



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área académica de Química

“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y EVALUACIÓN DE
MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS A BASE DE
Cu, Co, Y Cu-Co”

T E S I S

Que para obtener el título de:
Licenciada en Química

PRESENTA :

Wendolyne López Orozco

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

CODIRECTORA DE TESIS:

Dra. Diana Elizabeth García Rodríguez



Enero, 2018



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 10 de enero de 2018

Número de control: ICBI-D/064/2018
Asunto: Autorización de impresión

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Wendolyne López Orozco**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis electroquímica y evaluación de materiales electrocatalíticos a base de Cu, Co y Cu-Co**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	M. en C. Araceli Sierra Zenteno
PRIMER VOCAL:	Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Claudia Romo Gómez
TERCER VOCAL:	Dr. José Manuel Saucedo Solorio
SECRETARIO:	Dr. José Roberto Villagómez Ibarra
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Gian Arturo Álvarez Romero
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Casti
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uah.edu.mx

www.uah.edu.mx

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por abrirme las puertas al conocimiento a través de la Licenciatura en Química, carrera que hoy concluyo gracias al apoyo brindado por los grandes profesores, doctores e integrantes del Área académica de Química.

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de esta tesis a través del proyecto CB-2015-257823.

Al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar por todo su apoyo y por la confianza que ha tenido en mí durante el desarrollo de mi proyecto. Gracias por compartir sus conocimientos e ideas; por permitirme conocer grandes lugares y personas y por propiciar una alegre forma de trabajar en equipo.

A la doctora Diana Elizabeth García Rodríguez por brindarme su apoyo durante el desarrollo del presente trabajo. Por haber tenido siempre la mejor actitud y disposición de colaborar en el proceso de la investigación y en los contados pero significativos encuentros.

Gracias a mi comité tutorial, conformado por: la M. en C. Araceli Sierra Zenteno, el Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, la Dra. Claudia Romo Gómez, el Dr. José Manuel Saucedo Solorio, el Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero, y el Dr. Simplicio González

Montiel. Por su tiempo y sus consejos, los cuales permitieron mejorar la redacción, así como la evaluación del presente trabajo.

Agradezco a mi tutora la doctora María Elena Páez Hernández por ser un gran apoyo y ejemplo para mí, de forma académica y también de forma personal. Gracias por su tiempo y sus valiosos consejos.

Gracias a la doctora Noemí Andrade López y al doctor Francisco Javier Zuno Cruz por recibirme de la mejor manera en la licenciatura en Química.

A la maestra Araceli Sierra Zenteno (Miss Chely) por habernos brindado tanto apoyo mis a compañeros y a mí durante toda la carrera.

Agradezco a los jefes que tuve durante la carrera los cuales se convirtieron en grandes amigos. En el servicio social el ingeniero Raúl Castillo Téllez y en mi trabajo, a Erika Hernández Ortiz y O. Mateo Martínez Hernández. A Irene Ortiz Amador y Crispin Hernández Ahumada. Por su gran comprensión y por hacer que mis responsabilidades no fueran un obstáculo sino un aprendizaje.

Agradezco a la LIFTA por todo lo que me enseñaron. A Fernando, Damián y al Dr. Roberto Ávila Pozos por estar siempre al pendiente de mí y por haberme apoyado desde hace algún tiempo.

Con afecto agradezco a mis amigos y colegas de la licenciatura en química por todo su apoyo y comprensión. A mis grandes amigos y amigas del laboratorio 3, Alexia, Angélica, Jair, Miguel, Ricardo y Adrián. A mis amigas Elsa, Raquel y Sarai y también a Vania, Wendy, Xochilt y Liliana. A los "Wichos" Luis Ángel, José Luis y Felipe. Y mis "amigos imaginarios" Amayrani, Lesly, Oswaldo, Emma, Axel y Enrique. Por compartir grandes momentos conmigo, gracias.

A mi familia, gracias. A mis padres y hermano, por enseñarme el gusto por las ciencias y el conocimiento, por enseñarme a pensar con curiosidad y por su ejemplo. Les agradezco por creer siempre en mí, por su inmenso cariño, comprensión y apoyo incondicional.

Dedicado a mi Mamá, a mi Papá y hermano Miguel Ángel; A mis hermanas Karina y Jessica y a mis niños Edwin, Dante, Dalí y la pequeña Nohecita.

Índice

Índice de tablas	1
Índice de figuras	2
Listado de símbolos	5
Resumen	7
Capítulo 1. Introducción	9
1.1 Antecedentes	9
1.1.2 Celdas de combustible	9
1.1.2.2 Catalizadores de la oxidación del borohidruro.....	10
1.2.1.2 Aleación Cu-Co para la oxidación de borohidruro	12
1.3 Justificación	12
1.4 Objetivo	13
1.4.1Objetivos específicos	13
1.5 Referencias	13
Capítulo 2. Fundamentos teóricos de la electrodeposición	15
2.1 Electrocrystalización.....	15
2.2 Nucleación.....	16
2.2.1 Modelos de nucleación 3D	18
2.2.1.2 Scharifker-Mostany.....	18
2.2.1.2 Criterios de nucleación. Instantánea y progresiva	20
2.2.1.1 Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo.....	21
2.2.1.3 Palomar Pardavé.....	21
2.3 Referencias	22
Capítulo 3. Metodología	23
3.1 Condiciones termodinámicas de trabajo	24
3.2 Selección de electrodos	24
3.4 Experimentos	25
3.5 Referencias	26
Capítulo 4. Estudio termodinámico.....	28
Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de cobalto	32
5.1 Estudio voltamperométrico	32
5.1.1 Análisis de la corriente límite contra velocidad de barrido.....	32
5.2 Estudio cronoamperométrico.....	33
5.2.1 Análisis cinético del proceso de nucleación	34

5.3 Microscopía óptica	38
5.4 Síntesis de nanopartículas utilizando el ultramicroelectrodo (UME) de fibra de carbón	39
5.4.1 Estudio voltamperométrico	39
5.4.2 Estudio cronoamperométrico.....	40
5.4.2.1 Estudio cinético del proceso de nucleación.....	41
5.5 Conclusiones.....	42
5.5.1 Electrodo de carbón vítreo	42
5.5.2 Ultra microelectrodo de fibra de carbón.....	43
5.6 Referencias	43
Capítulo 6. Electrodeposición de nanopartículas de cobre	45
6.1 Estudio voltamperométrico	45
6.1.1 Análisis cinético.....	47
6.1.1.1 Análisis de la densidad de corriente límite contra velocidad de rotación....	47
6.1.1.2 Calculo del espesor de la capa difusa	48
6.1.1.3 Calculo del número de Reynolds.....	49
6.2 Estudio cronoamperométrico.....	50
6.2.1 Análisis de nucleación	50
6.3 Microscopía óptica	53
6.4 Ultramicroelectrodo (UME) de fibra de carbón	54
6.4.1 Estudio voltamperométrico	54
6.4.2 Estudio cronoamperométrico.....	55
6.4.2.1 Estudio cinético del proceso de nucleación.....	56
6.5 Conclusiones.....	56
6.5.1 Electrodo de carbón vítreo	56
6.5.2 Ultramicroelectrodo de fibra de carbón.....	57
6.6 Referencias	57
Capítulo 7. Electrodeposición de nanopartículas de cobre-cobalto.....	59
7.1 Estudio voltamperométrico	59
7.1.1 Análisis de la corriente límite contra velocidad de barrido.....	59
7.2 Estudio cronoamperométrico.....	60
7.2.1 Análisis de la nucleación	61
7.3 Microscopía óptica	65
7.4 Conclusiones.....	65
Capítulo 8. Estudio de la oxidación de NaBH ₄	67

8.1. Estudio de la actividad catalítica de las estructuras de Co.....	67
8.2 Estudio de la actividad catalítica de las estructuras de Cu.....	68
8.3 Estudio de la actividad catalítica de las estructuras Cu-Co.....	68
8.4 Conclusiones.....	71
Perspectivas.....	73

Índice de tablas

Tabla	Título	Página
1.1	Comparación en el rendimiento energético de algunos compuestos hidrogenados.	10
3.1	Composición de los sistemas de trabajo para la electrodeposición.	24
5.1	Parámetros obtenidos mediante el ajuste no-lineal.	38
5.2	Valores de coeficiente de difusión obtenidos a partir del ajuste lineal.	42
6.1	Potenciales de pico A, B y C del cobre obtenidos a a distintas velocidades de rotación.	47
6.2	Valores del espesor de la capa difusa calculados para diferentes velocidades de rotación empleando la ecuación 6.2.	49
6.3	Valores calculados del número de Reynolds para diferentes velocidades de rotación.	49
6.4	Parámetros obtenidos mediante el ajuste no-lineal.	53
7.1	Parámetros obtenidos mediante el ajuste no-lineal.	64

Índice de figuras

Figura	Título	Página
1.1	Diagrama de operación de una celda de combustible.	9
2.1	Etapas del proceso de electrocristalización.	15
2.2	Representación de la forma general de transitorio corriente-tiempo.	17
2.3	Vista lateral de las tapas esféricas con ángulos de contacto $\Theta < 90^\circ$ (izquierda) y $\Theta > 90^\circ$ (derecha).	18
3.1	Equipo y material utilizados para realizar los experimentos. a) Potenciostato EPSILON, b) Controlador de temperatura, c) Celda electroquímica de trabajo de tres electrodos y d) Disco rotatorio, e) Controlador de velocidad de rotación para el disco rotatorio y f) Microscópio.	25
3.2	Diagrama de experimentos y parámetros a determinar.	26
4.1	Diagrama de Pourbaix para el sistema Ia, obtenido a 298.15K.	29
4.2	Diagrama de Pourbaix para el sistema IIa, obtenido a 298.15K.	30
5.1	Voltamperograma cíclico con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .	32
5.2	Gráfico de (I_p) en función de $v^{1/2}$ para el pico de reducción B. La línea punteada corresponde al ajuste lineal.	33
5.3	Cronoamperograma de un solo pulso, obtenido a diferentes potenciales.	34
5.4	Comparación entre los transitorios normalizados ($t_{m\acute{a}x}$, $I_{m\acute{a}x}$) y las curvas de nucleación 3D instantánea (punteada naranja) y progresiva (punteada azul).	36
5.5	Comparación entre el transitorio experimental (línea roja) obtenido a -1.0 V y el transitorio teórico del ajuste no lineal (línea verde).	37
5.6	Electrodepositos de cobalto obtenidos a -1.10 V. a) 400X de magnificación, b) Imagen tridimensional del electrodeposito de Co.	39
5.7	Voltamperograma cíclico, para diferentes velocidades de barrido en mV s^{-1} .	40
5.8	Cronoamperograma de un solo pulso durante 6 s. Obtenido a diferentes potenciales.	41
5.9	Representación gráfica del modelo de Cottrell a partir de un cronoamperograma de un solo pulso durante 6 s de -1.250 V.	42

6.1	Voltamperometría cíclica variando la velocidad de rotación del electrodo de trabajo. Donde la velocidad de barrido es igual a 20 mV s^{-1} .	46
6.2	Gráfico de I_{lim} vs $w^{1/2}$. La línea punteada corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales.	48
6.3	Cronoamperogramas obtenidos a partir del sistema (IIa), a diferentes potenciales.	50
6.4	Comparación entre los transitorios normalizados ($t_{m\acute{a}x}$, $I_{m\acute{a}x}$) y las curvas de nucleación 3D instantánea (punteada verde) y progresiva (punteada azul).	52
6.5	Comparación entre el transitorio experimental (línea roja) obtenido durante la depositación de cobalto a -1.0 V y el transitorio teórico del ajuste no lineal (línea azul).	53
6.6	Electrodepositos de cobre obtenidos a -20 mV . a) 400X de magnificación, b) Imagen tridimensional del electrodepósito de Cu.	54
6.7	Voltamperograma cíclico. Para diferentes velocidades de barrido en mV s^{-1} .	55
6.8	Cronoamperograma de un solo pulso durante 6 s, obtenido a diferentes potenciales.	56
7.1	Voltamperometría cíclica variando la velocidad en mVs^{-1} .	59
7.2	Gráfico del pico de densidad de corriente experimental (I_p) vs ($v^{1/2}$) para los picos de reducción A (naranja), B (gris), y C (azul). Las líneas punteadas representan el ajuste lineal.	60
7.3	Conjunto de transitorios de un solo pulso aplicado durante 32 s.	61
7.4	Comparación entre los transitorios normalizados ($t_{m\acute{a}x}$, $j_{m\acute{a}x}$) y las curvas de nucleación 3D instantánea (punteada roja) y progresiva (punteada verde).	63
7.5	Comparación entre el transitorio experimental (línea roja) y el transitorio teórico del ajuste no lineal (línea azul).	64
7.6	Electrodepósitos de cobre obtenidos a -0.020 V . a) 400X de magnificación, b) Imagen tridimensional del electrodepósito de Cu.	65
8.1	Comparación de la actividad catalítica de las nanopartículas de Co sintetizadas y sus óxidos hacía la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría.	67
8.2	Comparación de la actividad catalítica de los depósitos de Cu sintetizados y sus óxidos hacía la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría lineal.	68
8.3	a) Comparación de la actividad catalítica de las nanopartículas de Cu sintetizadas y sus óxidos hacía la oxidación de	70

borohidruro mediante voltamperometría. b) Imagen ampliada de las curvas Cu-Co y Bco.

8.4 a) y b) Magnificación de 400X de la capa de óxido formada sobre la superficie del electrodo. 71

Listado de símbolos

Símbolo	Definición
N	Nucleación.
N_0	Densidad de sitios activos.
A	Velocidad de nucleación.
t	Tiempo de nucleación.
I	Corriente eléctrica.
n	Número de electrones transferidos.
F	Constante de Faraday.
M	Masa atómica.
K	Constante de proporcionalidad.
ρ	Densidad del núcleo.
2D	Bidimensional.
3D	Tridimensional.
Θ	Ángulos de contacto entre dos fases.
D	Coefficiente de difusión.
C	Concentración
zF	Carga molar de transferencia.
α	Coefficiente de transferencia de carga.
θ_{ex}	Cobertura extendida (porción de la superficie que está cubierta en la ausencia de solapamiento).
Θ_d	Fracción de la superficie del electrodo cubierta por zonas de difusión planas.
δ	Espesor de la capa de difusión.
Θ	Función de trabajo.
j	Intensidad de corriente sobre área.
$j_{m\acute{a}x}$	Coordenada de la intensidad de corriente donde se encuentra el máximo.
$t_{m\acute{a}x}$	Coordenada del tiempo donde se encuentra el máximo.
k_{pr}	Constante de reducción.
m	Espesor de la capa de difusión (Levich).

v	Velocidad de barrido.
w	Velocidad de rotación.
R_e	Número de Reynolds.

Resumen

La presente tesis está constituida por 8 capítulos en los que se describe el proceso del trabajo de investigación realizado. La organización y el propósito de cada etapa se muestran a continuación.

Capítulo 1. En esta sección, se presenta la revisión bibliográfica que fue punto de partida para trazar el camino de la investigación. Se dice el contexto actual sobre los combustibles y la importancia de las celdas de combustible, su forma de operar. También la importancia de la utilización de electrocatalizadores metálicos. A este respecto surgen la justificación y objetivos del trabajo.

Capítulo 2. Se muestran las teorías de electrocristalización y los conceptos fundamentales para permitir el entendimiento del fenómeno de nucleación, así como los modelos matemáticos para los mecanismos de la nucleación basados en el análisis de los datos experimentales del transitorio corriente-tiempo, mediante los cuales fue posible hacer determinaciones de importancia a partir de datos experimentales.

Capítulo 3. En este capítulo, se describen las condiciones experimentales para desarrollar la investigación, el quipo utilizado, la selección de los electrodos y las soluciones de trabajo. Adicionalmente se presenta un esquema sobre experimentos realizados, así como la finalidad con la que realizaron.

Capítulo 4. Con la intención de conocer el comportamiento electroquímico de las especies y diseñar los baños electrolíticos apropiados para el estudio, se analizó la influencia de la concentración y el pH como función del potencial redox de las especies de estudio mediante la realización diagramas de Pourbaix (E vs pH) utilizando el software Hydra Medusa.

Capítulo 5. En este capítulo, se describe el estudio electroquímico realizado para la depositación de cobalto el cual consistió en un estudio voltamperométrico mediante el que fue posible realizar un análisis de la cinética de nucleación a partir de la corriente límite. También se analizaron los mecanismos de nucleación con la técnica potencioestática a partir de un ajuste lineal y uno no-lineal. Se corroboró la presencia de los depósitos mediante microscopía óptica y se estimó el tamaño de los aglomerados. Por otro lado, se analizó el efecto del diámetro del electrodo de trabajo mediante la utilización de un ultramicroelectrodo de fibra de carbón.

Capítulo 6. Esta sección consiste en el estudio electroquímico de la formación de estructuras de cobre. Por un lado, se realizó el estudio voltamperométrico en condiciones hidrodinámicas, mediante el cual fue posible realizar un análisis de la cinética de nucleación como función de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo. También se analizaron los mecanismos de nucleación con la técnica potencioestática a partir de un ajuste lineal y uno no-lineal. Se corroboró la presencia de los depósitos mediante microscopía óptica y se estimó el tamaño de los

aglomerados. De la misma forma que para cobalto se analizó el efecto del diámetro del electrodo de trabajo mediante la utilización de un ultramicroelectrodo de fibra de carbón.

Capítulo 7. Este capítulo es una descripción del estudio electroquímico realizado para la depositación de estructuras mixtas cobre-cobalto. Consistió en un estudio voltamperométrico mediante el cual fue posible realizar un análisis de la cinética de nucleación a partir de la corriente límite. También se analizaron los mecanismos de nucleación con la técnica potencioestática a partir de un ajuste lineal y uno no-lineal. Por otro lado, se corroboró la presencia de los depósitos mediante microscopía óptica y se estimó el tamaño de los aglomerados.

Capítulo 8. En este capítulo, se muestran los resultados de las pruebas de la actividad catalítica de las partículas metálicas sintetizadas, hacia el ion borohidruro. Dichas pruebas se realizaron mediante voltamperometrías lineales.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

1.1.2 Celdas de combustible

La búsqueda de fuentes alternas de energía a las de combustibles fósiles motiva el desarrollo de nuevos dispositivos altamente eficientes que permitan satisfacer la demanda energética actual y futura. En este sentido, las celdas de combustible pueden proporcionar esta energía alterna mediante un proceso de oxidación del combustible que las alimenta. Las celdas de combustible operan mediante una celda electroquímica de dos electrodos, un ánodo y un cátodo separados por un electrolito como se muestra en la Figura 1 [1].

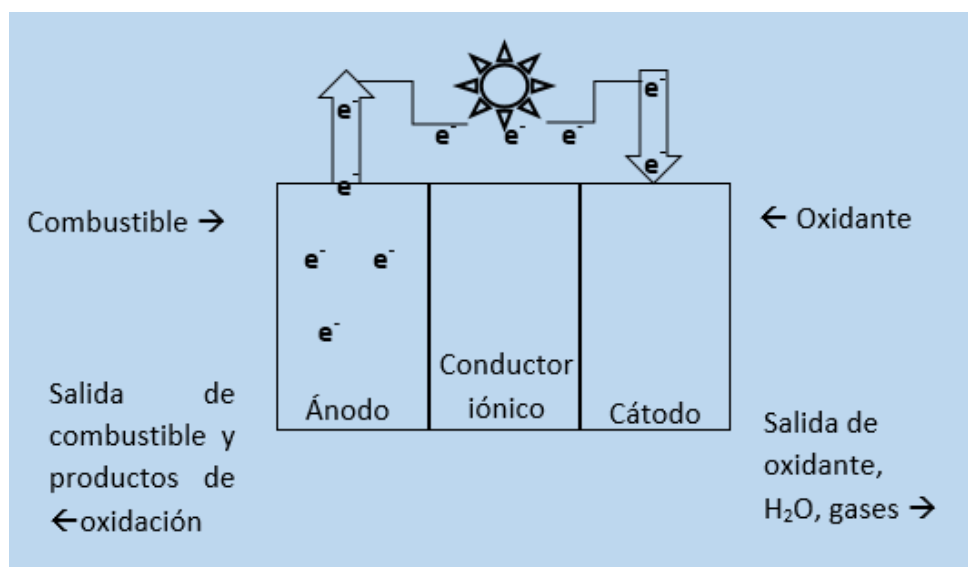


Figura 1.1. Diagrama de operación de una celda de combustible.

El combustible realiza el aporte energético al ser oxidado en el ánodo, desde donde el catión resultante toma el camino del conductor iónico. Mientras el electrón sigue el camino del conductor externo para posteriormente reunirse en el cátodo [2]. Algunos de los principales combustibles utilizados para la fabricación de una celda de combustible electroquímica son: H_2 , CO , CH_4 , CH_3OH , de los cuales el más utilizado es el H_2 . Sin embargo, debido a que presenta un bajo contenido energético por unidad de volumen y además es un gas flamable, resulta inadecuado para aplicaciones portátiles. Alternativo al uso de hidrógeno molecular como combustible, existen otros combustibles capaces de contener hidrógeno [1]. Los borohidruros metálicos ($LiBH_4$, $NaBH_4$, KBH_4 , etc.) presentan propiedades de generación de hidrógeno molecular y de producir un rendimiento eléctrico [3]. Adicionalmente los productos que se generan por su oxidación son solubles en agua y no presentan un comportamiento agresivo hacia el medio ambiente [1].

El borohidruro de sodio es el más económico de todos los borohidrúros mencionados y es capaz de producir una importante densidad energética como se muestra en la Tabla 1.1 [1], y en comparación con los combustibles orgánicos a base de alcoholes, su rendimiento no se ve limitado a causa del envenenamiento anódico sobre la celda debida a la adsorción de intermediarios, el cruce de metanol por la membrana de nafion y una cinética relativamente lenta [4]. Por todos estos motivos resulta factible su implementación como combustible en dispositivos portátiles.

Tabla 1.1. Comparación en el rendimiento energético de algunos compuestos hidrogenados.

Combustible	Rendimiento energético kWkg ⁻¹
Hidrocarburos y gasolinás	11.00
NaBH₄	9.30
Etanol	8.00
Metanol	6.09

1.1.2.1 Celdas de combustible de borohidruro

Las celdas de combustible de borohidruro pueden clasificarse en dos tipos; el primero en el cual el propósito de la celda es producir hidrógeno, llamada celda indirecta (IBFC, indirect borohydride fuel cell), y el segundo es la celda directa (DBFC, direct borohydride fuel cell), en la que se obtiene energía eléctrica mediante la oxidación de borohidruro [1].

