



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Electrodeposición de nanopartículas bimetálicas (Paladio–Níquel y Paladio–Cobalto),
utilizando disolventes eutécticos profundos, como centros catalíticos en la electro-
oxidación de ácido fórmico**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERIA DE MATERIALES

Presenta:

M. en C. e I. Midori Landa Castro

Directores:

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales. UAM–A

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales. UAM–A

Ciudad de México, Julio 2023

**“Da siempre lo mejor que tienes. Lo que plantes
ahora, lo cosecharás más tarde.”**

Og Mandino

RESUMEN

El presente estudio está enfocado en la síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) bimetálicas (Pd–Ni y Pd–Co) como aleación usando disolventes eutécticos profundos (DEP) formados a base de cloruro de colina con urea (reline) o etilenglicol (ethaline), y su evaluación en la reacción de oxidación electroquímica de ácido fórmico (ROAF). Estos DEP son mezclas eutécticas de un ácido y una base de Lewis que contienen especies catiónicas y aniónicas, también denominados disolventes verdes. Tanto el relin como el ethaline han sido utilizados en electroquímica, como medio para la electrodeposición de NPs, a causa de sus excelentes propiedades, tales como: bajo costo, biodegradabilidad, conductividad eléctrica alta, casi nula presencia de protones y agua. Hay que mencionar, además su excelente capacidad para solvatar iones metálicos, permitiendo con ello la síntesis de aleaciones binarias y ternarias, con control en morfologías y tamaños. Las sales precursoras de Pd, Ni y Co se disolvieron en cada DEP para estudiar mediante técnicas electroquímicas, como: Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA) la cinética de nucleación y crecimiento de las NPs sobre el electrodo de carbono vítreo. El electrodo modificado con las NPs bimetálicas (NPs-BM) fue empleado para ROAF, la cual es una reacción clave en las celdas de combustible de ácido fórmico directo. Los electrodepositos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) para determinar diámetros, composición, morfología y estados de oxidación de elementos que integran a las NPs-BM.

INTRODUCCION

La demanda global de nuevos materiales que poseen altos rendimientos en la conversión, almacenamiento y uso de la energía, ha llevado a nuevas investigaciones para desarrollar materiales con una alta relación superficie–volumen. En los últimos años, las NPs basadas en paladio mono– y bimetalico se han estudiado para su aplicación directa en la tecnología moderna de celdas de combustible (CsC). Se tiene mayor interés en las NPs-BM dado que tienen propiedades catalíticas superiores que difieren de sus contrapartes mono–metálicas y de las películas delgadas, debido a la adición del segundo metal que conduce a modificar propiedades. La síntesis de las NPs-BM debe ser controlada por las variables de preparación para tener el tamaño y la estructura deseada (aleación).

El Pd en tamaño nanométrico cataliza la ROAF en el ánodo de las CsC, resiste el envenenamiento por monóxido de carbono (CO) u otros intermediarios de reacción, posee estabilidad hacia la ROAF, mejorando el rendimiento de las CsC de ácido fórmico directo (DFAFCs, *Direct Formic Acid Fuel Cells*) en comparación con el Pd monometálico. La estructura de las NPs-BM se puede orientar configuración de aleación; esta última se basa en la reducción de iones metálicos en la superficie de un núcleo metálico.

Los diversos métodos de síntesis de NPs-BM como: impregnación, coloidal, molienda mecánica, combustión, sol–gel, hidrotérmico, entre otros, algunos de ellos requieren equipos costosos y condiciones extremas (temperatura o presión). La aplicación de técnicas electroquímicas para electrodeposición de metales a partir de la reducción del catión es un método sencillo, el cual se ha estudiado en varios medios empleados como electrolitos. La electrodeposición es favorecida por los “disolventes verdes” que sustituyen a las disoluciones acuosas ácidas o alcalinas.

Las técnicas electroquímicas también se emplean para la síntesis de NPs metálicas, a partir de DEP mostrando una importante reducción del tiempo y bajos costos, ventajas en relación con los métodos tradicionales. En comparación con el agua, los DEP en electroquímica presentan la virtud de evitar reacciones paralelas como es la reducción de protones. La temperatura de trabajo empleada durante el electrodeposito juega un papel importante, ya que la viscosidad limita la movilidad iónica. En consecuencia, la viscosidad disminuye a temperaturas mayores a 25 °C teniendo un considerable aumento en la conductividad, permitiendo realizar la síntesis de las NPs. Se ha informado que la electrodeposición de metales como el Co, Ni, Pd y aleaciones binarias en los DEP permite el control del tamaño, morfología y estructura. En cambio, el uso de disoluciones acuosas tiene una desventaja evidente, la aplicación de un potencial conlleva reacciones concomitantes como la reducción de agua residual, la cual genera protones, aumentando el pH de la solución y a su vez provocando la precipitación de los metales como hidróxidos insolubles. Esto no sucede en los DEP, en cambio los cloruros (Cl⁻) presentes aumentan la eficiencia del cátodo y de la corriente en la solución anódica en consecuencia la velocidad de electrodeposición de los metales. El presente Proyecto de Investigación, incluye el estudio de la electrodeposición de NPs Pd–Ni y Pd–Co a partir de Reline y Ethaline para la obtención de aleaciones que se utilizaron para evaluar la actividad catalítica en la ROAF, investigación que no se ha reportado hasta el momento.

ABSTRACT

The present study focuses on the synthesis and characterization of bimetallic nanoparticles (NPs) (Pd-Ni and Pd-Co) as an alloy using deep eutectic solvents (DES's) formed from choline chloride and urea (reline) or ethylene glycol (ethaline) and choline chloride), and their evaluation in the electrochemical formic acid (FAOR) oxidation reaction. These DES are eutectic mixtures of a Lewis acid and a Lewis base containing cationic and anionic species, also called green solvents. Both reline and ethaline have been increasingly used in electrochemistry, as a medium for the electrodeposition of NPs, due to their excellent properties, such as: low cost, biodegradability, high electrical conductivity, almost no presence of protons and water. It is also worth underlining their excellent ability to solvate metal ions, thus allowing the synthesis of binary and ternary alloys, with control over morphologies and sizes. The precursor salts of Pd, Ni and Co were dissolved in each DES to study through electrochemical techniques, such as: Cyclic Voltammetry (VC) and Chronoamperometry (CA) the nucleation and growth kinetics of the NPs on the glassy carbon electrode. The modified electrode with the bimetallic NPs (NPs-BM) was used for FAOR, which is a key reaction in direct formic acid fuel cells. Electrodeposits were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to determine diameters, composition, morphology and oxidation states of elements that make up the deposits bimetallic NPs.

RECONOCIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana por llevarme en este camino del conocimiento a través de las puertas del tiempo. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca de posgrado otorgada para mis estudios de Doctorado en el periodo de agosto 2019 a julio 2022. Al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la UAM-A, al Área de Ingeniería de Materiales, a el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM) por los equipos, materiales y reactivos brindados. Agradezco el apoyo por el uso del Microscopia electrónico de Barrido a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

A la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada de la ESIQIE ubicada en el Instituto Politécnico Nacional y a la Dra. Perla Morales Gil del Instituto Mexicano del petróleo por la colaboración realizada y facilitar el uso de equipos de caracterización para este Proyecto Doctoral. A cada uno de los sinodales que dedicaron tiempo a la revisión y evaluación de la tesis desarrollada: Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz, Dr. Ricardo López Medina, Dra. Araceli Ezeta Mejía, Dr. Jorge Mostany y al Dr. Mario Alberto Romero Romo.

Finalmente, reconozco y agradezco el apoyo, tiempo, espacio y confianza a mis asesores:

Dra. María G. Montes de Oca Yemha

Dr. Manuel E. Palomar Pardavé

Quienes me han guiado hacia la vida Académica, en este largo camino de ser Investigador, les agradezco también el haberme facilitado los medios suficientes para el desarrollo de las actividades, así como el apoyo en los nuevos Proyectos de Investigación que se han derivado a partir de esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

A Daniel mi persona favorita, mi compañero de vida, eres lo más maravilloso que me ha pasado, gracias por tu apoyo incondicional, por creer en mí y estar a mi lado en los momentos más complicados, por escucharme, reír, llorar y compartir inolvidables cosas conmigo, en ti encontré paz y felicidad, ¡juntos somos un gran equipo!, te amo.

A mis abuelitas Eduwiges y María con quienes deseaba compartir este momento tan importante, casi puede ver dentro de su corazón lo orgullosas que están de mí. A mis padres gracias por la confianza, el amor y el orgullo de ser su hija. Papá eres una gran persona, me heredaste la pasión por el conocimiento siempre creíste que yo lo podía lograr. Mamá admiro mucho tu fortaleza y decisión para realizar las cosas. A mis hermanas Miriam y Mireya son lo más valioso en mi corazón gracias por amarme y presumirme tanto, yo también estoy muy orgullosa de lo que han logrado, sigan adelante con paso firme.

A mis mejores amigos Betty, Francisco, Liz, Gaby y Víctor gracias por los bellos momentos y palabras de aliento que hemos compartido, por enseñarme el mundo de la enología, sin usted no hubiera sido posible sobrellevar las cosas. A mis nuevos amigos Iván (Lotso), William, Selene y David (gas), gracias por brindarme su amistad, son personas realmente increíbles, espero que me permitan seguir compartiendo ocasiones inolvidables, Iván gracias por las palabras de aliento, William gracias por los consejos, Selene gracias por tu admiración y sinceridad eres una buena amiga, David gracias por tu gran compañerismo.

Contenido

RESUMEN	3
INTRODUCCION	4
ABSTRACT	5
CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE Y GENERALIDADES DEL PROYECTO.	12
1.1 Introducción	13
1.2 Electrodeposición de Co, Ni y Pd en medio acuoso.	14
1.3 Líquidos Iónicos	15
1.4 Disolventes Eutécticos profundos (DEP)	16
1.5 Electrodeposición de Co, Ni y Pd, DEP	17
1.6 Síntesis de nanopartículas (NPs) bimetálicas	18
1.6.1 Electrodeposición de PdCo, DEP	18
1.6.2 Electrodeposición de Pd–Ni, DEP	19
1.7 Modelos teóricos de nucleación y crecimiento electroquímico	20
1.7.1 Modelo de Scharifker–Hills	20
1.7.2 Modelo de Scharifker–Mostany	22
1.7.3 Modelo de Heerman–Tarallo	23
1.7.4 Modelo de Palomar–Pardavé y colaboradores	24
1.7.5 Modelo de Díaz–Morales y colaboradores	26
1.8 NPs metálicas	29
1.8.1 Propiedades fisicoquímicas de las NPs metálicas	29
1.8.2 Configuración de las NPs–BM	31
1.9 Celdas de combustible	32
1.9.1 Clasificación de las celdas de combustible	33
1.9.2 Celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC)	34
1.9.3 Electrocatalizadores empleados en las DFAFC	37
1.10 Generalidades del proyecto	40
1.10.1 Justificación	40
1.10.2 Hipótesis	40
1.10.3 Objetivo general	41
1.10.4 Objetivos específicos	41
Referencias	42

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	56
2.1 SÍNTESIS DE NPs METÁLICAS.....	57
2.2.1 Celda electroquímica de tres electrodos.....	57
2.2.2 Limpieza de los electrodos	57
2.2.3 Preparación del DEP, Reline y Ethaline	58
2.2.4 Preparación de soluciones mono– y bimetalicas en reline y ethaline	58
2.3. Estudio electroquímico	59
2.3.1 Voltametría cíclica	59
2.3.2 Estudio potencioestático de transitorios de corriente.....	60
2.3.3 Blanco de la solución, DEP.....	60
2.4 Caracterización de los electrodepositos.....	60
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido–Espectroscopía de energía dispersa (SEM–EDX) .	60
2.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	60
2.4.3 Difracción de Rayos X (XRD)	61
2.5 Estudio electroquímico de los electrodepositos de NPs bimetalicas para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF).....	61
2.5.1 Síntesis de las NPs bimetalicas en reline y ethaline.....	62
2.5.2 Activación de los electrodos modificados	62
2.5.3 Evaluación de la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico	62
2.5.4 Evaluación de la actividad catalítica de los electrodos modificados	62
Referencias	63
CAPÍTULO 3. ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs DE Co, Ni Y Pd A PARTIR DE RELINE.	
.....	64
3.1 Introducción.....	65
3.2 NPs Monometalicas, resultados y análisis del estudio electroquímico	65
3.2.1 Estudio Potenciodinámico de Pd	66
3.2.2 Estudio Potencioestático de Pd.....	68
3.2.3 Ajuste teórico de los transitorios de densidad de corriente ($j-t$) de Pd.....	69
3.2.4 Caracterización SEM–EDS.....	72
3.2.5 Estudio Potenciodinámico de Co	76
3.2.6 Estudio Potencioestático de Co	77
3.2.7 Ajuste teórico de los transitorios de densidad de corriente ($j-t$) de Co.	78
3.2.8 Caracterización SEM–EDS.....	79
3.2.9 Estudio Potenciodinámico de Ni.....	81

3.2.10 Estudio Potencioestático de Ni	83
3.2.11 Ajuste teórico de los transitorios de densidad de corriente ($j-t$) de Co.	84
3.2.12 Caracterización SEM-EDS	86
Conclusiones	87
Referencias	88
CAPÍTULO 4. ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE RELINE	90
4.1 Introducción	91
4.2 NPs bimetálicas de Pd-Co resultados y análisis del estudio electroquímico	91
4.2.1 Estudio Potenciodinámico de Pd-Co	91
4.2.2 Estudio Potencioestático de Pd-Co	94
4.2.3 Ajuste teórico de las $j-t$ de Pd-Co con el modelo de Díaz-Morales <i>et al.</i>	95
4.2.4 Caracterización SEM-EDS, XRD y XPS	99
4.3 NPs bimetálicas de Pd-Ni resultados y análisis del estudio electroquímico	105
4.3.1 Estudio Potenciodinámico de Pd-Ni	105
4.3.2 Estudio Potencioestático de Pd-Ni	107
4.3.3 Ajuste teórico de las $j-t$ de Pd-Ni con el modelo de Díaz-Morales <i>et al.</i>	109
4.3.4 Caracterización SEM-EDS, XRD y XPS	114
Conclusiones	120
Referencias	121
CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN DE LAS NPs DE Pd-Co Y Pd-Ni OBTENIDAS A PARTIR DE RELINE COMO ELECTROCATALIZADORES EN LA ROAF	123
5.1 Introducción	124
5.2 Resultados y análisis	124
5.2.1 Evaluación en la ROAF de NPs bimetálicas obtenidas en reline	124
5.2.2 Comparación de las actividades másicas con las reportadas en la literatura.	134
Conclusiones	135
Referencias	136
CAPÍTULO 6. ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs DE Co, Ni Y Pd A PARTIR DE ETHALINE	137
6.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS	138
6.1.1 Estudio electroquímico de NPs monometálicas de Pd.	138
6.1.2 Estudio electroquímico de NPs monometálicas de Co.	140
6.1.3 Estudio Potencioestático de Co	143

6.1.4 Estudio electroquímico de NPs monometálicas de Ni	144
Conclusiones	150
CAPÍTULO 7. ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs BIMETÁLICAS DE Pd–Co Y Pd–Ni A PARTIR DE ETHALINE	151
7.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS	152
7.1.1 Estudio electroquímico de NPs bimetálicas de Pd–Co	152
Conclusiones	157
CONCLUSIONES GENERALES	158
PERSPECTIVAS A FUTURO.....	159
ANEXO.....	160
ANEXO A.....	161
PRODUCTOS DE TRABAJO.....	163

**CAPÍTULO 1. ESTADO
DEL ARTE Y
GENERALIDADES DEL
PROYECTO.**

1.1 Introducción

A través de los años se ha dado un progreso relevante en la búsqueda de energías renovables que cumplan con determinadas características en costo y almacenamiento, así como las celdas de combustible (CC) de ácido fórmico, combustible rico en hidrogeno, de baja inflamabilidad, biodegradabilidad y estabilidad, lo que facilita su transporte y almacenamiento. La parte primordial en este proceso es la síntesis de nanopartículas (NPs) que presenten un excelente desempeño en la oxidación del combustible, inicialmente se utilizó Pt altamente orientado pero su costo, escasas en la naturaleza y su limitada tolerancia al envenenamiento dio como resultado ser un material inasequible.

La aleación de Pd con un metal de transición produce un efecto ligando o electrónico, que favore la desorción de especies que promueven el envenenamiento y conducen la oxidación del combustible por “vía directa”, produciendo costos más bajos y mejores propiedades catalíticas por la alta relación superficie/volumen de las NPs. Sin embargo, conseguir este tipo de NPs solo se logra considerando diferentes variables como el método de síntesis, electrolito, sustrato, potencial y tiempo. La electrodeposición es una técnica fácil que permite obtener diversas morfologías sumado al uso de disolventes no acuosos de tipo III, formados por cloruro de colina y un donante de enlace de hidrógeno, electrolitos que permiten la electrodeposición de iones metálicos evitando su precipitación en hidróxidos insolubles.

Existen diversos artículos publicados desde 2014 sobre la electrodeposición de Co, Pd y Ni en disolventes eutécticos profundos, no obstante, el número se reduce cuando se trata de las aleaciones Pd–Ni y Pd–Co, dado que recientemente se han considerado como candidatos potenciales en la oxidación de ácido fórmico. La actividad catalítica del Pd mejora cuando se adiciona un segundo metal debido a la electrodeposición anómala, la cual sucede principalmente en la co–deposición de metales del grupo hierro (hierro, cobalto y níquel).

Entonces la electrodeposición permite obtener aleaciones Pd–Ni y Pd–Co por la aplicación de un potencial constante mediante cronoamperometría en consecuencia el transitorio potencioestático de densidad de corriente ($j-t$) puede ser analizado a profundidad con modelos teóricos, suministrando información sustancial sobre el proceso de nucleación y crecimiento de la aleación aunado a los valores de la densidad numérica de sitios activos (N_0), la velocidad de nucleación (A) y el coeficiente de difusión (D), adquiriendo una idea clara del proceso y tipo de depósito que se espera obtener.

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

Los metales de transición presentan propiedades notables que los hacen singulares y aptos para una diversidad de aplicaciones relacionadas con la biomedicina [1, 2], dispositivos de almacenamiento de energía [3, 4], transformadores, inductores de película delgada y sensores gigantes [5] debido a las propiedades magnéticas propias del Co y Ni [6]. Por otra parte, el paladio ha sido catalogado como uno de los mejores catalizadores monometálicos que exhiben propiedades semejantes a las del Pt [7], logrando así que los investigadores centraran su atención en la oxidación de moléculas aplicadas a las celdas de combustible de ácido fórmico [8], etanol [9] y metanol [10] por mencionar algunas.

Entre los métodos de obtención de NPs se encuentra la electrodeposición, proceso que ha permitido darles gran diversidad de aplicaciones, aprovechando así las propiedades del cobalto y níquel. Durante varios años se ha centrado el estudio en estos metales a partir de diferentes electrolitos acuosos, requiriendo el uso de ácidos (HCl, H₂SO₄) [11] o bases (NaOH) [12] para ajuste de pH. Y es esta variable la resultante de un inconveniente mayor, dada su variación, se libera hidrogeno, resultando en la formación de hidróxidos no deseables, el H₃BO₃ se empezó a emplear como solución amortiguadora en la electrodeposición de cobalto [13]. Pese a esto, los óxidos e hidróxidos metálicos están presentes en los electrodepósitos de Co [14–16].

No obstante, las investigaciones realizadas en electrolitos acuosos permitieron ampliar el panorama sobre la electrodeposición de cobalto, por ejemplo: se han logrado obtener diferentes morfologías como hojuelas de Co sobre láminas de Ti con un espesor medio de aproximadamente 10 nm, cuando el soporte cambia a una malla de acero se observan granos mejor descritos como rosas del desierto con un tamaño promedio de 300 nm, así mismo la capa de cobalto depositada sobre Cu consiste en granos empaquetados con un tamaño promedio de 1 μm, finalmente se da la formación de placas de Co con 50 nm de espesor sobre espuma de níquel [17], por lo tanto, está claro que el uso de distintos sustratos causan la formación de morfologías y nanoestructuras diferentes de cobalto.

Por otra parte, se ha indagado en los efectos que juegan el potencial y temperatura. Si el potencial de deposición se incrementa existe mayor tendencia hacia la obtención de partículas de mayor tamaño [18], además, pueden encontrarse diferentes grados de recubrimiento en la deposición de películas [19]. En cambio, un aumento en la temperatura favorece la tasa de deposición, de igual modo, existe mayor probabilidad de que partículas de impurezas como el hidrógeno se incorporen a los cristallitos formando soluciones solidas intersticiales; estas impurezas actúan como centros activos de las capas monometálicas, dando lugar a una disminución en el espesor de morfologías como lo son los nanotubos [20].

Si bien la electrodeposición es un método de síntesis que permite lograr un sin fin de morfologías que resultan ser dependientes del electrolito [21], sustrato [22], temperatura y potencial; a pesar de ello, se debe partir de un intervalo de potencial en el cual sea posible identificar las reacciones reducción–oxidación de la especie de interés, para lo cual, se deben tomar en cuenta los límites de trabajo de esta variable, en Co se ha reportado -1.5

a 0.1 V [23], algo similar sucede con Ni (-0.7 a 0.6 V), por el contrario el Pd exhibe límites de reducción más cortos (-0.3 a 1.0 V) [24].

1.3 Líquidos Iónicos

La utilización de compuestos orgánicos volátiles (COV) en gran parte de la industria química ha generado problemas evidentes en la capa de ozono a causa de los gases de efecto invernadero que emiten, generando una necesidad absoluta de modificar determinados procesos químicos, teniendo en cuenta esto, en 1987 se firma el Protocolo de Montreal [25]. Con el fin de cumplirlo, nacen nuevas alternativas como el uso de líquidos iónicos (ILs, *Ionic Liquids*) como disolventes. Un IL es una sal formada por un catión orgánico y un anión inorgánico/orgánico [26], la Figura 1.1 muestra una lista de cationes y aniones empleados en los ILs [27], sin embargo, existen más de un millón de estos ILs [28] que tienen alta conductividad, son inodoros, fáciles de manipular, y líquidos a temperatura ambiente. Además, son un conducto para la formación de polímeros y sistemas bifásicos [29].

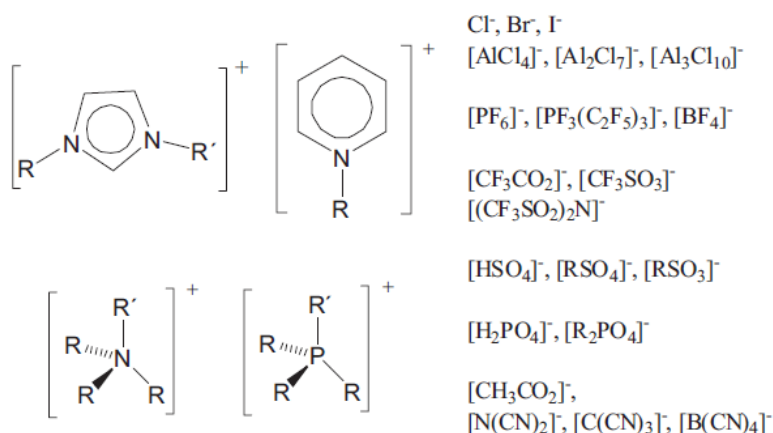


Figura 1.1 Aniones y cationes típicos en la formación de ILs [33].

En cuanto a las aplicaciones de estos solventes se incluye su uso en catálisis, como aditivos, solventes y en electroquímica (revestimientos metálicos, sensores, celdas solares) [30]. Por otra parte, su utilización en la industria necesita una plena justificación como “disolventes verdes” dado que pruebas de toxicidad realizadas a una gran variedad de IL (1-butil-, 1-hexil-3-metilimidazolio, bromuros de piperidinio, pirrolidinio y cloruro de colina) presentaban baja biodegradabilidad [31] siendo una amenaza para el medio ambiente y sistemas acuáticos, sin embargo, las pruebas de toxicidad realizadas al cloruro de colina no muestran efectos en el desarrollo embrionario de algunas especies de peces siendo así el catión colina menos tóxico que otros IL's como el imidazolio [32].

1.4 Disolventes Eutécticos profundos (DEP)

Andrew P. Abbott es considerado el pionero de los DEP, clasificándolos en 4 tipos, ver Tabla 1; inició sus investigaciones en el área de los ILs, sin embargo, experimentó con una mezcla de sales de amonio cuaternario como: cloruro de hidroxietiltrimetilamonio (colina) con urea dando como resultado un disolvente líquido a temperatura ambiente, produciendo un eutéctico en una proporción 1:2 de los componentes [33]. La clasificación de los DEP incluye 4 tipos (Tabla 1.1), así mismo el nombre DEP se debe al punto de fusión bajo que genera la mezcla, la Figura 1.2 muestra un diagrama de fases de estas mezclas eutécticas, que pueden ser formadas por una gran diversidad de cationes (Cat^+) amonio, fosfonio o sulfonio y una base de Lewis (X^-) generalmente el anión haluro de la sal, donde Y es una base de Lewis o de Brønsted y z es el número de moléculas de Y [34].

Tabla 1.1 Clasificación de los DEP (Cat^+X^-zY) [35].

Tipo	Formula	Términos	
I	$Cat^+X^-zMCl_x^-$	M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In	Halogenuro metálico y sal de amonio cuaternario.
II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe	Halogenuro metálico hidratado y sal de amonio cuaternaria.
III	Cat^+X^-zRZ	Z: $CONH_2, COOH, OH$	Cloruro de colina y donantes de enlaces de hidrógeno
IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	M: Al, Zn; Z: $CONH_2, OH$	Hidrato de cloruro metálico y un donante de enlaces de hidrógeno

Entre las grandes ventajas que conforman otro rasgo de los DEP, es que sus materias primas son económicamente viables [36], poseen toxicidad relativamente baja o nula y su extraordinaria biodegradabilidad [37], debido a su impacto ecológico mínimo, los DEP sustituyen gradualmente a los COV.

Como se ha dicho poseen buenas cualidades como electrolitos (alta conductividad, viscosidad baja, no son inflamables, presiones de vapor mínimas y fácil reciclaje) es así que la electrodeposición de metales (Ni, Cr, Zn, Al, Cu, Ag, Mg, Co, Pd y sus aleaciones) [38] es una aplicación obvia, debido a las diversas morfologías de los depósitos, por ejemplo electrodepositos de Pd a partir de reline son de grano fino, sin microfisuras, nódulos densos y compactos [39, 40], en cambio una morfología cuasi-esférica es obtenida en la electrodeposición de NPs Ni [41]; el electrodeposito de cobalto exhibe morfologías parecidas a las llamadas rosas del desierto, además de nanobarras, nanohojas o nanoplacas [22].

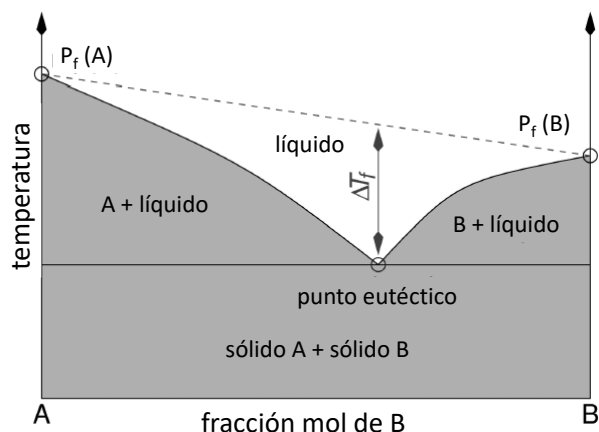


Figura 1.2 Diagrama de fases esquemático del punto eutéctico de los DEP [34].

1.5 Electrodeposición de Co, Ni y Pd, DEP

A partir de las limitaciones encontradas en los electrolitos acuosos, algunos investigadores optaron por utilizar IL's como medios para la electrodeposición de NPs, resultando ser efectivos en la obtención de electrodepositos metálicos [42], pero lograrlos sobre superficies metálicas, requiere un alto sobrepotencial [43], aunado a esto, en algunos casos los depósitos presentan mínima adhesión producto de la inhibición de procesos que suceden en la superficie del electrodo (adsorción, difusión y crecimiento) dando lugar a la formación de NPs dispersas en el IL causado por la acumulación de especies catiónicas, presentes, entre el electrodo y el electrolito [44]. Hay que mencionar, además que la preparación de un IL requiere pasos complejos y temperaturas mayores a los 50 °C por tiempos prolongados [45].

Al mismo tiempo, Abbott presentaba a los DEP de tipo III [33] con cualidades superiores en control/eficiencia del proceso, en un primer panorama, el mecanismo de nucleación y crecimiento puede ser descrito por modelos como el formulado por Scharifker–Hills, el cual abordaremos más adelante, si bien ha sido propuesto en soluciones acuosas es bien aplicable en medios electrolíticos como los DEP, facilitando información sustancial sobre el comportamiento de la especie [46]. Entre los DEP más utilizados para la electrodeposición de metales se encuentra el relíne [47] y ethaline [48] ambos base cloruro de colina.

Los estudios realizados a través de estos DEP han sido favorables en la obtención de depósitos metálicos con morfologías complejas como las llamadas rosas del desierto de Co [22], las nanopartículas core–shell con una coraza de Pd(OH)₂ y un corazón de Pd metálico [49] o nanoestructuras arrugadas compuestas de Ni, sin embargo, estas morfologías cambian si se modifica la especie electroactiva, temperatura, concentración, electrolito, potencial, tiempo y sustrato, la mayoría de estas variables son dependientes del factor humano exceptuando al potencial que depende de las demás.

Algunos autores han reportado valores para la electrodeposición de Ni (II) en -0.8 V sobre un electrodo de carbono vítreo (glassy carbon electrode, GCE) [41, 50] y -0.6 V para electrodos de trabajo metálicos, acero baja aleación [51] y Cu [52]. El Co se ha logrado depositar a partir de -0.9 V a 15 °C, favoreciéndose la reducción hasta -0.75 V a temperaturas mayores a los 40 °C en GCE [47], la densidad de corriente (j) incrementa y la viscosidad baja dando un aumento en la actividad iónica del Co, no obstante, si se varía la concentración el potencial se desplazará a valores menos negativos dado el reemplazo de los iones disponibles en los alrededores del electrodo de trabajo facilitando la descarga catódica [53]. Se debe agregar que la reducción de Pd (II) se ha registrado en sobrepotenciales de -0.20 V [54], así mismo las respuestas voltamperométricas presentan picos relacionados con la ad- y ab-sorción de hidrogeno en -0.4 V proceso ya registrado en soluciones acuosas [55], en medios electrolíticos como los DEP este proceso es atribuido al agua residual presente.

1.6 Síntesis de nanopartículas (NPs) bimetalicas

La electrodeposición de una aleación (M_1-M_2) a partir de DEP es una investigación relativamente nueva, sin embargo, varios autores han centrado sus investigaciones en la formación de recubrimientos Zn-Sn [56], Zn- Ni [57], Zn-Mn [58], Cu-Sn [59] para su aplicación en protección ante la corrosión, otros evaluaron el efecto de los aditivos [60], algunos más prefirieron investigar en el campo de los electrocatalizadores utilizando aleaciones de Pd y Pt [61-63], también se descubrieron aplicaciones fotovoltaicas: aleación Cu-In [64].

Encontraron que al incorporar un segundo metal (M_2) a su sistema, los iones de M_2 influían en la reacción de reducción de M_1 , el pico catódico resultaba ser más amplio y se desplazaba hacia valores menos negativos, demostraron que es posible electrodepositar recubrimientos formados por materiales metálicos, a partir de una simple mezcla de DEP mediante la adición de sales de M_1 y M_2 . Como lo reportado Zhou Cao *et al.* (2016) [65] la morfología y composición de la aleación varía con el potencial aplicado, lo cual puede deberse a la electrodeposición anómala que se caracteriza por el hecho de que el metal termodinámicamente menos noble se deposita de forma preferencial en los electrolitos acuosos que contienen iones nobles. Este fenómeno se ha informado principalmente en la co-deposición de metales del grupo hierro (hierro, cobalto y níquel) y zinc, cadmio o estaño con metales del grupo hierro [66-68].

1.6.1 Electrodeposición de PdCo, DEP

Es bien sabido que el paladio presenta propiedades y características que lo hacen ser uno de los mejores electrocatalizadores [69], las últimas investigaciones revelan el esfuerzo que se ha dedicado a la síntesis de NPs-BM base paladio [70], siendo el principal motivo el aumento en la actividad catalítica del Pd cuando se adiciona un segundo metal como el

Co [71], esta estrategia ha funcionado y se ha demostrado debido a la gran variedad de aplicaciones de esta aleación como la reacción de reducción de oxígeno [72] oxidación de metanol [73], compuestos para cátodos en celdas de combustible de urea directa [74], reacción de reducción de ácido fórmico [75], entre otras.

Aunado a esto se ha buscado que la síntesis de NPs Pd-Co sea fácil sin perder sus excelentes propiedades fisicoquímicas [69] por ejemplo se ha revelado que las NPs de aleaciones que presentan una estructura FCC tienen una mejor actividad catalítica debido a la disminución del parámetro de red y tamaño de cristalito [76]. Sin embargo, quienes han logrado obtener esta estructura han utilizado métodos de síntesis demasiado complejos que involucran una serie de pasos complicados como la reducción de NaBH_4 [3, 73, 77, 78], sol-gel [79], co-precipitación [80] y electrogiro-carbonización [81] por mencionar algunos.

En cambio, varios investigadores han optado por un método electroquímico que resulta ser más sencillo permitiendo el control del tamaño y morfología con la variación del potencial y tiempo [82]. Además, S. Tominaka *et al.* (2008) [77] sintetizó NPs Pd-Co a partir de la aplicación constante de corriente (-0.01 o -0.2 Acm^{-2}), Z. Cao *et al.* (2016) [65] obtuvieron NPs Pd-Co mediante voltamperometría cíclica después de 20 ciclos, finalmente, M. Vafaei *et al.* (2015) [71] utilizó cronoamperometría como medio de electrodeposición a un potencial de -1.2 V viéndose favorecido un depósito con centro de Pd seguido de una coraza bimetalica de Pd-Co.

De acuerdo con lo anterior vale la pena mencionar que hay muy pocos estudios que hayan abordado el análisis teórico de los $j-t$. Por ello este proyecto de investigación se centra en la evaluación del proceso de electrodeposición de Pd-Co por medio de un modelo teórico a partir de un electrolito basado en DEP, reline, mezcla eutéctica de cloruro de colina y urea con contenido molar 1:2.

1.6.2 Electrodeposición de Pd-Ni, DEP

La electrodeposición simultánea de la aleación paladio-níquel demostró que puede obtenerse a pesar de la diferencia de sus potenciales estándar, ya que la densidad de corriente aplicada para la formación de la aleación es superior a la del paladio [83], esto ha sido comprobado en disolventes acuosos y líquidos iónicos [84], además, se ha identificado que los depósitos bimetalicos se ven afectados directamente por la concentración de las especies (Pd y Ni), la temperatura, el sustrato, el potencial aplicado y el pH. La influencia de estas variables en soluciones acuosas es un factor importante en la formación de complejos, de acuerdo con los diagramas de distribución (ver Anexo A, Imagen 1) un incremento en la concentración de cloruros consolida la formación de complejos de agua- (H_2O), cloro- (Cl^-) y cloroagua ($\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$) de Ni(II) y Pd(II) [85].

Si bien, los investigadores se han dedicado a buscar catalizadores eficientes que puedan ser aplicados en celdas de combustible, guiándose a través de dos perspectivas, la primera engloba la obtención de aleaciones de Pd con un metal de transición 3d con el fin de

mejorar la interacción entre los intermediarios o reactivos de la reacción y el catalizador, la segunda, se relaciona con los sitios activos de Pd [86]; la mejora de la estabilidad del catalizador está enlazada con la presencia del intermediario CO formado durante las reacciones de oxidación, el CO está catalogado como un veneno superficial, los óxidos u hidróxidos combinados con metales nobles aumentan su efecto sinérgico y sus interacciones electrónicas, formando un catalizador bimetalico eficiente que facilita la disociación del agua dando lugar a especies de OH^- que contribuyen a la rápida eliminación oxidativa del CO aumentando el rendimiento del catalizador por la liberación de los sitios activos, evitando el envenenamiento durante las reacciones de oxidación [87].

Las aleaciones bimetalicas Pd–Ni obtenidas por transitorios potencioestáticos muestran mayor capacidad de recuperar la perdida de actividad catalítica y mejor tolerancia al envenenamiento que el Pd en reacciones de oxidación de etanol [88, 89], otro rasgo de los catalizadores bimetalicos es la morfología, estructuras porosas o diferentes a las películas proveen una gran área superficial con más sitios activos disponibles favoreciendo el transporte de masa [90], la electrodeposición es un método de síntesis que permite controlar el tamaño y morfología de los depósitos por medio del potencial aplicado.

1.7 Modelos teóricos de nucleación y crecimiento electroquímico

Los transitorios potencioestáticos de corriente pueden ser descritos por medio de modelos teóricos que explican la cinética de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, permitiendo obtener parámetros cinéticos. A continuación, se mencionan algunos de estos modelos de nucleación y crecimiento electroquímico.

1.7.1 Modelo de Scharifker–Hills

Se trata de un modelo útil, que utiliza los máximos de corriente (i_m) y tiempo (t_m) del transitorio potencioestático experimental, para la obtención de las curvas adimensionales relacionadas con la nucleación instantánea y progresiva [91].

Al comienzo de cada transitorio potencioestático de corriente ($i-t$) existe una corriente de carga que decae durante el proceso de nucleación y crecimiento de los cúmulos metálicos. La parte siguiente refleja el incremento de corriente a medida que el área electroactiva crece, por dos cuestiones, el aumento de tamaño de los núcleos independientes y/o el número de núcleos. Durante esta etapa de crecimiento del electrodepósito, los núcleos desarrollan zonas de difusión, alrededor de sí mismos y estas zonas se superponen, la transferencia de masa hemisférica da paso a la transferencia de masa lineal a una superficie efectivamente plana, finalmente la corriente cae y la gráfica $i-t$ se aproxima a la difusión total correspondiente al área total de la superficie del electrodo.

Los autores asumen que los núcleos crecen independientes entre sí, si la nucleación es instantánea los núcleos serían de las mismas edades y crecerían a la misma velocidad,

sucedería lo contrario al tratarse de nucleación progresiva. Las expresiones resultantes del análisis de la corriente máxima para la nucleación instantánea y progresiva se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Expresiones resultantes del análisis de los máximos actuales para la nucleación instantánea y progresiva.

<i>Nucleación Instantánea</i>		<i>Nucleación Progresiva</i>	
$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$	(1)	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty\pi k'D}\right)^{1/2}$	(5)
$i_m = 0.6382zFDc(kN)^{1/2}$	(2)	$i_m = 0.4615zFD^{3/4}c(k'AN_\infty)^{1/4}$	(6)
$i_m^2 t_m = 0.1629(zFc)^2 D$	(3)	$i_m^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D$	(7)
$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2$	(4)	$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2$	(8)

Donde i es la corriente dada por el transitorio de corriente potencioestático, zF es la carga molar de las especies electrodepositadas, D es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la especie electroactiva, t el tiempo, N es el número total de núcleos, ρ es la densidad atómica del metal, A es la frecuencia de la nucleación por sitio activo y N_∞ es la densidad numérica de los sitios activos, k y k' son constantes numéricas determinadas por las condiciones del experimento, específicamente como se muestra en las ecuaciones (9) y (10):

$$k = (8\pi cM/\rho)^{1/2} \quad (9)$$

$$k' = \frac{4}{3}(8\pi cM/\rho)^{1/2} \quad (10)$$

Quedando las expresiones definidas para cada nucleación de la siguiente forma:

Instantánea

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (11)$$

Progresiva

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)] \quad (12)$$

1.7.2 Modelo de Scharifker–Mostany

En particular este modelo teórico para nucleación tridimensional controlada por difusión y crecimiento [92], considera el área equivalente de la superficie plana (πr_d^2) hacia la cual existe una difusión lineal del material, mismo que sería transferido por difusión esférica, a un centro de crecimiento hemisférico. Puesto que la nucleación sucede sobre la superficie de forma aleatoria en una limitada densidad numérica de sitios activos (N_0), la probabilidad de que estos núcleos en crecimiento sean equivalentes con el tiempo (t), se determina por la ecuación (13):

$$-dN_{0,t}/dt = AN_{0,t} \quad (13)$$

Con $N_{0,t}$, como la densidad numérica de sitios activos disponibles para nucleación en t . Integrando la Ec. (13) si $N_{0,t} = N_0$, se obtiene la ecuación (14),

$$N_{0,t} = N_0 \exp(-At) \quad (14)$$

Ahora, la aparición de núcleos sobre el electrodo se encuentra determinada por la ecuación (15):

$$dN/dt = AN_{0,t} = AN_{0,t} \exp(-At) \quad (15)$$

La ecuación de Poisson ayuda a calcular la probabilidad de que un punto específico, seleccionado eventualmente en la superficie del electrodo, sea cruzado por ni más ni menos que m zonas de difusión, teniendo la ecuación (16).

$$P_m E^m \exp(-E) / m! \quad (16)$$

E es la expectativa numérica, tomando en cuenta que el área fraccional del electrodo (P_0) que se mantiene limpia, dado que E cambia con el tiempo como se muestra en la ecuación (17):

$$P_0 = \exp(-E) \quad (17)$$

Por lo anterior, la ecuación (18) determina el número de zonas de difusión que consiguen cubrir un punto específico:

$$E = \int_0^{(kDt)^{1/2}} \int_{R^2/kD}^t 2\pi R A N_0 \exp[-A(t-u)] du dR = N_0 \pi k D [t + (1 - e^{-At})/A] \quad (18)$$

Si denominamos a $\theta = 1 - \exp(-E)$ como el área fraccional de las zonas de difusión, en ese caso:

$$\theta = 1 - \exp\{-N_0 \pi k D [t - (1 - e^{-At})]\} \quad (19)$$

A su vez, la densidad de corriente (j) sobre el electrodo, está determinada de la siguiente forma:

$$j(t) = (zFD^{1/2}c/\pi^{1/2}t^{1/2})(1 - \exp\{-N_0 \pi k D [t - (1 - e^{-At})/A]\}) \quad (20)$$

Donde j es la densidad de corriente dada por el $j-t$ experimental.

1.7.3 Modelo de Heerman-Tarallo

El modelo propuesto por Heerman y Tarallo [93] considera nucleación crecimiento 3D cuando los límites de t son demasiado cortos, además de la no existencia de superposición de campos de difusión a diferencia del modelo de Scharifker y Mostany [92], esto para $i-t$ experimentales con valores altos de N_0 y valores bajos de A , proponiendo las siguientes ecuaciones:

$$j(t) = (zFDc(\pi Dt)^{-1/2} \varphi \vartheta)(1 - \exp\{-N_0 \pi k D t \varphi\}) \quad (21)$$

$$\varphi(t) = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \quad (22)$$

$$\theta(t) = (1 - \exp(-P_2 t \varphi(t))) \quad (23)$$

La expresión $\vartheta \equiv \vartheta[(At)^{1/2}]$ está asociada con la integral de Dawson, dada por:

$$\vartheta = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp\lambda^2 d\lambda \cong 1 - \left[\frac{a+b(At)^{1/2}}{\left(1-c(At)^{1/2}+d(At)\right)(At)^{1/2}} \right] \quad (24)$$

De esta forma la ecuación general queda parametrizada para su aplicación en el ajuste teórico de $j-t$ experimentales.

$$j(t) = (P_1 t^{-1/2}) \left(\frac{1 - \left[\frac{a+b(At)^{1/2}}{\left(1-c(At)^{1/2}+d(At)\right)(At)^{1/2}} \right]}{1 - \frac{1-\exp(-At)}{At}} \right) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 t \left[1 - \frac{1-\exp(-At)}{At} \right] \right\} \right) \quad (25)$$

Con $a= 0.051314213$, $b= 0.47910725$, $c= 1.2068142$ y $d= 1.185724$. La densidad de corriente 3D (j_{3D}) esta dada por la ecuación (26):

$$j_{3D}(t) = P_1 t^{-1/2} \frac{\vartheta}{\phi} \theta(t) \quad (26)$$

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad (27)$$

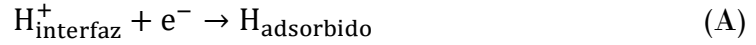
$$P_2 = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{Mc_0}{\rho} \right)^{1/2} N_0 \quad (28)$$

Con los parámetros P_1 y P_2 es posible calcular el valor de D (coeficiente de difusión) y N_0 (densidad numérica de sitios activos), tomando en cuenta que F es la constante de Faraday, z es el número de electrones transferidos, M es la masa molar, c_0 es la concentración, t el tiempo del transitorio $j-t$ experimental, ρ es la densidad del metal y finalmente el valor de A se puede obtener directamente del ajuste teórico.

1.7.4 Modelo de Palomar–Pardavé y colaboradores

Los $j-t$ experimentales obtenidos de determinados sistemas presentan una desviación en la densidad de corriente a $t/t_m > 1$, los valores no ajustan teóricamente, Palomar–Pardavé *et al.* (2005) [94] plantean que esto se debe a reacciones concomitantes, como la reducción de protones (ver reacción A), los experimentos realizados en CoCl_2 en una disolución

acuosa revelan que la reducción de protones ocurre de forma simultánea con la difusión limitada por el crecimiento 3D sobre los núcleos de cobalto.



Por lo anterior, proponen la contribución de una densidad de corriente asociada con la reducción de protones, sin embargo, investigaciones recientes de estos autores reportan la aplicación de esta contribución en la electrodeposición de Ni [95], Ni-Co [96], Pd [97] a partir de un DEP, es decir, la reducción de agua residual presente en los DEP genera una contribución adicional (j_{RA}) en la nucleación y crecimiento 3D, y es descrita por las ecuaciones (29) a (36).

$$j_{\text{RA}}(t) = P_4 S(t) \quad (29)$$

$$P_4 = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} z_{\text{RA}} F k_{\text{RA}} \quad (30)$$

k_{RA} es la constante de velocidad y $z_{\text{RA}} F$ es la carga molar transferida, durante la reducción de protones sobre el electrodepósito metálico. Por lo tanto, considerando esta contribución y tomando en cuenta la contribución 3D (j_{3D}) propuesta por Scharifker y Mostany [92], la densidad de corriente total queda de la siguiente forma:

$$j_{\text{total}}(t) = j_{\text{3D}}(t) + j_{\text{RA}}(t) \quad (31)$$

Entonces parametrizando la ecuación (31):

$$j_{\text{total}}(t) = (P_4 + P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (32)$$

$$j_{\text{3D}}(t) = (P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (33)$$

$$j_{\text{RA}}(t) = P_4 \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (34)$$

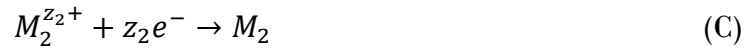
$$P_1 = \frac{z_{\text{FD}}^{1/2} c_0}{\pi^{1/2}} \quad (35)$$

$$P_2 = N_0 \pi D \left(\frac{8\pi M c_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (36)$$

Estas ecuaciones pueden ser utilizadas para ajustar teóricamente los $j-t$ experimentales, con el fin de obtener los parámetros cinéticos para un sistema determinado, así como la contribución de agua residual.

1.7.5 Modelo de Díaz–Morales y colaboradores

Las diversas aplicaciones de las aleaciones en diferentes sectores de la tecnología han dado lugar al desarrollo de materiales que tengan propiedades magnéticas, biocompatibles, con memoria de forma y que sean superconductores. Aunado a esto la electrodeposición ha demostrado ser un método versátil y simple para la preparación de aleaciones, sin embargo, la temperatura, la densidad de corriente y el disolvente son cruciales en la morfología y composición de la aleación, por lo cual resulta que la electrodeposición de aleaciones es un tanto compleja, así mismo carece de una descripción sólida, Díaz–Morales *et al.* (2013) [98] desarrollaron un modelo que describe la cinética de la electrodeposición de sistemas bimetálicos, lo cual engloba las reacciones de reducción de iones metálicos $M_1^{z_1+}$ y $M_2^{z_2+}$ de la solución (reacciones B y C).



El crecimiento de un núcleo bimetálico esta descrito por la segunda Ley de Fick con las concentraciones expresadas como C_1 y C_2 , D_1 y D_2 como los coeficientes de difusión de los iones en solución.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) \quad (37)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) \quad (38)$$

Considerando que $\gamma = C_1^*/C_2^*$, con C_1^* y C_2^* como las concentraciones de las especies de dos componentes en solución. La suma de (37) y (38) en términos de la concentración de un solo componente $C = \gamma C_2$, se expresa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1} \right) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (39)$$

La ecuación (39) describe el perfil de un pseudo-ion con concentración $C^* = \gamma C_2^* = C_1^*$ y coeficiente de difusión aparente $D_a = [(\gamma D_1 + D_2)/(\gamma + 1)]$ el cual varía con las concentraciones de iones depositados. Ahora considerando que $\gamma = C_1/C_2$, la difusión de un pseudo-ion con una concentración general C^* y un coeficiente de transporte de masa y carga $D_w = (\gamma z_1 D_1 + z_2 D_2)/(\gamma(z_1 x_1 + z_2 x_2))$ como suma ponderada de los respectivos flujos de los dos componentes, con $x_1 = C_1^*/(C_1^* + C_2^*)$ y $x_2 = C_2^*/(C_1^* + C_2^*)$, está dado por la ecuación (40).

$$\frac{j}{S_c} = \frac{j_1 + j_2}{S_c} = -D_w F \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_{r=r_0} \quad (40)$$

Los autores consideraron que la nucleación ocurre en una densidad numérica limitada N_0 de sitios activos inicialmente disponibles en la superficie del electrodo, siendo que la densidad numérica de núcleos $N(t)$ es:

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (41)$$

Con A como la tasa de conversión de sitios activos en núcleos en crecimiento. Cuando $A \downarrow$, $N(t) = N_0 A t$ el proceso de nucleación es progresivo y si $A \uparrow$, $N(t) = N_0$ la nucleación es instantánea.

En el momento que el tamaño y número de núcleos son lo suficientemente pequeños como para que el crecimiento se produzca independientemente unos de otros, la densidad de corriente (j), generada durante el crecimiento de un cúmulo bimetálico esférico está dada por la ecuación (42). En las primeras etapas la difusión esférica en estado estacionario es suficiente por lo tanto es posible simplificar esta ecuación despreciando el término de difusión planar dependiente del tiempo.

$$j = -D_w F S_c C^* \left[\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_a t}} \right] \quad (42)$$

$$j = -D_w F S_c \frac{C^*}{r_0} \quad (43)$$

Donde:

S_c es el área superficial del cúmulo, r_0 es el radio de un núcleo bimetálico esférico, z electrones transferidos, F constante de Faraday.

Una vez que los campos de difusión individuales interactúan y se superponen entre sí, los autores pudieron formular una expresión para el transitorio potencioestático de densidad de corriente durante la electrodeposición de clústers bimetálicos (44).

$$S = \sqrt{\pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} t} \quad (44)$$

Con

$$k = \sqrt{8\pi C^*(x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad (45)$$

$v_{m,i}$ es el volumen molar de cada uno de los componentes. Finalmente, si las zonas de difusión de N núcleos crecen en la superficie del electrodo sin interactuar entre sí, entonces la cobertura es $\theta_{ex} = NS$

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \int_0^t (1 - e^{-At}) t dt = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \quad (46)$$

Para obtener la ecuación general aplicada a la electrodeposición de clústers bimetálicos, se relaciona la ecuación (46) con el teorema de Avrami $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$, por lo que, considerando el flujo de difusión planar a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión, es:

$$j = -\frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (47)$$

Díaz–Morales *et al.* (2013) [98], utilizaron este modelo para describir la cinética de nucleación y crecimiento de fases bimetálicas de Ag–Hg a dos diferentes concentraciones, la primera 2×10^{-3} M AgNO₃ + 8×10^{-3} M Hg₂(NO₃)₂ y la segunda 7×10^{-3} M AgNO₃ + 3×10^{-3} M Hg₂(NO₃)₂ a partir de una solución acuosa de 1 M KNO₃ + 0.1 M HNO₃, si bien la ecuación (47) fue formulada para sistemas en solución acuosa, Aldana–González *et al.* (2019) [99] y Landa–Castro *et al.* (2020) [96] utilizaron este modelo teórico para describir el comportamiento de sistemas bimetálicos Mn–Zn y Ni–Co respectivamente a partir de disolventes eutécticos profundos, los resultados muestran un buen ajuste del modelo con los datos experimentales obtenidos. Existe evidencia en la literatura que sostiene la idea

de aplicar este modelo a nuestros sistemas bimetalicos de Pd–Ni y Pd–Co en DEP, para describir el comportamiento de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente.

1.8 NPs metálicas

Las nanopartículas metálicas son estructuras a escala nanométrica entre 1 a 100 nm, conformadas de metales (Pt, Pd, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, etc.) o sus compuestos (óxidos, hidróxidos etc.) o NPs–BM producto de la combinación de dos metales, pueden ser de diferentes tamaños, composición y presentar una gran variedad de morfologías, estructuras y propiedades, han adquirido importancia debido a sus características avanzadas por el confinamiento cuántico [100–102].

1.8.1 Propiedades fisicoquímicas de las NPs metálicas

Desde hace más de 30 años las NPs han sido objeto de investigación por sus propiedades físicas y químicas, siendo las responsables del “boom” de la tecnología, hoy en día se conserva la expectativa de encontrarles propiedades nuevas, el tamaño nanométrico de las NPs está relacionado directamente con la dimensionalidad y fue designado por el físico japonés R. Kubo en 1962 como “efecto de tamaño cuántico (quantum size effect, QSE)” [103], una vez que se reduce el tamaño de partícula a proporciones nanométricas la distancia entre los niveles de energía se incrementa, es decir, el tamaño de las NPs se vuelve relevante desde el punto de vista de las características electrónicas [104].

El QSE explica la teoría del confinamiento cuántico a través de la mecánica cuántica, imaginemos que un electrón (e^-) se encuentra con total libertad de movimiento hacia niveles de energía especiales, entonces se decide encerrar el electrón dentro de una caja pequeña, es decir, disminuimos el tamaño de partícula a nanómetros con el fin de que el movimiento del e^- quede restringido, a esto se le llama discreción, como resultado se aumenta la banda prohibida del material y los niveles de energía se vuelven discretos (Figura 1.3 a), puntos oscuros). La Figura 1.3 b), ejemplifica la separación de banda para un material a granel (E_g) y en partículas de tamaño nanométrico (E_{sq}) se indica la separación de energía entre el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, es decir, nivel de Fermi), nótese que $E_g < E_{sq}$ [105, 106].

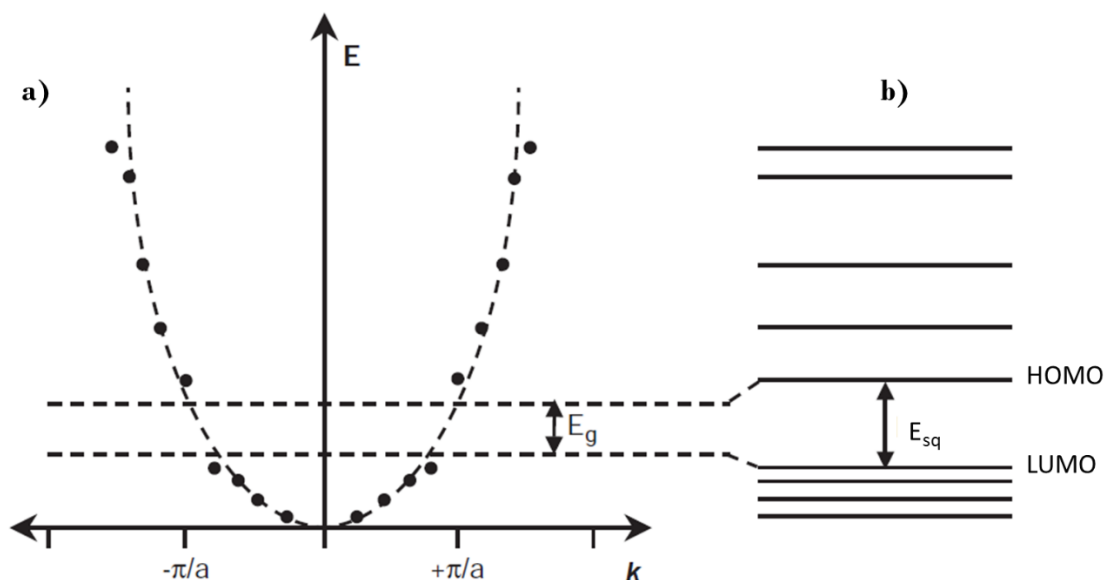


Figura 1.3 a) Gráfico de la energía (E) vs el vector de onda (k) para un e^- confinado en un cristal y b) esquema de la banda de estados de energía discretos para NPs [105].

Lo cual produce un efecto potenciador en las propiedades ópticas, catalíticas, eléctricas, magnéticas [105] y puntos de fusión [106] de las nanopartículas siendo mejores que los materiales a granel por dos causas: la primera relacionada con la distribución en niveles discretos de energía de las bandas electrónicas, resultado del confinamiento, en otras palabras, los niveles LUMO y HOMO determinan las propiedades fisicoquímicas del material [107]. Asimismo, la relación superficie/volumen por ejemplo, considerando partículas esféricas de diámetros (d , en unidades arbitrarias) iguales a 6, 4 y 1 representadas en la Figura 1.4, se puede obtener la relación superficie/volumen para cada una de ellas, es claro que a medida que el tamaño de partícula disminuye la relación duplica o triplica su valor, según sea el caso, en consecuencia, se tendrá una gran cantidad de átomos en la superficie de la red cristalina con bajo número de coordinación disponibles para la interacción [108].

Entonces la pregunta que surge es ¿Cómo se relaciona esto con catalizadores bimetalicos?, en los últimos años los investigadores han catalogado la actividad del catalizador por masa y área real de superficie, o sea, actividad másica y actividad superficial, respectivamente [109] se debe tomar en cuenta que el objetivo primordial es encontrar materiales con alta relación superficie/volumen, que sean catalíticos y versátiles, pero sobre todo económicos, la actividad másica es sustancial en este punto y es el porqué de los catalizadores bimetalicos, la adición de un segundo metal de transición con configuración electrónica $3d$ produce efectos sinérgicos, anclados con los estados electrónicos superficiales, cambios en la estructura electrónica de la matriz integrando esfuerzos de tensión o compresión en la red y el número de coordinación real en la

superficie, en otras palabras, existe una conexión entre la propiedad catalítica y la posición de los estados d del metal en el nivel de Fermi [110–116].

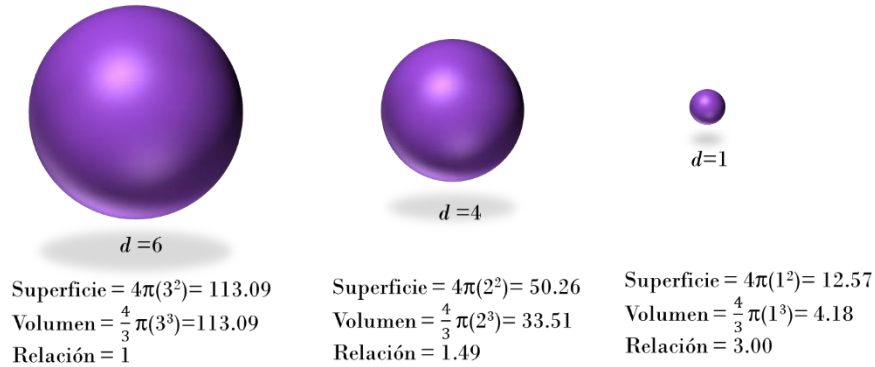


Figura 1.4 Representación esquemática de la relación superficie/volumen de partículas esféricas (d , en unidades arbitrarias).

1.8.2 Configuración de las NPs–BM

Hay tres configuraciones para las NPs–BM: heteroestructuras, corazón–envolvente y aleaciones o intermetálicos [117].

1. *Heteroestructuras*. Son series de estructuras de diferentes materiales, pueden ser 2 o más, que manifiestan propiedades específicas superiores en conductividad, capacitancia, estabilidad, potencia (MW) etc. Obtenidas por los efectos sinérgicos debido al espaciamiento de banda. [118, 119].
2. *Corazón–envolvente*. La estructura *core–shell* se basa en un corazón (*core*) y un envolvente (*shell*) de metales diferentes incluso podrían obtenerse a partir de sílice mesoporosa, polímeros o grafito. Cada parte tiene una función específica de acuerdo a la aplicación por ejemplo el *shell* da protección ante la corrosión o mejora las propiedades del núcleo como sucede en catálisis, por otra parte, el *core* produce efectos sinérgicos en la estructura del envolvente conduciendo a buenas propiedades, del mismo modo ayuda a disminuir costos [120–122].
3. *Aleaciones o intermetálicos*. Una aleación es una mezcla de dos o más metales, realizada con el objetivo de mejorar las propiedades de uno de esos metales, o, en algunos casos, producir o mejorar las propiedades que no se poseen en estado puro [123], dando lugar a estructuras cristalinas ordenadas. Mientras que los intermetálicos se desarrollan cuando el límite de solubilidad del metal puro es excedido. En ambos casos los materiales resultantes tienen buena resistencia a la

fluencia, corrosión, altos puntos de fusión, etc., con respecto a sus contrapartes monometálicas [124-126].

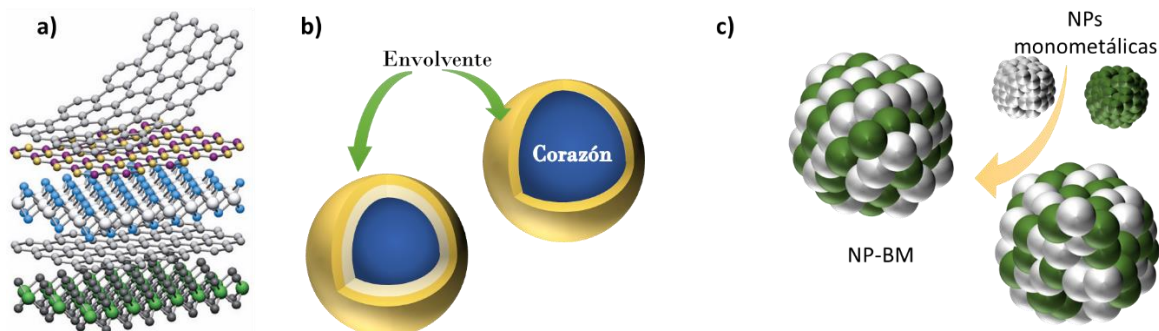


Figura 1.5 Clasificación de las NPs– BM, a) heteroestructuras [127], b) estructuras corazón–envolvente y de múltiples núcleos, c) estructuras intermetálicas o aleación.

En la Figura 1.5 se hace una representación de las 3 clasificaciones de las NPs–BM, las heteroestructuras son estructuras complejas formadas a partir de capas diferentes de materiales (metales o no metales) apilados una sobre otra como los bloques “lego” [127]. En cambio, las NPs–BM core–shell no distan mucho de la primera, conservan la misma metodología el envolvente se sintetiza sobre uno o varios núcleos previamente formados. Finalmente, la tipo aleación pueden ser estructuras ordenadas o desordenadas como las soluciones sólidas (sustitucional o intersticial) [128].

Se ha confirmado que las aleaciones de metales nobles como el paladio con Ni, Co o Fe produce catalizadores de bajo costo con mejores propiedades fisicoquímicas proporcionadas por ambos componentes [117], es por esto, que se han seleccionado al Co y Ni como metales de transición 3d junto al Pd para la obtención NPs–BM las cuales prometen ser buenos catalizadores en la oxidación de moléculas orgánicas.

1.9 Celdas de combustible

Alrededor de 1839 William Grove y Christian Friedrich Schoenbein realizaron los primeros experimentos utilizando laminas de Pt como catalizador entre el oxígeno e hidrogeno [129]. Pero fue hasta 1850 que se acuño el concepto de “celda de combustible (CCs)”. Las CCs son dispositivos prometedores para el futuro, funcionan con la adición constante de un combustible (hidrógeno) [130], dentro de la celda se llevan a cabo reacciones electroquímicas (oxidante–combustible) lo cual produce energía eléctrica, existen diversos tipos de CCs que dependen de la temperatura de funcionamiento y del electrolito utilizado [131, 132]. Sus mejores ventajas son: temperaturas de operación bajas, eficiencia independiente del tamaño, calor y agua como subproductos, mayor eficiencia termodinámica, versátiles a los cambios de voltaje [133].

1.9.1 Clasificación de las celdas de combustible

Al paso del tiempo los investigadores pusieron sus ojos en el futuro dando inicio a un vasto progreso en CCs, en la actualidad existen más de 15 tipos diferentes clasificadas conforme a la temperatura de trabajo, la potencia o el electrolito utilizado [134], M. S. Bhaskar *et al.* (2020) [134] realizaron un esquema completo de esta clasificación el cual se presenta en la Figura 1.6. La temperatura y potencia son algunos de los factores que han limitado su aplicación puesto que afectan directamente la vida útil de la CCs, también son los encargados de determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales utilizados [135].

