin convección forzada**

Los estudios electroquímicos de la electrodeposición de Al a 25, 50 y 60 °C, fueron para observar el comportamiento de la electrodeposición del aluminio utilizando un eutéctico de carácter biodegradable. A las temperaturas descritas se obtuvo una caracterización electroquímica general de dicha electrodeposición. No obstante, el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) se sometió a un nuevo estudio a 70 °C, con el fin de tener un intervalo amplio de temperatura y observar de manera más clara el efecto de la temperatura en la electrodeposición de aluminio. Así, en el Capítulo 8 se aborda una descripción general con las cuatro temperaturas de trabajo en condiciones de sin y con convección forzada.

#### **7.1.1 Voltamperometría cíclica sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 70 °C**

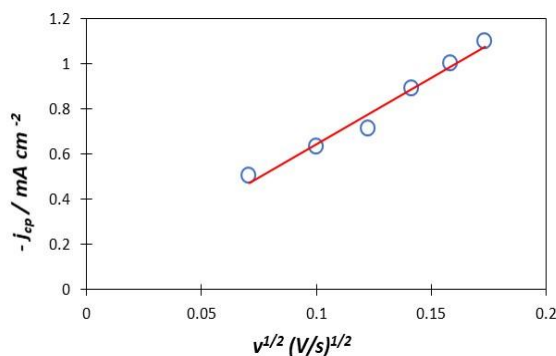
El intervalo de potencial en el cual se lleva a cabo el proceso de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo se determinó una vez más usando voltamperometría cíclica. Las condiciones fueron las mismas que las usadas para las otras tres temperaturas: inicio de barrido de potencial en sentido catódico en el intervalo de potencial de -1.3 a 0.8 V y velocidades de barrido de 5-30 mVs<sup>-1</sup>. La Figura 49 muestra la familia de voltamperometrías cíclicas obtenidas bajo las condiciones antes descritas. Se detectó un pico de reducción en un intervalo de -0.80 a -1.10 V durante el barrido en sentido catódico, mientras que al invertir el barrido de potencial se registraron corrientes de oxidación que pudieran ser relacionadas con el proceso de disolución del aluminio. El pico

catódico mencionado asociado al proceso de  $\text{Al(III)}$  a  $\text{Al}^0$ , además, se observó que, al aumentar la velocidad de barrido la densidad de pico catódico también aumentaba.



**Figura 49.** Familia de voltamperometrías cíclicas obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) utilizando diferentes velocidades de barrido de 5! 30  $\text{mVs}^{-1}$ , y blanco (CV/ ethaline) a 70 °C.

Para encontrar el tipo de control durante la electrodeposición del aluminio, se realizó el gráfico de la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $\text{V}^{1/2}$ ) y cuyos resultados para los datos de la figura 49, se presentan en la Figura 50. A partir del ajuste lineal usando el modelo de Berzins-Delahay, ecuación (33), el coeficiente de correlación lineal  $R^2$  calculado fue de 0.98 lo que indicaría que el proceso está controlado por difusión.

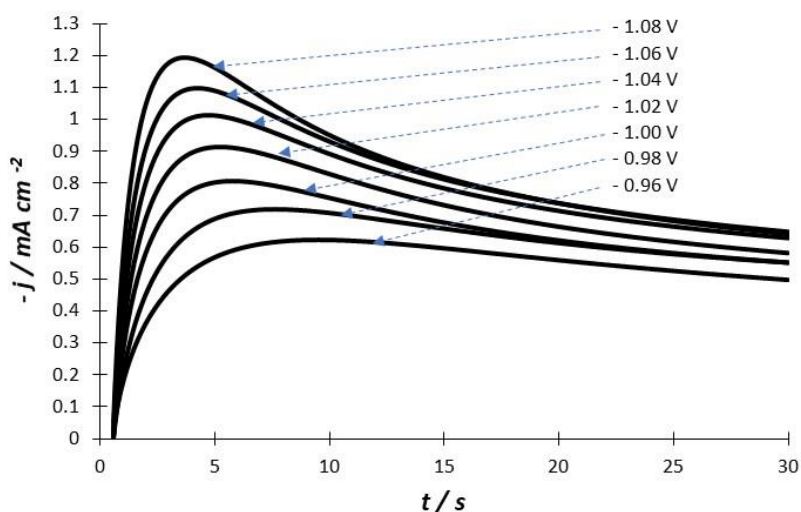


**Figura 50.** Variación de la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) de los voltamperogramas de la Figura 49 (puntos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $\text{V}^{1/2}$ ). La línea fue obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales cuya ecuación asociada es  $y = 4.707x + 0.313$ .

### 7.1.2 Cronoamperometría sin convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 70 °C

Con el estudio de voltamperometría y la Figura 49, se encontró que el intervalo de potencial de electrodeposición del aluminio fue de ! 0.90 a ! 1.10 V, correspondiente a 10 mVs<sup>-1</sup> a 70 °C. De acuerdo con estos resultados se tomó este intervalo de potencial como referencia para realizar los transitorios potencioestáticos de corriente del sistema.