Las DBFC consisten en una solución de NaBH₄ como ánodo y oxígeno en el cátodo, los cuales están interactuando a través de un separador aniónico conductor de membrana. Cuando los electrodos son conectados mediante un circuito externo se produce la oxidación de BH₄⁻ a BO₂⁻, mientras que la reducción de O₂ en el cátodo genera OH⁻. Para minimizar la hidrólisis es necesario trabajar en pH≥9. La reacción global y el potencial de la celda son los siguientes [5]:



1.1.2.2 Catalizadores de la oxidación del borohidruro

Los electrocatalizadores como Ni, Pt y Pd poseen actividad catalítica hacia el borohidruro. Sin embargo, tienen como inconveniente que también favorecen la hidrólisis por lo que a pesar de dar como resultado una alta potencia, tienen baja

eficiencia farádica. Se han realizado experimentos que han probado que el Au sobre un electrodo de carbón es capaz de colectar de 7 a 8 de los electrones disponibles [1, 6]. También Ag presenta una actividad catalítica favorable gracias a que tienen una baja actividad hacia la hidrólisis, pero su cinética es lenta [6]. Por motivos como este surge el interés de obtener propiedades mezcladas de diferentes elementos para aprovechar sus habilidades y mejorar la eficiencia de la celda. Se ha probado, por ejemplo, que el alea Au con Pt o Pd produce un aumento en el voltaje obtenido. Otras aleaciones han probado su eficiencia de manera teórica, en estos estudios se comprueba que el implemento de metales de transición como aleaciones junto con el oro (AuM, donde M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) durante la oxidación de borohidruro mejoran el rendimiento [7].

Estudios de Tamasauskait-Tamasiunaite et al [8], muestran la actividad oxidativa hacia borohidruro que presentan las nanopartículas de Au-Co depositadas sobre titanio. Se realizaron pruebas que sugieren que los catalizadores Au(Co)/Ti nanoestructurados exhiben una mejor actividad catalítica y poseen una mayor estabilidad en la oxidación del ion BH_4^- que los catalizadores de Au/Ti, aportando 7 electrones. La estabilidad del electrodo mostró 60 ciclos de voltamperometría cíclica. Claramente la presencia de cobalto provoca una mejor actividad catalítica en la reacción de oxidación, además disminuye la cantidad de oro necesaria para la catálisis. Sin embargo, el costo del oro aumenta el costo de la fabricación de los electrodos para efectos prácticos por lo que surge la necesidad de sustituir este material por materiales más accesibles económicamente.

El cobre ha sido objeto de estudios electroquímicos como potencial oxidante del ion borohidruro. Duan et al han reportado el efecto positivo de la presencia de cobre durante el proceso de la electrooxidación de borohidruro, se realizó la aproximación de 4 electrones totales de transferencia en un primer trabajo [9]. Y posteriormente se determinó la cinética de la reacción, la cual depende de la oxidación del borohidruro en potenciales bajos, mientras que a potenciales mayores ocurre una adsorción competitiva entre los intermediarios en el ánodo que determina la velocidad de la reacción [10]. En estudios recientes se ha utilizado cobre policristalino para llevar a cabo la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría cíclica, donde se ha observado la formación de una especie de Cu(III) que exhibe una actividad de importancia en la reacción de oxidación.

Desde hace algún tiempo se ha estado trabajando en conocer las condiciones experimentales óptimas para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de cobre (NPCu) mediante técnicas electroquímicas en gran variedad de condiciones. La depositación sobre electrodos de carbón vítreo al parecer ha tenido buenos resultados en cuanto a la formación de los pequeños cristales sobre su superficie.

Además del sustrato, el baño electrolítico es un factor de gran relevancia para el crecimiento electroquímico de los cristales, se ha trabajado con ác. picolínico, el cual favorece la formación de complejos solubles de cobre [11], el tartrato es otro componente que se ha utilizado como agente quelante en la electrodeposición, y también logró reemplazar al cianuro en el proceso de cobrizado [12]. Pesic et al realizaron el estudio de la electrodeposición de cobre sobre carbón vítreo a partir de soluciones amoniacaes. El estudio mostró la importante influencia del pH durante la reducción de los iones de cobre. A pH=4 la reducción procede de la especie cúprica a la cuprosa, a pH=6 la reducción ocurre a partir de una mezcla de especies compleja y libre de cobre, y finalmente a pH=8 se ven involucrados complejos aminados en la reducción. El pH además, determina el mecanismo de nucleación [13].

1.2.1.2 Aleación Cu-Co para la oxidación de borohidruro

Hasta el momento se conoce poco la actividad catalítica de estructuras mixtas CuCo. Existen estudios que demuestran que la utilización de nanopartículas de la aleación Cu-Co presenta excelentes resultados en cuanto al rendimiento en la catálisis de la producción de alcohol a partir de Syngas [14, 15]. Sin embargo, no hay reportes sobre su actividad hacia la oxidación de ion borohidruro, por lo que resulta interesante realizar un estudio electroquímico sobre la síntesis electroquímica de las nanopartículas mixtas Cu-Co y cuáles son, los parámetros que pueden jugar un papel importante para realizar dicha conversión.

1.3 Justificación

La búsqueda de fuentes alternas de energía a las de combustibles fósiles motiva el desarrollo de nuevos dispositivos altamente eficientes que permitan satisfacer la demanda energética actual y futura. En este sentido, las celdas de combustible pueden proporcionar esta energía alterna mediante un proceso de oxidación del combustible que las alimenta. Aquí es importante mencionar que esta oxidación se lleva a cabo en el ánodo de la celda, el que la mayor de las veces está constituido de metales tales como Au, Ag y Pt, entre otros. El empleo de este tipo de metales hace que las celdas de combustible sean costosas actualmente y su producción masiva se encuentra limitada por este hecho. Dado lo anterior la búsqueda de materiales baratos, pero con actividad electro catalítica suficiente para llevar a cabo la oxidación de los combustibles es un tema de interés estratégico en muchos países del mundo. En el presente trabajo desarrollo de materiales base de Cu, Co y su combinación como una aleación Cu-Co, para servir como ánodos capaces de efectuar el proceso de oxidación en una celda de combustible. Estos materiales se obtendrán por métodos electroquímicos lo que permitirá reducir el costo de su

obtención y por tanto disminuir en el futuro el precio final de las celdas de combustible que se usan actualmente.

1.4 Objetivo

Sintetizar de forma electroquímica materiales a base de Cu, Co y Cu-Co capaces de catalizar la reacción de oxidación de ion borohidruro.

1.4.1 Objetivos específicos

- Realizar el estudio electroquímico que permita llevar a cabo la síntesis de materiales a base de Co.
- Realizar el estudio electroquímico que permita llevar a cabo la síntesis de materiales a base de Cu.
- Realizar el estudio electroquímico que permita llevar a cabo la síntesis de materiales a base de Cu-Co.
- Evaluar el efecto catalítico de cada tipo de nanopartículas sintetizadas en la reacción de oxidación del borohidruro (ROB).

1.5 Referencias

1. D.E. García Rodríguez. Estudio de la oxidación catalítica de NaBH_4 con electrodos de cobre policristalino y nanoestructurado. Tesis de doctorado. U. de G. (2014).
2. U. C. Castillo. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. boletín iie, 1 (1999) 208-215.
3. H. Senoh, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda. A fundamental study on electrochemical hydrogen generation from borohydrides. Journal of Power Sources, 185 (2008) 1-5.
4. S. Sen Gupta, J. Datta. An investigation into electro-oxidation of ethanol and 2-propanol for application in direct alcohol fuel cells (DAFCs). Journal of Chemical. Science, 117 (2005) 337-344.
5. S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldaman, M. Binder. A novel high power density borohydride-air cell. Journal of Power Sources, 84 (1999) 130-133.

6. J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai. A comprehensive review of direct borohydride fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 183-199.
7. R. L. Arevalo, M. C. Sison Escaño, y H. Kasai. Mechanistic insight into the Au-3d Metal Alloy-Catalyzed Borohydride Electro-Oxidation: From Electronic Properties to Thermodynamics. *American Chemical Society Catalysis*, 3(12) (2013) 3031-3040.
8. L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, A. Jagminiene, A. Balciunaite, A. Zabielaite, A. Zieliene, L. Naruskevicius, J. Vaiciuniene, A. Seskis, R. Juskenas, E. Norkus. Electrocatalytic activity of the nanostructured Au-Co catalyst deposited onto titanium towards borohydride oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 700 (2013) 14232-14241.
9. D. Duan, Y. Zhao, S. Liu, y A. Wu. Electrochemical Oxidation of Borohydride on Cu Electrode. *Trans Tech Publications*, 347-353 (2012) 3264-3267.
10. D. Duan, S. Liu, Y. Sun. Analysis of the kinetics of borohydride oxidation in Cu anode for direct borohydride fuel cell. *Journal of Power Sources*, 210 (2012) 198-203.
11. A. E. Bolzán. Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid. *Electrochimica Acta*, 113 (2013) 706-718.
12. J. C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, Y. Meas, y G. Trejo. Electrodeposition of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Tartrate. *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 2632-2651.
13. B. Pesic, D. Grujicic. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4426-4443.
14. J. J. Spivey, N. D. Subramanian, G. Balaji, C. S. S. R. Kumar. Development of cobalt-copper nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas. *Catalysis Today*, 147 (2009) 100-106.
15. H. B. Zhang, X. Dong, X. L. Liang, H. Y. Li, G. D. Lin, P. Zhang. Preparation and characterization of carbon nanotube-promoted Co-Cu catalyst for higher alcohol synthesis from syngas. *Catalysis Today*, 147 (2009) 158-165.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos de la electrodeposición

2.1 Electrocrystalización

El fenómeno de la electrocrystalización ocurre mediante la reducción de iones metálicos [1], en la interfase localizada entre el electrodo y la solución electrolítica, la que se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico. Durante este proceso ocurre un cambio de fase en donde la transferencia de masa se acompaña de una transferencia de carga. Para que se lleve a cabo el proceso de electrocrystalización están involucradas las siguientes etapas, ver Figura 2.1:

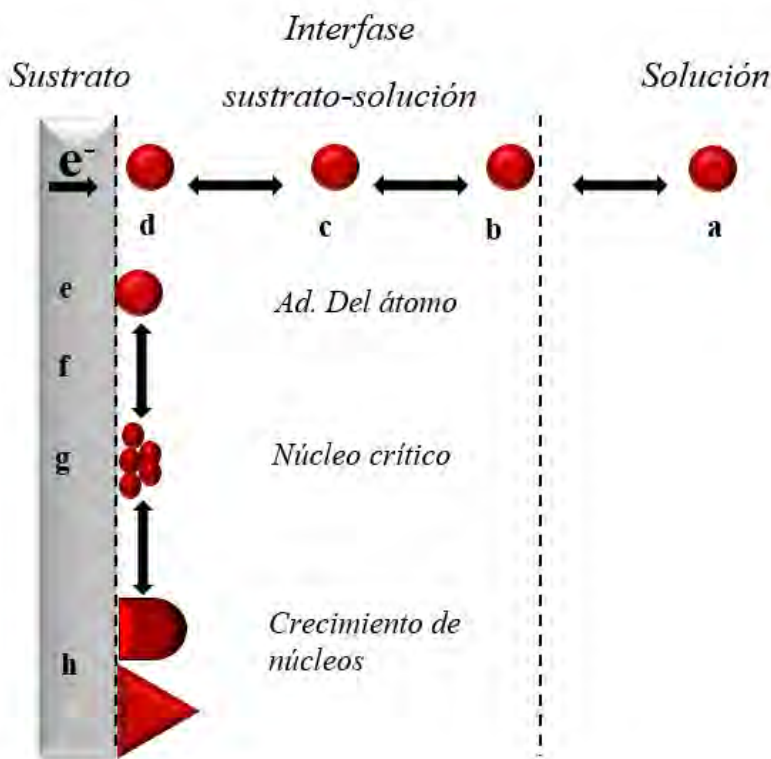


Figura 2.1. Etapas del proceso de electrocrystalización.

- Difusión del ion.* Movimiento de los iones desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo.
- Reacción química.* En el camino recorrido por los iones desde la solución hasta la superficie del electrodo es posible que ocurra alguna reacción de tipo química.
- Adsorción o desorción.* En la adsorción alguna fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia, lo que ocurre mediante liberación de energía

calorífica, en cuanto a la desorción es un fenómeno en el cual se desprende materia de la superficie mediante la recepción de calor.

- d) *Transferencia de electrones.* La fase sólida cede electrones al ion adsorbido.
- e) *Desolvatación parcial y formación de un ad-átomo.* Pérdida de moléculas de la esfera de coordinación del ion adsorbido, donde el ion adsorbido constituye el ad-átomo.
- f) *Difusión del ad-átomo.* Movimiento del ad-átomo sobre la superficie del electrodo.
- g) *Formación de un núcleo crítico.* Unión entre átomos reducidos.
- h) *Crecimiento de núcleos.* Aumento de un aglomerado de átomos, ya sea bidimensional o tridimensional y da lugar a la formación de una nueva fase [2].

2.2 Nucleación

Una etapa clave en la formación de un nuevo cristal o el crecimiento de una cara de cristal mediante el proceso de electrocristalización involucra un proceso de nucleación [3]. En este sentido es útil realizar una comparación entre el proceso de precipitación y la electrodeposición, la diferencia entre ambos fenómenos es que en la precipitación está involucrado el grado de sobresaturación y en la electrodeposición un sobrepotencial aplicado [2]. En el caso electroquímico, el crecimiento de cristales metálicos puede ser analizado a través de transitorios corriente-tiempo obtenidos a potencial constante [4].

La teoría general que explica el proceso de nucleación electroquímica controlada por difusión ha sido estudiada por Scharifker y Mostany y Sluters-Rehbach [5, 6, 7]. Esta ecuación corresponde al modelo general que describe un transitorio corriente-tiempo obtenido bajo condiciones potencioestáticas, ver Figura 2.2 [8]. Así, para una superficie real, la nucleación se puede expresar como:

$$N = N_0(1 - e^{-At}), \quad (2.1).$$

Donde,

A es la velocidad de nucleación (constante) y N_0 es la densidad (número) de los sitios de nucleación activos. Note que se pueden considerar dos casos límite para A, en el primero si $A \ll 1$ la ecuación se reduce a $N = N_0At$ (nucleación progresiva), caso en el que los núcleos son formados en diferentes momentos.

Por otro lado, si $A \gg 1$, $N = N_0$ (nucleación instantánea), donde los núcleos se forman en un tiempo corto, comparado con el tiempo de su crecimiento [4, 8].

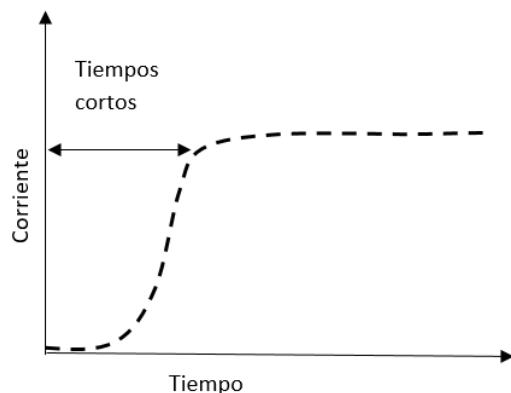


Figura 2.2. Representación de la forma general de transitorio corriente-tiempo.

Las primeras etapas de las transformaciones de fase electroquímicas suelen asociarse a procesos de nucleación bidimensionales o tridimensionales, en donde la velocidad y la cantidad de núcleos formados dependen del sobrepotencial. Así, es lógico considerar que, si los núcleos son de un tamaño pequeño, es posible suponer que su crecimiento puede ser descrito en términos de difusión esférica localizada, bajo estas condiciones, la corriente de crecimiento es entonces dada por [8, 2],

$$I = \frac{2\pi nFM^2K^3N_0}{\rho^2} t^2, \quad (2.2).$$

En el caso de una nucleación de tipo instantánea, mientras que, para una de tipo progresiva, el proceso se encuentra descrito por:

$$I = \frac{2\pi nFM^2K^3N_0}{\rho^3}, \quad (2.3).$$

Por otro lado, es importante considerar que un aspecto determinante para predecir la forma general de los transitorios obtenidos es la morfología de los centros de crecimiento. Por ejemplo, para un crecimiento delimitado en un plano de la superficie del electrodo, el crecimiento será en dos dimensiones (2D) mientras que un crecimiento de tipo esférico o cónico será catalogado como tridimensional (3D). La Figura 2.3 muestra la geometría y el flujo de transferencia de masa, la línea sólida horizontal es la superficie del electrodo. Los flujos de transporte de masa por difusión se muestran con flechas, las flechas discontinuas son flujos no radiales [5].

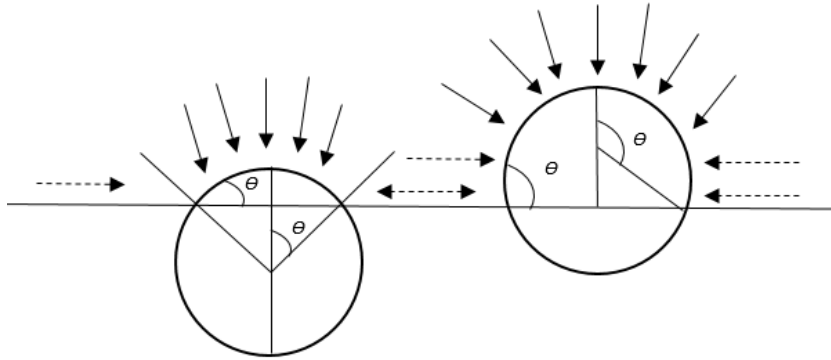


Figura 2.3. Vista lateral de las tapas esféricas con ángulos de contacto $\Theta < 90^\circ$ (izquierda) y $\Theta > 90^\circ$ (derecha).

2.2.1 Modelos de nucleación 3D

Posterior al proceso de nucleación, los centros cristalinos solitarios crecen a través de distintos tipos de crecimiento por ejemplo bidimensional, cilíndrico, tridimensional, hemisférico, etc. [9]. Se han reportado en la literatura diferentes modelos de nucleación 3D basados en diferentes suposiciones. Sin embargo, los modelos de Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo [10, 11] y Scharifker-Mostany [5,6] son los más aceptados debido a su habilidad de predecir el comportamiento general de transitorios corriente-tiempo controlados por difusión. A continuación, se describen brevemente estos modelos:

2.2.1.2 Scharifker-Mostany

En la derivación de ecuaciones corriente-tiempo tuvo que ser tomado en cuenta el problema de la superposición de cristales, esto fue posible utilizando el teorema de Avrami para el cual se considera el traslape tridimensional y los campos de difusión son definidos como planchas [12] o proyecciones sobre el plano del electrodo a partir de zonas de difusión de dos dimensiones [9]. También se han realizado otras aproximaciones en las que no se toma en cuenta el concepto de Avrami, como son los cálculos mecánico-estadísticos. Sin embargo, existen restricciones para el crecimiento seguido de la formación de núcleos al paso de potencial fijo. En este sentido, el método de Evans también ha sido utilizado [8]. Scharifker y Mostany siguieron el método de Evans tomando en cuenta el traslape de los núcleos, así como también el número de difusión sobre un punto representativo de la superficie.

Para el modelo propuesto por Scharifker y Mostany, la densidad de corriente de obtiene tomando en cuenta un flujo difusivo planar sobre una superficie de electrodo de área fraccional Θ dado por la siguiente expresión [6]:

$$I(t) = zFD C \frac{1}{2} (\pi t)^{-\frac{1}{2}} \Theta t, \quad (2.4).$$

Donde,

zF es la carga molar de transferencia durante la electrodeposición. A partir de la ecuación (2.4) se puede definir mediante las siguientes ecuaciones una densidad de corriente extendida por unidad de área cubierta por zonas de difusión.

$$I(At) = \frac{1}{\alpha (At)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp[-\alpha(At - a + e^{-At})] \right\}, \quad (2.5).$$

$$j_{ex} = \left(\frac{i_{ex}}{\Theta_{ex}} \right), \quad (2.6).$$

Donde,

$\alpha = 2\pi(2MDc/\rho)^{1/2}$, y se obtiene la densidad de corriente para el traslape siendo;

$$i = j_{ex} \Theta = \left(\frac{i_{ex}}{\Theta_{ex}} \right) (1 - e^{-\Theta_{ex}}), \quad (2.7).$$

Las expresiones para los transitorios de corriente desarrolladas por Scharifker y Mostany fueron obtenidas del flujo de materia para centros en crecimiento y se consideran zonas de difusión circulares alrededor de núcleos hemisféricos cuyos radios dependerán del tiempo. A este respecto la variable tiempo que se considera apropiada para el tamaño de las zonas difusas a tiempo t , es $t-u$. Por lo que la densidad de flujo por área para el crecimiento de núcleos hemisféricos es equivalente al flujo de la zona planar difusa, dada su área por [8]:

$$\pi(r_d)^2 = (2\pi)^{\frac{3}{2}} D \left(\frac{cM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} (t - u), \quad (2.8).$$

Donde,

c , es la diferencia de concentración de las especies electrodepositada dividida entre el volumen de la solución y el área superficial del electrodo, D es el coeficiente de difusión y el cociente M/ρ es el volumen molar del depósito.

Scharifker y Mostany desarrollaron un modelo sobre el solapamiento de las zonas de difusión debido a la interacción entre los núcleos durante su crecimiento, mediante el teorema de Avrami, ver ecuación (2.9).

$$\theta_d = 1 - \exp^{-\theta_{ex}}, \quad (2.9).$$

La densidad de corriente está definida como el flujo difusivo plano a un electrodo de área fraccional Θ_d como se muestra en la ecuación (2.10) y a partir de un balance de masas realizado a Θ_d se obtiene el espesor de la capa de difusión ver ecuación (2.11) [8].

$$i(t) = \frac{zFDc}{\delta} \theta_d, \quad (2.10).$$

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\Theta}{\Phi}, \quad (2.11).$$

2.2.1.2 Criterios de nucleación. Instantánea y progresiva

Scharifker y Hills [6], propusieron un modelo para lograr identificar el tipo de mecanismo de nucleación basándose en la obtención de datos adimensionales de corriente y tiempo. Estos resultados son representados gráficamente mediante la obtención de curvas [13] $\left(\frac{i}{I_{máx}}\right)^2$ vs $\frac{t}{t_{máx}}$ a partir de valores obtenidos experimentalmente.