Las cuales deben de coexistir junto con propiedades complementarias como la compatibilidad y estabilidad dentro de la celda, así mismo es importante considerar su resistencia mecánica, el coeficiente de expansión térmica y que sean fáciles de obtener en diferentes formas/morfologías sin exceder costos [136]. Es necesario que al aumentar la temperatura de trabajo las propiedades sean optimas brindando al catalizador la capacidad de resistir estos incrementos, evitando problemas en compatibilidad y estabilidad de la interfaz [137], adicionalmente se ha buscado la forma de utilizar el calor generado como producto de las reacciones electroquímicas para suministrar calor o generar más potencia con el uso de un motor térmico termodinámico acoplado a la CC, dando lugar a eficiencias de hasta un 90 % [137, 138].

El hidrógeno es esencial para el funcionamiento de las CC aun cuando es uno de los elementos más abundantes en el planeta rara vez se encuentra en estado puro [139], por consiguiente, el combustible utilizado debe ser rico en H_2 y el catalizador necesita poseer propiedades adecuadas para lograr la conversión de energía aprovechando eficientemente el H_2 contenido en el electrolito [140]. Ahora el estudio se centra en su producción, transporte, almacenamiento y catalizadores utilizados, abriendo toda una gama de posibilidades que se puede sumar a las más conocidas: CC en automóviles ligeros, montacargas, almacenamiento de energía o la combinación de calor/energía, recientemente se han estado explorando otras aplicaciones en transporte marítimo, aéreo y ferroviario [141, 142].

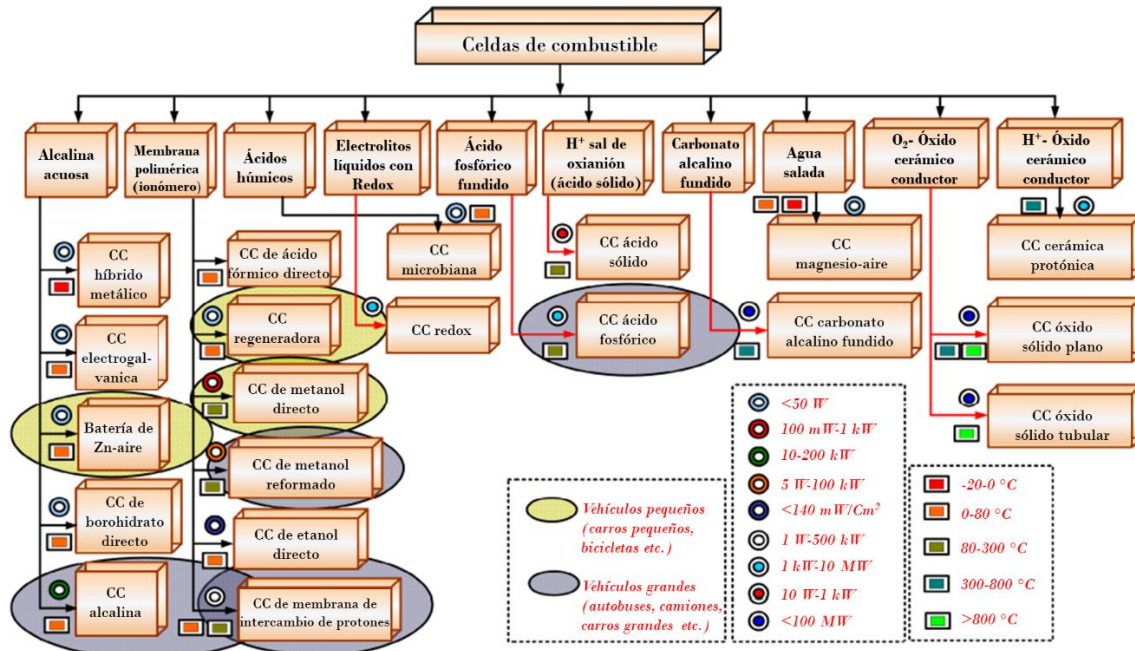


Figura 1.6 Clasificación de las CC con respecto a su potencia, temperatura de trabajo y tipo de electrolito [134].

El objetivo de las CC es cambiar el uso de combustibles fósiles por energías renovables, aun cuando la energía eólica y solar son limpias e inagotables, los electrolitos ricos en H₂ presentan una ventaja competitiva que está relacionada con el almacenamiento a gran escala durante largos periodos semanales, estacionales, etc., el único requisito es contar con un magno depósito, incluso los costos son competitivos comparado con el almacenamiento de energía común en hidroeléctricas [143]. Para cumplir completamente con el objetivo es imprescindible utilizar combustibles que no sean producto de la refinación del petróleo, además, el contenido de CO debe ser <10 ppm de lo contrario se afectaría el rendimiento en el ánodo de las CC [144]. Una opción viable es el ácido fórmico (AF), que tiene la característica de ser un electrolito fuerte facilitando el transporte de protones en el ánodo, además fue aprobado por la FDA (Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos) como aditivo alimentario [145].

1.9.2 Celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC)

Dentro de la clasificación de CC de membrana polimérica los investigadores han creado una subclasificación llamada “celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)” en la cual están comprendidas tres tipos de CC: de etanol directo (direct ethanol fuel cell, DEFC) [146], de metanol directo (direct methanol fuel cell, DMFC) y de ácido fórmico directo (direct formic acid fuel cell, DFAFC) [147], cada una de ellas utiliza un electrolito diferente rico en H₂. Las

PEMFC tienen el prestigio de ser CC de arranque rápido, temperatura de trabajo baja, flexibilidad en orientación y se pueden menguar sus dimensiones sin perder eficiencia [148].

En sus inicios las PEMFC eran mantenidas con H_2 limitando su uso por el alto costo de los mini-depósitos. Por lo cual las DMFC parecían una opción viable, pero la reducida compatibilidad del metanol con las membranas de naftión implicaban una disminución en la productividad; al igual que el metanol el etanol goza de alta densidad de energía no obstante el proceso de oxidación por parte del catalizador es demasiado lento [149], en cambio, la velocidad de reacción electroquímica el AF es más rápida, sumado a otras ventajas como la baja inflamabilidad, biodegradabilidad y estabilidad ($pK_a=3.74$) facilitando su transporte y almacenamiento [150].

Las DFAFC han mostrado superioridad en diversos aspectos, por ejemplo, en el suministro de electricidad a los “gadgets” (dispositivos electrónicos portátiles) característica medida a través del potencial teórico de circuito abierto, 1.45 V en las DFAF y 1.18 V en la DMFC [151]. Otra característica sobresaliente es el catalizador, pueden ser mono- o bi-metálicos base Pd [152] a diferencia de la DMFC que requiere estructuras de Pt altamente orientadas en las direcciones (111), (100) y (110) para aumentar la tasa de oxidación de estos electrolitos [153].

La Figura 1.7 muestra la estructura de las DFAFs, es fácil identificar tres elementos fundamentales dos catalizadores (electrodos en el ánodo y cátodo) y una membrana polimérica de intercambio protónico (proton exchange polymeric membrane, PEPM), el electrolito utilizado es AF ($HCOOH$). La reacción de oxidación del combustible (ver, reacción D) sucede en el ánodo, el AF se oxida generando protones (H^+), electrones (e^-) y como subproducto dióxido de carbono, los H^+ viajan hacia el cátodo a través de la PEPM y los e^- siguen un circuito externo. En el cátodo, la reacción de reducción de oxígeno (oxygen reduction reaction, ORR) ocurre (reacción E), se combinan los productos del ánodo (H^+ y e^-) y el oxígeno (O_2), siendo los subproductos (Reacción F) de esta reacción agua (H_2O) y calor [154–156].

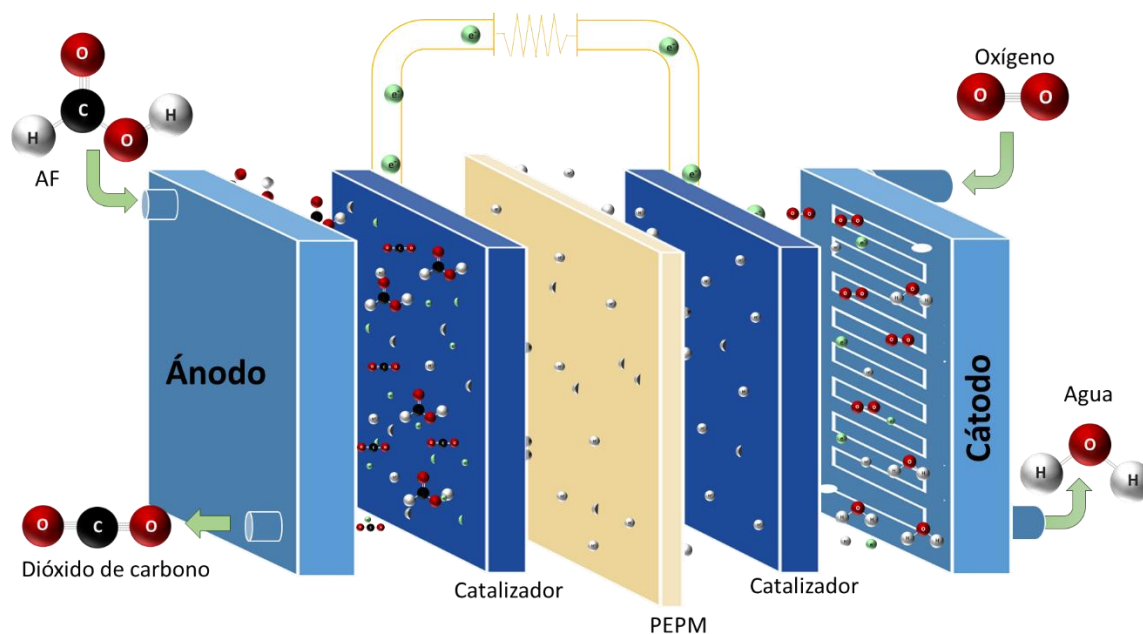
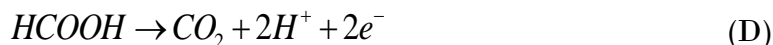


Figura 1.7 Estructura básica de una celda de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC).

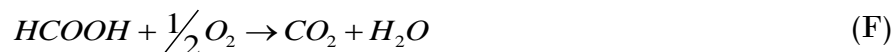
Reacción de oxidación del AF en el ánodo, “vía directa”.



Reacción de reducción de oxígeno en el cátodo.



Reacción global en la DFAFC.



Esta es la llamada “vía directa” el HCOOH se oxida directamente a dióxido de carbono (Reacción D), sin embargo, la reacción electroquímica del AF puede proceder por tres vías diferentes, la segunda es la “vía de los formiatos” (Reacción G) HCOOH/formación de intermediario/ $CO_2 + 2H^+ + 2e^-$, mediante diversas investigaciones los científicos han generado un gran debate por determinar el intermediario formado y su efecto en la cinética de oxidación del HCOOH, ellos consideraron COH, CHO, -HCOO y -COOH

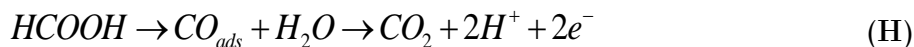
como intermediarios, fue J. Joo *et al.* (2013) [158] quienes determinaron que el formiato (HCOO) es el principal reactivo intermediario [157].

La última, “vía indirecta” (Reacción H, Figura 1.8 a) considera la formación de monóxido de carbono ad- y ab- sorbido (CO_{ads}) estas moléculas interfieren en los sitios activos del catalizador conduciendo a una cinética lenta por parte de la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF) [163].

ROAF en el ánodo, “vía formación de formiatos”.



ROAF en el ánodo, “vía indirecta”.



1.9.3 Electrocatalizadores empleados en las DFAFC

El factor determinante en la cinética de la ROAF es el catalizador, una serie de investigaciones llevaron a la conclusión de que el Pt tiene limitada tolerancia al envenenamiento, sumado a la baja temperatura de trabajo de la DFAFC, cuando se produce la deshidrogenación del HCOOH se forma un enlace fuerte entre el Pt y el CO, quedando adsorbido en la superficie del catalizador hasta que su remoción se vuelve imposible dado que la adición de combustible es un proceso continuo, el CO se absorbe (Figura 1.8 b), la superficie disponible para llevar a cabo la ROAF ha perdido su eficiencia [156, 160].

Con el fin de aumentar la eficiencia, durabilidad, y disminuir el envenenamiento y costo, la estrategia más efectiva fue sustituir el metal noble por Pd, adicionalmente la formación de estructuras bimetalicas base Pd ayuda a crear superficies más catalíticas, considerando que el segundo metal pertenece a los metales de transición, se produce un efecto ligando o electrónico, esto es, bajando el centro de la banda *d* del Pd disminuye la adsorción y provee la desorción de especies como el CO, conduciendo la ROAF por “vía directa” (Figura 1.9) [161]. En los últimos años se abrió una gama de posibilidades en estructuras aplicables a las DFAFC considerando forma, facetas de alto índice, soportes, nanoestructuras especiales y aleaciones [162].

Las aleaciones cobraron relevancia debido a las excelentes propiedades que confiere el segundo metal a la aleación formada con Pd. L. Y. Zhang *et al.* (2019) [163] sintetizaron

nanodots Pd–Co con mejor capacidad catalítica que el Pd comercial, la aleación presentaba un parámetro de red más pequeño, el radio atómico del Co es más pequeño que el del Pd por consiguiente hubo una contracción de la red cristalina, confirmaron la formación de la aleación por difracción de rayos X (X–ray diffraction, XRD) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (X–ray photoelectron spectroscopy, XPS), la posición de los picos de difracción y las energías de enlace de pico se movieron a valores más positivos en comparación con Pd y Co respectivamente [163].

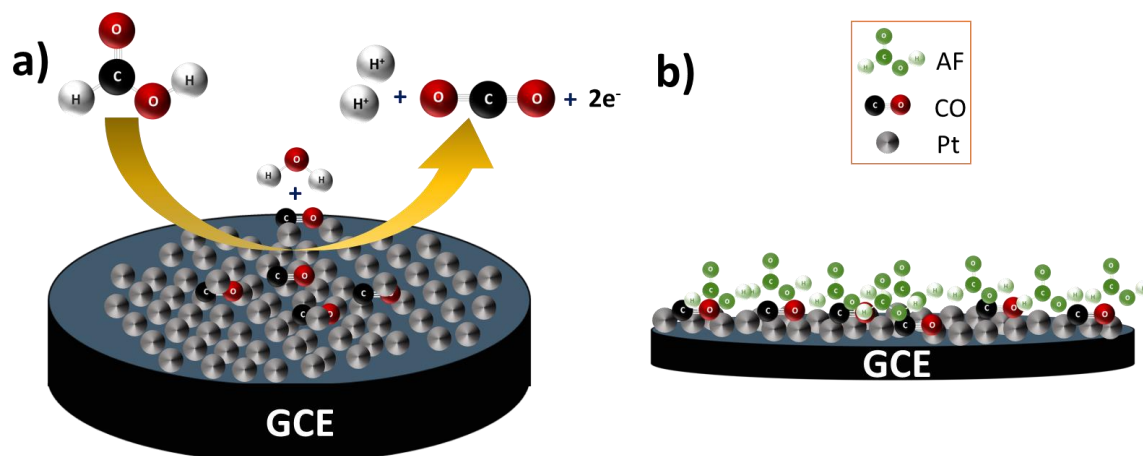


Figura 1.8 Representación esquemática de la ROAF sobre un catalizador compuesto de Pt.

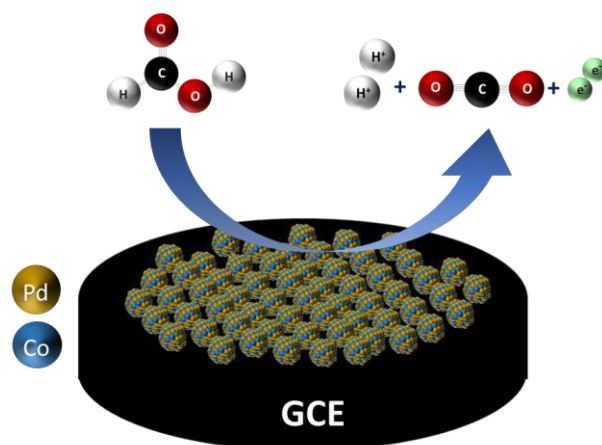


Figura 1.9 Representación esquemática de la ROAF sobre un catalizador bimetalico base Pd.

No sólo el Co se ha utilizado en las aleaciones base Pd sino también el Ru [164], Cd[165], Pt, Ag, Au y Cu, las aleaciones Pd–Pt y Pd–Cu exhiben los mejores comportamientos

catalíticos ante la oxidación de AF, comprobando que uno de los aspectos fundamentales en esta propiedad es el radio atómico del metal de transición, cuanto más pequeño sea mayor será el efecto de compresión en la red desplazando el centro de la banda d lejos del nivel de Fermi [166], en vista de que el Cu es un metal sumamente barato comparado al Pt se han dedicado varias investigaciones sobre la obtención de esta aleación con el fin de mejorar la cinética de la ROAF modificando la estructura geométrica, exponiendo planos cristalinos selectos con mayor area superficial [167, 168], por medio de diferentes métodos de síntesis como reacción de reducción en fase líquida [169] y reducción hidrotérmica [170].

Otra característica importante de los catalizadores es la durabilidad sobre el costo, las aleaciones de Pt y Pd con Ni, Pb, Sn, Fe, Bi, Te y Rh son prometedoras en esta area [171], así como el Pt–Au, la resistencia se atribuye al efecto sinérgico entre los dos componentes metálicos, aunado a esto el Au favorece la ROAF por vía directa, disminuyendo el envenenamiento por CO u/o formiatos [172–176], otros investigadores han optado por aleaciones trimetalicas Pd–Cu–Co [177], Pd–Fe–Pt [178], Pt–Co–Au [179] y Pt–Sn–Bi [180].

1.10 Generalidades del proyecto

1.10.1 Justificación

En los últimos años se ha considerado DFAFCs como una alternativa prometedora para la generación limpia de energía debido a su eficiencia general y bajas emisiones de contaminantes. El ácido fórmico como combustible presenta ventajas potenciales, como: baja toxicidad, estabilidad a temperatura ambiente y se puede usar en altas concentraciones, hasta 20 M en comparación con el metanol. La ROAF es favorecida con el uso de electrocatalizadores de Pd mono- y bimetalico. Las NPs-BM base Pd se consideran materiales prometedores para la ROAF, debido a la adición de un segundo metal, como: Co, Ni u Au que conducen a mejores propiedades electroquímicas, son resistentes al envenenamiento por intermediarios de reacción y exhiben estabilidad hacia la ROAF. Las NPs-BM pueden presentar configuración de aleación, corazón-envolvente u otras disminuyendo considerablemente el costo del catalizador utilizado.

El sintetizar electrocatalizadores con tamaño, morfología y estructuras cristalinas controlados para la aplicación en electrocátalisis, ha llevado a la búsqueda de métodos de síntesis. El empleo de métodos clásicos de síntesis de NPs-BM como impregnación, combustión, sol-gel, hidrotérmico, coloidal o molienda mecánica, requieren equipos costosos, deben realizarse en condiciones específicas (temperatura o presión). Dentro de las desventajas de estos métodos, también se presenta la generación de NPs-BM con óxidos superficiales y aglomeración (con distribución no homogénea). Sin embargo, la aplicación de técnicas electroquímicas para la electrodeposición de metales favorece el control de tamaño, morfología y estructura cristalina al cambiar variables experimentales, como potencial, tiempo, temperatura. Los DEP sustituyen a las soluciones acuosas básicas o ácidas, evitando la precipitación de especies insolubles.

El desarrollo de electrocatalizadores eficientes, selectivos y económicamente viables favorecerá el uso de las CsC como una fuente de energía renovable, sustentable, eficiente y limpia. Al emplear CsC existirá una disminución en la producción de gases de efecto invernadero y aminorará el calentamiento global que afecta al planeta.

1.10.2 Hipótesis

Las NPs-BM (Pd-Ni y Pd-Co) sintetizadas por medio de los disolventes eutécticos profundos, reline y ethaline, a diferentes potenciales, tiempos impuestos en configuración de aleación, tendrán propiedades catalíticas (actividad másica) para la oxidación electroquímica de ácido fórmico que será igual o superior al de otros catalizadores nanoestructurados de paladio.

1.10.3 Objetivo general

Evaluar la cinética de nucleación y crecimiento de las NPs-BM (Pd–Ni y Pd–Co), obtenidas a partir de sus iones contenidos en los disolventes eutécticos profundos y su actividad másica para la electro–oxidación de ácido fórmico.

1.10.4 Objetivos específicos

- I. Establecer parámetros de síntesis de NPs-BM en configuración de aleación en función del potencial y tiempo.
- II. Determinar la influencia del potencial y tiempo sobre la cinética de nucleación y crecimiento de las NPs-BM sobre el electrodo de carbono vítreo.
- III. Analizar los electrodepósitos por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos de Rayos X (XPS).
- IV. Evaluar la actividad másica de las NPs-BM, mediante técnicas electroquímicas, para la oxidación electroquímica de ácido fórmico.

Referencias

1. Daniel I. Khomskii. Transition metal compounds, Cambridge University Press, U. K., ISBN 978-1-107-02017-7, 2014: 25-26.
2. N. Sanpo, C. C. Berndt, C. Wen, J. Wang. Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications, *Acta Biomater.*, 2013: 5830-5837.
3. N. Muralidharan, E. C. Self, J. Nanda, I. Belharouak. Next-generation cobalt-free cathodes – A prospective solution to the battery industry's cobalt problem, *TMOs for Electrochemical Energy Storage*, Chapter 3, ISBN: 978-3-527-34493-2, 2022: 33-53.
4. F. Guo-rui, H. Zhong-ai, X. Li-jing, J. Xiao-qing, X. Yu-long, W. Yao-xian, Z. Zi-yu, Y. Yu-ying, W. Hong-ying. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2009: 1052-1062.
5. M. S. Bhuiyan, B. J. Taylor, M. Paranthaman, J. R. Thompson, J. W. Sinclair. Microstructure and magnetic properties of electrodeposited cobalt films, *J. Mater. Sci.*, 2008: 1644-1649.
6. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials, *J. Electroanal. Chem.*, 2001: 109-116.
7. D. Bera, S. C. Kuiry, S. Seal. Kinetics and growth mechanism of electrodeposited palladium nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B*, 2004: 556-562.
8. T. Shen, J. Zhang, S. Deng, D. Wang. Recent progress of palladium-based electrocatalysts for the formic acid oxidation reaction, *Energ. Fuel.*, 2020: 9137-9153.
9. Y. Guo, B. Li, S. Shen, L. Luo, G. Wang, J. Zhang. Potential-dependent mechanistic study of ethanol electro-oxidation on palladium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021: 16602-16610.
10. J. C. Calderón Gómez, R. Moliner, M. J. Lázaro. Palladium-based catalysts as electrodes for direct methanol fuel cells: A last ten years review, *Catalysts*, 2016: 130-150.
11. Q. Huang, T. W. Lyons, W. D. Sides. Electrodeposition of cobalt for interconnect application: effect of dimethylglyoxime, *J. Electrochem. Soc.*, 2016: D715-D721.
12. K. Mech, P. Źabiński, R. Kowalik, K. Fitzner. Analysis of Co-Pd alloys deposition from electrolytes based on $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ and $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ complexes, *Electrochim. Acta*, 2013: 468-473.
13. S. Banbur-Pawłowska, K. Mechb, R. Kowalika, P. Zabinski. Analysis of electrodeposition parameters influence on cobalt depositroughness, *Appl. Surf. Sci.*, 2016: 805-808.
14. H. O. Mohamed, M. A. Abdelkareem, M. Obaid, C. S. Hyeong, M. Park, H. Y. Kim, A. M. Barakat. Cobalt oxides-sheathed cobalt nano flakes to improve surface properties of carbonaceous electrodes utilized in microbial fuel cells, *J. Chem. Eng.*, 2017: 497-506.

15. E. A. Aboelazm, G. A. Ali, H. Algarni, H. Yin, Y. L. Zhong, K. F. Chong. Magnetic electrodeposition of the hierarchical cobalt oxide nanostructure from spent lithium-ion batteries: Its application as a supercapacitor electrode, *J. Phys. Chem. C*, 2018: 12200–12206.
16. B. Pan, Y. Yao, L. Peng, Q. Zhang, Y. Yang. Ultrasound-assisted pulse electrodeposition of cobalt films, *Mater. Chem. Phys.*, 2020: 122395.
17. N. Naseri, A. Esfandiar, M. Qorbani, A. Z. Moshfegh. Selecting support layer for electrodeposited efficient cobalt oxide/ hydroxide nanoflakes to split water, *Chem. Eng.*, 2016: 3151–3159.
18. P. G. Schiavi, P. Altimari, A. Rubino, F. Pagnanelli. Electrodeposition of cobalt nanowires into alumina templates generated by one-step anodization, *Electrochim. Acta*, 2018: 711–722.
19. M. Pise, M. Muduli, A. Chatterjee, B. P. Kashyap, R. N. Singh, S. S. Tatiparti. Instantaneous–Progressive nucleation and growth of palladium during electrodeposition, *Surf. Interfaces*, 2022: 10044.
20. G. Kalkabay, A. Kozlovskiy, M. Zdorovets, D. Borgekov, E. Kaniukov, A. Shumskaya. Influence of temperature and electrodeposition potential on structure and magnetic properties of nickel nanotubes. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019: 165436.
21. A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, G. Forrest. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, 2015: 718–726.
22. M. Landa–Castro, P. Sebastián, M. I. Giannotti, A. Serrá, E. Gómez. Electrodeposition of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: Influence of the substrate and deposition potential range, *Electrochim. Acta*, 2020: 136928.
23. P. Altimari, P. G. Schiavi, A. Rubino, F. Pagnanelli. Electrodeposition of cobalt nanoparticles: An analysis of the mechanisms behind the deviation from three-dimensional diffusion–control, *J. Electroanal. Chem.*, 2019: 113413.
24. C. Avcil, F. Cicek, H. C. Kazicil, A. Kivrak, H. Kivrak. A novel study on the stepwise electrodeposition approach for the synthesis of Pd based nanoparticles, characterization and their enhanced electrooxidation activities. *Int. J. Nano Dimens.*, 2018: 15–23.
25. Secretaría del Ozono, ONU Medio ambiente. *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*. Nairobi, Kenya: ONUN, 2020.
26. M. A. Munawar, S. Nadeem. Ionic liquids–classes and properties. InTech Publishing, Croacia, ISBN 978–953–307–634–8, 2011: 4.
27. S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid. Ionic liquids in chemical engineering, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2010: 203–230.
28. J.D. Holbrey, K.R. Seddon. Ionic liquids, *Clean Products and Processes 1*, 1999: 223–235.

29. R. D. Rogers, K. R. Seddon. Ionic liquids—solvents of the future?, *Science*, 2003: 792–793.
30. A. J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre. Industrial applications of ionic liquids, *Molecules*, 2020: 1–31.
31. J. Flieger, Michał Flieger. Ionic liquids toxicity—benefits and threats, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020: 62–67.
32. A. R. Gonçalves, X. Paredes, A. F. Cristino, F. J. Santos, C. S. Queirós. Ionic liquids—A review of their toxicity to living organisms, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021: 2–50.
33. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun.*, 2003: 70–71.
34. E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.*, 2012: 11060–11082.
35. L. I.N. Tomé, V. Baião, W. da Silva, C. M.A. Brett. Review Deep eutectic solvents for the production and application of new materials, *Appl. Mater. Today*, 2018: 30–37.
36. A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. Duarte. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014: 1063–1071.
37. F. M. Perna, P. Vitale, V. Capriati. Deep eutectic solvents and their applications as green solvents, *Green Sustain. Chem.*, 2020: 27–33.
38. R. Bernasconi, G. Panzeri, A. Accogli, F. Liberale, L. Nobili, L. Magagnin. Progress and developments in ionic liquids, IntechOpen, USA, ISBN 978–953–51–2902–8, 2016: 3.
39. J. A. Hammons, T. Muselle, J. Ustarroz, M. Tzedaki, M. Raes, A. Hubin, H. Terryn. Stability, assembly, and particle/solvent interactions of Pd nanoparticles electrodeposited from a deep eutectic solvent, *J. Phys. Chem. C*, 2013: 14381–14389.
40. G. Lanzinger, R. Bock, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, T. Lampke. Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical–chemical characterization of non–aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits. *Int. J. Surf. Eng. Coat.*, 2013: 133–140.
41. P. Sebastian, M. I. Giannotti, E. Gómez, and J. M. Feliu, Surface sensitive nickel electrodeposition in deep eutectic solvent, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018: 1016–1028.
42. M. Li, B. Gao, Z. Shi, X. Hu, S. Wang, L. Li, Z. Wang, J. Yu, Electrodeposition of cobalt from urea–acetamide–LiBr melt, *J Solid State Electrochem.*, 2016: 247–254.
43. S. Schaltin, N. R. Brooks, J Sniekers, L. V. Meervelt, K. Binnemans, J. Fransaer, Electrodeposition of thick palladium coatings from a palladium(II)–containing ionic liquid, *Chem. Commun.*, 2014: 10248–10250.

44. K. Yoshii, Y. Oshino, N. Tachikawa, K. Toshima, Y. Katayama, Electrodeposition of palladium from palladium(II) acetylacetonate in an amide-type ionic liquid, *Electrochem. Commun.*, 2015: 21–24.
45. S. Schaltin, N. R. Brooks, J. Sniekers, L. V. Meervelt, K. Binnemans, J. Fransaer, Supporting information: Electrodeposition of thick palladium coatings from a palladium(II)-containing ionic liquid, Electronic Supplementary Material (ESI) for ChemComm., 2014: 1–9.
46. A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017: 3219.
47. T. D. Phuong, L. M. Quynh, N. N. Viet, L. V. Thong, N. T. Son, P. Vuong–Hung, P. D. Tam, V. H. Nguyen, T. L. Manh, Effect of temperature on the mechanisms and kinetics of cobalt electronucleation and growth onto glassy carbon electrode using reline deep eutectic solvent, *J. Electroanal. Chem.*, 2021: 114823.
48. W. Li, J. Hao, S. Mu, W. Liu, Electrochemical behavior and electrodeposition of Ni–Co alloy from choline chloride–ethylene glycol deep eutectic solvent, 2020: 144889.
49. L. Juárez–Marmolejo, B. Maldonado–Teodocio, M. G. Montes de Oca–Yemha, M. Romero–Romo, M. T. Ramírez–Silva, E. M. Arce–Estrada, P. Morales–Gil, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé, Electrochemical deposition of Pd@Pd(OH)₂ core–shell nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent (reline) and their use as electrocatalyst for the methanol oxidation reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2020: 112509
50. E. A. Cherigui, K. Sentosun, M. H. Mamme, M. Lukaczynska, H. Terryn, S. Bals, J. Ustarroz, On the control and effect of water content during the electrodeposition of Ni nanostructures from deep eutectic solvents, *J. Phys. Chem. C*, 2018: 23129–23142.
51. M. Lukaczynska, E. A. Cherigui, A. Ceglia, K. V. Bergh, J. D. Strycker, H. Terryn, J. Ustarroz, Influence of water content and applied potential on the electrodeposition of Ni coatings from deep eutectic solvents, *Electrochim. Acta*, 2019: 690–704.
52. S. Wang, X. Zou, Y. Lu, S. Rao, X. Xie, Z. Pang, X. Lu, Q. Xu, Z. Zhou, Electrodeposition of nano–nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018: 15673–15686.
53. X. Cao, L. Xu, Y. Shi, Y. Wang, X. Xue, Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride–urea deep eutectic solvent, *Electrochim. Acta*, 2019: 550–557.
54. I. E. Espino–López, M. Romero–Romo, M. G. Montes de Oca–Yemha, P. Morales–Gil, M. T. Ramírez–Silva, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé. Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation, *J. Electrochem. Soc.*, 2019: D3205–D3211.

55. F. Soma, Q. Ray, M. Bougouma, C. Baustert, C. Buess–Herman, T. Doneux, Palladium electrochemistry in the choline chloride–urea deep eutectic solvent at gold and glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 2020: 136165.
56. S. Fashu, C. D. Gu, J. L. Zhang, W. Q. Bai, X. L. Wang, J. P. Tu. Electrodeposition and characterization of Zn–Sn alloy coatings from a deep eutectic solvent based on choline chloride for corrosion protection, *Surf. Interface Anal.*, 2015: 403–412.
57. R. Bernasconi, G. Panzeri, G. Firtin, B. Kahyaoglu, L. Nobili, L. Magagnin, Electrodeposition of ZnNi alloys from choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent and pure ethylene glycol for corrosion protection, *J. Phys. Chem. B*, 2020: 10739–10751.
58. S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, H. Zheng, X.L. Wang, J.P. Tu, Electrodeposition, morphology, composition, and corrosion performance of Zn–Mn coatings from a deep eutectic solvent, *JMEPEG*, 2015: 434–444
59. H. Qian, X. Fu, Y. Chi, R. Zhang, C. Zhan, H. Sun, X. Zhou, J. Sun, Study on electrodeposition and corrosion resistance of Cu–Sn alloy prepared in CHCL–EG deep eutectic solvent, *J. Solid State Electrochem.*, 2022: 469–479.
60. H. F. Alesary, H. K. Ismail, N. M. Shiltagh, R. A. Alattar, L. M. Ahmed, M. J. Watkins, K. S. Ryder, Effects of additives on the electrodeposition of ZnSn alloys from choline chloride/ethylene glycol–based deep eutectic solvent, *J. Electroanal. Chem.*, 2020: 114517.
61. S. Xiang, L. Wang, H. Cong–Cong, F. You–Jun, T. Hua–Guo, L. Wei, S. Shi–Gang, Concave cubic PtLa alloy nanocrystals with high–index facets: Controllable synthesis in deep eutectic solvents and their superior electrocatalytic properties for ethanol oxidation, *J. Power Sources*, 2018: 422–428.
62. P. Yang, Y. Li, S. Chen, J. Li, P. Zhao, L. Zhang, Y. Xie, J. Fei, One–step synthesis in deep eutectic solvents of Pt₃Sn₁–SnO₂ alloy nanopore on carbon nanotubes for boosting electro–catalytic methanol oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 2021: 115164.
63. W. Rui–Xiang, F. You–Jun, L. Zhi–Rong, Z. Jun–Ming, Z. Zhi–You, S. Shi–Gang, PdSn nanocatalysts supported on carbon nanotubes synthesized in deep eutectic solvents with high activity for formic acid electrooxidation, PdSn nanocatalysts supported on carbon nanotubes synthesized in deep eutectic solvents with high activity for formic acid electrooxidation, *RSC Adv.*, 2016: 60400.
64. J. C. Malaquias, M. Steichen, M. Thomassey, P. J. Dale, Electrodeposition of Cu–In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications, *Electrochim. Acta*, 2013: 15– 22.
65. Z. Cao, S. Yang, M. Wang, X. Huang, H. Li, J. Yi, J. Zhong, Cu(In,Ga)S₂ absorber layer prepared for thin film solar cell by electrodeposition of Cu–Ga precursor from deep eutectic solvent, *Sol. Energy*, 2016: 29–35.

66. H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, H. Fukushima, Mechanism of anomalous type electrodeposition of Fe–Ni alloys from sulfate solutions. *Materials Transactions*, 2004: 3130–3135.
67. C. Fan, D. L. Piron, Study of anomalous nickel–cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities, *Electrochim. Acta*, 1996: 1713–1719.
68. S. S. Belevskii, S. P. Yushchenko, A. I. Dikusar, Anomalous electrodeposition of Co–W coatings from a citrate electrolyte due to the formation of multinuclear heterometallic complexes in the solution. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012: 97–98.
69. S. R. Bahadori, R. Hart, H. Yao-Wu, Synthesis of cobalt, palladium, and rhenium nanoparticles. *Tungsten*, 2020: 261–288.
70. M. Manolova, R. Böck, I. Scharf, T. Mehner, T. Lampke, Electrodeposition of Pd alloys from choline chloride/urea deep eutectic solvents, *J. Alloys Compd.*, Part 2, 2021: 157462.
71. M. Vafaei, M. Rezaei, S. H. Tabaian, F. Mahboubi, D. F. Haghshenas, Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two–step electrodeposition for formic acid electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2015: 289–298.
72. M. G. Hosseini, F. Hosseinzadeh, P. Zardari, M. Darbandi, Pd–Co nanoparticles decorated on different carbon based substrates as electrocatalyst for O₂ reduction reaction, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021: 28513–28526.
73. H. Lei, Q. Zhang, In situ electrochemical redox tuning of Pd–Co hybrid electrocatalysts for high–performance methanol oxidation: Strong metal–support interaction, *J. Colloid Interface Sci.* 2021: 476–484.
74. T. Nguyen–Huu–Hung, K. Hyun–Gil, Y. Young–Soo, Effect of Co₃O₄ nanoparticles on improving catalytic behavior of Pd/Co₃O₄@MWCNT composites for cathodes in direct urea fuel cells, *Nanomaterials*, 2021: 1017.
75. S. S. Hossain, M. M. Alwi, J. Saleem, H. T. Al–Hashem, G. McKay, S. Mansour, S. S. Ali, Bimetallic Pd–Co nanoparticles supported on nitrogen–doped reduced graphene oxide as efficient electrocatalysts for formic acid electrooxidation, *Catalysts*, 2021: 910.
76. R. N. Singh, C. S. Sharma, Preparation of bimetallic Pd–Co nanoparticles on graphene support for use as methanol tolerant oxygen reduction electrocatalysts, *ETASR*, 2012: 295–301.
77. S. Tominaka, T. Momma, T. Osaka, Electrodeposited Pd–Co catalyst for direct methanol fuel cell electrodes: Preparation and characterization, *Electrochim. Acta*, 2008: 4679–4686.
78. S. Sobhani, H. Zarei, J. M. Sansano, A new nanomagnetic Pd–Co bimetallic alloy as catalyst in the mizoroki–heck and buchwald–hartwig amination reactions in aqueous media, *Scientific Reports*, 2021: 17025.

79. F. Moura Souza, L. S. Parreira, P. Hammer, B. L. Batista, M. C. Santos, Niobium: a promising Pd co-electrocatalyst for ethanol electrooxidation reactions, *J. Solid State Electrochem.*, 2018: 1495–1506.
80. Z. Dong, P. Gao, Y. Xiao, J. Chen, W. Wang, Pd–Co nanoparticles supported on calcined Mg–Fe hydrotalcites for the Suzuki–miyaura reaction in water with high turnover numbers, *Catalysts*, 2019: 1061.
81. Y. Ao, S. Chen, C. Wang, X. Lu, Palladium cobalt alloy encapsulated in carbon nanofibers as bifunctional electrocatalyst for high–efficiency overall hydrazine splitting, *J. Colloid Interface Sci.*, 2021: 495–504.
82. M. Landa–Castro, M. Romero–Romo, E. Arce–Estrada, P. Morales–Gil, M.G. Montes de Oca–Yemha, and M. Palomar–Pardavé, Electrochemical nucleation and growth of Pd–Co alloy nanoparticles from the reline deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 2022: 092521.
83. K. S. Kumar, P. Haridoss, S. K. Seshadri, Synthesis and characterization of electrodeposited Ni–Pd alloy electrodes for methanol oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, 2008: 1764–1770.
84. H. Hsin–Yi, C. Po–Yu, PdNi– and Pd–coated electrodes prepared by electrodeposition from ionic liquid for nonenzymatic electrochemical determination of ethanol and glucose in alkaline media, *Talanta*, 2010: 379–385.
85. K. Mech, M. Wróbel, M. Wojnicki, J. Mech–Piskorz, P. Zabiński, R. Kowalik Electrodeposition of NiPd alloy from aqueous chloride electrolytes, *Appl. Surf. Sci.* 2016: 809–816.
86. C. Li, H. Wen, T. Piao–Ping, W. Xiao–Ping, W. Lin–Song, D. Hong–Bin, P. Wang, Effects of Ni(OH)₂ morphology on the catalytic performance of Pd/Ni(OH)₂/Ni foam hybrid catalyst toward ethanol electrooxidation, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018: 6040–6046.
87. W. Huang, M. Xian–Yin, H. Wang, R. Feng, J. Zhou, P. N. Duchesne, P. Zhang, F. Chen, N. Han, F. Zhao, J. Zhou, C. Wen–Bin, L. Yanguang, Promoting effect of Ni(OH)₂ on palladium nanocrystals leads to greatly improved operation durability for electrocatalytic ethanol oxidation in alkaline solution, *Adv. Mater.*, 2017: 1703057.
88. J. D. Lović, V. D. Jović, Electrochemical behaviour of electrodeposited Pd and PdNi coatings for the ethanol oxidation reaction in alkaline solution, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2018: 39–47.
89. C. K. Mavrokefalos, M. Hasan, J. F. Rohan, S. John, Foord enhanced mass activity and stability of bimetallic Pd–Ni nanoparticles on boron–doped diamond for direct ethanol fuel cell applications, *Chem. Electro. Chem.*, 2018: 455–463.
90. D. Martín–Yerga, G. Henriksson, A. Cornell, Insights on the ethanol oxidation reaction at electrodeposited PdNi catalysts under conditions of increased mass transport, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021: 1615–1626.

91. B. Scharifker, G. Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochim. Acta*, 1983: 879–1983.
92. B. R. Scharifker, J. Mostany, Three–Dimensional nucleation with diffusion controlled growth, *J. Electroanal. Chem.*, 1984: 13–23.
93. L. Heerman, A. Tarallo. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion–controlled growth. *J. Electroanal. Chem.* 1999: 70–76
94. M. Palomar–Pardavé, B. R. Scharifker. E. M. Arce, M. A. Romero–Romo, Nucleation and diffusion–controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2005: 4736–4745.
95. J. Aldana–González, M. Romero–Romo, J. Robles–Peralta, P. Morales–Gil, E. Palacios–González, M.T. Ramírez–Silva, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé, On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent, *Electrochim. Acta.*, 2018: 417–423.
96. M. Landa–Castro, J. Aldana–González, M.G. Montes de Oca–Yemha, M. Romero–Romo, E.M. Arce–Estrada, M. Palomar–Pardavé. Ni–Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni–MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline), *J. Alloys Compd.*, 2020: 154650.
97. L. Juárez–Marmolejo, B. Maldonado–Teodocio, M. G. Montes de Oca–Yemha, M. Romero–Romo, M. T. Ramírez–Silva, E. M. Arce–Estrada, P. Morales–Gil, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé. Mechanism and kinetics of palladium nanoparticles electrochemical formation onto glassy carbon, from a deep eutectic solvent (reline), *J. Phys. Chem B*, 2020: 3973–3983.
98. O. Díaz–Morales, J. Mostany, C. Borrás B. R. Scharifker, Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion–controlled growth of bimetallic phases, *J. Solid State Electrochem.*, 2013: 345–351.
99. J. Aldana–González, A. Sampayo–Garrido, M. G. Montes de Oca–Yemha, W. Sánchez, M. T. Ramírez–Silva, E. M. Arce–Estrada, M. Romero–Romo, M. Palomar–Pardavé, Electrochemical nucleation and growth of Mn and Mn–Zn alloy from leached liquors of spent alkaline batteries using a deep eutectic solvent. *J. Electrochem. Soc.*, 2019: D199.
100. J. T. Huerta, J. M. Bermudez, D. A. Quinteros, D. A. Allemandi, S. D. Palma, Chapter 6–New trends, challenges, and opportunities in the use of nanotechnology in restorative dentistry, *Nanobiomaterials in Dentistry*, 2016, 133–160.
101. H. P. Abdul–Khalil, R. Dungani, M. S. Hossain, N. L. Suraya, S. Aprilia, A. A. Astimar, Z. N. Hayawin, Y. Davoudpour, Chapter 15–Mechanical properties of oil palm biocomposites enhanced with micro to nanobiofillers, *Biocomposites–Woodhead Publishing*, 2015: 401–435

102. V. O. Sousa–Neto, A. J. Ramiro–Castro, G. D. Saraiva, R. Ferreira–Nascimento Chapter Five–Nanomaterials for groundwater remediation, *Compr. Anal. Chem.*, 2022: 135–162.
103. I. R. Kubo, Electronic properties of metallic fine particle, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962: 975–986.
104. T. Daniels–Race, Cap. 12 Nanodevices: fabrication, prospects for low dimensional devices and applications, *Nanolithography*–Woodhead Publishing, 2014: 399–423.
105. S. K. Haram, Chapter 9–Semiconductor electrodes, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier, ISBN 978–0–444–51958–0, 2007: 329–389.
106. U. Kreibig, H. Bönnemann, J. Hormes, Chapter 1–Nanostructured metal clusters and colloids, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Elsevier, U. K., ISBN 978–0–080–53382–7, 2001: 1–85.
107. L. Piela, Ideas of quantum chemistry (Third edition), Chapter 1–Electronic orbital interactions in periodic systems, Elsevier, U. K., ISBN 978–0–444–64246–2, 2020: 1–80.
108. G. Ramalingam, P. Kathirgamanathan, G. Ravi, T. Elangovan, B. A. kumar, N. Manivannan, K. Kasinathan, Quantum dots–fundamental and applications. *IntechOpen*, U. K., ISBN 978–1–83880–919–5. 2020: 11–19.
109. J. Hou, M. Yang, C. Ke, G. Wei, C. Priest, Z. Qiao, G. Wu, J. Zhang, Platinum–group–metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: from catalyst design to electrode structure optimization, *Energy Chem.*, 2020: 100023.
110. Q. An, L. Wang, S. Bi, W. Zhao, D. Wei, T. Li, M. Liu, Y. Wu, Sandwich structured aryl–diimine Pd (II)/Co (II) monolayer–fabrication, catalytic performance, synergistic effect and mechanism investigation, *Mol. Catal.*, 2021: 111359.
111. J. N. Tiwari, N. K. Dang, Hyo J. Park, S. Sultan, M. G. Kim, J. Haiyan, Z. Lee, K. S. Kim, Remarkably enhanced catalytic activity by the synergistic effect of palladium single atoms and palladium–cobalt phosphide nanoparticles, *Nano Energy*, 2020: 105166
112. R. Tamarany, D. Y. Shin, S. Kang, H. Jeong, J. Kim, J. Kim, C. W. Yoon, L. Dong–Hee, Formic acid dehydrogenation over PdNi alloys supported on N–doped carbon: synergistic effect of Pd–Ni alloying on hydrogen release, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021: 11515–11527.
113. M. A. Ehsan, A. S. Hakeem, A. Rehman, Synergistic effects in bimetallic Pd–CoO electrocatalytic thin films for oxygen evolution reaction, *Scientific Reports*, 2020: 14469.
114. C. Goswami, B. J. Borah, R. Das, K. Tada, S. Tanaka, I. P. Prosvirin, I. Z. Ismagilov, E. V. Matus, M. Kerzhentsev, P. Bharali, CeO₂ promotes electrocatalytic formic acid oxidation of Pd–based alloys, *J. Alloys Compd.*, 2023: 169665.
115. Y. Dong, Q. Chen, C. Qiu, X. Ma, Y. Wang, T. Sun, G. Fan, Synergistic catalysis of Pd–Ni(OH)₂ hybrid anchored on porous carbon for hydrogen evolution from the dehydrogenation of formic acid, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020: 12849–12858.
116. A. K. Singh, Q. Xu, Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles, *Chem. Cat. Chem.*, 2013: 652 – 676.

117. K. Cheng, J. Kang, D. L. King, V. Subramanian, C. Zhou, Q. Zhang, Y. Wang, Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons, *Adv. Catal.*, 2017: 125–208.
118. N. S. Kumar, K. C. Naidu, Heterostructure nanomaterials for supercapacitor applications., *ESS*, 2022: 646–655.
119. A. Tredicucci, Quantum cascade lasers, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier, USA, ISBN 978–0122276101, 2005: 1–9.
120. A. Adamiano, M. Iafisco, A. Tampieri, Magnetic core–shell nanoparticles: remote driving, hyperthermia, and controlled drug release in Core–shell nanostructures for drug delivery and theranostics challenges, *Biomaterials–Woodhead Publishing*, 2018: 259–296.
121. A. A. El–Gendy, Chapter 2–Core/Shell magnetic nanoparticles for biomedical applications, *Magnetic Nanostructured Materials*, 2018: 41–58.
122. S. Vaidya, A. K. Ganguli, 2.01–Microemulsion methods for synthesis of nanostructured materials, *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, 2019: 1–12.
123. A. Raymond Higgins, Materials for Engineers and Technicians, *Elsevier*, U. K, ISBN 978-1-85617-769-6, 2019: 108-110.
124. L. Holapp, Chapter 1.6–Secondary Steelmaking, *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes*, Elsevier, U.K, ISBN 978–0–08–096988–6, 2014: 301–345.
125. M. R. Mphahlele, E. A. Olevsky, P. A. Olubambi, Chapter 12–Spark plasma sintering of near net shape titanium aluminide: A review, *Spark Plasma Sintering*, Elsevier, U.K. ISBN 978–0–12–817744–0, 2019: 281–299.
126. J. Li, M. Whittaker, Intermetallics: Applications, *Encyclopedia of Materials: Metals and alloys*, Elsevier, USA, ISBN 978–0–12–819733–2, 2022: 339–349.
127. A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature*, 2013: 419–425.
128. A. Aguilar–Tapia, R. Zanella, Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones, *Mundo Nano*, 2017: 72–92.
129. W. R. Grove, O. A. G. V. Battery, Fuel cell research and development and the pursuit of the technological panacea, 1940–2005, *IEEE Conference on the History of Electric Power*, 2007: 171–191.
130. P. Charoen–amornkitt, T. Santiprasertkul, P. Munprakobkij, N. Limjeerajarus, P. haroen–amornkitt, T. Santiprasertkul, P. Munprakobkij, N. Limjeerajarus, Numerical study of a polymer electrolyte fuel cell with a hybrid serpentine–interdigitated flow field design. In *6th TSME International Conference on Mechanical Engineering*, 2015: ETM002.
131. P.R. Slater, Fast ion conductors, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, The Netherlands. ISBN 978–0–08–043152–9, 2001: 2848–2854.
132. C. P. de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman, Direct borohydride fuel cell, *J. Power Sources*, 2006: 176–181.

133. A. G. Olabi, T. Wilberforce, M. A. Abdelkareem, Fuel cell application in the automotive industry and future perspective, *Energy*, 2021: 118955.
134. M. S. Bhaskar, V. K. Ramachandaramurthy, S. Padmanaban, F. Blaabjerg, D. M. Ionel, M. Mitolo, D. Almakhlles, Survey of DC–DC non–isolated topologies for unidirectional power flow in fuel cell vehicles. *IEEE Access*, 2020: 178130–178166.
135. M. Gasik, Introduction: materials challenges in fuel cells, *Materials for fuel cells*, Woodhead Publishing, 2008: 1–5.
136. S. P. Badwal, S. S. Giddey, C. Munnings, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies, *Front Chem.*, 2014: 1–28
137. L. V. Biert, K. Visser, Chapter 3–Fuel cells systems for sustainable ships, Sustainable energy systems on Ships, Novel technologies for low carbon shipping, *Elsevier*, ISBN 978–0–12–824471–5, 2022: 81–121.
138. P. Breeze, Chapter 6–The Molten Carbonate Fuel Cell, Fuel Cells, *Elsevier*, U.K., ISBN 978–0–08101–039–6, 2017: 53–62
139. Department of Energy *Hydrogen Program Plan*, U.S: Department of Energy, DOE/EE–2128, 2020: 1–51.
140. P. H. Cyril, G. Saravanan, Development of advanced materials for cleaner energy generation through fuel cells, *New J. Chem.*, 2020: 19977.
141. B. Pivovar, Catalysts for fuel cell transportation and hydrogen related uses, *Nature Catalysis*, 2019: 562–565.
142. K. H. Al–Hamed, I. Dincer, Development and optimization of a novel solid oxide fuel cell–engine powering system for cleaner locomotives, *Appl. Therm. Eng.* 2021: 116150.
143. S. Campanari, G. Guandalini, Fuel cells: opportunities and challenges, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2020: 335–358.
144. Y. N. Sudhakar, M. Selvakumar, D. K. Bhat, Biopolymer electrolytes for fuel cell applications, *Biopolymer Electrolytes*, 2018: 151–166.
145. C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard, Direct formic acid fuel cells, *J. Power Sources*, 2002: 83–89.
146. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE–PEMFCs), S. Song, P. Tsiakaras, *Appl. Catal., B: Environmental*, 2006: 187–193.
147. W. Sangarunlert, S. Sukchai, A. Pongtornkulpanich, A. Nathakaranakule, Performance characteristics of direct formic acid fuel cell (DFAFC) by using Pt–based binary metal alloy supported on activated carbon as anode catalysts, *Int. J. Renew. Energy*, 2010: 1–12.
148. X. Yu, P. G. Pickup, Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC), *J. Power Sources*. 2008: 124–132.

149. N. M. Aslam, M. S. Masdar, S. K., Kamarudin, W. R. Daud, Overview on direct formic acid fuel cells (DFAFCs) as an energy sources. *Apcbee Procedia*, 2012: 33–39.
150. H. Kawanami, Y. Himeda, G. Laurenczy, Chapter Ten–Formic acid as a hydrogen carrier for fuel cells toward a sustainable energy system, *Adv. Inorg. Chem.*, 2017: 395–427.
151. M.D. Rojas–Andrade, S. Chen, Structural engineering of nanoparticle catalysts for electrochemical oxidation of formic acid, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry, Elsevier, USA, ISBN 978–0–12–809739–7, 2018: 863–880.
152. H. Kivrak, D. Atbas, O. Alal, M. C. Cogenli, A. Bayrakceken, S. O. Mert, O. Sahin, A complementary study on novel PdAuCo catalysts: Synthesis, characterization, direct formic acid fuel cell application, and exergy analysis, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018: 21886–21898.
153. A. Caglar, T. Sahan, M. S. Cogenli, A. B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak, A novel central composite design based response surface methodology optimization study for the synthesis of Pd/CNT direct formic acid fuel cell anode catalyst, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018: 11002–11011.
154. J. Zhang, M. Chen, H. Li, Y. Li, J. Ye, Z. Cao, M. Fang, Q. Kuang, J. Zheng, Z. Xie, Stable palladium hydride as a superior anode electrocatalyst for direct formic acid fuel cells, *Nano Energy*, 2018: 127–134.
155. W. Cai, L. Liang, Y. Zhang, W. Xing, C. Liu, Real contribution of formic acid in direct formic acid fuel cell: Investigation of origin and guiding for micro structure design, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013: 212–218.
156. S. Uhm, H. J. Lee, J. Lee, Understanding underlying processes in formic acid fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009: 9326–9336.
157. W. Yan, Y. Xiang, J. Zhang, S. Lu, S. P. Jiang, Substantially enhanced power output and durability of direct formic acid fuel cells at elevated temperatures, *Adv. Sustainable Syst.* 2020: 2000065.
158. J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M. T. Koper, M. Osawa. Importance of acid–base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013: 9991–9994.
159. Y. M. Asal, I. M. Al–Akraa, A. M. Mohammad, M. S. El–Deab. Design of efficient bimetallic PtAu nanoparticlebased anodes for direct formic acid fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019: 3615–3624.
160. Z. Ma, U. Legrand, E. Pahija, J. R. Tavares, D. C. Boffito, From CO₂ to formic acid fuel cells, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021: 803–815.
161. R. Bhaskaran, B. G. Abraham, R. Chetty, Recent advances in electrocatalysts, mechanism, and cell architecture for direct formic acid fuel cells, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, 2021: e419.

162. Z. Fang, W. Chen, Recent advances in formic acid electro-oxidation: from the fundamental mechanism to electrocatalysts, *Nanoscale Adv.*, 2021: 94.
163. L. Y. Zhang, Y. Gong, D. Wu, Z. Lia, Q. Lia, L. Zhenga, W. Chen, Palladium-cobalt nanodots anchored on graphene: In-situ synthesis, and application as an anode catalyst for direct formic acid fuel cells, *Appl. Surf. Sci.*, 2019: 305–311.
164. Y. Xu, S. Yu, T. Ren, C. Li, S. Yin, Z. Wang, X. Li, L. Wang, H. Wang. A quaternary metal-metalloid-nonmetal electrocatalyst: B, P-co-doping into PdRu nanospine assemblies boosts the electrocatalytic capability toward formic acid oxidation, *J. Mater. Chem. A.*, 2020: 2424–2429.
165. A. Gharib, A. Arab, Improved formic acid oxidation using electrodeposited Pd-Cd electrocatalysts in sulfuric acid solution, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021: 3865–3875.
166. S. Hu, F. Che, B. Khorasani, M. Jeon, C. W. Yoon, M. Jean-Sabin, L. Scudiero, S. Ha, Improving the electrochemical oxidation of formic acid by tuning the electronic properties of Pd-based bimetallic nanoparticles, *Appl. Catal., B: Environmental*, 2019: 685–692.
167. L. Lu, B. Wang, D. Wu, S. Zou, B. Fang, Engineering porous Pd-Cu nanocrystals with tailored three-dimensional catalytic facets for highly efficient formic acid oxidation, *Nanoscale*, 2021: 3709–3722.
168. N. Ye, Y. Bai, Z. Jiang, T. Fang, Design the PdCu/TaN-C electrocatalyst with core-shell structure having high efficiency for methanol and formic acid oxidation reactions, *Electrochim. Acta*, 2021: 138365
169. X. Li, Y. Liu, Z. Jun-Jun, B. Yan, C. Jin, J. Dou, M. Li, X. Feng, G. Liu, Annealing synthesis of ordered intermetallic PdCu nanocatalysts for boosting formic acid oxidation, *Chem. Mater.*, 2022: 1385–1391.
170. B. Yang, W. Zhang, S. Hu, C. Liu, X. Wang, Y. Fan, Z. Jiang, J. Yang, W. Chen, Bidirectional controlling synthesis of branched PdCu nanoalloys for efficient and robust formic acid oxidation electrocatalysis, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2021: 503–512.
171. Y. S. Kang, D. Choi, J. Cho, P. Hee-Young, L. Kug-Seung, M. Ahn, I. Jang, T. Park, H. C. Ham, S. J. Yoo, Highly active and durable ordered intermetallic PdFe electrocatalyst for formic acid electrooxidation reaction, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020: 4226–4237.
172. S. Xu, W. Hou, R. Jiang, L. Li, T. Sheng, L. Wang. Regulating locations of active sites: a novel strategy to greatly improve the stability of PtAu electrocatalysts, *Chem. Commun.*, 2019: 13602–13605.
173. H. Fan, M. Cheng, L. Wang, Y. Song, Y. Cui, R. Wang, Extraordinary electrocatalytic performance for formic acid oxidation by the synergistic effect of Pt and Au on carbon black, *Nano Energy*, 2018: 1–9.
174. Z. Jin-Hong, J. Zhang, G. Li, Z. Jun-Ming, Z. Bin-Wei, J. Yan-Xia, S. Shi-Gang, Tuning atomic Pt site surface on PtAu alloy toward electro-oxidation of formic acid, materials today, *Energy*, 2022: 101028.

175. W. Liang, Y. Wang, L. Zhao, W. Guo, D. Li, W. Qin, H. Wu, Y. Sun, L. Jiang, 3D anisotropic Au@Pt–Pd hemispherical nanostructures as efficient electrocatalysts for methanol, ethanol, and formic acid oxidation reaction, *Adv. Mat.*, 2021: 2100713.
176. L. Yang, G. Li, J. Chang, J. Ge, C. Liu, F. Vladimir, G. Wang, Z. Jin, W. Xing, Sea urchin–like Au_{core}@Pd_{shell} electrocatalysts with high FAOR performance: Coefficient of lattice strain and electrochemical surface area, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2020: 118200.
177. C. Li, Q. Yuan, B. Ni, T. He, S. Zhang, Y. Long, L. Gu, X. Wang, Dendritic defect–rich palladium–copper–cobalt nanoalloys as robust multifunctional non–platinum electrocatalysts for fuel cells, *Nat. Commun.*, 2018: 3702.
178. X. Luo, C. Liu, X. Wang, Q. Shao, Y. Pi, T. Zhu, Y. Li, X. Huang, Spin regulation on 2D Pd–Fe–Pt nanomeshes promotes fuel electrooxidations, *Nano Lett.*, 2020: 1967–1973.
179. J. Li, S. Z. Jilani, H. Lin, X. Liu, K. Wei, Y. Jia, P. Zhang, M. Chi, Y. J. Tong, Zheng Xi, S. Sun. Ternary CoPtAu nanoparticles as a general catalyst for highly efficient electro-oxidation of liquid fuels. *Angew. Chem. Int.*, 2019: 11527–11533.
180. S. Luo, W. Chen, Y. Cheng, X. Song, Q. Wu, L. Li, X. Wu, T. Wu, M. Li, Q. Yang, K. Deng, Z. Quan, Trimetallic synergy in intermetallic PtSnBi nanoplates boosts formic acid oxidation, *Adv. Mater.*, 2019: 903683.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE NPs METÁLICAS

2.2.1 Celda electroquímica de tres electrodos

Para la realización de los experimentos electroquímicos se destinó una celda electroquímica convencional de vidrio configurada para tres electrodos con una capacidad de 50 ml, se utilizó carbono vítreo como electrodo de trabajo (0.07068 cm^2), una espiral de Pt ($r= 0.5 \text{ mm}$) fungió como contra-electrodo, finalmente el electrodo de pseudo-referencia fue un alambre de Ag ($r= 1 \text{ mm}$).

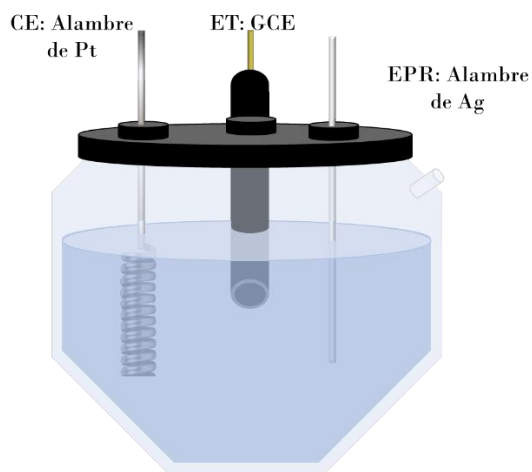


Figura 2.1 Representación de una celda electroquímica convencional de vidrio configurada para tres electrodos.

2.2.2 Limpieza de los electrodos

Cada uno de los electrodos tuvo un pretratamiento especial antes de cada experimento. El carbono vítreo (CV) se pulió hasta acabado espejo con alúmina (Al_2O_3) de diferentes grados (3, 1 y $0.03 \mu\text{m}$), se aclaró con agua desionizada del sistema Milli Q $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TOC} < 10 \text{ ppb.}$, y posteriormente se colocó en el sonicador durante 5 minutos para eliminar cualquier partícula de alúmina que haya quedado sobre el electrodo. Una limpieza similar fue aplicada al electrodo de Ag sin embargo en este caso no se utiliza alúmina sólo un paño tipo microcloth, con el que se pulió la superficie hasta lograr el mismo acabado que en el CV, finalmente se limpió con agua desionizada. Por el contrario, el alambre de Pt se limpió mediante recocado a la llama para eliminar los contaminantes orgánicos de la superficie.

2.2.3 Preparación del DEP, Reline y Ethaline

El DEP se preparó con cloruro de colina grado analítico (ChCl, Sigma–Aldrich, > 99 wt%), urea (U, Sigma–Aldrich, 99 wt %) para el DEP reline o etilenglicol (E, Sigma–Aldrich, 99.8 wt %) para ethaline en una proporción molar 1ChCl:2(U o E). El ChCl se secó en una estufa a 70 °C durante 48 h, se preparó el DEP con agitación constante a una temperatura de 50 °C hasta su dilución ((Figura 2.2 a).

2.2.4 Preparación de soluciones mono– y bimetálicas en reline y ethaline

Para preparar las mezclas de monometálicas y bimetálicas, las especies electroactivas de PdCl₂, NiCl₂ y CoCl₂ con una pureza > 99 %, previamente fueron secadas a 100 °C durante 10 horas para eliminar el agua residual presente, después se añadió al DEP se dejó la mezcla en condiciones constantes de agitación y temperatura (50 °C) por un periodo de 48 horas, se emplearon en una relación molar 1:1 para los dos sistemas propuestos (Tabla 2.1), preparándose por separado cada sal metálica disuelta en el DEP para el caso de los monometales y la disolución de las dos sales metálicas juntas en el DEP para la configuración de aleación, cada especie se utilizó en una concentración de 0.05 M, la Figura 2.2 ejemplifica mejor los sistemas obtenidos a partir de esta preparación.

Tabla 2.1 Sistemas mono– y bimetálicos.