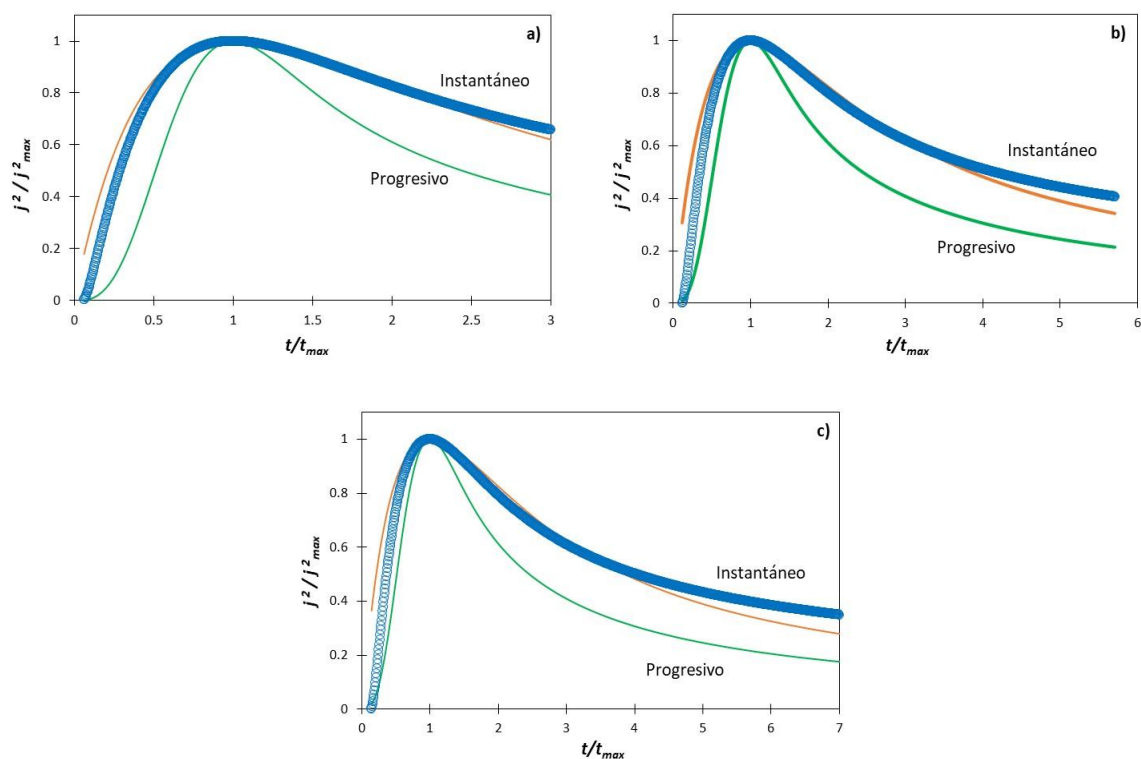
En la Figura 51 se muestran los cronoamperogramas experimentales para diferentes potenciales, partiendo de un potencial de ! 0.96 V. En todos los casos se observa un pico definido de coordenadas ( $t_m$ ,  $j_m$ ). Para potenciales más negativos  $j_m$  incrementa, mientras que  $t_m$  disminuye. Scharifker y Hills [3] han descrito cronoamperogramas similares a los reportados aquí, para electrodeósitos que ocurren mediante nucleación múltiple 3D con crecimiento limitada por la difusión.



**Figura 51.** Familia de cronoamperogramas obtenidos en el sistema CV/0.1 mol/L Al(III) (ethaline) al aplicar los diferentes potenciales a 70 °C.

Para encontrar el tipo de mecanismo de nucleación del aluminio, se compararon los cronoamperogramas experimentales con las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills (SH) [1], para los mecanismos de nucleación, instantánea (14) y progresiva (15), múltiple 3D con crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva.

En la Figura 52 se muestran las comparaciones de las ecuaciones (14) y (15) con algunos de los cronoamperogramas reportados en la Figura 51 (previamente normalizados a través de las coordenadas de su respectivo máximo de densidad de corriente). Se observa que, para potenciales menos negativos, las zonas de los picos de los CA experimentales se aproximan a la curva teórica de nucleación instantánea; no obstante, cuando es más negativo el potencial de electrodeposición, el CA experimental, a cierta relación de  $t/t_{max}$  queda situado por arriba de las curvas teóricas, Figuras 52 b) y c), por lo que nuevamente se consideró que existe una reacción adicional a la electrodeposición del aluminio que, los modelos de SH, SM y HT no contemplan.

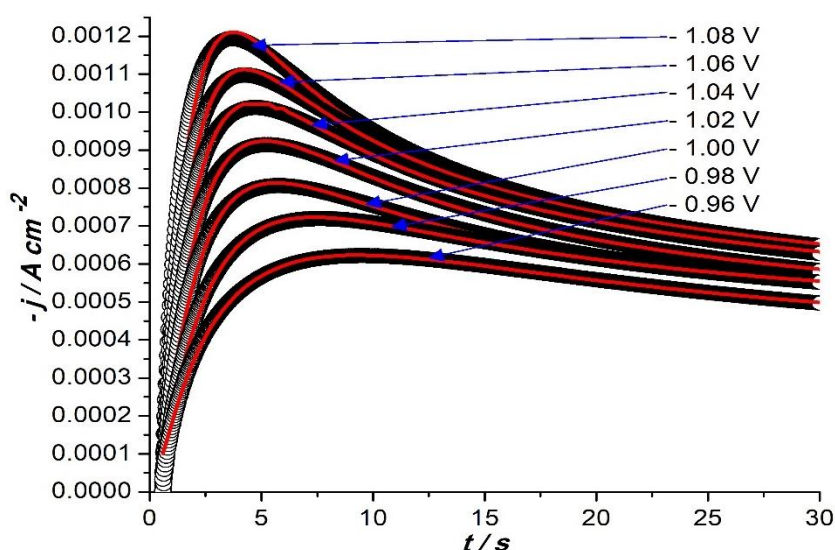


**Figura 52.** Comparación de algunos de los CA experimentales (círculo) reportados en la Figura 51 para a)  $-0.96$ , b)  $-1.02$  y c)  $-1.06$  V, con las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills para un mecanismo de nucleación instantánea (14) (línea anaranjada) y progresiva (15) (línea verde).