Donde $I_{máx}$ y $t_{máx}$ son las coordenadas donde se encuentra el valor de la corriente máxima y las ecuaciones de los tipos de nucleación se expresan de la siguiente forma,

para una nucleación instantánea

$$j = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} (1 - \exp^{-N\pi kDt}), \quad (2.12).$$

$$\left(\frac{j}{j_{máx}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{máx}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{máx}}\right) \right] \right\}^2, \quad (2.13).$$

En caso de ser una nucleación de tipo progresiva la ecuación es

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{N_0\pi kDt^2}{2}\right) \right], \quad (2.14).$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 & (2.15). \\ & = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{ 1 \right. \\ & \quad \left. - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2\right] \right\}^2, \end{aligned}$$

2.2.1.1 Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo

A partir de los modelos propuestos por Scharifker y Mostany se desarrolló una ecuación (2.14) que permite obtener parámetros cinéticos sin necesidad de una clasificación de la nucleación. Esto quiere decir que todos los puntos poseen información importante sobre el proceso de nucleación y no únicamente los del punto máximo [8, 9, 11]. Otra ventaja de este modelo es que permite conocer la fracción superficial del electrodo que actúa como zona de difusión [7].

$$j = \frac{zFD^{1/2}c\phi}{\pi^{1/2}t^{1/2}\theta} [1 - \exp(-N_0\pi kD\phi t)], \quad (2.16).$$

Donde,

$$\phi = 1 - \frac{\exp^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp^{-\lambda^2} d\lambda \quad (2.17).$$

$$\theta = 1 - \frac{1 - e^{-At}}{At} \quad (2.18).$$

D es el coeficiente de difusión y c es la concentración del ion. La variable Φ , se relaciona con la integral de Dawson y muestra el retardo de la difusión. Por otro lado θ , refleja un atraso del recubrimiento debido a una nucleación lenta [10].

2.2.1.3 Palomar Pardavé

Palomar-Pardavé et al presentan un modelo capaz de realizar una descripción cinética mediante el cálculo de los parámetros N_0 y A a partir de curvas experimentales j vs t . La importancia de esta propuesta es la contribución que se toma de posibles reducciones simultáneas al crecimiento de los centros limitado por la difusión 3D. Por ejemplo, la reducción de protón a hidrógeno molecular [14].

La corriente resultante de la asociación entre ambos procesos está dada por:

$$j_{total}(t) = \left(P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right), \quad (2.19).$$

Donde:

k_{pr} , cte. De reducción

$$k_{pr} = \frac{P_1}{Z_{PR} F}, \quad (2.20).$$

N_0 , sitios de nucleación

$$N_0 = \frac{P_1}{\pi K D}, \quad (2.21).$$

A , velocidad de nucleación

$$A = P_3, \quad (2.22).$$

D , coeficiente de difusión

$$D = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2 F C_0}, \quad (2.23).$$

2.3 Referencias

1. S. Assad Hernández. Electrodeposición de níquel sobre carbón vítreo en solución amoniaca. Tesis de maestría. UAEH. (2011).
2. M. Granados Neri. Electrodepósitos de cobalto sobre sustratos de carbón vítreo y platino a partir de baños electrolíticos a base de sulfatos. Tesis de maestría. UAEH. (2007).

3. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz. Electrocrystallization Nucleation and grow phenomena. *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2559-2574.
4. A. S. Bravo Rodríguez. Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacaes. Tesis de maestría. UAEH. (2017).
5. B. R. Scharifker , J. Mostany, C. Borrás. The current transient for nucleation and diffusion-controlled growth of spherical caps. *Journal Solid State Electrochem*, 13 (2009) 565-571.
6. B. Scharifker, G. Hills.. (1983). Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochemical Acta*, 879-889.
7. M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco, J. H. Sluyters. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystalization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 236 (1987) 1-20.
8. J. C. Abrego Martínez. Estudio cinético de la electrodeposición de aspirinas sobre electrodos de oro y carbón. Tesis de licenciatura. UAEH. (2014).
9. J. J. Arroyo Gómez. Formación por vía electroquímica de materiales metálicos nanoestructurados. Tesis de doctorado. UAEH. (2016).
10. M. V. Mirkin, A. V. Nilov. Three-dimensional and growth under controlled potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 183 (1990) 35-51.
11. L. Heerman, A. Tarallo. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1 (1999) 70-76.
12. M. Avrami. Granulation, phase change, and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, 9 (1940) 177-184.
13. D. N. Escobar-Muñoz, A. K. Cuantas-Gallegos, M. Miranda-Hernández. Chapter 5. Palladium Electrodeposition on carbon paste electrodes: Early stages of nucleation and growth. En: *Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*. Editor: L. H. Mendoza-Huizar. Trivandrum, Kerala, India, 2008.
14. M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50 (2005)4736-4745.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Condiciones termodinámicas de trabajo

Todos los experimentos se realizaron a 25°C. Las concentraciones de los componentes de los baños se eligieron con base a diagramas de zonas de predominio de tipo Pourbaix (E vs pH), realizados con ayuda del software Hydra Medusa. Los sistemas de trabajo seleccionados y los valores de pH se reportan en la Tabla 3.1. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

Tabla 3.1. Composición de los sistemas de trabajo para la electrodeposición.

Sistema	Sal de trabajo	Electrolito soporte	pH
Ia/Co	1×10^{-2} M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 M NH_4Cl	5
Ila/Cu	1×10^{-2} M CuSO_4	0.4 M NH_4SO_4	5
IIla/Cu-Co	1×10^{-2} M $\text{CuCl}_2 + 1 \times 10^{-2}$ M $\text{CoCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 M NH_4Cl	5
Ib/ NaBH_4	0.1 M NaBH_4	1 M NaOH	14

3.2 Selección de electrodos

La celda electroquímica consiste en tres electrodos, como se muestra en la Figura 3.1c. El electrodo de trabajo en todos los sistemas, fue un electrodo de carbón vítreo (CV) de la marca BAS con un área de 7.1×10^{-2} cm². La razón por la que se utilizó carbón vítreo fue porque se ha reportado que presenta características semimetálicas, lo que disminuye las interacciones entre el metal y el sustrato y por lo tanto permite estudiar la nucleación y crecimiento [4]. También se utilizó un ultramicroelectrodo de 11 μm en los sistemas (Ia) y (IIa), ya que como se ha reportado en la literatura, poseen características únicas en aplicaciones electroquímicas [1], en la conversión de energía [2] o en la síntesis de nanopartículas [3]. Antes de cada experimento, la superficie del electrodo de trabajo se preparó puliendo hasta acabado espejo utilizando una suspensión de alúmina (Al_2O_3) 0.05 mM. Por otro lado, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ para los sistemas (a), ya que estos electrodos son utilizados en muestras cuya fuerza iónica está controlada con precisión [5]. En el caso del sistema

(b) se utilizó un electrodo de calomel saturado debido al pH tan elevado de trabajo. Finalmente, para cerrar el circuito se utilizó una barra de grafito.

3.3 Equipo

Los experimentos fueron realizados en un potenciostato EPSILON conectado a una computadora con el software BASi-Épsilon-EC, ver Figura 3.1a, con la finalidad de controlar los experimentos y obtener los datos. La temperatura se controló mediante un regulador Techne Tempette te-8D, ver Figura 3.1b. Y en el caso del sistema (Ia) el electrodo de trabajo se conectó a un disco rotatorio para el estudio voltamperométrico en condiciones hidrodinámicas, ver Figura 3.1d. Todos los depósitos se analizaron mediante microscopía óptica utilizando el equipo ProScope, ver Figura 3.1f.

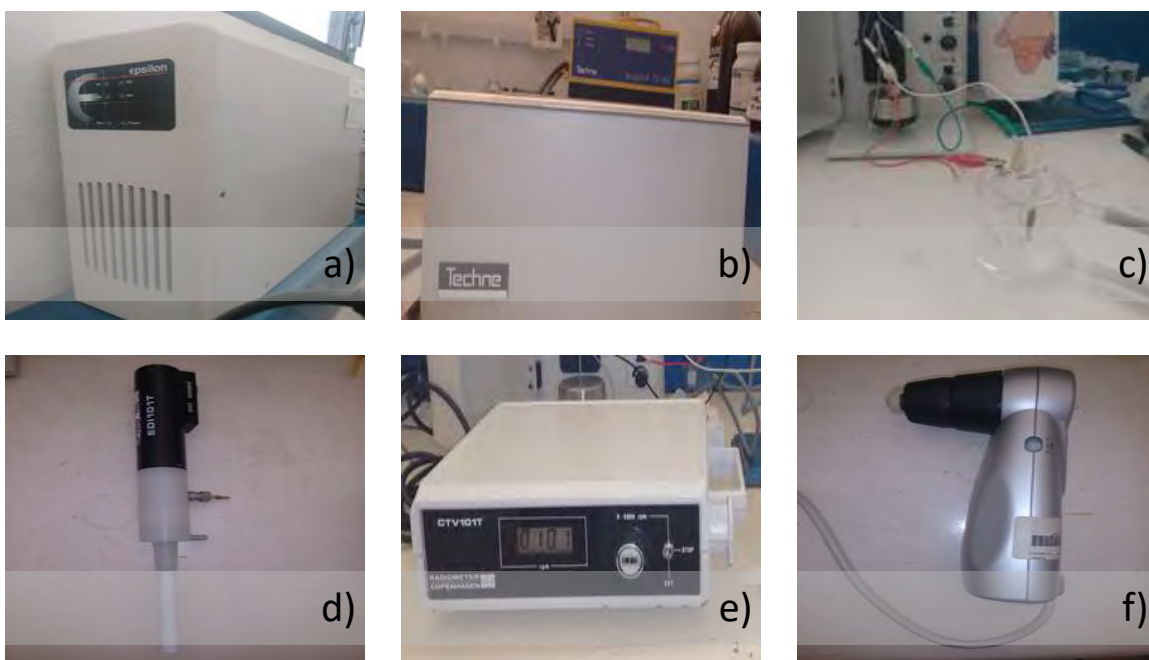


Figura 3.1. Equipo y material utilizados para realizar los experimentos. a) Potenciostato EPSILON, b) Controlador de temperatura, c) Celda electroquímica de trabajo de tres electrodos y d) Disco rotatorio, e) Controlador de velocidad de rotación para el disco rotatorio y f) Microscopio.

3.4 Experimentos

En el diagrama reportado en la Figura 3.2 se esquematiza el desarrollo de los experimentos realizados en el presente trabajo y su finalidad. A partir de cada

experimento fue posible determinar los parámetros cinéticos de la deposición asociados a cada uno de los baños reportados en la Tabla 3.1 [6-11]. Las condiciones asociadas al potencial para realizar las voltamperometrías se obtuvieron a partir del potencial de equilibrio proporcionado por el equipo, y sumando y restando 100 mV a este potencial se obtuvieron los dos límites. Posteriormente, mediante el análisis de las voltamperometrías se logró conocer los potenciales de reducción de las especies metálicas y por lo tanto se obtuvo un rango de potencial en el cual se pudo realizar el estudio cronoamperométrico a partir de un pulso, para lograr la síntesis de las estructuras.

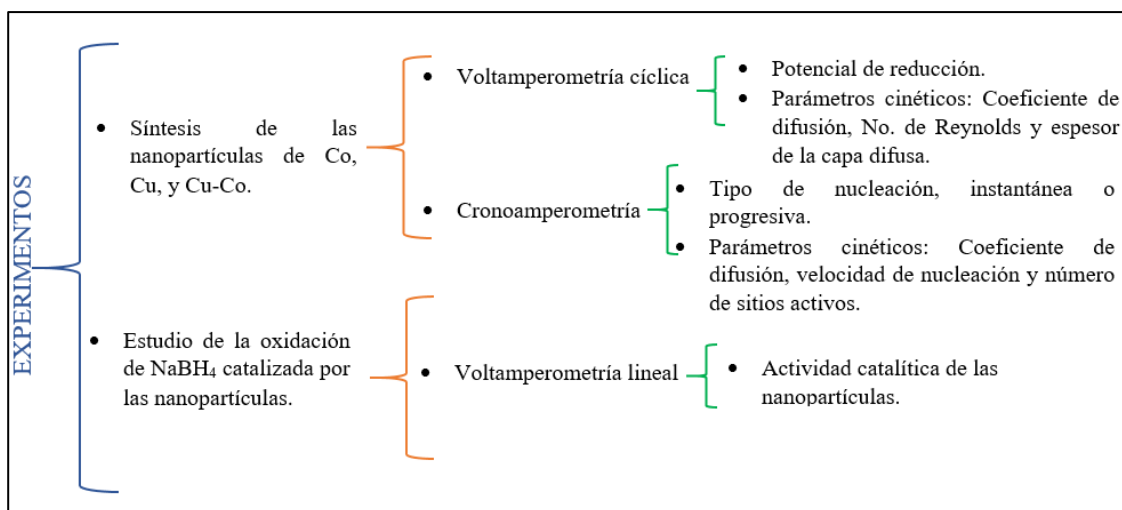


Figura 3.2. Diagrama de experimentos y parámetros a determinar.

3.5 Referencias

1. L. J. Li, M. Fleischmann, L. M. Peter. In-situ measurements of Pd²⁺ concentration in the lead-acid battery using mercury ultramicroelectrodes. *Electrochimica Acta*, 32 (1987) 1585-1587.
2. H. Wang, L. Pilon. Accurate Simulations of Electric Double Layer Capacitance of Ultramicroelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 115(33) (2011) 16711-16719.
3. C. M. Sánchez-Sánchez, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, V. Montiel, E. Herrero. Imaging Structure Sensitive Catalysis on different Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(16) (2010) 5622-5624.
4. S. Assad Hernández. Electrodeposición de níquel sobre carbón vítreo en solución amoniacal. Tesis de maestría. UAEH. (2011).

5. T. Matsumoto, A. Ohashi, N. Ito. Development of a micro.planar Ag/AgCl quasi-reference electrode with long-term stability for an amperometric glucose sensor. *Analytica Chimica Acta*, 462 (2002) 253-259.
6. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, M. Rivera, C. A. Galán-Vidal. A Voltammetric Study Of The Underpotential Deposition Of Cobalt Onto A Glassy Carbon Electrode. *The AZo Journal of Materials Online*, 1 (2007).
7. J. González-Velasco. Capítulo 1. Electrodo rotatorio de disco, de disco y de disco anillo. *Métodos experimentales en electroquímica. Métodos de convección forzada*. España: Cultiva Libros S. L. 3(1) (2012).5-35
8. I. J. Suárez, T. F. Otero, M. Márquez. Diffusion Coefficients in Swelling Polypyrrole: ESCR and Cottrell Models. *Journal of Physical Chemistry*, 109 (2005) 1723-1729.
9. A. S. Bravo Rodríguez. Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacaes. Tesis de maestría. UAEH. (2017).
10. B. R. Scharifker, J. Mostany. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growt. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 177 (1984) 13-23.

Capítulo 4. Estudio termodinámico

Es bien conocida la importancia que tiene la composición del baño electrolítico durante el proceso de electrodeposición, por lo que este debe ser analizado para determinar las propiedades termodinámicas del baño de electroplateado [1, 2, 3, 4]. Por tal motivo, con la intención de establecer las condiciones experimentales para determinados equilibrios de los sistemas de estudio se realizaron diagramas tipo Pourbaix mediante el software Hydra Medusa [2, 5].

El procedimiento que se siguió fue variar la concentración del ion metálico en el baño en el rango de 0.001 a 0.1 M, mientras que al mismo tiempo se modificó la concentración del electrolito soporte en el rango 0.1 a 1 M. La combinación de concentraciones tanto del ion metálico que permitió obtener el valor de potencial más positivo para la reducción del ion hacia el estado sólido como del electrolito soporte que permitió obtener una especie claramente predominante, fueron las seleccionadas. En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de Pourbaix obtenido para el sistema 1×10^{-2} M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 M NH_4Cl . A partir de esta figura, es posible identificar la especie predominante como Co^{2+} , con un potencial de reducción de -0.28 V para un intervalo de pH entre 0 y 7, para la reacción,



$$E^\circ = 0.28 \text{ V vs SHE}$$

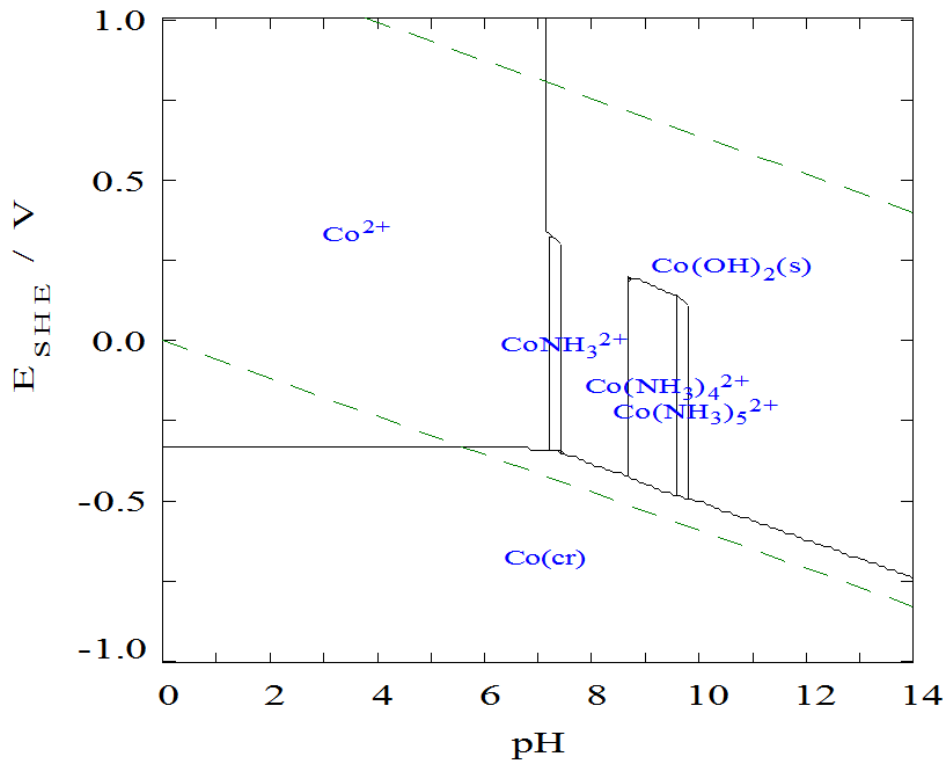
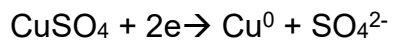


Figura 4.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema Ia, obtenido a 298.15K.

En el caso de la deposición de cobre proveniente de soluciones amoniacales, se ha reportado el diagrama de fases E vs pH a una concentración 0.005 M de Cu^{2+} en 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Donde se muestra la fuerte influencia del pH en la formación de los núcleos [6, 7], por este motivo se realizó un análisis para la solución de estudio de concentración 1×10^{-2} M. Figura 4.2 se muestra el diagrama de porubaix obtenido para el sistema 1×10^{-2} M $\text{CuSO}_4 + 0.4$ M NH_4SO_4 . Del sistema (Iia) se puede inferir que el proceso de deposición ocurre a partir de la sal de sulfato CuSO_4 con un potencial de reducción de -0.25 V entre un pH 3 y 7, la reacción es la siguiente



$$E^\circ = -0.25 \text{ V vs SHE.}$$

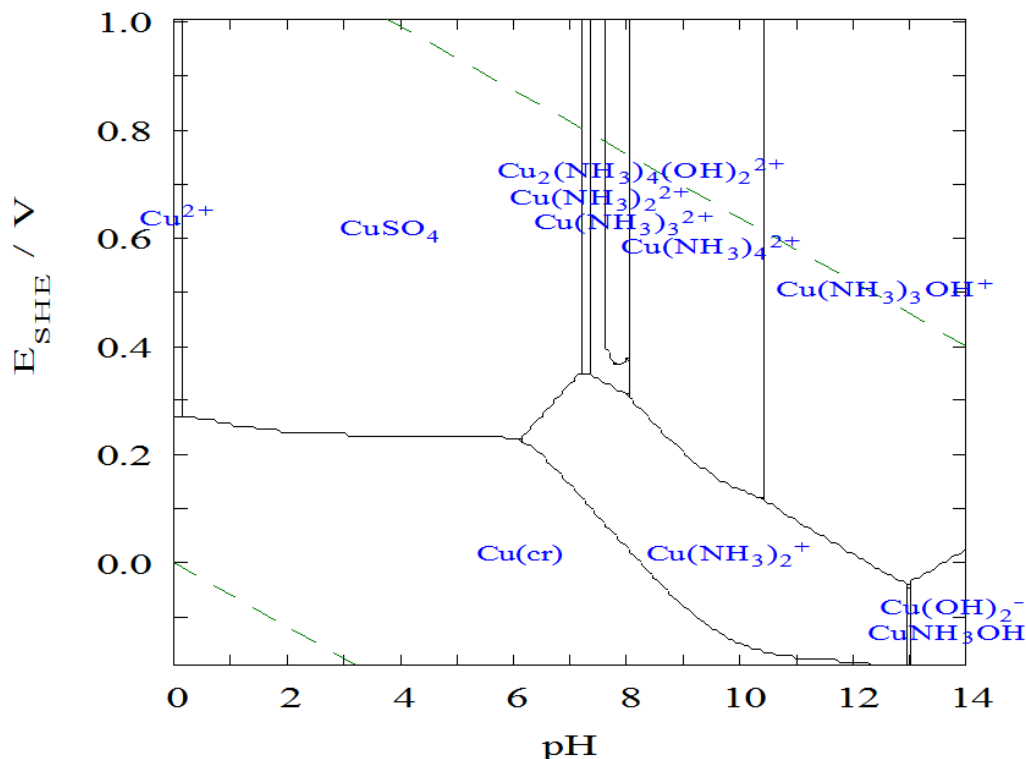


Figura 4.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Iia, obtenido a 298.15K.

Por otro lado, para el sistema (IIIa) formado por 1×10^{-2} M $\text{CuCl}_2 + 1 \times 10^{-2}$ M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1$ M NH_4Cl se considera que las especies de los dos primeros equilibrios no reaccionan entre sí, y por tal motivo se tienen las dos reacciones de reducción para los iones Co^{2+} y Cu^{2+} .

4.1 Conclusiones

Mediante la construcción de diagramas de Pourbaix se logró identificar las especies presentes en los baños electrolíticos. Debido a que las especies reducidas de los sistemas Ia y IIa son predominantemente átomos metálicos a Ph 5, se eligió utilizar las soluciones sin añadir especies amortiguadoras ya que las soluciones presentan este valor de pH. En cuanto al sistema IIIa, al considerar la interacción nula de los iones metálicos, se tienen ambos equilibrios de reducción.