DEP	SAL METÁLICA
RELINE	PdCl ₂
	NiCl ₂
	CoCl ₂
	PdCl ₂ –NiCl ₂
	PdCl ₂ –CoCl ₂
ETHALINE	PdCl ₂
	NiCl ₂
	CoCl ₂
	PdCl ₂ –NiCl ₂
	PdCl ₂ –CoCl ₂

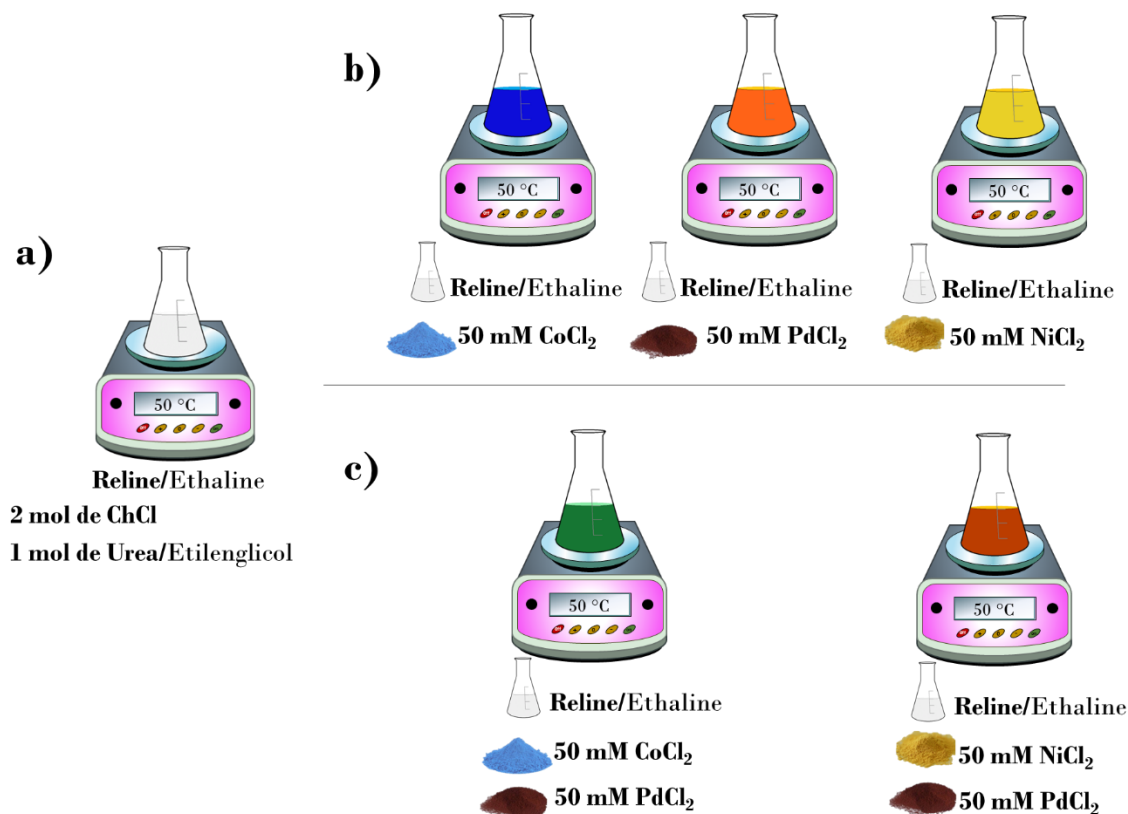


Figura 2.2 Representación de la preparación de los DEP a) reline y ethaline, también de cada uno de los sistemas b) monometálicos y c) bimetalicos.

2.3. Estudio electroquímico

2.3.1 Voltametría cíclica

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato galvanostato (VersaSTAT 4). Se ha reportado en diversos artículos de investigación la electrodeposición de Ni(II), Co(II) y Pd(II) en DEP los cuales sirven de guía para estos sistemas en particular. Por ejemplo, los potenciales de oxidación y reducción para CV/ 7 mM Ni(II) se encuentran entre -0.5 y 1.2 V a 0.02 Vs^{-1} [1], por otra parte, el sistema CV/ 0.1 M Co(II) cuenta con límites de potencial que van desde -1.5 a 1.2 V a 0.05 Vs^{-1} [2], finalmente la reducción de CV/ 5 mM Pd(II) sucede en $\eta = -0.22$ V con oxidación en $\eta = 0.1$ V [3]. El estudio potenciodinámico se inició en el potencial de circuito abierto (OCP), en dirección negativa hasta la reducción del Pd, Ni o Co o en su caso hasta un potencial lo suficientemente negativo para reducir los cationes de los dos metales, seguido de una inversión del potencial en sentido anódico para conocer los potenciales de oxidación de cada sistema.

2.3.2 Estudio potencioestático de transitorios de corriente

El estudio potenciodinámico se evaluó para cada uno de los metales, realizando primero el estudio electroquímico de los monometales (Ni, Co o Pd), posteriormente el sistema bimetalico. El intervalo de potencial se definió con el estudio de la voltamperometría cambiando los intervalos de potencial hasta obtener respuesta anódica y catódica a una velocidad de barrido de 0.05 Vs^{-1} [4–6]. Para el estudio potencioestático de corriente se tomaron potenciales donde se observó la reducción de los iones metálicos. de las voltamperometrías cíclicas para obtener una familia de transitorios potencioestáticos de corriente. Al encontrar las variables a trabajar (tiempo y potencial) se buscó obtener materiales nanoestructurados de Pd–M con diámetros, morfologías, composiciones y estructuras cristalinas controlados por el electrodeposición. Para evaluar los electrodeposiciones se estudió el mecanismo y cinética de la nucleación y crecimiento de las NPs Pd–M.

2.3.3 Blanco de la solución, DEP

El estudio electroquímico se realizó a cada uno de los DEP (Reline y Ethaline) en las mismas condiciones de temperatura y límites de potencial que los mono– y bimetales, con la única diferencia que la solución es libre de especies electroactivas.

2.4 Caracterización de los electrodeposiciones

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido–Espectroscopía de energía dispersa (SEM–EDX)

Las NPs–BM se caracterizaron empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución SUPRA 55 PV, Carl Zeiss para determinar diámetro, composición, morfología y distribución de las NPs–BM. Los electrodeposiciones en CV realizados previamente por cronoamperometría se colocaron en porta–muestras cilíndricos sobre cinta de grafito sin más tratamiento.

2.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para conocer los elementos presentes y sus estados de oxidación, los electrocatalizadores se analizaron con XPS, de la marca Thermo Fisher Scientific: escalab 250 con fuente monocromática de rayos X de Al $K\alpha$ y el software Thermo Advantage. Las muestras de CV con electrodeposiciones se emplearon para el análisis XPS, sin tratamiento adicional.

2.4.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones XRD de los electrodepósitos de aleación y paladio se registraron en un difractómetro de rayos X D8 Advance (de Bruker) en el rango angular de 20° a $90^\circ/2\theta$ con un paso de 0.01° y un tiempo de paso de 0.2 s, equipado con una fuente de rayos-X y un detector de centelleo, con configuración θ - θ y radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406$). El voltaje y la corriente del generador se ajustaron a 40 KV y 20 mA.

2.5 Estudio electroquímico de los electrodepósitos de NPs bimetálicas para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF)

Para el análisis de la actividad electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados se usó una celda electroquímica convencional de tres electrodos: trabajo (ET) CV modificado con los diferentes electrodepósitos de las NPs-bimetálicas, el electrodo de referencia (ER) plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en solución 3.0 M de cloruro de potasio (KCl) y contra-electrodo barra de grafito. El electrolito soporte utilizado en los experimentos es 0.1 M HClO_4 , (Figura 2.3)

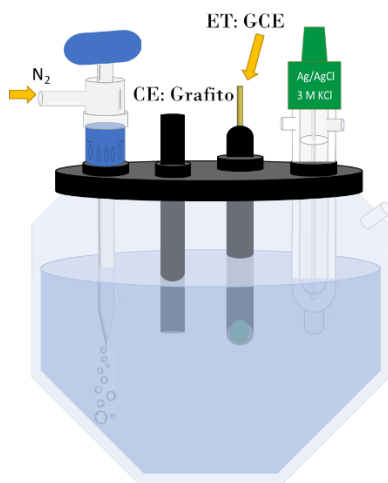


Figura 2.3 Representación de una celda electroquímica convencional de vidrio configurada para tres electrodos utilizada en la ROAF.

El procedimiento electroquímico para la ROAF consistió en: activación, ROAF y CA a potenciales fijos. Se empleó VC y CA para obtener el potencial de oxidación del AF, así como el parámetro de actividad másica (mA mg^{-1}) a partir de condiciones estacionarias (i_{ss}) para la ROAF. La cantidad de Pd se determinó de la integración del transitorio potencioestático de corriente por el cual se sintetizaron las NPs en el DEP para los diferentes electrodepósitos a evaluar para la ROAF, además se utilizó el valor de la constante de Faraday.

2.5.1 Síntesis de las NPs bimetálicas en relíne y ethaline

Una vez concluido el estudio potenciodinámico de los sistemas, se tomaron potenciales donde se observe la reducción de las sales precursoras de las voltamperometrías cíclicas para realizar depósitos mediante transitorios potencioestáticos de corriente, a 3 diferentes potenciales ubicados después del primer pico de reducción de la VC para cada sistema bimetalico.

2.5.2 Activación de los electrodos modificados

La activación de los electrocatalizadores consistirá en dos VCs a velocidades de barrido de 0.1 y 0.02 Vs^{-1} por 2 ciclos, en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V [7].

2.5.3 Evaluación de la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico

La ROAF, se evaluó en 50 ml; 1 M HCOOH + 0.1 M HClO₄, primero se burbujeó con N₂ el electrolito soporte 0.1 M HClO₄ por 20 min, después se agregó 2.0 ml de ácido fórmico (AF) y se realizaron una VC a 0.02 Vs^{-1} en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V, por 2 ciclos [7].

2.5.4 Evaluación de la actividad catalítica de los electrodos modificados

En esta etapa se realizaron cronoamperometrías fijando potenciales a 0.2 y 0.4 V, en un intervalo de 900 segundos, esto con la finalidad de conocer la actividad catalítica de los electrocatalizadores para la ROAF y determinar i_{ss} [7].

Referencias

1. J. Aldana–González, M. Romero–Romo, J. Robles–Peralta, P. Morales–Gil, E. Palacios–González, M.T. Ramírez–Silva, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé, On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent, *Electrochim. Acta.*, 2018: 417–423.
2. M. Landa–Castro, P. Sebastián, M. I. Giannotti, A. Serrá, E. Gómez. Electrodeposition of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: Influence of the substrate and deposition potential range, *Electrochim. Acta*, 2020: 136928.
3. L. Juárez–Marmolejo, B. Maldonado–Teodocio, M. G. Montes de Oca–Yemha, M. Romero–Romo, M. T. Ramírez–Silva, E. M. Arce–Estrada, P. Morales–Gil, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé. Mechanism and kinetics of palladium nanoparticles electrochemical formation onto glassy carbon, from a deep eutectic solvent (reline) *J. Phys. Chem B*, 2020: 3973–3983.
4. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés. Electrodeposited cobalt–molybdenum magnetic materials, *J. Electroanal. Chem.*, 2001: 109–116.
5. G. Lanzinger, R. Bock, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, T. Lampke, Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical–chemical characterization of non–aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits. *Int. J. Surf. Eng. Coat.*, 2013: 133–140.
6. A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017: 3219.
7. L. Juárez–Marmolejo, B. Maldonado–Teodocio, M. G. Montes de Oca–Yemha, M. Romero–Romo, M. T. Ramírez–Silva, E. M. Arce–Estrada, P. Morales–Gil, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé, Electrochemical deposition of Pd@Pd(OH)₂ core–shell nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent (reline) and their use as electrocatalyst for the methanol oxidation reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2020: 112509

**CAPÍTULO 3.
ELECTRODEPOSICIÓN
DE NPs DE Co, Ni Y Pd A
PARTIR DE RELINE.**

3.1 Introducción

La electrodeposición de Pd, Co y Ni se llevó a cabo utilizando técnicas electroquímicas, voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). De acuerdo con algunas investigaciones se logró definir límites de potencial iniciales de -1.2 a 1.0 V para cada uno de los sistemas, modificándose a partir de la obtención de los primeros datos hasta encontrar la ventana ideal, quedando definidas de la siguiente forma: Pd(II)_{Reline} (-1.2 a 0.9 V), Co(II)_{Reline} (-1.2 a 0.4 V) y Ni(II)_{Reline} (-1.2 a 0.6 V). Después se realizaron experimentos voltamperométricos a diferentes velocidades de barrido de 0.005 , 0.01 , 0.02 , 0.03 , 0.04 , 0.05 , 0.06 , 0.07 , 0.08 , 0.09 y 0.1 Vs⁻¹, datos necesarios para construir el gráfico de j_{pc} vs $v^{1/2}$ a partir de la ecuación de Berzins y Delahay, ésta permite obtener un primer acercamiento del valor del coeficiente de difusión.

Una vez analizados los voltamperogramas se delimitaron los potenciales a ser estudiados por cronoamperometría quedando de la siguiente manera: Pd(II)_{Reline} (-0.27 a -0.54 V), Co(II)_{Reline} (-0.86 a -1.08 V) y Ni(II)_{Reline} (-0.66 a -0.80 V) aumentando 0.01 V a partir del potencial inicial. Los datos experimentales fueron convertidos a densidad de corriente (j) utilizando el area del electrodo de trabajo (0.07068 cm²) a fin de determinar el tipo de nucleación (Instantánea o Progresiva) con las ecuaciones adimensionales propuestas por Scharifker y Hills. Asimismo, brinda información importante y necesaria sobre el modelo teórico de nucleación y crecimiento más viable para un análisis más completo de los $j-t$, suministrando los valores de la densidad numérica de sitios activos (N_0), la velocidad de nucleación (A) y el coeficiente de difusión (D).

Asimismo se efectuaron experimentos en las mismas condiciones de potencial, velocidad de barrido, temperatura y tiempo de las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías en el DEP libre de iones metálicos, con dos objetivos primordiales, el primero fue evaluar la estabilidad del electrodo de trabajo, el segundo restar las señales electroquímicas del DEP en cada uno de los sistemas, respuesta electroquímica relacionada con procesos pseudo-capacitivos que ocurren durante la doble capa formada por la interfaz CV/DEP. Cabe resaltar que todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

3.2 NPs Monometálicas, resultados y análisis del estudio electroquímico

Las respuestas electroquímicas obtenidas en el DEP reline para los sistemas monometálicos fueron analizadas por voltamperometría cíclica (VC) y transitorios potencioestáticos de densidad de corriente ($j-t$), obteniendo la variación lineal de la densidad de pico catódico (j_{pc}) con respecto a la velocidad a la un medio ($v^{1/2}$) para las VC y los ajustes no lineales de los $j-t$ con el modelo teórico de Heerman y Tarallo [1] para la

electrodeposición de Pd(II) y Ni(II), además se utilizó el modelo de Scharifker y Mostany [2] para obtener los parámetros cinéticos de la deposición de Co(II).

3.2.1 Estudio Potenciodinámico de Pd

Antes de estudiar la electrodeposición de Pd(0) en reline, se analizó la ventana electroquímica en la solución DEP (blanco) a 70 °C a diferentes velocidades de barrido, registrando una señal llana en una extensión de 2.1 V, indicando la presencia de una amplia ventana de trabajo (Figura 3.1). La respuesta electroquímica de Pd(II) en reline sobre el electrodo de carbono vítreo (CV), es mostrada en la Figura 3.1, el barrido se inició en sentido catódico a partir de 0.1 V se nota claramente en -0.3 V la reducción de Pd(II) a Pd(0), ver reacción I, lo cual es evidente debido al aumento de corriente catódica, el barrido se invierte en dirección anódica a partir de -1.2 V dando lugar a dos potenciales máximos de oxidación en -0.26 y 0.54 V, reacción J.

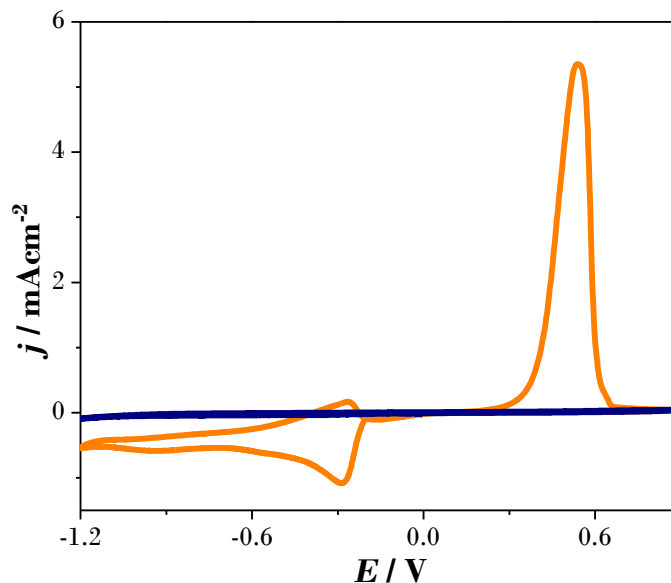


Figura 3.1. Voltamperograma cíclico de Pd(II) (—) y el blanco de la solución (—) sobre CV en el DEP reline y 0.05 M de PdCl₂ a 70 °C y 0.005 Vs⁻¹.

El coeficiente de difusión de Pd(II) en reline se estimó a partir de la gráfica de la densidad de corriente máxima j_{pc} contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido $v^{1/2}$ como se muestra en la Figura 3.2 b); este ajuste nos permite conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa. Se observa que j_{pc} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad (para VCs realizadas desde 0.005 a 0.1 Vs^{-1}), como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay [3], ver ecuación 1, derivado para la deposición de metales sobre electrodos sólidos, a partir de la cual se obtuvo el coeficiente de difusión del Pd(II), el ajuste lineal esta descrito por la ecuación $y = -0.6287x - 0.0319$ del cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión de $1.687 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, valor similar al obtenido por L. Juárez–Marmolejo *et al.* (2020) [4], en el mismo sistema a excepción del valor de la concentración utilizada en cuyo caso fue de 0.005 M (PdCl_2), no obstante, el coeficiente de difusión no es dependiente de esta variable.

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

Donde C_0 es la concentración en masa de los iones metálicos (molcm^{-3}), n es el número de electrones transferidos durante la deposición de metales, F la constante de Faraday (96485 Cmol^{-1}), R la constante de gases ideales ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), D es el coeficiente de difusión de iones metálicos (cm^2s^{-1}), T la temperatura absoluta (K).

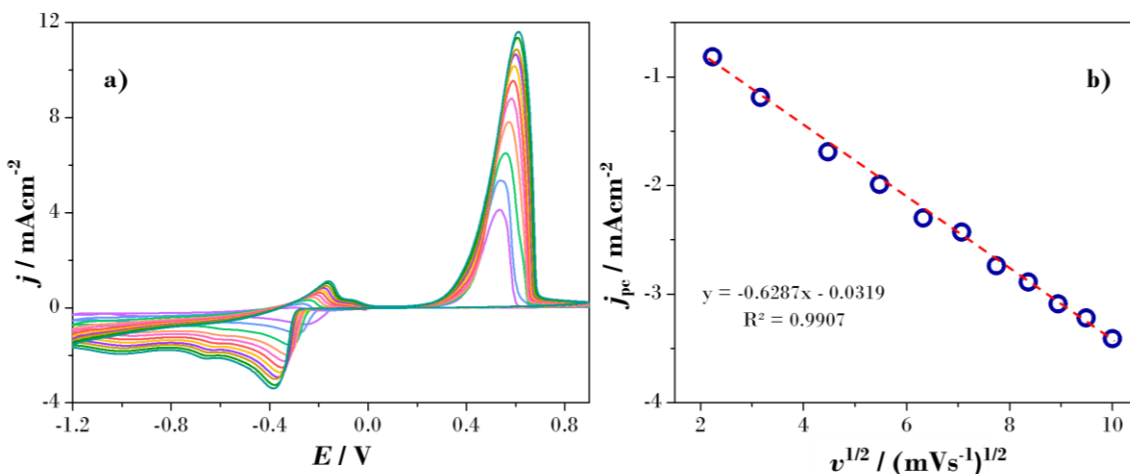


Figura 3.2. a) Voltamperogramas cíclicos de Pd(II) a diferentes velocidades de barrido y b) su ajuste con la ecuación de Berzins–Delahay, sobre CV en el DEP reline y 0.05 M PdCl_2 a 70 °C.

Modificar la velocidad de barrido nos permite controlar la duración del Voltamperograma cíclico y por consiguiente proporciona más tiempo para que se efectúe la reacción química. Por otra parte, la aparición de los dos picos anódicos está influenciada por el límite de

potencial negativo al realizar las mediciones voltamperometricas, el pico anódico en -0.26 V aparece sólo con potenciales catódicos volviéndose importante cuando el potencial de barrido se vuelve más negativo; G. Lazinger *et al.* (2013) [5], reportan la formación de dos ondas de oxidación máximas en ethaline y BMIM–Cl–BF₄ atribuyendo este comportamiento a la formación de complejos metálicos asociados con el color de cada disolución, por consiguiente, se sabe que el cloruro forma complejos con Pd(II), en este caso se puede considerar que el pico en -0.26 V se asocia con la formación de hidruros de paladio PdH_x por ad- y absorción de hidrógeno el cual es desorbido en tal pico anódico, los protones para la formación de PdH_x pueden ser obtenidos del agua residual contenida en el DEP reline [6].

3.2.2 Estudio Potencioestático de Pd

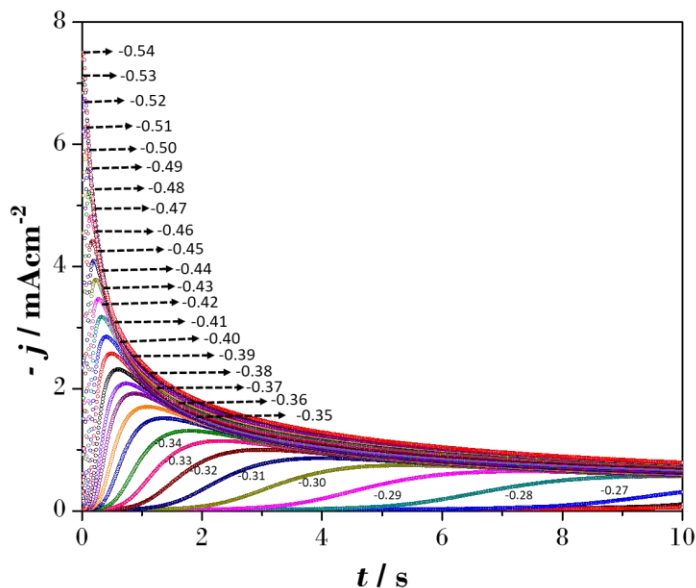


Figura 3.3 Transitorios potencioestáticos de corriente ($j-t$) obtenidos en el sistema 0.05 M Pd(II)_{Reline} a diferentes valores de potencial, a 70 °C.

De acuerdo con los estudios de VC (Figura 3.1) se efectuaron pruebas potencioestáticas a potenciales catódicos en el intervalo de -0.27 a -0.54 V (Figura 3.3) el aumento de corriente debido al incremento del potencial indica que la deposición de paladio corresponde a nucleación y crecimiento tridimensional (3D), lo cual generó núcleos metálicos sobre el CV a tiempos cortos, cabe mencionar que los voltamperogramas y transitorios potencioestáticos registrados en el sistema CV / 0.05 M PdCl₂ en reline es la respuesta electroquímica del Pd(II) en el DEP, esto es posible restando la respuesta experimental del DEP libre de iones de Pd(II), blanco, relacionadas con procesos pseudo-

capacitivos que ocurren durante la doble capa formada por la interfaz CV/DEP, a partir de los gráficos obtenidos en las mismas condiciones.

Fue posible analizar los $j-t$ con los modelos teóricos presentados en la sección 1.7 del Capítulo 1, de modo que se generó la mayor cantidad de información posible, que nos ayudo a comprender la cinética de nucleación y crecimiento de Pd(0), sin duda existen autores que han reportado esto en soluciones acuosas, pero la cantidad se reduce cuando se trata de un DEP base cloruro de colina, en estas condiciones específicas.

3.2.3 Ajuste teórico de los transitorios de densidad de corriente ($j-t$) de Pd

La Figura 3.4 a–c, presenta gráficos adimensionales representativos de los $j-t$ experimentales y las curvas instantánea y progresiva (ecuaciones 4 y 8, respectivamente, Capítulo 1: sección 1.7.1) del modelo clásico de nucleación 3D con crecimiento controlado por difusión de acuerdo al modelo teórico de Scharifker y Hills [7]. Los datos muestran claramente que el proceso se lleva a cabo por nucleación progresiva a potenciales bajos, como en -0.35 V, no obstante, el mecanismo de nucleación puede ser afectado por el incremento de potencial como en este caso por lo que el modelo no tiene un buen ajuste con los datos experimentales, dado que no presenta el mismo comportamiento que las curvas teóricas, pero nos proporciona datos adicionales como la presencia de reacción concomitante en el proceso de nucleación y crecimiento de NPs Pd, nótese también que la densidad de corriente máxima (j_m) es visible a tiempos cortos.

En consecuencia, los transitorios potencioestáticos obtenidos se ajustaron con el modelo teórico de Heerman y Tarallo [1], ecuación 25 Capítulo 1: sección 1.7.3, el cual permite calcular parámetros cinéticos, además se descartó la posibilidad de agua residual presente en el sistema.

De la Figura 3.5 se puede determinar que los $j-t$ experimentales presentan un buen ajuste teórico con la ecuación general del mencionado modelo teórico, con el que se calcularon los valores de N_0 , A y D referidos en la Tabla 3.1 para cada uno de los potenciales aplicados durante la deposición de Pd(II), obtenidos con las ecuaciones 26, 27 y 28 del Capítulo 1: sección 1.7.3. Para comprobar la fidelidad de lo dicho anteriormente se incluye el valor del parámetro P_4 (Ec. 30, del Capítulo 1: sección 1.7.4) del modelo de Palomar–Pardavé *et al.* (2005) [8], aplicado a procesos de cinética de nucleación y crecimiento que involucren la reacción concomitante de agua residual sobre la superficie del depósito.

$$j_{\text{total}}(t) = j_{3D}(t) + j_{RA}(t) \quad 1$$

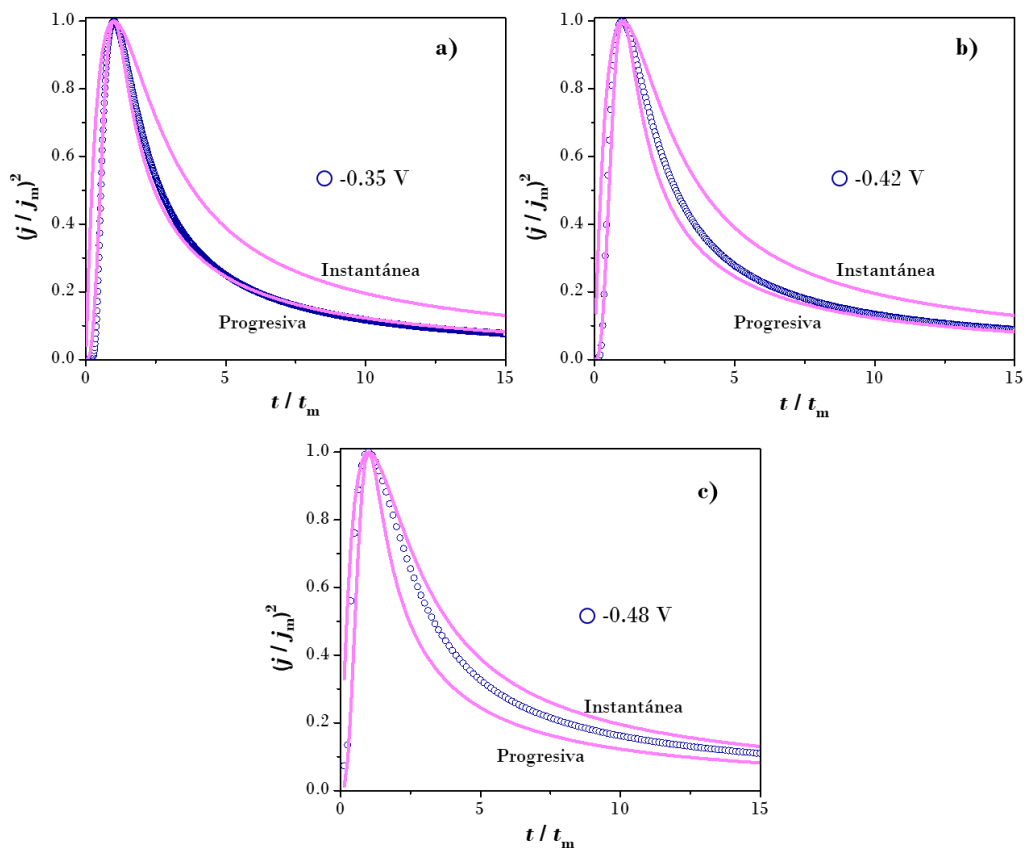


Figura 3.4. Curvas adimensionales de los $j-t$ obtenidos en el sistema $0.05 \text{ M Pd(II)}_{\text{Reline}}$ a diferentes valores de potencial (a) -0.35 , b) -0.42 y c) -0.48 V), a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los ajustes realizados con los dos modelos teóricos coinciden en que no se producen reacciones faradaicas simultáneas en la superficie de los centros metálicos en crecimiento de paladio, aunado a esto el valor de P_4 reportado en la Tabla 3.1 relacionado con la reducción de agua residual reafirmando esta hipótesis. Finalmente se obtuvo un valor promedio para $D= 1.52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, en un estudio reciente por Foussemi Soma *et al.* (2020) [6], reporta un $D= 1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ obtenido a partir del ajuste de Scharifker y Hills [6], en cambio L. Juárez–Marmolejo *et al.* (2020) [14], reporta un $D= 1.65 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [4], ambos en el DEP reline y concentraciones menores a la utilizada en este trabajo de investigación. Finalmente, la densidad numérica de sitios activos (N_0) y la frecuencia de nucleación (A) aumentan su valor con el potencial aplicado

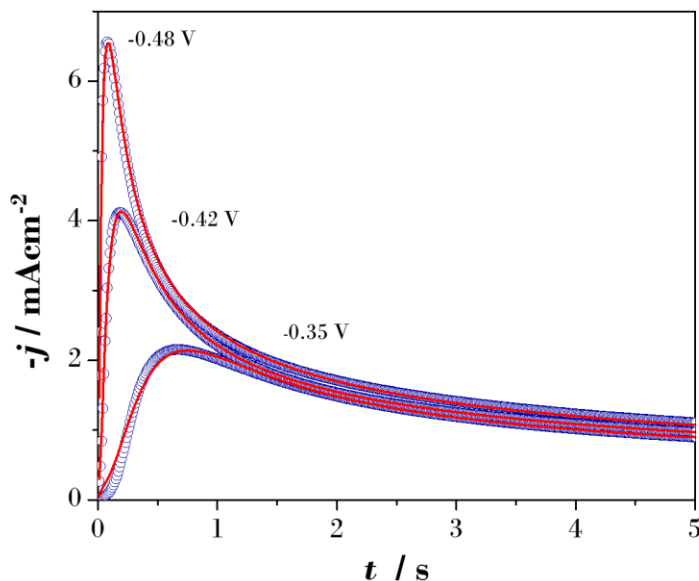


Figura 3.5. Comparación de las curvas: experimentales obtenidas a -0.35 , -0.42 y -0.48 V (\circ) a 70 $^{\circ}\text{C}$, registradas en el electrodo de CV sumergido en el sistema $\text{Pd(II)}_{\text{Reline}}$, con su ajuste teórico realizado con la ecuación 25 del Capítulo 1: sección 1.7.3 ($-$).

Tabla 3.1. Valores cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente con el modelo teórico de Palomar-Pardavé *et al.* (2005) [8].

$-E$ (V)	A / s^{-1}	$10^{-7} N_0 / \text{cm}^2$	$10^7 D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$10^{19} P_4 / \text{Acm}^2$
0.29	0.86	1.64	1.02	2.60
0.30	1.14	1.88	1.08	2.60
0.31	1.27	2.23	1.12	2.60
0.32	1.64	2.55	1.19	2.60
0.33	2.29	2.86	1.22	2.60
0.34	2.87	3.23	1.24	2.60
0.35	2.97	3.75	1.27	2.60
0.36	4.07	4.20	1.30	2.60
0.37	6.54	4.56	1.35	2.60
0.38	7.11	5.33	1.42	2.60
0.39	7.32	6.18	1.45	2.60
0.40	7.54	7.18	1.47	2.60
0.41	13.1	7.51	1.53	2.60
0.42	13.5	8.11	1.57	2.60
0.43	14	9.35	1.63	2.60
0.44	14	10.05	1.69	2.60
0.45	16	10.80	1.75	2.60
0.46	19.8	11.47	1.82	2.60
0.47	20.7	12.04	1.88	2.60

0.48	27.4	13.85	1.93	2.60
0.49	38.9	13.73	1.94	2.60
0.50	68.2	15.24	1.99	2.60
0.51	70.3	16.89	2.01	2.60

3.2.4 Caracterización SEM–EDS

Las imágenes obtenidas de los depósitos de Pd(0) sobre CV revelan una distribución homogénea sobre el sustrato, se trata de partículas esféricas rugosas individuales (Figura 3.6 a y c), a mayores magnificaciones (Figura 3.6 b y d) se nota claramente la formación de aletas que sobre salen de las esferas en el caso de la Figura 3.6 se utilizaron dos potenciales de deposición -0.42 (Figura 3.6 a, b) y -0.48 (Figura 3.6 c, d) V durante 10 s, a pesar de la diferencia de potencial se perciben partículas de tamaños similares pero éstas difieren ligeramente en tamaño, 113 ± 23.9 nm y 122.0 ± 22.5 nm, para cada uno de los potenciales utilizados. El análisis EDS (Figura 3.7) verifica la presencia de Pd(0) sobre el sustrato de carbono vítreo, a éste se debe la señal presente de C en 0.25 keV, también hay un ligero pico de O atribuido a la oxidación superficial de la muestra debido al medio ambiente.

Para un análisis más completo se aumentó el tiempo de depósito a 120 y 300 s, con el fin de facilitar este análisis designamos un nombre a cada imagen de la siguiente forma PsPd- x V, t s donde *Ps* es partículas, *x* representa el potencial aplicado y *t* el tiempo de depósito. La Figura 3.8 muestra esta comparación, es evidente la formación de partículas esféricas en todos los casos con morfología similar a los garapiñados (Figura 3.8 a–d) a excepción de la muestra PsPd- -0.48 V, 300 s (Figura 3.8 f) en la cual se nota la presencia de varias aletas o pétalos que sobresalen de dicha partícula, es claro que la drástica variación del potencial promueve el crecimiento de estas estructuras.

En cambio, con un aumento en el tiempo de depósito de 10 a 120 s a -0.42 V (Figura 3.8 a y c) las partículas de Pd(0) disminuyen su tamaño a 101.72 ± 14.20 pero se aglomeran considerablemente en estructuras de hasta 447 nm de largo, si bien son más pequeñas, los histogramas muestran (Figura 3.9 a, c y e) partículas de tamaños más homogéneos para los depósitos de PsPd- -0.42 V, 120 s y PsPd- -0.42 V, 300 s a diferencia de PsPd- -0.42 V, 10 s con tamaños variables desde los 50 nm hasta los 162 nm. La Tabla 3.2 muestra los tamaños de las partículas en cada uno de los depósitos realizados.

Por otra parte, examinando a detalle los tamaños de las partículas de PsPd- -0.48 V a los diferentes tiempos de depósito (Figura 3.9 b, d y f) sucede algo similar que con el potencial anterior hay partículas de tamaños homogéneas en PsPd- -0.48 V, 120 s, PsPd- -0.48 V, 300 s y medidas variables en PsPd- -0.48 V, 10 s, una teoría que surge de acuerdo con estos datos es que al inicio de la deposición nace un determinado número de núcleos los cuales crecen y se aglomeran con el tiempo hasta formar las partículas más grandes, el incremento en el tiempo da cabida a la formación de una mayor densidad de partículas sobre el sustrato.

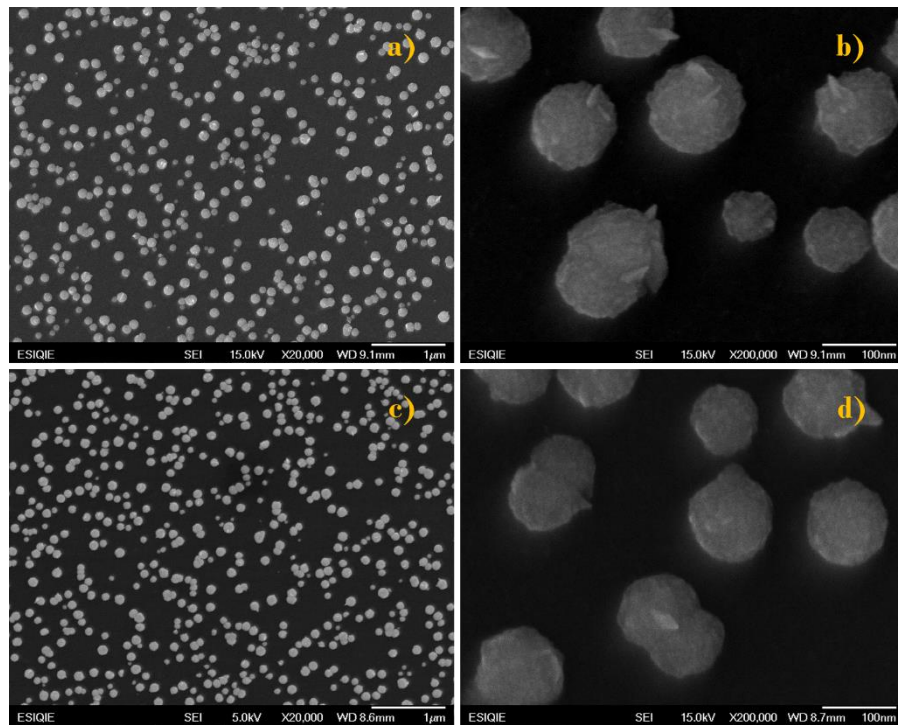


Figura 3.6 Imágenes SEM de las partículas de Pd obtenidas en el sistema Pd(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a dos potenciales -0.42 V (a y b) y -0.48 V (c y d) aplicado durante 10 s.

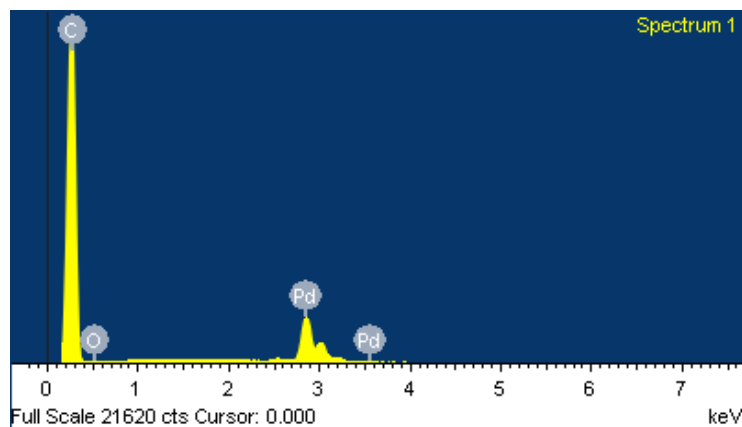


Figura 3.7. Espectro EDS de las partículas de Pd(0) electrodepositadas a partir del sistema Pd(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a -0.42 V durante 120 s.

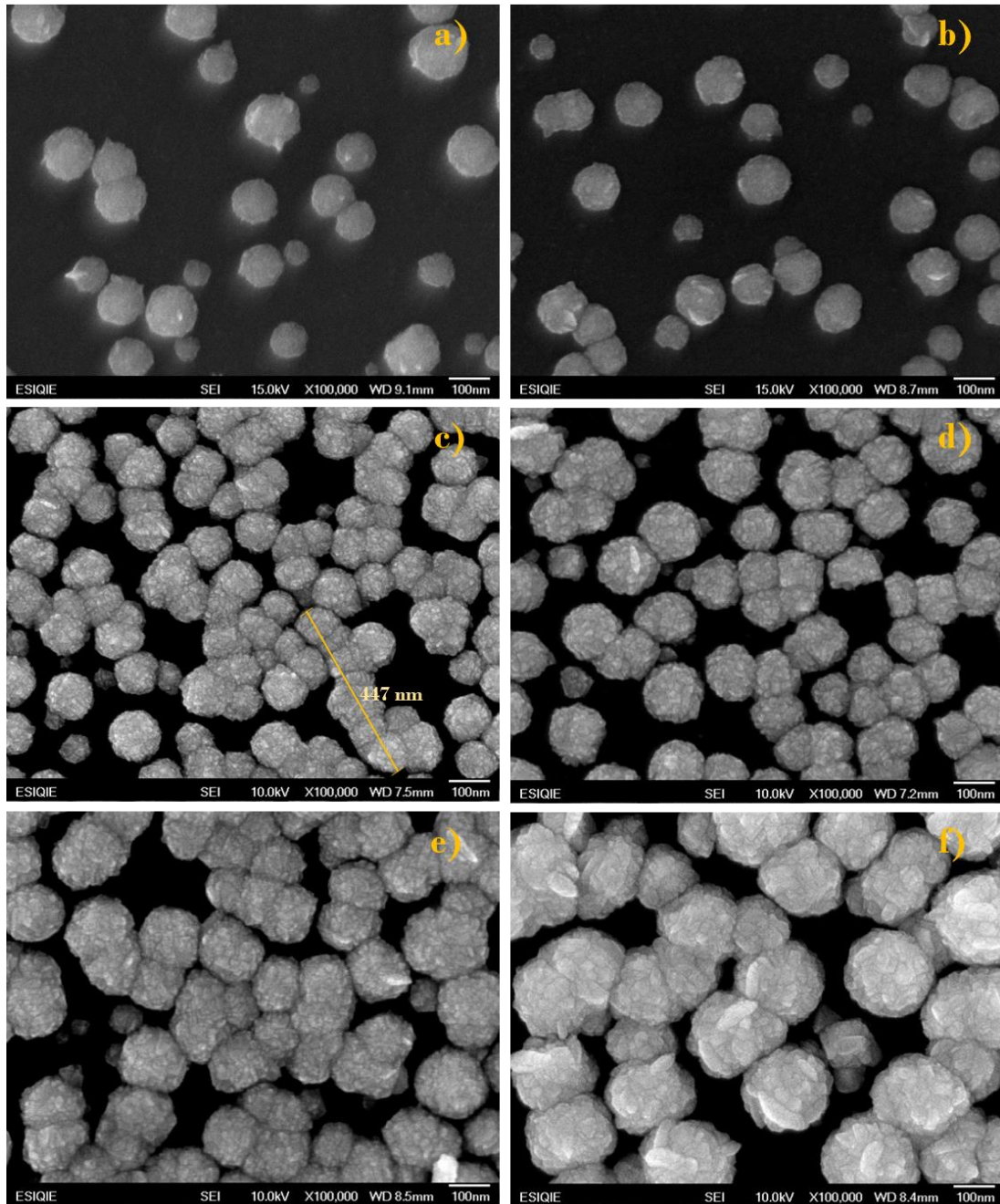


Figura 3.8 Imágenes SEM de las partículas de Pd(0) obtenidas en el sistema Pd(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a dos potenciales y tres tiempos de depósito a) PsPd_{-0.42 V, 10 s}, b) PsPd_{-0.48 V, 10 s}, c) PsPd_{-0.42 V, 120 s}, d) PsPd_{-0.48 V, 120 s}, e) PsPd_{-0.42 V, 300 s} y f) PsPd_{-0.48 V, 300 s}.

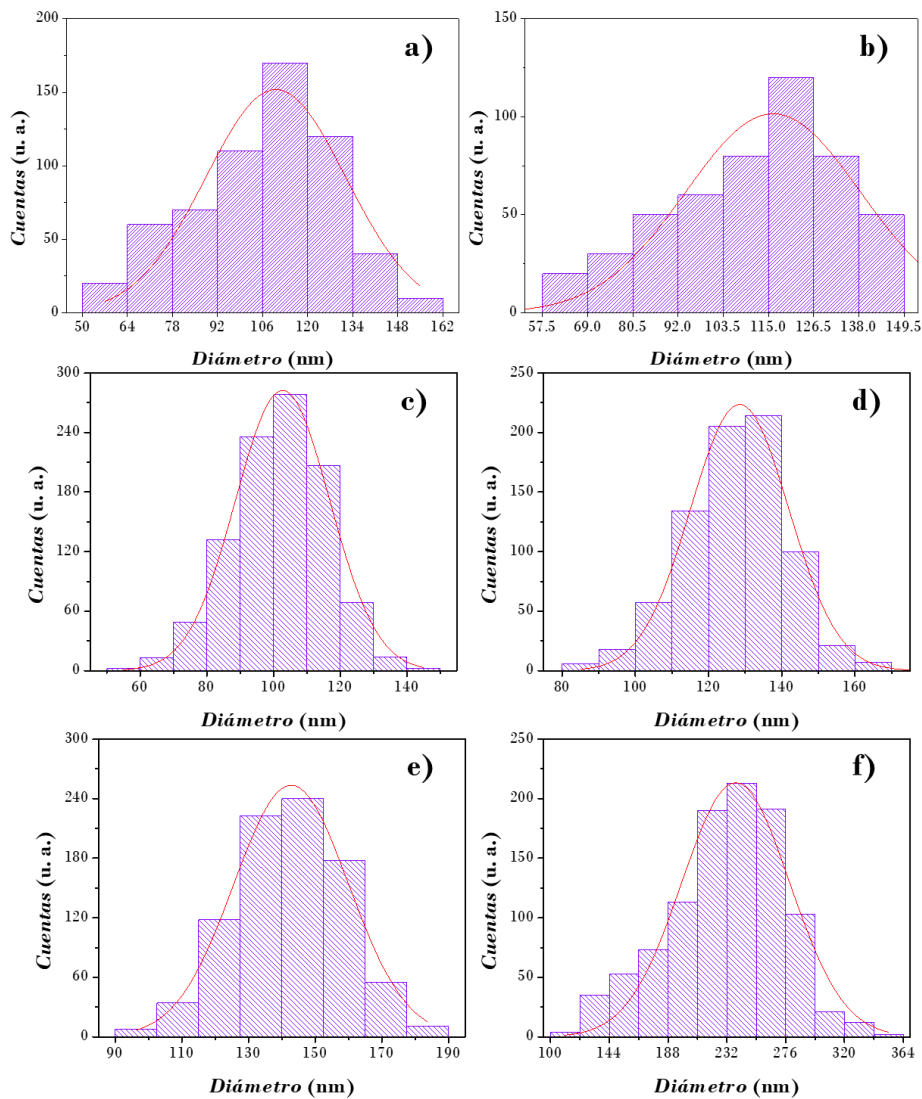


Figura 3.9 Histogramas del tamaño de las partículas de Pd(0) obtenidas en el sistema Pd(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a dos potenciales y tres tiempos de depósito a) PsPd_{-0.42 V, 10 s}, b) PsPd_{-0.48 V, 10 s}, c) PsPd_{-0.42 V, 120 s}, d) PsPd_{-0.48 V, 120 s}, e) PsPd_{-0.42 V, 300 s} y f) PsPd_{-0.48 V, 300 s}.

Tabla 3.2. Tamaño de las partículas de Pd(0) obtenidas en el sistema Pd(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a dos potenciales y tres tiempos de depósito

-E (V)	t (s)		
	10	120	300
0.42	113.0 ± 23.9	101.72 ± 14.20	142.35 ± 16.63
0.48	122.0 ± 22.5	127.60 ± 14.09	232.02 ± 43.02

3.2.5 Estudio Potenciodinámico de Co

Para determinar los límites de potencial de trabajo, primero fue evaluada la respuesta del DEP sobre el CV a 0.005 Vs^{-1} , la cual no muestra respuesta catódica o anódica en los límites de -1.2 a 0.4 V , después de adicionar 0.05 M de CoCl_2 la VC (Figura 3.10) exhibe una onda que se atribuye a la electrodeposición de Co(II) , llevándose a cabo a partir de -0.83 V y procede con un pico bien definido máximo en -0.92 V , este pico catódico está relacionado con la reducción de Co(II) a cobalto metálico, en el barrido anódico se da un cruce significativo relacionado con la reducción de Co(II) con el proceso de nucleación y crecimiento limitado por difusión, este comportamiento es congruente con lo reportado por Alan M. P. Sakita *et al.* (2016) [9], y Xiaozhou Cao *et al.* (2019) [10], por último se nota un pico anódico (-0.05 V) donde se oxidan las especies previamente reducidas en el barrido catódico.

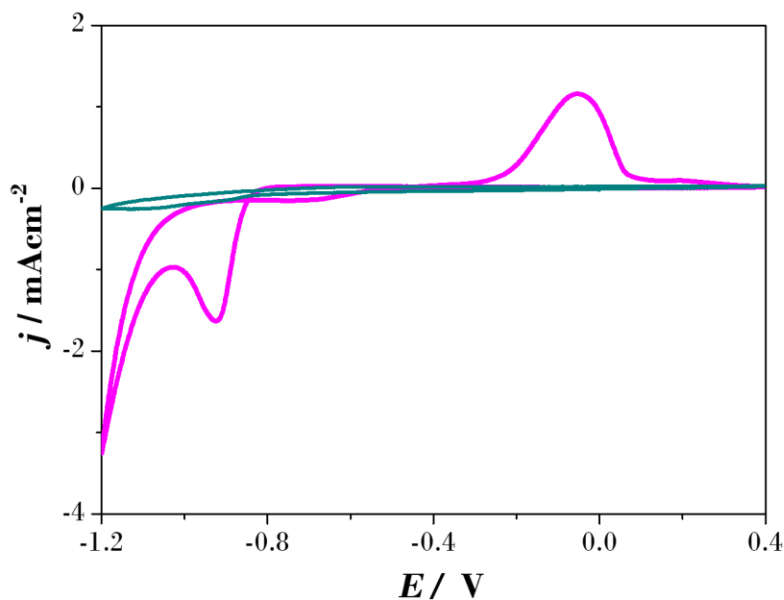


Figura 3.10 VC registrado en el electrodo de CV sumergido en el sistema $\text{Co(II)}_{\text{Reline}}$. La exploración potencial comenzó a -0.2 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.005 Vs^{-1} y $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Con el fin de conocer el tipo de control cinético en este sistema en particular $\text{Co(II)}_{\text{Reline}}$, se realizó un perfil voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido, graficando la raíz cuadrada de la velocidad de barrido contra la densidad de corriente de pico catódico (j_{pc}), la gráfica en la Figura 3.11 b, revela un comportamiento lineal del sistema dado que el proceso está controlado por difusión. A partir de la ecuación 1 presentada en este

capítulo se obtuvo el ajuste lineal descrito por la ecuación $y = -0.6287x - 0.0319$ del cual el valor del coeficiente de difusión es $1.55 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

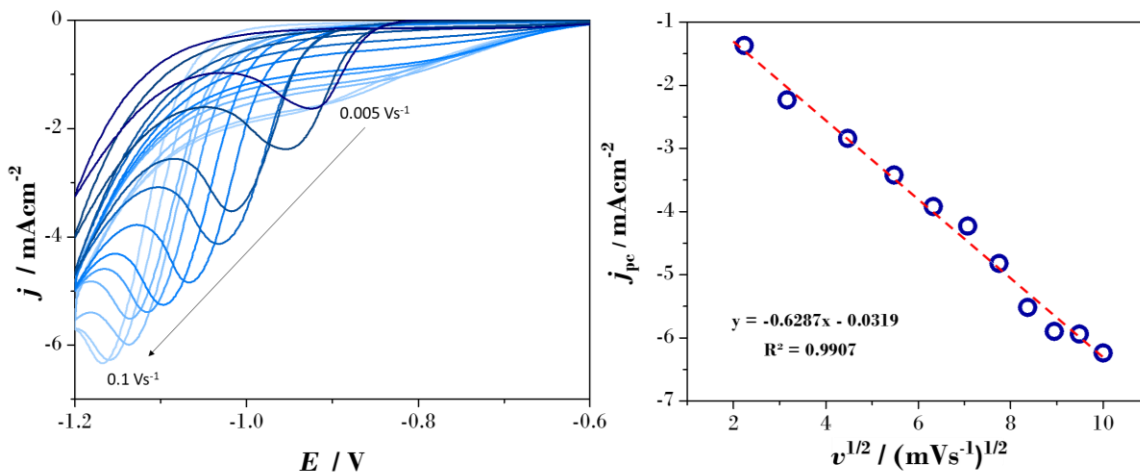


Figura 3.11 a) VCs registrados en el electrodo de CV sumergido en el sistema $\text{Co(II)}_{\text{Reline}}$. La exploración potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a diferentes velocidades de barrido a 70 °C. b) Representa el cambio de la densidad de corriente del pico catódico (j_{pc}) con respecto de la raíz cuadrada de la velocidad. La línea roja resulta del ajuste lineal.

3.2.6 Estudio Potenciostático de Co

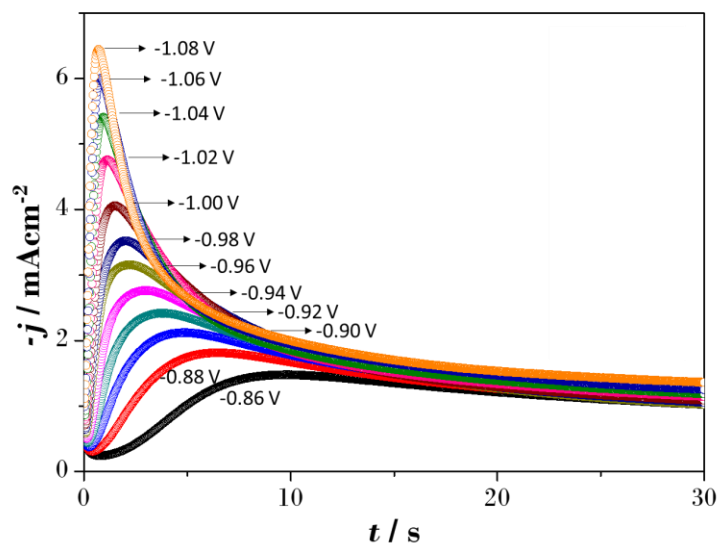


Figura 3.12 Transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos en el sistema CV/ $\text{Co(II)}_{\text{Reline}}$ a diferentes valores de potencial, todos a 70 °C.

La Figura 3.12 contiene los resultados potenciostáticos con un perfil que indica que la deposición de Co(II) fue controlada por el mecanismo de nucleación y crecimiento 3D, el traslape de las corrientes en tiempos largos después de t_m confirma el control de masa y ausencia de reacción de hidrogeno en este rango de potencial [11]. t_m es definida como el tiempo máximo en el que se alcanza la densidad de corriente máxima (j_m) en el transitorio potenciostático después del cual el proceso de reducción sigue el control de difusión lineal.

3.2.7 Ajuste teórico de los transitorios de densidad de corriente ($j-t$) de Co.

Se realizó la comparación de los $j-t$ experimentales contra las curvas adimensionales construidas mediante las ecuaciones 4 y 8 del Capítulo 1: sección 1.7.1, la Figura 3.13 presenta esta comparación a un potencial de -1.02 V y otro menos negativo en -0.90 V, el primero sigue de cerca un mecanismo progresivo de nucleación hasta t_m presentando una ligera desviación después de j_m pasa lo contrario cuando el potencial es más bajo el $j-t$ no encaja con el modelo teórico pero se encuentra dentro de la región límite para ser evaluado por el modelo de S-M el cual podrá describir mejor la cinética de la deposición de Co (II).

El modelo de Scharifker y Mostany nos permite realizar un buen ajuste de nuestros $j-t$ experimentales, en la Figura 3.14 se puede verificar la curva teórica representada con la línea continua roja. Se ha considerado que los núcleos crecen independientemente y a su vez generan zonas de difusión que se superponen, adicionalmente la ecuación general nos permite obtener valores de parámetros cinéticos como N_0 , A y D , por medio de un ajuste teórico de cada uno de los transitorios, este modelo ha sido aplicado a $j-t$ obtenidos a partir de disoluciones acuosas y DESP (reline) a 70 °C [12].

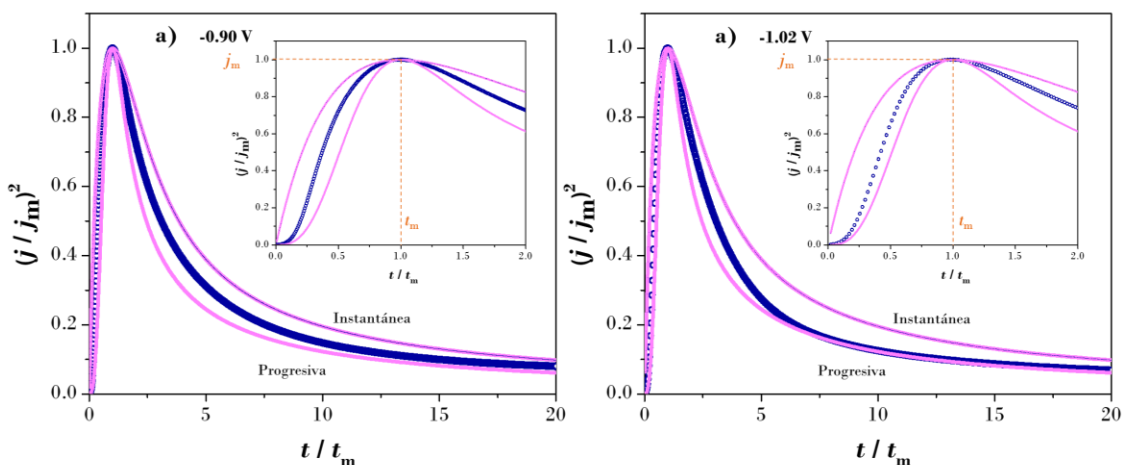


Figura 3.13 Curvas adimensionales de los $j-t$ obtenidos en el sistema 0.05 M Co(II)_{Reline} a dos valores de potencial a) -0.90 y b) -1.02 V, a 70 °C.

Los valores cinéticos de la Tabla 3.3 coinciden con lo reportado por Tu Le Manh *et al.* (2017) [13] la frecuencia de nucleación y la densidad numérica de sitios activos incrementan con la aplicación de un potencial cada vez más negativo, el coeficiente de difusión promedio es similar al obtenido en su investigación, el cual tiene un valor de $8.34 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ en este trabajo el valor promedio es $D = 7.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

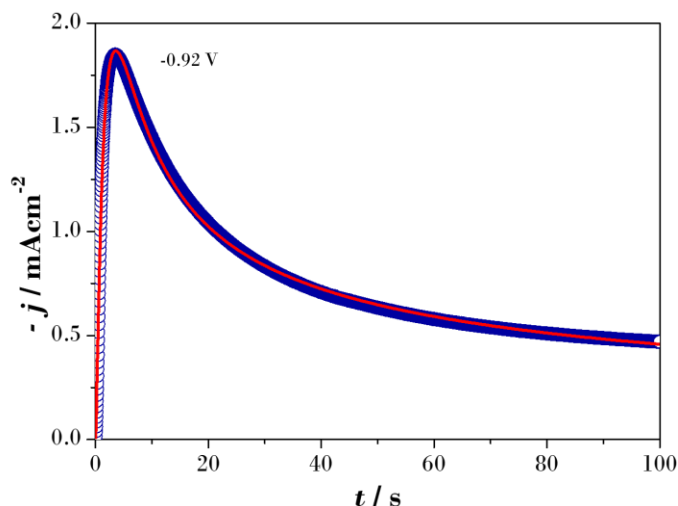


Figura 3.14. Comparación de la curva: experimental de -0.92 V (\circ) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, registrado en el electrodo de CV sumergido en el sistema $\text{Co(II)}_{\text{Reline}}$, y su ajuste teórico realizado con la ecuación 20 del Capítulo I; sección 1.7.2 (línea roja).

Tabla 3.3. Valores cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente con el modelo teórico de Scharifker y Mostany (1984) [2].

$-E \text{ (V)}$	A / s^{-1}	$10^{-6} \text{ No} / \text{cm}^2$	$10^7 D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
0.86	0.76	1.09	6.77
0.88	1.48	1.32	7.04
0.90	2.10	1.72	7.10
0.92	2.15	2.34	7.07
0.94	2.90	3.07	7.04
0.96	2.24	2.71	8.40
0.98	3.81	3.21	8.60
1.00	5.85	3.64	9.16
1.02	7.94	4.00	9.91

3.2.8 Caracterización SEM–EDS

Las imágenes obtenidas (Figura 3.15) de los electrodepositos de Co(0) en CV revelan una morfología de placas entrelazadas formando una red con un gran área superficial expuesta

cubriendo homogéneamente la superficie del sustrato, se han reportado estructuras de Co(0) con morfologías similares a las rosas del desierto [11], lo cual no es el caso en esta muestra, pero se estima que la estructura obtenida se debe a la coalescencia de los granos o rosas del desierto, estructuras que se pueden obtener variando el potencial y tiempo aplicado. El análisis EDS (Figura 3.16) verifica la presencia de Co(0) sobre el sustrato de carbono vítreo, la señal de C se ha omitido, también existe un pico de O atribuido a la oxidación superficial de la muestra debido al medio ambiente.

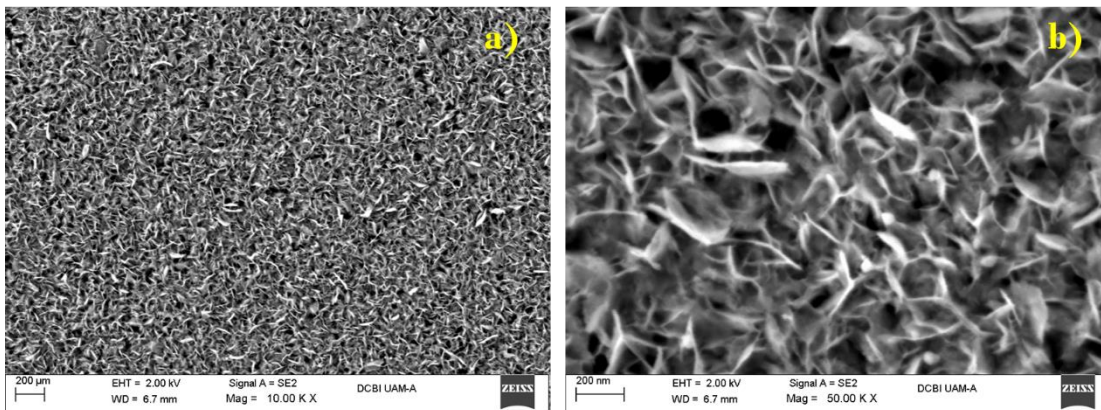


Figura 3.15 Imágenes SEM de las partículas de Co(0) electrodepositadas a partir del sistema Co(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a -0.96 V por 300 s.

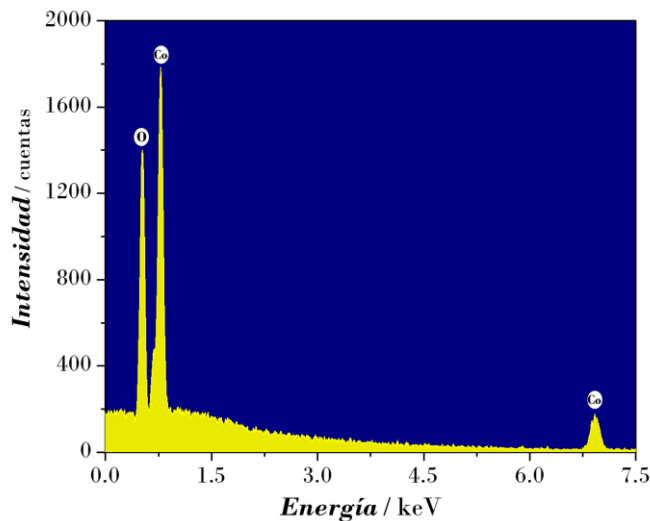


Figura 3.16 Espectro EDS de las partículas de Co electrodepositadas a partir del sistema Co(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a -0.96 V durante 300 s.

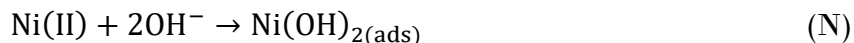
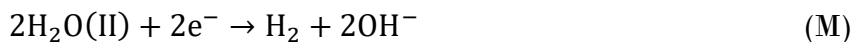
3.2.9 Estudio Potenciodinámico de Ni

Finalmente se realizó el análisis del sistema monometálico de Ni(II)_{Reline}, la Figura 3.17 (línea roja) muestra la respuesta electroquímica del DEP (reline) libre de iones de Ni(II), no hay formación de picos de oxidación ni reducción en la amplia ventana de trabajo que va desde -1.0 a 0.5 V, el estudio de la respuesta electroquímica del blanco de la solución sobre CV tiene otro fin además del mencionado antes y es utilizar los datos de corriente para restar la señal electroquímica del DEP, de tal forma que ($j_{Ni+DEP} - j_{DEP} = j_{Ni}$) se obtenga solo la respuesta electroquímica del Ni(II) sobre el CV, cabe mencionar que los datos presentados en los gráficos mostrados en este trabajo de investigación para los sistemas mono- y bi-metálicos fueron tratados previamente de esta forma.