### 7.1.3 Análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 70 °C mediante el modelo teórico de Palomar-Pardavé *et al.*

De acuerdo a los resultados obtenidos a las temperaturas de 25, 50 y 60 °C, el comportamiento de las CA experimentales registradas a 70 °C también fue realizado usando el modelo propuesto por Palomar-Pardavé *et al* [2]., puesto que dicho modelo contempla la distribución del agua residual y es apreciable a nucleación 3D controlada por la difusión. La Figura 53 muestra que en todos los casos la ecuación (19) ajusta adecuadamente a los cronoamperogramas experimentales. Por lo anterior, se deduce que la electrodeposición de aluminio presenta un mecanismo de nucleación 3D controlada por la difusión, donde también se presenta la reducción simultánea de agua.



**Figura 53.** Comparación de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 57 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (19) a los datos experimentales.

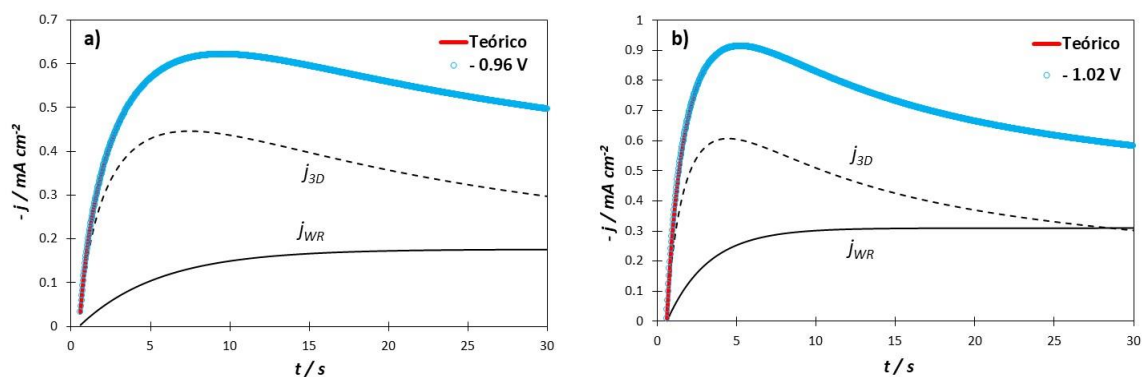
Una vez obtenido los parámetros electroquímicos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  del ajuste por medio del modelo de Palomar-Pardavé *et al.*, los cuyos datos correspondientes se reportan en la Tabla 11. Estos parámetros están asociados con coeficientes cinéticos mencionados en las ecuaciones (21), (22), (23) y (24). El comportamiento de los parámetros se muestran en la Tabla 11, muestra que a medida que el potencial es más negativo,  $A$  y  $N_0$  aumenta y  $D$  presentó muchos cambios significativos lo que no permitió observar una tendencia en

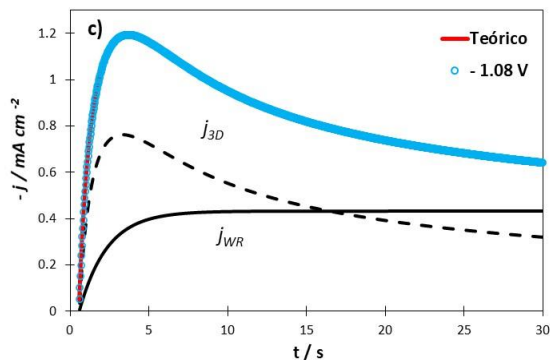
particular para este último. El coeficiente de difusión calculado con este modelo, a 70 ° C, fe de  $6.79 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**Tabla II.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste a los transitorios experimentales de corriente potenciostática a 70 °C para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline).

| - E /V      | $10^4 P_1$ /A cm <sup>2</sup> s <sup>1/2</sup> | $10^2 P_2$ /s <sup>1</sup> | $10^2 P_4$ /A cm <sup>2</sup> | $10^2 A$ (P <sub>3</sub> ) /s <sup>1</sup> | $10^7 D$ /cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> | $10^6 N_0$ /cm <sup>2</sup> | $10^3 K_{WR}$ / mol cm <sup>2</sup> s <sup>1</sup> |
|-------------|--|----------------------------|-------------------------------|--|--|-----------------------------|--|
| <b>0.98</b> | 2.36   | 32.9                       | 1.32                          | 1.86                                       | 6.53                                     | 5.42                        | 3.23   |
| <b>1.00</b> | 2.56   | 43.7                       | 1.38                          | 2.95                                       | 6.34                                     | 7.32                        | 3.51   |
| <b>1.02</b> | 2.61   | 46.8                       | 1.39                          | 4.39                                       | 6.24                                     | 6.74                        | 3.57   |
| <b>1.04</b> | 2.86   | 55.2                       | 1.45                          | 6.55                                       | 7.24                                     | 7.95                        | 3.91   |
| <b>1.06</b> | 2.86   | 63.9                       | 1.56                          | 9.45                                       | 7.04                                     | 9.98                        | 3.92   |
| <b>1.08</b> | 2.97   | 76.3                       | 1.59                          | 16.17                                      | 6.63                                     | 12.00                       | 4.02   |