4.2 Referencias

1. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, M. Rivera, C. A. Galán-Vidal. A Voltammetric Study Of The Underpotential Deposition Of Cobalt Onto A Glassy Carbon Electrode. The AZo Journal of Materials Online, 1 (2007).

2. A. S. Bravo Rodríguez. Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacaes. Tesis de maestría. UAEH. (2017).
3. K. K. Mishra y K. Rajeshwar. A voltametric study of the electrodeposition chemistry in the Cu + In + Se system. *Journal Electroanalytical Chemistry*, 271 (1989) 279-294.
4. T. J. O'Keefe, P. Yu, S. A. Hayes, M. J. Keefe, J. O. Stoffer. The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems II. Ce(III/IV)-H₂O-H₂O₂/O₂ Systems. Equilibrium Considerations and Pourbaix Diagram Calculations. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) C74-C79.
5. D.E. García Rodríguez. Estudio de la oxidación catalítica de NaBH₄ con electrodos de cobre policristalino y nanoestructurado.p. Tesis de doctorado. U. de G. (2014).
6. B. Pesic, D. Grujicic. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4426-4443.
7. D. Nam, R. Kim, D. Han, J. Kim, H. Kwon. Effects of (NH₄)₂SO₄ and BTA on the nanostructure of copper foam prepared by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9397-9405.

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de cobalto

5.1 Estudio voltamperométrico

La Figura 5.1 muestra un voltamperograma cíclico obtenido para el sistema CV/ 1×10^{-2} M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1M NH_4Cl . El barrido de potencial comenzó en 0.10 V en dirección catódica hasta -1.3 V. Posteriormente se invirtió el potencial en sentido anódico hasta llegar al potencial inicial. De la Figura 5.1 se puede destacar la aparición de los picos **B** y **C** asociados con la reducción y oxidación de cobalto, respectivamente. El pico **B** registrado en el barrido directo se relacionó con la reducción de cobalto sobre la superficie del electrodo y se localizó en -1.22 V. El cruce de potencial **E_c** localizado en -1.20 V se denomina punto electrocatalítico y es típico cuando ocurre la formación de una nueva fase en la que está involucrado un proceso de nucleación. Por otro lado, el cruce de potencial identificado como **A** entre -0.6.0 V y -0.80 V puede ser asociado al potencial de equilibrio aparente de la reducción del par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. Finalmente el pico **C** está relacionado con la oxidación del cobalto previamente depositado sobre el electrodo durante el barrido directo.

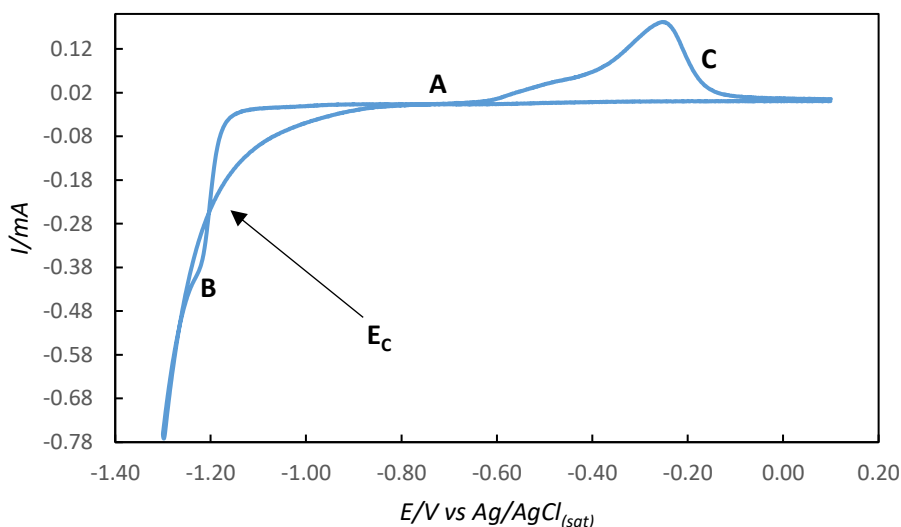


Figura 5.1. Voltamperograma cíclico con una velocidad de barrido de 100 Mv s⁻¹.

5.1.1 Análisis de la corriente límite contra velocidad de barrido

Para determinar bajo qué control se encuentra limitada la electrodeposición del Co en nuestras condiciones de estudio, se graficó (ver Figura 5.2) el valor de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ [1-3].

$$I_p = 367An^{3/2}CD^{1/2}v^{1/2} \quad (5.1)$$

En esta ecuación, I_p es el valor de la corriente de pico en Amperios del pico B, n es el número de electrones transferidos, A es el área en cm^2 , C es la concentración molar, D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} y finalmente v es la velocidad de escaneo de potencial. Se encontró un comportamiento lineal de acuerdo con la ecuación Berzins-Delahay (5.1) lo que indica un proceso controlado por difusión [4]. A partir del valor de la pendiente fue posible conocer el valor del coeficiente de difusión el que es $7.93 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

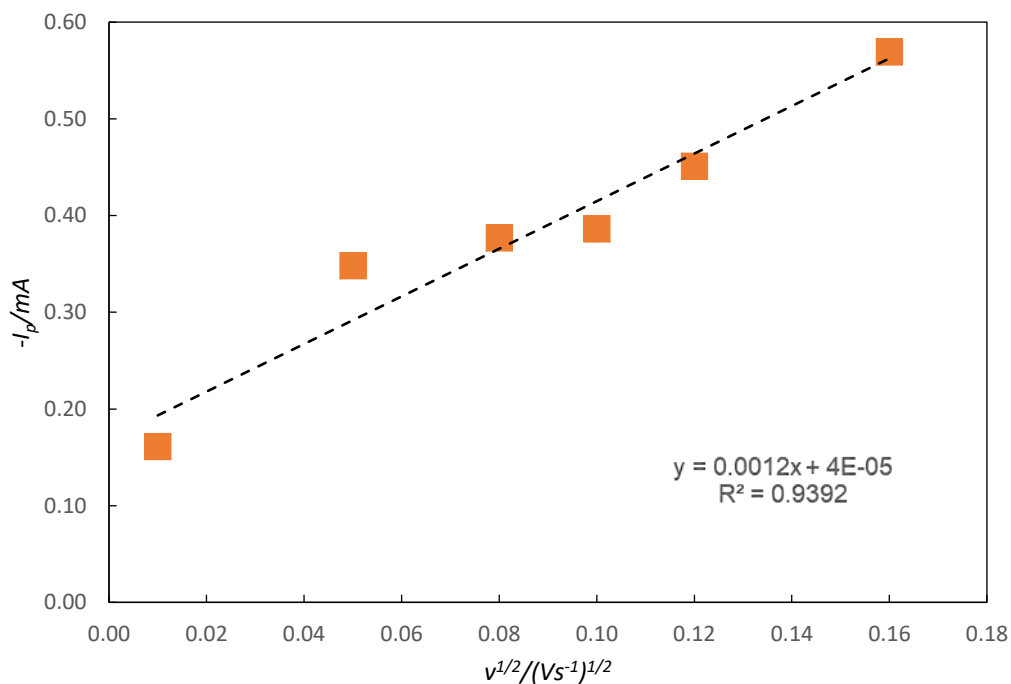


Figura 5.2. Gráfico de (I_p) en función de $v^{1/2}$ para el pico de reducción B. La línea punteada corresponde al ajuste lineal.

5.2 Estudio cronoamperométrico

La formación de nuevas fases generalmente ocurre a través de mecanismos de nucleación y crecimiento y es posible conocer los parámetros determinantes del comportamiento cinético mediante el análisis de los transitorios experimentales [3, 4]. En el presente trabajo la síntesis de los depósitos de cobalto se realizó mediante cronoamperometría de un solo pulso con una duración de 32 s. A partir del estudio

voltamperométrico se determinó el potencial de formación de los depósitos y el estudio se realizó en un intervalo entre -1.000 V y -1.160 V, ver Figura 5.3.

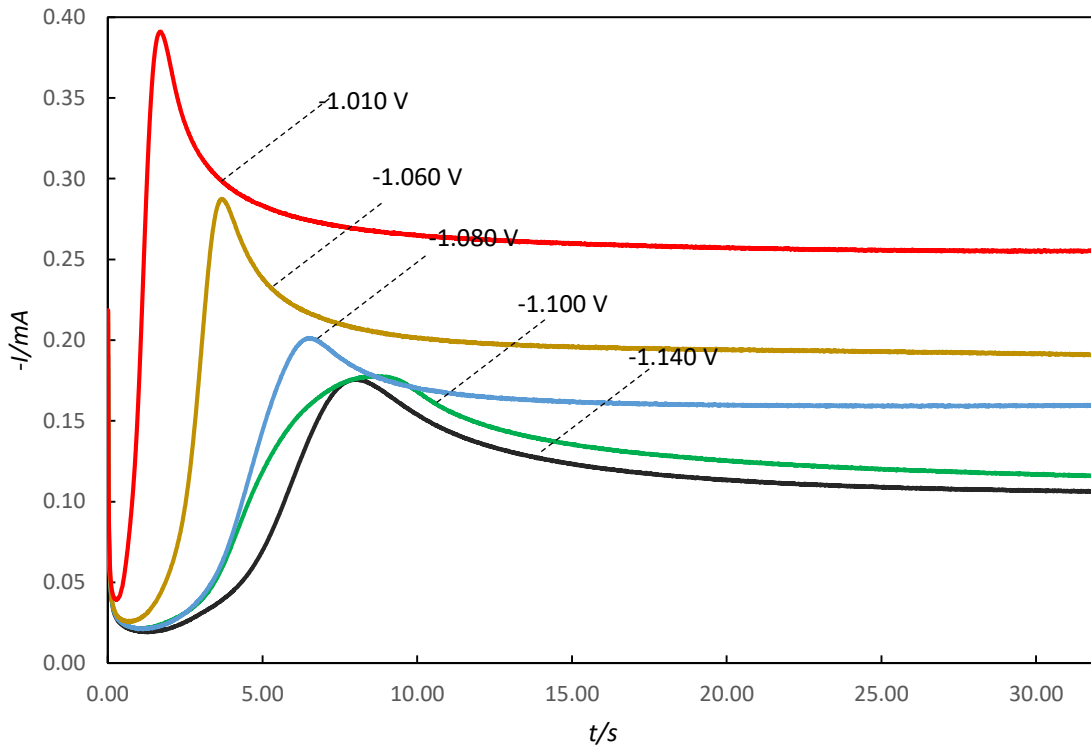


Figura 5.3. Cronoamperograma de un solo pulso, obtenido a diferentes potenciales.

5.2.1 Análisis cinético del proceso de nucleación

Para lograr encontrar una clasificación adecuada sobre el tipo de nucleación llevada a cabo durante la síntesis de los transitorios mostrados en la Figura 5.3 se aplicaron los criterios establecidos por Scharifker y Hills [5]. A partir de las ecuaciones (5.2) y (5.3) se realizaron curvas con la intención de ser comparadas con el transitorio experimental de corriente adimensional obtenido a partir del gráfico del valor de la densidad de corriente dividido entre el valor de la corriente máxima $\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2$ contra el valor de la coordenada temporal correspondiente dividido entre el tiempo del máximo, i.e. $\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}$. [6, 7].

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right) \right] \right\}^2, \quad (5.2).$$

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 \tag{5.3}$$

$$= 1.2254 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2\right] \right\}^2,$$

En la Figura 5.4 se reporta la comparación de los adimensionales teóricos con los adimensionales experimentales obtenidos mostrados en la Figura 5.3. Note que a partir de la Figura 5.4 se puede determinar un modelo de nucleación 3D de tipo progresiva, donde el número de núcleos aumenta durante el proceso de deposición y los núcleos se obtienen de distintos tamaños. El análisis fue realizado para los siguientes pulsos de potencial aplicados durante 32 s: a) -1.040V, b) -1.060V, c) -1.100V y d) -1.120V.

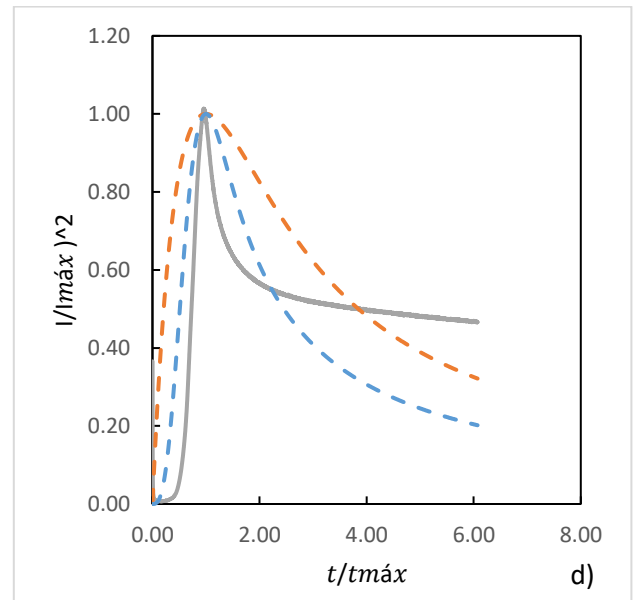
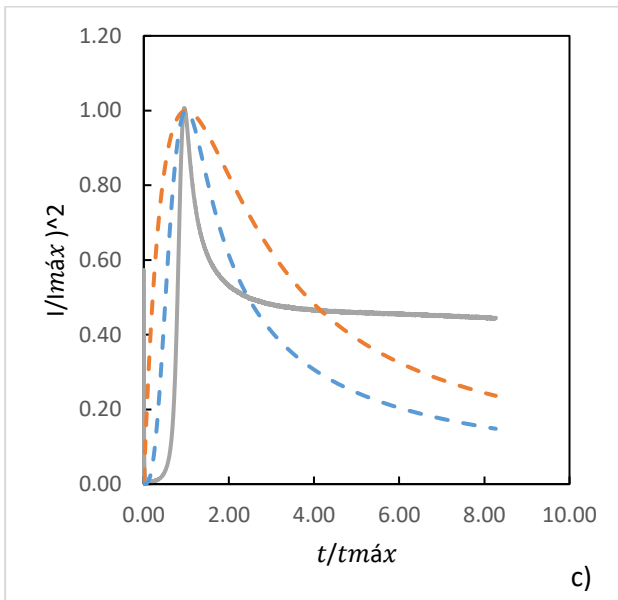
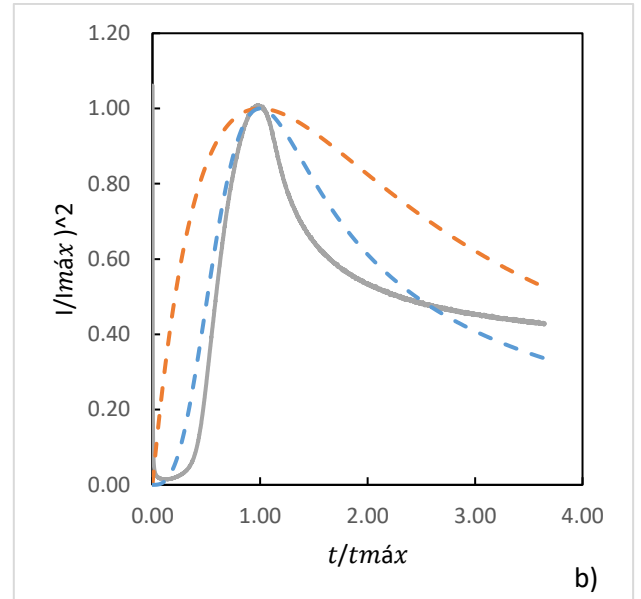
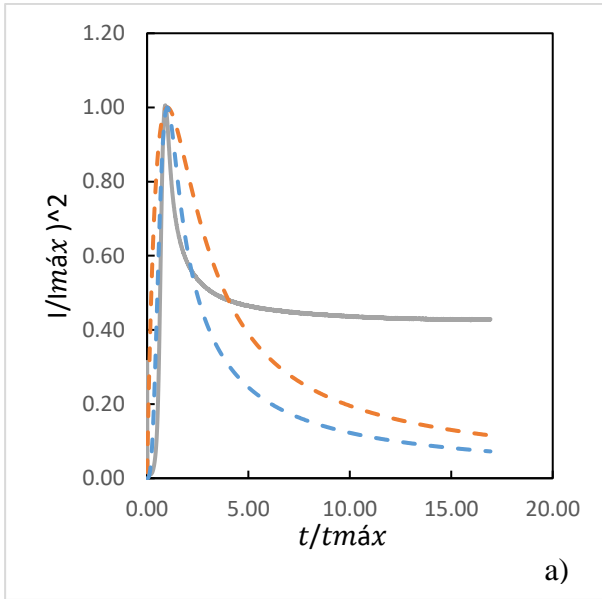


Figura 5.4. Comparación entre los transitorios normalizados ($t_{máx}$, $I_{máx}$) y las curvas de nucleación 3D instantánea (punteada naranja) y progresiva (punteada azul).

Una alternativa para poder determinar parámetros cinéticos durante el proceso de electrodeposición tal como el número de sitios activos, el coeficiente de difusión y la velocidad de nucleación es emplear el modelo matemático propuesto por Palomar Pardave et al. [8], ver ecuación 5.4

$$j_{total}(t) = \left(P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right), \quad (5.4).$$

Donde N_0 es el número de sitios de nucleación y está dado por,

$$N_0 = \frac{P_1}{\pi KD}, \quad (5.5).$$

A es la velocidad de nucleación., dada por.

$$A = P_3, \quad (5.6).$$

Y, D es el coeficiente de difusión, ver ec. 5.7

$$D = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2FC_0}, \quad (5.7).$$

En la Figura 5.5 se muestra una comparación de un transitorio experimental obtenido a -1.0V durante la electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo y el transitorio corriente-tiempo generado por el ajuste no-lineal de la ecuación (5.4) a los datos experimentales. Los parámetros k_1 , k_2 , k_3 , k_4 y k_5 fueron variados utilizando la función solver implementada en el software Excel.

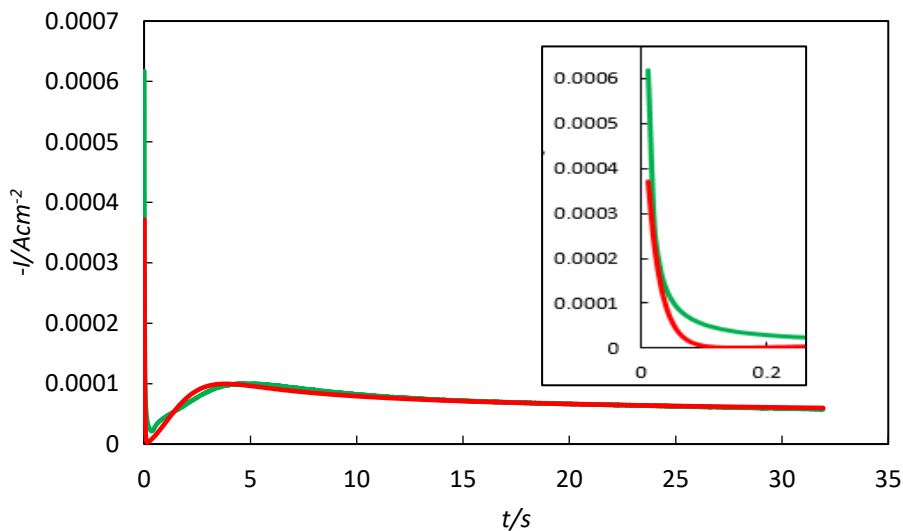


Figura 5.5. Comparación entre el transitorio experimental (línea roja) obtenido a -1.0 V y el transitorio teórico del ajuste no lineal (línea verde).

La Tabla 5.1 muestra los resultados de los parámetros obtenidos mediante el ajuste no lineal realizado a partir de las ecuaciones propuestas por Palomar Pardavé et al

para la síntesis de los electrodepósitos mediante cronoamperometría de un solo pulso a -1.000 V, -1.020 V, -1.040 V, y -1.080 V. Note que el número de sitios activos aumenta con el sobrepotencial aplicado. En cuanto a la velocidad de nucleación se observa un comportamiento constante. Por otro lado, el valor del coeficiente de difusión promedio fue de $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste no-lineal.

Parámetros	<i>E/V</i>				
	-1.000	-1.020	-1.040	-1.060	-1.080
A/s^{-1}	0.022	0.01	0.3	0.16	0.09
$D \times 10^{-8}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	6.61	8.67	1.3	2.5	6.0
$N_0 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$	1.38	1.44	0.99	0.32	3.79

5.3 Microscopía óptica

Los depósitos de Cu obtenidos mediante la técnica cronoamperométrica se analizaron mediante un microscopio ProScope. En la Figura 5.6^a, se muestra la imagen de un depósito de Cu con un magnificación de 400X. Por otro lado, en la Figura 5b, se reporta el análisis tridimensional de la Figura 5^a. El tamaño promedio de los aglomerados formados por las partículas se encuentra en el rango de 0.2-0.5 μm aproximadamente.

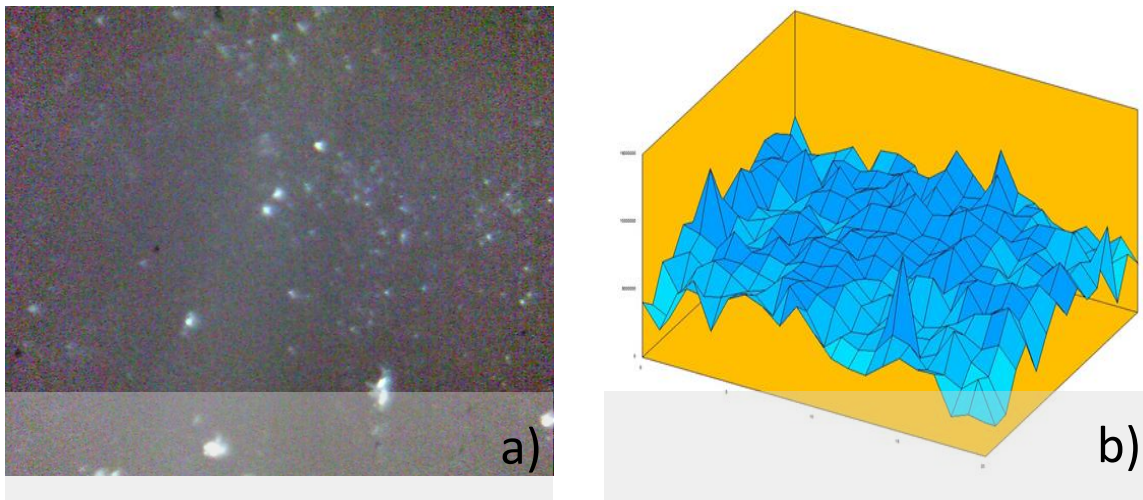


Figura 5.6. Electrodepositos de cobalto obtenidos a -1.10 V. a) 400X de magnificación, b) Imagen tridimensional del electrodepósito de Co.