El voltamperograma (línea morada) en la Figura 3.17 exhibe la forma típica de la respuesta de Ni(II) sobre carbono vítreo, se nota un pico catódico definido en $R_1 = -0.78$ V, asociado con la reducción de Ni(II), ver Reacción K, también un segundo pico $R_2 = -0.95$ V una vez que el barrido se invierte en sentido anódico se forma un doble sobrecruce indicio de que el proceso está controlado por difusión, siguiendo en el mismo sentido se observa un pico $O_1 = 0.22$ V donde se oxidan las especies previamente reducidas durante la exploración catódica (Reacción L), este pico anódico presenta dos hombros en -0.13 (O_3) y -0.047 (O_2) V, ambos voltamperogramas se realizaron a 0.02 Vs⁻¹, iniciando en dirección catódica desde el potencial de circuito abierto en -0.1 V hasta -1.1 V para invertir el sentido del barrido hasta 0.5 V.



La formación del doble pico de reducción (R_1 y R_2) puede ser resuelta de la siguiente forma; al aplicar un potencial de deposición antes del potencial máximo de R_1 la posibilidad de tener un depósito metálico de Ni es mayor, sin embargo, a medida que el potencial es más negativo e incluso en el pico R_2 las NPs formadas después de la electrodeposición a un potencial constante estarían compuestas de un núcleo de Ni(0) con una capa delgada de óxido/hidróxido de níquel formada en la superficie de las NPs. Se sabe que los DEP contienen agua residual que no excede el 1% [14], por lo que a potenciales más negativos que R_1 el H₂O residual se reduce a H₂ y OH⁻ (Reacción M), los aniones de hidróxido reaccionan con el Ni(II) presentes en el reline precipitándose como hidróxido de Ni sobre la superficie del CV (Reacción N).



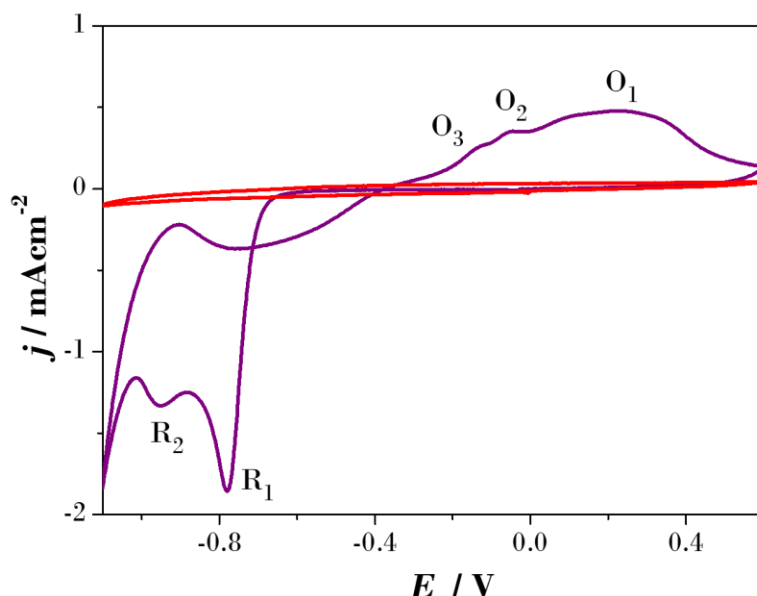


Figura 3.17. Voltamperogramas cíclicos registrados en el electrodo de CV sumergido en el sistema $\text{NiCl}_2(\text{DEP})$ (línea morada) y en reline libre de iones de $\text{Ni}(\text{II})$ (línea roja). La exploración potencial comenzó en -0.1 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.02 Vs^{-1} a 70 °C.

En el caso de los picos O_2 y O_3 se producen siempre que el barrido catódico se llevé a potenciales lo suficientemente negativos como R_2 debido a esto se produce la pasivación del electrodo evitando así la oxidación del níquel metálico, recordemos que en la electrodeposición de paladio a potenciales más negativos en el pico principal de reducción se da la adsorción de hidrogeno, algo similar sucede con el Ni debido a que durante la electrodeposición de metales del grupo Fe estos se ven afectados por la adsorción de especies como el OH^- [15, 16].

En este caso también se llevó a cabo el estudio potenciodinámico a diferentes velocidades de barrido la Figura 3.18 muestra voltamperogramas cíclicos de la respuesta del $\text{Ni}(\text{II})$, iniciando en -0.1 V en dirección catódica, se observa que el potencial catódico máximo tiene un desplazamiento a valores de potencial más negativos cuando la velocidad de barrido presenta un incremento de 0.005 a 0.07 Vs^{-1} . A partir de estos voltamperogramas se puede conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa, se observa que j_{pc} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad (para VC realizados a partir de 0.005 a 0.07 Vs^{-1}), como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ver ecuación 1 referida en la sección 3.3.1 de este capítulo, derivada para la deposición de metales sobre electrodos sólidos, el ajuste lineal esta descrito por la ecuación $y = -0.3049x - 0.5322$ con $R^2 = 0.9911$ de la cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión $3.97 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

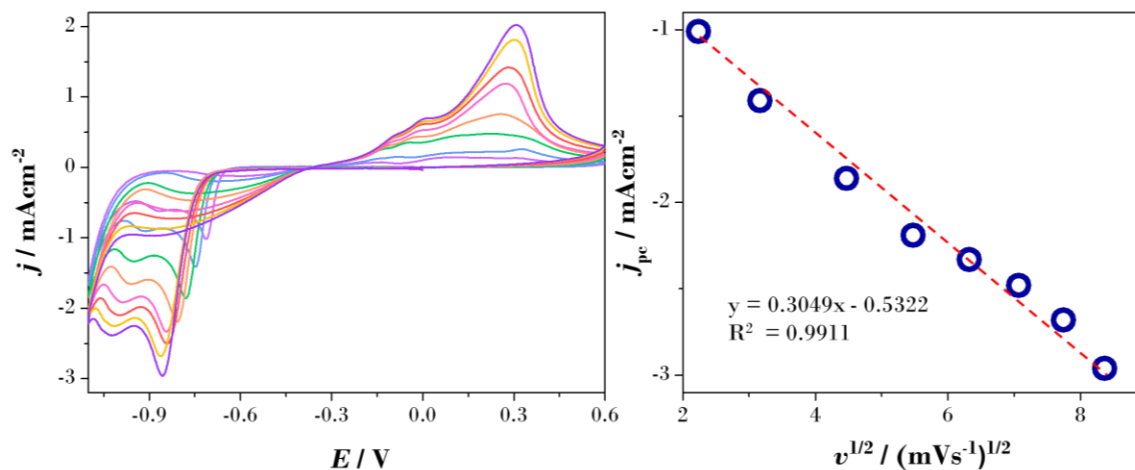


Figura 3.18 a) Voltamperogramas cíclicos registrados en el electrodo de CV sumergido en el sistema Ni(II)_{Reline}. Comenzando en -0.1 V (potencial de circuito abierto) en la dirección catódica a diferentes velocidades de barrido y 70 °C.

3.2.10 Estudio Potencioestático de Ni

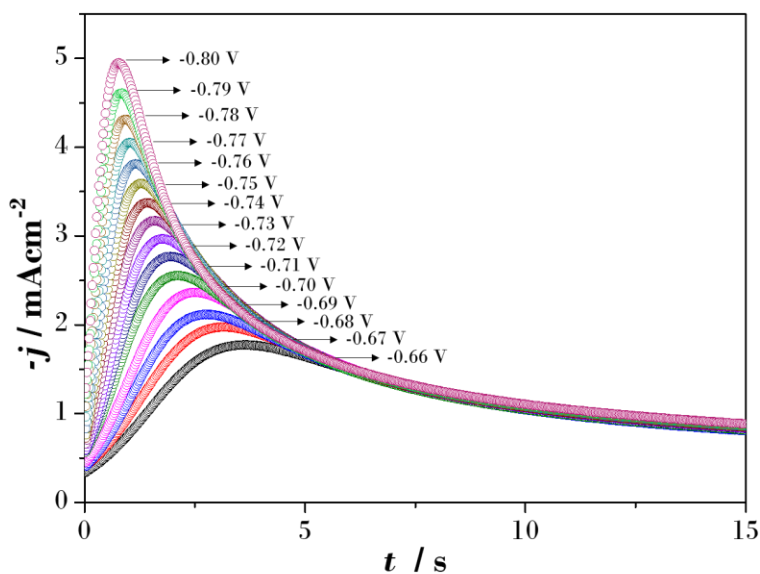


Figura 3.19 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: CV / 0.05 M NiCl₂ en el reline DEP, a los diferentes potenciales indicados en la figura a 70 °C.

De acuerdo con los estudios voltamperométricos (Figura 3.17) se realizaron los experimentos potencioestáticos a potenciales desde -0.66 aumentando 0.01 V hasta -0.80 V, ver Figura 3.19, a través del análisis de estos $j-t$ se pudo determinar cómo nucleación

y crecimiento tridimensional, la densidad de corriente aumenta durante un definido periodo hasta un máximo en seguida el valor de la densidad de corriente disminuye debido a la superposición de zonas de difusión alrededor de los núcleos formados antes de t_m .

3.2.11 Ajuste teórico de los transitorios de densidad de corriente ($j-t$) de Co.

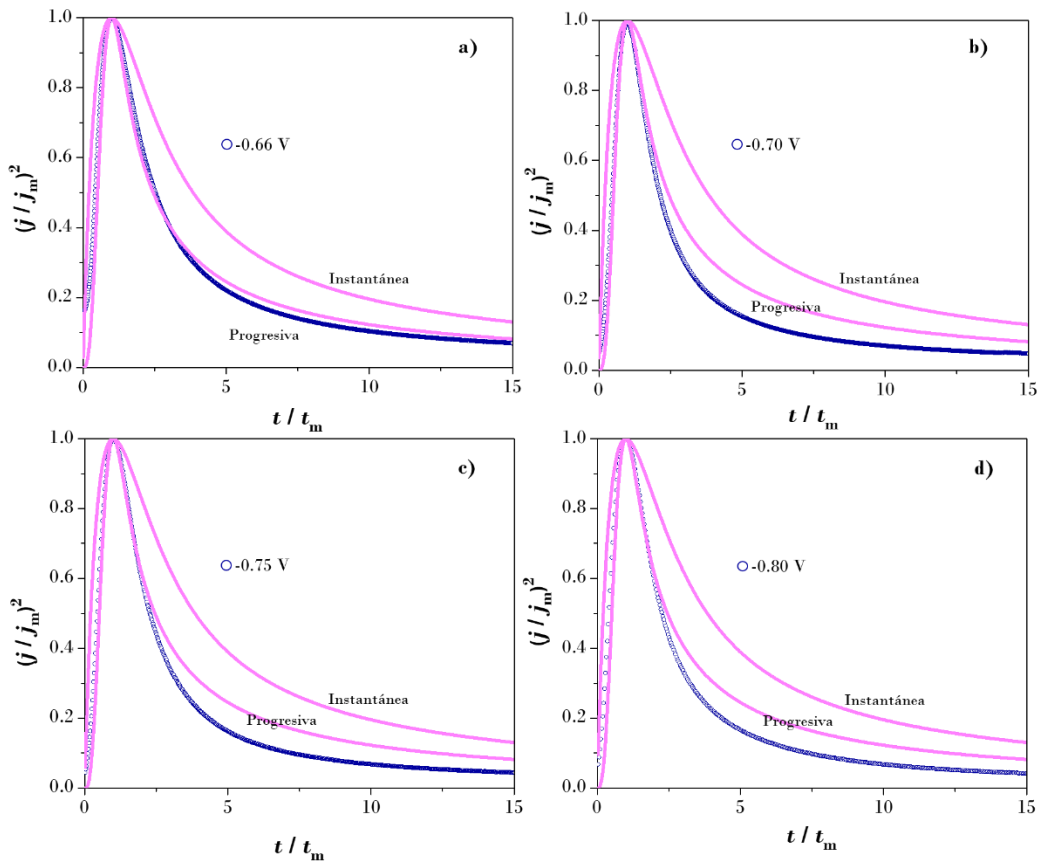


Figura 3.20 Curvas adimensionales de los $j-t$ obtenidos en el sistema 0.05 M Ni(II)_{Reline} a cuatro valores de potencial a) -0.66, b) -0.70, c) -0.75 y d) -0.80 V, a 70 °C.

Las ecuaciones 4 y 8 del Capítulo 1: sección 1.7.1 son fundamentales para el análisis de los $j-t$ obtenidos a partir de la aplicación de un potencial de reducción constante, los gráficos obtenidos concuerdan con lo registrado por Amanda S. C. Urcezin *et al.* (2017) [17], para la deposición de Ni(II) en reline, en la Figura 3.20 se observa la comparación de los $j-t$ experimentales a cuatro diferentes potenciales con respecto a las curvas instantánea y progresiva, los $j-t$ exhiben un comportamiento progresivo en la primera parte relacionada con la nucleación pero a $t > t_m$ la curva experimental se sale del ajuste progresivo pasando por debajo de este puesto que el crecimiento del depósito es obstruido por el DEP, los cloruros presentes juegan un papel importante en la estabilización de los complejos de Ni(II) adsorbiéndose en la superficie [18].

En este caso se ha descartado la presencia de la reacción concomitante de reducción de agua residual, aun así para confirmar esta hipótesis, se aplicará el modelo de Palomar–Pardavé que incluye las dos contribuciones (j_{3D} y j_{RA}) [19], adicionalmente, se podrán calcular los valores de N_0 , A y D (Tabla 3.3), la Figura 3.21 muestra el buen ajuste obtenido a partir de la ecuación 32 presentada en el Capítulo 1: sección 1.7.4 para cada uno de los $j-t$ obtenidos mostrados previamente en la Figura 3.19.

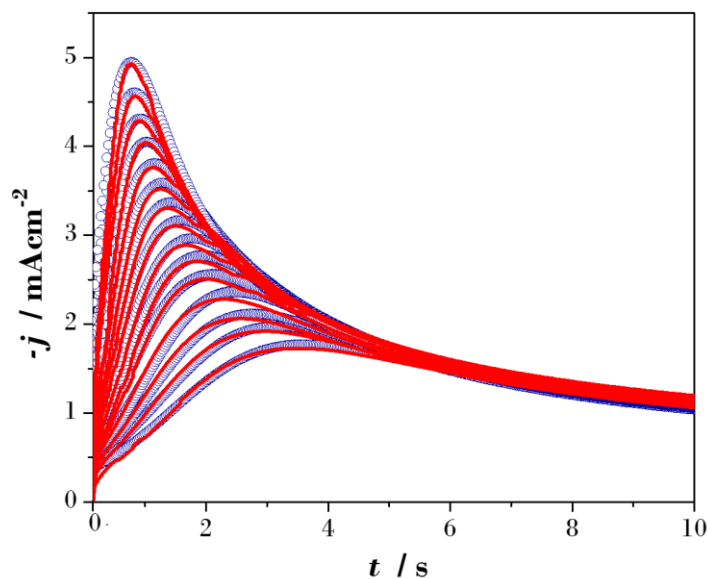


Figura 3.21. Comparación de los $j-t$: experimentales de -0.66 a -0.80 (\circ) a 70 °C, registrado en el electrodo de CV sumergido en el sistema $Ni(II)_{Reline}$, y su ajuste teórico en líneas rojas continuas realizado con la ecuación 32 (Capítulo 1: sección 1.7.4).

Los datos en la Tabla 3.4 confirman la ausencia de la reducción de agua residual sobre los cúmulos metálicos de $Ni(0)$, el valor promedio del coeficiente de difusión es $D = 3.73 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, N_0 y A incrementan con el aumento del potencial aplicado.

Tabla 3.4. Valores cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente con el modelo teórico de Palomar–Pardavé.

$-E$ (V)	A / s^{-1}	$10^{-7} N_0 / \text{cm}^2$	$10^7 D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$10^{19} P_d / \text{A cm}^2$
0.66	0.31	0.61	3.39	1.91
0.67	0.36	0.70	3.35	1.91
0.68	0.37	0.81	3.12	1.91
0.69	0.42	0.87	3.29	1.91
0.70	0.47	1.03	3.35	1.91
0.71	0.52	1.07	3.50	1.91
0.72	0.58	1.20	3.56	1.91

0.73	0.63	1.33	3.70	1.91
0.74	0.70	1.47	3.81	1.91
0.75	0.78	1.59	3.92	1.91
0.76	0.88	1.74	3.99	1.91
0.77	0.94	1.77	4.13	1.91
0.78	1.04	2.01	4.18	1.91
0.79	1.14	2.15	4.25	1.91
0.80	1.21	2.50	4.35	1.91

3.2.12 Caracterización SEM–EDS

Las imágenes obtenidas de la caracterización (Figura 3.22 a) de los electrodepósitos de Ni(0) en CV revela un depósito rugoso y plano conformado por partículas individuales que coalescente con el tiempo en una película gruesa, al aumentar el potencial de electrodeposición a -0.80 V (Figura 3.22 b) se forman aglomerados de partículas más pequeñas, es decir, estructuras redondeadas de bordes suaves.

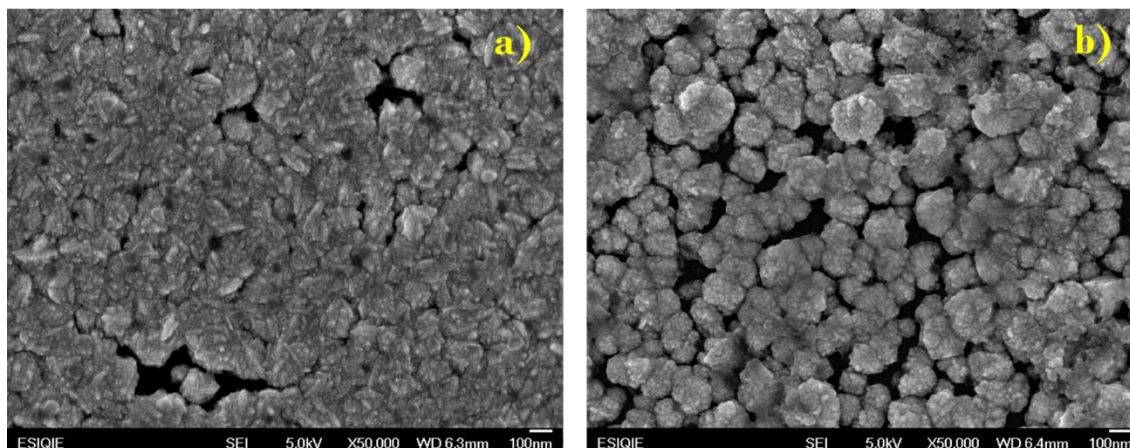


Figura 3.22 Imágenes SEM de las partículas de Ni(0) electrodepositadas a partir del sistema Ni(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C y dos potenciales diferentes aplicados durante 900 s, a) -0.67 V y b) -0.80 V.

El análisis EDS (Figura 3.23) corrobora la presencia de Ni(0) sobre el sustrato de carbono vítreo, la señal de C en 0.25 keV se debe al sustrato de carbono vítreo, nótese que esta señal es mucho menor que la de Ni(0) debido al extenso recubrimiento del depósito, por otra parte, es claro que existe un pico en 0.5 keV de O atribuido a la oxidación superficial de la muestra debido al medio ambiente pero también puede ser indicio de la presencia de hidróxidos de Ni formados sobre la superficie metálica de Ni previamente reducida. Finalmente se encontraron 3 picos relacionados con la presencia del metal de interés, el primero y más evidente en 0.8 keV, un segundo en 7.5 keV y uno pequeño en 8.3 keV.

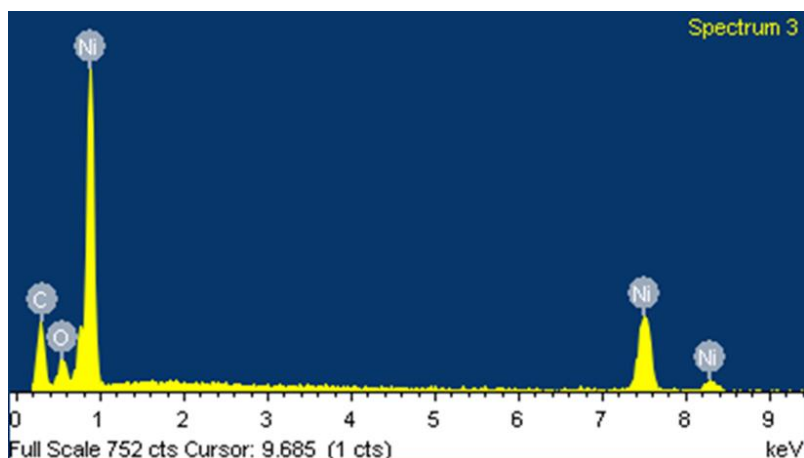


Figura 3.23. Espectro EDS de las partículas de Ni(0) electrodepositadas a partir del sistema Ni(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a -0.67 V durante 900 s.

Conclusiones

La formación de Pd(0) sobre el electrodo de carbono vítreo depende estrictamente del potencial aplicado durante la deposición potenciostática, el incremento en este valor podría reducir el agua residual presente generando Habs y Hads causando la producción de PdHx. La comparación de las curvas con el modelo de Scharifker y Hills reveló que la nucleación es progresiva, además los potenciales analizados con el modelo de Palomar–Pardavé concluyeron en la ausencia de agua residual y se obtuvo un valor promedio de $D = 1.52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. La caracterización por SEM muestra morfologías esféricas con tamaños desde 101.72 ± 14.20 hasta 232.02 ± 43.02 dependiente del tiempo.

El carbono vítreo muestra una amplia ventana de potencial disponible para el estudio voltamperométrico de Co(II) en reline, se observan picos individuales de oxidación y reducción, el gráfico de j_{pc} contra la raíz de la velocidad obtenido con la ecuación de Berzins y Delahay muestra un comportamiento lineal signo de que el sistema está controlado por la difusión, finalmente el valor de las variables cinéticas es comparable con lo registrado en la literatura. Se lograron sintetizar morfologías compuestas por placas entrecruzadas con alta área superficial.

Con respecto a la electrodeposición de Ni se puede evitar en gran medida la formación de hidróxidos de Ni mediante la aplicación de un potencial ubicado antes del valor máximo del primer pico de reducción, el buen ajuste de los $j-t$ con los modelos de Scharifker y Mostany (j_{3D}) + Palomar Pardavé (j_{RA}) determina que se trata de nucleación y crecimiento 3D, el valor del coeficiente de difusión es de $D = 3.73 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Referencias

1. L. Heerman, A. Tarallo. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *J. Electroanal. Chem.* 1999: 70–76
2. B. R. Scharifker, J. Mostany, Three-Dimensional nucleation with diffusion controlled growth, *J. Electroanal. Chem.*, 1984: 13–23.
3. T. Berzins, P. Delahay, Kinetics of fast electrode reactions, *Contribution from the coates chemical laboratory*, Louisiana State University, 1955: 6448–6453.
4. L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé. Mechanism and kinetics of palladium nanoparticles electrochemical formation onto glassy carbon, from a deep eutectic solvent (reline), *J. Phys. Chem B*, 2020: 3973–3983.
5. G. Lanzinger, R. Bock, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, T. Lampke, Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical-chemical characterization of non-aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits. *Int. J. Surf. Eng. Coat.*, 2013: 133–140.
6. F. Soma, Q. Ray, M. Bougouma, C. Baustert, C. Buess-Herman, T. Doneux, Palladium electrochemistry in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold and glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 2020: 136165.
7. B. Scharifker, G. Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochim. Acta*, 1983: 879–1983.
8. M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker. E. M. Arce, M. A. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2005: 4736–4745.
9. A. Sakita, R. Noce, A. Benedetti, J. Garcia-Amorós, Elisa Vallés. One-Step electrodeposition of nanosized cobalt oxy/hydroxide composites obtained from deep eutectic solvent as multifunctional catalysts, *J. Electrochem. Soc.*, 2018: D266–D272.
10. X. Cao, L. Xu, Y. Shi, Y. Wang, X. Xue, Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent, *Electrochim. Acta*, 2019: 550–557.
11. M. Landa-Castro, P. Sebastián, M. I. Giannotti, A. Serrá, E. Gómez. Electrodeposition of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: Influence of the substrate and deposition potential range, *Electrochim. Acta*, 2020: 136928.
12. P. Sebastián, L. E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: A comparative study of electrochemical phase formation from aqueous and deep eutectic solvents, *J. Electroanal. Chem.*, 2017: 119–125.

13. Tu Le Manh, E. M. Arce–Estrada, M. Romero–Romo, I. Mejía–Caballero, J. Aldana–González, M. Palomar–Pardavé, On wetting angles and nucleation energies during the electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon from a deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 2017: D694–D699.
14. L. Juárez–Marmolejo, B. Maldonado–Teodocio, M. G. Montes de Oca–Yemha, M. Romero–Romo, M. T. Ramírez–Silva, E. M. Arce–Estrada, P. Morales–Gil, J. Mostany, M. Palomar–Pardavé, Electrochemical deposition of Pd@Pd(OH)₂ core–shell nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent (reline) and their use as electrocatalyst for the methanol oxidation reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2020: 112509
15. E. Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckenooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn, J. Ustarroz, Comprehensive study of the electrodeposition of nickel nanostructures from deep eutectic solvents: self–limiting growth by electrolysis of residual water, *J. Phys. Chem. C.*, 2017: 9337–9347.
16. M. Lukaczynska, E. A. Cherigui, A. Ceglia, K. V. Bergh, J. D. Strycker, H. Terryn, J. Ustarroz, Influence of water content and applied potential on the electrodeposition of Ni coatings from deep eutectic solvents, *Electrochim. Acta*, 2019: 690–704.
17. A. Urcezino, L. dos Santos, P. Casciano, A. Correia, P. Lima–Neto, Electrodeposition study of Ni coatings on copper from choline chloride–based deep eutectic solvents, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017:1193–1203.
18. P. Sebastian, M. I. Giannotti, E. Gómez, and J. M. Feliu, Surface sensitive nickel electrodeposition in deep eutectic solvent, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018: 1016–1028.
19. A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, G. Forrest. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, 2015: 718–726.

**CAPÍTULO 4.
ELECTRODEPOSICIÓN
DE NPs BIMETÁLICAS
DE Pd-Co Y Pd-Ni A
PARTIR DE RELINE**

4.1 Introducción

Inicialmente se obtuvieron los estudios potenciodinámicos en los límites de potencial -1.2 V a 1.0 V a una concentración de 0.05 M por cada especie en una relación 1:1, seguido de su comparación con los VC obtenidos en los sistemas monometálicos realizados a las mismas condiciones de concentración, temperatura, electrolito y sustrato. Se construyó el gráfico $v^{1/2}$ vs j_{pc} , mediante la ecuación de Berzins y Delahay corroborando el control difusional del proceso debido al comportamiento lineal de cada uno de los sistemas bimetálicos.

La síntesis de aleaciones base paladio se llevó a cabo por electrodeposición mediante cronoamperometría, por medio de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente ($j-t$), a potenciales ubicados en el primer pico catódico de las VC de cada sistema CV/Pd(II)-Ni(II)_{Reline} y CV/Pd(II)-Co(II)_{Reline}, consecutivamente se utilizó el modelo teórico de fases bimetálicas (j_{3D-cb}) con el objetivo de describir el proceso de nucleación y crecimiento logrando un buen ajuste teórico a los datos experimentales constatando la formación de las aleaciones Pd-Ni y Pd-Co; para la primera de ellas se identificó una contribución adicional relacionada con la reducción de agua residual presente en el DEP.

Por último, se caracterizaron los depósitos por tres técnicas, reafirmando la formación de una solución sólida en los dos sistemas bimetálicos, el patrón de difracción XRD muestra picos bien definidos de las aleaciones Pd-Ni y Pd-Co, el espectro XPS corrobora la presencia de los monometales. Las imágenes SEM exhiben partículas con morfología esférica e incrementan su diámetro con el tiempo y potencial de depósito. Sin embargo, la adición de un segundo metal a la red de paladio inhibe el crecimiento de la partícula dando como resultado nanopartículas con tamaños de 30-60 nm.

4.2 NPs bimetálicas de Pd-Co resultados y análisis del estudio electroquímico

4.2.1 Estudio Potenciodinámico de Pd-Co

Para investigar los comportamientos de electrodeposición en el sistema CV / CoCl₂-PdCl₂/Reline, se realizó un análisis voltamperométrico, la Figura 4.1 muestra la comparación del sistema bimetálico con una concentración de 0.05 M por cada especie electroactiva con el blanco de la solución, iniciando el barrido en dirección catódica, se nota un primer pico en aproximadamente -0.36 V ($j_{pc1, Pd-Co}$) y un segundo en -0.95 V ($j_{pc2, Pd-Co}$), invirtiendo el escaneo en dirección anódica, se ven dos picos de oxidación en -0.37 V ($j_{pa2, Pd-Co}$) y 0.44 V ($j_{pa1, Pd-Co}$), de las especies electroactivas previamente reducidas. Por el contrario, el blanco presenta una respuesta electroquímica uniforme.

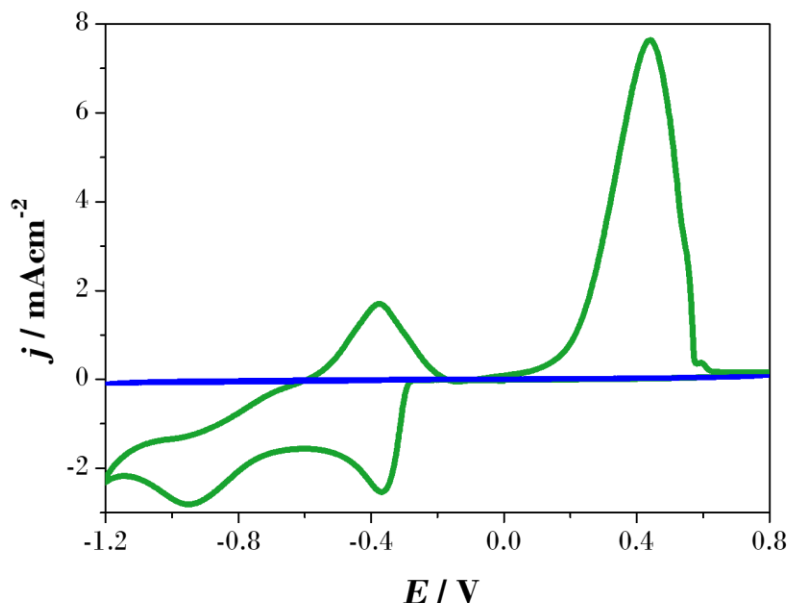


Figura 4.1 Voltammogramas registrados en el electrodo de CV sumergido en el sistema PdCl₂-CoCl₂/Reline y su blanco (DEP). La exploración potencial comenzó a 0.4 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.05 Vs⁻¹ a 70 °C.

Comparando las voltamperometrías cíclicas del sistema PdCl₂-CoCl₂/Reline con los sistemas monometálicos (Figura 4.2), es evidente que el pico de reducción de cobalto ($j_{pc, Co}$) tiene un potencial de reducción 0.7 V más negativo que el de Pd ($j_{pc, Pd}$), en cambio el pico de Pd-Co ($j_{pc2, Pd-Co}$) se ubica en un potencial diferente a los j_{pc} de las especies monometálicas asimismo presenta una densidad de corriente menor que la registrada en el $j_{pc, Co}$. Existe una interacción entre las especies electroactivas de Pd(II) y Co(II), la cual podría tratarse de una electrodeposición anómala, donde la especie menos noble, Co(II) se electrodeposita antes que la especie más noble, Pd(II), esto sugiere que probablemente exista una interacción entre los dos iones dando lugar a una co-deposición (Reacciones O y P) [1-3], además de la ab- y ad-sorción de hidrógeno en $j_{pc2, Pd-Co}$ [4].



Por otra parte, los potenciales de oxidación del Pd(II) y Co(II) se encuentran en diferentes valores de potencial, comparando con el sistema bimetalico la oxidación del Co(II) sucede entre los potenciales de los picos $j_{pa1, Pd-Co}$ (-0.37 V) y $j_{pa2, Pd-Co}$ (0.44 V), Por lo cual en el pico $j_{pa2, Pd-Co}$ se llevan a cabo dos procesos que pueden ser sucesivos o sincrónicos; la oxidación del Pd-Co y la desorción de hidrógeno.

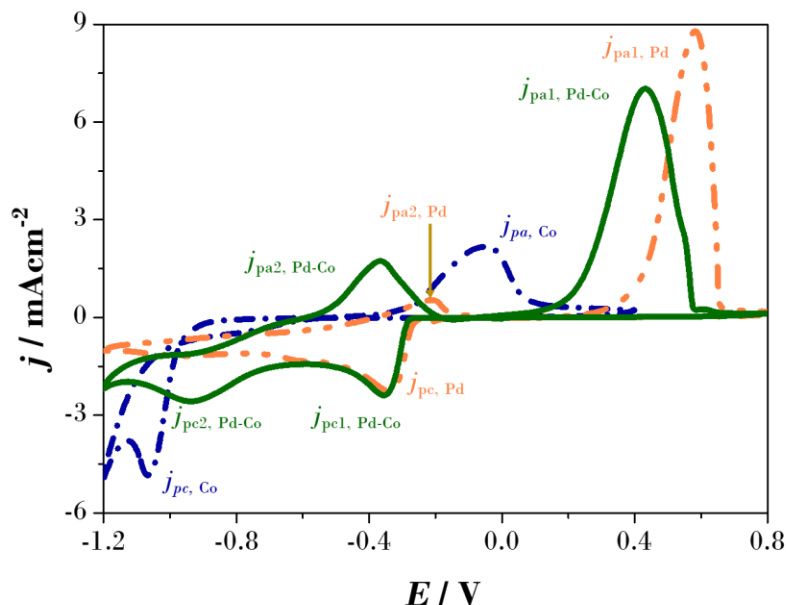


Figura 4.2. Comparación voltamperométrica registradas sobre el electrodo de CV inmerso en los sistemas monometálicos 0.05 M CoCl_2/DEP (línea punteada azul) y 0.05 M PdCl_2/DEP (línea punteada anaranjada) y en el sistema bimetalítico $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2/\text{DEP}$ (línea verde). La exploración potencial comenzó a 0.4 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.04 Vs^{-1} y 70°C .

Se llevó a cabo el estudio potenciodinámico a velocidades de barrido desde 0.05 a 0.1 Vs^{-1} (Figura 4.3 a). La variación de la velocidad posibilita recabar información de los procesos que ocurren entre los potenciales de 0.1 a 0.57 V ; hay un pico bien definido ($j_{pa1, Pd-Co}$) que está conformado por un hombro, en $j_{pa1, Pd-Co}$ en donde se efectúa la oxidación de Pd-Co. Sin embargo, de acuerdo con M. Rezaei *et al.* (2014) [5] el hombro generado después del pico máximo puede deberse a la disolución de Pd puro residual [5]. Esto refuerza la teoría de que la oxidación pertenece a una nueva especie diferente a los sistemas monometálicos, previamente reducida en el barrido catódico.

Todavía cabe señalar que la gráfica en la Figura 4.3 b, expone un comportamiento lineal del sistema dado que el proceso está controlado por difusión como lo describe la ecuación 1 (presentada en el Capítulo 3: sección 3.2.1) postulada por Berzins y Delahay con la cual se obtuvo el ajuste lineal descrito por las ecuaciones: $y = -0.2805x - 0.4576$ ($j_{pc1, Pd-Co}$) $R^2=0.9869$ y $y = -0.3336x - 0.3575$ ($j_{pc2, Pd-Co}$) $R^2=0.9938$, para cada uno de los picos catódicos.

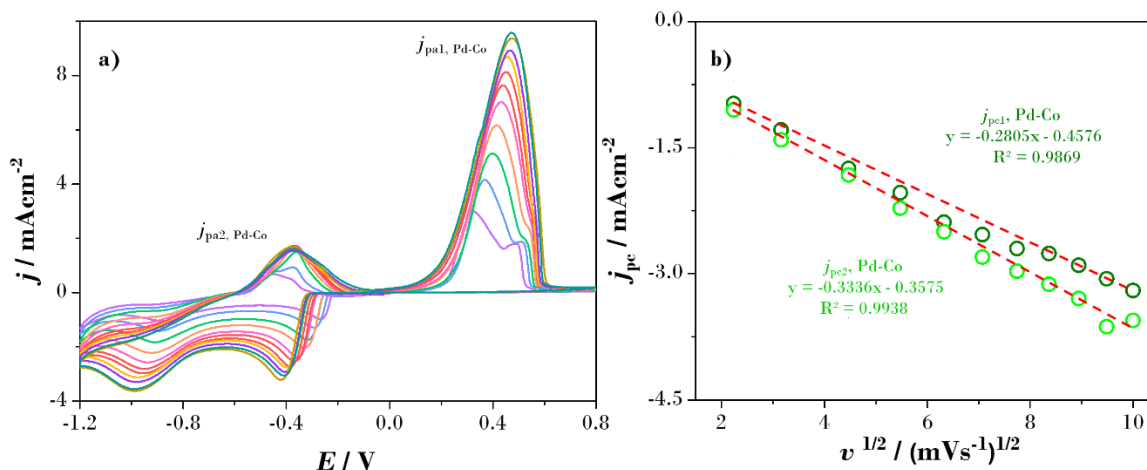


Figura 4.3 a) VCs registrados en el electrodo de CV inmerso en el sistema Pd(II)–Co(II)_{Reline}. La exploración potencial comenzó a 0.4 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a diferentes velocidades de barrido a 70 °C. **b)** Representa el cambio de la densidad de corriente del pico catódico (j_{pc}) con respecto de la raíz cuadrada de la velocidad. La línea roja resulta del ajuste lineal.

4.2.2 Estudio Potenciostático de Pd–Co

El voltamperograma cíclico reportado en la Figura 4.1 muestran los potenciales de reducción y oxidación de las especies electroactivas de Pd(II) y Co(II) en las mismas concentraciones, 0.05 M por cada especie, a partir de éstos se realizaron los experimentos potenciostáticos en un intervalo de -0.34 a -0.59 V, mostrados en la Figura 4.4. Se observa un aumento de la densidad de corriente con el aumento negativo del potencial, así como las características típicas asociadas a la nucleación y crecimiento tridimensional (3D) de fases bimetálicas: un solo máximo de densidad de corriente en cada uno de los $j-t$, como predice el modelo de Díaz–Morales *et al.* (2013) [6].

Los gráficos adimensionales de los $j-t$ experimentales y las curvas instantánea y progresiva (ecuaciones 4 y 8, respectivamente, Capítulo 1: sección 1.7.1) se muestran en la Figura 4.5 a y b, se utilizó el modelo típico de nucleación 3D con crecimiento controlado por difusión de acuerdo al modelo teórico de Scharifker y Hills [7]. Se seleccionaron dos potenciales representativos para ser analizados por este modelo, los datos indican que a un potencial de -0.42 V el proceso sigue un tipo de nucleación Progresiva hasta antes de t_m (punto donde la densidad de corriente es máxima), después sigue una tendencia diferente a las curvas adimensionales propuestas por el modelo. No obstante, aumentando el valor del potencial a -0.48 V la curva teórica Instantánea se ajusta completamente con los datos experimentales. Por consiguiente, no hay indicios de la presencia de una reacción concomitante adicional que pueda afectar el proceso de nucleación y crecimiento de fases bimetálicas.

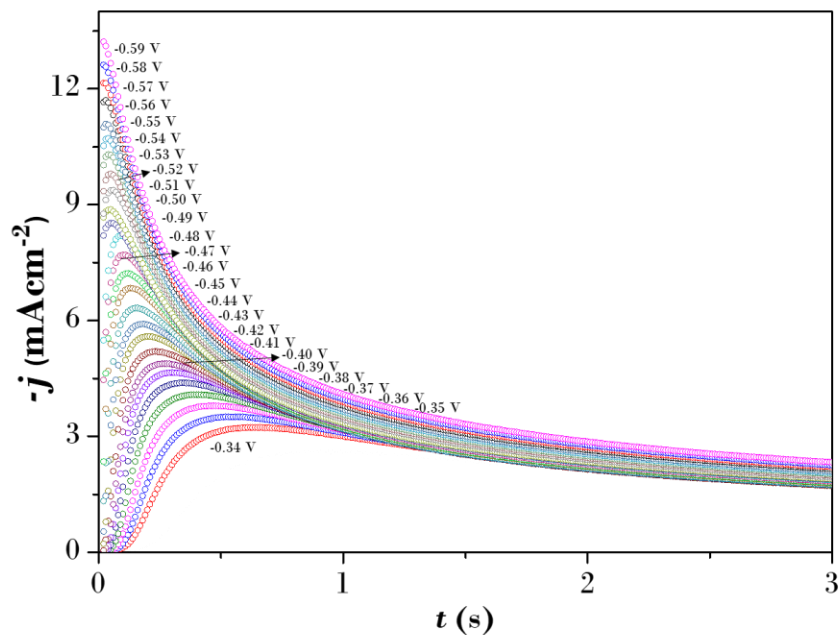


Figura 4.4 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: CV / 0.05 M PdCl₂ + 0.05 M CoCl₂ en el DEP reline, a los diferentes potenciales indicados en la figura a 70 °C.

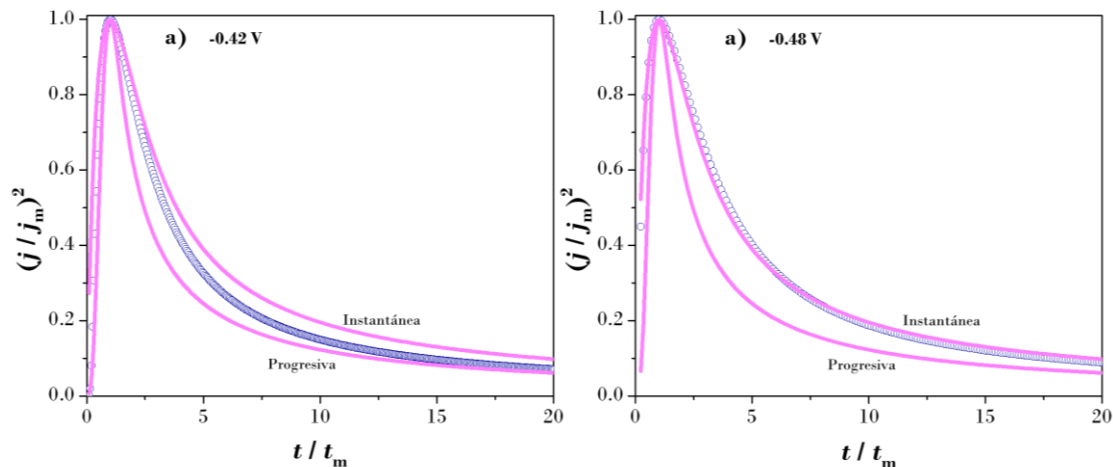


Figura 4.5 Curvas adimensionales de los $j-t$ obtenidos en el sistema 0.05 M Pd(II)-0.05 M Co(II)_{Reline} a diferentes valores de potencial (-0.42 y -0.48 V), a 70 °C.

4.2.3 Ajuste teórico de las $j-t$ de Pd-Co con el modelo de Díaz-Morales *et al.*

La cinética de nucleación y crecimiento puede ser descrita con el modelo de Díaz-Morales *et al.* (2013) [6], para fases bimetálicas (Pd-Co), la ecuación general (47, ubicada en el

Capítulo 1: sección 1.7.5) se puede parametrizar con el fin de realizar el ajuste teórico de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente. El modelo de fases bimetalicas considera una nucleación y crecimiento 3D controlado por la difusión de centros bimetalicos (j_{3D-cb}) durante la electrodeposición, y esta definido por la ecuación 1 como el flujo de difusión planar de un pseudoión a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión, θ_{cb} , ecuación 2.

Parametrizando la ecuación 47 (Capítulo 1: sección 1.7.5):

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

Con

$$\theta_{cb}(t) = 1 - \exp\left(-V_2 \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A}\right)\right) \quad (2)$$

Considerando que:

$$V_1 = \frac{D_w FC^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad (3)$$

$$V_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad (4)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_{Pd} v_{m,Pd} + x_{Co} v_{m,Co})} \quad (5)$$

Donde

A es la frecuencia de nucleación de la aleación electrodepositada de Pd-Co, N_0 es el número de densidad de sitios activos para la nucleación de la aleación de Pd-Co sobre la superficie del electrodo, C^* es la concentración aparente de pseudoiones y está definida por la ecuación 6, D_a es el coeficiente de difusión aparente (ecuación 10), D_w es el coeficiente de transporte de masa y carga (ecuación 11). Finalmente, z es el número de electrones transferidos, x_{Pd} y x_{Co} , $v_{m,Pd}$ y $v_{m,Co}$, son las fracciones molares y los volúmenes de Pd y Co respectivamente.

Con

$$\gamma = C_{Pd}^*/C_{Co}^* \quad (6)$$

$$C^* = \gamma C_{Co}^* = C_{Pd}^* \quad (7)$$

$$x_{Pd} = C_{Pd}^*/(C_{Pd}^* + C_{Co}^*) \quad (8)$$

$$x_{Co} = C_{Co}^*/(C_{Pd}^* + C_{Co}^*) \quad (9)$$

Por lo cual D_a y D_w se definen con las ecuaciones 10 y 11

$$D_a = [(\gamma D_{Pd} + D_{Co})/(\gamma + 1)] \quad (10)$$

$$D_w = (\gamma z_{Pd} D_{Pd} + z_{Co} D_{Co})/(\gamma(z_{Pd} x_{Pd} + z_{Co} x_{Co})) \quad (11)$$

La Figura 4.6 muestra el ajuste teórico de algunos $j-t$ con potenciales de -0.34 , -0.36 , -0.38 , -0.40 , -0.42 , -0.44 , -0.46 y -0.48 V con la ecuación parametrizada (1) presentada en este Capítulo, se nota un buen ajuste del modelo teórico lo cual confirma la posible formación de una aleación Pd-Co sobre el sustrato de carbono vítreo. Los valores de las variables cinéticas como la tasa de conversión de sitios activos en núcleos en crecimiento (A) son presentados en la Tabla 4.1 obtenidos de los mejores $j-t$ experimentales ubicados de -0.33 a -0.49 V. Es importante aclarar que los parámetros involucrados (V_1 , V_2 y A) variaron libremente en el proceso de ajuste, el valor promedio de $V_1=3.12 \pm 0.10$ $\text{mAs}^{1/2}\text{cm}^{-2}$.

Este valor también puede ser calculado a partir del promedio de los valores de los coeficientes de difusión (Tabla 4.2) de las especies involucradas, los cuales fueron obtenidos en el Capítulo 3: secciones 3.2.3 y 3.2.7. Y con los calculados por las ecuaciones 6 a 11 (de este Capítulo), la Tabla 4.3 exhibe el valor de cada una de las variables implicadas en el cálculo teórico con la ecuación 3 presentada al inicio de esta sección. Por lo tanto, V_1 es igual a 3.7 $\text{mAs}^{1/2}\text{cm}^{-2}$ valor muy semejante al obtenido mediante el ajuste de los $j-t$ experimentales, esto a su vez reafirma la validez de los modelos teóricos aplicados para la descripción de los procesos de nucleación y crecimiento.

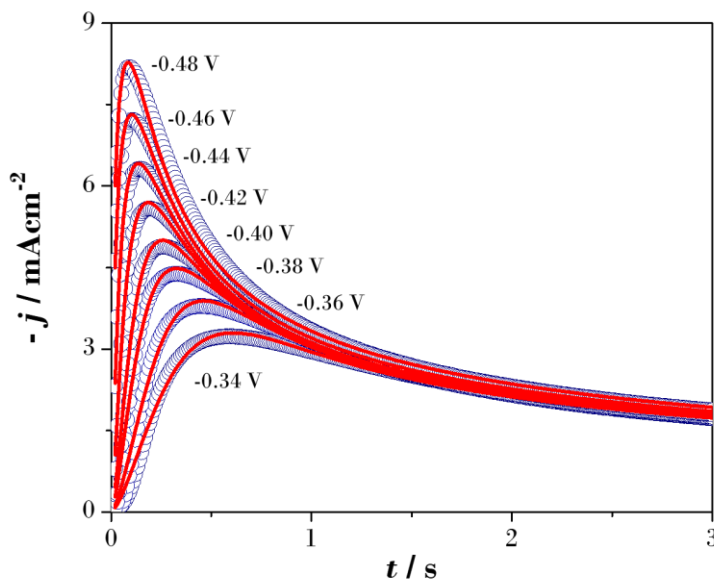


Figura 4.6 Ajuste teórico de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: CV / 0.05 M PdCl_2 + 0.05 M CoCl_2 en el DEP reline, a diferentes potenciales indicados en la figura, a 70 °C y su ajuste no lineal realizado con la ecuación (1) parametrizada (línea roja).

CAPITULO 4: ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE RELINE

Tabla 4.1 Valores obtenidos después del ajuste teórico con la ecuación 1 de los $j-t$ experimentales del sistema Pd(II)–Co(II)_{Reline}.

$-E$ (V)	$V_1/\text{mAs}^{1/2}\text{cm}^{-2}$	A/s^{-1}	V_2/s^{-1}
0.33	3.00	1.77	6.23
0.34	3.03	2.91	6.66
0.35	3.05	3.10	8.06
0.36	3.05	4.42	8.50
0.37	3.06	6.27	13.01
0.38	3.06	8.10	13.14
0.39	3.04	9.59	13.20
0.40	3.04	11.35	13.37
0.42	3.08	15.21	13.71
0.43	3.09	21.90	13.95
0.44	3.12	35.70	14.52
0.45	3.19	58.98	15.04
0.46	3.21	68.80	15.12
0.47	3.27	151.83	15.84
0.48	3.33	251.41	16.12
0.49	3.29	554.00	17.75

Tabla 4.2 Valores de concentración (C^*), coeficiente de difusión (D) y número de electrones (z) transferidos de las especies monometálicas de Pd(II)_{Reline} y Co(II)_{Reline}.

	Pd(II)	Co(II)
$10^5 C^* / \text{molcm}^{-3}$	5	5
$D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	1.4 ± 0.1	7.9 ± 1.3
z	2	2

Tabla 4.3. Variables involucradas en la estimación de V_1 con la ecuación 3 (presentada en este Capítulo).

Variable	Valor	Ecuación
γ	1	6
$10^5 C^* / \text{molcm}^{-3}$	1.4	7
x_{Pd}	0.5	8
x_{Co}	0.5	9
$10^7 D_a / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	4.7	10
$10^7 D_w / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	9.4	11

4.2.4 Caracterización SEM-EDS, XRD y XPS

4.2.4.1 Análisis de la caracterización por SEM.

Los depósitos realizados sobre CV inmerso en Pd(II)-Co(II)_{Reline} a 70 °C fueron caracterizadas mediante Microscopia electrónica de barrido, se prepararon 4 muestras diferentes a dos potenciales intermedios -0.42 V (Figura 4.7 a y c) y -0.48 V (Figura 4.7 b y d) seleccionados a partir de la serie de $j-t$ (Figura 4.4). Se emplearon dos tiempos para la electrodeposición 10 s (Figura 4.7 a y b) y 120 s (Figura 4.7 c y d). Las imágenes SEM, muestran partículas esféricas y homogéneas (Figura 4.7 a-d), si bien se tienen dos variables que afectan directamente la morfología de las NPs-BM, a un potencial bajo y tiempo de 10 s (Figura 4.7 a), es evidente una distribución homogénea con partículas de tamaños similares de 30.0 ± 3.7 nm

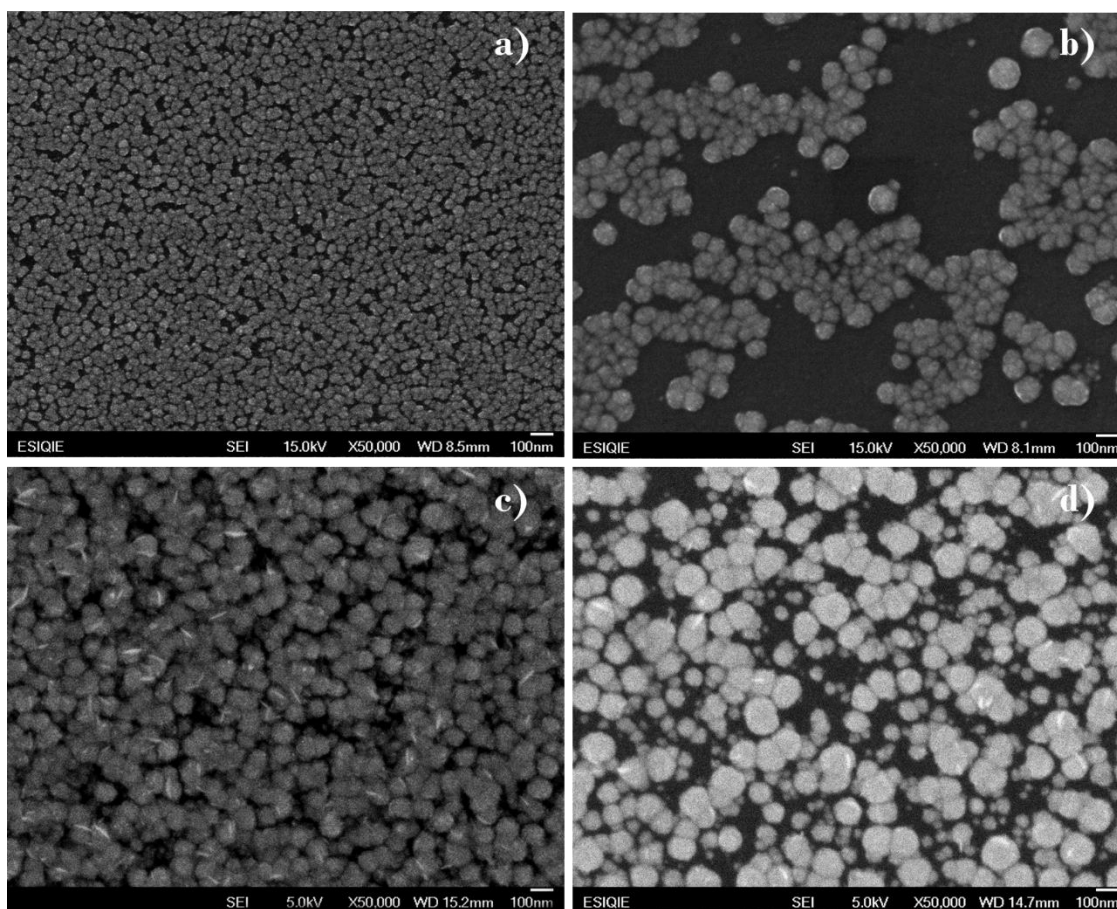


Figura 4.7 Imágenes SEM obtenidas de los electrodepósitos al aplicar potenciales de -0.42 V (a y c) y -0.48 V (b y d) aplicados durante 10 s (a y b) y 120 s (c y d) a 70 °C, registrado en el sistema CV / 0.05 M PdCl₂ - 0.05 M CoCl₂ (DEP).

Al aumentar al potencial a -0.48 V las NPs–BM forman agregados de dos o más nanopartículas, está claro que el potencial influye en la distribución y tamaño de las NPs–BM en este caso se registro un valor de 65.0 ± 8.1 nm, es decir nanopartículas dos veces más grandes que las obtenidas a -0.42 V. Por otra parte el incremento del tiempo de deposición a 120 s influyo principalmente en el cambio de morfología, ahora se trata de esferas con aletas o espinas en un tono más claro (Figura 4.7 c y d) como si existiera un crecimiento preferencial a lo largo de uno de los planos cristalográficos compactos comprendidos en la esfera.

El tiempo causo efectos en el tamaño de las esferas electrodepositadas a los mismos potenciales (-0.42 V) pero mayor tiempo (Figura 4.7 c), los diámetros triplicaron su valor a 87.96 ± 14.39 nm del potencial de deposición. En cuanto a los depósitos realizados a -0.48 V (Figura 4.7 d) resulta en un tamaño de partícula de prácticamente el doble (124.32 ± 19.74 nm) con respecto a la Figura 4.7 b. Hay dos cualidades importantes en el análisis de las micrografías el tamaño y la morfología, para las muestras realizadas en las mismas condiciones de temperatura, electrolito, concentración y sustrato, es indiscutible el hecho de que estas características dependan del potencial y tiempo de deposición.

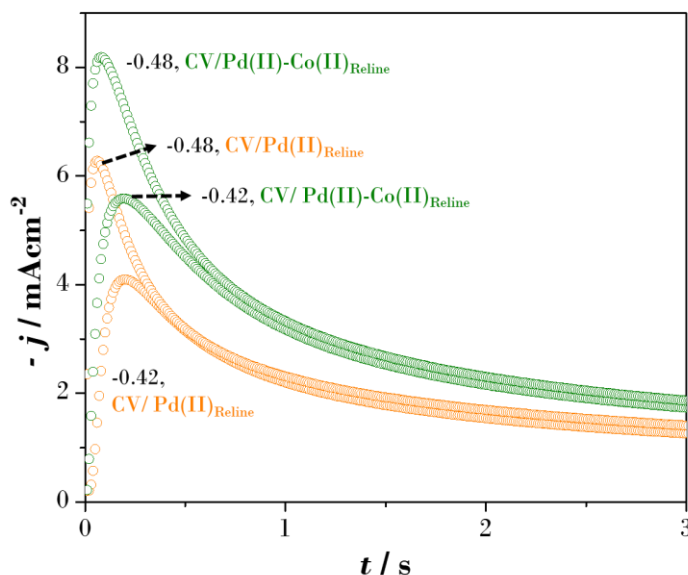


Figura 4.8 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el DEP reline de los sistemas: CV / 0.05 M PdCl_2 + 0.05 M CoCl_2 y CV / 0.05 M PdCl_2 a los potenciales indicados en la figura a 70 °C.

Si bien se ha indicado anteriormente en la Figura 4.2 que los picos catódicos $j_{\text{pc, Pd}}$ y $j_{\text{pc1, Pd-Co}}$ se ubican en las mismas intensidades de potencial y densidad de corriente, la Figura 4.8 permite hacer una comparación entre los $j-t$ utilizados para la electrodeposición de las NPs Pd-Co y las NPs Pd. Aun cuando los picos catódicos son coincidentes la intensidad de corriente es más alta en el sistema $\text{Pd(II)-Co(II)}_{\text{Reline}}$, otra prueba de que se reduce una

CAPITULO 4: ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE RELINE

nueva especie diferente al Pd monometálico, asimismo es indudable que la co-deposición de Co desplaza el máximo de corriente en el sistema bimetalico a tiempos ligeramente más largos que los de Pd.

Por último, la Figura 4.9 hace una comparación entre las imágenes SEM obtenidas a partir de los $j-t$ efectuados a las mismas condiciones (Figura 4.8), se determinó la densidad (Tabla 4.4) de NPs-BM y NPs-Pd en términos de la cobertura del electrodo; a partir de estas micrografías, sin lugar a dudas hay una mayor densidad cuando se trata de nanopartículas Pd-Co (Figura 4.9 c) a pesar de su tendencia a formar aglomerados, estas conservan un diámetro 75 % menor con respecto a las de Pd(0) (Figura 4.9 a).

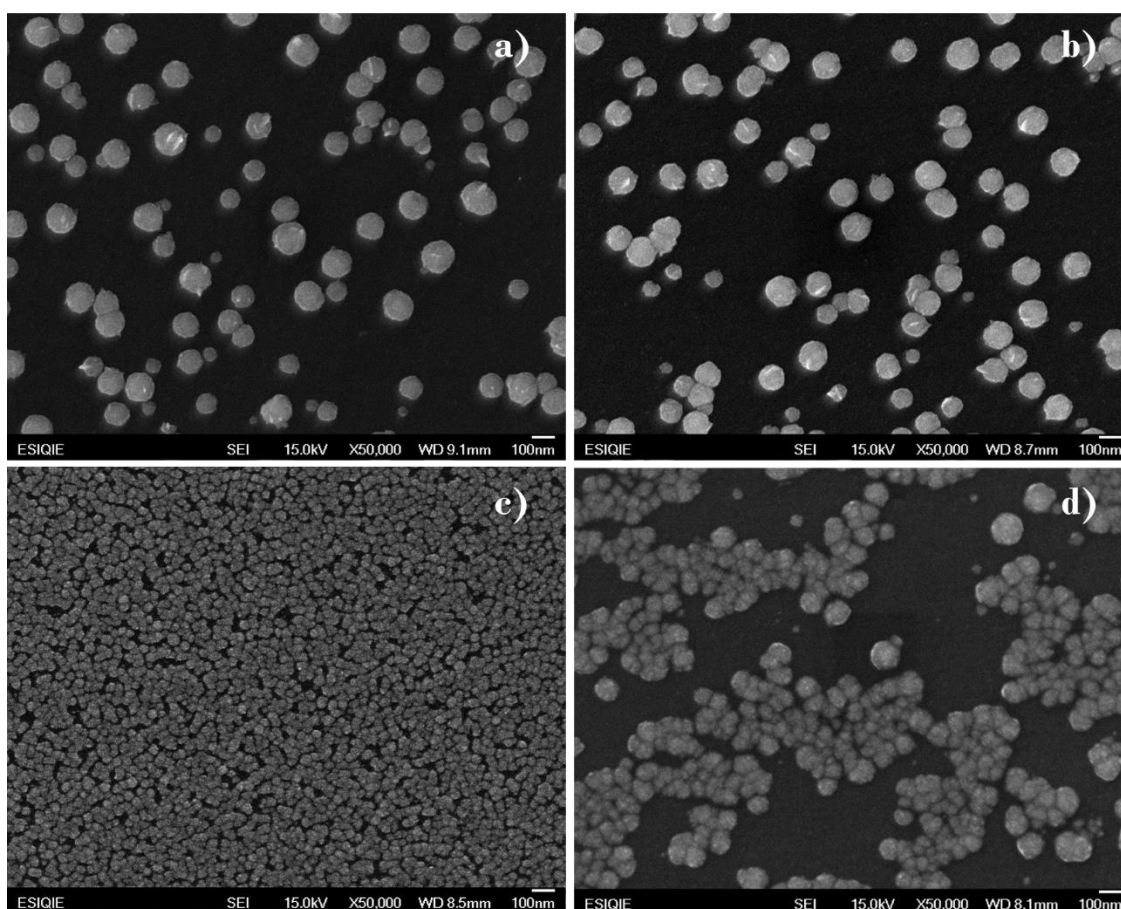


Figura 4.9 Imágenes SEM obtenidas por la aplicación constante durante 10 s de dos potenciales diferentes, -0.42 V (a y c) y -0.48 V (b y d) registrado en el sistema CV / 0.05 M $\text{PdCl}_2 - 0.05$ M CoCl_2 (DEP) (c y d) y CV / 0.05 M PdCl_2 (DEP) (a y b), a 70 °C.

En el caso de las NPs electrodepositadas a -0.48 V la densidad es 6 veces mayor para las bimetalicas con relación a las de la Figura 4.9 b, asimismo los tamaños son más

CAPITULO 4: ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE RELINE

homogéneos entre ellas pero el doble de grandes que las sintetizadas a -0.42 V (Figura 4.9 c) y 50 % más pequeñas que las de Pd(0) Figura 4.9 b. La morfología es esférica en todos los casos a diferencia de las bimetálicas las de Pd(0) presentan la formación de una aleta (tonos claros, Figura 4.9 a y b). Es preciso recalcar que estos cambios pueden estar sujetos a la adición de un segundo metal al sistema de Pd(II) dando lugar a la formación de una aleación Pd-Co.

Tabla 4.4. Densidad de NPs-BM y de Pd(0) correspondientes a las imágenes de la Figura 4.9 a–d.

Sistema	E / V	Densidad / núcleos cm^{-2}	Tamaño / nm	Figura 4.9
CV/Pd(II)–Co(II) _{Reline}	-0.42	$(4.23 \pm 0.33) \times 10^{10}$	30.0 ± 3.7	c
	-0.48	$(1.03 \pm 0.30) \times 10^{10}$	65.0 ± 8.1	d
CV/Pd(II) _{Reline}	-0.42	$(0.14 \pm 0.03) \times 10^{10}$	113.0 ± 23.9	a
	-0.48	$(0.18 \pm 0.04) \times 10^{10}$	122.0 ± 22.59	b

4.2.4.2 Análisis de la caracterización por EDS y XRD.

El espectro EDS (Figura 4.10) comprueba la presencia de Pd(0) y Co(0) sobre el sustrato de C del electrodepósito bimetalico obtenido en el DEP con iones en solución de Pd(II) y Co(II) a una concentración 1:1 de 0.05 M por cada especie. El patrón XRD de la aleación Pd-Co electrodepositada a un potencial de -0.48 V (Figura 4.11) exhibe los picos de difracción de muestra entre los planos (111), (200), (220), (311), (222) de Pd cúbico centrado en las caras (JCP2:00–046–1043) y Co (JCP2:00–015–0806).

Los picos ubicados en 40.7° , 47.4° , 69.3° y 83.6° están asociados a los planos (111), (200), (220) y (311) con una estructura FCC confirmando la formación de la aleación CoPd_2 (JCP2:00–050–1437) [5, 8–11] en los electrodepósitos. Estos picos se encuentran desplazados a valores 2θ más altos con respecto a los reportados en las cartas cristalográficas de Pd y Co. Este comportamiento ha sido reportado previamente y se debe a la incorporación de Co en la estructura FCC de Pd [12–17].

También se notan picos característicos intensos de la formación de la aleación Pd-Co oxidada PdCoO_2 (JCP2:00–050–1437) en 42.1° (104), 44.9° (105) y 62.6° (0012), así como óxidos de cobalto CoO (JCP2:00–043–1004) y paladio PdO (JCP2:00–043–1024) ubicados en 42.4° (200), 54.7° (112), 77.5° (222) y 78.9° (212). Por otra parte, se nota un pico de baja intensidad en 75.8° correspondiente al Co (220), finalmente, entre 24° y 26° se ubica el pico representativo del carbono C (002) [18, 19] presente debido al sustrato CV.