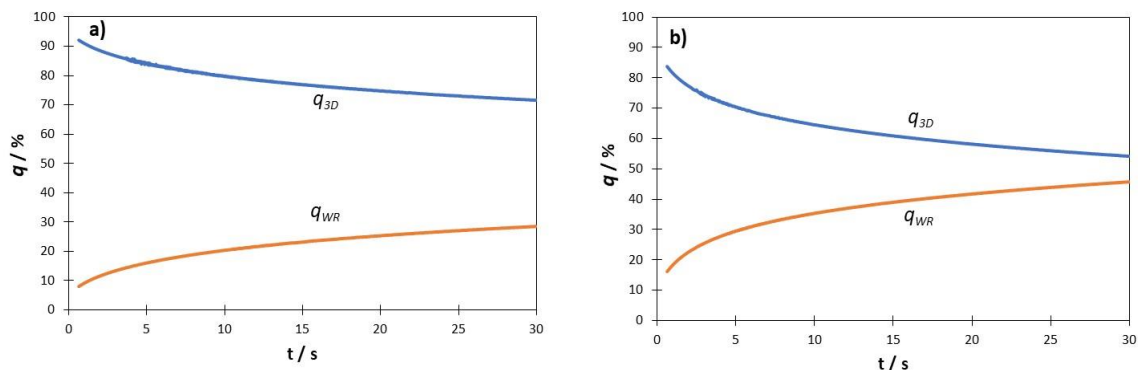
La ecuación (19) y los parámetros obtenidos permitió separar las contribuciones de la nucleación del aluminio y la reducción del agua residual a partir de la ecuación (35) y (36). La ecuación (35) se utilizó para la densidad de corriente de la nucleación 3D del aluminio,  $j_{3D}$ , mientras que la ecuación (36) se utilizó para la densidad de corriente correspondiente a la reducción simultánea del agua,  $j_{WR}$ . La  $j_{total}$  es la suma de las ecuaciones (35) y (36) y a partir de ellas se determinó las contribuciones individuales. En la Figura 54 se muestran estas contribuciones individuales, donde se observa que la reducción de agua residual,  $j_{WR}$ , crece al aumentar el potencial aplicado.





**Figura 54.** Representación de las contribuciones individuales a)  $j_{3D}$  y b)  $j_{WR}$  a la densidad de corriente total en función del tiempo, obtenidos de los CA experimentales (OO) a potenciales de  $-1.096$ ,  $-1.102$  y  $-1.108$  V con las ecuaciones (35) y (36) en el sistema CV/0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a  $70$  °C.

Para cuantificar la contribución del agua residual durante la electrodeposición de Al, la densidad de carga,  $q(t)$ , de las contribuciones individuales  $j_{3D}$  y  $j_{WR}$  se calcularon mediante la integración de los gráficos de la Figura 54, para cada uno de los CA experimentales a los potenciales de electrodeposición señalados en la Figura 53. Los resultados de esta integración se muestran en la Figura 55 para la electrodeposición de aluminio a potenciales de a)  $-1.096$  y b)  $-1.108$  V. El gráfico muestra que, al aumentar el potencial la densidad de carga en función del tiempo disminuye, es decir, aunque la  $q_{3D}$  disminuye, esta prevalece durante todo el intervalo de electrodeposición sin ser rebasada por  $q_{WR}$ , por lo que la contribución de carga de la reacción de reducción de agua es menor que  $q_{3D}$ . Los valores de la integración de los potenciales faltantes de la Figura 51 se encuentran en la tabla 12.



**Figura 55.** Variación temporal de la carga,  $q$ , de las contribuciones individuales debido al crecimiento controlado por difusión y nucleación 3D de Al ( $q_{3D}$ ) y reducción de agua residual ( $q_{WR}$ ) obtenida del análisis a los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente a los potenciales señalados en la Figura.

Los datos obtenidos de la variación de la carga para la electrodeposición de Al y reducción de agua para todos los potenciales de la Figura 51 se presentan en la Tabla 12. Los resultados muestran que durante todo el intervalo de electrodeposición del aluminio la mayor contribución fue de la  $j_{3D}$ .

**Tabla 12.** Variación temporal de la carga  $q_{3D}$  y  $q_{WR}$  a diferentes potenciales de electrodeposición en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 70 °C.

| $E / V$     | $\%q_{3D}$ | $\%q_{WR}$ |
|-------------|------------|------------|
| <b>0.96</b> | 71.48      | 28.52      |
| <b>0.98</b> | 66.35      | 33.65      |
| <b>1.00</b> | 61.66      | 38.34      |
| <b>1.02</b> | 60.30      | 39.70      |
| <b>1.04</b> | 57.99      | 42.00      |
| <b>1.06</b> | 55.91      | 44.09      |
| <b>1.08</b> | 54.27      | 45.73      |

## 7.2 Electrodepósito de aluminio sobre carbón vítreo a 70 °C en *ethaline* bajo convección forzada

El estudio electroquímico realizado en condiciones sin convección forzada a 70 °C permitió determinar los parámetros cinéticos del sistema; así que evaluar el efecto de la hidrodinámica se realizó el estudio bajo condiciones de convección forzada con voltamperometría cíclica y cronoamperometría, el análisis de los datos experimentales se llevó a cabo mediante formalismos teóricos aplicables a estas condiciones.

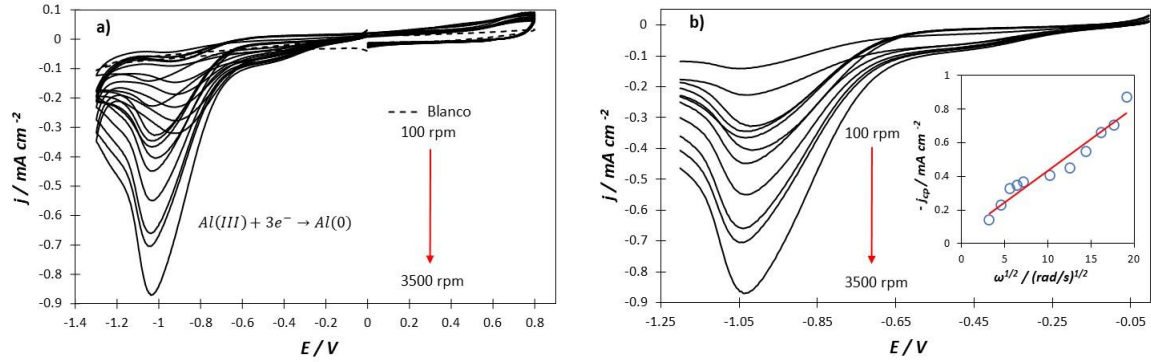
### 7.2.1 Voltamperometría cíclica bajo convección forzada en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 70 °C

De igual manera que para las otras temperaturas estudiadas, el estudio electroquímico de electrodeposición del Al en carbón vítreo a 70 °C, fue hecho bajo convección forzada. Para determinar el intervalo de potencial de electrodeposición de Al bajo estas condiciones, se

realizó el estudio de voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de ! 1.3 a 0.8 V con una velocidad de barrido de 30 mVs<sup>-1</sup> y velocidades de rotación de 100! 3500 rpm.