5.4 Ultramicroelectrodo (UME) de fibra de carbón

5.4.1 Estudio voltamperométrico

La figura 5.7 muestra un voltamperograma cíclico obtenido para el sistema CV/ 1×10^{-2} M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 M NH_4Cl . El barrido de potencial comenzó en 0.10 V en dirección catódica hasta -1.3 V. Posteriormente se invirtió el potencial en sentido anódico hasta llegar al potencial inicial. De la Figura 5.7 se puede apreciar la presencia de los picos **B** y **C** asociados con la reducción y oxidación de cobalto, respectivamente. El pico **B** registrado en el barrido directo se relacionó con la reducción de cobalto sobre la superficie del electrodo y se desplazó a potenciales más positivos al aumentar la velocidad de barrido del potencial. Por otro lado, el cruce de potencial identificado como **A** entre -0.04 V y -0.08 V puede ser asociado al potencial de equilibrio aparente de la reducción del par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. Finalmente, el pico **C** presenta una señal más definida que el pico **B**, está relacionado con la oxidación del cobalto previamente depositado sobre el electrodo durante el barrido directo.

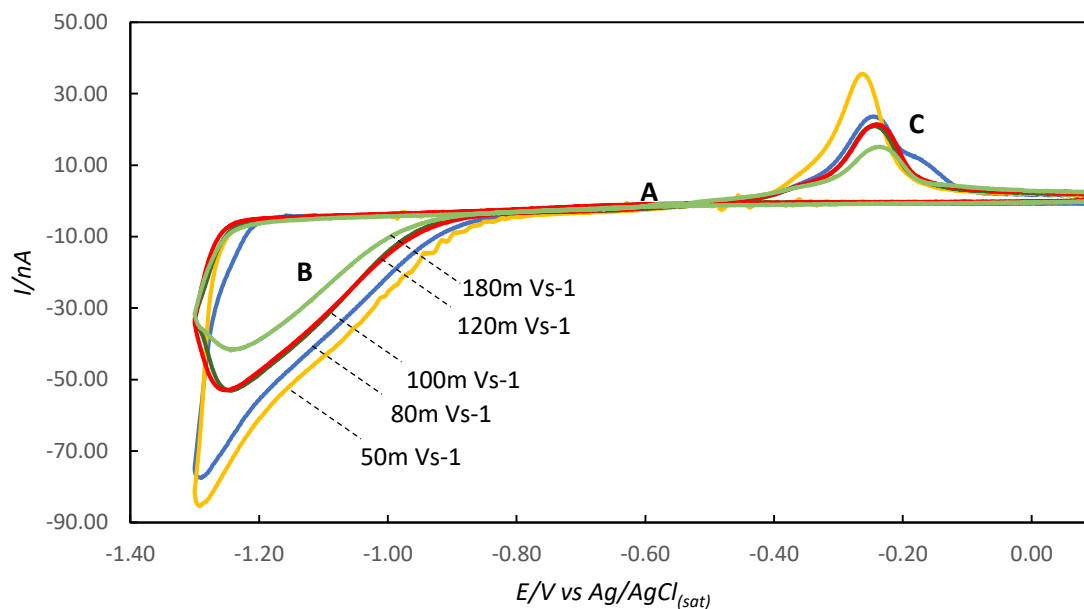


Figura 5.7. Voltamperograma cíclico, para diferentes velocidades de barrido en Mv s^{-1} .

5.4.2 Estudio cronoamperométrico

En el presente trabajo, se realizó la síntesis de los depósitos de cobalto mediante cronoamperometría de un solo pulso con una duración de 6 s. A partir del estudio voltamperométrico se determinó el potencial de formación de los depósitos y el estudio se realizó en un intervalo entre -0.9 V y -1.250 V, ver figura 5.8. La Figura 5.8 muestra dos cronoamperometrías realizadas a -1.250 V donde es posible apreciar la caída de corriente representativa de la carga de la doble capa y posteriormente un aumento en la corriente. Por otro lado, a -1.050 V ocurre la misma caída de potencial a tiempos cortos, pero, después la corriente comienza a presentar valores constantes debido a que ha llegado a la zona de difusión planar.

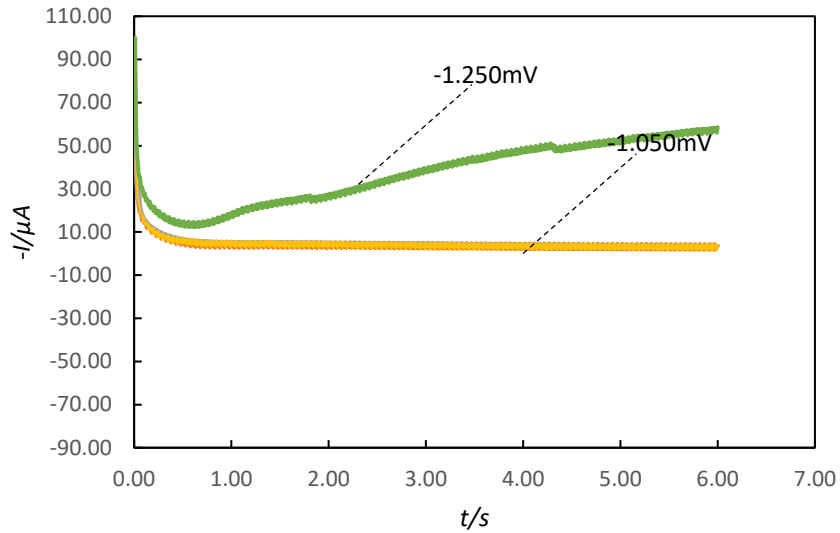


Figura 5.8. Cronoamperograma de un solo pulso durante 6 s. Obtenido a diferentes potenciales.

5.4.2.1 Estudio cinético del proceso de nucleación

A partir de los resultados cronoamperométricos obtenidos es posible conocer el coeficiente de difusión para los iones de Cu^{2+} presentes en la solución mediante el modelo matemático de Cottrell [9]. La ecuación de Cottrell (ec.5.8) describe la evolución de la corriente j , a lo largo del cronoamperograma en función del tiempo t , donde C , es la concentración de la especie electroactiva presente en la superficie del electrodo. El comportamiento lineal sugiere un proceso controlado por difusión.

$$I = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (5.8).$$

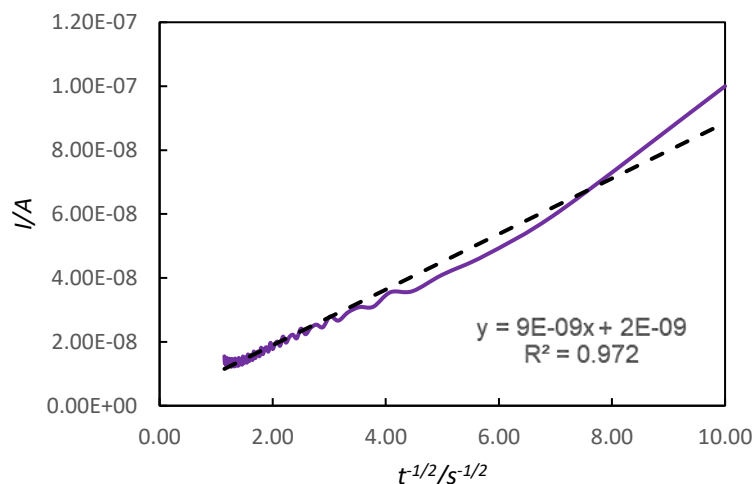


Figura 5.9. Representación gráfica del modelo de Cottrell a partir de un cronoamperograma de un solo pulso durante 6 s de -1.250 V.

En la Tabla 5.2 se reportan los valores de los coeficientes de difusión calculados a partir de la ecuación de Cottrell. Note que en todos los casos el orden del coeficiente de difusión es de 10^{-5} , siendo el valor promedio de $D=3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Es importante mencionar que este valor es mayor al registrado sobre un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, esto se debe a la generación de grandes capas de difusión en el ultramicroelectrodo en comparación con los electrodos convencionales debido a que en un ultramicroelectrodo difícilmente se llega a la zona de difusión planar.

Tabla 5.2. Valores de coeficiente de difusión obtenidos a partir del ajuste lineal.

<i>E/V</i>	<i>Dx10⁵/cm²s⁻¹</i>
-0.800	1.5
-0.900	2.4
-0.950	2.4
-1.000	2.4
-1.050	2.4
-1.150	4.6
-1.250	7.6

5.5 Conclusiones

5.5.1 Electrodo de carbón vítreo

En el presente trabajo se realizaron dos estudios electroquímicos de importancia para la síntesis de las nanopartículas de Co. El primero consistió en un estudio voltamperométrico, el cual nos permitió conocer el intervalo de potencial de

reducción del ion Co^{2+} , así como también, a partir de los datos obtenidos, se realizó un ajuste lineal mediante el cual se confirmó que el proceso está controlado por difusión y adicionalmente se obtuvo el valor del coeficiente de difusión igual a $7.93 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Posteriormente, a partir de los potenciales seleccionados, se realizó la síntesis y el análisis del proceso de nucleación mediante la técnica potencioestática, donde se realizó la comparación de adimensionales teóricos con los experimentales y se observó que el tipo de nucleación 3D presente en el proceso de electrodeposición de cobalto es progresiva. También se determinaron los parámetros cinéticos velocidad de nucleación, coeficiente de difusión y el número de sitios activos a partir un ajuste no lineal realizado a los transitorios obtenidos a distintos potenciales. Por otro lado, se comprobó la presencia de las partículas sintetizadas mediante microscopía óptica y se estimó un tamaño de diámetro de los aglomerados entre de 0.2-0.5 μm .

5.5.2 Ultra microelectrodo de fibra de carbón

Para estudiar el efecto del diámetro del sustrato en la síntesis de las nanopartículas se realizaron de igual forma dos estudios. El estudio voltamperométrico cíclico permitió analizar los potenciales más importantes del proceso redox del par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ para hallar los potenciales de síntesis y adicionalmente se analizó el efecto que ejerce la velocidad del barrido en el comportamiento del sistema el cual fue un desplazamiento en sentido catódico en los potenciales de reducción. Mientras que, mediante el estudio cronoamperométrico, se logró realizar el cálculo del coeficiente de difusión para distintos potenciales de síntesis.

5.6 Referencias

1. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, M. Rivera, C. A. Galán-Vidal. A Voltammetric Study Of The Underpotential Deposition Of Cobalt Onto A Glassy Carbon Electrode. The AZo Journal of Materials Online, 1 (2007).
2. A. Samin, E. Wu, y J. Zhang. The role of correlations in the determination of the transport properties of LaCl_3 in high temperature molten eutectic LiCl-KCl . Radiochimica Acta, 1 (2017) 2-8.
3. M. Granados-Neri, L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes. Electrochemical study about zinc electrodeposition onto GCE and HOPG substrates. SciELO, 1 (2011).

4. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé. Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part II. The upd-opd transition onto a gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 545 (2003) 39-45.
5. B. Scharifker, G. Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 879-889.
6. A. S. Bravo Rodríguez. Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacaes. Tesis de maestría. UAEH. (2017).
7. B. R. Scharifker, y J. Mostany. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *J. Electroanalytical Chemistry*, 177 (1984) 13-23.
8. M. Palomar-Pardave, B. R. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4736-4745.
9. I. J. Suárez, T. F. Otero, and M. Márquez. Diffusion Coefficients in Swelling Polypyrrole: ESCR and Cottrell Models. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (5) (2005) 1723-1729.

Capítulo 6. Electrodeposición de nanopartículas de cobre

6.1 Estudio voltamperométrico

Con la intención de conocer el comportamiento electroquímico de las especies de cobre presentes en el sistema (IIa) se realizó un estudio de voltamperométrico. El estudio se realizó en condiciones hidrodinámicas debido a que, como ya se mencionó, sistemas similares de cobre ya han sido estudiados en condiciones estacionarias. En la Figura 6.1 se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el sistema 0.01 M de CuSO_4 + 0.4 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a diferentes velocidades de rotación. El barrido de potencial se inició en $E_0=600$ Mv correspondiente a la región de corriente nula donde no se detectaron procesos electroquímicos. Posteriormente el barrido se invirtió en $E_w=-600$ Mv, hacia la zona anódica hasta alcanzar el valor de $E_f=600$ Mv. En todos los voltamperogramas es posible observar una disminución de corriente en el punto **C**, correspondiente al inicio del proceso de electrocristalización. El pico **A** está relacionado con la electrodeposición del Cu presente en la solución, los potenciales de pico **A** presentaron un comportamiento similar a los potenciales de cristalización. Finalmente, al analizar el comportamiento del pico **B**, asociado a la oxidación del Cu no se sigue la misma tendencia decreciente en los valores del potencial obtenidos, sino que el valor incrementa al aumentar la velocidad de rotación.

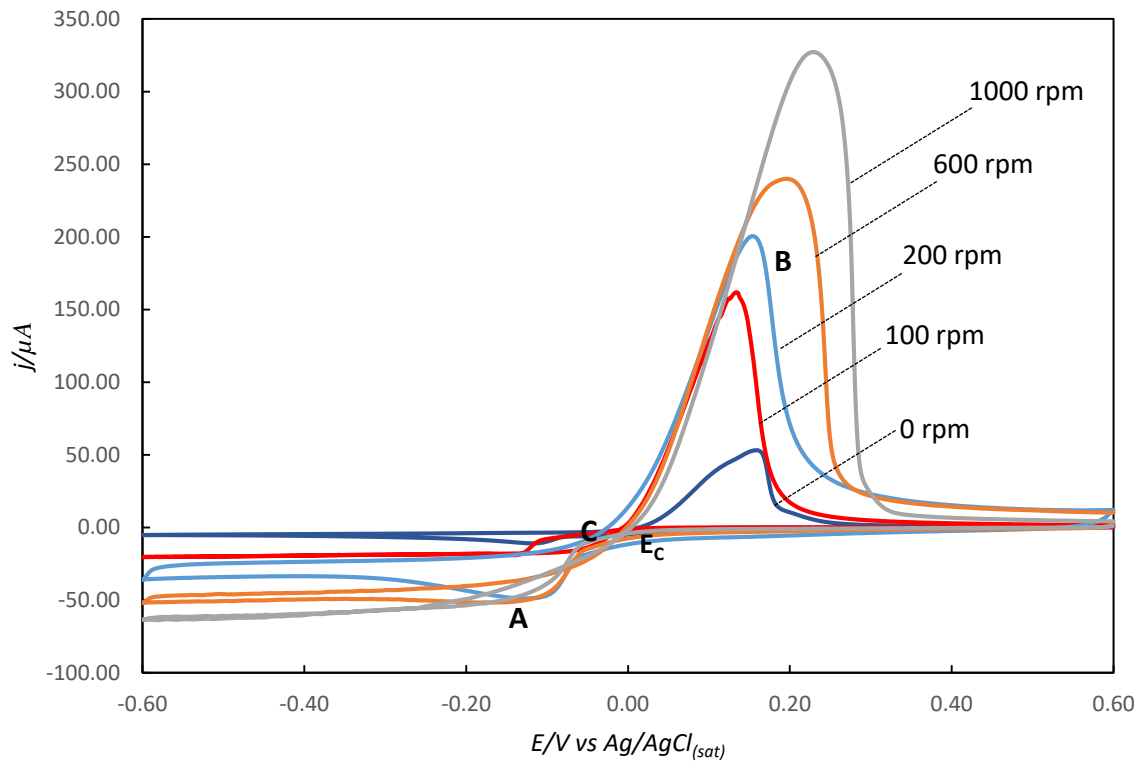


Figura 6.1. Voltamperometría cíclica variando la velocidad de rotación del electrodo de trabajo. Donde la velocidad de barrido es igual a 20 Mv s^{-1} .

Para realizar un análisis a fondo sobre la tendencia en los potenciales de los picos de los gráficos ilustrados en la Figura 1, se construyó la Tabla 6.1, donde se muestran algunos valores de potencial de pico **A**, **B** y **C** mencionados y obtenidos a distintas velocidades de barrido de potencial y dos velocidades de rotación del electrodo de trabajo. Note que a medida que aumenta la velocidad de barrido el potencial de la cristalización E_c se recorre a valores más catódicos, lo que sugiere un mayor requerimiento energético para electrodepositar Cu sobre el electrodo de CV. El mismo comportamiento se obtuvo para el potencial del pico A, a las diferentes velocidades de rotación empleadas.

Tabla 6.1. Potenciales de pico A, B y C del cobre obtenidos a partir del sistema 0.01 M de $\text{CuSO}_4 + 0.4 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a distintas velocidades de rotación.

V_r/rpm	E/V	v/Vs^{-1}				
		10	20	80	100	150
0	E_C	0.069	0.069	0.082	0.078	0.086
	E_A	-0.098	-0.119	-149	-0.138	-0.171
	E_B	0.131	0.131	152	0.159	0.172
100	E_C	-0.103	-0.109	-109	-0.105	-0.106
	E_A	-0.138	-0.130	-156	-0.165	-0.172
	E_B	0.128	0.136	154	0.162	0.165
200	E_C	-0.063	-0.115	-0.091	-0.140	-0.116
	E_A	-0.046	-0.098	-0.144	-0.153	-0.183
	E_B	0.153	0.160	0.163	0.159	0.164
600	E_C	-0.101	-0.070	-0.092	-0.155	-0.187
	E_A	-0.111	-0.113	-0.136	-0.125	-0.200
	E_B	0.201	0.162	0.208	0.214	0.224
1000	E_C	-0.106	-0.074	-0.152	-0.131	-0.170
	E_A	-0.111	-0.152	-0.188	-0.151	-0.177
	E_B	0.231	0.236	0.232	0.237	0.244

6.1.1 Análisis cinético

6.1.1.1 Análisis de la densidad de corriente límite contra velocidad de rotación

Existen parámetros cinéticos influenciados por las condiciones hidrodinámicas de trabajo. La relación entre la densidad de la corriente límite I_{lim} vs la velocidad de rotación a la un medio ($w^{1/2}$) se expresa en la ecuación (6.1) [1], en donde esta ecuación predice que la existencia de la linealidad sugiere que el proceso está limitado por el transporte de masa [2, 3].

$$I_{lim} = -0.620nFAD^{2/3}v^{-1/6}Cw^{1/2} \quad (6.1).$$

En esta ecuación n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday en Cmol^{-1} , A es el área en cm^2 , D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} , v es la viscosidad cinemática en cm^2s^{-1} , C es la concentración en molcm^{-3} y finalmente w es la velocidad de rotación en rads^{-1} .

La figura 6.2 muestra el ajuste realizado para el sistema 0.01 M de $\text{CuSO}_4 + 0.4 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0, 100, 200, 600, 1000 y 2000 rpm, manteniendo constante el valor de

la velocidad de barrido en 5mVs^{-1} , note un comportamiento lineal, lo que sugiere un control difusional. A partir de este ajuste se calculó el coeficiente de difusión D , el que se mantuvo en un valor constante de $4.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

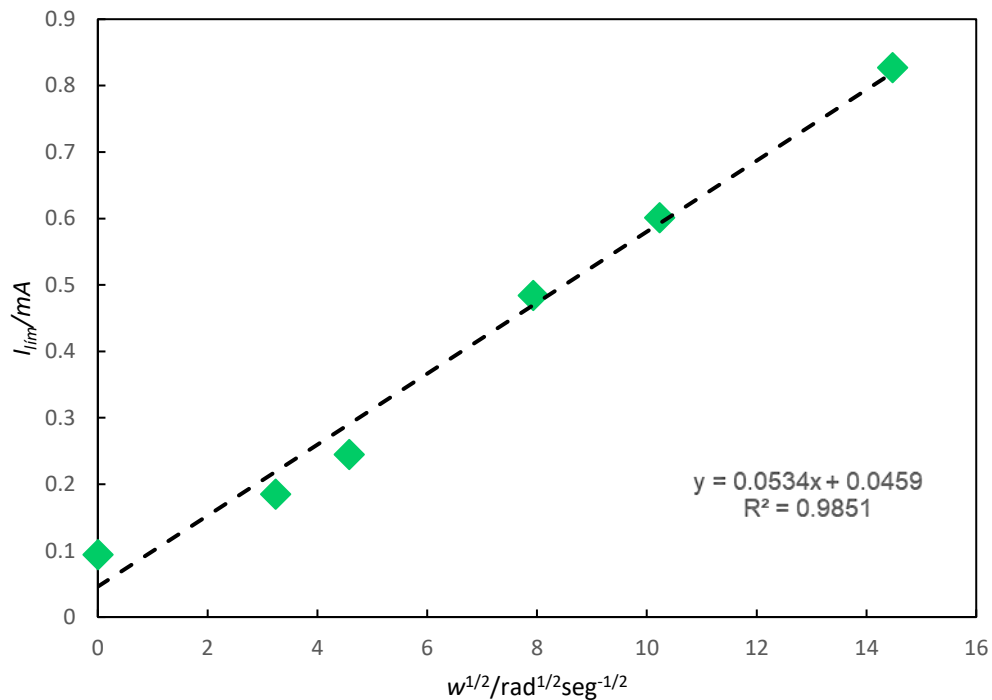


Figura 6.2. Gráfico de I_{lim} vs $w^{1/2}$. La línea punteada corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales.

6.1.1.2 Calculo del espesor de la capa difusa

Una ventaja adicional al emplear el modelo matemático de Levich, es que es posible calcular el valor del espesor de la capa de difusión. Mediante la ecuación (6.2) [1], y el valor obtenido para el coeficiente de difusión se realizó el cálculo y se obtuvo el valor del espesor de dicha capa a cada velocidad de rotación. En la Tabla 6.2 se resume estos valores. Note que a medida que la velocidad de rotación aumenta, el espesor de la capa de difusión disminuye, lo que permite electrodepositar una mayor cantidad de iones sobre la superficie del electrodo.

$$m = -0.620D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (6.2).$$

Tabla 6.2. Valores del espesor de la capa difusa calculados para diferentes velocidades de rotación empleando la ecuación 6.2.