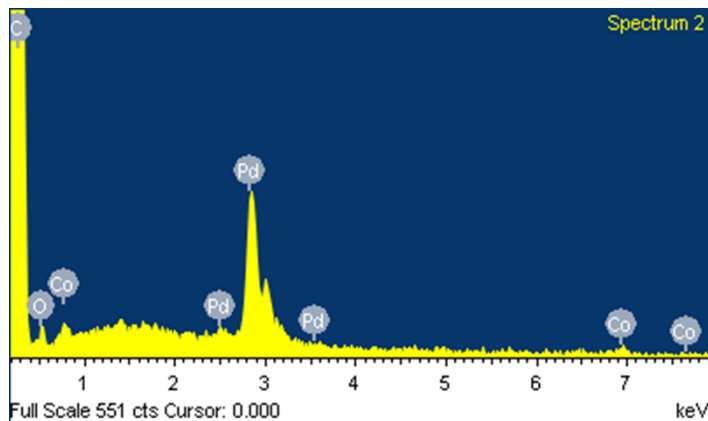


Figura 4.10 Espectro EDS de las NP_s-Pd-Co electrodepositadas a partir del sistema Pd(II)-Co(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a -0.48 V durante 10 s.

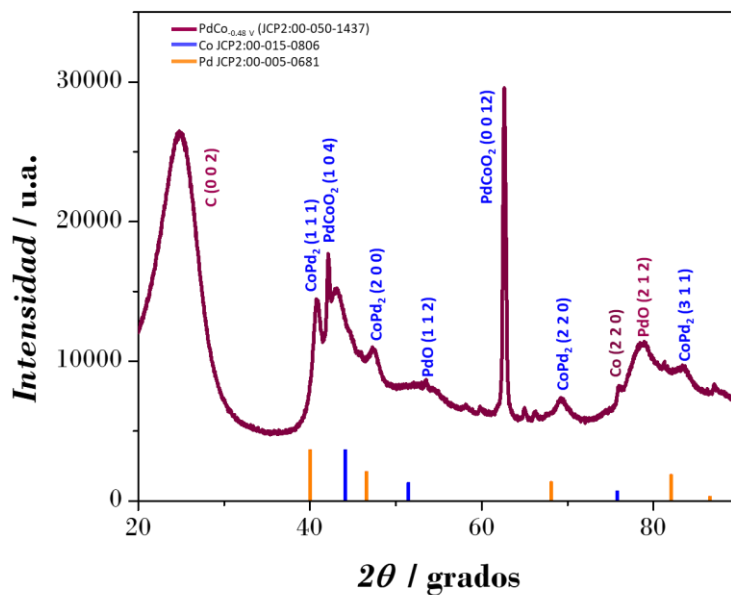


Figura 4.11. Patrón de difracción de rayos X de las NP_s-BM electrodepositadas sobre CV a -0.48 V a partir de reline.

4.2.4.3 Análisis de la caracterización por XPS.

La Figura 4.12 muestra los espectros XPS registrados en la superficie del CV de la aleación Pd-Co. En la Figura 4.12 a, se representa el estudio general mientras que las Figuras. 4.12 b y c corresponden a las regiones Co2p y Pd3d de alta resolución. A partir de estos espectros se hace evidente la presencia de cobalto de valencia cero (Figura. 4.12 b) y

CAPITULO 4: ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE RELINE

paladio metálico (Figura 4.12 c), con sus satélites principales en 778.78 eV y 335.48 eV, respectivamente.

Por otra parte, la presencia de óxidos metálicos puede explicarse de la siguiente forma Recordando que el modelo desarrollado por Diaz–Morales *et al.* (2013) [6] utilizado para describir las curvas $j-t$ debidas a la formación electroquímica de fases bimetálicas, se ha asumido que los volúmenes de los componentes puros son aditivos en el depósito bimetálico, como en la solución ideal. Sin embargo, después de la electrodeposición, los átomos metálicos pueden fusionarse formando una solución líquida o sólida, segregarse en distintas fases o formar compuestos intermetálicos.

En este caso, el patrón XRD (Figura 4.11) muestra que el depósito obtenido cuando ambos iones estaban en solución corresponde principalmente a una solución sólida con señales menores del metal puro (Co) o de un óxido metálico como el PdO. No se obtuvo evidencia de estructura de núcleo–carcasa a partir de la caracterización física y el pico de corriente único representado en cada gráfico $j-t$ presentado en la Figura 4.8, lo cual reafirma la formación de una aleación y no una configuración de núcleo–carcasa, de lo contrario los $j-t$ estarían compuestos por dos picos de corriente como lo realizado por M. Rezaei *et al.* (2014) [5] para la electrodeposición de Pd/PdCo a partir de una solución acuosa. Es importante mencionar que el diagrama de fase termodinámico de la aleación de Pd–Co reportado por L. Kafrouni *et al.* (2016) [20] muestra que el Pd–Co forma una solución sólida FCC en un amplio rango de concentración (ver Imagen 3, Anexo A).

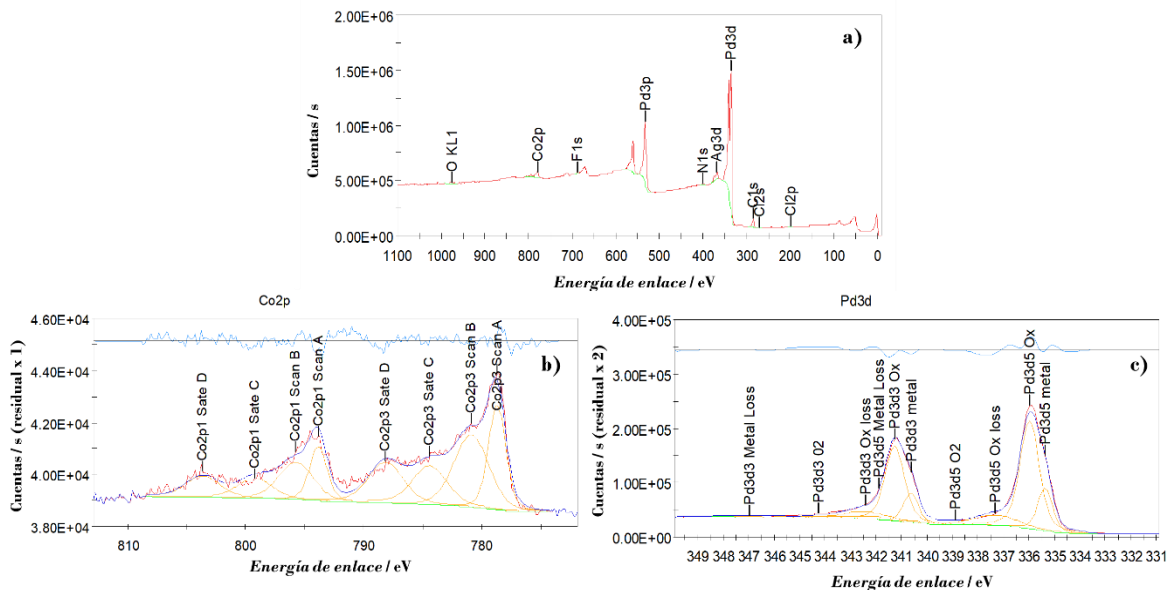


Figura 4.12. Espectros XPS, a) estudio general y regiones de alta resolución correspondientes a las regiones: b) Co2p y c) Pd3d de las NPs electrodepositadas a -0.42 V en el DEP reline.

4.3 NPs bimetálicas de Pd–Ni resultados y análisis del estudio electroquímico

4.3.1 Estudio Potenciodinámico de Pd–Ni

El sistema CV/Ni(II)–Pd(II)_{Reline}, fue analizado primero mediante un estudio voltamperométrico, la Figura 4.13 muestra un voltamperograma representativo de este sistema con una concentración de 0.05 M por cada especie electroactiva, iniciando el barrido en dirección catódica, se nota un primer pico en -0.33 V ($j_{pc1, Pd-Ni}$) y un segundo en -0.76 V ($j_{pc2, Pd-Ni}$), invirtiendo el escaneo en dirección anódica, se ven dos picos de oxidación en -0.29 V ($j_{pa2, Pd-Ni}$) y 0.49 V ($j_{pa1, Pd-Ni}$), de las especies electroactivas previamente reducidas, la línea anaranjada es la voltamperometría cíclica obtenida mediante la inmersión de CV en DEP libre de especies electroactivas, es indudable que la respuesta electroquímica del reline se encuentra libre de picos de oxidación y reducción, por lo cual se constata la estabilidad del electrodo de CV.

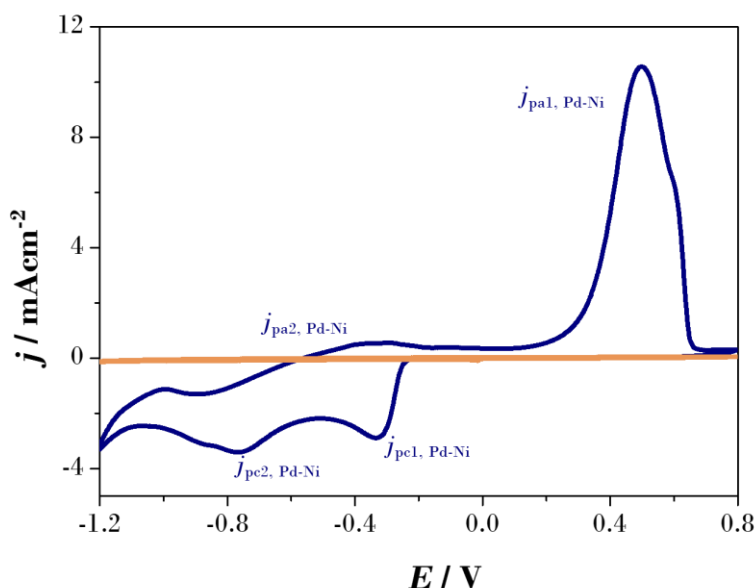


Figura 4.13 Voltamperogramas registrados en los sistemas: CV/0.05M NiCl₂ + 0.05 M PdCl₂ en el DEP reline (línea azul) y blanco (CV/DEP, línea anaranjada). El barrido del potencial comenzó en 0.2 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.05 Vs⁻¹ y 70 °C.

Al tratarse de un sistema bimetálico, se compararon las respuestas electroquímicas del Ni(II) y Pd(II) presentadas en el Capítulo 3, Figura 4.14, es indudable que el pico el $j_{pc1, Pd-Ni}$ se localiza en el mismo potencial que el $j_{pc, Pd}$ pero esta primera onda del bimetálico conserva una densidad de corriente mayor ($j_{pc, Pd} = -2.24\text{ mAcm}^{-2}$, $j_{pc1, Pd-Ni} = -2.62\text{ mAcm}^{-2}$). El pico $j_{pc2, Pd-Ni}$ se forma 0.08 V antes que el pico catódico $j_{pc, Ni}$ pico catódico B₁ (-0.33 V), sucede a potenciales diferentes que alguna de las dos especies monometálicas, con una corriente de -3.04 mAcm^{-2} , es decir 25 % más grande que la registrada en el j_{pc} ,

Ni. Por lo tanto, las ondas de reducción de los picos catódicos 1 y 2 de Pd–Ni envuelve las corrientes totales de reducción de las especies monometálicas.

Es sabido que la electrodeposición de aleaciones tiene mayor probabilidad de formarse cuando los potenciales de reducción son cercanos entre sí, tal y como describe H. Hsin–Yi *et al.* (2010) [21] en la co–deposición de Pd–Ni a partir de un líquido iónico, sin embargo, nuestra evidencia demuestra que también es posible formar una aleación Pd–Ni por electrodeposición a pesar de la diferencia de sus potenciales de reducción en DEP debido al fenómeno de electrodeposición anómala ocasionando la co–deposición de Pd–Ni (Reacciones Q y R) y la ab– y ad–sorción de hidrógeno en potenciales mayores al pico máximo $j_{pe1, Pd-Ni}$.

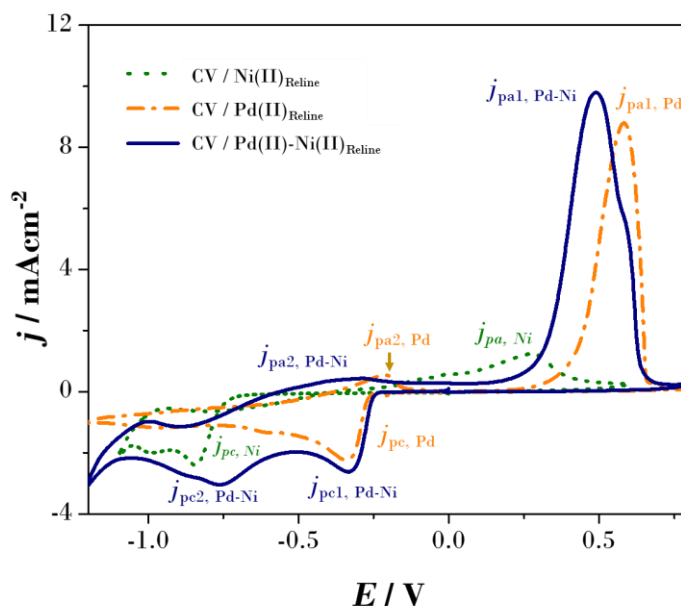


Figura 4.14 Voltamperogramas registrados en los sistemas (indicados en la figura): CV/0.05M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ y 0.05 M NiCl₂ + 0.05 M PdCl₂ en el DEP reline. El barrido del potencial comenzó en 0.2 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.04 Vs⁻¹ a 70 °C.

Con respecto a los picos anódicos $j_{pa1, Pd-Ni}$ y $j_{pa2, Pd-Ni}$ tienen un potencial de oxidación distinto a los de Ni(II) y Pd(II), la onda $j_{pa2, Pd-Ni}$ sucede 0.07 V antes que el $j_{pa, Ni}$ e implica dos procesos la oxidación del Pd–Co y la desorción de hidrógeno que suceden de forma consecutiva o a la par. A saber, los picos $j_{pc2, Pd-Ni}$ y $j_{pa2, Pd-Ni}$ están relacionados con la reducción electroquímica de los iones de hidrógeno que dan como resultado su ad– y ab–

sorción por las especies electrodepositadas [22]. Al igual que en la electrodeposición de Pd-Co, en este caso también hay un pico bien definido ($j_{pa1, Pd-Ni}$) compuesto por un hombro coincidente con el $j_{pa1, Pd}$, donde se puede llevar a cabo la oxidación de paladio residual [5].

Se realizó el estudio potenciodinámico a velocidades de barrido desde 0.005 V, 0.01 V aumentando 0.1 V hasta 0.1 Vs^{-1} (Figura 4.15 a), para conocer el control del proceso a través de la ecuación de Berzins y Delahay (Ecuación 1, presentada en el Capítulo 3: sección 3.2.1) descrita para electrodos sólidos y iones en solución. El ajuste lineal exhibe un comportamiento lineal del sistema dado que el proceso está controlado por difusión, con las ecuaciones: $y = -0.4005x - 0.064$ ($j_{pc1, Pd-Co}$) $R^2=0.9987$ y $y = -0.4572x - 0.1839$ ($j_{pc2, Pd-Co}$) $R^2=0.9992$, para cada uno de los picos catódicos.

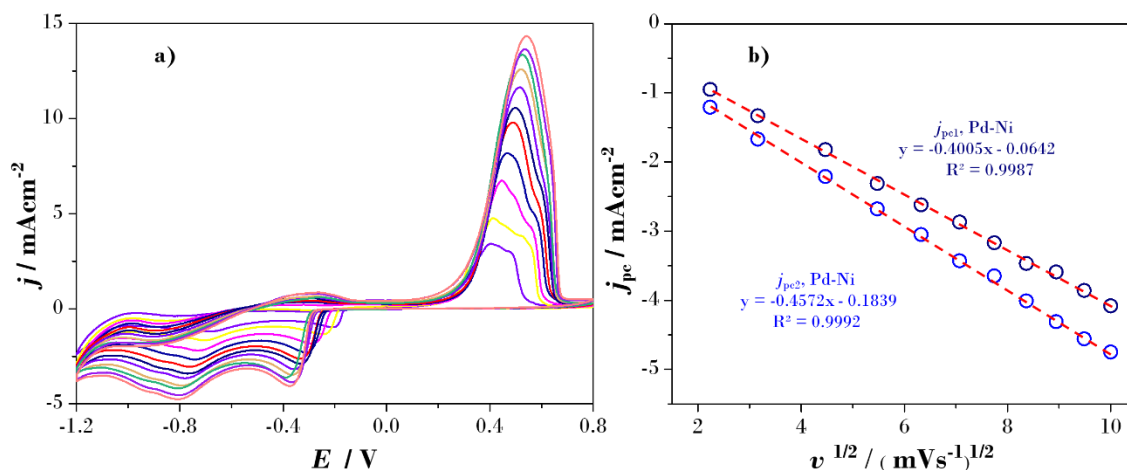


Figura 4.15 VCs registrados en el sistema CV/0.05 M $NiCl_2$ – 0.05 M $PdCl_2$ en reline. El barrido del potencial comenzó en 0.2 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a diferentes velocidades de barrido (0.005, 0.01–0.1 Vs^{-1}) a 70 °C.

4.3.2 Estudio Potencioestático de Pd-Ni

De acuerdo con las VCs de la Figura 4.13 se obtuvieron los $j-t$ en un intervalo de -0.30 a -0.50 V, presentan nucleación y crecimiento tridimensional de acuerdo con el modelo de Díaz-Morales *et al.* (2013) [6] que describe el proceso de electrodeposición de centros bimetálicos. La Figura 4.16 muestra un incremento de la densidad de corriente por la aplicación del potencial; cabe mencionar que los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente registrados en el sistema bimetálico es la respuesta electroquímica del Pd(II) y Ni(II) en el DEP, esto es posible restando la respuesta experimental del DEP libre de iones de Pd(II) y Ni(II), relacionadas con procesos pseudo-capacitivos que ocurren durante la doble capa formada por la interfaz CV/DEP, a partir de los gráficos obtenidos en las mismas condiciones.

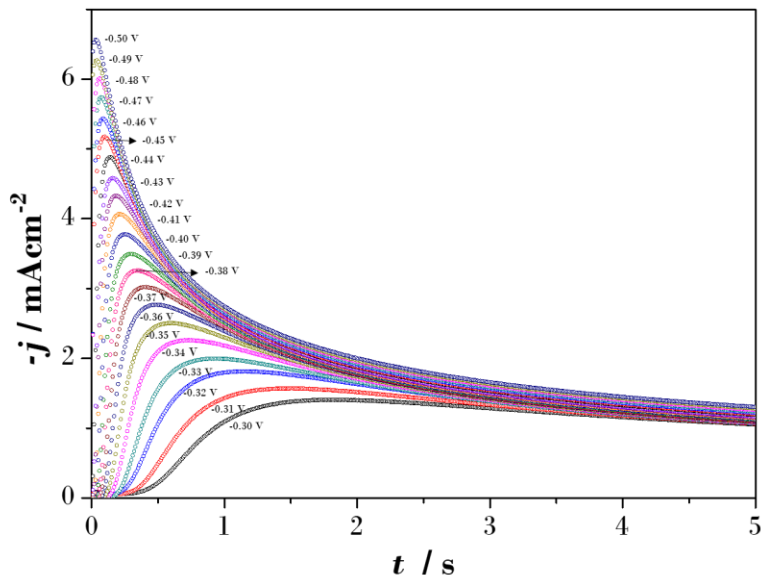


Figura 4.16 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: CV / NiCl₂ (0.05 M) + PdCl₂ (0.05 M), en el reline DEP, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 70 °C.

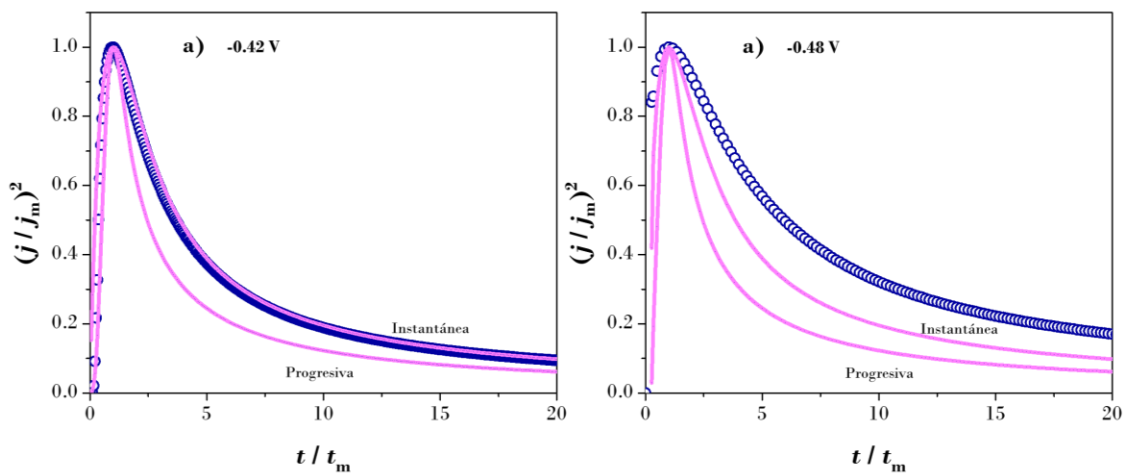


Figura 4.17 Curvas adimensionales de los $j-t$ obtenidos en el sistema 0.05 M Pd(II)–0.05 M Ni(II)_{Reline}, a dos potenciales a) –0.42 y b) –0.48 V), y 70 °C.

Las curvas experimentales obtenidas mediante la aplicación constante de dos potenciales –0.42 V y –0.48 V se analizaron con el modelo teórico tradicional de Scharifker y Hills [7], a partir de estos datos se construyeron las curvas teóricas Instantánea y Progresiva (ecuaciones 4 y 8, respectivamente, Capítulo 1: sección 1.7.1) mostradas en la Figura 4.17

a y b. El análisis sugiere que a un potencial de -0.42 V el proceso sigue un tipo de nucleación instantánea dado que la curva teórica se acopla completamente al $j-t$ experimental. En cambio, el transitorio de -0.48 V sigue una preferencia Instantánea aun antes de t_m después cambia su tendencia hacia valores de j más altos que la curva teórica, indicio de que ocurre una reacción concomitante adicional que afecta el proceso de nucleación y crecimiento de fases bimetálicas como la reducción de agua residual.

4.3.3 Ajuste teórico de las $j-t$ de Pd-Ni con el modelo de Díaz-Morales *et al.*

Sobre la base de las curvas adimensionales analizadas en la sección anterior, es necesario tomar en cuenta el modelo de Palomar Pardavé *et al.* (2005) [23]. El cual considera una contribución adicional (j_{RA}) en la nucleación y crecimiento 3D, quedando la ecuación general de la siguiente forma:

$$j_{total}(t) = j_{3D-cb}(t) + j_{RA}(t) \quad (12)$$

Con

$$j_{RA}(t) = V_3 \theta_{cb}(t) \quad (13)$$

$$V_3 = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} z_{RA} F k_{RA} \quad (14)$$

Donde: j_{3D-cb} es la contribución 3D del modelo de fases bimetálicas, k_{RA} es la constante de velocidad y $z_{RA} F$ es la carga molar transferida, durante la reducción de protones sobre los centros bimetálicos Pd-Ni.

La ecuación 1 (presentada en este Capítulo: sección 4.2.3) parametrizada se puede reescribir de la siguiente forma.

$$j_{total}(t) = (V_3 + V_1 t^{-1/2}) \theta_{cb}(t) \quad (15)$$

En la Figura 4.18 se pueden visualizar los mejores ajustes teóricos de varios transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos a un tiempo de 10 s (se ha cerrado la escala a 5 s para un mejor análisis) a 70 °C con la ecuación parametrizada (15), se nota un buen ajuste del modelo teórico lo cual confirma la formación de una aleación Pd-Ni sobre el sustrato de carbono vítreo. La Tabla 4.5 presenta el valor de los parámetros de ajuste (V_1 , V_2 , V_3 y A), Todos los parámetros implicados variaron libremente en el proceso de ajuste, el valor promedio de V_1 en el proceso de electrodeposición de la aleación Pd-Ni es 2.56 ± 0.04 $\text{mAs}^{1/2}\text{cm}^{-2}$.

V_1 también se ha calculado con los coeficientes de difusión aparente, D_a , (ecuación 10, sección 4.2.3), y de transporte de masa y carga, D_w , (ecuación 11, sección 4.2.3). Las variables necesarias se han registrado en las Tablas 4.6 y 4.7. Siguiendo el mismo procedimiento realizado en el sistema de Pd-Co usando la ecuación 3 presentada en la sección 4.2.3, V_1 es $2.74 \pm 0.06 \text{ mAs}^{1/2}\text{cm}^{-2}$, resultando ser comparable al obtenido mediante el ajuste de los $j-t$ experimentales, reafirmando una vez más la efectividad de los modelos teóricos aplicados para la descripción de los procesos de nucleación y crecimiento, aun cuando se considera una reacción adicional (j_{RA}).

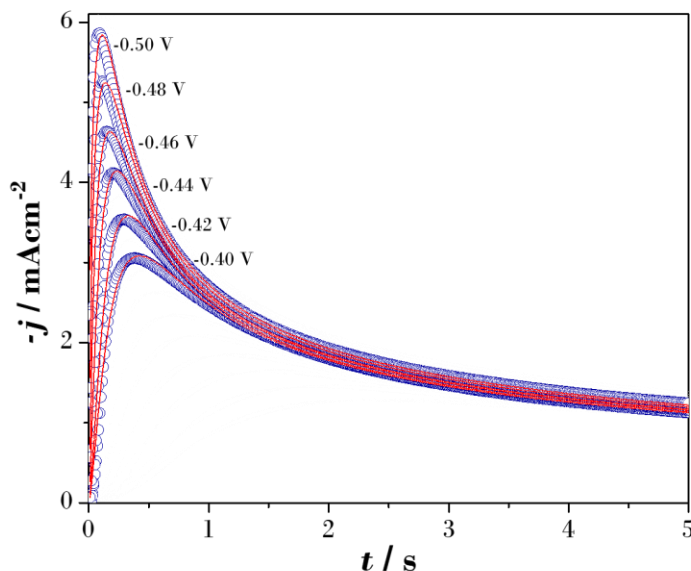


Figura 4.18 $j-t$ a potenciales indicados en la figura en el sistema Pd-Ni en reline a 70 °C sobre CV y su ajuste teórico con la ecuación 15 que comprende los modelos de Palomar Pardavé *et al.* y Díaz-Mortales *et al.*

Tabla 4.5 Parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste de los $j-t$ experimentales con el modelo teórico de fase bimetálicas.

$-E$ (V)	$V_1/\text{mAs}^{1/2}\text{cm}^{-2}$	A/s^{-1}	V_2/s^{-1}	V_3/mAcm^{-2}
0.39	2.52	9.31	4.31	0.0062
0.40	2.50	12.07	4.72	0.0082
0.41	2.50	12.10	5.32	0.0086
0.42	2.52	12.83	6.65	0.0087
0.43	2.53	19.31	7.11	0.0128
0.44	2.55	29.61	7.61	0.0168
0.45	2.55	46.18	8.11	0.0222
0.46	2.55	73.57	8.76	0.0310
0.47	2.56	111.32	9.59	0.0402
0.48	2.58	199.17	10.46	0.0510

0.49	2.58	634.37	11.18	0.0627
0.50	2.58	937.05	12.59	0.0803
0.51	2.59	665.32	14.21	0.101
0.52	2.60	505.69	16.02	0.121
0.53	2.62	406.87	17.95	0.144
0.54	2.63	341.19	19.79	0.165
0.55	2.65	285.39	21.37	0.189

Tabla 4.6 Valores de concentración (C^*), coeficiente de difusión (D) y número de electrones (z) transferidos de las especies monometálicas de Pd(II)_{Reline} y Ni(II)_{Reline}.

	Pd(II)	Ni(II)
$10^5 C^* / \text{molcm}^{-3}$	5	5
$D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	1.44 ± 0.10	3.6 ± 0.11
z	2	2

Tabla 4.7. Variables involucradas en la estimación de V_1 con la ecuación 3 (presentada en este Capítulo).

Variable	Valor	Ecuación
γ	1	6
$10^5 C^* / \text{molcm}^{-3}$	1.4	7
x_{Pd}	0.5	8
x_{Co}	0.5	9
$10^7 D_a / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	2.54 ± 0.10	10
$10^7 D_w / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	5.09 ± 0.21	11

Finalmente, con los datos obtenidos por el ajuste teórico y registrados en la Tabla 4.5, se separaron las señales correspondientes a j_{3D-bc} (Ecuación 1, sección 4.2.3) y j_{RA} (Ecuación 13, de este Capítulo) la Figura 4.19 muestra un ejemplo de las dos contribuciones, el transitorio experimental obtenido a -0.55 V y el ajuste con la Ecuación 12. Esta parte resulta interesante cuando se necesita estimar la masa activa, en este caso es importante porque el fin de la síntesis de la aleación Pd-Ni es aplicarla como catalizador en la oxidación de ácido fórmico. La separación de las respuestas permite obtener la contribución de estos procesos dependientes del potencial y tiempo.

La Figura 4.20 contiene las curvas obtenidas del proceso de nucleación y crecimiento j_{3D-bc} por la electrodeposición de centros bimetalicos Pd-Ni, se presenta un solo pico máximo seguido de una disminución de corriente hasta el traslape de los mismos confirmando el control de masa y la ausencia de reacción de hidrógeno en los rangos de potencial -0.39 a -0.55 V [24]. Con respecto a la segunda contribución j_{RA} comprendida en el proceso de deposición, Figura 4.21, si bien la contribución es pequeña se vuelve notable con el

incremento del potencial utilizado. Con esta información se estimó la densidad de carga, Q , Figura 4.22, el % Q disminuye con el tiempo para j_{3D-bc} y aumenta j_{RA} hasta un 14.2 %.

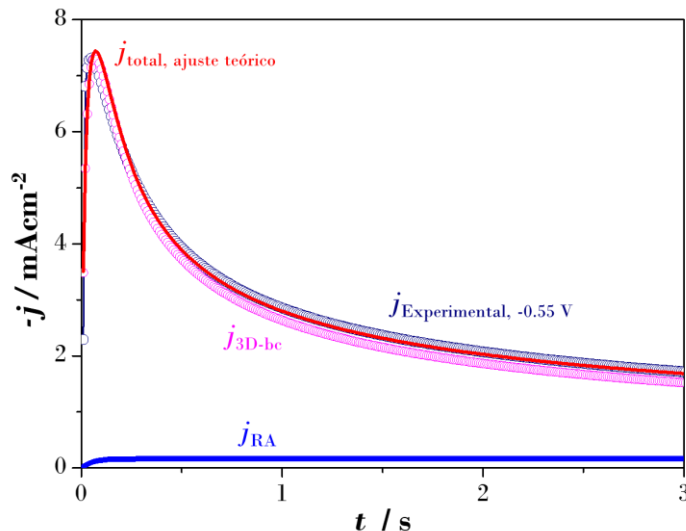


Figura 4.19 $j-t$ correspondientes a la deconvolución de las contribuciones j_{3D-bc} (Ecuación 1) y j_{RA} (Ecuación 12) del transitorio experimental obtenido a -0.55 V y su ajuste teórico con la Ecuación 13, presentadas en este Capítulo.

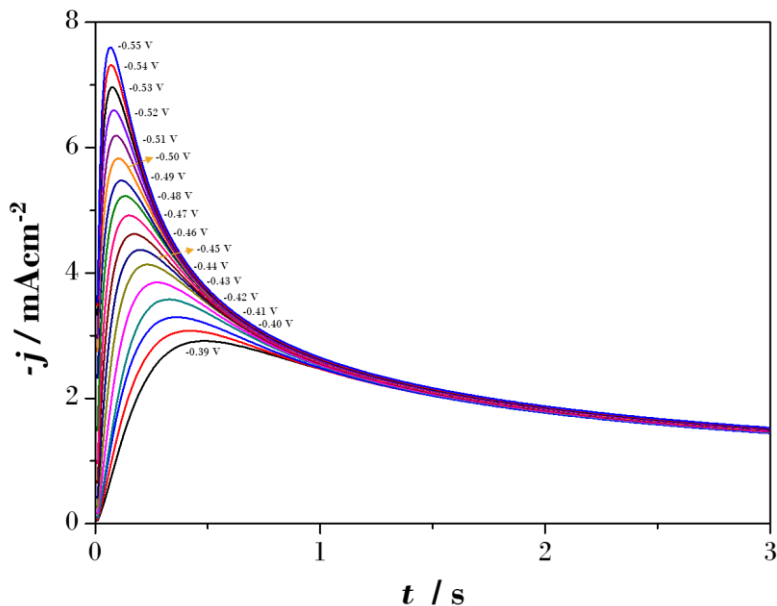


Figura 4.20 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente (j_{3D-bc}) obtenidos mediante la deconvolución de las señales con la Ecuación 1, sección 4.2.3, de los $j-t$ experimentales, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V).

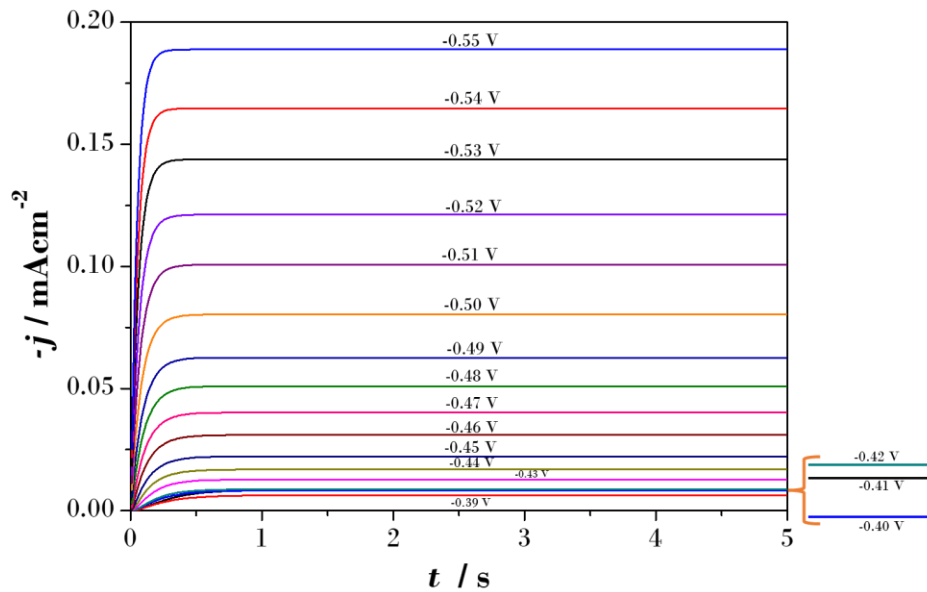


Figura 4.21 Contribución j_{RA} de los $j-t$ experimentales, construidas con la ecuación Transitorios potenciales de densidad de corriente (j_{3D-be}) obtenidos mediante la deconvolución de las señales con la Ecuación 13, para los potenciales indicados en la figura.

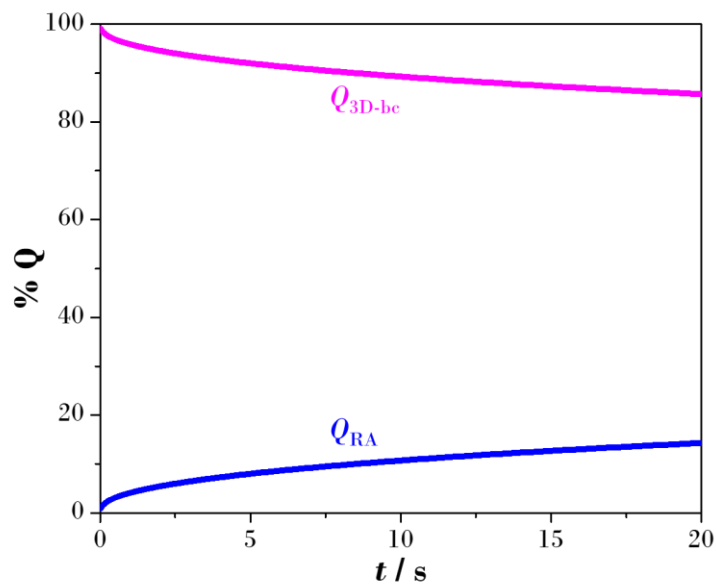


Figura 4.22 Evolución de la densidad de carga (% Q) con respecto al tiempo de depósito para las contribuciones individuales desarrolladas en la electrodeposición de centros bimetálicos Pd-Ni.

4.3.4 Caracterización SEM-EDS, XRD y XPS

4.3.3.1 Análisis de la caracterización por SEM.

Los electrodepósitos obtenidos mediante la caracterización SEM por medio de la inmersión del electrodo de trabajo CV en reline con especies iónicas de Pd(II) y Ni(II) a 70 °C, se muestran en la Figura 4.23, se incluyó la variación de dos factores el tiempo (10, 120 y 300 s) y potencial (-0.42 y -0.48 V), a pesar de esto la morfología es esférica en cada uno de los depósitos obtenidos. Los potenciales se seleccionaron a partir de las curvas $j-t$ (Figura 4.16), además se consideró utilizar las mismas condiciones que en la aleación Pd-Co con el propósito de comparar la actividad másica de cada una en la oxidación de ácido fórmico.

El tamaño de partícula (Figura 4.23 a-f), es bastante perceptible a la vista, para un tiempo de 10 s independientemente del potencial (Figura 4.23 a y b), se tienen diámetros más pequeños (≈ 40 nm) y muy parecidos entre sí, es decir, el potencial no jugó un papel tan importante en este caso, pero sí en la densidad de NPs con $5.49 \pm 0.07 \times 10^{10}$ y 3.01 ± 0.65 partículas $\cdot\text{cm}^{-2}$ para los potenciales de -0.42 V y -0.48 V respectivamente. Por otra parte, un mayor tiempo de depósito a 120 s, tiene un efecto relevante en el tamaño, triplicando el valor de los diámetros de las NPs a 133.61 ± 64.14 (Figura 4.23 c, -0.42 V) y 119.46 ± 31.78 (Figura 4.23 d, -0.48 V).

No obstante, se nota visualmente que la distribución de tamaños es desigual (Figura 4.23 c), a un potencial de -0.42 V hay partículas grandes de 200 nm y pequeñas desde 40 nm a diferencia de la Figura 4.23 d, donde los tamaños son más homogéneos. Con respecto a las dos últimas imágenes (e y f) de la Figura 4.23, siguen conservando las mismas características que a 120 s, diámetros de tamaños desiguales, morfología esférica, densidades similares alrededor de 0.58 partículas $\cdot\text{cm}^{-2}$ pero el tamaño promedio de partícula indica que después de 300 s a un potencial de -0.42 V crecieron sólo 11 nm con respecto a las obtenidas a 120 s, por otra parte, aumentando el potencial a -0.48 V las partículas alcanzaron los (180.55 ± 33.47) nm

Es indudable el impacto producido por el tiempo de depósito en relación con el tamaño y densidad de las partículas, a mayor tiempo; diámetros más grandes y dispersión considerable en sus dimensiones, pero esto se ve solucionado con la elevación del potencial a -0.48 V causando un efecto homogeneizador en las partículas (Figura 4.23 d y f)). La Tabla 4.8 reúne los datos de tamaño y densidad para cada uno de los electrodepósitos analizados por SEM para una mejor visualización.

En la sección 4.3.1 se ha realizado un comparación de los sistemas mono- y bi-metálicos, la principal semejanza es el potencial de pico catódico ($j_{\text{pc1, Pd-Ni}}$) y difieren en la intensidad de corriente, para tener un mejor acercamiento del proceso de nucleación y crecimiento la Figura 4.24 presenta una comparación entre los sistemas de Pd(II)_{Reline} con y sin iones de Ni(II) en los potenciales de -0.42 V y -0.48 V a un mismo tiempo de aplicación (10 s), el inserto de la misma Figura 4.24 muestra un acercamiento de la ubicación de los potenciales en los voltamperogramas correspondientes, lo cual sirve de referencia para el siguiente análisis.

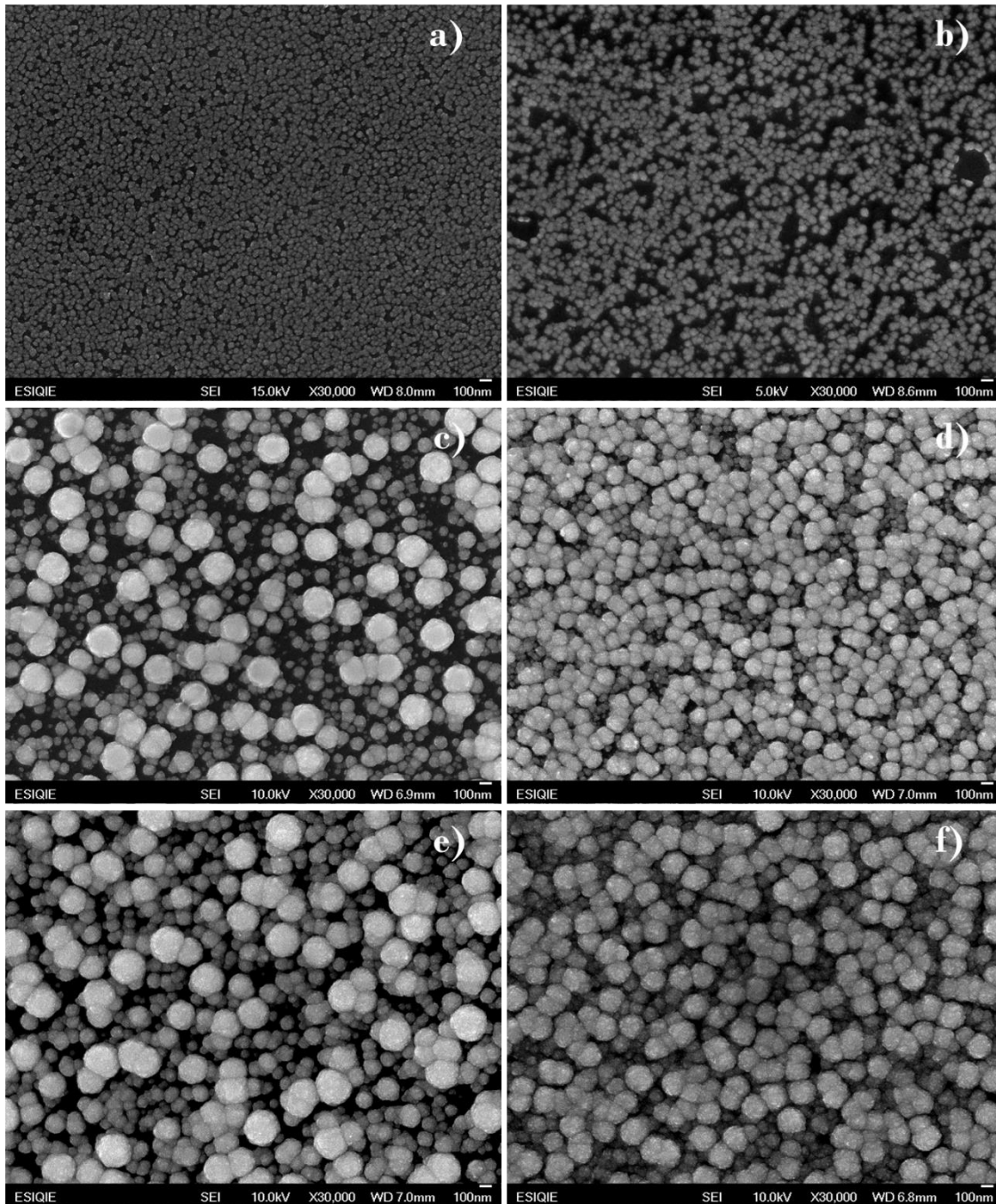


Figura 4.23 Imágenes SEM obtenidas de los electrodepósitos al aplicar potenciales de -0.42 V (a, c y e) y -0.48 V (b, d y f) aplicados durante 10 s (a y b) y 120 s (c y d) y 300 s (e y f) a 70 °C, registrado en el sistema CV / 0.05 M PdCl_2 – 0.05 M NiCl_2 (DEP).

Tabla 4.8. Tamaño y densidad de partículas obtenidas en los electrodepósitos de la Figura 4.23.

E (V)	t (s)	Tamaño / nm	10 ¹⁰ Densidad / núcleos·cm ⁻²	Figura 4.23
	10	39.6 ± 3.9	5.49 ± 0.07	a
-0.42	120	133.61 ± 64.14	0.76 ± 0.22	c
	300	144.22 ± 61.79	0.63 ± 0.12	e
	10	40 ± 4.6	3.01 ± 0.65	b
-0.48	120	119.46 ± 31.78	1.06 ± 0.2	d
	300	180.55 ± 33.47	0.57 ± 0.17	f

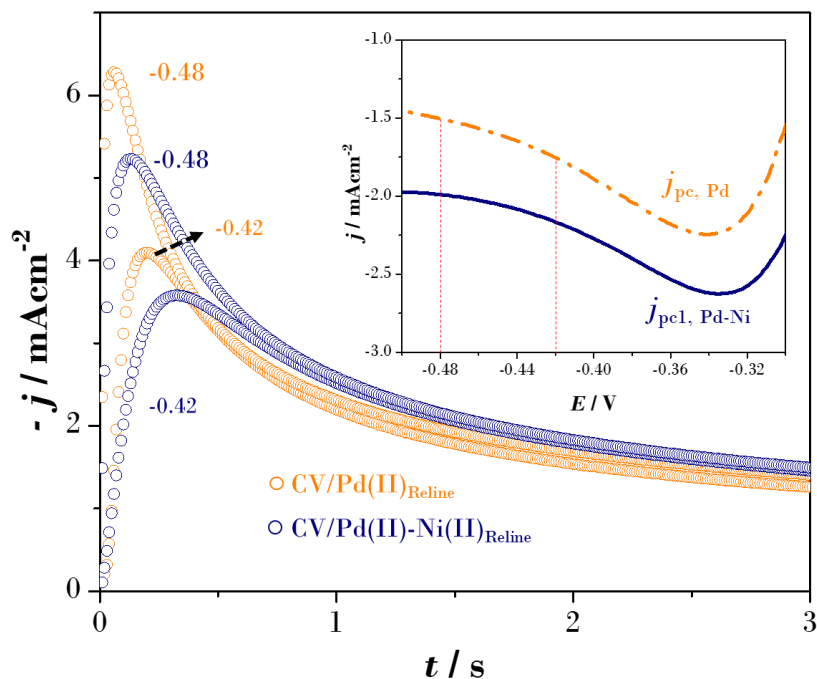


Figura 4.24 Comparación de dos $j-t$ y las curvas correspondientes al primer pico catódico (inserto) en el DEP reline de los sistemas: CV / 0.05 M PdCl₂ + 0.05 M NiCl₂ y CV / 0.05 M PdCl₂ a los potenciales indicados en la figura a 70 °C.

La adición de Ni(II) ocasiona una disminución de la corriente potencioestática a ambos potenciales con respecto a las obtenidas por Pd(II) y un ligero desplazamiento de los $j-t$ a la derecha en el eje x brindando más tiempo al proceso de nucleación, lo cual puede estar relacionado con una mayor densidad de núcleos, si bien las señales potencioestáticas del monometal no están comprendidas en los $j-t$ bimetalicos existen diferencias sutiles que

CAPITULO 4: ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE RELINE

refuerzan la formación de una especie distinta. Cabe destacar que los potenciales seleccionados suceden después de la formación del $j_{pc1, Pd-Ni}$ donde ya se tiene influencia de la ab- y ad-sorción de hidrogeno debido a la reducción de agua residual confirmando lo obtenido en el ajuste teórico, los $j-t$ presentados son únicamente de la contribución j_{3D-bc} .

Por lo que se refiere a la Figura 4.25 a-d, las diferencias son bastante marcadas, las NPs de los electrodepósitos bimetálicos son tres veces más pequeñas en consideración con las de Pd(0), la densidad de núcleos aumenta drásticamente con la adición de los iones de Ni(II) causando una mayor cobertura del electrodo, por último, la morfología sigue siendo esférica pero se inhibe el crecimiento de aletas (tonos claros, Figura 4.25 a y b) en sentidos preferenciales en las NPs-BM, por lo cual tiene sentido subrayar que la adición de un segundo metal provoca cambios en la morfología y suprime el crecimiento de las partículas de Pd, reduciendo el tamaño a límites de NPs. La Tabla 4.9 registra el valor numérico de densidad y tamaño de partícula de la figura comparativa 4.25 a-d.

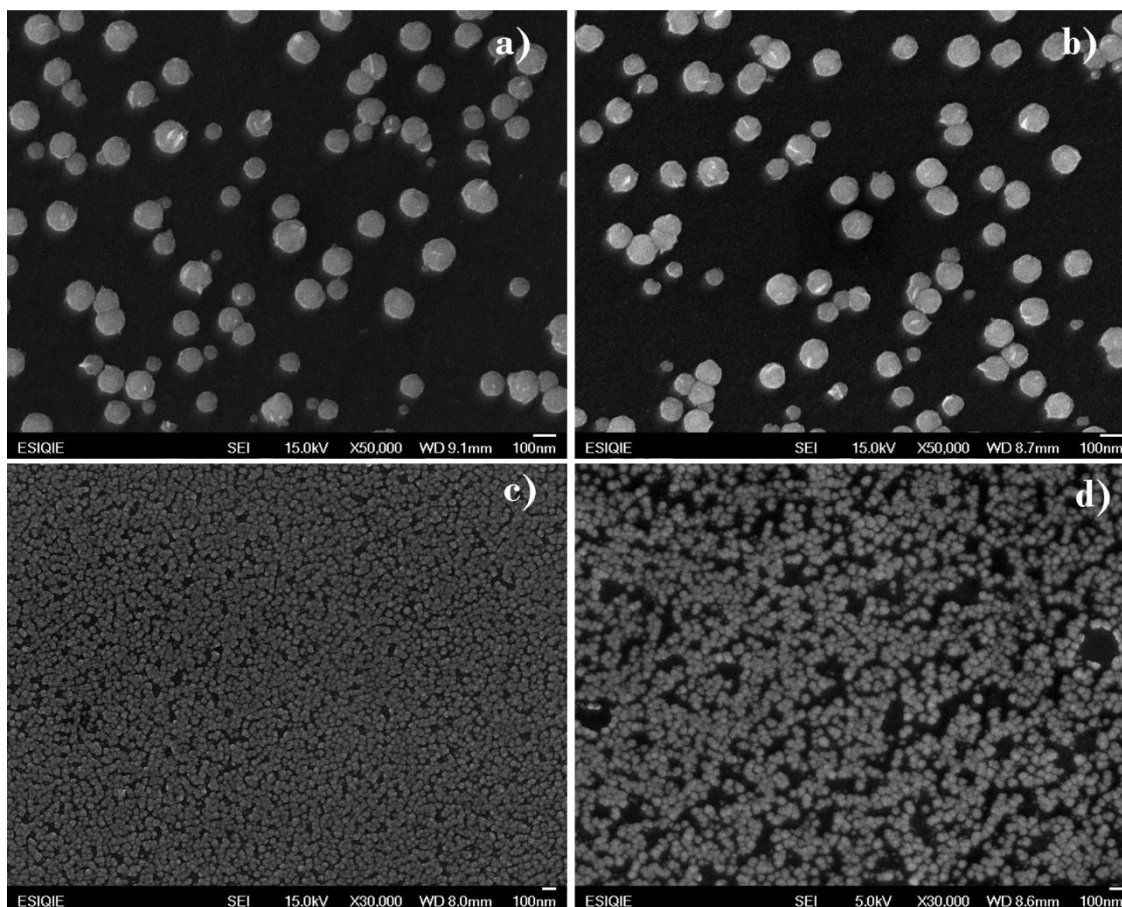


Figura 4.25 Imágenes SEM obtenidas por la aplicación constante de dos potenciales diferentes, -0.42 V (a y c) y -0.48 V (b y d) durante 10 s, registrado en el sistema CV / 0.05 M PdCl₂ - 0.05 M NiCl₂ (DEP) (c y d) y CV / 0.05 M PdCl₂ (DEP) (a y b), a 70 °C.

Tabla 4.9. Densidad de partículas bimetálicas y de Pd(0) correspondientes a las imágenes de la Figura 4.25 a–d.

Sistema	E / V	10 ¹⁰ Densidad / núcleos·cm ⁻²	Tamaño / nm	Figura 4.25
CV/Pd(II)–Ni(II) _{Reline}	–0.42	5.49 ± 0.07	39.6 ± 3.9	c
	–0.48	3.01 ± 0.65	40 ± 4.6	d
CV/Pd(II) _{Reline}	–0.42	0.14 ± 0.03	113 ± 23.9	a
	–0.48	0.18 ± 0.04	122.0 ± 22.5	b

4.3.3.2 Análisis de la caracterización por EDS y XRD.

El espectro EDS (Figura 4.27) registrado en el electrodeposito realizado a –0.48 V (Figura 4.26) sobre carbono vítreo, corrobora la presencia de Pd y Ni en las NPs-BM sintetizadas con el DEP reline con iones en solución de Pd(II) y Ni(II) en una relación 1:1. El patrón de rayos X presenta entre 24°–26° un pico ancho referido al C (002) relacionado con el sustrato de CV utilizado para la preparación de las muestras. En los grados siguientes se muestran los picos de difracción de los planos (111), (200), (220), (311), (222) de Pd (PDF 00–005–0681) y (111), (200), (220) de Ni (PDF 01–087–0712) de la estructura cúbico centrado en las caras.

Las reflexiones en 2θ con valores de 40.71°, 47.37° (PDF 04–017–6751), 41.80° (04–001–3174), 43.30° (04–004–4503) y 68.60° (PDF 01–072–9071) propias de los planos (111), (200) y (220) respectivamente, característica de la estructura cristalina cubica centrada en caras (FCC), incluso algunos picos se localizaron en valores más altos que los registradas en la carta cristalográfica de Pd, lo cual es signo irrefutable de la formación de una solución sólida con estructura FCC del paladio y níquel [24, 25], en todas sus proporciones elementales de acuerdo con el diagrama de fases [26, 27], el cual puede ser consultado a detalle en el Anexo A.

Asimismo, hay reflexiones asociadas con hidróxidos de níquel (NiOH₂) en valores 2θ de 59.95° (003) y 62.73° (111) (PDF 04–013–3640) y óxidos de cobalto (PdO) en 54.75° (112) y 78.9 (212) (PDF 00–043–1024). El patrón de XRD permite confirmar la formación de la solución sólida Pd–Ni con señales menores de óxidos e hidróxidos metálicos provenientes de la reducción de agua residual a H₂ y OH⁻ sobre los cúmulos bimetálicos, denotada como j_{RA} en la ecuación parametrizada número trece presentada en la sección 4.3.3 de este Capítulo, contribución que puede suceder a la par o posterior a la reducción de los iones metálicos de paladio y níquel.

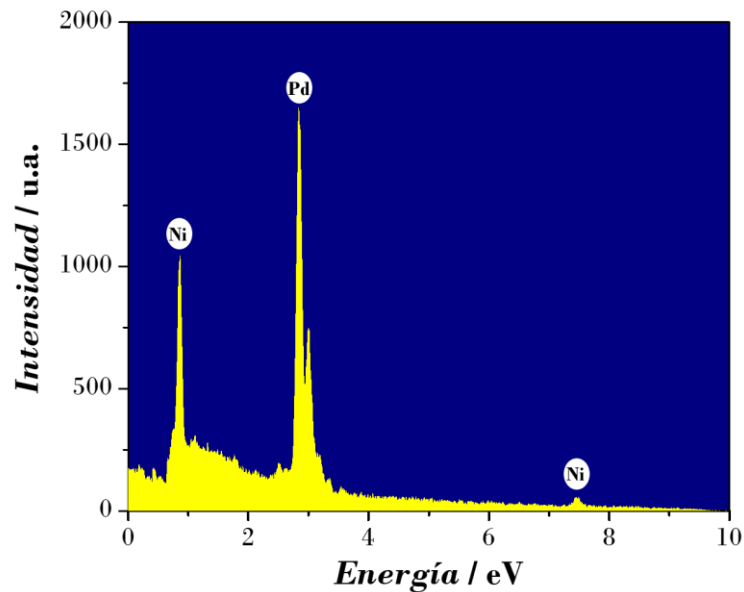


Figura 4.26 Espectro EDS de las NPs–Pd–Ni electrodepositadas por medio del sistema Pd(II)–Ni(II)_{Reline} sobre CV a 70 °C, a –0.48 V.

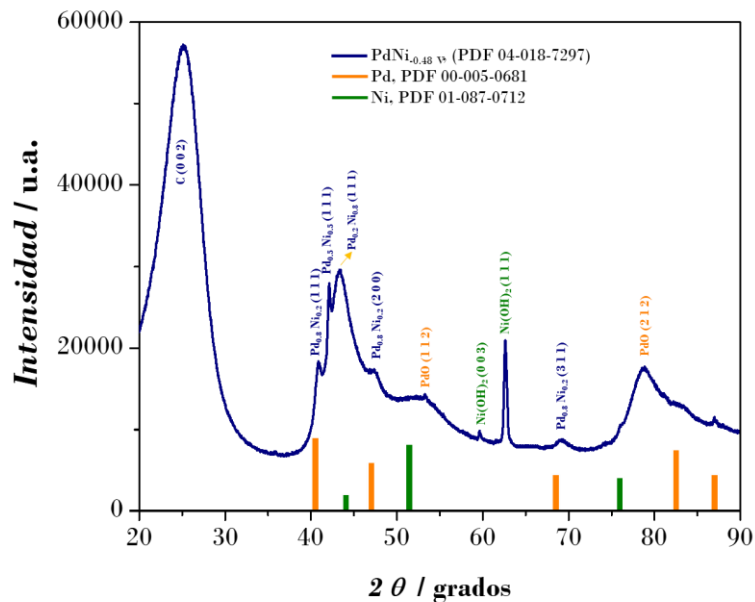


Figura 4.27 Patrón de difracción de rayos X de las NPs Pd–Ni electrodepositadas sobre CV a –0.48 V a partir de reline.

4.3.3.3 Análisis de la caracterización por XPS.

Se empleo XPS para conocer la composición elemental de las NPs sobre el sustrato de carbono vítreo, las muestras se realizaron a las mismas condiciones que las caracterizadas por las técnicas de caracterización anteriores. La Figura 4.28 exhibe los espectros registrados de la aleación Pd–Ni. Se presentan los estudios de alta resolución correspondientes a las regiones Pd3d (Figura 4.28 a) y 2p (Figura 4.28 b). En el primer caso se observan dos picos predominantes en 335.38 eV y 340.68 eV asociados con Pd(0) $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ con picos menores de óxidos de paladio.

Ahora en la Figura 4.28 b las energías de enlace 852.68 eV y 869.78 eV son las ubicaciones de dos picos correspondientes a níquel metálico $2p_{3/2}$ y uno con señal menor de $2p_{1/2}$, donde los picos dominantes están relacionados con la oxidación completa de níquel a $Ni(OH)_2$ confirmado por la presencia de los picos característicos ubicados en 855.42 eV, 862.53 eV y 873.23 eV de Ni $2p_{3/2}$ etiquetado como sat met y Ni $2p_{1/2}$ Ox [28–30]. En XRD se presenta un pico sobresaliente en $2\theta = 62.73^\circ$ (111) de $Ni(OH)_2$ explicada por la reacción concomitante asociada con la reducción de agua residual durante el proceso de electrodeposición.

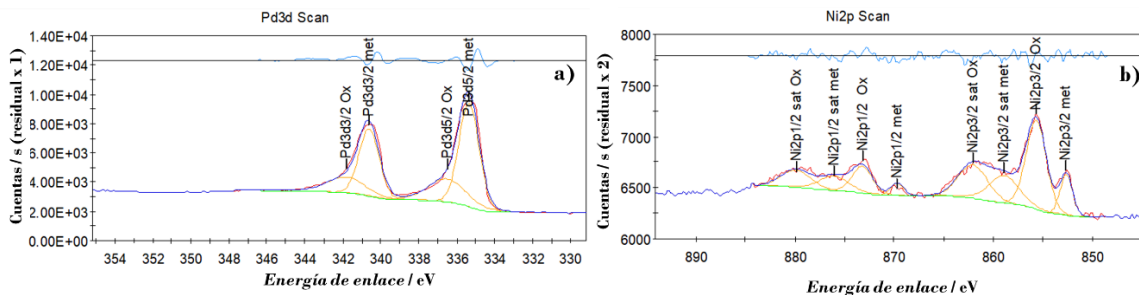


Figura 4.12 Espectros XPS, a) Pd3d y b) Ni2p de las NPs electrodepositadas a -0.42 V en el DEP reline.

Conclusiones

Se electrodepositaron con éxito las aleaciones Pd-Ni y Pd-Co por el método potenciales sobre carbono vítreo, a partir de sus iones disueltos en el DEP reline. Las nanopartículas presentan morfología esférica con tamaños menores a los registrados en las partículas de paladio, a saber, el segundo metal tiene un impacto significativo en el tamaño y cobertura del electrodo. Los difractogramas comprueban la formación de soluciones sólidas con estructura FCC. Por último, el análisis de los $j-t$ con el modelo desarrollado para la electrodeposición de fases bimetálicas describe perfectamente el mecanismo y la cinética de la nucleación y crecimiento de las NPs Pd-Co y Pd-Ni.

Referencias

1. H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, H. Fukushima, Mechanism of anomalous type electrodeposition of Fe–Ni alloys from sulfate solutions. *Materials Transactions*, 2004: 3130–3135.
2. C. Fan, D. L. Piron, Study of anomalous nickel–cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities, *Electrochim. Acta*, 1996: 1713–1719.
3. S. S. Belevskii, S. P. Yushchenko, A. I. Dikumar, Anomalous electrodeposition of Co–W coatings from a citrate electrolyte due to the formation of multinuclear heterometallic complexes in the solution. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012: 97–98.
4. F. Soma, Q. Ray, M. Bougouma, C. Baustert, C. Buess–Herman, T. Doneux, Palladium electrochemistry in the choline chloride–urea deep eutectic solvent at gold and glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 2020: 136165.
5. M. Rezaei, S. H. Tabaian, D. F. Haghshenas, Electrochemical nucleation and growth of Pd/PdCo core–shell nanoparticles with enhanced activity and durability as fuel cell catalyst, *Mater. Chem. A*, 2014: 4588.
6. O. Díaz–Morales, J. Mostany, C. Borrás B. R. Scharifker, Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion–controlled growth of bimetallic phases, *J. Solid State Electrochem.*, 2013: 345–351.
7. B. Scharifker, G. Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochim. Acta*, 1983: 879–1983.
8. S. Sobhani, H. Zarei, J. M. Sansano, A new nanomagnetic Pd–Co bimetallic alloy as catalyst in the mizoroki–heck and buchwald–hartwig amination reactions in aqueous media, *Scientific Reports*, 2021: 17025.
9. X. Guang–Rui, Z. Ya–Nan, L. Fu–min, Z. Guang–Tao, L. Shu–Ni, Y. Hong–Chang, J. Jia–Xing, C. Yu, Cyanogel auto–reduction induced synthesis of PdCo nanocubes on carbon nanobowls: a highly active electrocatalyst for ethanol electrooxidation. *Nanoscale*, 2019: 13477.
10. W. E. Mustain, J. Prakash, Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media. *J. Power Sources*, 2007: 170.
11. L. Du, D. Feng, X. Xing, Y. Fu, L. F. Fonseca, D. Yang, Palladium/cobalt nanowires with improved hydrogen sensing stability at ultra–low temperatures. *Nanoscale*, 2019: 21074.
12. Y. Ao, S. Chen, C. Wang, X. Lu, Palladium cobalt alloy encapsulated in carbon nanofibers as bifunctional electrocatalyst for high–efficiency overall hydrazine splitting, *J. Colloid Interface Sci.*, 2021: 495–504.
13. M. Vafaei, M. Rezaei, S. H. Tabaian, F. Mahboubi, D. F. Haghshenas, Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two–step electrodeposition for formic acid electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2015: 289–298.
14. H. Rostami, A. Omrani, A. A. Rostami, On the role of electrodeposited nanostructured Pd–Co alloy on Au for the electrocatalytic oxidation of glycerol in alkaline media. *Int. J. Hydrog. energy*, 2015: 9444.