La Figura 56a) presenta la densidad de corriente en función del potencial para cada una de las VC a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo. Primeramente, es posible observar una voltamperometría de líneas discontinuas que corresponden al DES *ethaline* (blanco) sin aluminio, para la cual no se detectan procesos de reducción u oxidación. Cuando se agrega la sal de aluminio la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) aumenta conforme la velocidad de rotación se incrementa. Las VC registradas a partir de los 100 rpm, con la sal AlCl<sub>3</sub>, muestran un pico característico en la zona catódica en un intervalo de ! 0.80 a ! 1.10 V, este pico se atribuye al paso del Al (III) a Al<sup>0</sup>. El potencial máximo de reducción para cada una de las VC permaneció constante en aproximadamente ! 1.02 V. La Figura 56b), es el conjunto de voltamperometrías de barrido lineal, en donde se observaron perfectamente los picos de cada una de las VC de la Figura 56a), y con ello se deduce que el potencial de pico máximo es de ! 1.02 V.

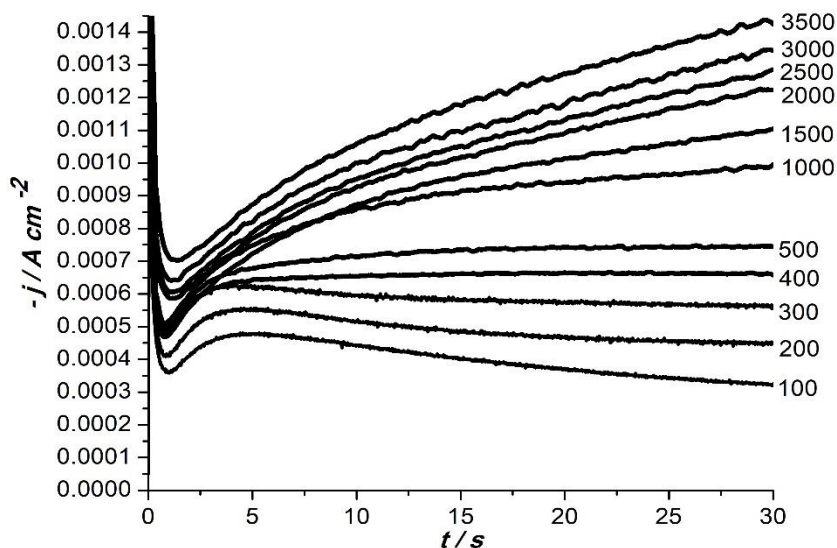
Para conocer el tipo de control que domina en el intervalo de velocidades de rotación, se realizó el gráfico de la densidad de corriente de pico catódico en función de la raíz de la frecuencia angular ( $\omega^{1/2}$ ), de acuerdo con la ecuación de Levich (7) [3]. Los resultados, inserto de la figura 56b) muestran un comportamiento lineal, con un coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.97, y que se acuerdo a este modelo, deduce que este sistema a 70 °C está controlado por difusión-convección.



**Figura 56.** Familia de a) voltamperogramas cíclicos a  $30 \text{ mVs}^{-1}$  y diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo (100-3500 rpm) para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a  $70^\circ\text{C}$ ., b) voltamperometrías de barrido lineal a las mismas condiciones de a). El inserto de b) representa la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ), círculos, de cada una de las VC en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular  $\omega^{1/2}$ . La línea roja fue obtenida mediante el ajuste lineal a los datos experimentales cuya ecuación asociada es  $y = 0.0375x + 0.0585$

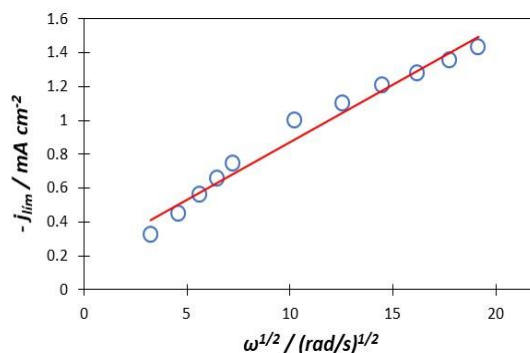
### 7.2.2 Cronoamperometría bajo convección forzada para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a $70^\circ\text{C}$

De acuerdo con el estudio por voltamperometría cíclica, el intervalo de potencial más adecuado donde se lleva a cabo la reducción del aluminio es  $-0.98\text{V}$ , el cual se encuentra en el intervalo determinado. Con este valor de potencial se realizaron los transitorios potencioestáticos de corriente, variando la velocidad de rotación de 100! 3500 rpm. La Figura 57 muestra la familia de transitorios potencioestáticos de corriente bajo convección forzada, donde se observa que a velocidades de rotación mayores o igual a 400 rpm, los CA empiezan a comportarse de manera estacionaria. Para velocidades menores a 400 rpm se presenta un incremento de la corriente hasta llegar a un máximo y posteriormente un decaimiento, lo cual es característico de un CA donde se presenta la nucleación y crecimiento del aluminio.



**Figura 57.** Familia de transitorios potenciostáticos de corriente experimentales a diferentes velocidades de rotación (rpm) y  $-0.98\text{ V}$ , en el sistema CV/  $0.1\text{ mol/L Al(III)}$  (ethaline) a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

A partir de la corriente límite obtenida para cada uno de los transitorios potenciostáticos de corriente, se graficó (Figura 58) la densidad de corriente límite ( $j_{\text{lim}}$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ). Es posible observar que, al aumentar la velocidad angular, también hay un aumento de la densidad de corriente límite. Esta linealidad se adecua a la ecuación de Levich (7) con un coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) del 0.98, por lo que se asume que el sistema está controlado por difusión-convección.