<i>w/rpm</i>	<i>cm</i>
100	1.94×10^{-10}
200	9.71×10^{-11}
600	3.24×10^{-11}
1000	1.94×10^{-11}
2000	9.71×10^{-12}

6.1.1.3 Calculo del número de Reynolds

Adicionalmente en un sistema hidrodinámico es posible clasificar el comportamiento del flujo en la solución como turbulento o laminar. En la ecuación (6.3) se describe un criterio para su determinación [1].

$$R_e = \frac{2\pi w}{v}, \quad (6.3).$$

Donde la condición es:

Para $R_e < 1 \times 10^5$ flujo laminar.

Para $R_e > 1 \times 10^5$ flujo turbulento.

Aplicando la ecuación a nuestro conjunto de datos experimentales obtenemos los resultados mostrados en la Tabla 6.3. Se puede observar que, a pesar de haber un incremento en la velocidad de rotación, el flujo en el sistema se mantiene laminar, lo que sugiere una difusión hacia el electrodo con un perfil de tipo parabólico.

Tabla 6.3. Valores calculados del número de Reynolds para diferentes velocidades de rotación.

<i>w/rpm</i>	<i>R_e</i>
100	148.04
200	296.09
600	888.26
1000	1480.44
2000	2960.88

6.2 Estudio cronoamperométrico

La síntesis electroquímica de los depósitos de cobre se realizó mediante la técnica potenciostática. El valor del potencial aplicado se obtuvo a partir de los voltamperogramas reportados en la Figura 6.1. En la Figura 6.3, se reportan tres cronoamperogramas obtenidos con un solo pulso de potencial igual a -0.02V, -0.03V y 0.1 V durante 32 s. Note que, a tiempos cortos, el transitorio de corriente exhibe una caída de corriente de tipo exponencial, la que se ha asociado a la carga de la doble capa, posterior a este decaimiento inicial se observa un aumento de corriente hasta alcanzar un máximo, en donde este se ha asociado a la coalescencia de núcleos. Después de este máximo se observa una disminución de corriente hasta alcanzar un valor constante, lo que sugiere que se ha alcanzado la zona de difusión planar. En nuestro caso las NPCu se sintetizaron a tiempos menores al del máximo exhibido en el transitorio.

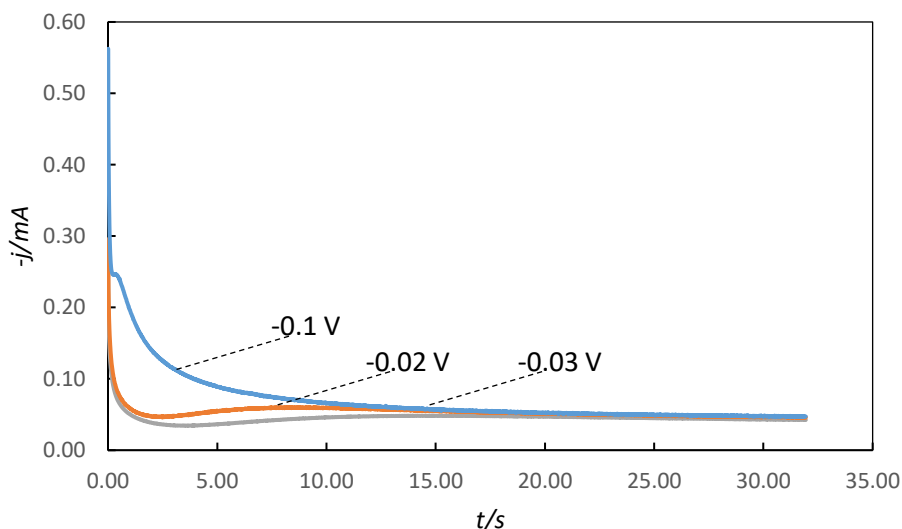


Figura 6.3. Cronoamperogramas obtenidos a partir del sistema (IIa), a diferentes potenciales.

6.2.1 Análisis de nucleación

Como ha sido mencionado, es posible conocer el tipo de nucleación 3D que está ocurriendo en el proceso de electrodeposición de NPCu. Aplicando el criterio de Scharifker et al mediante las ecuaciones (6.4) y (6.5) y realizando un ajuste

$$\left(\frac{j}{j_{\text{máx}}}\right)^2 \text{ vs } \frac{t}{t_{\text{máx}}}$$

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right) \right] \right\}^2, \quad (6.4).$$

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2 \right] \right\}^2, \quad (6.5).$$

Donde $\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}$ es el cociente entre cada coordenada de la densidad de corriente y el valor de la corriente en el máximo y $\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}$ son las coordenada x correspondientes a los valores de la corriente local y corriente máxima. Por este motivo se obtienen nuevas curvas carentes de dimensiones [4-6].

La Figura 6.4 es el resultado de la comparación de las curvas teóricas de las ecuaciones (2) y (3) y el ajuste en el transitorio experimental, para a) -0.02 V, b) -0.03 V y c) -1.0 V. Se puede observar que para los gráficos construidos el modelo de nucleación 3D es de tipo instantáneo, donde los núcleos se forman en tiempos cortos en comparación con el tiempo del crecimiento [6].

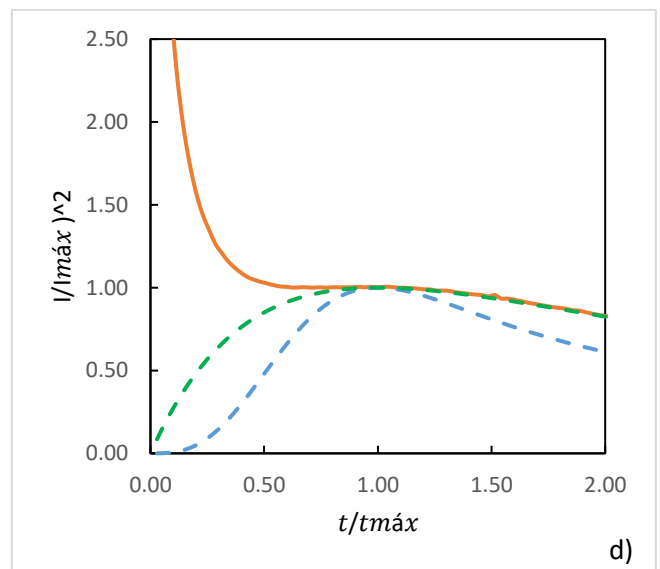
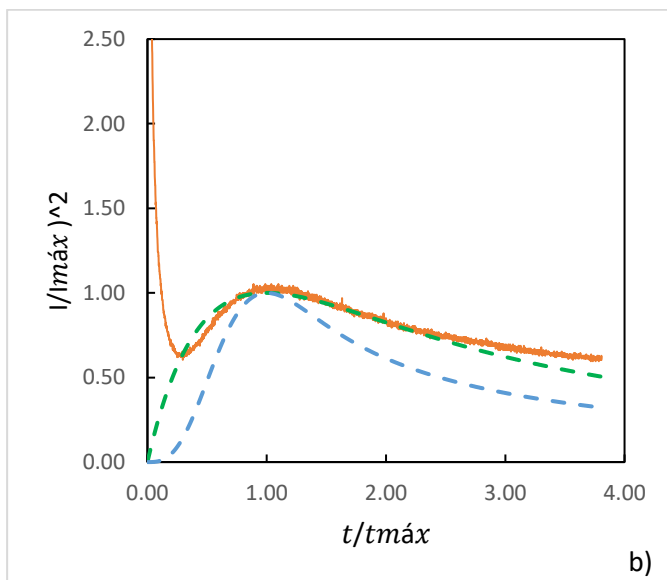
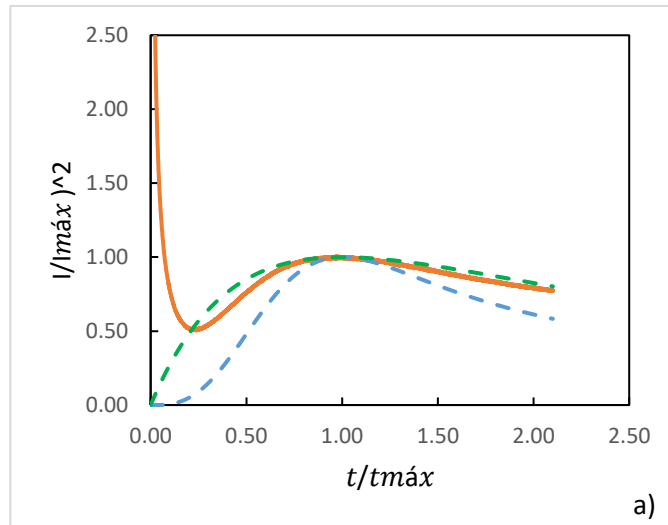


Figura 6.4. Comparación entre los transitorios normalizados ($t_{máx}$, $I_{máx}$) y las curvas de nucleación 3D instantánea (punteada verde) y progresiva (punteada azul).

Por otro lado, mediante el modelo matemático propuesto por Palomar Pardave et al [7], es posible determinar parámetros cinéticos durante el proceso de electrodeposición tal como el número de sitios activos, el coeficiente de difusión y la velocidad de nucleación.

En la Figura 6.5 se muestra una comparación de un transitorio experimental obtenido a -1.0V durante la deposición de cobalto sobre carbón vítreo y el transitorio corriente-tiempo generado por el ajuste no-lineal del modelo propuesto por Palomar-Pardavé a los datos experimentales.

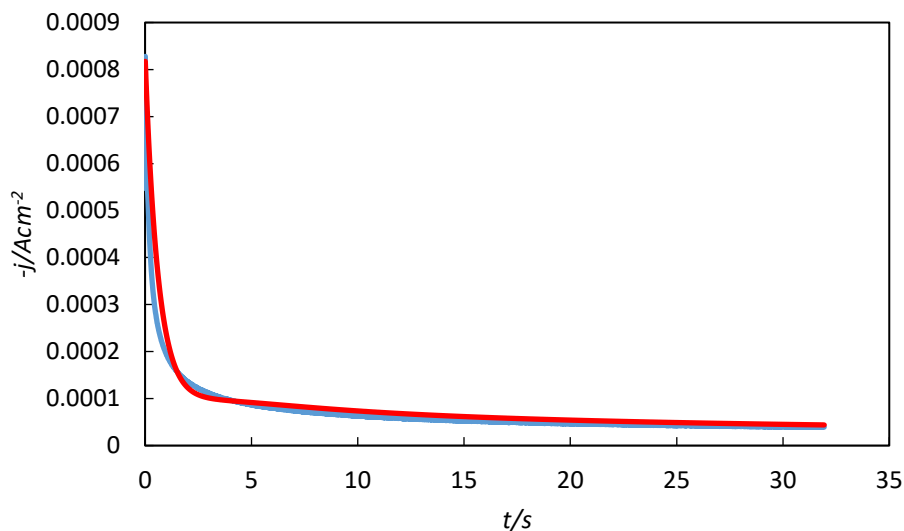


Figura 6.5. Comparación entre el transitorio experimental (línea roja) obtenido durante la deposición de cobalto a -1.0 V y el transitorio teórico del ajuste no lineal (línea azul).

La Tabla 6.4 muestra los valores de los parámetros obtenidos mediante el ajuste no lineal realizados a partir de las ecuaciones consideradas. Es posible notar que al aplicar potenciales con valores más negativos la velocidad de nucleación aumenta hasta llegar a un valor constante de 3. En cuanto a los valores obtenidos del coeficiente de difusión, como es de esperar son un valor constante, mientras que el número de sitios activos incrementa su valor.

Tabla 6.4. Parámetros obtenidos mediante el ajuste no-lineal.

Parámetros	E/Mv				
	-20 Mv	-30 Mv	-100 Mv	-180 Mv	-200 Mv
A/s^{-1}	1	1.5	3	3	3
$D \times 10^{-7}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63
$N_0 \times 10^7/\text{cm}^{-2}$	2.55	3.83	10.22	11.759	12.26

6.3 Microscopía óptica

Los depósitos de Cu obtenidos mediante la técnica cronoamperométrica se analizaron mediante un microscopio ProScope. En la Figura 6.6 a), se reporta la imagen de un depósito de Cu con una magnificación de 400X. Por otro lado, en la Figura 6.6 b), se reporta el análisis tridimensional de la Figura 6.5 a), note que

existen partículas de diferente diámetro y tamaño, lo que sugiere un proceso de nucleación tridimensional de tipo progresivo. El tamaño promedio de los aglomerados formados por las partículas se encuentra en el rango de 1-20 μm aproximadamente.

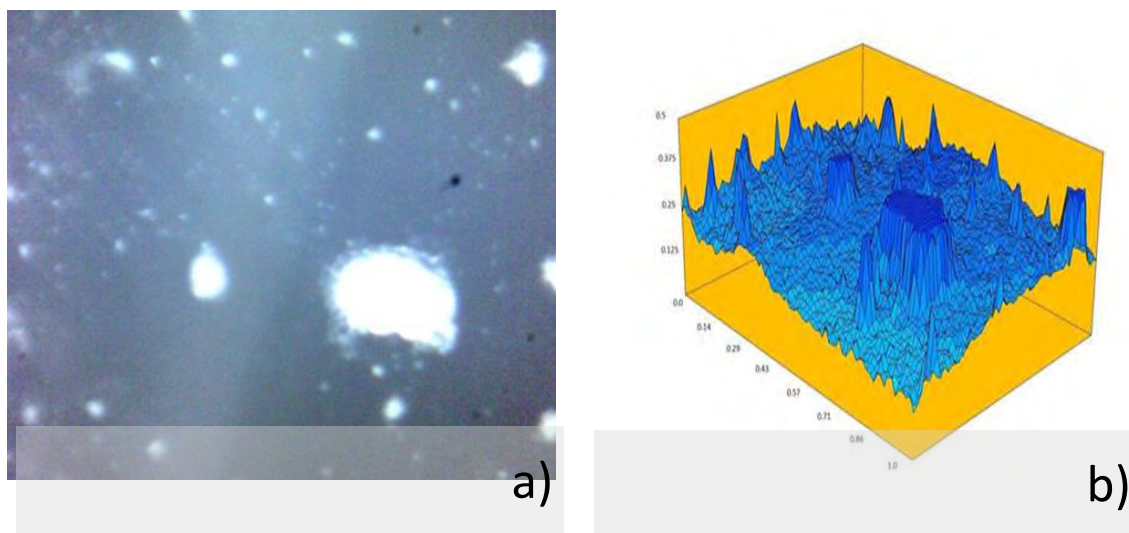


Figura 6.6. Electrodepositos de cobre obtenidos a -20 Mv. A) 400X de magnificación, b) Imagen tridimensional del electrodeposito de Cu.

6.4 Ultramicroelectrodo (UME) de fibra de carbón

6.4.1 Estudio voltamperométrico

El estudio voltamperométrico utilizando como sustrato el UME fue realizado en condiciones estacionarias. La figura 6.6 muestra un voltamperograma cíclico obtenido para el sistema $\text{CV}/1 \times 10^{-2} \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. El barrido de potencial comenzó en 0.60 V en dirección catódica hasta -0.6 V. Posteriormente se invirtió el potencial en sentido anódico hasta llegar al potencial inicial. De la Figura 6.7 se puede apreciar la presencia de los picos **D**, **B** y **A** asociados con la reducción y oxidación de cobre, respectivamente. El pico **D** registrado en el barrido directo se relacionó con la reducción de cobalto sobre la superficie del electrodo. El punto electrocatalítico **Ec** es típico cuando ocurre la formación de una nueva fase en la que está involucrado un proceso de nucleación. Sin embargo, aparece en los voltamperogramas obtenidos. Por otro lado, el cruce de potencial identificado como **C** en -0.104 V puede ser asociado al potencial de equilibrio aparente de la reducción

del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$. Por otro lado, en el cuadrante catódico se pueden apreciar dos picos el **A** y el **B** relacionado con la oxidación del cobre previamente depositado sobre el electrodo durante el barrido directo. Note que ningún potencial de pico presenta cambio aparente asociado al aumento de la velocidad de barrido.

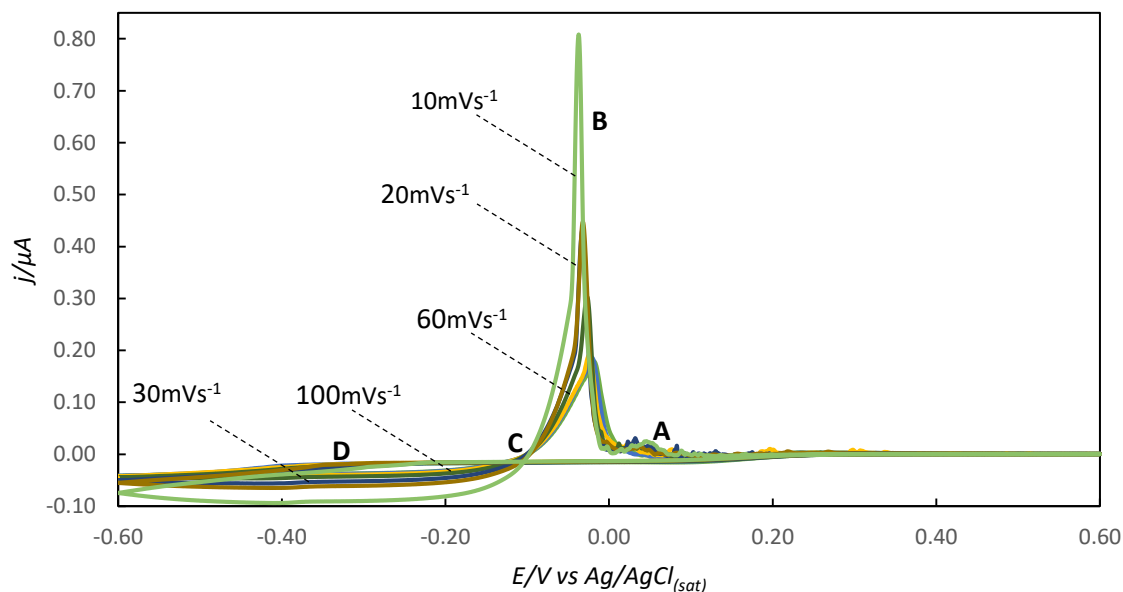


Figura 6.7. Voltamperograma cíclico. Para diferentes velocidades de barrido en Mv s^{-1} .

6.4.2 Estudio cronoamperométrico

En el presente trabajo la síntesis de los depósitos de cobre se realizó mediante cronoamperometría de un solo pulso con una duración de 6s. A partir del estudio voltamperométrico se determinó el potencial de formación de los depósitos, por lo que el estudio se realizó en un intervalo entre -0.1 V y -0.25 V, ver figura 6.8. Note que para los transitorios mostrados se observa una caída de la corriente a tiempos cortos, la cual puede ser asociada con la caída debida a la carga de la doble capa, después de la caída de corriente ocurre un aumento hasta alcanzar un máximo el cual está relacionado con la coalescencia de los núcleos. Posteriormente, disminuye la corriente hasta mantener un valor constante, lo que sugiere que se ha alcanzado la zona de difusión planar.

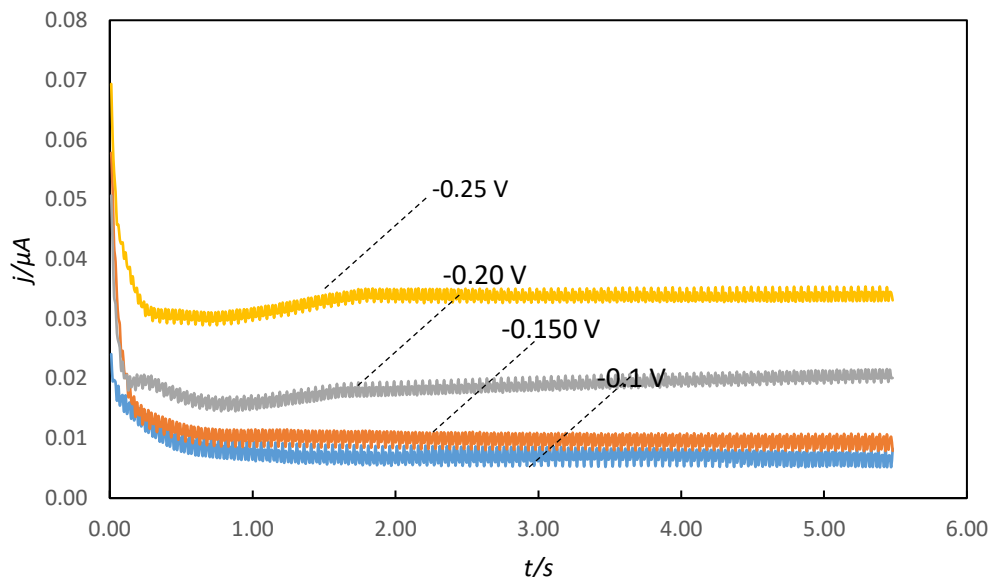


Figura 6.8. Cronoamperograma de un solo pulso durante 6 s, obtenido a diferentes potenciales.

6.4.2.1 Estudio cinético del proceso de nucleación

A partir de los resultados cronoamperométricos obtenidos es posible conocer el coeficiente de difusión para los iones de Cu^{2+} presentes en la solución mediante el modelo matemático de Cottrell [8]. La ecuación de Cottrell (ec.6.7) describe la evolución de la corriente j , a lo largo del cronoamperograma en función del tiempo t . Donde, C , es una concentración constante de la especie electro activa presente en la superficie del electrodo.

$$j = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (6.7).$$

A partir de la representación gráfica de la corriente j vs el tiempo elevado a la menos un medio $t^{1/2}$ se obtuvo una recta mediante la cual por medio de una regresión lineal se obtiene un valor para la pendiente mediante la cual es posible conocer el valor del coeficiente de difusión. El modelo ajusto de forma adecuada únicamente para pulsos de -1.100 V y -1.150 V para los que se obtuvieron valores de coeficiente de difusión de $2.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $8.41 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

6.5 Conclusiones

6.5.1 Electrodo de carbón vítreo

En el presente trabajo se logró analizar el efecto de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo CV mediante el estudio voltamperométrico. Respecto a la síntesis electroquímica de nanopartículas de Cu, se observó un desplazamiento en sentido catódico de los potenciales de pico. Los resultados sugieren un mayor requerimiento energético en la síntesis de los depósitos de cobre. Además, este estudio permitió determinar diferentes parámetros cinéticos como el coeficiente de difusión $D=4.551 \times 10^{-06} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, el espesor de la capa difusa y el número de Reynolds para las diferentes velocidades de rotación donde se concluyó que el flujo es laminar. También se realizó el estudio cinético del mecanismo de nucleación de Cu en condiciones estacionarias mediante cronoamperometría, utilizando el modelo de Scharifker et, el análisis sugirió que el modelo de nucleación 3D es de tipo instantáneo. Adicionalmente mediante las ecuaciones de Palomar Pardave et al se realizó la comparación de los parámetros cinéticos tales como velocidad de nucleación, coeficiente de difusión y número de sitios activos para distintos valores de potencial aplicado. Por otro lado utilizando la técnica potencioestática se logró identificar la clasificación de nucleación 3D instantánea. Finalmente, a partir de la microscopía óptica y el análisis 3D se estimó el tamaño aproximado de aglomerados de las partículas de Cu sobre el electrodo CV, las que varían de 1-20 μm de diámetro.