15. S. Tominaka, T. Momma, T. Osaka, Electrodeposited Pd–Co catalyst for direct methanol fuel cell electrodes: Preparation and characterization, *Electrochim. Acta*, 2008: 4679–4686.
16. Z. S. Yang, J. J. Wu, Pd/Co bimetallic nanoparticles: Coelectrodeposition under protection of PVP and enhanced electrocatalytic activity for ethanol electrooxidation, *Fuel Cells*, 2012: 420.
17. S. Avisar, Y. Shner, R. Abu–Reziq, I. Popov, A. Bino, Catalytically active nano–porous cobalt–palladium alloys, *J. Alloys and Compd.*, 2021: 161936.
18. S. S. Hossain, M. M. Alwi, J. Saleem, H. T. Al–Hashem, G. McKay, S. Mansour, S. S. Ali, Bimetallic Pd–Co nanoparticles supported on nitrogen–doped reduced graphene oxide as efficient electrocatalysts for formic acid electrooxidation, *Catalysts* 2021: 910.
19. R. Kiyani, S. Rowshanzamir, M. J. Parnian, Nitrogen doped graphene supported palladium–cobalt as a promising catalyst for methanol oxidation reaction: Synthesis, characterization and electrocatalytic performance, *Energy*, 2016: 1162.
20. L. Kafrouni, O. Savadogo, Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Prog. Biomater.*, 2016: 147–160.
21. H. Hsin–Yi, C. Po–Yu, PdNi– and Pd–coated electrodes prepared by electrodeposition from ionic liquid for nonenzymatic electrochemical determination of ethanol and glucose in alkaline media, *Talanta*, 2010: 379–385.
22. K. Mecha, M. Wróbel, M. Wojnicki, J. Mech–Piskorz, P. Zabínski, R. Kowalik, Electrodeposition of NiPd alloy from aqueous chloride electrolytes, *Appl. Surf. Sci.*, 2016: 809–816.
23. M. Palomar–Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, M. A. Romero–Romo, Nucleation and diffusion–controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2005: 4736–4745.
24. K. S. Kumar, P. Haridoss, S. K. Seshadri, Synthesis and characterization of electrodeposited Ni–Pd alloy electrodes for methanol oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, 2008: 1764–1770.
25. A. Şavk, K. Cellat, K. Arıkan, F. Tezcan, S. K. Gülbay, S. Kızıldağ, E. Ş. Işgın, F. Şen, Highly monodisperse Pd–Ni nanoparticles supported on rGO as a rapid, sensitive, reusable and selective enzyme–free glucosa sensor, *Sci. Rep.*, 2019: 19228.
26. A. M. Sheikh, E. L. Silva, L. Moares, L. M. Antonini, M. Y. Abellah, C. F. Malfatti, Pd–based catalysts for ethanol oxidation in alkaline electrolyte, *J. Min. Metall.*, 2014: 64–69.
27. Hugh Baker, Binary phase diagrams, Handbook alloy phase diagrams s, *ASM International*, U. S. A., ISBN 0–87170–381–5 (v.3), 1993: 1219.
28. W. Huang, M. Xian–Yin, H. Wang, R. Feng, J. Zhou, P. N. Duchesne, P. Zhang, F. Chen, N. Han, F. Zhao, J. Zhou, C. Wen–Bin Cai, Y. Li, Promoting effect of Ni(OH)₂ on palladium nanocrystals leads to greatly improved operation durability for electrocatalytic ethanol oxidation in alkaline solution, *Adv. Matr.*, 2017: 1703057.
29. C. Li, H. Wen, T. Piao–Ping, W. Xiao–Ping, W. Lin–Song, D. Hong–Bin, P. Wang. Effects of Ni(OH)₂ morphology on the catalytic performance of Pd/Ni(OH)₂/Ni foam hybrid catalyst toward etanol electrooxidation, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018: 6040–6046.
30. J. White, A. Anil, D. Martín–Yerga, G. Salazar–Alvarez, G. Henriksson, A. Cornell, Electrodeposited PdNi on a Ni rotating disk electrode highly active for glycerol electrooxidation in alkaline conditions, *Electrochim. Acta*, 2022: 139714.

**CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN DE
LAS NPs DE Pd–Co Y Pd–Ni
OBTENIDAS A PARTIR DE
RELIN COMO
ELECTROCATALIZADORES EN
LA ROAF**

5.1 Introducción

Los electrodepósitos obtenidos se evaluaron en la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF) por voltamperometría cíclica en los límites de potencial de -0.2 a 1.0 V. Primero se obtuvo el voltamperograma cíclico en 0.1 M de ácido perclórico (HClO_4), estos mostraron la forma típica asociada a la presencia de Pd, se agregó 1 M de HCOOH al sistema y se evaluó en los mismos potenciales, la respuesta presentada es característica de la ROAF. Las NPs Pd-Co mostraron el mejor desempeño en actividad másica sobre las NPs Pd-Ni.

Finalmente se evaluaron a dos potenciales constantes (0.2 V y 0.4 V) con el fin de conocer la corriente en estado estacionario (i_{ss}) después de 900 s, este valor se utilizó como medio de comparación con investigaciones registradas en la literatura, para aleaciones Pd-Co y Pd-Ni sintetizadas con diferentes métodos, principalmente químicos. Se encontró que los valores de la actividad másica son superiores a los registrados en las NPs-Pd monometálico sintetizadas en las mismas condiciones de potencial y tiempo.

5.2 Resultados y análisis

5.2.1 Evaluación en la ROAF de NPs bimetálicas obtenidas en relíne

Se evaluó la actividad catalítica de las NPs-BM (Pd-Co y Pd-Ni) contenidas sobre el electrodo de carbono vítreo (CV) obtenidas por electrodeposición a partir del DEP (Relíne), en 0.1 M de HClO_4 con 1 M de HCOOH , se utilizó una celda tipo corazón de 4 boquillas para facilitar el montaje de 3 electrodos (ET: CV/Pd-CoNPs, ER: Ag/AgCl, CE: Alambre de Pt) y la

oxigenación de la solución con N_2 , los experimentos potenciodinámicos se realizaron en un potenciostato-galvanostato VersaSTAT 4 conectado a un equipo de cómputo con el software VersaStudio.

Los potenciales de -0.42 y -0.48 V evaluados se seleccionaron previamente a partir de los resultados obtenidos en las comparaciones voltamperométricas, ubicados en potenciales cercanos al primer pico evitando así la formación de H_{abs} y H_{ads} registradas en la electrodeposición de Pd(II) por F. Soma *et al.* (2020) [1], que puedan afectar los depósitos de las aleaciones, o de especies que con lleven OH^- registradas a potenciales más negativos que el primer pico de reducción en la electrodeposición de Ni(II). Las imágenes de SEM-EDS (reportadas en el Capítulo 4) permiten constatar la presencia de ambos metales en las NPs-BM a dos potenciales registrados y tres tiempos de deposición.

La síntesis de NPs-BM se realizó mediante electrodeposición a partir de sales de 0.05 M PdCl_2 y 0.05 M CoCl_2 disueltas en relíne (1ChCl: 2Urea), sobre la superficie limpia del electrodo de trabajo de carbono vítreo previamente pulido con alúmina de diferentes tamaños, en seguida se colocó en el sonicador con agua desionizada (Milli Q 18,2 M Ω cm) a 25 °C, se repitió este proceso tres veces para terminar una cuarta vez con etanol, con el

fin de asegurar la remoción de Al₂O₃. Los experimentos cronoamperométricos para la deposición de la aleación se efectuaron en un potenciostato–galvanostato VersaSTAT 4 enlazado a una computadora para el control por software (VersaStudio), la temperatura de trabajo (70 °C) se controló con un recirculador Julabo CORIO CD–BC6 el cual opera en un rango de 20–150 °C con estabilidad de ±0.03 °C.

5.2.1.1 Formación de NPs sobre un electrodo de carbono vítreo

La síntesis de NPs–BM se realizó mediante electrodeposición por la aplicación de un potencial constante (–0.42 y –0.48 V) durante un tiempo determinado (10 s, 120 s y 300 s), está técnica es eficiente por el control de tamaños a partir del potencial y tiempo aplicado, el transitorio potencioestático de corriente (*i*–*t*) obtenido a –0.42 V se puede ver como ejemplo en la Figura 5.1. Con el objetivo de determinar la actividad másica de las NPs, primero se calculó la carga (Q) mediante la integración del transitorio, una vez obtenida Q (C) con la primera ley de la electrólisis de Faraday (ver ecuación 1) se obtienen los gramos de Pd depositados eficientemente.

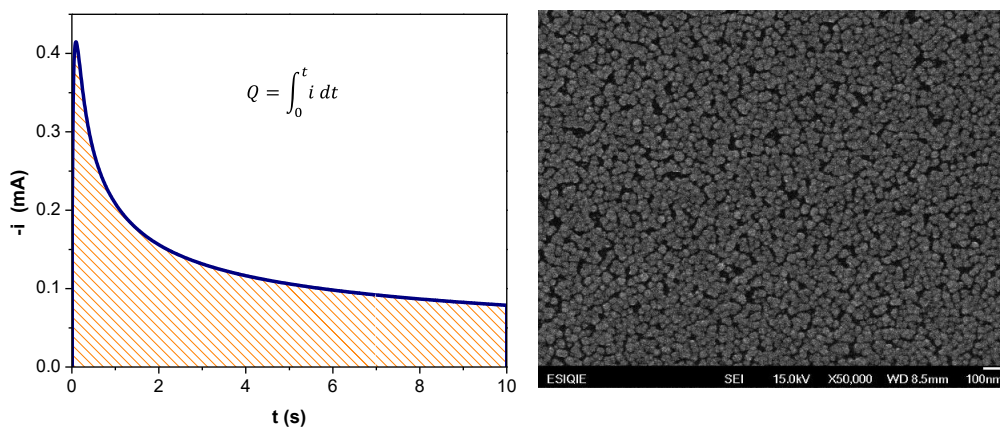


Figura 5.1 Esquema de la integración del *i*–*t* para la obtención de la carga total, en el sistema: CV/PdCl₂–CoCl₂, en reline (DEP), –0.42 V a 70 °C (izquierda) y la imagen SEM de la superficie del CV después de la electrodeposición (derecha).

$$m_{Pd} = M_{Pd}n_{Pd} = M_{Pd} \left(\frac{q}{zF} \right) = \frac{M_{Pd}}{zF} SQ = \frac{SM_{Pd}}{zF} \int_0^t j dt \tag{1}$$

Donde: *M_{Pd}* es la masa molar (g/mol) y *n_{Pd}* los moles de paladio, *z* es el número de e⁻ implicados en la reacción de reducción, F=96485 C/mol, Q es la carga total y es proporcional a la cantidad de electricidad que circula por el electrolito durante la electrólisis sobre la superficie del electrodo (S=0.07068 cm²).

5.2.1.2 Respuesta electroquímica de las NPs bimetálicas en HClO_4

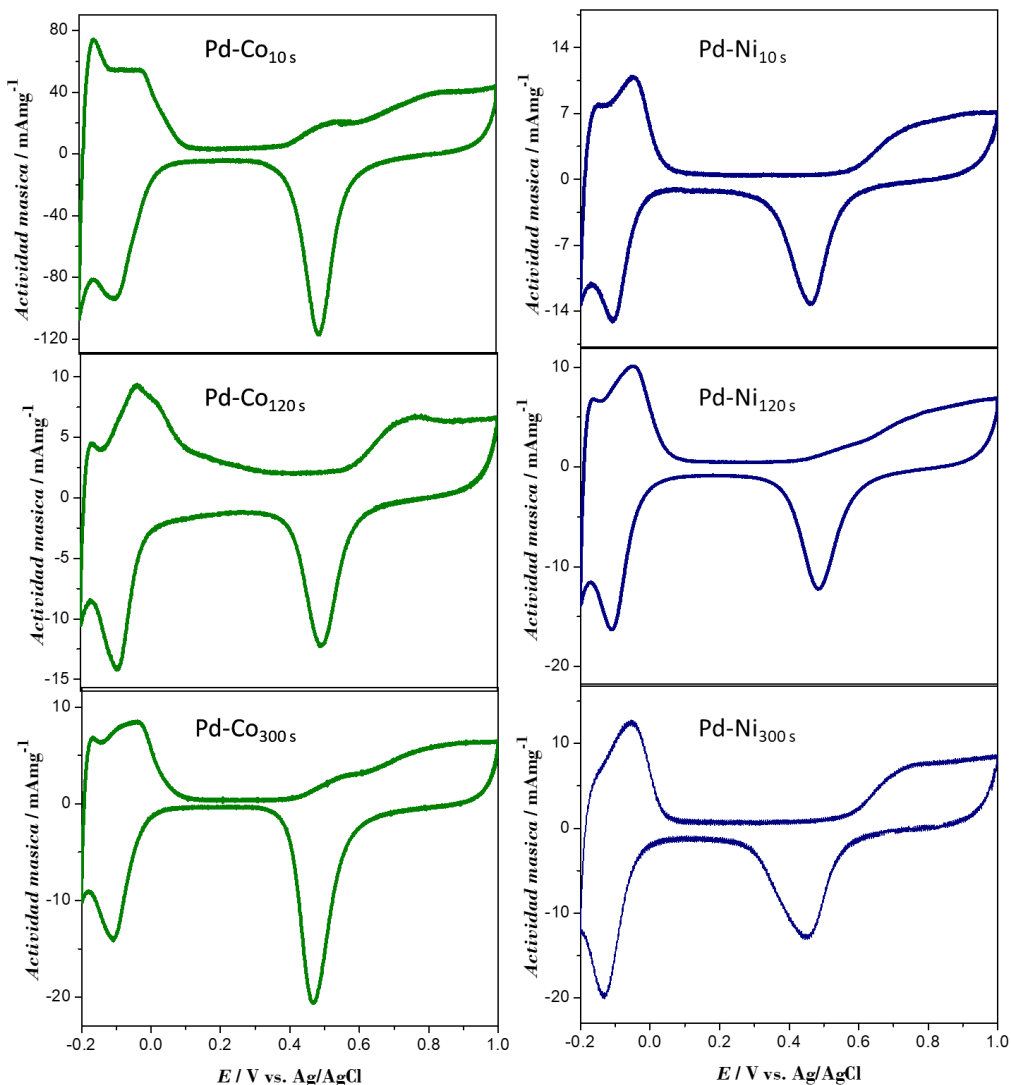


Figura 5.2 Voltamperogramas registrados en CV/NPsPd–Co (izquierda) y CV/NPs Pd–Ni (derecha), obtenidas a -0.42 V y tres tiempos diferentes, en 0.1 M de HClO_4 a 0.02 Vs^{-1} , en los límites de potencial -0.2 a 1.0 V.

La actividad másica de las NPs se evaluó primero en el electrolito soporte 0.1 M de HClO_4 (Figura 5.2 y 5.3) los resultados reflejan la presencia de Pd en el depósito realizado de acuerdo con las condiciones descritas previamente al inicio de este capítulo. En el barrido anódico iniciado en el OCP alrededor de 0.1 V se registró la forma característica asociada con la formación de óxidos de paladio entre 0.5 y 1.0 V, su correspondiente reducción (0.6 – 0.4 V) en el barrido de regreso, por último, los picos correspondientes al H_{ads} y H_{abs} con su respectiva desorción en corrientes positivas, las Tablas 5.1 y 5.2, muestran las regiones de potencial para cada uno de los procesos mencionados. Los voltamperogramas permitieron

exhibir el comportamiento electroquímico de las NPs Pd, Pd-Co y Pd-Ni a dos diferentes potenciales (-0.42 y -0.48 V) con tres tiempos de depósito (10, 120 y 300 s). Cabe mencionar que todos los gráficos presentados fueron normalizados con la masa activa del depósito obtenida a partir de la integración del $i-t$.

Tabla 5.1. Rangos de potencial para los procesos registrados en 0.1 M HClO₄ de las CV/NPsPd-Co y CV/NPsPd-Ni obtenidas a -0.42 V a tres tiempos diferentes de depósito.

Electrocatalizador	Doble capa E (V)	PdO _{Formación} E (V)	PdO _{Reducción} E (V)	H _{ads} y H _{abs} /Sorción de H E (V)
Pd-Co 10 s	0.11-0.37	0.37-1.0	0.48	-0.047 a -0.2
Pd-Co 120 s	0.31-0.54	0.54-1.0	0.49	-0.03 a -0.2
Pd-Co 300 s	0.1-0.41	0.41-1.0	0.46	-0.026 a -0.2
Pd-Ni 10 s	0.08-0.5	0.5-1.0	0.46	-0.03 a -0.2
Pd-Ni 120 s	0.1-0.41	0.41-1.0	0.48	-0.046 a -0.2
Pd-Ni 300 s	0.08-0.5	0.50-1.0	0.45	-0.01 a -0.2

Tabla 5.2. Rangos de potencial para los procesos registrados en 0.1 M HClO₄ de las CV/NPs Pd-Co y CV/NPs Pd-Ni obtenidas a -0.48 V a tres tiempos diferentes de depósito.

Electrocatalizador	Doble capa E (V)	PdO _{Formación} E (V)	PdO _{Reducción} E (V)	H _{ads} y H _{abs} /Desorción de H E (V)
Pd-Co 10 s	0.08-0.47	0.47-1.0	0.46	-0.02-0.06
Pd-Co 120 s	0.07-0.51	0.51-1.0	0.45	-0.04-0.07
Pd-Co 300 s	0.1-0.41	0.41-1.0	0.45	-0.04-0.12
Pd-Ni 10 s	0.15-0.56	0.5-1.0	0.44	-0.03-0.14
Pd-Ni 120 s	0.13-0.37	0.37-1.0	0.39	-0.06-0.10
Pd-Ni 300 s	0.11-0.42	0.50-1.0	0.43	-0.02-0.10

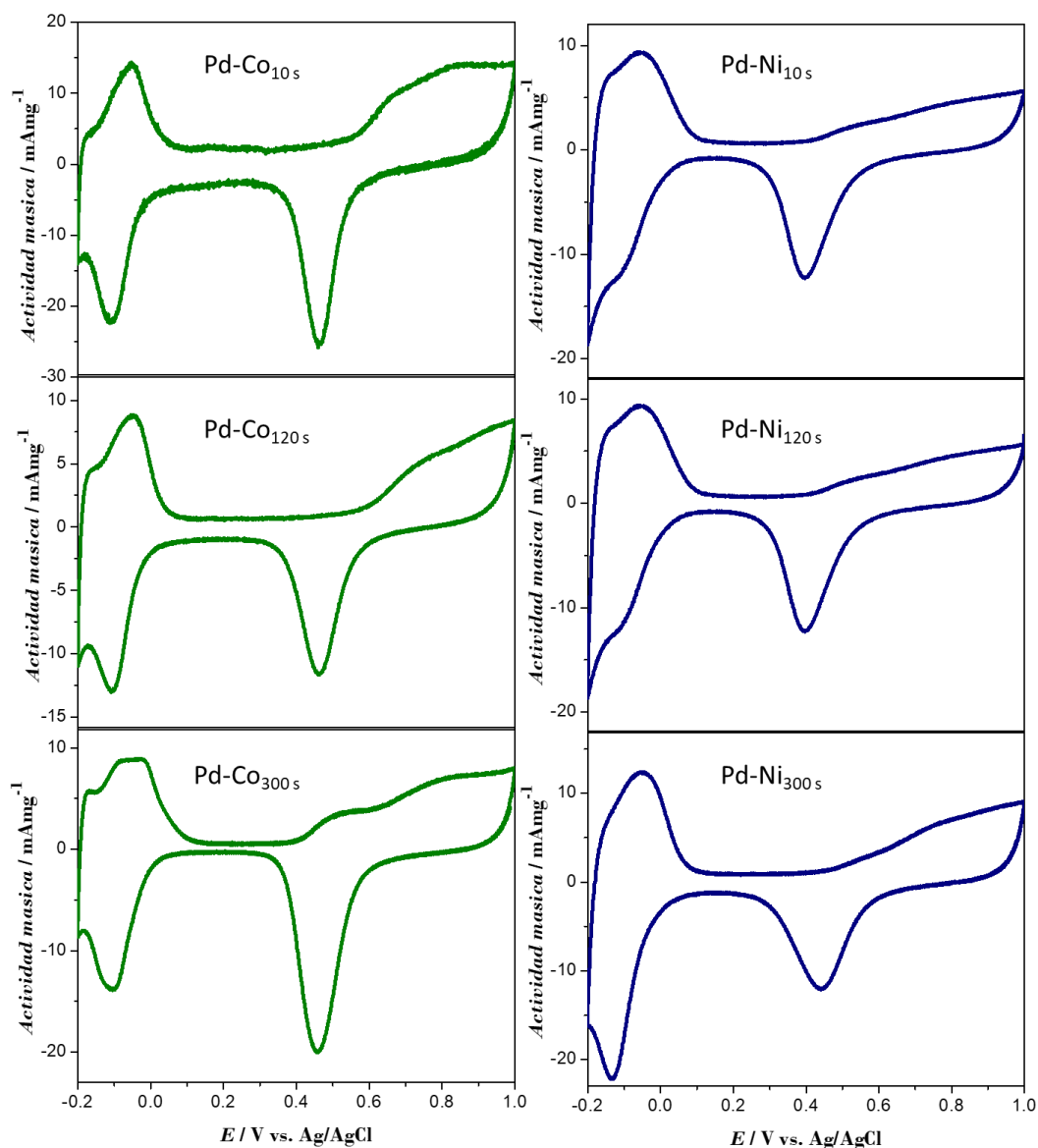


Figura 5.3 Voltamperogramas registrados en CV/NPsPd–Co (izquierda) y CV/NPs Pd–Ni (derecha), obtenidas a -0.48 V y tres tiempos diferentes, en 0.1 M de HClO_4 a 0.02 Vs^{-1} , en los límites de potencial -0.2 a 1.0 V.

5.2.1.3 Evaluación de las NPs de Pd–Co en la ROAF

La Figura 5.4 y 5.5 contienen los voltamperogramas cíclicos con velocidad de exploración 0.02 Vs^{-1} adquiridos en 1 M $\text{HCOOH} + 0.1$ M HClO_4 a temperatura ambiente para Pd–Co y Pd–Ni a dos potenciales (-0.42 , -0.48 V) y tres tiempos de deposición (10, 120 y 300 s), el barrido inicio en -0.2 V en sentido anódico, se nota un aumento rápido de la corriente, la teoría sugiere que los electrocatalizadores alcanzan el máximo de corriente entre 0.2 y 0.3 V lo cual no sucede en el caso de los electrocatalizadores bimetálicos donde

el máximo de actividad másica se da entre 0.5 y 0.7 V. A valores de potencial más positivos se producen óxidos de paladio originando una drástica disminución de la corriente, al invertir la exploración en sentido catódico se produce la reducción de estas especies (PdO) devolviéndole la eficiencia a la superficie de las NPs para oxidar el ácido fórmico por segunda ocasión [2].

De los gráficos (Figura 5.4 y 5.5) se infiere que las NPs–BM sintetizadas a diferentes condiciones de potencial y tiempo, tienen la capacidad de oxidar el ácido fórmico, si bien en el caso de las aleaciones se alcanzó el máximo de corriente a potenciales más positivos pese a esto, no afectó el valor obtenido de la actividad másica. Siendo así los mejores electrocatalizadores de Pd–Co sintetizados por 300 s a –0.48 V y –0.42 V con valores de 4648 mA mg^{-1} y 2238 mA mg^{-1} , respectivamente, en tercer lugar, se ubica Pd–Ni $_{-0.42}$ V (1416 mA mg^{-1}) con el mismo tiempo de depósito, la actividad másica alcanzada por el mejor electrocatalizador bimetalico representa siete veces la presentada por el paladio monometalico sintetizado en las mismas condiciones de potencial y tiempo. Por otra parte, la actividad másica de las otras dos mejores NPs–BM es tres y dos veces mayor que las NPs metálicas de Pd, la Tabla 5.4 resume todos estos datos para una comparación más efectiva, además, se incluye una comparación bibliográfica de estos electrocatalizadores.

Es conveniente que los catalizadores presenten una buena actividad másica, pero es factible que las corrientes generadas por la masa activa sean cercanas entre sí o iguales. Con el fin de saber si el electrocatalizador es tolerante al envenenamiento, se divide la actividad másica de ida sobre la obtenida en el barrido de regreso está relación debe dar un valor próximo a uno, esto significaría que nuestros materiales son resistentes al envenenamiento a causa del CO o iones formiato, estos valores se reportan en la Tabla 5.3. [3].

Tabla 5.3. Valores de corriente generados por la masa activa de los electrocatalizadores de Pd–Co y Pd–Ni en la ROAF.

Electrocatalizador			E _{Ida} (V)	Act. másica _{Ida} (mA mg^{-1})	E _{Regreso} (V)	Act. Másica _{Regreso} (mA mg^{-1})	Relación Act. másica _{Ida/Regreso}
NPs	E (V)	t (s)					
Pd–Co	–0.42 V	10	0.28	284 ± 22	0.29	837 ± 53	0.33
		120	0.27	720 ± 38	0.33	485 ± 16	1.48
		300	0.61	2237 ± 248	0.55	2282 ± 311	0.98
	–0.48 V	10	0.32	1028 ± 20	0.24	499 ± 55	2.06
		120	0.55	1227 ± 70	0.53	1514 ± 98	0.81
		300	0.88	4659 ± 285	0.63	4073 ± 280	1.14
Pd–Ni	–0.42 V	10	0.28	335 ± 72	0.28	670 ± 33	0.5
		120	0.43	1086 ± 242	0.42	1452 ± 182	0.74
		300	0.76	1419 ± 227	0.54	1409 ± 152	1.01
	–0.48 V	10	0.29	743 ± 29	0.54	978 ± 41	0.76
		120	0.45	765 ± 113	0.53	842 ± 201	0.90
		300	0.59	698 ± 29	0.54	1483 ± 41	0.47

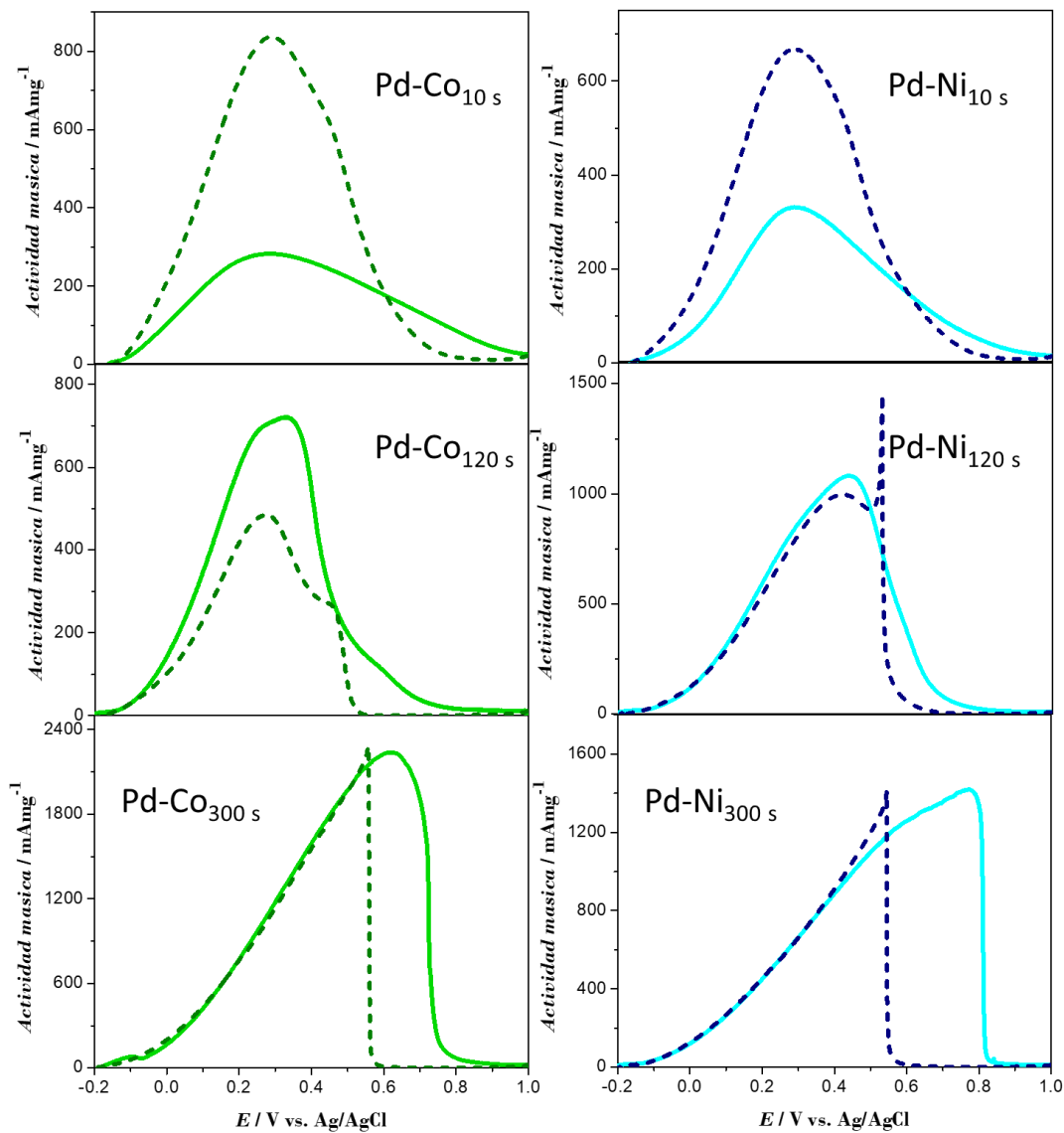


Figura 5.4 Voltamperogramas de la respuesta electroquímica de Pd-Co (derecha) y Pd-Ni (izquierda), sintetizados a -0.42 V, en 0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH a una velocidad de 0.02 Vs^{-1} , en los límites de potencial -0.2 a 1.0 V, iniciando en dirección anódica.

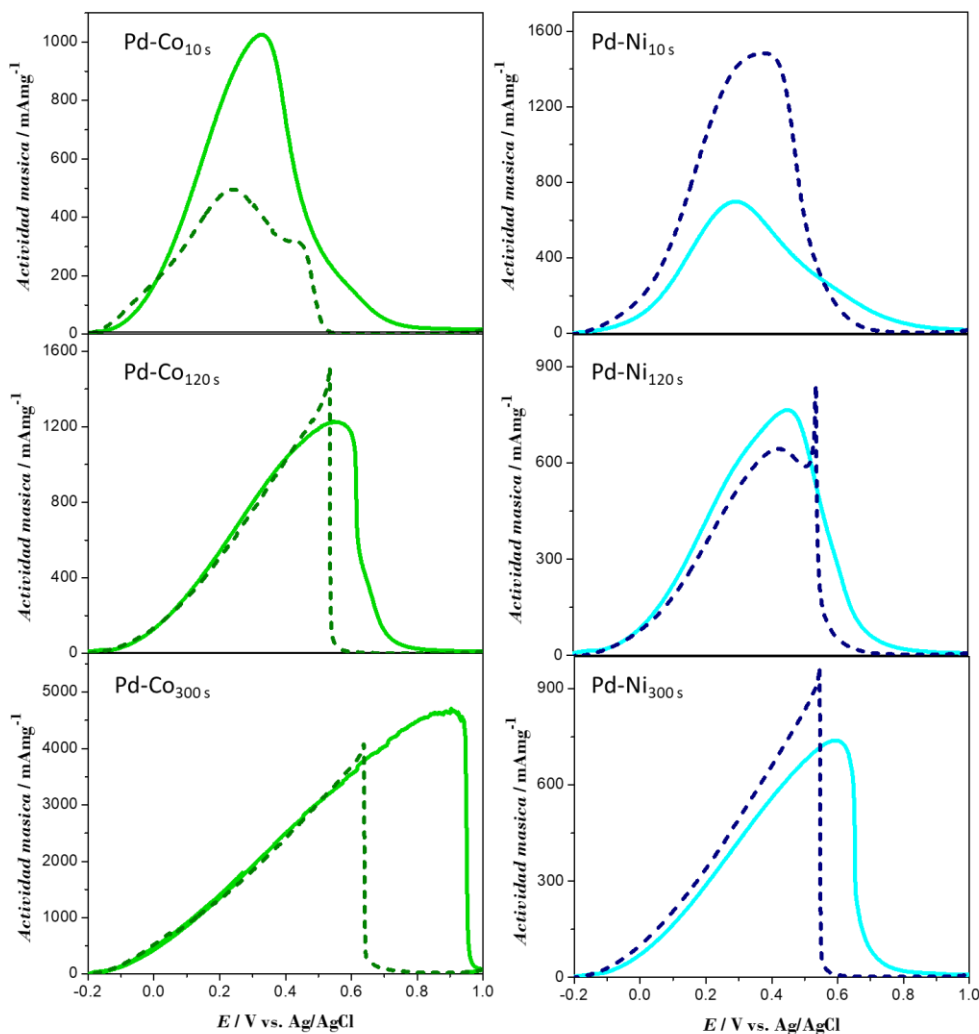


Figura 5.5 Voltamperogramas de la respuesta electroquímica de Pd–Co (derecha) y Pd–Ni (izquierda), sintetizados a -0.48 V a diferentes tiempos indicados en la figura, en 0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH a una velocidad de 0.02 Vs^{-1} , en los límites de potencial -0.2 a 1.0 V, iniciando en dirección anódica.

5.2.1.4 Evaluación de la densidad de corriente en estado estacionario de las NPs de Pd–Co

Con la finalidad de obtener la actividad másica en estado estacionario (i_{ss}) la técnica cronoamperométrica es útil en la evaluación, en este caso se aplicaron dos potenciales de oxidación 0.2 y 0.4 V en un tiempo de 900 s en el sistema 0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH . En las Figuras 5.6 y 5.7 se registró la respuesta obtenida para cada uno de los catalizadores bimetalicos (Pd–Co y Pd–Ni) obtenidos a -0.42 V y -0.48 V a tres tiempos diferentes. La esencia de las CA obtenidas consiste en un valor de actividad másica alto correspondiente al registrado previamente en las VC (Figura 5.4 y 5.5) al $t=0$ seguido de

una disminución gradual de la corriente debido al envenenamiento por CO, a pesar de que la ROAF se produce por un método directo Wang *et al.* (2008) [4] y Hossain *et al.* (2021) [5] proponen que el origen de este CO es generado por la reducción del dióxido de carbono que es un producto final de la oxidación de ácido fórmico, pero otra teoría señala que también puede deberse al envenenamiento por iones formiato [6]. Finalmente, la CA alcanza el valor de corriente en estado estacionario (i_{ss}), para nuestros electrocatalizadores se puede ver el resultado en la gráfica de la Figura 5.6, lo anterior sucede en $t=300$ s, quien exhibe la mejor actividad másica a 0.2 V y 0.4 V fue el electrodo de carbono vítreo recubierto con NPs de Pd-Ni_{300 s}, precedido por Pd-Co_{300 s} en el primer caso, y Pd-Ni_{120 s} en el segundo potencial.

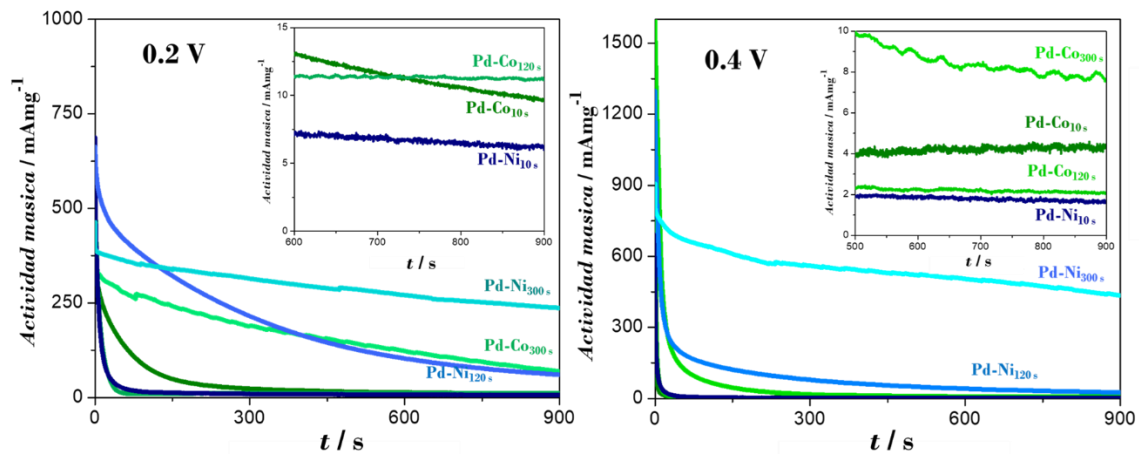


Figura 5.6 Cronoamperogramas de la evaluación de las NPs Pd-Ni y Pd-Co obtenidas mediante la aplicación de -0.42 V a diferentes tiempos indicados en la figura en 0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH a dos potenciales (0.2 y 0.4 V).

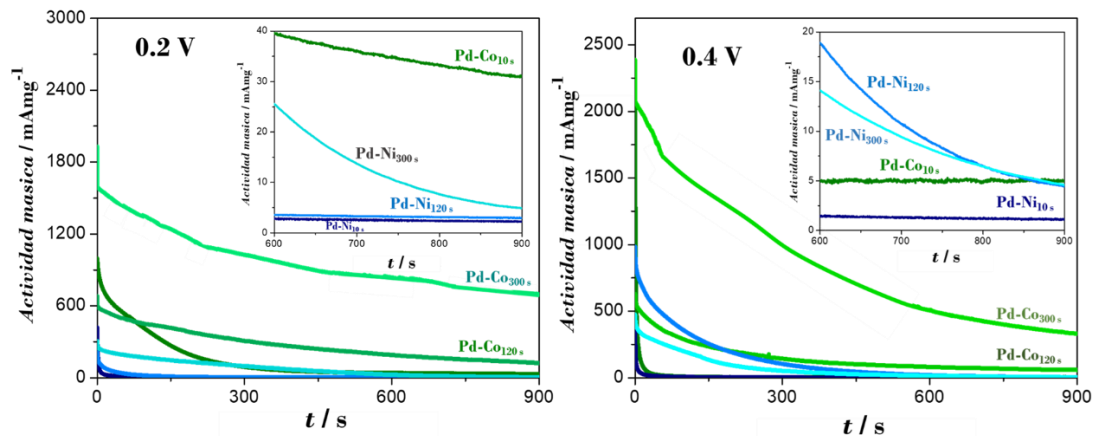


Figura 5.7 Cronoamperogramas de la evaluación de las NPs Pd-Ni y Pd-Co obtenidas mediante la aplicación de -0.48 V a diferentes tiempos indicados en la figura en 0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH a dos potenciales (0.2 y 0.4 V).

Sin embargo, para los catalizadores bimetalicos sintetizados a -0.48 V el estado estacionario sucede después de los 300 s. La mejor estabilidad la presentan las NPs Pd-Co obtenidas a 300 s para ambos potenciales (0.2 V y 0.4 V). Por último, a partir de estos resultados podemos deducir que el mejor de todos a un potencial de oxidación de 0.2 V, fue el electrodo recubierto con las NPs Pd-Co sintetizadas a -0.42 por 300 s y a 0.4 V el electrocatalizador de Pd-Ni obtenido a las mismas condiciones. Los valores de i_{ss} para cada uno de estos electrocatalizadores investigados se condensan en la Tabla 5.4 y en las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran las actividades másicas para cada electrocatalizador evaluado.

Tabla 5.4. Valores de corriente en estado estacionario generada por la masa activa de los electrocatalizadores de Pd-Co y Pd-Ni en la ROAF.

Electrocatalizador			Act. Másica ($\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$)	
NPs	E (V)	t (s)	0.2 V	0.4 V
Pd-Co	-0.42 V	10	9.7 ± 2.3	4.4 ± 1.5
		120	11.2 ± 3.8	2.1 ± 0.9
		300	68.7 ± 14.1	7.6 ± 2.8
	-0.48 V	10	31.0 ± 5.7	4.9 ± 0.8
		120	123.3 ± 25.8	58.3 ± 8.7
		300	694.2 ± 12.7	330.3 ± 48.7
Pd-Ni	-0.42 V	10	7.68 ± 3.4	1.58 ± 0.3
		120	66.1 ± 5.7	25.06 ± 4.6
		300	236.7 ± 32	434.80 ± 47
	-0.48 V	10	2.22 ± 0.6	1.73 ± 1.09
		120	3.23 ± 0.3	3.11 ± 1.9
		300	4.86 ± 1.5	4.60 ± 1.5

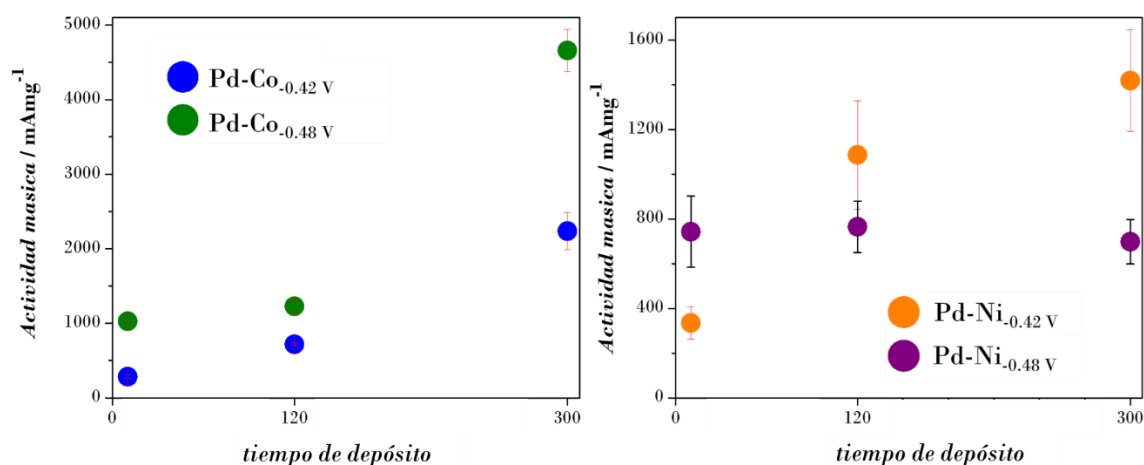


Figura 5.8 Comparación de la actividad másica ($\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$) de las NPs Pd-Ni y Pd-Co obtenidas por electrodeposición (-0.42 V y -0.48 V) a diferentes tiempos, evaluadas por VC en 0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH .

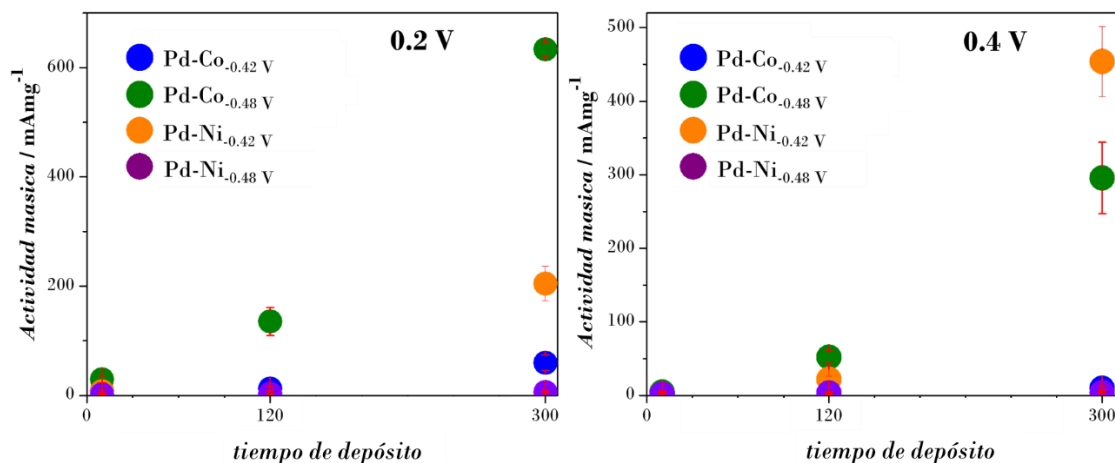


Figura 5.9 Comparación de la actividad másica (mA/mg^{-1}) de las NPs Pd–Ni y Pd–Co obtenidas por electrodeposición (-0.42 V y -0.48 V) a diferentes tiempos, evaluadas a 0.2 V y 0.4 V en 0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH .

5.2.2 Comparación de las actividades másicas con las reportadas en la literatura.

La Tabla 5.5 presenta una comparación en actividad másica de las NPs–BM electrodepositadas sobre carbono vítreo con catalizadores reportados en la literatura sintetizadas por otros métodos.

Tabla 5.5. Comparación de la actividad másica (mA/mg^{-1}) de los mejores electrocatalizadores con lo reportado en la literatura.

Catalizador	Método de síntesis	Act. másica i_{max} , ROAF _{ida} $\text{mA/mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	Velocidad de barrido (Vs^{-1})	i_{ss} ($\text{mA/mg}_{\text{Pd}}^{-1}$)		Sistema	Ref.
				0.2 V	0.4 V		
Pd–Co _{-0.48 V, 300 s}	Electrodeposición	4659 ± 285	0.02	694 ± 12	330 ± 48	0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH	Este trabajo
Pd–Ni _{-0.42 V, 300 s}		1416 ± 227		236 ± 32	434 ± 47		
Pd _{-0.48 V, 300 s}		770 ± 108		3.2 ± 1	1.2 ± 0.4		
Pd _{-0.42 V, 300 s}		841 ± 92		50 ± 4	13.4 ± 3.5		
PdAuCo (7:2:1)/NCPM	Reducción con NaBH_4	850	0.05	NR	NR	0.5 M H_2SO_4 + 1.0 M HCOOH	6
Pd/NCNT	Reducción con NaBH_4	588		2.5	NR	1 M H_2SO_4 + 1.0 M HCOOH	7
Pd/ZDC		220		0.5			8
Pd ₅₀ Co ₅₀	Co–reducción con NaBH_4	221.12		NR	NR		

CAPITULO 6: ELECTRODEPOSICIÓN DE NPS DE Co, Ni Y Pd A PARTIR DE ETHALINE

Pd _{19.98} Co _{0.072}	Reducción con NaBH ₄	961.85		NR	NR	0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH	
Pd ₅₀ Co ₅₀	Co-reducción de oleilamina y trioctilfosfina	774		NR	NR	0.1 M HClO ₄ + 2 M HCOOH	9
Pd-Co ANAs	Reducción con NaBH ₄	265		≈15	NR	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	10
Co _{core} Pd _{Shell} /CNT	Reducción con NaBH ₄	777.32		NR	NR	0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH	11
Ni _{core} Pd _{Shell} /CNT	Reducción con NaBH ₄	996.90		NR	NR	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	12
Pd-Ag	Reducción con polianilina	≈280	0.05	10/ 0.15 V	NR	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	

Conclusiones

Las NPs–BM en configuración de aleación muestran actividad másica superior que las de Pd monometálico. Pd–Co_{-0.48 V, 300 s} tiene la actividad másica más alta en la evaluación potenciodinámica y potencioestática a un potencial de 0.2 V. Por otra parte, Pd–Ni_{-0.42 V, 300 s} es excelente en la oxidación de AF a 0.4 V. Sin embargo, 0.2 V se convierte en el mejor potencial de evaluación para la ROAF. De los tiempos de electrodeposición evaluados, el mejor resultado ser 300 s.

Referencias

1. F. Soma, Q. Ray, M. Bougouma, C. Baustert, C. Buess–Herman, T. Doneux, Palladium electrochemistry in the choline chloride–urea deep eutectic solvent at gold and glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 2020: 136165.
2. B. Yu, W. Wen, W. L. Y. Yang, D. Hou, C. Liu. Fabrication of high performance carbon–supported ternary Pd–Cu–Fe electrocatalysts for formic acid electrooxidation via partly galvanic sacrifice of tunable binary Cu–Fe alloy templates., *Electrochim. Acta*, 2016: 223–230.
3. L. Liu, E. Pippel, R. Scholz, and U. Gösele, Nanoporous Pt–Co alloy nanowires: fabrication, characterization, and electrocatalytic properties, *Nano letters*, 2009: 4352–4358.
4. S. Wang, X. Zou, Y. Lu, S. Rao, X. Xie, Z. Pang, X. Lu, Q. Xu, Z. Zhou, Electrodeposition of nano–nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018: 15673–15686.
5. S. S. Hossain, M. M. Alwi, J. Saleem, H. T. Al–Hashem, G. McKay, S. Mansour, S. S. Ali, Bimetallic Pd–Co nanoparticles supported on nitrogen–doped reduced graphene oxide as efficient electrocatalysts for formic acid electrooxidation, *Catalysts*, 2021: 910.
6. H. Kivrak, D. Atbas, O. Alal, M. Çögenli, A. Bayrakceken, S. Mert, O. Sahin., A complementary study on novel PdAuCo catalysts: Synthesis, characterization, direct formic acid fuel cell application, and exergy analysis., *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018: 21886–21898.
7. V. Sridhar, H. Park., Zeolitic imidazolate frameworks as novel precursors for microwave synthesis of carbon nanotubes., *J. Alloys Compd.*, 2019: 166–173.
8. O. Er, A. Caglar, B. Ulas, H. Kivrak, A. Kivrak., Novel carbon nanotube supported Co@Ag@Pd formic acid electrooxidation catalysts prepared via sodium borohydride sequential reduction method., *Mater. Chem. Phys.*, 2020: 1–10.
9. V. Mazumder, M. Chi, M. Mankin, Yi Liu, Ö. Metin, D. Sun, K. More, S. Sun., A facile synthesis of MPd (M = Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation., *Nano Lett.*, 2012: 1102–1106.
10. L. Zhang, L. Wan, Y. Ma, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, T. Lu., Crystalline palladium–cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2013: 229–235.
11. A. Caglar, M. Cogenli, A. Yurtcan, H. Kivrak., Effective carbon nanotube supported metal (M¼ Au, Ag, Co, Mn, Ni, V, Zn) core Pd shell bimetallic anode catalysts for formic acid fuel cells., *Renew. Energy*, 2020: 78–90.
12. F. Geng–Tao, C. Liu, Q. Zhang, Y. Chen, T. Ya–Wen., Polyhedral palladium–silver alloy nanocrystals as highly active and stable electrocatalysts for the formic acid oxidation reaction., *Sci. Rep.*, 2015: 1–9.

**CAPÍTULO 6.
ELECTRODEPOSICIÓN
DE NPs DE Co, Ni Y Pd A
PARTIR DE ETHALINE**

6.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1.1 Estudio electroquímico de NPs monometálicas de Pd.

6.1.1.1 Potenciodinámico de Pd

El proceso catódico de Pd(II) (Figura 6.1) a 25 °C, se puede ver un pico catódico bien definido en -0.41 V en la voltamperometría cíclica realizada a 0.005 Vs^{-1} , potencial atribuido a la reducción del Pd(II) a Pd(0), invirtiendo el sentido en dirección anódica se nota un intervalo de potencial anódico desde -0.3 a -0.65 V en el cual se oxida la especie previamente reducida en potenciales negativos.

A partir de los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido desde 5 hasta 100 mVs^{-1} (ver Figura 6.1a) se puede conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa, en Figura 6.1b) se observa que j_{pc} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ver la ecuación 1 (capítulo 3 sección 3.2.1).

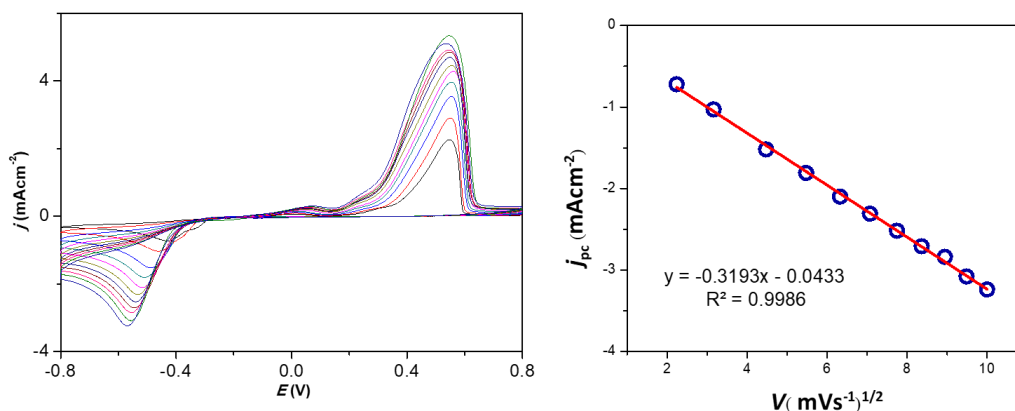


Figura 6.1 Respuesta catódica de los voltamperogramas (derecha) registrado en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M PdCl_2 a 25 °C, en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó en 0.5 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a diferentes velocidades de barrido ($0.005 - 0.1$ Vs^{-1}). Izquierda, Ajuste lineal de j_{pc} vs $v^{1/2}$ con la ecuación de Berzins y Delahay.

En la Figura 6.2, se muestra la respuesta voltamperométrica del sistema de Pd(II) en Ethaline a 70 °C, iniciando el barrido en sentido catódico a partir de 0.3 V se nota doble pico catódico en el gráfico asociado a la reducción de Pd(II) a Pd(0) en -0.4 V, en sentido anódico se observa una formación parecida, un pico de oxidación doble asociados con la oxidación de especies previamente formadas en la reducción como el Pd(0) a Pd(II).

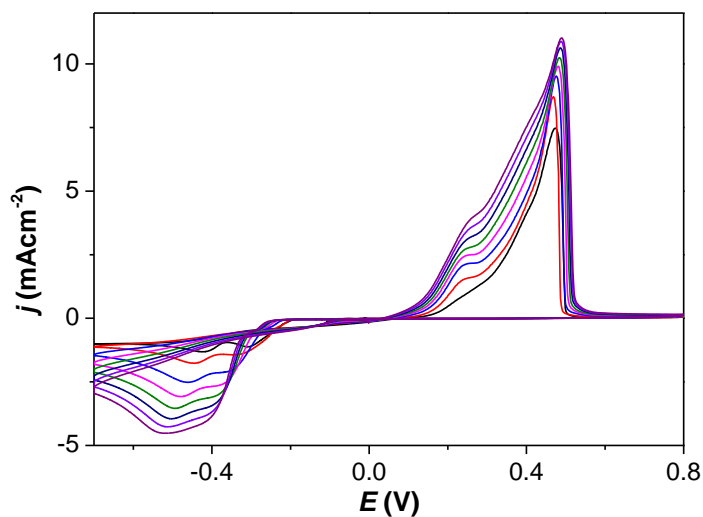


Figura 6.2 Voltamperogramas registrado en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M PdCl₂ a 70 °C, en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0.3 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a diferentes velocidades de barrido (0.005 – 0.1 Vs⁻¹).

6.1.1.2 Estudio Potencioestático de Pd

Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran los potenciales de reducción de las especies electroactivas, a partir de éstos se realizaron los experimentos potencioestáticos en un intervalo de -0.30 a -0.50, a 25 °C y 70 °C. Se observa un aumento de la densidad de corriente con el aumento negativo del potencial, así como las características típicas asociadas a la nucleación y crecimiento tridimensional (3D), sin embargo, después del valor de corriente máxima la corriente no cae a valores bajos, esto indica que existen procesos concomitantes que suceden además de la reducción de Pd(II).

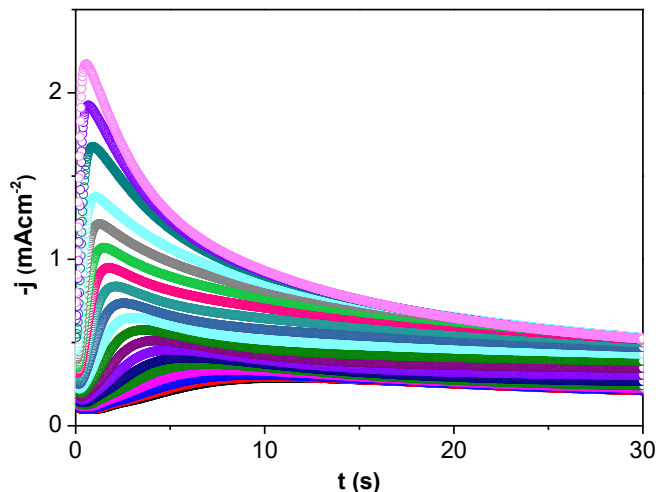


Figura 6.3 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: CV / 0.05 M PdCl₂ en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales desde -0.30 a -0.50 V a 25 °C.

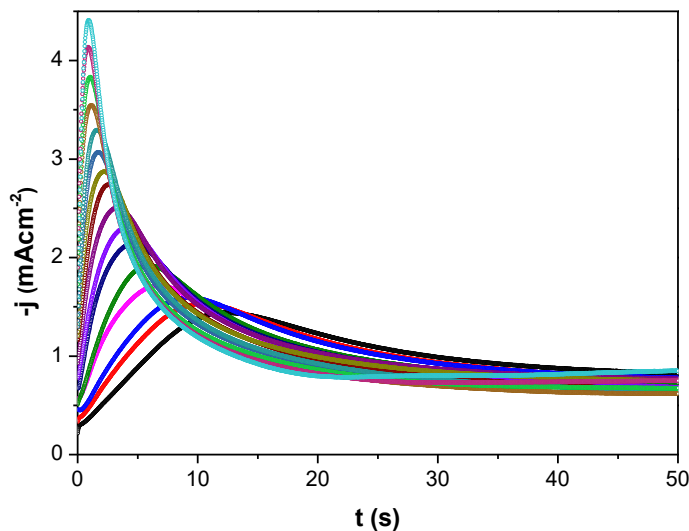


Figura 6.4 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: CV / 0.05 M PdCl₂ en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales desde -0.30 a -0.50 V a 70 °C.

6.1.2 Estudio electroquímico de NPs monometálicas de Co.

6.1.2.1 Estudio Potenciodinámico de Co

El voltamperograma del sistema de CoCl₂ en Ethaline a 25 °C, mostrado en la Figura 6.5 muestra un potencial de reducción de Co(II) a Co(0) en -1.086 V, este puede ser descrito mejor como un hombro (A) en el gráfico, en sentido anódico no hay presencia de la

formación de un pico anódico, se atribuye esto a la pasivación del depósito debida a la adsorción de hidrógeno, debido a la reducción del agua residual sobre los cúmulos metálicos de Co. El inserto (Figura 6.5) muestra la respuesta catódica obtenida a diferentes velocidades de barrido desde $0.005 - 0.05 \text{ Vs}^{-1}$. A partir de estos voltamperogramas se puede conocer sí el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa, se observa que j_{pc} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, derivado para la deposición de metales sobre electrodos sólidos, a partir de la cual se obtuvo el coeficiente de difusión del Co, el ajuste lineal esta descrito por la ecuación $y = -0.5496x - 0.7943$ con $R^2 = 0.981$ (ver, Figura 6.5, derecha) de la cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión $1.289 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

En la Figura 6.6 se muestra la respuesta voltamperométrica del sistema de Co(II) en Ethaline a 70°C , iniciando el barrido en sentido catódico a partir de 0.2 V se nota un pico catódico bien definido (B) en el gráfico asociado a la reducción de Co(II) a Co(0) en -1.0 V , en sentido anódico al igual que a las respuestas obtenidas a 25°C no hay presencia de la formación de un pico anódico. El inserto (Figura 6.6) exhibe la respuesta catódica obtenida a diferentes velocidades de barrido a partir de $0.005 - 0.06 \text{ Vs}^{-1}$.

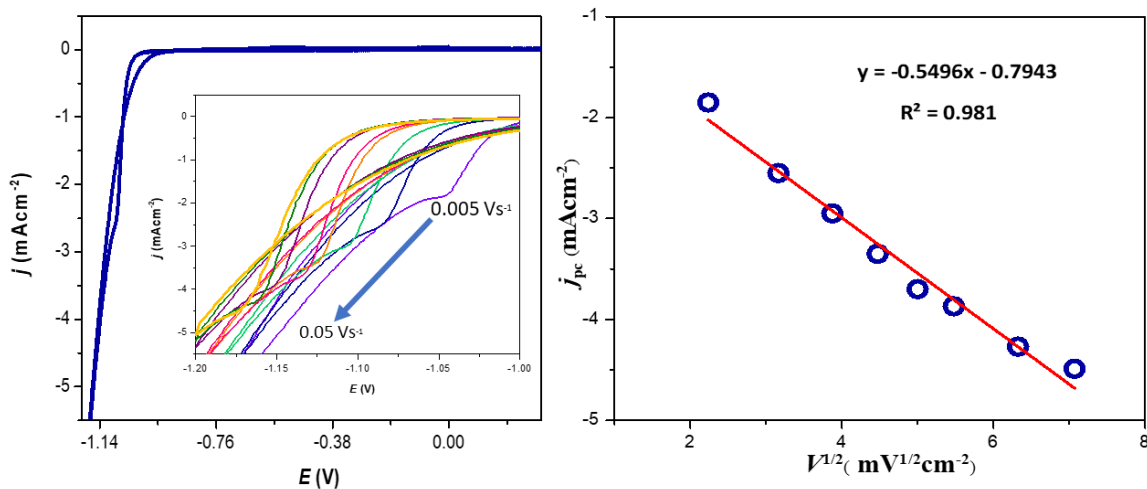


Figura 6.5 Derecha, voltamperogramas registrados en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M CoCl_2 , en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0.1 V (OCP) en la dirección negativa a 0.01 Vs^{-1} (línea azul) y 25°C . El inserto muestra los picos de reducción a diferentes velocidades de barrido ($0.005 - 0.05 \text{ Vs}^{-1}$). Izquierda, ajuste lineal de j_{pc} vs $v^{1/2}$ con la ecuación de Berzins y Delahay.

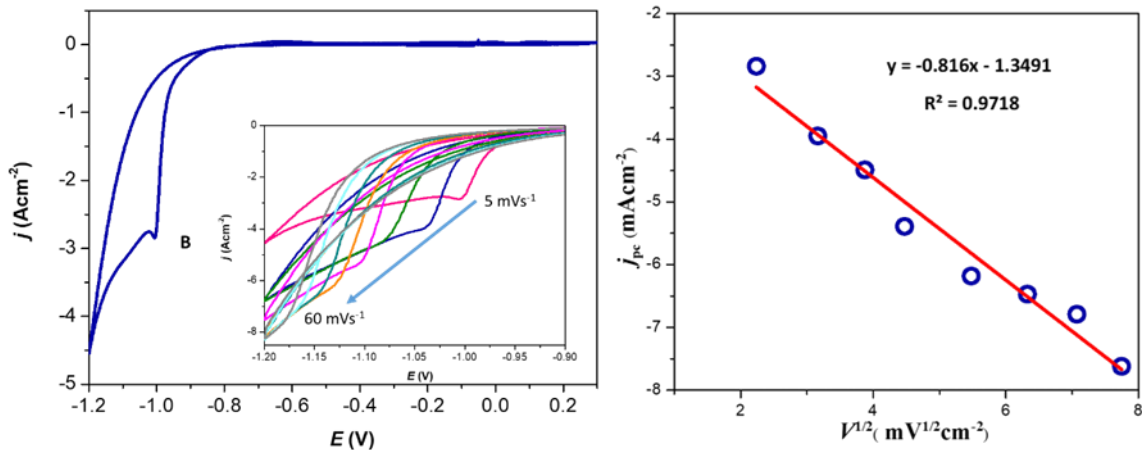


Figura 6.6 Izquierda, voltamperogramas registrado en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M CoCl_2 , en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0.2 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a 0.005 Vs^{-1} (línea azul) y $70 \text{ }^\circ\text{C}$. El inserto muestra los picos de reducción a diferentes velocidades de barrido ($0.005 - 0.06 \text{ Vs}^{-1}$). Derecha, ajuste lineal de j_{pc} vs $v^{1/2}$ con la ecuación de Berzins y Delahay.

A partir de estos voltamperogramas se puede conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa, se observa que j_{pc} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ver ecuación 1 (capítulo 3 sección 3.2.1), a partir de la cual se obtuvo el coeficiente de difusión del Co, el ajuste lineal esta descrito por la ecuación $y = -0.816x - 1.3491$ con $R^2 = 0.9718$ (ver, Figura 6.7, derecha) de la cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión $2.841 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Comparando los voltamperogramas cíclicos de Co(II) obtenidos a las dos diferentes temperaturas, el pico de reducción de Co se desplazó anódicamente en aproximadamente 0.047 V cuando el experimento se llevó a cabo a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, como se ilustra en la Figura 6.7, debido a la disminución de la viscosidad con el aumento de temperatura, lo que provocó que el Co(II) se deposite en un potencial menor. Lo cual se confirma en las Figuras 6.10 y 6.7, dado que los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente fueron obtenidos a potenciales menos negativos, la cinética del Co(II) a Co(0) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ se ve favorecida.

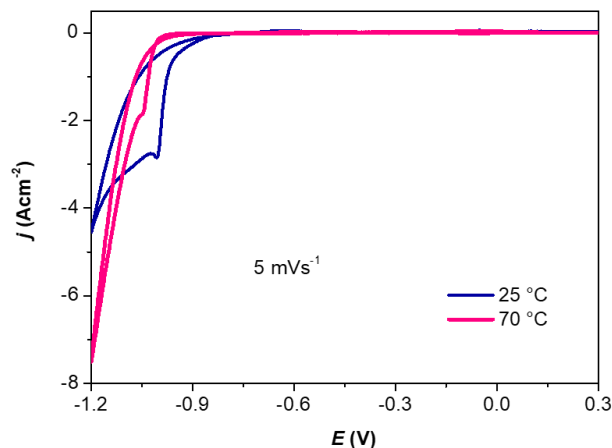


Figura 6.7 Voltamperometrías cíclicas registradas en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M CoCl_2 , en el DEP Ethaline a 25 y 70 °C a 0.005 Vs^{-1} .