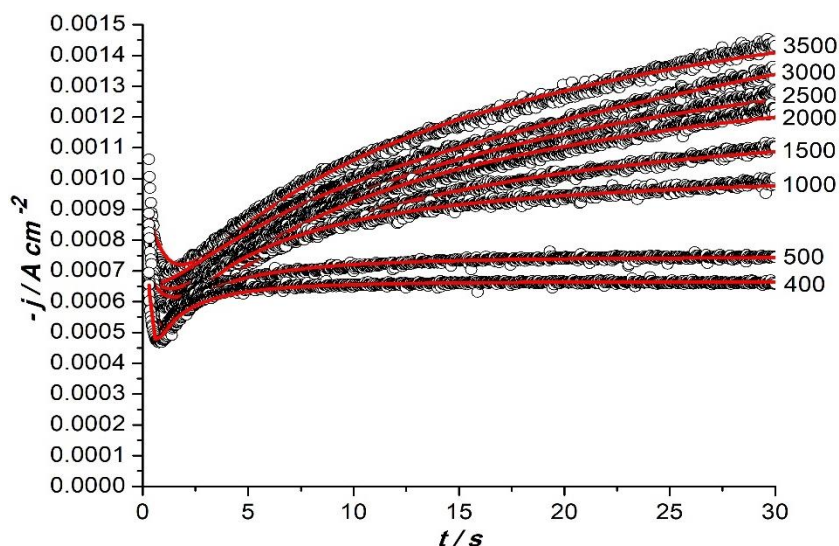


**Figura 58.** Variación de la densidad de corriente límite ( $j_{\text{lim}}$ ) de cada uno de los CA de la Figura 57 (O) en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) en rad/s. La línea roja fue obtenida mediante el ajuste no lineal a los datos experimentales cuya ecuación asociada es  $y = 0.068x + 0.194$

### 7.2.3 Análisis a los transitorios experimentales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a 70 °C

Los modelos que se aplican en el caso del crecimiento en 3D limitados por la difusión como los descritos en el Capítulo 2, no son aplicables si existe convección forzada. Por ello se usó el modelo de Hyde y Compton [4,5] modificado para describir la nucleación controlada por la difusión de centros hemisféricos bajo condiciones de convección forzada. Los datos experimentales obtenidos en el sistema, se ajustaron al modelo teórico modificado de Hyde y Compton usando la ecuación (27) y así, obtener parámetros que están relacionados con coeficientes cinéticos de interés.

La solución de la ecuación (27) para obtener los parámetros y construir los CA teóricos se realizaron por ajuste no lineal, obteniéndose los ajustes de la Figura 59, para velocidades de rotación del electrodo de 100! 3500 rpm y potencial de ! 0.98 V. Los datos experimentales fueron ajustados correctamente a partir de 400 rpm, pero a velocidades menores los CA experimentales no pudieron ser modelados. El marcador (OO) es el CA experimental y la línea roja representa el ajuste no lineal para cada uno de los CA experimentales.



**Figura 59.** Comparación de los CA experimentales (O) reportados en la Figura 57 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidas mediante el ajuste no lineal con la ecuación (27) a los datos experimentales a diferentes velocidades de rotación (rpm) señalados en la Figura y a potencial de ! 0.98 V.



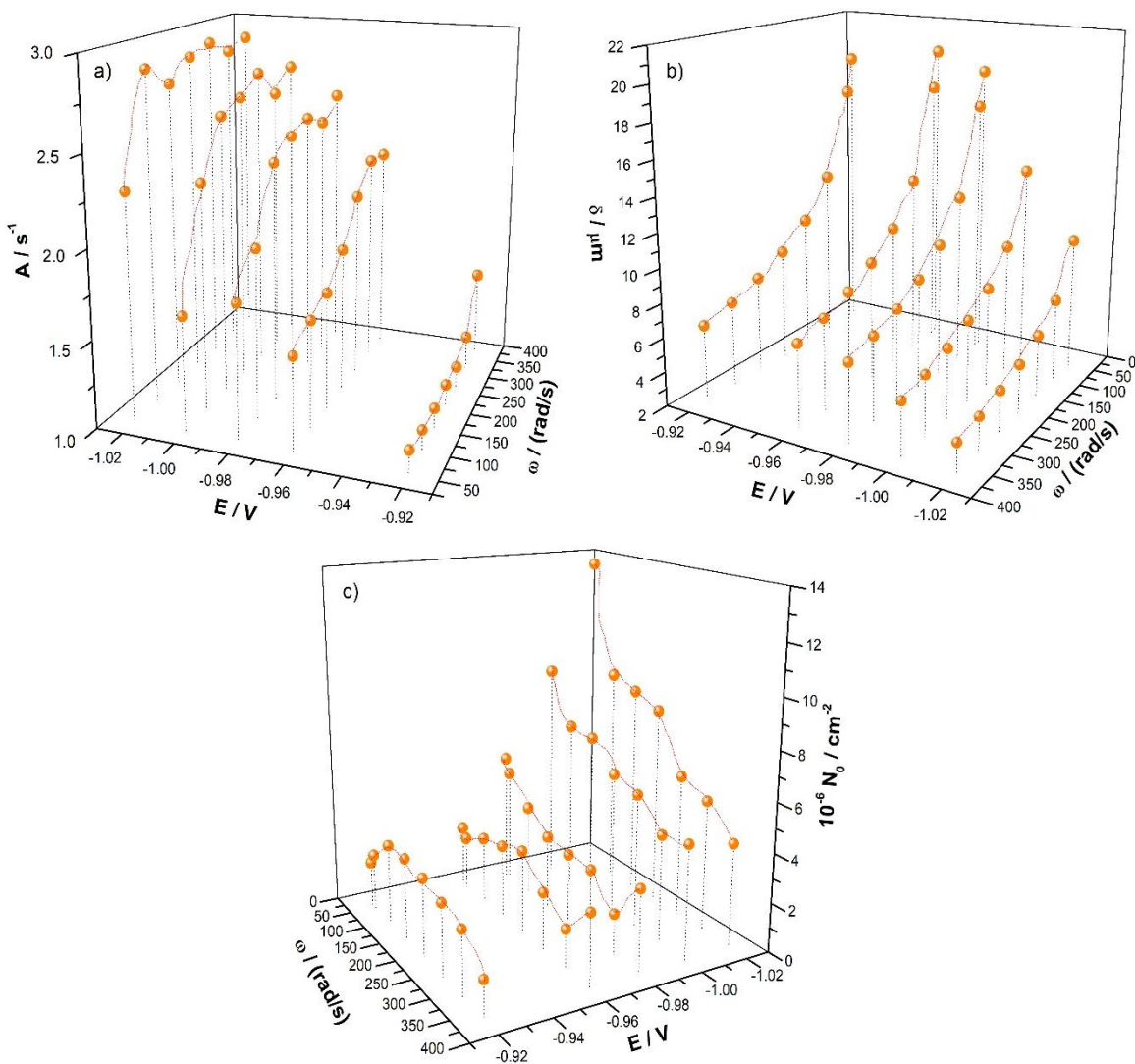
En la Tabla 13 se muestran los valores de los parámetros y coeficientes cinéticos obtenidos de los ajustes de la Figura 59. Los parámetros electroquímicos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ ;  $k_1$  y  $k_2$  y coeficientes cinéticos  $A$ ,  $N_0$  y  $\omega$  tienden a aumentar o a disminuir aun mismo potencial aplicado y en función de la velocidad angular. Solo se representa la Tabla correspondiente al potencial de  $-0.98$  V, mientras que la familia de CA experimentales de  $-0.92$ ,  $-0.96$ ,  $-1.00$  y  $-1.02$  V, se encuentran en el apéndice B.