6.5.2 Ultramicroelectrodo de fibra de carbón

Para estudiar el efecto del diámetro del sustrato en la síntesis de las nanopartículas se realizaron de igual forma dos estudios. El estudio voltamperométrico cíclico permitió analizar los potenciales más importantes del proceso redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ para hallar los potenciales de síntesis. También se analizó el efecto que ejerce la velocidad del barrido en el comportamiento del sistema lo que sugiere que no hay diferencias significativas en el intervalo de velocidades de trabajo. Por otro lado, mediante el estudio cronoamperométrico se logró realizar el cálculo del coeficiente de difusión para dos distintos potenciales de síntesis en el cual se apreció que el valor es mayor que para un electrodo de diámetro de 3mm.

6.6 Referencias

1. J. González-Velasco. Capítulo 1. Electrodo rotatorio de disco, de disco y de disco anillo. Métodos experimentales en electroquímica. Métodos de convección forzada. España: Cultiva Libros S. L. 3(1) (2012).5-35.
2. D. A. Finklestein, N. D. Mota, J. L. Cohen, y H. D. Abruña. Rotating Disk Electrode (RDE) Investigation of BH_4^- and BH_3OH^- . Electro-oxidation at Pt and Au: Implications for BH_4^- Fuel Cells. Journal of Physical Chemistry, 113(45) (2009) 19700-19712.

3. M. Granados-Neri, L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes. Electrochemical study about zinc electrodeposition onto GCE and HOPG substrates. *SciELO*, 1 (2011).
4. D. N. Escobar-Muños, A. K. Cuantas-Gallegos, M. Miranda-Hernández. Chapter 5. Palladium Electrodeposition on carbon paste electrodes: Early stages of nucleation and growth. En: *Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*. Editor: L. H. Mendoza-Huizar. Trivandrum, Kerala, India, 2008.
5. A. S. Bravo Rodríguez. Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacaes. Tesis de maestría. UAEH. (2017).
6. M. Palomar-Pardave, B. R. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4736-4745.
7. I. J. Suárez, T. F. Otero, M. Márquez. Diffusion Coefficients in Swelling Polypyrrole: ESCR and Cottrell Models. *Journal of Physical Chemistry*, 109 (2005) 1723-1729.

Capítulo 7. Electrodeposición de nanopartículas de cobre-cobalto

7.1 Estudio voltamperométrico

Para elegir los potenciales de deposición adecuados para preparar las estructuras de Cu-Co se realizó un estudio voltamperométrico previo al estudio cronoamperométrico. La Figura 7.1 muestra una voltamperometría lineal realizada para el sistema de $CV/1 \times 10^{-2} \text{ M CuCl}_2 + 1 \times 10^{-2} \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ iniciando el barrido en 0.6V hacia el sentido catódico hasta llegar a -1.2V donde se invirtió el sentido hasta volver al potencial inicial. En la Figura 1 note la presencia de tres picos catódicos **A**, **B** y **C**, donde **A** esta asociado a la reducción del Cu presente en la solución y **B** y **C** a la reducción de las especies de cobalto, donde los potenciales de reducción en los tres procesos se encuentran ligeramente desplazados a valores más negativos al incrementar la velocidad de barrido.

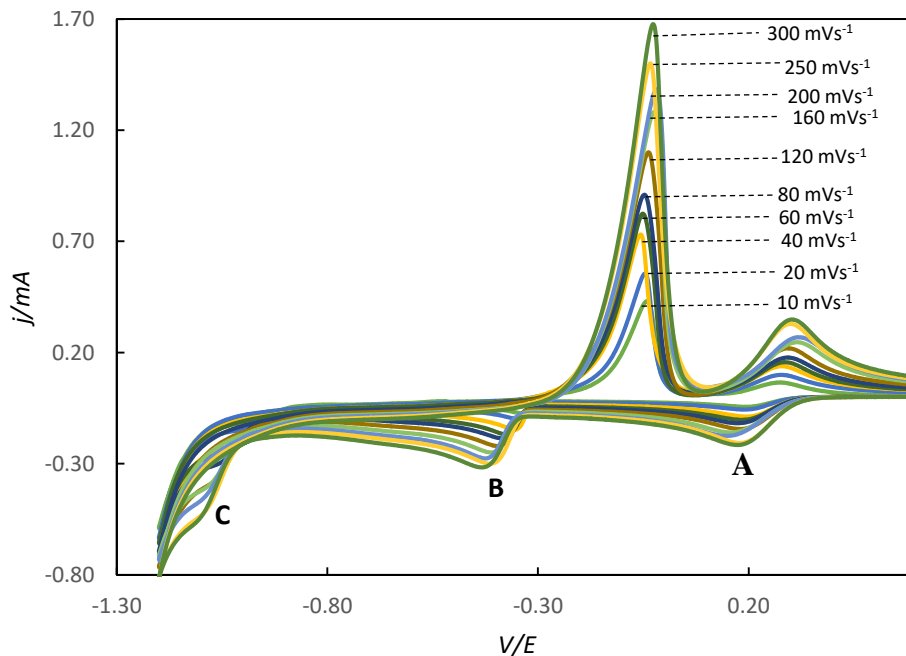


Figura 7.1. Voltamperometría cíclica variando la velocidad en mVs^{-1} .

7.1.1 Análisis de la corriente límite contra velocidad de barrido

Para una reacción redox del tipo soluble-insoluble Berzins y Delahay desarrollaron una solución analítica para la ecuación de difusión de soluciones diluidas [1]. A partir de ella es posible determinar el control limitante de la electrodeposición de las especies presentes en las soluciones mediante el gráfico de la densidad de corriente límite j_{lim} en función de la velocidad de barrido a la un

medio $v^{1/2}$. El gráfico se trazó para cada uno de los picos ilustrados en los voltamperogramas obtenidos para el sistema Cu-Co. En la Figura 7.2 notamos que la relación es lineal y por lo tanto la difusión es el único paso limitante.

$$I_p = 367An^{3/2}CD^{1/2}v^{1/2}, \quad (7.1).$$

En la ecuación (1). Donde j_p es el valor de la corriente de pico en Amperios del pico B, n es el número de electrones transferidos, A es el área en cm^2 , C es la concentración molar, D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} y finalmente v es la velocidad de escaneo de potencial [2, 3]. Debido a que la difusividad está relacionada con la pendiente de esta línea, mediante el ajuste se logró obtener su valor para cada uno de los picos, siendo $D_A=9.39 \times 10^{-05} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_B= 1.17 \times 10^{-04} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_C= 4.71 \times 10^{-06} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$.

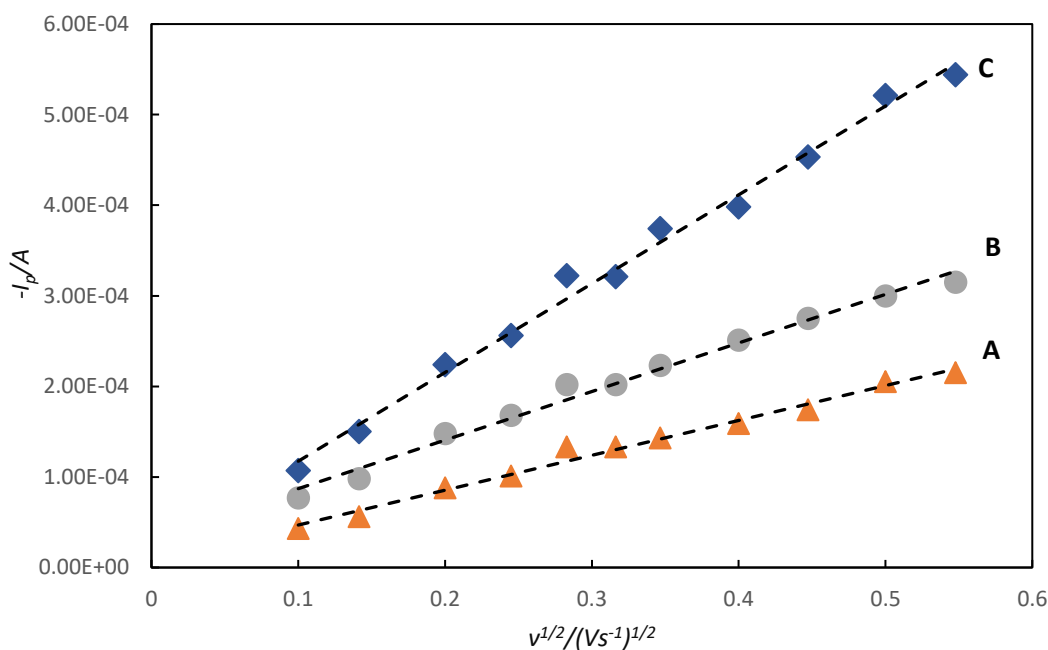


Figura 7.2. Gráfico del pico de densidad de corriente experimental (I_p) vs ($v^{1/2}$) para los picos de reducción **A** (naranja), **B** (gris), y **C** (azul). Las líneas punteadas representan el ajuste lineal.

7.2 Estudio cronoamperométrico

La técnica potencioestática fue utilizada como un método para la electrodeposición de los átomos de Cu y Co y así mismo fue una técnica adecuada para estudiar los mecanismos de nucleación electroquímica. En los experimentos

de cronoamperometría para el sistema $\text{CV}/1 \times 10^{-2} \text{ M CuCl}_2 + 1 \times 10^{-2} \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ se aplicó un pulso simple de potencial durante 32 s para lograr la reacción electroquímica a diferentes valores de potencial determinados en el estudio voltamperométrico, para estudiar como varía la corriente en función del tiempo. En los cronoamperogramas de la Figura 7.3 podemos observar una caída en la corriente desde el tiempo cero hasta antes del tiempo 1 s, ocasionada por la carga de la capa difusa, los transitorios correspondientes al pulso de potencial igual a -1.25 V, -1.30 V y -1.20 V nos permiten apreciar la presencia de un máximo correspondiente a la cristalización por el traslape de los núcleos y finalmente nuestro proceso llega a la etapa de difusión planar en tiempos grandes, mayores a 10 s.

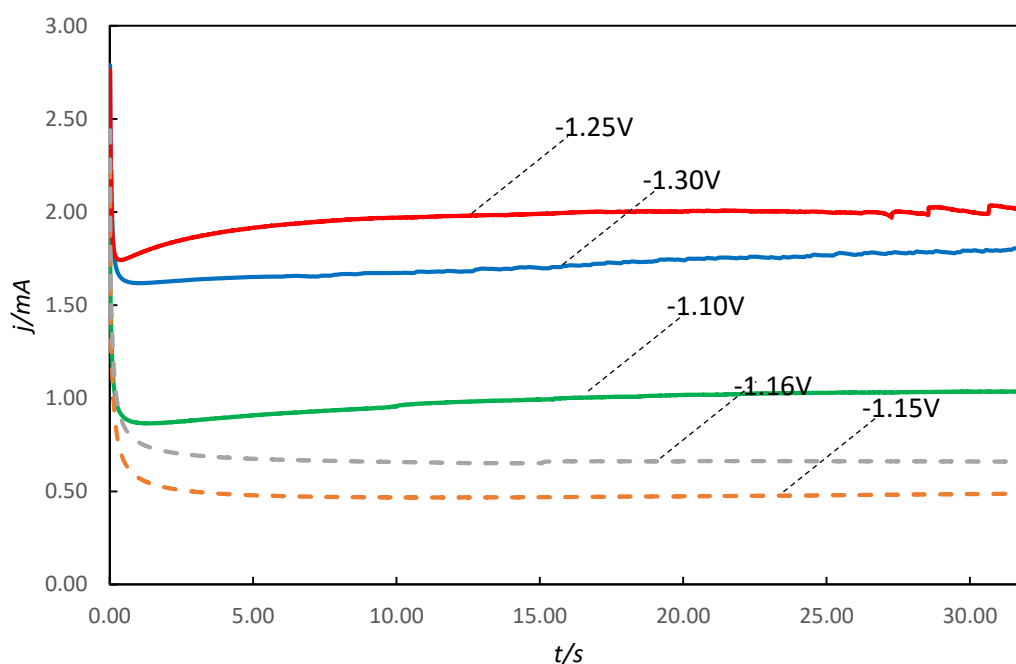


Figura 7.3. Conjunto de transitorios de un solo pulso aplicado durante 32 s.

7.2.1 Análisis de la nucleación

Sharifker y Mostany [4], desarrollaron un modelo considerando el crecimiento 3D de los núcleos controlado por la difusión este modelo está expresado en las ecuaciones (2) y (3). La reacción de reducción de los átomos metálicos ocurre seguido del proceso de crecimiento 3D limitado por difusión que da lugar a $j_{m\acute{a}x}$.

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right) \right] \right\}^2, \quad (7.2).$$

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2 \right] \right\}^2, \quad (7.3).$$

Donde $j_{m\acute{a}x}$ y $t_{m\acute{a}x}$ son las coordenadas de corriente y tiempo de pico respectivamente [4, 5, 6]. En los transitorios de la Figura 7.3 se observaron tres casos para los cuales es posible percibir un máximo en el gráfico, por ello se seleccionaron para realizar el ajuste mostrado en la Figura 7.4, para a) -1.25 V, b) -1.23 V y c) -1.21 V, donde es posible observar que para los gráficos construidos el modelo de nucleación 3D es de tipo instantáneo, donde los núcleos se forman en tiempos cortos en comparación con el tiempo del crecimiento.

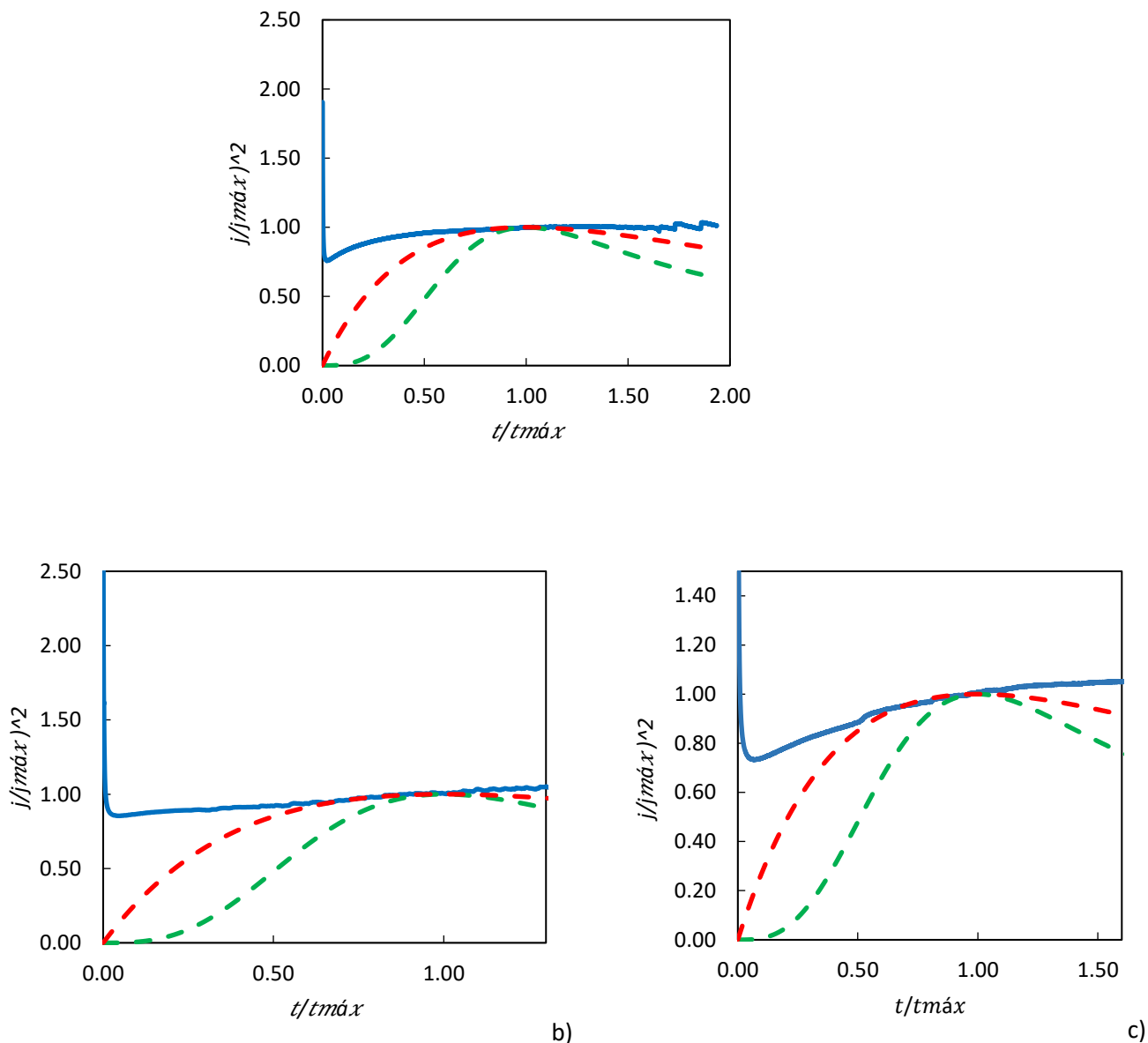


Figura 7.4. Comparación entre los transitorios normalizados ($t_{m\acute{a}x}$, $j_{m\acute{a}x}$) y las curvas de nucleación 3D instantánea (punteada roja) y progresiva (punteada verde).

Por otro lado mediante el modelo matemático propuesto por Palomar Pardave et al [7], es posible determinar parámetros cinéticos durante el proceso de electrodeposición tal como el número de sitios activos, el coeficiente de difusión y la velocidad de nucleación es emplear, ver ecuaciones. En la Figura 7.5 se muestra una comparación de un transitorio experimental obtenido a -1.16 V durante la deposición de cobalto sobre carbón vítreo y el transitorio corriente-tiempo generado por el ajuste no-lineal a los datos experimentales.

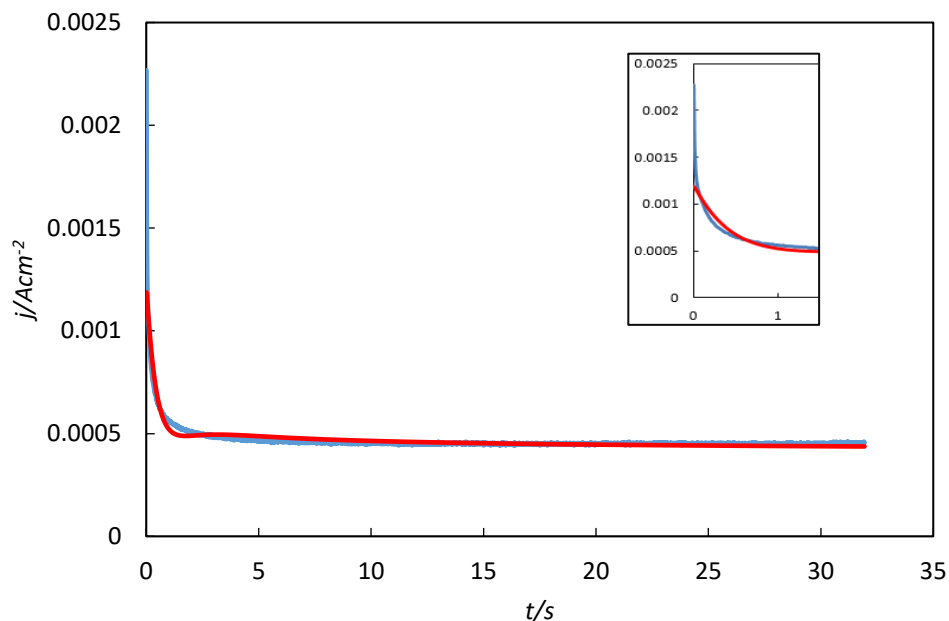


Figura 7.5. Comparación entre el transitorio experimental (línea roja) y el transitorio teórico del ajuste no lineal (línea azul).

La Tabla 7.1 muestra los resultados de los parámetros obtenidos mediante el ajuste no lineal realizados a partir de las ecuaciones propuestas por Palomar Pardavé et al. Es posible notar que al aplicar potenciales con valores más negativos la velocidad de nucleación casi permanece constante, aunque si ocurre un aumento muy pequeño de su valor. Por otro lado como es de esperar el coeficiente tiene un valor constante, este valor fue calculado para ambos depósitos, debido a que en esos valores de potencial ambas especies son depositadas. Con respecto al número de sitios activos se observa un incremento su valor.

Tabla 7.1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste no-lineal.

Parámetros	E/V		
	-1100 mV	-1150 mV	-1160 mV
A/s ⁻¹	250.03	250.01	250.79
Dx10 ⁻⁷ /cm ² s ⁻¹	2.12	1.63	1.27
N ₀ x10 ⁸ /cm ⁻²	1.21	1.34	3.48

7.3 Microscopía óptica

Los depósitos mixtos Co-Cu obtenidos mediante la técnica potenciostática se analizaron mediante un microscopio ProScope. En la Figura 7.6 a), se reporta la imagen de un depósito de Cu-Co con un magnificación de 400X. Por otro lado, en la Figura 7.6 b), se reporta el análisis tridimensional de la Figura 7.6 a), note que existen partículas de diferente diámetro y tamaño, lo que sugiere un proceso de nucleación tridimensional de tipo progresivo. El tamaño promedio de los aglomerados formados por las partículas se encuentra alrededor de $0.5 \mu\text{m}$ aproximadamente.