6.1.3 Estudio Potencioestático de Co

Los voltamperogramas cíclicos reportado en la Figura 6.5 y 6.6 muestran los potenciales de reducción de las especies electroactivas, a partir de éstos se realizaron los experimentos potencioestáticos en un intervalo de -0.99 a -1.13 V a 25 °C (Figura 6.8) y -0.90 a -1.01 V (Figura 6.9) a 70 °C . Se observa un aumento de la densidad de corriente con el aumento negativo del potencial, así como las características típicas asociadas a la nucleación y crecimiento tridimensional (3D), sin embargo, después del valor de corriente máxima la corriente no cae a valores bajos, esto indica que existen procesos concomitantes que suceden además de la reducción de Co(II) .

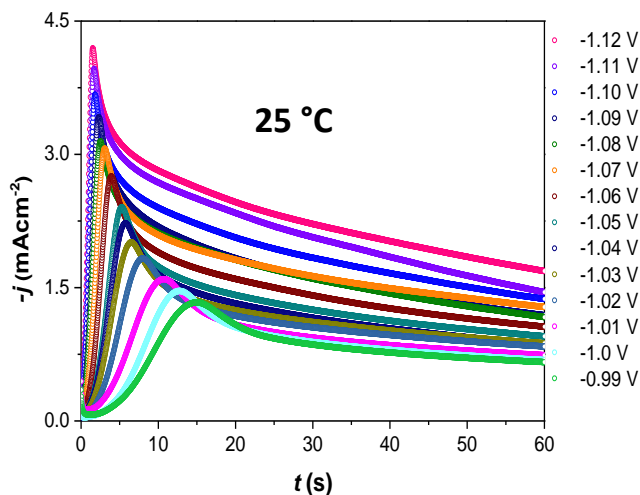


Figura 6.8 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: CV/0.05 M CoCl_2 en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 25 °C .

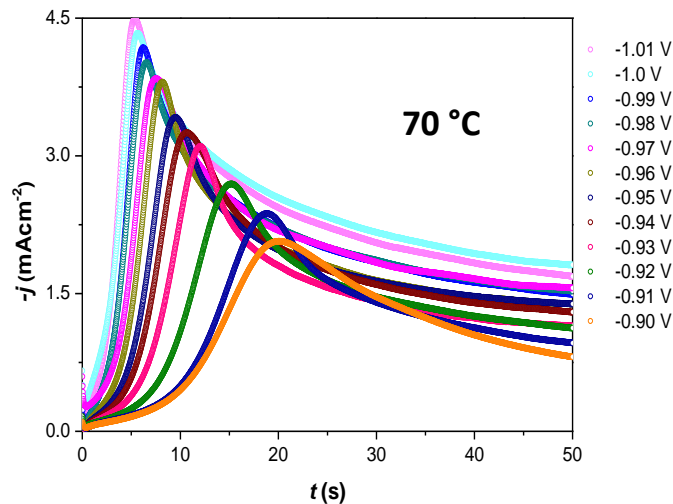


Figura 6.9 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente registrados en el sistema: CV/0.05 M CoCl₂ en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 70 °C.

6.1.4 Estudio electroquímico de NPs monometálicas de Ni.

6.1.4.1 Estudio Potenciodinámico de Ni

Con respecto al proceso catódico del Ni(II) (Figura 6.10) a 25 °C, se puede ver un pico catódico bien definido en -0.98 V en la voltamperometría cíclica realizada a 0.005 Vs⁻¹, potencial atribuido a la reducción del Ni(II) a Ni(0), invirtiendo el sentido en dirección anódica se nota un intervalo de potencial anódico desde -0.1 a 0.1 V en el cual se oxida la especie previamente reducida en potenciales negativos.

A partir de los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido desde 0.005 hasta 0.08 Vs⁻¹ (ver la Figura 6.11 a) se puede conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa, en la Figura 6.11 b) se observa que j_{cp} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ver ecuación 1 (capítulo 3 sección 3.2.1), a partir de la cual se obtuvo el coeficiente de difusión del Ni(II), el ajuste lineal está descrito por la ecuación $y = -0.187x - 0.0762$ con $R^2 = 0.9978$ de la cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión 1.49×10^{-8} cm²s⁻¹.

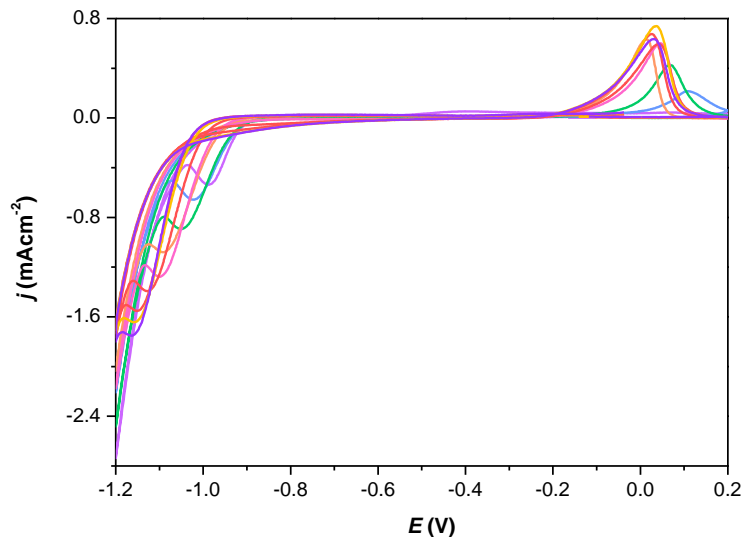


Figura 6.10 Voltamperogramas registrado en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M NiCl₂, en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a -0.5 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a 70 °C y diferentes velocidades de barrido ($0.005 - 0.08$ Vs⁻¹).

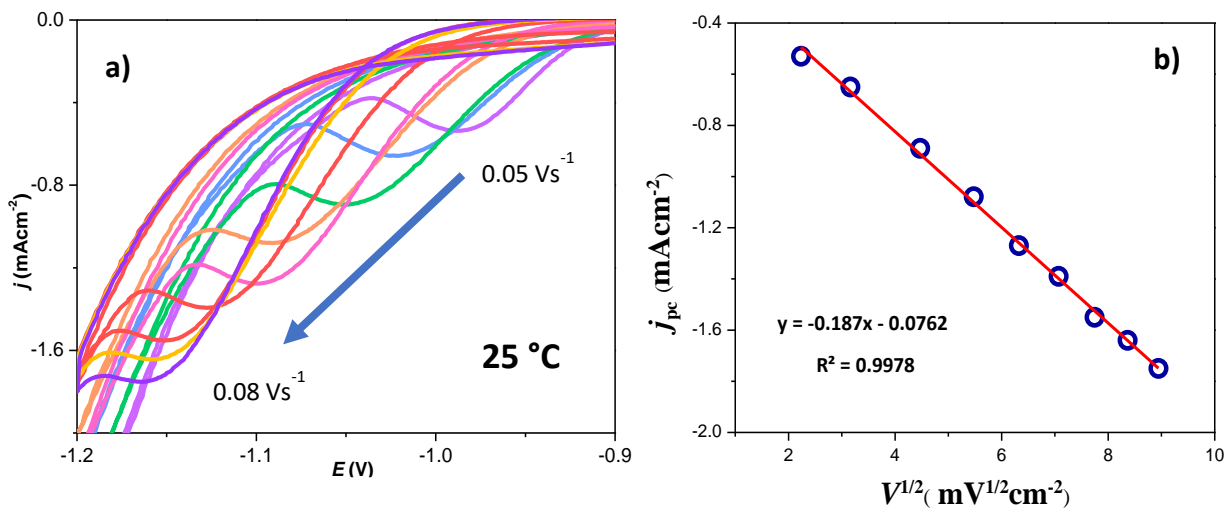


Figura 6.11 a) Respuesta catódica de los voltamperogramas registrado en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M NiCl₂ a 25 °C, en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a -0.5 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a diferentes velocidades de barrido ($0.005 - 0.08$ Vs⁻¹). b) Ajuste lineal de j_{pc} vs $v^{1/2}$ con la ecuación de Berzins y Delahay.

Para investigar los comportamientos de electrodeposición en el sistema CV / NiCl₂ DEP a 70 °C, se realizó un análisis voltamperométrico, la Figura 6.12 muestra las VC representativas de este sistema con una concentración de 0.05 M, iniciando el barrido en dirección catódica, se nota un pico en aproximadamente -0.71 V en la VC de 0.005 Vs⁻¹, invirtiendo el escaneo en dirección anódica, se ve un pico de oxidación en 0.1 V, correspondiente a las especies electroactivas previamente reducidas. En la Figura 6.12 a, se muestra la respuesta electroquímica del Ni(II) en el DEP, a diferentes velocidades de barrido desde 0.005 a 0.08 Vs⁻¹, esto es posible restando los datos experimentales del DEP

libres de iones de Ni(II). A partir de estos voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido se deduce que el proceso está limitado por difusión, en la Figura 6.12 b) se observa que j_{pc} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ecuación 1 (capítulo 3 sección 3.2.1), a partir de la cual se obtuvo el coeficiente de difusión del Ni(II), el ajuste lineal esta descrito por la ecuación $y = -0.4273x - 0.6928$ con $R^2 = 0.9964$ de la cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión $7.77 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

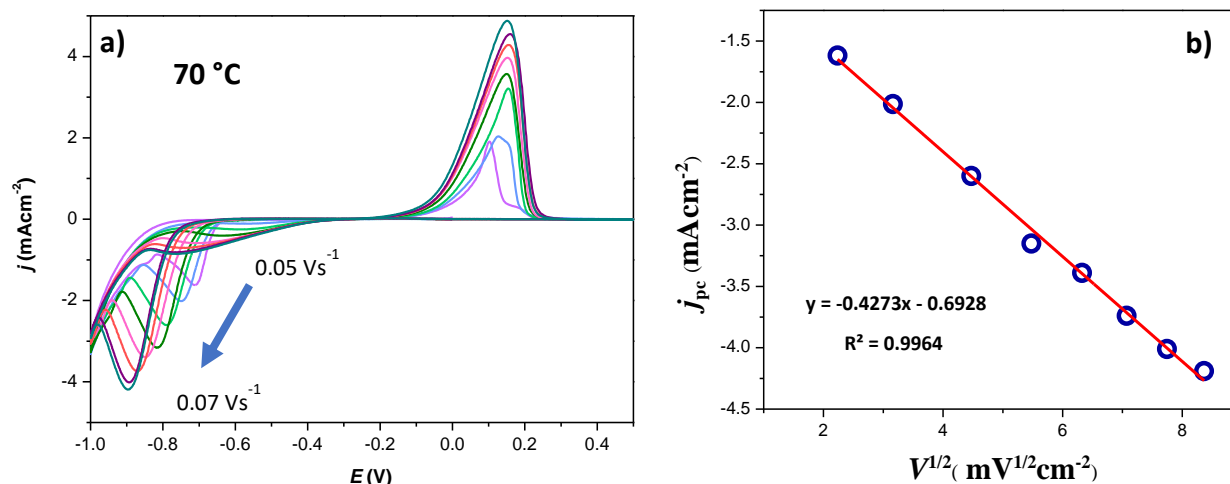


Figura 6.12 a) Voltamperogramas registrado en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M NiCl₂ a 70 °C, en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a -0.3 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a diferentes velocidades de barrido (0.005 – 0.08 Vs⁻¹). **b)** Ajuste lineal de j_{pc} vs $v^{1/2}$ con la ecuación de Berzins y Delahay.

De acuerdo con los voltamperogramas mostrados en la Figura 6.13, donde se observa, en presencia de Ni(II) a 25 °C un pico de reducción (C_1) en -1.13 V y uno de oxidación (A_1) en 0.11 V en cambio para el sistema a 70 °C se notan 2 picos catódicos definidos como R_1 (-0.80 V), R_2 (-1.2 V) y dos anódicos O_1 (-0.39 V), O_2 (0.025 V), según estudios documentados R_1 se atribuye a la reducción de Ni(II) a Ni(0), sin embargo, una vez que se forma el depósito de Ni sobre el CV, actúa como catalizador del agua residual (menor al 0.2%), esto conduce a la formación de complejos de Ni, los cuales tienen potenciales de oxidación en O_1 , e inhiben la oxidación de la especie electroactiva O_2 . Existe un cambio en las VCs de Ni a diferente temperatura se da un desplazamiento del pico de reducción en 0.33 V, debido al incremento de la temperatura se mejora el movimiento de los iones y cationes en el líquido acelerando el proceso de oxidación y reducción a través de un mayor transporte de masa hacia el electrodo.

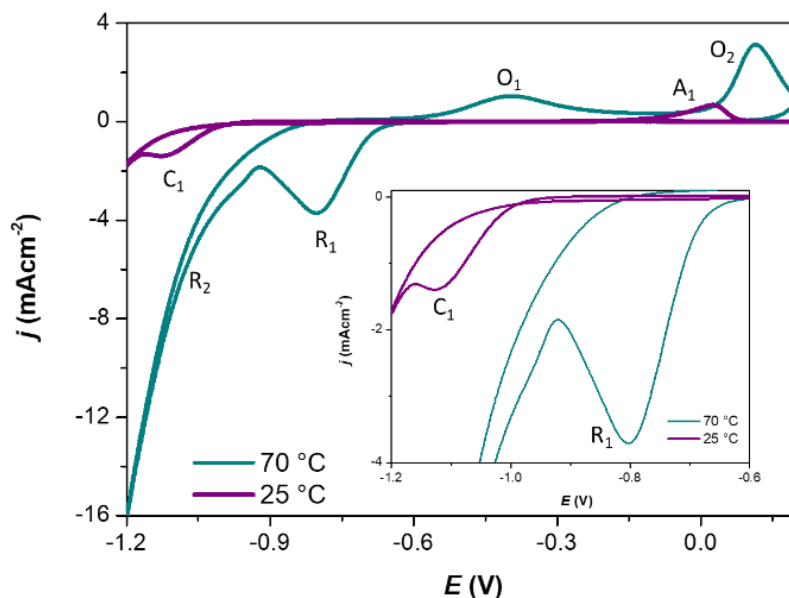


Figura 6.13 Comparación de voltamperometrías cíclicas registradas en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M CoCl_2 , en el DEP Ethaline a 25 y 70 °C a 0.05 Vs^{-1} .

6.1.3.2 Estudio Potencioestático de Ni

Se realizaron los experimentos potencioestáticos a partir de las voltamperometrías obtenidas en un intervalo de -0.86 a -0.99 V a 25 °C y -0.66 a -0.82 V a 70 °C correspondiente al primer pico catódico de las Figuras 6.10 y 6.12.

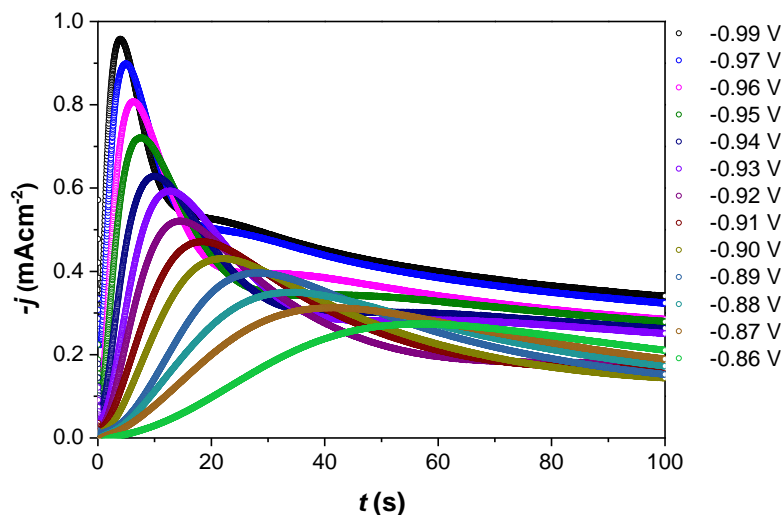


Figura 6.14 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: CV / 0.05 M NiCl_2 en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 25 °C.

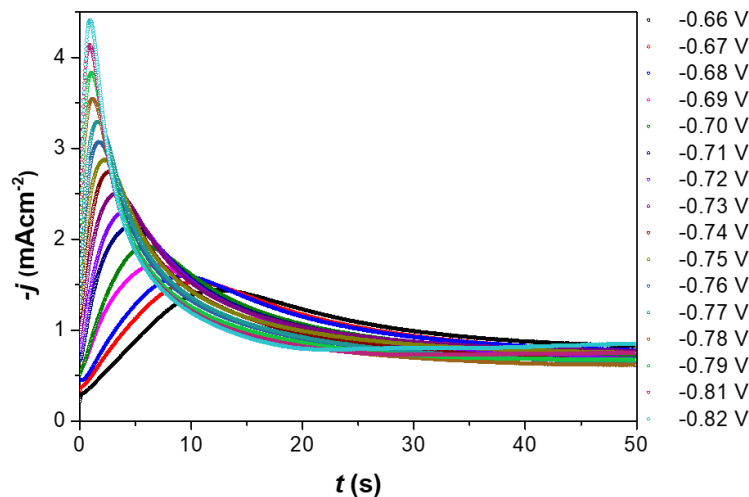


Figura 6.15 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: CV / 0.05 M NiCl₂ en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 25 °C.

6.1.3.3 Ajuste teórico de las $j-t$ de Ni

A partir de los $j-t$ del sistema monometálico de Ni a 25 °C y con la ecuación parametrizada de Scharifker y Mostany para el estudio de nucleación electroquímica para el caso de crecimiento controlado por difusión se ajustaron los $j-t$ obteniendo los parámetros cinéticos indicados en la Tabla 6.1, con las ecuación 33 y 34 presentadas en el Capítulo 1: sección 1.7.4 se realizó una separación de las señales de j_{3D} y j_{RA} , la Figura 6.16 muestra esta deconvolución, ver que la densidad de corriente aumenta a medida que el potencial es más negativo.

Tabla 6.1 Parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste de los $j-t$ experimentales con el modelo teórico de Heerman y Tarallo, incluyendo la reducción de agua residual de Palomar-Pardavé y colaboradores.

-E (V)	10 ⁴ A/s ⁻¹	10 ⁻⁵ N ₀ / cm ⁻²	10 ⁸ D /cm ² s ⁻¹	10 ⁴ P _d /Acm ⁻²
0.9	0.66	7.64	9.11	1.58x10 ⁻¹⁴
0.91	0.74	9.84	9.19	1.44x10 ⁻¹⁵
0.92	0.94	12.8	8.91	1.43x10 ⁻¹⁵
0.93	1.21	15.7	7.91	0.71
0.94	1.54	28.3	6.19	1.35
0.95	1.98	41.6	5.94	1.38
0.96	2.43	44.7	6.31	1.47
0.98	2.72	73.3	5.80	2.04
0.99	3.29	115	5.01	2.33

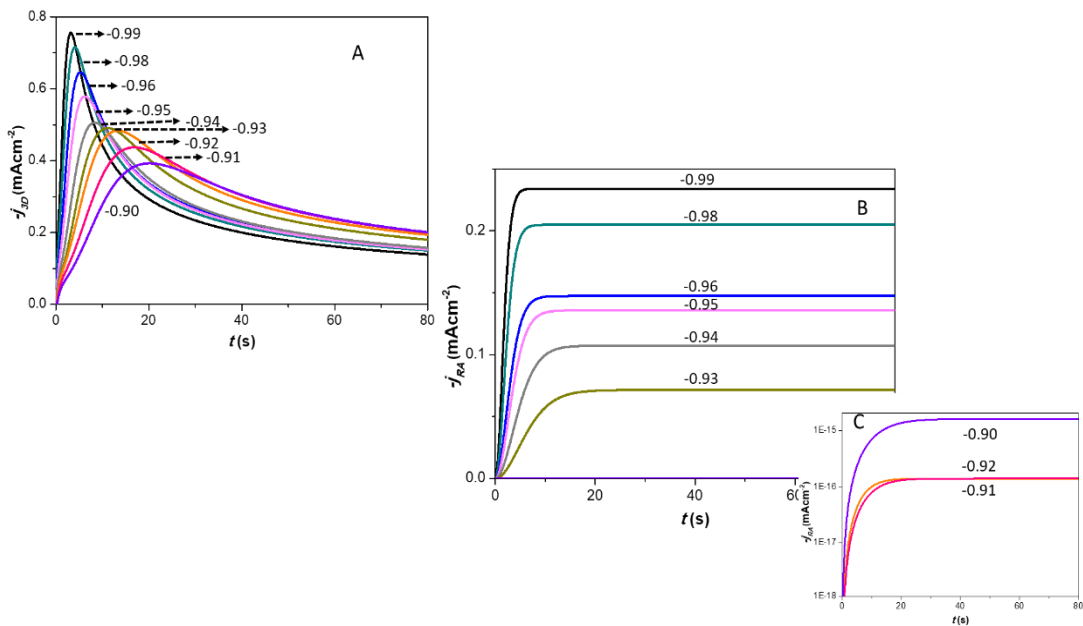


Figura 6.16 Deconvolución de los $j-t$ en el sistema Ni en ethaline a 25 °C sobre CV y su ajuste teórico con el modelo de Scharifker y Mostany, y Palomar–Pardavé *et al.*

Se utilizó el mismo modelo para describir los $j-t$ del sistema monometálico de Ni a 70 °C obteniendo los valores de los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 6.2. La Figura 6.17 muestra la deconvolución de las contribuciones j_{3D} y j_{RA} , así como el ajuste teórico (línea roja) del transitorio experimental (línea negra).

Tabla 6.2 Parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste de los $j-t$ experimentales con el modelo teórico de Heerman y Tarallo.

$-E$ (V)	$10^4 A/s^{-1}$	$10^{-6} N_0/ cm^{-2}$	$10^7 D /cm^2s^{-1}$
0.66	0.91	0.77	2.71
0.67	1.00	1.13	2.71
0.68	1.13	1.29	2.71
0.69	1.47	1.98	2.78
0.7	1.63	2.35	2.71
0.71	2.01	3.57	2.71
0.72	2.16	4.50	2.71
0.73	2.68	5.55	2.71
0.74	3.08	7.44	2.71
0.75	3.54	8.82	2.71
0.76	4.13	11.10	2.73
0.77	4.40	12.55	2.71
0.78	5.39	13.36	2.71

0.79	6.11	19.02	2.71
0.81	7.14	22.42	2.71
0.82	7.95	23.01	4.31

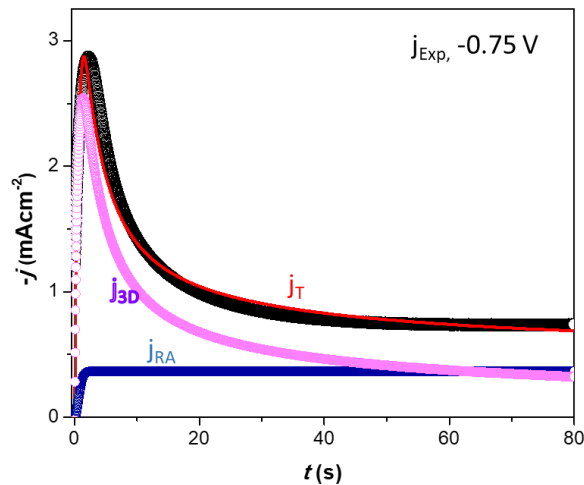


Figura 6.17 Deconvolución de los $j-t$ en el sistema Ni en ethaline a 70 °C sobre CV y su ajuste teórico con el modelo de Heerman y Tarallo.

Conclusiones

Las VC obtenidas para Pd, Co y Ni en el DEP muestran la forma típica reportada por otros autores, con un pico de reducción, asociado a la reducción del Co(II), además las VC presenta un doble cruce característico de los procesos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, por lo tanto la deposición de Co en CV ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión.

Existe un cambio en las VC de Ni y Co con el aumento de la temperatura se da un desplazamiento del pico de reducción en 0.33 V para el Ni y de 0.042 V en el caso del Co, debido al incremento de la temperatura se mejora el movimiento de los iones y cationes en el líquido acelerando el proceso de oxidación y reducción.

**CAPÍTULO 7.
ELECTRODEPOSICIÓN
DE NP_s BIMETÁLICAS
DE Pd-Co Y Pd-Ni A
PARTIR DE ETHALINE**

7.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1.1 Estudio electroquímico de NPs bimetálicas de Pd-Co

7.1.1.1 Potenciodinámico de Pd-Co

Para investigar los comportamientos de electrodeposición en el sistema CV $\text{CoCl}_2\text{-PdCl}_2\text{/DEP}$, se realizó un análisis voltamperométrico, la Figura 7.1 muestra los voltamperogramas de este sistema a diferentes velocidades de barrido con una concentración de 0.05 M por cada especie electroactiva, iniciando el barrido en dirección catódica, se nota un primer pico en aproximadamente -0.54 V (D_1) y un segundo en -0.96 V (D_2), invirtiendo el escaneo en dirección anódica, se ven tres picos de oxidación en -0.39 V (H_1), -0.046 V (H_2) y 0.45 V (H_3), de las especies electroactivas previamente reducidas.

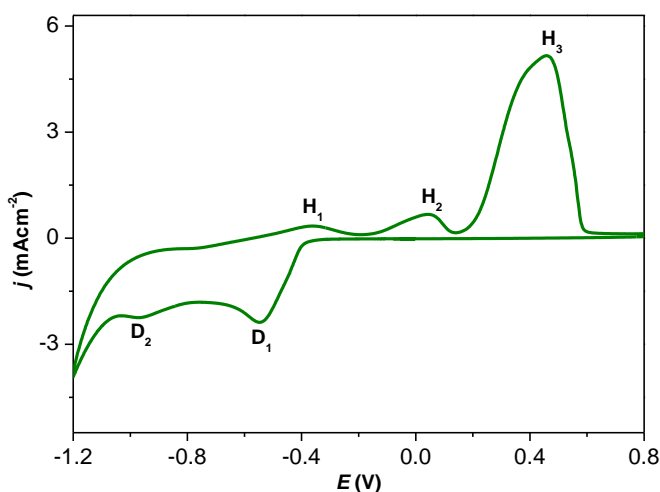


Figura 7.1 Voltammograma registrado en el electrodo de CV sumergido en el sistema $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2\text{/DEP}$. La exploración potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.05 Vs^{-1} y $25\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 7.2 muestra voltamperogramas cíclicos de la respuesta del Pd-Co a diferentes velocidades de barrido, iniciando en 0 V en dirección catódica, se observa que el potencial catódico máximo se desplaza a potenciales más negativos a medida que la velocidad de barrido aumenta de 0.005 a 0.07 Vs^{-1} , a diferencia de los medios acuosos en los DEP la capacidad de conductividad del medio depende de la movilidad de los iones que a la vez están limitados por la viscosidad [2]. A partir de estos voltamperogramas se puede conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa, en la Figura 7.3 se observa que j_{cp} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad (para VC realizados a 0.005 , 0.01 , 0.02 , 0.03 , 0.04 , 0.05 , 0.06 y 0.07 Vs^{-1}) para cada pico catódico, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ver la ecuación 1.

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

CAPITULO 7: ELECTRODEPOSICIÓN DE NP_s BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE ETHALINE

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

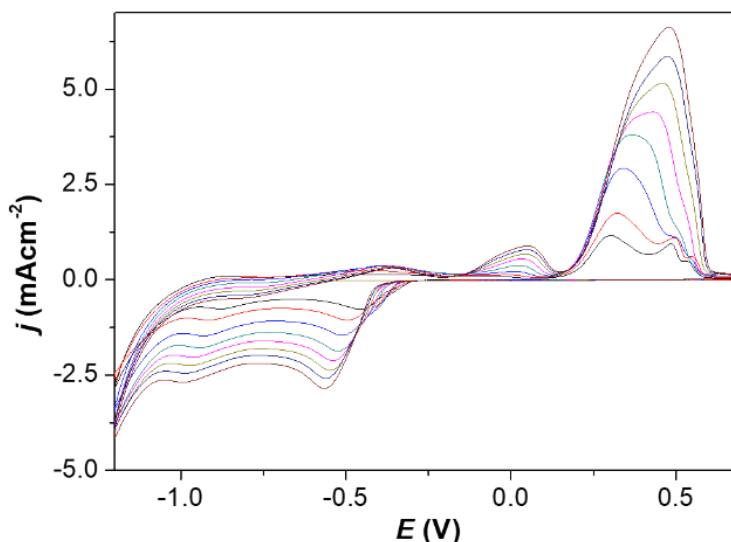


Figura 7.2 Voltamperogramas cíclicos registrados en el electrodo de CV sumergido en el sistema $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2$ y DEP. Comenzando en 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección catódica a diferentes velocidades de barrido y 25 °C.

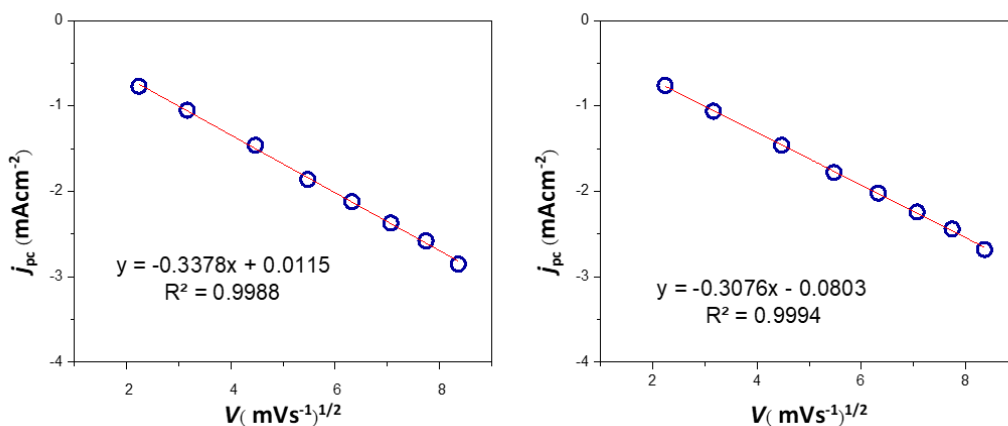


Figura 7.3 Ajuste lineal de j_{pc} vs $V^{1/2}$ con la ecuación de Berzins y Delahay para el primer pico (izquierda) y segundo pico (derecha) catódico del sistema bimetalico $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2$ y DEP.

Comparando las voltamperometrías cíclicas del sistema $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2/\text{DEP}$ con los sistemas monometálicos, ver Figura 7.4, el pico catódico m_1 , sucede a potenciales similares al potencial de reducción del Pd(II), en cambio el Co(II) presenta su reducción a un

CAPITULO 7: ELECTRODEPOSICIÓN DE NP_s BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE ETHALINE

potencial ubicado después del pico m_2 del sistema bimetalico, existe una interacción entre las especies electroactivas de Pd(II) y Co(II), la cual podría tratarse de una electrodeposición anómala, donde la especie menos noble, Co(II) se electrodeposita antes que la especie más noble, Pd(II), esto sugiere que probablemente exista una interacción entre los dos iones.

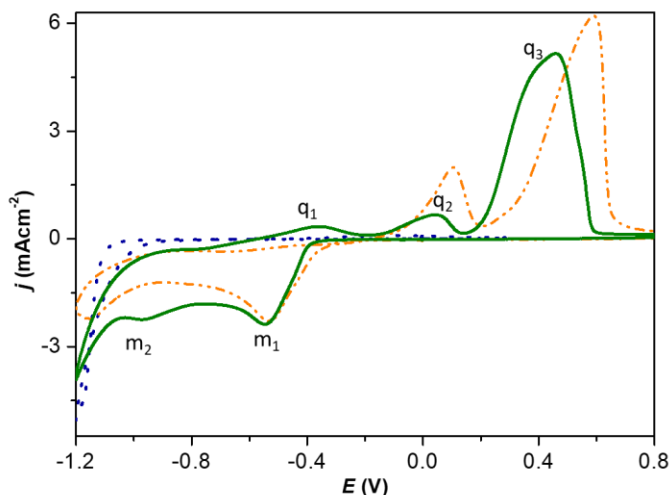


Figura 7.4 Voltammogramas registrados en los sistemas: CV / 0.05 M CoCl₂ en el DEP reline (·····), 0.05 M PdCl₂ en el DEP reline (-·-·-) y 0.05 M CoCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.05 Vs⁻¹ y 25 °C.

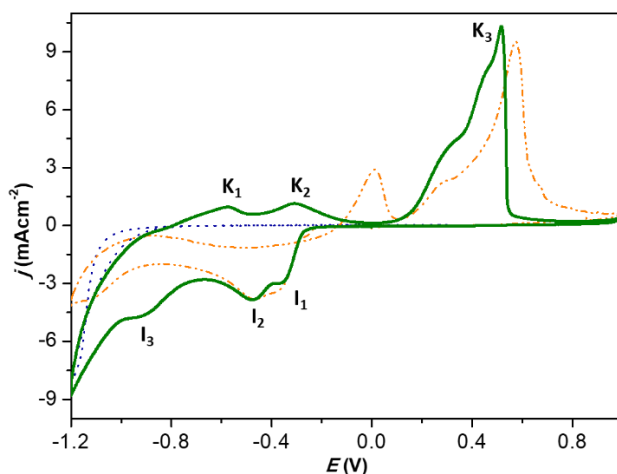


Figura 7.5 Voltammogramas registrados en los sistemas: CV / 0.05 M CoCl₂ en el DEP reline (·····), 0.05 M PdCl₂ en el DEP reline (-·-·-) y 0.05 M CoCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 0.05 Vs⁻¹ y 25 °C.

CAPITULO 7: ELECTRODEPOSICIÓN DE NP_s BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE ETHALINE

A su vez los resultados del sistema bimetalico a 70 °C a diferentes velocidades de barrido muestra un aumento de densidad de corriente catódica de -2.5 a -6 mA, Figura 7.5, además se presentan 3 picos catódicos y 3 picos de oxidación, sin embargo es claro que los primeros dos picos están determinados por la reducción de Pd (II) sobre el electrodo de carbono vítreo, sin embargo el pico I₃ de reducción se encuentra en un potencial diferente a los mostrados por las especies monometálicas, algo parecido sucede con la oxidación en K₁ y K₂ estas son totalmente diferentes a la oxidación de las especies monometálicas y finalmente el pico K₃ está desplazado a valores más negativos en 0.6 V.

La Figura 7.6 muestra voltamperogramas cíclicos de la respuesta del Pd-Co a diferentes velocidades de barrido, iniciando en 0.2 V en dirección catódica, se observa que el potencial catódico máximo se desplaza ligeramente a potenciales más negativos a medida que la velocidad de barrido aumenta de 0.03 a 0.1 Vs⁻¹. A partir de estos voltamperogramas se puede conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de masa, en la Figura 7.7 se observa que j_{pc} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay (ecuación 1).

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

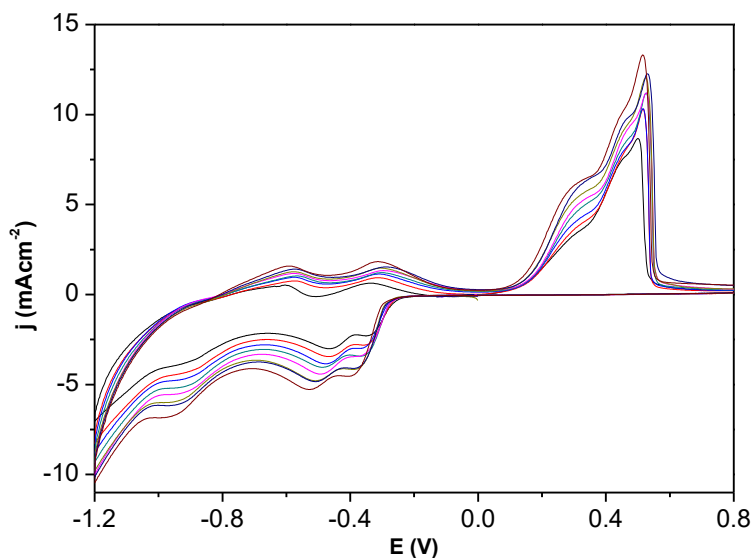


Figura 7.6 Voltamperogramas cíclicos registrados en el electrodo de CV sumergido en el sistema PdCl₂-CoCl₂ y DEP. Comenzando en -0.2 V (potencial de circuito abierto) en la dirección catódica a diferentes velocidades de barrido y 70 °C.

CAPITULO 7: ELECTRODEPOSICIÓN DE NP_s BIMETÁLICAS DE Pd-Co Y Pd-Ni A PARTIR DE ETHALINE

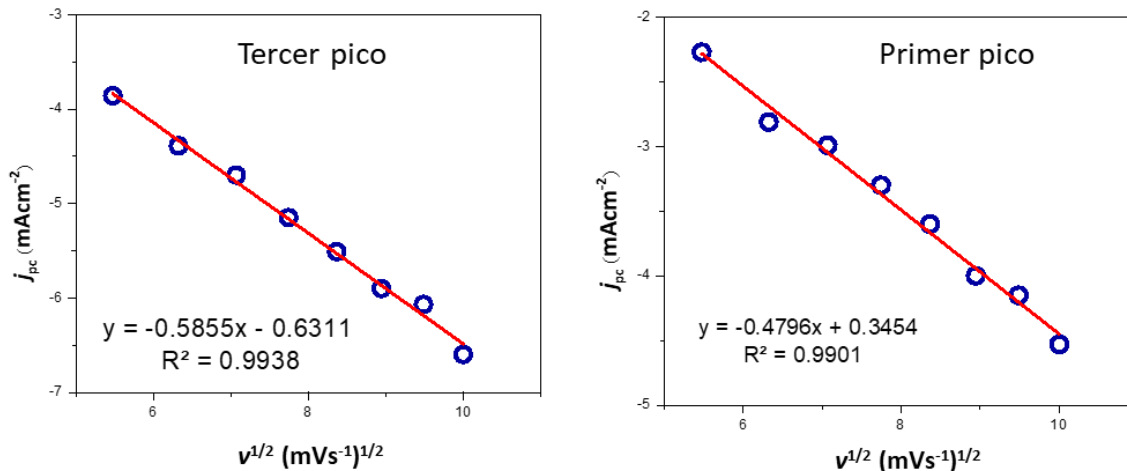


Figura 7.7 Ajuste lineal de j_{pc} vs $v^{1/2}$ con la ecuación de Berzins y Delahay para el tercer pico (izquierda) y primer pico (derecha) catódico del sistema bimetalico PdCl₂-CoCl₂ y DEP.

7.1.1.2 Potencioestático de Pd-Co

Se realizaron los experimentos potencioestáticos a partir de los resultados voltamperometricos obtenidos en un intervalo de -0.30 a -0.60 V a 25 °C y -0.30 a -0.50 V a 70 °C correspondiente al primer pico catódico de las Figuras 7.8 y 7.9.

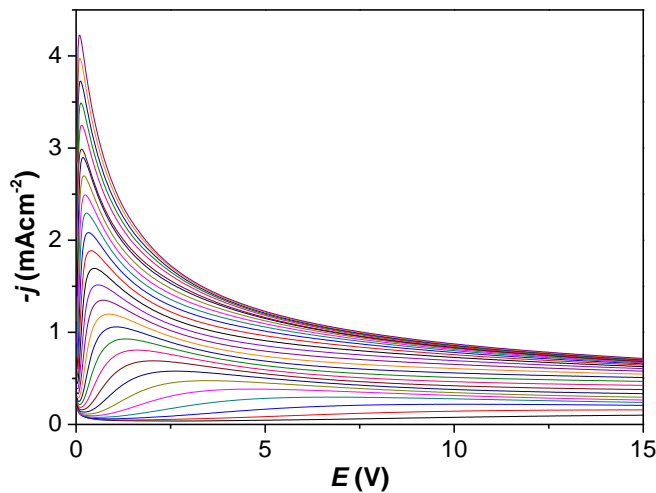


Figura 7.8 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: CV/0.05 M Pd-Co en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 25 °C.

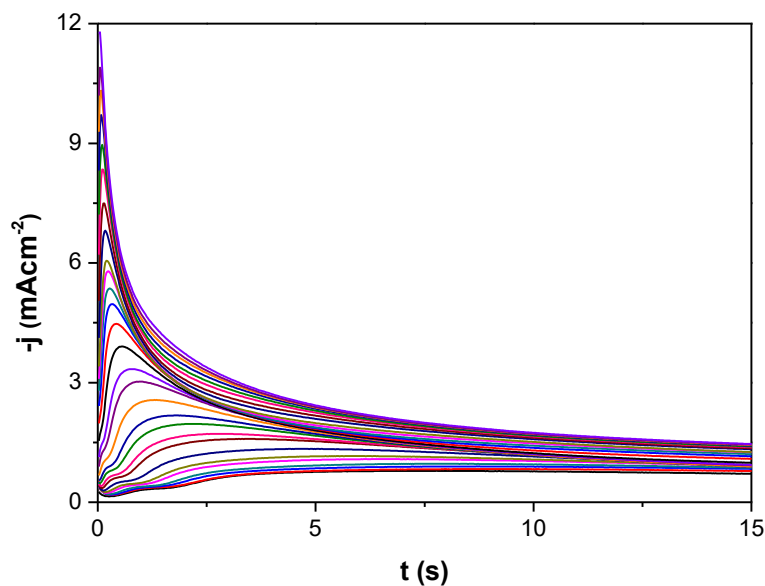


Figura 7.9 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: CV/0.05 M Pd–Co en el DEP ethaline, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 25 °C.

Conclusiones

El estudio del sistema bimetálico Pd–Co en ethaline por VC muestra la presencia de dos potenciales de pico catódico diferentes a los potenciales de reducción de sus componentes individuales, sucede lo mismo en la oxidación de las especies previamente formadas, esto indica que puede existir una interacción entre los iones de las dos especies electroactivas lo que da lugar a una especie nueva y diferente a la de sus componentes iniciales. Los transitorios potenciostáticos de corriente muestran un sólo pico indicando con esto el co–depósito de los metales.

CONCLUSIONES GENERALES

- Se lograron sintetizar aleaciones Pd-Co y Pd-Ni por medio de electrodeposición.
- El buen ajuste teórico con el modelo de fases bimetálicas propuesto por Díaz-Morales *et al.* confirma la co-deposición de metales. Además, la caracterización de los electrodepósitos reafirma la formación de una aleación.
- El ajuste teórico de los $j-t$ de Pd-Ni considera la reducción de agua residual sobre las NPs, la caracterización por XPS y XRD confirman la presencia de hidróxidos en el depósito.
- La evaluación de los doce electrocatalizadores sintetizados demostró que la aleación Pd-Co obtenida a -0.48 V durante 300 s tiene la mayor actividad másica en el estudio potenciodinámico y Potencioestático a 0.2 V en la ROAF.
- Los catalizadores bimetálicos son mejores que los obtenidos de Pd monometálico, el potencial de electrodeposición y el tiempo mejoran la morfología de las partículas incidiendo directamente en la actividad másica.
- El desempeño catalítico hacia la ROAF de las aleaciones PdCo y PdNi formadas por electrodepósito a partir de DEP en este trabajo de investigación, es mejor en actividad másica a los catalizadores reportados por otros investigadores, utilizando métodos de síntesis más complicados, costosos y contaminantes.

PERSPECTIVAS A FUTURO

- Evaluar la estabilidad de las NPs Pd-Ni y Pd-Co en la ROAF después de 100 ciclos con el fin de conocer la variación de la actividad masica.
- Caracterizar y analizar los resultados obtenidos de los electrodepósitos de los monometales de Pd, Co y Ni en el sistema de ethaline a 25 y 70 °C.
- Realizar el estudio potenciodinámico y Potencioestático de la aleación Pd-Ni a partir de ethaline.
- Obtener los ajustes teóricos de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente de la nucleación y crecimiento de las aleaciones base Pd en el DEP ethaline.
- Seleccionar las condiciones óptimas de potencial y tiempo de depósito para sintetizar aleaciones Pd-Co y Pd-Ni por medio de ethaline.
- Caracterizar y analizar los resultados obtenidos de los electrodepósitos de las aleaciones Pd-Ni y Pd-Co en el sistema de ethaline a 25 y 70 °C.
- Evaluar las aleaciones Pd-Co en la Reacción de Oxidación de Acido fórmico sintetizadas a partir de ethaline.
- Sintetizar y evaluar las aleaciones Pd-Ni en la Reacción de Oxidación de Acido fórmico sintetizadas a partir de ethaline.

ANEXO

ANEXO A

Diagrama de distribución para electrolitos acuosos con iones de Pd(II) y Ni(II).

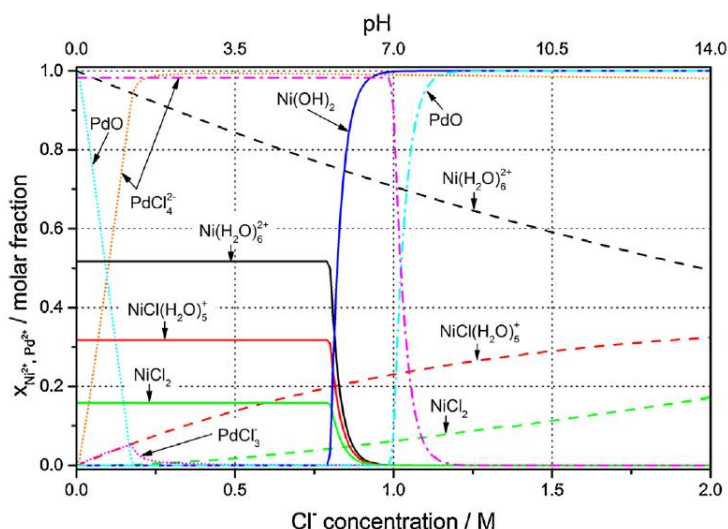


Imagen 1. Diagrama de distribución de sistemas con iones de Pd(II) y Ni(II), tomado de la publicación de K. Mech *et al.* (2016), [Ref. 89, Capítulo 1].

Diagrama E–pH para electrolitos acuosos con iones de Pd(II) y Ni(II).

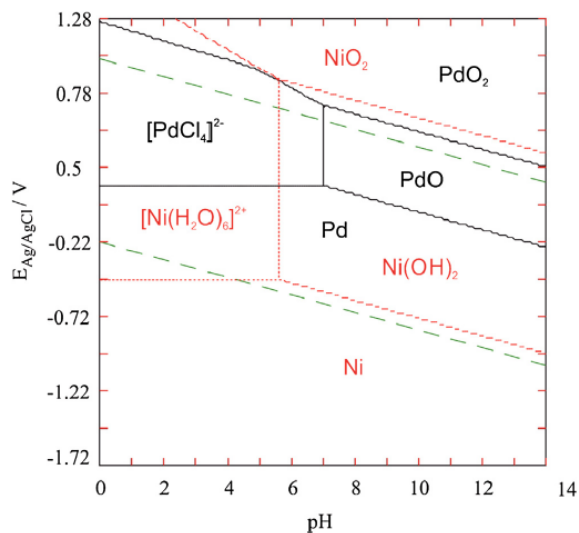


Imagen 2. Diagrama E–pH de sistemas con iones de Pd(II) y Ni(II), tomado de la publicación de K. Mech *et al.* (2016), [Ref. 89, Capítulo 1].

Diagrama de fases Pd–Co.

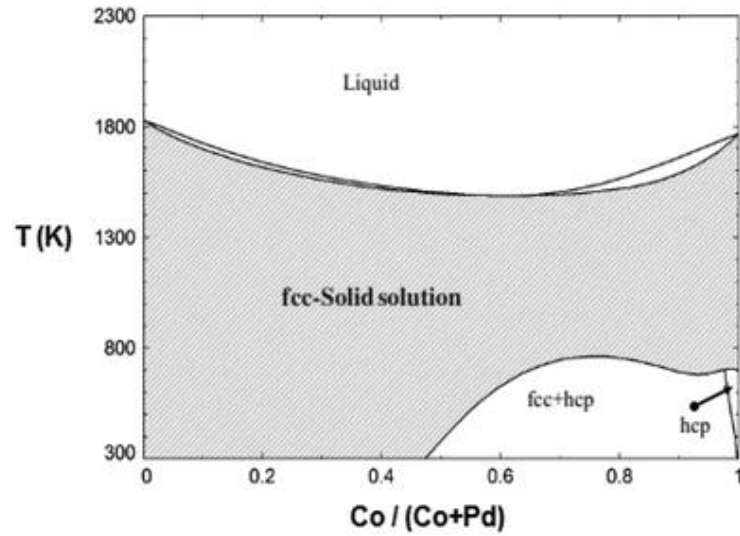


Imagen 3. Diagrama de fases termodinámico de la aleación Pd–Co, tomado de la publicación de L. Kafrouni *et al.* (2016) [Ref. 20, Capítulo 4].

Diagrama de fases Pd–Ni.

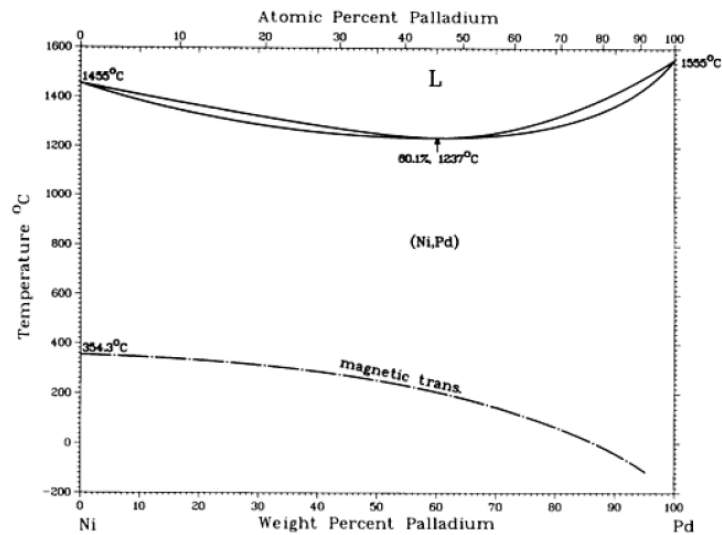


Imagen 4. Diagrama de fases termodinámico de la aleación Pd–Ni, tomado del libro ASM Handbook Vol.3 (1992) [Ref. 27, Capítulo 4].

PRODUCTOS DE TRABAJO

Durante el desarrollo del presente Proyecto de Investigación, se publicó un artículo de investigación en la Journal of The Electrochemical Society (2022).

- M. Landa-Castro, M. Romero-Romo, E. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, M.G. Montes de Oca-Yemha, and M. Palomar-Pardavé, Electrochemical nucleation and growth of Pd-Co alloy nanoparticles from the reline deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 2022: 092521.

Se publicaron tres trabajos en la ECS Transactions 2023.

- M. Landa-Castro, M. G. Montes de Oca Yemha, M. Romero-Roma, E. M. Arce-Estrada, M. Palomar-Pardavé Perla Morales, Evaluation of Pd-Co Bimetallic Electrocatalysts in the Formic Acid Oxidation Reaction, *ECS Transactions*, 110 (1) 291-297 (2023).
- M. Landa-Castro, V. D. García-Santana, M. G. Montes de Oca Yemha, E. M. Arce-Estrada, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo. Analysis of the Nucleation and Growth of Pd-Co on Glassy Carbon from Ethaline at 298 K Using the Theoretical Model for Bimetal Phases, *ECS Transactions*, 110 (1) 281-289 (2023).
- M. Landa-Castro, D. Gómez-Pérez, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. A. Romero-Romo, M. Gutierrez-Arzaluz, M. Palomar-Pardavé, Influence of Temperature on the Kinetic Parameters of the Pd-Ni Electroplating Process from Ethaline, *ECS Transactions*, 110 (1) 273-280 (2023).

Se asistió a tres congresos nacionales, organizados por la Sociedad Mexicana de electroquímica. Presentando los siguientes trabajos:

XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

- Palladium Nanoparticles Electrodeposited from Reline on Glassy Carbon. Modalidad Poster, SMEQ 2020.
- Electrodepósito de nanopartículas bimetálicas Pd-Co usando el disolvente eutéctico profundo Reline. Modalidad Oral-virtual, SMEQ 2020.

XXXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

- Efecto de la temperatura en la electrodeposición de níquel a partir de un disolvente eutéctico profundo (ethaline). Modalidad Oral-virtual, SMEQ 2021.

- Síntesis por electrodeposición de la aleación paladio-níquel a partir de un disolvente eutéctico profundo (cloruro de colina:urea). Modalidad Oral-virtual, SMEQ 2021.

XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

- Análisis de la nucleación y crecimiento de Pd-Co sobre carbono vítreo a partir de ethaline con el modelo teórico de fases bimetálicas. Modalidad Póster, SMEQ 2022.
- Influencia de la temperatura en los parámetros cinéticos del proceso de electrodeposición de Pd-Ni a partir de ethaline. Modalidad Póster, SMEQ 2022.
- Evaluación de electrocatalizadores bimetálicos Pd-Co en la reacción de oxidación de ácido fórmico. Modalidad Oral, SMEQ 2022.



Electrochemical Nucleation and Growth of Pd-Co Alloy Nanoparticles from the Reline Deep Eutectic Solvent

M. Landa-Castro,^{1,z} M. Romero-Romo,¹ E. Arce-Estrada,² P. Morales-Gil,³ M.G. Montes de Oca-Yemha,¹ and M. Palomar-Pardavé^{1,z}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales, Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX, México

²Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Ciudad de México, CDMX, México

³Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CDMX, C.P. 07730, México

Electrochemical formation of Pd-Co alloy nanoparticles, PdCoNPs, onto a glassy carbon electrode, GCE, from their metallic precursors dissolved in the reline deep eutectic solvent, is reported for the first time. Potentiodynamic and potentiostatic studies indicated that PdCoNPs were electrodeposited by multiple nucleation of 3D bimetallic centers with mass transferred-controlled growth. Potentiostatic current density transients, $j-t$, were adequately fitted by a theoretical model that describes the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases and the number density of active sites for PdCoNPs nucleation, N_0 , and their nucleation frequency, A , was determined as a function of the applied potential. SEM image recorded on the GCE electrodeposited with PdCoNPs showed that sizes and particle number density of these PdCoNPs depend on both the applied potential and the deposition time considered. At -0.42 V and 10 s the PdCoNPs had (30 ± 4) nm as average size and a particle number density of $(4.23 \pm 0.33) \times 10^{10}$ PdCoNPs cm^{-2} . EDS, XRD and XPS observations indicated the presence of Pd and Co, forming a PdCo alloy as zero and bivalent oxidation states. GCE/PdCoNPs depict higher mass activity towards FAOR than GCE/PdNPs and other modified electrodes reported in the literature where the electrocatalysts were synthesized by different means. © 2022 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/1945-7111/ac91fa]

Manuscript submitted July 16, 2022; revised manuscript received September 4, 2022. Published September 22, 2022. *This paper is part of the JES Focus Issue on Nucleation and Growth: Measurements, Processes, and Materials.*

The synthesis methods of nanomaterials are numerous, however, most of them involve a complicated series of steps: they are expensive and unfriendly to the environment, namely: chemical methods,¹⁻⁴ incipient wetness impregnation,⁵ sol-gel,⁶ co-precipitation,⁷ hydrothermal,^{8,9} electrospinning-carbonization process,¹⁰ physical vapor deposition (PVD),¹¹ galvanic replacement¹² etc. Notwithstanding, electrodeposition leads the user to finer control of the experimental set ups because it displays the opposite of what we mentioned initially and allows the formation of nanoparticles, NPs, in one single step without any additives and chemical reactants, especially when the so-called deep eutectic solvents, DES,¹³ are used as the electrolytic bath. Furthermore, DES permit the nucleation and growth of metal nanoparticles, MeNPs and/or their alloys, that are not possible to achieve from aqueous electrolytes. Contrary to other methods mentioned above, electrodeposition facilitates attaining the relevant kinetic parameters for the mechanisms of the nucleation and growth of MeNPs.¹⁴⁻²¹

Two central features are most valuable when obtaining MeNPs: first that they should be readily synthesized and second, that they should be endowed through diverse means with notable physico-chemical properties;²² these two have warranted the MeNPs entrance into the domain of a myriad applications. Notably, palladium-cobalt nanoparticles, PdCoNPs, have been used as catalytic materials within the Fuel Cells devices for the oxidation of ethanol,²³ methanol,²⁴ formic acid,²⁵ urea,²⁶ glycerol²⁷ and for oxygen reduction reaction,²⁸ performing better than PdNPs. For instance, PdCoNPs were electrodeposited onto glassy carbon electrode, GCE, from aqueous solutions containing polyvinylpyrrolidone, PVP, as NPs stabilizer and refrain their agglomeration, in Direct ethanol fuel Cells (DEFCs).^{29,30}

Another relevant application of PdCoNPs has been reported by Rezaei et al.,³¹ as electrocatalyst for the Formic Acid Oxidation Reaction, FAOR. In this case a core-shell configuration PdCoNPs was electrodeposited onto carbon cloth from 1 M NH_4Cl , 10 mM PdCl_2 , 50 mM CoSO_4 aqueous solution. To the best of our knowledge, this is the only report that attempts to describe the kinetics and mechanism of PdCoNPs electrochemical nucleation and growth.

In consideration of the aforementioned, it is worthy to underline that the studies boarding in depth the theoretical analysis of the transients $j-t$ are few and far between. Therefore, this paper focuses the evaluation of the electrodeposition process, for the first time, of PdCoNPs from their metallic precursors dissolved in reline DES, that comprises a eutectic mix of choline chloride and urea in a 1:2 molar ratio. We thoroughly analyzed the nucleation and growth process of this bimetallic system and studied the influence of potential and time over the bimetallic electrodeposits demonstrating with the SEM-EDS and XPS characterizations the composition, morphology and oxidation states of the metallic precursors.

Experimental

Preparation of Reline DES, Pd(II), Co(II) and Pd(II)-Co(II) solutions in reline.—The DES composition was in molar ratio 1 of choline chloride (Sigma-Aldrich, ≥ 98 wt%) and 2 of urea (Sigma-Aldrich, ≥ 98 wt%); both were dried in an oven at 70 °C for 48 h, then were mixed at 50 °C until obtaining a homogeneous liquid mixture. CoCl_2 (Sigma-Aldrich, 98 wt%) and PdCl_2 (Sigma-Aldrich, 99.9 wt%) salts were dissolved in reline to prepare the following solutions: i) 50 mM Pd(II), ii) 50 mM Co(II) and iii) 50 mM Pd(II) + 50 mM Co(II). These solutions were kept under constant stirring and heating at 50 °C for 48 h.³² The water content in the DES was estimated to be around 0.1% after a Karl Fischer coulometric titration using a Titrino Coulometer model 756 from Metrohm, following the procedure reported elsewhere.^{20,33}

Electrochemical experiments.—The electrochemical studies were performed with a VersaSTAT 4 potentiostat/galvanostat coupled with the VersaStudio software. The Pd, Co and Pd-Co nucleation and growth mechanisms onto a GCE from the DES, were electrochemically studied through tests like cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in a conventional three-electrode electrochemical glass-cell (100 ml). An Ag wire (radius: 0.1 cm) was the pseudo-reference, the counter electrode was a Pt spiral, and a GCE was the working electrode with 0.0706 cm^2 exposed surface area. The latter was polished to a mirror finish with alumina (0.3 μm ; Buehler), sonicated for 5 min in water from the Milli Q system

(Millipore) to remove residual particles and dried subsequently. The CV and CA tests were carried out for all: pure DES, Pd(II)/DES, Co(II)/DES, Pd(II)-Co(II)/DES solutions. The experimental $j-t$ plots recorded at different applied potentials only in DES were used as blank and were subtracted from all the corresponding $j-t$ plots recorded in presence of the metallic precursors, namely: Co(II), Pd(II) and both Co(II) and Pd(II) ions. The cell temperature was controlled with the aid of a Julabo CORIO CD-BC6 Circulator with RM6 Refrigerating Water Bath Chiller, 20 to 150 °C; with a temperature stability of ± 0.03 °C.

SEM and EDS analyses.—Pd and Pd-Co electrodeposits were analyzed to find out size, morphology, distribution, and composition with a JEOL-JSM-6300 SEM scanning electron microscope equipped with an Oxford EDS detector at 15 kV to determine the approximate chemical composition of the samples.

XRD analyses.—The XRD patterns of palladium and alloy electrodeposits were recorded on a D8 Advance (from Bruker) X-ray diffractometer in the 20° to $90^\circ/2\theta$ angular range with a step of 0.01° and 0.2 s step time, equipped with a copper X-ray source and a scintillation detector, with a configuration $\theta-\theta$ and Cu K_α radiation ($\lambda_{Cu} = 0.15406$ nm). The voltage and current of the generator were set to 40 kV and 20 mA.

XPS analyses.—The composition of the electrodeposit was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements, performed in an Escalab 250 Thermo Scientific (base pressure $\sim 2 \times 10^{-9}$ mbar) equipment with an Al filament emitting X-rays at 1486.6 keV. Fitting the XPS profiles was undertaken using the Avantage 5 software. Gaussian-Lorentzian (GL) line shape functions were employed, calibrated by assigning a binding energy (BE) value of 285 eV to the C 1 s.

Electrochemical evaluation of the PdNPs and PdCoNPs catalytic activity towards FAOR.—The catalytic activity of the glassy carbon electrode modified with PdNPs (GCE/PdNPs) and PdCoNPs (GCE/PdCoNPs) towards the formic acid oxidation reaction, FAOR, which is one of the main electroodic reactions within the direct formic acid fuel cells devices was evaluated using cyclic voltammetry in a three electrode glass cell where silver/silver chloride (Ag/AgCl), 3 M potassium chloride (KCl) was used as a reference electrode, a graphite rod, as a counter electrode, and GCE/PdNPs or GCE/PdCoNPs as the working electrode. The electrolyte bath was in this case 1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO₄ aqueous solutions.

Results and Discussion

Potentiodynamic study.—Figure 1 shows the comparison of experimental CVs recorded with the GCE immersed in reline DES solutions containing Co(II), Pd(II), and both ions, which colors are blue, brown and green, respectively. During the forward potential scan, one single cathodic current density peak, j_{cp} , was formed when Co, $j_{cp, Co}$, or Pd, $j_{cp, Pd}$, was electrodeposited onto the GCE surface although, that of Pd is about 600 mV more positive than Co. When both metals were present in the reline solution two current density peaks named as $j_{cp,1}$ and $j_{cp,2}$ were clearly formed. It is worth noting that $j_{cp,2}$ (both potential and current density values) does not correspond neither to monometallic Pd nor to monometallic Co electrodeposition. Furthermore, all these j_{cp} vary linearly with the square root of the potential scan rate (v), as described by Berzins and Delahay³⁴ for the mass-transfer controlled electrodeposition of metals on solid electrodes, see inset in Fig. 1, and the potential values of the anodic current density peaks, formed during the backward potential scan are less positive than those corresponding to the pure metals oxidation. These features indicate a clear interaction between Co and Pd during their co-electrodeposition that may render nucleation and diffusion-controlled growth of a bimetallic Pd-Co phase. From the corresponding CV, the equilibrium potential E_{eq} of Co(II)_{DES}/Co and Pd(II)_{DES}/Pd were estimated to be -0.55 and -0.05 V respectively, as described by Aldana-González et al.¹⁴

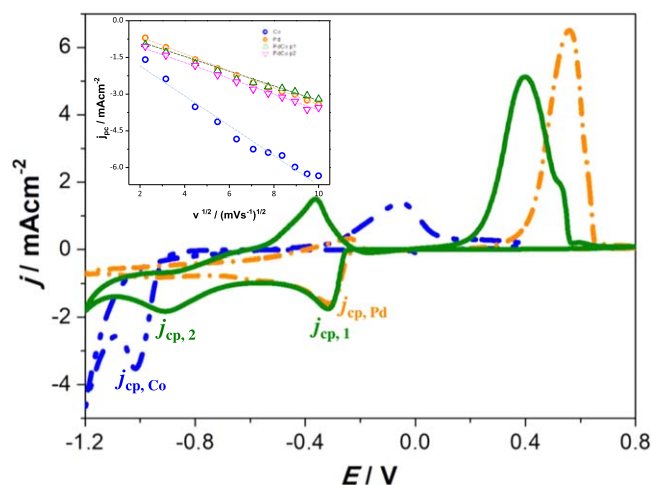


Figure 1. Comparison of cyclic voltammograms recorded in the GCE immersed in reline DES with different metallic ions compositions: 50 mM Co(II) (blue dashed line), 50 mM Pd(II) (orange dashed line), and 50 mM Co(II) + 50 mM Pd(II) (green line). In all cases, the potential scan started at 0.4 V (open circuit potential) in the negative direction at 0.02 V s⁻¹ and 70 °C. The inset depicts the variation of the cathodic peaks current density, j_{cp} , (markers) as a function of the potential scan rate square root, the lines result from the linear fitting of the experimental data.