**Tabla 13.** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (27) a los transitorios potenciostáticos de corriente a potencial de  $-0.98$  V.

| $E$<br>/ V  | $\omega$<br>/ rpm | $\omega$<br>/ rad s <sup>-1</sup> | $P_2$<br>/ s <sup>1/2</sup> | $10^3 P_3$<br>/ A cm <sup>2</sup> | $A(P_1)$<br>/ s <sup>-1</sup> | $10^3$<br>/ cm | $10^6 N_0$<br>/ cm <sup>2</sup> | $10^3 k_1$<br>/ A | $k_2$<br>/ s <sup>-1</sup> |
|-------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|
| <b>0.98</b> | 400               | 41.89                             | 1.35                        | 0.66                              | 1.95                          | 1.93           | 5.38                            | 1.96              | 6.20                       |
| <b>0.98</b> | 500               | 52.36                             | 1.08                        | 0.74                              | 1.77                          | 1.72           | 4.81                            | 1.50              | 4.90                       |
| <b>0.98</b> | 1000              | 104.72                            | 0.60                        | 1.01                              | 1.97                          | 1.22           | 3.76                            | 0.78              | 2.56                       |
| <b>0.98</b> | 1500              | 157.08                            | 0.39                        | 1.23                              | 2.37                          | 0.99           | 3.02                            | 0.84              | 1.59                       |
| <b>0.98</b> | 2000              | 209.44                            | 0.32                        | 1.45                              | 2.46                          | 0.86           | 2.85                            | 0.80              | 0.76                       |
| <b>0.98</b> | 2500              | 261.80                            | 0.28                        | 1.59                              | 2.51                          | 0.77           | 2.82                            | 0.76              | 0.55                       |
| <b>0.98</b> | 3000              | 314.16                            | 0.15                        | 2.34                              | 2.43                          | 0.7            | 1.67                            | 0.67              | 0.15                       |
| <b>0.98</b> | 3500              | 366.52                            | 0.28                        | 1.79                              | 2.55                          | 0.65           | 3.34                            | 1.04              | 0.79                       |

#### 7.2.4 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes no lineales con el modelo teórico propuesto por Hyde y Compton para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 70 °C

Por medio de los ajustes fue posible obtener parámetros cinéticos importantes como:  $A$ ,  $N_0$  y  $\omega$ , para el resto de los potenciales de electrodeposición estudiados ( $-0.92$ ,  $-0.96$ ,  $-0.98$ ,  $-1.00$  y  $-1.02$  V). En la Figura 60a) se observa el comportamiento de la  $A$  en  $\omega$  y  $E$ . De manera general, el comportamiento fue que al aumentar el potencial (más negativos) se incrementa  $A$ , pero se mantiene prácticamente constante al aumentar la velocidad angular para cada uno de los potenciales señalados. De la ecuación (31) es posible calcular  $\omega$ , y cuyo comportamiento se observa en la Figura 60b),  $\omega$  disminuye a potenciales más negativos, y de igual manera, disminuye conforme se incrementa la velocidad angular para cada potencial de electrodeposición señalado. Con la ecuación (30), se calculó  $N_0$ . Su comportamiento fue similar a  $A$ ,  $N_0$  aumenta a potenciales más negativos, pero disminuye al aumentar la  $\omega$ .



**Figura 60.** Variación de los coeficientes cinéticos  $c + C$  del potencial aplicado ( $E$ ), calculados a partir de los ajustes no lineales con el modelo de Hyde y Compton, ecuación (27), a los CA experimentales registrados en el sistema CV/0.1 mol/L Al(III) (ethaline) a 70 °C.