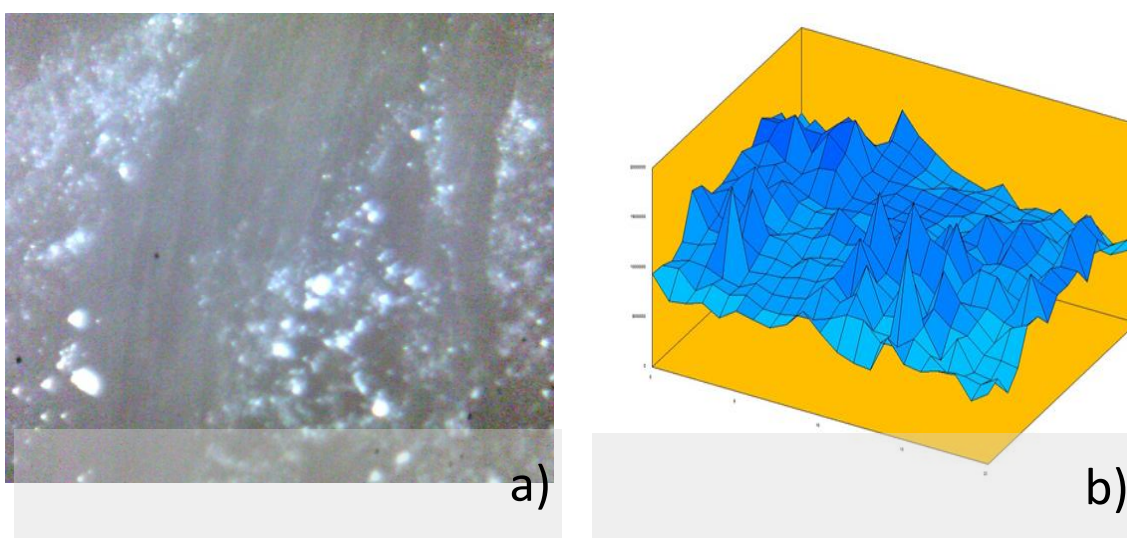


Figura 7.6. Electrodepósitos de cobre obtenidos a -0.020 V . a) 400X de magnificación, b) Imagen tridimensional del electrodepósito de Cu.

7.4 Conclusiones

En el presente trabajo se lograron obtener las condiciones de potencial necesarias para la síntesis de las NPCu-Co mediante voltamperometría cíclica. Se observó un proceso consistente en tres picos de depositación, A para Cu, mientras que, B y C aparente mente están relacionados a la depositación de especies de Co, para los cuales se obtuvo un intervalo de potencial de trabajo para la síntesis mediante cronoamperometría de -1.25 V a -1.15 V . Así mismo, se logró la determinación del coeficiente de difusión para cada uno de los picos a partir de un ajuste lineal, siendo $D_A=9.39 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_B= 1.17 \times 10^{-04} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_C= 4.71 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, por lo que también se confirmó que el proceso está controlado por difusión.

Además, mediante la comparación de los transitorios obtenidos experimentalmente con otros transitorios teóricos se observó que el mecanismo de nucleación tridimensional es instantáneo. Por otro lado, mediante un ajuste no lineal se determinaron los parámetros cinéticos velocidad de nucleación, número de sitios activos y coeficiente de difusión para distintos potenciales aplicados durante la conoamperometría. Finalmente, los electrodepositos fueron analizados mediante microscopía óptica y se estimó un tamaño de grupos de partículas de 0.5 μm .

7.5 Referencias

1. T. Berzins, P. Delahay. Oscillographic Polatographic Waves for Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953) 555-559.
2. S. A. Kuznetsov, H. Hayashi, K. Minato, M. Gaune-Escard. Electrochemical transient techniques for determination of uranium and rare-eart metal separation coefficients in molten salts. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2463-2470.
3. C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil. Data adquisition in thermodynamic and electrochemical reduction in Gd(III)/Gd system in $\text{LiF}-\text{CaF}_2$. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2650-2655.
4. B. R. Scharifker, y J. Mostany. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growt. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 177 (1984) 13-23.
5. B. Pesic, D.Grujicic. Eletctrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2901-2912.
6. E. S. C. Ferreira, C. M. Pereira, A. F. Silva. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 707 (2013) 52-58.
7. M. Palomar-Pardave*, B. R. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 55 (2005) 4736-4745.

Capítulo 8. Estudio de la oxidación de NaBH_4

En el presente trabajo se analizó la capacidad oxidativa de los materiales sintetizados, hacia el borohidruro de sodio. Se han reportado [1-3], los potenciales para estudios de voltamperometría cíclica para el ion borohidruro. Sin embargo, la ventana de potencial seleccionada para llevar a cabo la oxidación del BH_4^- fue de -0.3 V a 0.8 V , considerando únicamente el proceso de electroreducción.

8.1. Estudio de la actividad catalítica de las estructuras de Co

Para sintetizar los depósitos de cobalto, se utilizó la técnica potencioestática mediante un pulso simple de -1.22 V , durante 32 s . Con la finalidad de comparar la oxidación del ion borohidruro en ausencia y con las nanopartículas sintetizadas presentes, se realizaron voltamperometrías lineales (VL) empleando una solución $0.1 \text{ M NaBH}_4 + 1 \text{ M NaOH}$ dentro de los límites de una ventana de potencial $E_o = -0.3 \text{ V}$, $E_f = 0.8 \text{ V}$ y a una velocidad de barrido $V = 100 \text{ mVs}^{-1}$. La figura 8.1 muestra las VL realizadas utilizando primero el sustrato de carbón vítreo etiquetada como **Bco**, después se realizó la voltamperometría lineal utilizando el sustrato modificado con las nanopartículas de cobalto **Co**. Posteriormente como en el caso de las nanopartículas de cobre, se realizó la oxidación de los electrodepositos de Co a partir de una VL en una solución 1 M NaOH en el mismo intervalo de potencial de trabajo **Co-Ox**. Note que la presencia de las nanopartículas de cobalto ejerce un efecto significativamente positivo hacia la oxidación del ion borohidruro. Por otro lado, para la curva obtenida de la corriente de oxidación de NaBH_4 en presencia de los óxidos muestra una menor corriente que con los depósitos sin oxidar, lo que indica que la diferencia de corriente es debida a la oxidación de especies de cobalto.

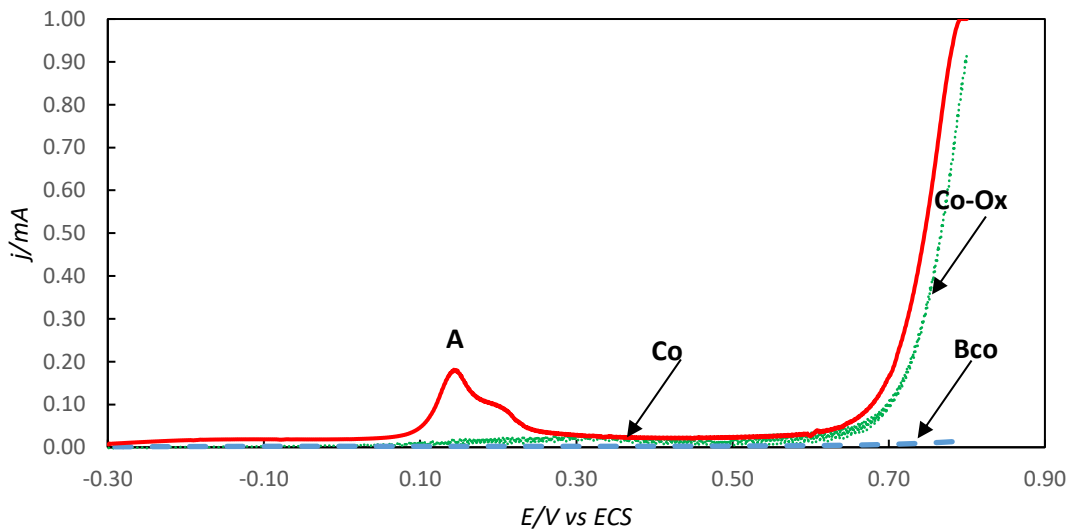


Figura 8.1. Comparación de la actividad catalítica de las nanopartículas de Co sintetizadas y sus óxidos hacia la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría.

8.2 Estudio de la actividad catalítica de las estructuras de Cu.

Los depósitos de cobre fueron sintetizados mediante cronoamperometría de un solo pulso de potencial de -0.20 mV y durante 32seg para obtener una cantidad de material electrocatalítico suficiente para llevar a cabo la oxidación del BH_4^- . Con la finalidad de realizar la oxidación del ion borohidruro, se llevaron a cabo voltametrías lineales (VL) empleando una solución 0.1 M $\text{NaBH}_4 + 1$ M NaOH dentro de los límites de una ventana de potencial $E_o = -0.3$ V, $E_f = 0.8$ V y a una velocidad de barrido $V = 100$ mVs^{-1} . En la Figura 8.2 muestra las VL realizadas utilizando primero el sustrato de carbón vítreo (blanco), después se realizó sobre el sustrato modificado con los depósitos de cobre. Sin embargo, se observaron distintas señales de oxidación (picos **A**, **B** y **C**) y para poder hacer su correcta asignación, se realizó una tercera VL, pero aplicada al sustrato modificado con el material previamente oxidado en 1 M NaOH . Se puede observar que los materiales a base de cobre favorecen la oxidación del ion borohidruro. Adicionalmente note que la oxidación previa de los depósitos de cobre en NaOH favorece el proceso de oxidación del BH_4^- .

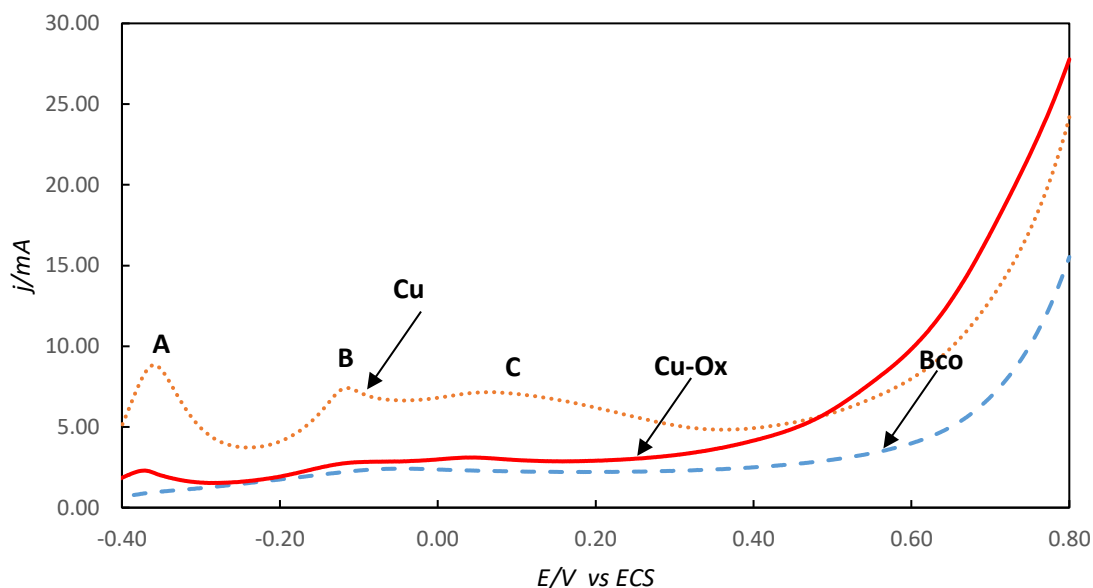


Figura 8.2. Comparación de la actividad catalítica de los depósitos de Cu sintetizados y sus óxidos hacia la oxidación de borohidruro mediante voltametría lineal.

8.3 Estudio de la actividad catalítica de las estructuras Cu-Co

Los depósitos de cobre-cobalto fueron sintetizados mediante cronoamperometría de pulso simple, durante 32 s, a un potencial de -1.1 V. La oxidación del ion borohidruro en ausencia y con las nanopartículas sintetizadas presentes, se

realizaron mediante voltamperometrías lineales (VL) empleando una solución 0.1 M NaBH_4 + 1 M NaOH dentro de los límites de una ventana de potencial $E_o = -0.3$ V, $E_f = 0.8$ V y a una velocidad de barrido $V = 100$ mVs^{-1} . Las voltamperometrías lineales se llevaron a cabo en tres sistemas distintos para tener un panorama completo sobre el comportamiento electrocatalítico de los electrodepositos. En la Figura 8.3 se presentan las VL realizadas, en la Figura 8.3 a) se muestra la VL obtenida cuando el sustrato de carbón vítreo no fue modificado (**Bco**), después se realizó en presencia de los depósitos a base de de Cu-Co. Es evidente que la corriente obtenida de la oxidación de borohidruro en presencia de los óxidos (Figura 8.3 a)) es mucho mayor que la obtenida con el blanco o con la presencia de los depósitos sin oxidar. También a partir de la Figura 8.3 a) se pueden apreciar que los picos **A** y **B** se encuentran asociados con la formación de óxidos de cobalto.

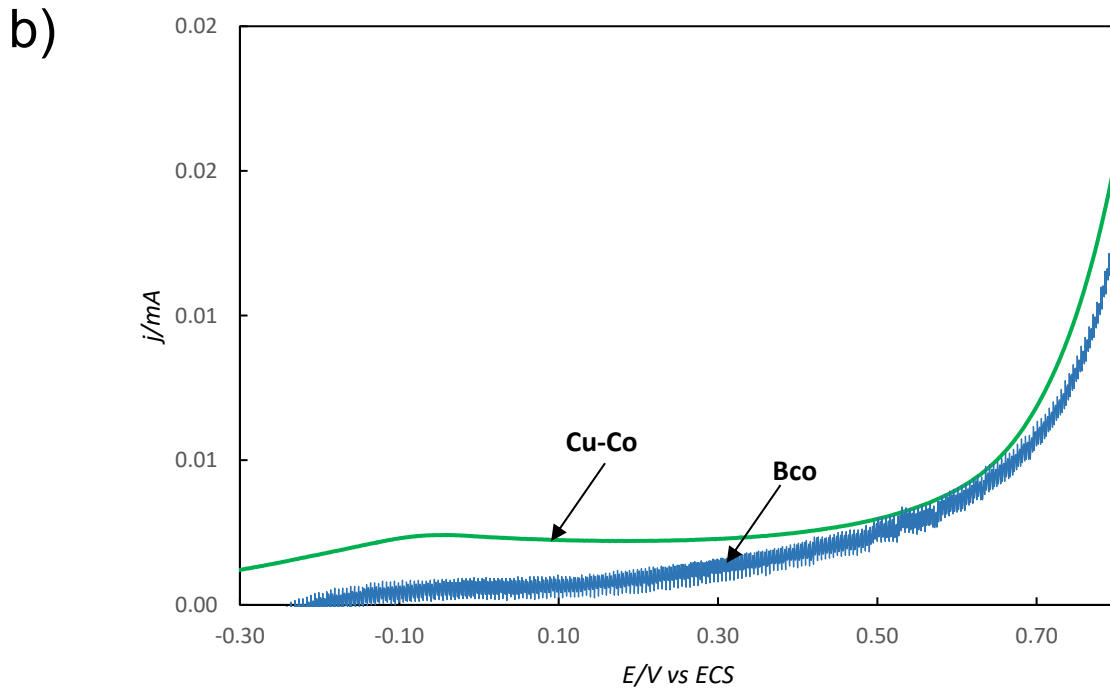
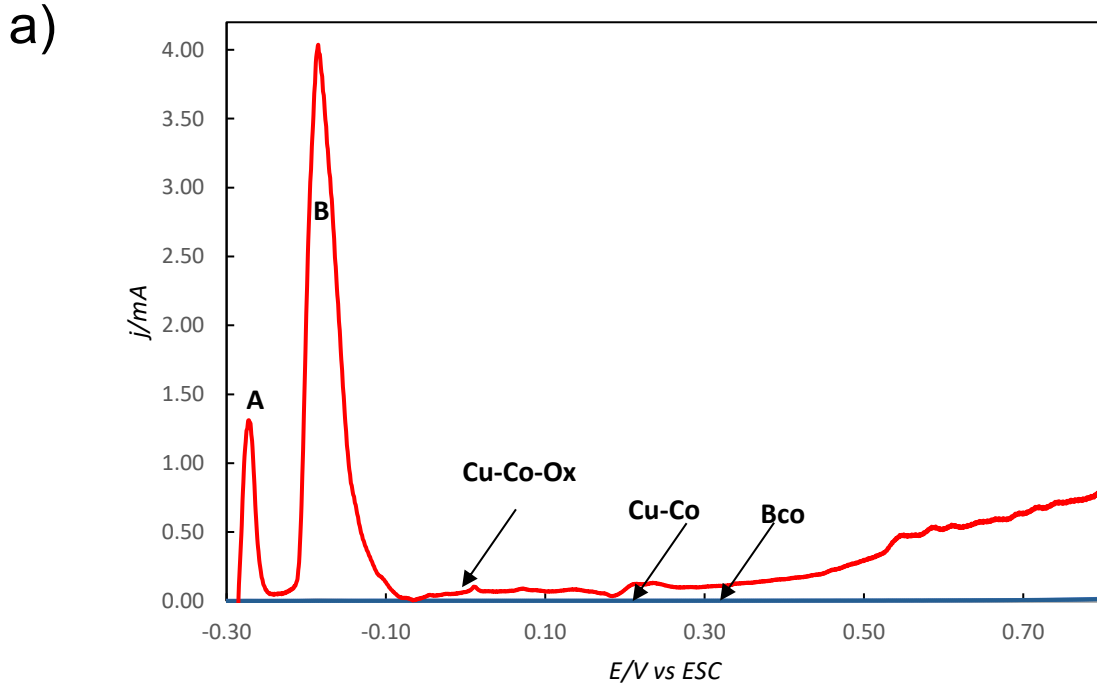


Figura 8.3 a) Comparación de la actividad catalítica de las nanopartículas de Cu sintetizadas y sus óxidos hacia la oxidación de borohidruro mediante voltamperometría. b) Imagen ampliada de las curvas Cu-Co y Bco.

Durante el proceso de oxidación de borohidruro en presencia de los depósitos mixtos Cu-Co se pudo observar la presencia de reacciones electroquímicas adicionales. Por un lado ocurrió la reacción de reducción de hidrógeno

desprendiendo H_2 gaseoso, además de la formación de una capa de óxido sobre la superficie del electrodo la cual posteriormente se desprendió sobre la solución ver Figura 8.4.

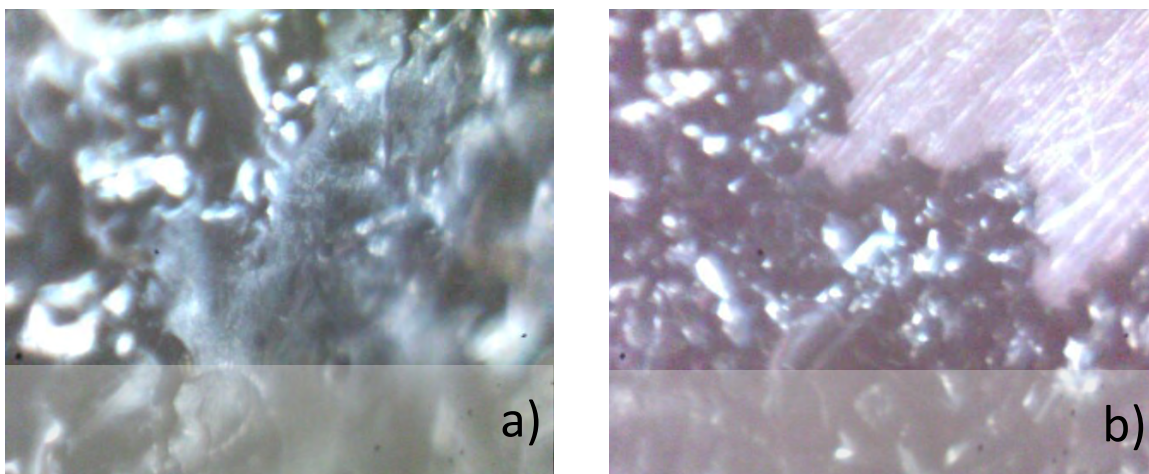


Figura 8.4. a) y b) Magnificación de 400X de la capa de óxido formada sobre la superficie del electrodo.

8.4 Conclusiones

En el presente trabajo se logró analizar el efecto que ejerce la presencia de los electrodepósitos de Cu, Co y Cu-Co en la oxidación del ion borohidruro. En todos los sistemas analizados se obtuvieron resultados favorables en la corriente de oxidación obtenida, provocados por la catálisis de los materiales sintetizados hacia el proceso de oxidación estudiado. Adicionalmente, los depósitos base de cobre y cobre-cobalto oxidados reportan un incremento significativo en la corriente de oxidación de borohidruro obtenida. Lo anterior sugiere que el oxidar las especies electrodepositadas de Cu y Cu-Co incrementa su actividad catalítica hacia borohidruro. Por otro lado, los depósitos mixtos a base de Cu-Co mostraron la formación de una capa de óxido sobre la superficie del electrodo.

8.5 Referencias

1. B. Molina Concha, M. Chatenet. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media Part. II Carbon-supported nanopartícles. *Electrochimica Acta*, 54(26) (2009) 6130-6139.

2. D.E. García Rodríguez. Estudio de la oxidación catalítica de NaBH_4 con electrodos de cobre policristalino y nanoestructurado. Tesis de doctorado. U. de G. (2014).
3. L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, A. Balciunaite, A. Zabielaite, I. Stankeviciene, V. Kepeniene, A. Selskis, R. Juskenas, E. Norkus. Investigation of electrocatalytic activity of the nanostructured Au-Cu catalyst deposited on the titanium surface towards borohydride oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 50 (2013) 1987-1995.

Perspectivas

El estudio realizado ha permitido tener una nueva visión sobre la síntesis de estructuras metálicas con fines catalíticos hacia borohidruro de sodio, sustituyendo a metales nobles por metales de costos más accesibles, pero con propiedades catalíticas comparables. A partir de los nuevos conocimientos adquiridos mediante la investigación literaria y experimental surgen diversas ideas sobre posibles estudios para desarrollar:

- Variación de los potenciales aplicados a la síntesis mediante cronoamperometría con la intención de cambiar sus propiedades y posteriormente hacer las respectivas pruebas de la actividad catalítica hacia el ion borohidruro mediante voltamperometría lineal.
- Realizar la síntesis de las estructuras, mediante cronoamperometría en diferentes tiempos para conseguir distintos tamaños, morfología y superficies activas distintas, y de la misma forma comprobar su actividad catalítica hacia BH_4^- realizando voltamperometrías lineales.
- Realizar la caracterización de las nanopartículas adicional a la electroquímica, esto mediante de las técnicas de microscopía de barrido electrónico (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MAF).
- Diseño y construcción de una celda de combustible completa.