### 7.3 Conclusiones

El estudio realizado en este Capítulo demostró que se puede realizar la electrodeposición del aluminio utilizando un electrolito a base de cloruro de colina, y que, aunque se aumente la temperatura, siempre existirá una reacción concomitante en el intervalo de potenciales de reducción del aluminio. Esto último se demostró por medio de modelos teóricos y los datos experimentales fueron ajustados perfectamente. El uso del formalismo de Palomar-Pardavé

et al., demostró que la densidad de corriente global comprende la  $j_{3D}$  y la de  $j_{WR}$  del agua residual.

Los sistemas estudiados bajo condiciones de convección forzada, pueden ser analizados mediante modelos teóricos que son aplicables únicamente en el intervalo superior de velocidades de rotación, a velocidades de rotación inferiores no fue posible aplicar ningún modelo teórico que se ajuste (para todos los intervalos de tiempo) debido a que el espesor de la capa de difusión no alcanzó su valor límite. Cabe mencionar que el estudio potenciodinámico nunca llegó a una corriente límite a pesar de aumentar las velocidades de rotación del electrodo.

El cálculo de los parámetros cinéticos bajo estas condiciones fue por medio del modelo de Hyde y Compton modificado, es decir, sin el uso sin el factor de corrección de densidad de corriente ( $j_0$ ) y se le agregó el término de adsorción. Con estas modificaciones al modelo se logró el ajuste a los CA experimentales en el intervalo de la velocidad angular de trabajo y con ello describir al sistema con parámetros cinéticos. Al intentar una interpretación física de los pasos que componen la electronucleación del aluminio utilizando los parámetros cinéticos de nucleación,  $A$ ,  $N_0$ , se encontraron comportamientos peculiares, es decir, que no hay tendencia entre ellos. El único atributo confiable obtenido con este modelo es el espesor de la capa de difusión y es comparable con otros modelos matemáticos, por ejemplo, de la ecuación de Levich.

## 7.4 Referencias

- [1] B. Scharifker and G. Hills. "  $V_j$  g q t g v k e c n " c p f " g z r g t k o *Electrochim. Acta*, vol. 28 (7), pp. 879-889, 1983.
- [2] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-T q o q . "  $P w e n g c v - k q p$  " c p f " f controlled g t q y v j " q h " g n g e v t q c e v k x g " e g p v g t u " T g f w e v k q p " q h " r *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 473664745, 2005.
- [3] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962.
- [4] M. E. Hyde and R. G. Coor v q p . "  $V_j$  g q t g v k e c n " c p f " g z r g t k o g p v c n " c u j { f t q f { p c o k *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 2246230, 2005.
- [7] O O " G O " J { f g . " Q O " X O " M n { o g p m q . " c p f " T O " I O " E q o r v q p . "  $V_j$  g " v j e q p x g e v k q p < " V t c p u r q t v " e q p *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 13647h " j g o k u r j g Oct. 2002.

E c r ¶ : 0 w ñ' q "

K p h n w g p e k c " f g " n c " v  
g n g e v t q f g r q u k g e p k' » e p c " t f d g » " p c" n x w ¶  
g n " u k g v j v c g " w k c p' g { " e q p " e q p x g e

### **8.1 Electrodeposición de aluminio sobre carbón vítreo a 25, 50, 60 y 70 °C en *ethaline* sin convección forzada**

En los estudios electroquímicos realizados en los Capítulos del 4 al 7, fue evaluado de manera individual el comportamiento de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a las condiciones señaladas en cada uno. Ahora, en este Capítulo se comparan los resultados obtenidos en condiciones sin convección forzada de cada uno de los sistemas a las temperaturas de trabajo.

#### **8.1.1 Voltamperometría cíclica bajo condiciones estáticas para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a diferentes temperaturas**

Estudios anteriores han demostrado que la temperatura puede afectar significativamente la electrodeposición de metales en líquidos de base eutéctica, aunque por supuesto de acuerdo con el metal que está siendo electrodepositado [1]. Los resultados demuestran que este sistema la temperatura influyó significativamente las respuestas voltamperométricas para el AlCl<sub>3</sub>, asimismo se observó un aumento notable en la intensidad de los picos de reducción cuando los experimentos se realizaron a 70 °C. Además, se obtuvo una disminución potencial de reducción de Al al aumentar la temperatura. Esto último puede ser debido a: el aumento de la temperatura de la disolución conducirá a una disminución de la viscosidad, lo que resultará en un mayor transporte de masa hacia la superficie del electrodo. Por lo tanto, el aumento de la temperatura daría como resultado un aumento en el volumen vacío libre de la disolución.

La conductividad y viscosidad del DES se consideran los principales parámetros que afectan los procesos electroquímicos, y ambos están influenciados por la temperatura. La viscosidad del DES *ethaline* depende del volumen libre; por lo tanto, a medida que aumenta la temperatura los volúmenes aumentan, lo que permite un movimiento más rápido de especies iónicas dentro del DES. Por lo tanto, un incremento de la temperatura puede aumentar el transporte de masa hacia la superficie del electrodo. Por otro lado, el incremento de la temperatura puede disminuir la adsorción específica de iones cloruros libres en la superficie del electrodo [2], promoviendo la reducción del Al.

**Figura 61.** Comparación de las voltamperometrías cíclicas registradas en el sistema CV/ 0.1 M Al(III) (*ethaline*) con velocidad de barrido de 10 mVs<sup>-1</sup>.

Este comportamiento fue observado por Cvetkovic *et al.* [3] en el mismo sistema DES AlCl<sub>3</sub>-urea, para un cambio de 25 a 50 °C, la temperatura favoreció a la intensidad de la señal de electrodeposición en la zona de reducción, sin embargo, por la estructura del DES AlCl<sub>3</sub>-Urea, solo se puede hacer una comparación con este trabajo en la respuesta de las voltamperometrías en función de la temperatura.

En el gráfico de la Figura 62 se observa una dependencia lineal de la densidad de corriente máxima del proceso de electrodeposición a cada temperatura con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Esta linealidad está de acuerdo con la ecuación (33), lo que sugiere que







































































