Potentiostatic Study

Separate Co and Pd nucleation.—Figure 2 depicts families of potentiostatic current density transients ($j-t$ plots) obtained during cobalt (Fig. 2a) and Palladium (Fig. 2c) nucleation and growth onto GCE at different applied potentials from their ions dissolved in reline. All these $j-t$ plots show the characteristic features of multiple 3D nucleation and growth mass transfer-controlled processes.³⁵⁻³⁷ Particularly, Scharifker and Mostany³⁶ reported an expression, see Eq. 1, for the analysis of this sort of experimental $j-t$ plots that after non-linear fitting of the experimental $j-t$ data provide the simultaneous evaluation of the number density of active sites, N_0 , (see Eq. 3, on the electrode surface, the nucleation frequency per active site, A (see Eq. 4 and the diffusion coefficient of the depositing ions in the electrolytic bath (Eq. 2. Comparisons of some of the experimental $j-t$ plots recorded during Co or Pd potentiostatic nucleation and growth with theoretical ones, generated by non-linear fit of Eq. 1 to the experimental data are shown in Figs. 2b and 2d, respectively. From the best fit parameters (P_1-P_3), the values of A , N_0 and D were obtained for each applied potential and are reported in Tables I and II. While A and N_0 clearly depend on the applied potential, D is practically independent in both cases. Furthermore, from the overpotential, η , variation of the nucleation frequency it is possible to estimate fundamental quantities associated to these nucleation processes such as the Gibbs energies $\Delta\tilde{G}(n_c)$ for the formation of critical nuclei (the smallest aggregates in equilibrium with the supersaturated parent phase), their size in terms of the number of atoms n_c comprising them, as well as the exchange current density j_0 , the energy transfer coefficient α and surface tension σ at the electrode/deposit/solution contact region as described by Sebastián et al.,³⁸ see Table III. According with these results, the energy to form Pd critical nuclei is about three times that required for the formation of Co critical nuclei despite that, in comparison, for the same overpotential the number density of active sites and the nucleation frequency are higher for Pd nucleation than for Co.

$$j(t) = P_1 t^{-1/2} \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad [1]$$

With

$$P_1 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad [2]$$

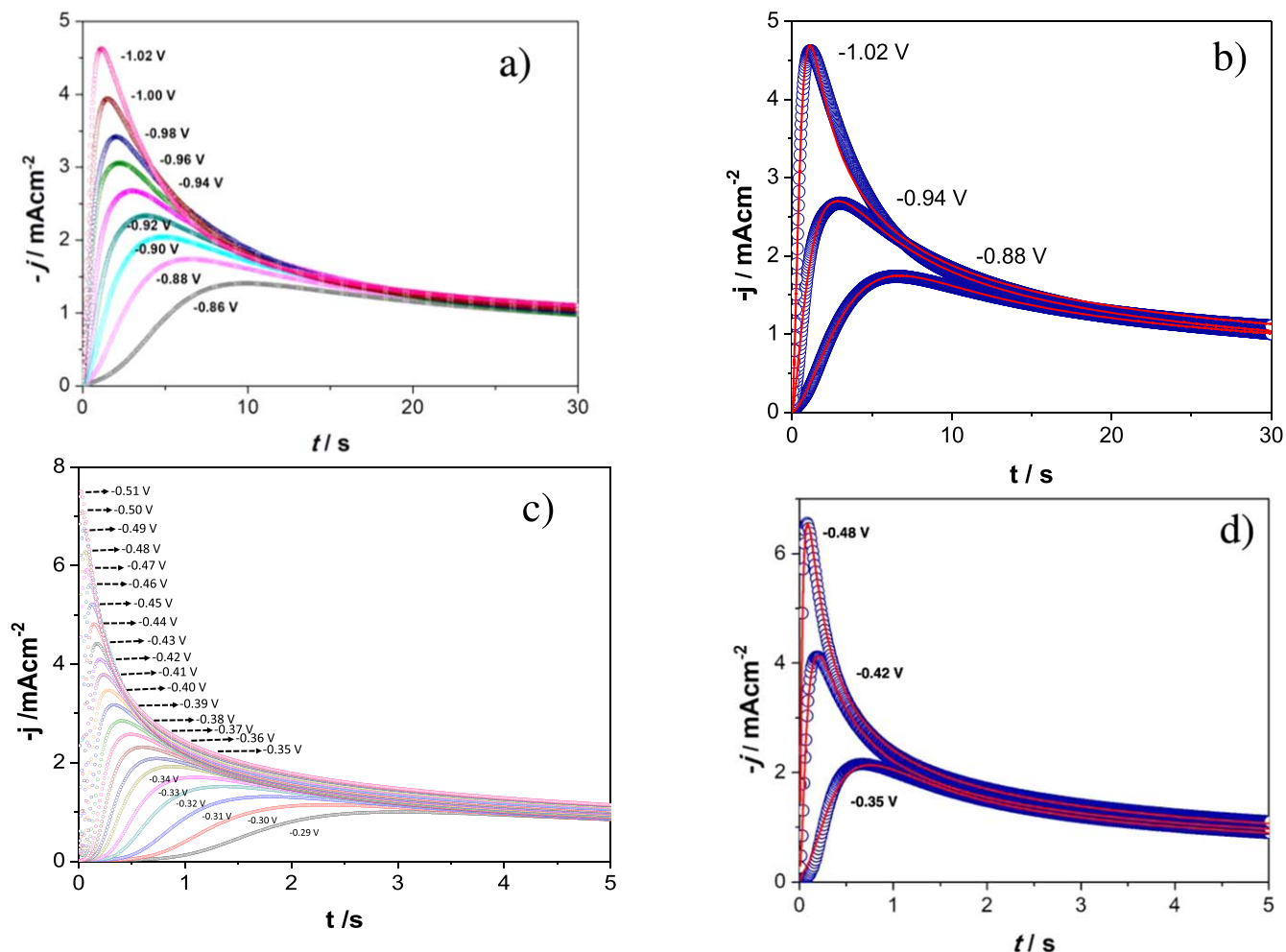


Figure 2. Family of potentiostatic current density transients recorded in the GCE immersed in reline DES with different metallic ions compositions: (a) 50 mM Co(II) and c) 50 mM Pd(II) at 70 °C and the different applied potentials vs Ag QRE, indicated in the figure. (b) and (d) show comparisons of some of the experimental current density transients (markers) depicted in a) and c) respectively, with the theoretical ones (solid red line) obtained from non-linear fitting of Eq. 1 to the experimental data. The best fit parameters are reported in Tables I and II.

Table I. Best fit parameters of the non-linear fit of Eq. 1 corresponding to the experimental potentiostatic current density transients reported in Fig. 2a and the kinetic information of Co nucleation and growth in this system obtained from these parameters.

$-E/V$	$-\eta/V^{(c)}$	$10^3 P_1/As^{1/2}cm^{-2}$	P_2/s^{-1}	A/s^{-1}	$10^{-6} N_0/cm^{-2(b)}$	$10^7 D/cm^2s^{-1(a)}$
0.86	0.30	4.48	0.21	0.76	1.09	6.77
0.88	0.32	4.57	0.26	1.48	1.32	7.04
0.90	0.34	4.59	0.35	2.10	1.72	7.10
0.92	0.36	4.58	0.47	2.15	2.34	7.07
0.94	0.38	4.57	0.61	2.24	2.71	7.04
0.96	0.40	4.99	0.65	2.90	3.07	8.40
0.98	0.42	5.05	0.79	3.81	3.21	8.60
1.00	0.44	5.21	0.95	5.85	3.64	9.16
1.02	0.46	5.42	1.13	7.94	4.00	9.91

Calculated from a) Eqn. (2) and P_1 b) Eqn. (3), P_2 and D c) $\eta = E - E_{eq}$.

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad [3]$$

$$P_3 = A \quad [4]$$

$$k = (8\pi c_0 M / \rho)^{1/2} \quad [5]$$

Where j is the current density, F is the Faraday constant, R is the universal gas constant, z is the number of electrons transferred, c_0 and D are the concentration and diffusion coefficient of the metal ion

in the solution's bulk, respectively, ρ is the density of the deposit and M is its atomic mass.

Pd-Co alloy nucleation and growth.—Figure 3 shows a family of $j-t$ plots recorded with the GCE immersed in the reline solution containing the same concentration of Co(II) and Pd(II) ions and applying different potentials, around peak 1, see Fig. 1. In spite of the presence of these two different sorts of metallic ions all the current density transients depict just one current maximum, as

Table II. Best fit parameters of the non-linear fit of Eq. 1 corresponding to the experimental potentiostatic current density transients reported in Fig. 2c and the kinetic information of Pd nucleation and growth, in this system, obtained from these parameters.

$-E/V$	$-\eta/V^{(c)}$	$10^3 P_1/As^{1/2}cm^{-2}$	P_2/s^{-1}	A/s^{-1}	$10^{-7} N_0/cm^{-2(b)}$	$10^7 D/cm^2s^{-1(a)}$
0.29	0.34	1.74	1.24	0.86	1.64	1.02
0.30	0.35	1.79	1.50	1.14	1.88	1.08
0.31	0.36	1.82	1.84	1.27	2.23	1.12
0.32	0.37	1.88	2.25	1.64	2.55	1.19
0.33	0.38	1.90	2.58	2.29	2.86	1.22
0.34	0.39	1.92	2.98	2.87	3.23	1.24
0.35	0.40	1.94	3.53	2.97	3.75	1.27
0.36	0.41	1.96	4.03	4.07	4.20	1.30
0.37	0.42	2.00	4.56	6.54	4.56	1.35
0.38	0.43	2.05	5.59	7.11	5.33	1.42
0.39	0.44	2.07	6.62	7.54	6.18	1.45
0.40	0.45	2.09	7.84	7.32	7.18	1.47
0.41	0.46	2.13	8.53	14.0	7.51	1.53
0.42	0.47	2.16	9.47	16.0	8.11	1.57
0.43	0.48	2.20	11.32	19.8	9.35	1.63
0.44	0.49	2.24	12.62	20.7	10.05	1.69
0.45	0.50	2.28	14.05	27.4	10.80	1.75
0.46	0.51	2.32	15.45	38.9	11.47	1.82
0.47	0.52	2.36	16.78	70.3	12.04	1.88
0.48	0.53	2.39	18.81	68.2	13.85	1.93
0.51	0.56	2.44	25.16	74.0	16.89	2.01

Calculated from a) Eqn. (2) and P_1 b) Eqn. (3), P_2 and D c) $\eta = E - E_{eq}$.

Table III. Fundamental quantities associated to Pd and Co nucleation processes onto GCE from reline DES obtained from the overpotential variation of their respective nucleation frequency (ln(A) vs η plots) as described by Sebastián et al.³⁸

System	α	$10^4 j_0/A$ cm^{-2}	$10^5 \sigma/J$ cm^{-2}	$\Delta\tilde{G}(n_c)/KJ$ mol^{-1}	n_c
GCE/50 mM Pd(II) _{DES}	0.16	1.48	5.16	7.10	< 1
GCE/50 mM Co(II) _{DES}	0.09	2.14	4.39	2.44	< 1

predicted by the theoretical model reported by Díaz-Morales et al.,³⁹ which describes the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic clusters. According with Díaz-Morales et al.,³⁹ the theoretical $j-t$ curve of bimetallic phases electrodeposition, j_{3D-bc} , is given by Eq. 6:

$$j_{3D-bc}(t) = P_3 t^{-\frac{1}{2}} \theta_{bc}(t) \quad [6]$$

With

$$P_3 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad [7]$$

$$\theta_{bc}(t) = 1 - \exp\left(-P_4 \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A}\right)\right) \quad [8]$$

$$P_4 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad [9]$$

$$k' = \sqrt{8\pi C^* (x_{Co} v_{m,Co} + x_{Pd} v_{m,Pd})} \quad [10]$$

Where in this case, A is nucleation frequency of the Pd-Co electrodeposited alloy and N_0 is the number density of active sites for Pd-Co alloy nucleation over the electrode surface, C^* is the pseudo-ion bulk concentration, D_a is the apparent diffusion coefficient and D_w is the mass and charge transport coefficient, x_{Pd} and $v_{m,Pd}$, x_{Co} and $v_{m,Co}$ are the molar fractions and volumes of Pd and Co respectively.

The parameterized form of Eq. 2 is

$$j(t) = P_3 t^{-\frac{1}{2}} \left(1 - \exp\left\{-P_4 \left[t - \frac{1 - e^{-At}}{A}\right]\right\}\right) \quad [11]$$

It is important to mention that in the present case the electrochemical reactions ($Co(II)_{DES} + 2e^- = Co(0)$ and $Pd(II)_{DES} + 2e^- = Pd(0)$) are involved during the electrodeposition of the bimetallic clusters, with the molar volume of the cluster being a linear combination of the molar volumes $v_{m,i}$ of each of the i components, and the mass and charge transport coefficient is given by:

$$D_w = (2D_{Co}\gamma + 2D_{Pd})/(\gamma(2x_{Co} + 2x_{Pd})) \quad [12]$$

with

$$\gamma = C_{Co^*}/C_{Pd^*} \quad [13]$$

where D_{Co} and D_{Pd} are the diffusion coefficients and C_{Co^*} and C_{Pd^*} are the bulk concentrations of the electrodepositing ions in reline solution.

$$x_{Co} = C_{Co^*}/(C_{Co^*} + C_{Pd^*}) \quad [14]$$

and

$$x_{Pd} = 1 - x_{Co} \quad [15]$$

To account for the chemical composition of the electrolytic bath, γ (see Eq. 13) was considered so it can be expressed in terms of the concentration of a single component since $C_{Co^*} = \gamma C_{Pd^*}$ and thus

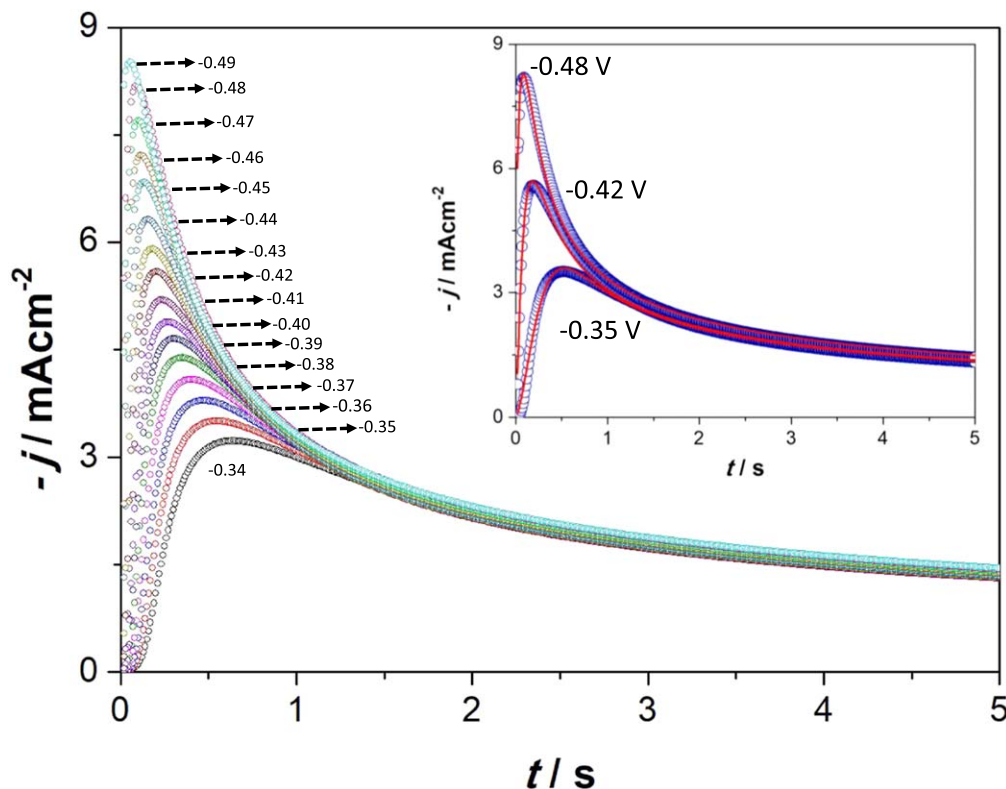


Figure 3. Family of potentiostatic current density transients recorded in the system: GCE/50 mM Co(II), 50 mM Pd(II) in reline DES at 70 °C and the different applied potentials in V vs Ag QRE, indicated in the figure. The inset show comparisons of some of the experimental current density transients (markers) with the theoretical ones (solid red line) obtained from non-linear fitting of Eq. 11 to the experimental data. The best fit parameters are reported in Table IV.

describe the diffusion profile of a pseudo-ion with bulk concentration C^*

$$C^* = C_{Co}^* = \gamma C_{Pd}^* \quad [16]$$

and an apparent diffusion coefficient, D_a

$$D_a = (\gamma D_{Co} + D_{Pd}) / (\gamma + 1) \quad [17]$$

The current density during the electrodeposition of the binary clusters, j_{3D-bc} , is given by Eq. 6, as the planar diffusion flux of the pseudo-ion to the fraction of the electrode covered with diffusion zones, θ_{bc} , see Eq. 8.

Figure 3 inset shows a comparison of some experimental current density transients recorded during the Pd-Co alloy nucleation and growth with the theoretical ones generated by the non-linear fitting of Eq. 11 to the experimental data, where a close agreement between them is readily apparent. The best-fit parameters obtained for the analysis of all the experimental $j-t$ plots are shown in Table IV.

It is important to mention that during the fitting process of the experimental $j-t$ plots either with Eq. 1 or Eq. 11, all the parameters involved were allowed to vary freely. In particular P_3 , see Table IV, resulted practically potential-independent with an average value of (3.10 ± 0.11) $\text{mA s}^{1/2} \text{cm}^{-2}$. This parameter value can also be gathered from the values of the diffusion coefficients, D_{Co} and D_{Pd} , experimentally found, see Tables I and II, respectively, the values of the ions concentrations, $C_{Co(II)}^*$ and $C_{Pd(II)}^*$, in the reline electrolytic bath, and their respective charges, z_{Co} and z_{Pd} , as reported in Table V. It becomes clear that both P_3 values are quite close, therefore, this similitude can be considered also as a proof that supports the validity of the theoretical models used in this work to describe the nucleation and growth processes of Co, Pd, and Pd-Co alloy onto GCE surfaces, from reline-based electrolytic baths.

Average value of the corresponding data reported in † Table I and †† Table II.

Table IV. Best fit parameters corresponding to the non-linear fit of Eq. 11 to the experimental potentiostatic current density transients reported in Fig. 3 and the kinetic information of Pd-Co alloy nucleation and growth, in this system, obtained from these parameters.

$-E$ V	$P_3/\text{mA s}^{1/2} \text{cm}^{-2}$	P_4/s^{-1}	A/s^{-1}
0.34	2.99	5.80	2.87
0.35	3.02	7.79	3.08
0.36	3.03	9.43	5.15
0.37	3.04	8.78	5.15
0.38	3.04	8.76	7.91
0.39	3.04	8.81	11.71
0.40	3.03	10.57	10.83
0.41	3.03	10.64	16.58
0.42	3.06	10.74	20.76
0.43	3.07	11.10	42.69
0.44	3.11	11.59	77.26
0.45	3.17	12.41	154.98
0.46	3.19	13.30	298.65
0.47	3.25	14.43	781.53
0.48	3.32	15.34	1240.55

SEM characterization.—Figure 4 shows SEM images of PdNPs (Figs. 4a and 4b) and PdCoNPs (Figs. 4c to 4f) electrodeposited on the GCE during 10 s (Figs. 4a to 4d) and 120 s (Figs. 4e and 4f) at two different applied potentials -0.42 V (Figs. 4a, 4c and 4e) and -0.48 V (Figs. 4b, 4d and 4f), from the reline DES. Figures 4a and 4b display straightforward apparent likenesses of the PdNPs; the two micrographs indicate that there are mostly medium and larger sized, spherically formed PdNPs. Even so, only one difference comes into

Table V. Estimation of the P_3 value from Eq. 7, and the corresponding experimental data.

$10^5 C_{\text{Co(II)}}^*/\text{mol cm}^{-3}$	$10^5 C_{\text{Pd(II)}}^*/\text{mol cm}^{-3}$	γ	$10^5 C^*/\text{mol cm}^{-3}$	$10^7 D_{\text{Co(II)}}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$10^7 D_{\text{Pd(II)}}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$10^7 D_d/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	z_{Co}	z_{Pd}	x_{Co}	x_{Pd}	$10^7 D_w/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$10^3 P_3/\text{As}^{1/2}\text{cm}^{-2}$
5	5	1^i	5^{ii}	7.9^\dagger	$1.5^{\ddagger\dagger}$	4.7^{iii}	2	2	0.5^{iv}	0.5^v	9.4^{vi}	3.73

Calculated from equation: i (13), ii (16), iii (17), iv (14), v (15), vi (12).

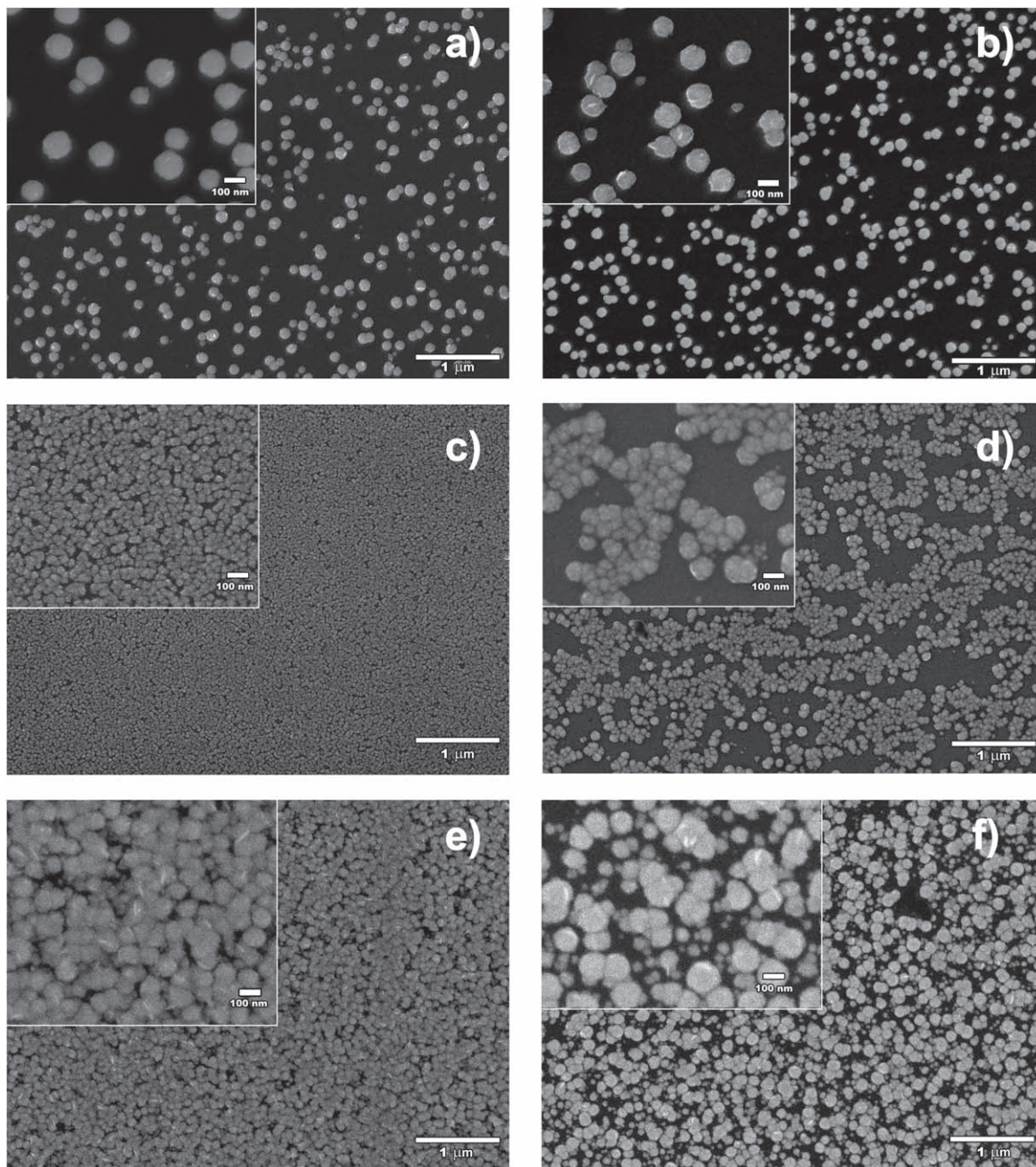


Figure 4. SEM images corresponding to potentiostatic electrodeposition of Pd (a) and (b) and PdCo (c)–(f) on the GCE from reline DES at 70 °C and two different applied potentials: -0.42 (a), (c) and (e) and -0.48 V (b), (d) and (f) at two different times 10 s (a)–(d) and 120 s (e) and (f). All images and their insets were taken at 20 KX and 50 KX, respectively.

sight between the said Figures, wherein Fig. 4b the PdNPs portrayed light-toned fins sticking out through the surface of the particles formed at the higher potential, as if redirecting further growth along one of the compact crystallographic planes comprised in the sphere. Commonly to both micrographs, the density of particles electrodeposited on the substrates is indeed alike. Thus, it can be preliminary summed up, that the potential was not the principal agent to control the resulting morphology and number density of resulting particles: even more, the final sizes attained for the single metal NPs are indeed similar.

It suffices to appreciate two root features among the micrographs presented so far, namely: the diameter and morphology of the PdCoNPs are dependent on the applied potential and the time elapsed. A brief examination of the micrographs and the numerical assessment of sizes corroborates the effect of time in terms of

electrode surface coverage: this is, when the potential becomes more negative and the time longer, the PdCoNPs diameters increase. The density of PdNPs and PdCoNPs was determined from these SEM images as $(0.14 \pm 0.03) \times 10^{10}$ and $(4.23 \pm 0.33) \times 10^{10}$ nuclei cm^{-2} for -0.42 V, respectively, see Figs. 4a and 4c. In Figs. 4b and 4d, the density for -0.48 V was $(0.18 \pm 0.04) \times 10^{10}$ and $(1.03 \pm 0.30) \times 10^{10}$ nuclei cm^{-2} , although the latter PdCoNPs tended to agglomerate notably, in fact doubling in size regarding those portrayed in Fig. 4c, inasmuch as the same evolution time, i.e., 10 s. The average particle size of PdNPs and PdCoNPs electrodeposited at -0.42 V was estimated as (113.0 ± 23.9) and (30.0 ± 3.7) nm, see Figs. 4a and 4c, respectively. Figures 4b and 4d at -0.48 V exhibited the average diameters for PdNPs and PdCoNPs: (122.0 ± 22.5) and (65.0 ± 8.1) nm, respectively. PdNPs electrodeposited at -0.42 V (see Fig. 4a) displayed four times larger an average diameter

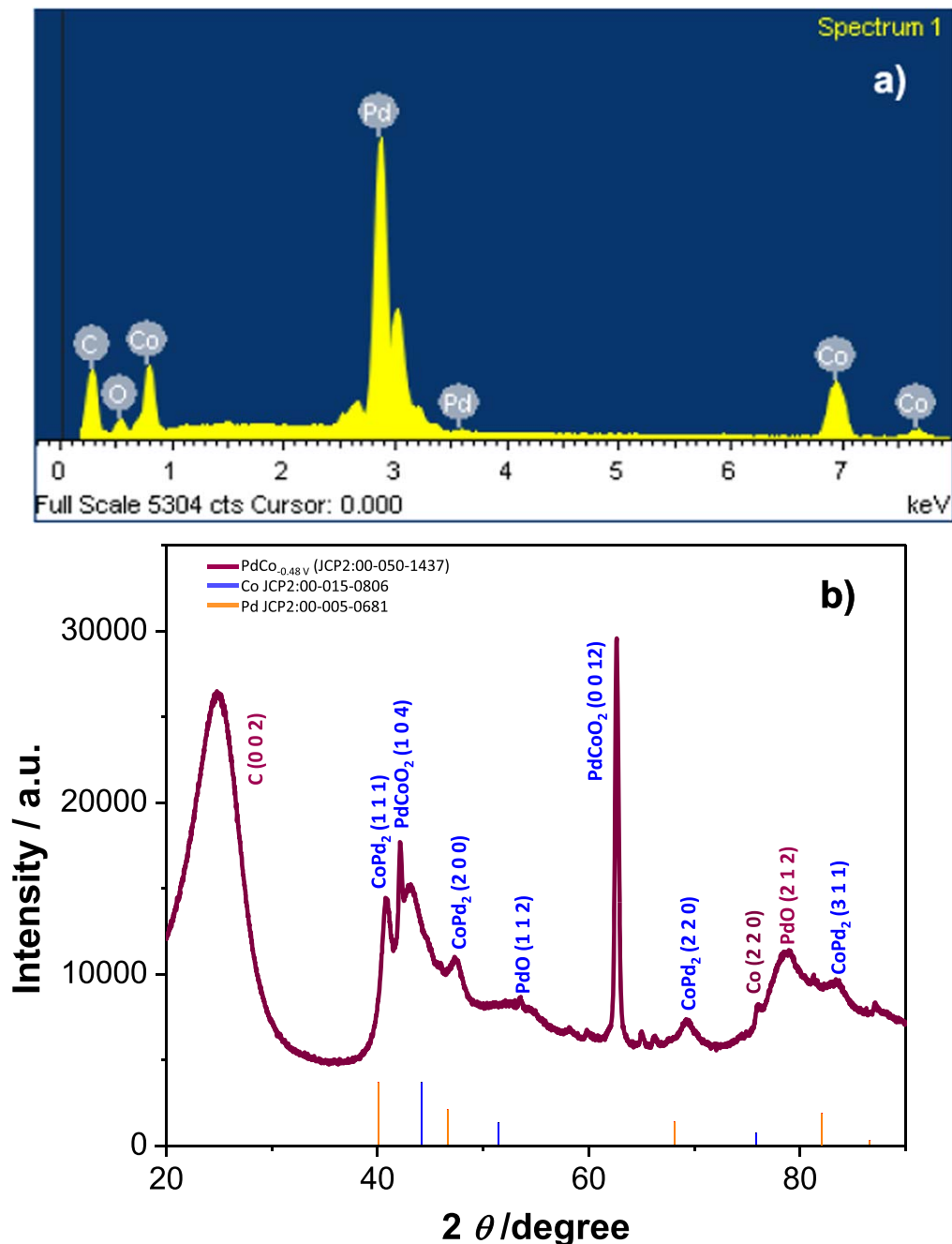


Figure 5. EDS spectrum (a) and XRD pattern (b) of the PdCoNPs electrodeposited on GCE at -0.7 V and -0.48 V, respectively from reline DES.

compared with that of PdCoNPs. For the more negative potential, PdCoNPs were around twice smaller than PdNPs. Insofar as sizes, the NPs in Fig. 4e augmented 3 times their size after 120 s at a constant potential. However, the NPs exhibited in Fig. 4d only doubled their size but are agglomerating considerably, with increasing deposition time (see Fig. 4f). Further on, examination of the micrographs obtained at longer deposition times, namely, 120 s, corresponding now to PdCoNPs, see Figs. 4c and 4d, where that belonging to the alloy NPs obtained at the smaller potential, displayed the densest set electrodeposited. Coverage of the electrode surface in the former is nearly complete, at variance with that obtained at the higher potential of -0.48 V. It is relevant to consider the following assessment of particle sizes at two slightly different potentials, but same times, that compare the results of both Figs. 4c and 4d.

The assessment of the PdCoNPs electrodeposited for up to 120 s, shown in Fig. 4e was 87.96 nm with a standard deviation of 14.39 nm, while for Fig. 4f, the corresponding size after applying -0.48 V was 124.32 nm with a standard deviation of 19.74 nm. Hence, this is the case where the applied potential determined the sizes obtained for the alloyed NPs, giving the latter an increase of approximately 21%.

EDS, XRD and XPS characterization.—Figure 5a depicts EDS spectrum recorded on the GCE electrodeposited with PdCoNPs; it reveals the presence of Co and Pd. The XRD patterns (see Fig. 5b) recorded in this system includes, for the sake comparison, the diffraction lines corresponding to the planes: (111), (200), (220), (311), (222) of both the face centered cubic Pd according with (JCP2:00-046-1043) and the Co (JCP2:00-015-0806). The

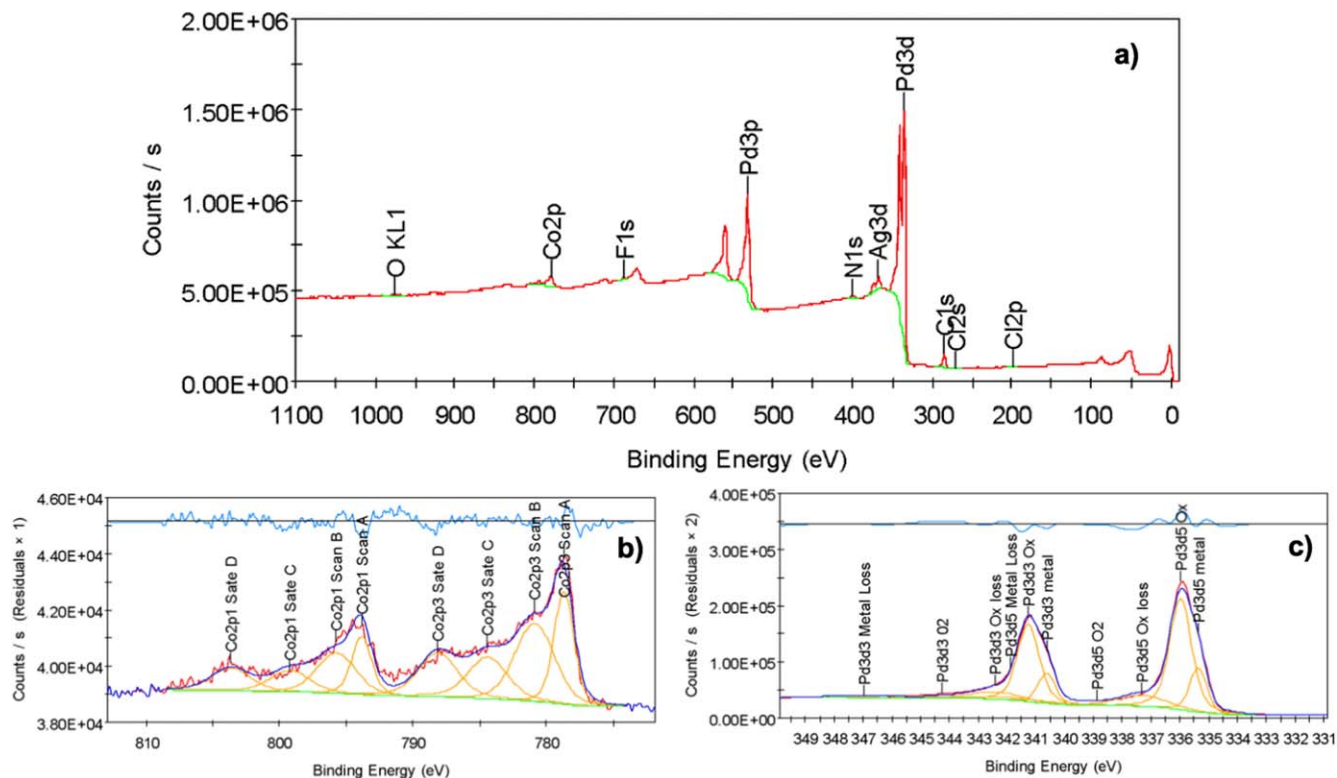


Figure 6. XPS spectra: (a) Survey and high-resolution regions of (b) Co2p and (c) Pd3d of the PdCoNPs electrodeposited on GCE at -0.42 V from reline DES.

Table VI. Comparison of the mass activity of different electrodes toward the FAOR recorded from potentiodynamic experiments.

Electrode	NPs synthesis method	Mass activity/ $\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	References
$\text{Pd}_{-0.42}$ v	Electrodeposition	393 ^{b)}	This work
$\text{Pd-Co}_{-0.42}$ v	Electrodeposition	1031 ^{b)}	
PdAuCo (7:2:1)/NCPM	Chemical reduction using NaBH_4	850 ^{a)}	44
Pd/NCNT	Chemical reduction using NaBH_4	588 ^{a)}	45
Pd/ZDC		220 ^{a)}	
$\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$	Chemical reduction using NaBH_4	221 ^{a)}	46
$\text{Pd}_{19.98}\text{Co}_{0.072}$	Chemical reduction using NaBH_4	962 ^{a)}	
$\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$	Chemical reduction with oleylamine and trioctylphosphine	774 ^{a)}	47
C/PdNPs	Chemical reduction using NaBH_4	150 ^{a)}	48
$\text{Co}_{\text{core}}\text{Pd}_{\text{shell}}/\text{CNT}$	Chemical reduction using NaBH_4	777 ^{a)}	49
$\text{Ni}_{\text{core}}\text{Pd}_{\text{shell}}/\text{CNT}$		997 ^{a)}	
Pd-Ni	Atomic layer deposition	260 ^{c)}	50
Pd-Ag	Chemical reduction using Polyaniline	280 ^{a)}	51
C/Pd	Sonochemical reactions	500 ^{a)}	52

a) Recorded at *50 b) 20 and c) 15 mVs^{-1}

diffraction peaks located at 40.7° , 47.4° , 69.3° and 83.6° are associated with the planes (111), (200), (220) and (311) of the CoPd_2 alloy according with (JCP2:00–050–1437). It is important to mention others authors have also found these diffraction PdCo alloy by chemical methods.^{23,31,40,41} CoPd_2 diffraction peaks are shifted toward greater 2θ values respect to those reported in the crystallographic charts of Pd and Co. Also, other characteristic intense peaks become apparent related to formation of the PdCo alloys oxidized PdCoO_2 (JCP2:00–050–1437) in 42.1° (104), 44.9° (105) and 62.6° (0012), as well as the cobalt oxides CoO (JCP2:00–043–1004) and PdO (JCP2:00–043–1024) located in 42.4° (200), 54.7° (112), 77.5° (222) and 78.9° (212). Further, it can be noted a low intensity peak in 75.8° corresponding to Co (220). Lastly, between 24° and 26° a peak representative of carbon C (002)^{9,42} due to influence of the GCE substrate.

Figure 6 shows XPS spectra recorded on the surface GCE electrodeposited with PdCo alloy. Figure 6a depicts the general survey while Figs. 6b and 6c correspond to the high resolution Co2p and Pd3d regions. From these spectra it becomes clear the presence of zero valence-cobalt (Fig. 6b) and metallic palladium (Fig. 6c). Furthermore, the corresponding oxides can also be recognized. It is worth to mention that within the model developed by Diaz-Morales et al.,³⁸ to describe $j-t$ curves due to electrochemical formation of bimetallic phases, it has been assumed that the volumes of the pure components are additive in the bimetallic deposit, as in the ideal solution. However, upon electrodeposition the metal atoms may either merge forming a liquid or solid solution, segregate into distinct phases, or form intermetallic compounds. In our case, the XRD pattern shows that the deposit obtained when both ions were in solution correspond mainly to a solid solution with minor signals

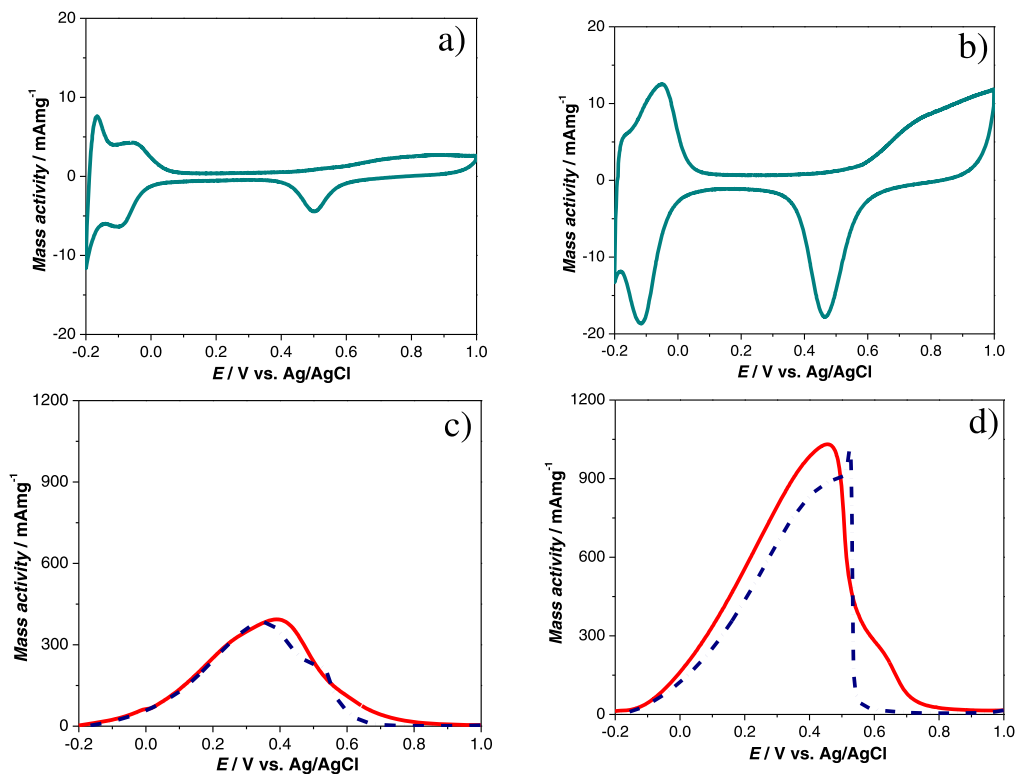


Figure 7. Cyclic voltammograms recorded in the systems a) GCE/PdNPs/0.1 M HClO₄ in the absence (a) and presence (c) of 1.0 M HCOOH and int eh system GCE/PdCoNPs/0.1 M HClO₄ in the absence (b) and presence (d) of 1.0 M HCOOH. The starting potential of CVs in (a) and (b) was at 0.2 V (ocp) meanwhile for CVs in (c) and (d) was -0.2 V. In all cases the potential scan rate was 0.02 V s⁻¹ in the positive direction.

due to pure metal (Co) or to a metal oxide (PdO). No evidence of core-shell structure was gathered from the physical characterization and the single current peak depicted in each $j-t$ plot reported in Fig. 3 strongly suggest the formation of an alloy and not a core-shell configuration, otherwise two current peaks would have to be expected to form as shown by M. Rezaei et al.,³¹ for the electrodeposition of Pd/PdCo from aqueous solution. Furthermore, the thermodynamic phase diagram of the Pd-Co alloy reported by Kafrouni and O. Savadogo⁴³ shows that Pd-Co forms a fcc solid solution for an ample concentration range.

Electrocatalytic oxidation of formic acid by PdNPs and PdCoNPs.—Figure 7 shows a comparison of CVs recorded with PdNPs and PdCoNPs electrodes immersed in an aqueous solution 0.1 M HClO₄ in the absence Figs. 7a and 7b and presence of 1.0 M HCOOH Figs. 7c and 7d, respectively. From Figs. 7a and 7b it can be concluded that in both cases the typical response for Pd in an acid aqueous media was obtained however, the region corresponding to hydrogen process (adsorption and absorption) changes depending on the presence of Co. It is clear that Co favors the hydrogen adsorption and inhibits its absorption. In the presence of HCOOH the maximum mass activity toward FAOR (around 0.4 V) corresponding to the GCE/PdCoNPs electrodes is much higher than that obtained with the GCE/PdNPs. Even more, as shown in Table VI, the PdCoNPs electrodeposited from reline DES depict better performance than other electrodes reported towards FAOR.

Conclusions

The electrochemical methods used in this work, in particular the potentiostatic ones, proved the formation of PdCo nanoparticles on the GCE from their ions dissolved in the DES reline. The morphology, size and density of this NPs were controlled by means of the potential and time imposed to the GCE. For the first time the work presents the mechanism and kinetics of the nucleation and

growth of the PdCoNPs from the analysis of the $j-t$ transients applying a model developed for the electrodeposition of bimetallic phases. It is also shown that PdCoNPs electrodeposited from reline exhibit important mass activity for FAOR.

Acknowledgments

M. Landa-Castro thanks CONACyT for the scholarship granted to pursue doctoral studies. The authors like to thank CONACyT for Project 258487. M. Romero-Romo, E. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, M.G. Montes de Oca-Yemha and M. Palomar-Pardavé wish to thank the SNI for the distinction of their membership and the stipend received. M. Romero-Romo thanks DCBI (UAM-Azcapotzalco) for the sabbatical year granted. The authors are indebted to the anonymous reviewers for the thorough revision of our work that helped its improvement.

ORCID

M. Landa-Castro <https://orcid.org/0000-0002-5376-3488>
 M. Romero-Romo <https://orcid.org/0000-0002-5783-5776>
 E. Arce-Estrada <https://orcid.org/0000-0002-1328-532X>
 P. Morales-Gil <https://orcid.org/0000-0003-1761-8723>
 M.G. Montes de Oca-Yemha <https://orcid.org/0000-0002-1637-1688>
 M. Palomar-Pardavé <https://orcid.org/0000-0002-2944-3599>

References

- M. G. Hosseini, F. Hosseinzadeh, P. Zardari, and M. Darbandi, "Pd-Co nanoparticles decorated on different carbon based substrates as electrocatalyst for O₂ reduction reaction." *Int. J. Hydrog. energy*, **46**, 28513 (2021).
- S. Sobhani, H. Zarei, and J. M. Sansano, "A new nanomagnetic Pd-Co bimetallic alloy as catalyst in the Mizoroki-Heck and Buchwald-Hartwig amination reactions in aqueous media." *Sci Rep.*, **11**, 17025 (2021).
- Y. Wang, C. Liu, and X. Zhang, "One-Step encapsulation of bimetallic Pd-Co nanoparticles within UiO-66 for selective conversion of furfural to cyclopentanone." *Catal. Lett.*, **150**, 2158 (2020).

4. J. Kimling, M. Maier, B. Okenev, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited." *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15700 (2006).
5. N. Tran, Y. Uemura, T. Trinh, and A. Ramlı, "Hydrodeoxygenation of guaiacol over Pd–Co and Pd–Fe catalysts: Deactivation and regeneration." *Processes*, **9**, 430 (2021).
6. F. M. Souza, L. S. Parreira, P. Hammer, B. L. Batista, and M. C. Santos, "Niobium: a promising Pd co-electrocatalyst for ethanol electrooxidation reactions." *J. Solid State Electrochem.*, **22**, 1495 (2020).
7. Z. Dong, P. Gao, Y. Xiao, J. Chen, and W. Wang, "Pd–Co nanoparticles supported on calcined Mg–Fe Hydrotalcites for the Suzuki–Miyaura Reaction in Water with high turnover numbers." *Catalysts*, **9**, 1061 (2019).
8. L. Yang, N. Wang, B. Tao, F. Miao, Y. Zang, and P. K. Chu, "Co(OH)₂ nanosheet arrays electrodeposited with palladium nanoparticles for hydrogen evolution reaction." *J. Alloys and Compd.*, **810**, 151775 (2019).
9. S. S. Hossain, M. M. Alwi, J. Saleem, H. T. Al-Hashem, G. McKay, S. Mansour, and S. S. Ali, "Bimetallic Pd-Co nanoparticles supported on nitrogen-doped reduced graphene oxide as efficient electrocatalysts for formic acid electrooxidation." *Catalysts*, **11**, 910 (2021).
10. Y. Ao, S. Chen, C. Wang, and X. Lu, "Palladium cobalt alloy encapsulated in carbon nanofibers as bifunctional electrocatalyst for high-efficiency overall hydrazine splitting." *J. Colloid Interface Sci.*, **601**, 495 (2021).
11. K. Oishi and O. Savadogo, "Electrochemical investigation of Pd–Co thin films binary alloy for the oxygen reduction reaction in acid medium." *J. Electroanal. Chem.*, **703**, 108 (2013).
12. H. Lei and Q. Zhang, "In situ electrochemical redox tuning of Pd-Co hybrid electrocatalysts for high-performance methanol oxidation: strong metal-support interaction." *J. Colloid Interface Sci.*, **588**, 476 (2021).
13. A. P. Abbott, "Deep Eutectic Solvents and their application in electrochemistry." *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **36**, 100649 (2022).
14. J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent." *Electrochim. Acta*, **276**, 417 (2018).
15. T. L. Manh, E. M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, and M. Palomar-Pardavé, "The Electrochemical society on wetting angles and nucleation energies during the electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon from a deep eutectic solvent." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D694 (2017).
16. I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, T. L. Manh, M. Romero-Romo, E. M. Arce-Estrada, I. Campos-Silva, M. T. Ramírez-Silva, and M. Palomar-Pardavé, "The Electrochemical society mechanism and kinetics of chromium electrochemical nucleation and growth from a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent." *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D393 (2018).
17. M. Palomar-Pardavé, J. Mostany, R. Muñoz-Rizo, L. E. Botello, J. Aldana-González, E. M. Arce-Estrada, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. T. Ramírez-Silva, and M. Romero-Romo, "Electrochemical study and physicochemical characterization of iron nanoparticles electrodeposited onto HOPG from Fe(III) ions dissolved in the choline chloride-urea deep eutectic solvent." *J. Electroanal. Chem.*, **851**, 113453 (2019).
18. E. Rodríguez-Clemente, T. L. Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, and M. Palomar-Pardavé, "Aluminum electrochemical nucleation and growth onto a glassy carbon electrode from a deep eutectic solvent." *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D3035 (2019).
19. M. Landa-Castro, J. Aldana-González, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, and E. M. Arce-Estrada, "Ni–Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline)." *J. Alloys Compd.*, **830**, 154650 (2020).
20. L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "Mechanism and kinetics of palladium nanoparticles electrochemical formation onto glassy carbon, from a deep eutectic solvent (reline)." *J. Phys. Chem. B*, **124**, 3973 (2020).
21. W. Sánchez-Ortiz, J. Aldana-González, T. L. Manh, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, V. Mugica-Álvarez, and M. Palomar-Pardavé, "A deep eutectic solvent as leaching agent and electrolytic bath for silver recovery from spent silver oxide batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 016508 (2021).
22. S. R. Bahadori, R. Hart, and Y.-W. Hao, "Synthesis of cobalt, palladium, and rhenium nanoparticles." *Tungsten*, **2**, 8 (2020).
23. X. Guang-Rui, Z. Ya-Nan, L. Fu-min, Z. Guang-Tao, L. Shu-Ni, Y. Hong-Chang, J. Jia-Xing, and C. Yu, "Cyanogel auto-reduction induced synthesis of PdCo nanocubes on carbon nanowalls: a highly active electrocatalyst for ethanol electrooxidation." *Nanoscale*, **11**, 13477 (2019).
24. R. N. Singh and C. S. Sharma, "Preparation of bimetallic Pd-Co nanoparticles on graphene support for use as methanol tolerant oxygen reduction electrocatalysts." *ETASR - Eng. Technol. Appl. Sci. Res.*, **2**, 295 (2012).
25. M. Vafaei, M. Rezaei, S. H. Tabaian, F. Mahboubi, and D. F. Haghshenas, "Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation." *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 289 (2015).
26. T. Nguyen-Huu-Hung, K. Hyun-Gil, and Y.-S. Yoon, "Effect of Co₃O₄ nanoparticles on improving catalytic behavior of Pd/Co₃O₄@MWCNT composites for cathodes in direct urea fuel cells." *Nanomaterials*, **11**, 1017 (2021).
27. H. Rostami, A. Omrani, and A. A. Rostami, "On the role of electrodeposited nanostructured Pd-Co alloy on Au for the electrocatalytic oxidation of glycerol in alkaline media." *Int. J. Hydrog. Energy*, **40**, 9444 (2015).
28. M. C. Aguirre, B. L. Rivas, L. M. Fabietti, and S. E. Urreta, "Enhanced performance of nano-electrocatalysts of Pd and PdCo in neutral and alkaline media." *J. Appl. Electrochem.*, **49**, 1 (2019).
29. S. Tominaka, T. Momma, and T. Osaka, "Electrodeposited Pd-Co catalyst for direct methanol fuel cell electrodes: Preparation and characterization." *Electrochim. Acta*, **53**, 4679 (2008).
30. Z.-S. Yang and J.-J. Wu, "Pd/Co bimetallic nanoparticles: Coelectrodeposition under protection of PVP and enhanced electrocatalytic activity for ethanol electrooxidation." *Fuel Cells*, **12**, 420 (2012).
31. M. Rezaei, S. H. Tabaian, and D. F. Haghshenas, "Electrochemical nucleation and growth of Pd/PdCo core-shell nanoparticles with enhanced activity and durability as fuel cell catalyst." *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4588 (2014).
32. M. Landa-Castro, P. Sebastián, M. Giannotti, A. Serrà, and E. Gómez, "Electrodeposition of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: Influence of the substrate and deposition potential range." *Electrochim. Acta*, **359**, 136928 (2020).
33. I. E. Espino-López, M. Romero-Romo, M. G. Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation." *J. Electrochemical Soc.*, **166**, D3205 (2019).
34. T. Berzins and P. Delahay, "Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes." *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 555 (1953).
35. B. Scharifker and G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation." *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).
36. B. R. Scharifker and J. Mostany, "Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth. Part I: Number density of active sites and nucleation rates per site." *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 13 (1984).
37. L. Heerman and A. Tarallo, "Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth." *Properties and analysis of transients, Electrochem. Commun.*, **2**, 85 (2000).
38. P. Sebastián, L. E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, and J. Mostany, "Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: A comparative study of electrochemical phase formation from aqueous and deep eutectic solvents." *J. Electroanal. Chem.*, **793**, 119 (2017).
39. O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B. R. Scharifker, "Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases." *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 345 (2013).
40. W. E. Mustain and J. Prakash, "Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media." *J. Power Sources*, **170**, 28 (2007).
41. L. Du, D. Feng, X. Xing, Y. Fu, L. F. Fonseca, and D. Yang, "Palladium/cobalt nanowires with improved hydrogen sensing stability at ultra-low temperatures." *Nanoscale*, **11**, 21074 (2019).
42. R. Kiyani, S. Rowshanzamir, and M. J. Parnian, "Nitrogen doped graphene supported palladium-cobalt as a promising catalyst for methanol oxidation reaction: synthesis, characterization and electrocatalytic performance." *Energy*, **113**, 1162 (2016).
43. L. Kafrouni and O. Savadogo, "Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia." *Prog. Biomater.*, **5**, 147 (2016).
44. H. Kivrak, D. Atbas, O. Alal, M. Çögenli, A. Bayrakceken, S. Mert, and O. Sahin, "A complementary study on novel PdAuCo catalysts: synthesis, characterization, direct formic acid fuel cell application, and energy analysis." *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 21886 (2018).
45. V. Sridhar and H. Park, "Zeolitic imidazolate frameworks as novel precursors for microwave synthesis of carbon nanotubes." *J. Alloys Compd.*, **781**, 166 (2019).
46. O. Er, A. Caglar, B. Ulas, H. Kivrak, and A. Kivrak, "Novel carbon nanotube supported Co@Ag/Pd formic acid electrooxidation catalysts prepared via sodium borohydride sequential reduction method." *Mater. Chem. Phys.*, **241**, 1 (2020).
47. V. Mazumder, M. Chi, M. Mankin, Y. Liu, Ö. Metin, D. Sun, K. More, and S. Sun, "A facile synthesis of MPd (M = Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation." *Nano Lett.*, **12**, 1102 (2012).
48. Z. Cui, P. J. Kulesz, C. M. Li, W. Xing, and S. P. Jiang, "Pd nanoparticles supported on HPMPDPA-MWCNT and their activity for formic acid oxidation reaction of fuel cells." *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 8508 (2011).
49. A. Caglar, M. Cogenli, A. Yurtcan, and H. Kivrak, "Effective carbon nanotube supported metal (M₄Au, Ag, Co, Mn, Ni, V, Zn) core Pd shell bimetallic anode catalysts for formic acid fuel cells." *Renew. Energy*, **150**, 78 (2020).
50. L. Assaud, E. Monyoncho, K. Pitzschel, A. Allagui, M. Petit, M. Hanbücken, E. Baranova, and L. Santinacci, "3D-nanoarchitected Pd/Ni catalysts prepared by atomic layer deposition for the electrooxidation of formic acid." *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**, 162 (2014).
51. F. Geng-Tao, C. Liu, Q. Zhang, Y. Chen, and T. Ya-Wen, "Polyhedral palladium-silver alloy nanocrystals as highly active and stable electrocatalysts for the formic acid oxidation reaction." *Sci Rep.*, **5**, 1 (2015).
52. M. Abdul Matin, J.-H. Jang, and Y.-U. Kwon, "PdM nanoparticles (M = Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions." *J. Power Sources*, **262**, 356 (2006).

Influence of Temperature on the Kinetic Parameters of the Pd-Ni Electroplating Process from Ethaline

To cite this article: Midori Landa-Castro *et al* 2023 *ECS Trans.* **110** 273

View the [article online](#) for updates and enhancements.



 **244th Electrochemical Society Meeting**

October 8 – 12, 2023 • Gothenburg, Sweden

50 symposia in electrochemistry & solid state science

Abstract submission deadline:
April 7, 2023

Read the call for papers &
submit your abstract!

Influence of Temperature on the Kinetic Parameters of the Pd-Ni Electroplating Process from Ethaline

M. Landa-Castro^a, D. Gómez-Pérez^a, M. G. Montes de Oca-Yemha^a, M. A. Romero-Romo^a, M. Gutierrez-Arzaluz^b, M. Palomar-Pardavé^{a,z}

^aDepartamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Reynosa-Tamaulipas, CDMX 02200, México

^bDepartamento de Ciencias Básicas, Área Química Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Reynosa-Tamaulipas, CDMX 02200, México

^zE-mail: mepp@azc.uam.mx

In the present work, the kinetic parameters from the electrodeposition of bimetallic Pd-Ni nanoparticles on the surface of a glassy carbon electrode (GCE) were studied. These parameters are P1 directly related to the diffusion coefficient (D), P2 related to the numerical density of active sites (N0) and the nucleation frequency (A). In addition, the type of nucleation that occurs in electrodeposition, instantaneous or progressive. The electrolytic medium used was an ethaline deep eutectic solvent (DES) for electrodeposition due to its good electrochemical properties. Cyclic voltammetry (CV) and potentiostatic current density transients (j-t) were performed at two temperatures, 25 and 70 °C. The j-t values were used to generate theoretical fittings using the Scharifker and Hills, and the Díaz-Morales models for bimetallic phases.

Introduction

The PdNi alloy is a promising catalyst in fuel cells due to its good efficiency in the oxidation of methanol and ethanol [1], however, the synthesis processes involve complicated steps, temperatures and high costs, like the chemical methods. Therefore the electrodeposition of alloys such as Pd-Ni is a subject attracting wide interest. There is no evidence in the literature on the process of nucleation and electrochemical growth of Pd-Ni bimetallic nanoparticles. It has been reported that the PdNi alloy is a better catalyst for fuels such as methanol and ethanol than those based on Pt. For this reason, the electrodeposition of PdNi alloys is of special interest to researchers: for example, it has been possible to electrodeposit PdNi on gold electrodes, from the solution of 0.01 M PdCl₂ + 0.6 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl at 1000 rpm. The simultaneous electrodeposition of the palladium and nickel alloy showed that it can be obtained despite the difference in their standard potentials, since the current density applied for the formation of the alloy is higher than that of palladium. On the other hand, the Pd_{0.74}Ni_{0.26} coating showed greater efficiency and less reactivity to the oxidation of ethanol in an alkaline medium [2], compared to the synthesized Fe/Pd~80Ni~20 electrode, which showed the best electrochemical activity towards the oxidation of ethanol or methanol in a 1.0 M NaOH solution [3].

Other investigations are oriented towards the electroactivity of PdNi bimetallic nanocoatings generated by electrodeposition towards the oxidation of ethanol for the

production of hydrogen, in sustainable energy applications and ferromagnetic contacts of carbon nanotubes [4, 5]. However, it is important to carry out the study of the bimetallic system to obtain fundamental parameters that help us to know the kinetics of formation of bimetallic nanoparticles based on theoretical models, since there is no evidence in the literature about the nucleation process and electrochemical growth of Pd-Ni bimetallic nanoparticles from DES ethaline.

The theoretical model of Scharifker and Hills [6] that uses the maximum current (i_m) and time (t_m) of the j - t , proposes two types of nucleation, instantaneous if the nuclei grow independently of each other and progressive if the opposite happens, thereby proposing two dimensionless equations.

Instantaneous:

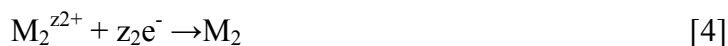
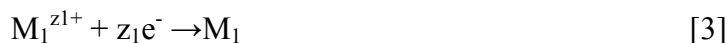
$$j^2/j_m^2 = [1.9542/(t/t_m)][1 - \exp(-1.2564(t/t_m))]^2 \quad [1]$$

Progressive:

$$j^2/j_m^2 = [1.2254/(t/t_m)][1 - \exp(-2.3367(t/t_m)^2)]^2 \quad [2]$$

Where j is the current density given by the potentiostatic transient, t is the experimental time, j_m is the maximum current density and t_m is the maximum time in which j_m occurs.

As for the description of this process associated with bimetallic phases, it is somewhat complex, but it has been shown that the theoretical model of Díaz-Morales et al. [7], has been applied to j - t of bimetallic systems obtained in media such as DES [8]. This model describes the kinetics of electrodeposition of bimetallic systems, which encompasses the reduction of metal ions $M_1^{z_1+}$ and $M_2^{z_2+}$ of the solution:



To obtain the general equation applicable to the electrodeposition of bimetallic clusters, the following equation is stated as follows:

$$\theta_{ex} = N_0\pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \int_0^t (1 - e^{-At}) t dt = N_0\pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \quad [5]$$

With the theorem of Avrami $\Theta = 1 - \exp(-\Theta_{ex})$, and considering the planar diffusion flux to the fraction of the electrode covered with diffusion zones, we get:

$$j = -(D_w F C^* / (\pi D_a t)^{1/2}) (1 - \exp[-N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} (t - ((1 - e^{-At})/A))]) \quad [6]$$

Where, D_a is the apparent diffusion coefficient, D_w the mass and charge transport coefficient, N_0 (numerical density of active sites), k is a constant determined by the conditions of the experiment.

To proceed with the description of the $j-t$ the parameterization of equation [6].

$$j_{total}(t) = (P_1 t^{-1/2}) (1 - \exp\{-P_2 [t - ((1 - \exp(At))/A)]\}) \quad [7]$$

with

$$P_1 = D_w F C^* / (\pi D_a t)^{1/2} \quad [8]$$

$$P_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad [9]$$

With the parameters P_1 and P_2 it is possible to estimate the value of D (diffusion coefficient) and N_0 (numerical density of active sites), taking into account that F is Faraday's constant, C^* is the concentration, t the experimental transient time $j-t$ and finally the value of A can be obtained directly from the theoretical fit.

Experimental

The electrochemical experiments were carried out in a conventional three-electrode electrochemical cell, Pt and Ag wires were used as counter and pseudoreference electrode, respectively; the working electrode was glassy carbon with an exposed area of 0.07086 cm². All CV and chronoamperometry were done at two temperatures, 25 and 70 °C.

The DES was prepared by mixing 1 mol of choline chloride and 2 mol of ethylene glycol, with constant stirring for 24 h, both reagents were previously dried. Once dissolved, the metal salts PdCl₂ and CoCl₂ each at 50 mM were added to the DES, in such a way that 3 solutions with electroactive species were obtained (DES + CoCl₂, DES + PdCl₂ and DES + PdCl₂-CoCl₂). Finally, they were left on the hot plate at 50 °C for 48 h, under constant agitation till the powders dissolved.

Results and Discussion

The potentiodynamic response of the mono- and bi-metallic systems was recorded in Figure 1, although the cathodic peak q_1 (-0.36 V) occurs at the same reduction potential as Pd(II), however, there is an extensive potential window from -0.65 to -1.0 V that does not coincide with the monometallic counterparts. Therefore there is an interaction between the electroactive species of Pd(II) and Ni(II), suggesting the formation of an alloy. Reversing the direction of the cyclic voltammogram, the oxidation of Ni (II) occurs at 0.02 V, in the case of Pd (II) it occurs at potentials similar to the oxidation of Pd, however, there is a decrease in the current, since they are not easy to oxidize due to the presence of the two species, because the bimetallic system is more complex.

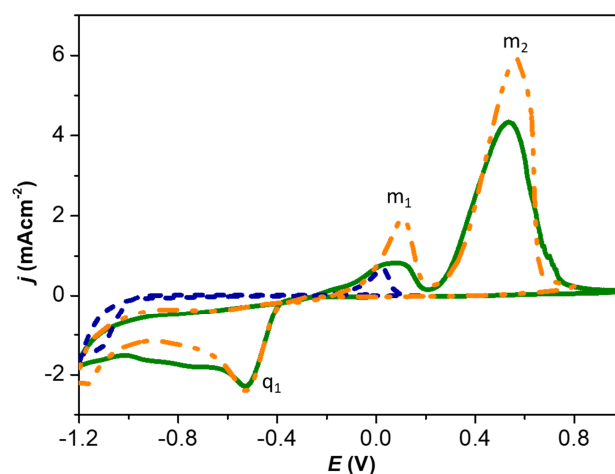


Figure 1. Voltammograms recorded in the systems: GCE / 0.05 M NiCl₂ in the reline DES (·····), 0.05 M PdCl₂ en el reline DES (-.-.-) and 0.05 M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) in the ethaline DES. The potential scan started at 0.2 V (open circuit potential) in the negative direction at 50 mVs⁻¹ and 25 °C.

With the increase in temperature, two peaks I_1 and I_2 are formed at -0.52 and -0.81 V, respectively, which are located at different reduction potentials of the monometallic species; in addition, the reduction peaks shift to more positive potentials than the monometallic cobalt. Reversing the direction of the scan, it becomes evident the formation of 3 oxidation peaks (K_1 at -0.24, K_2 at 0.26, K_3 at 0.49) located at potentials totally different from those registered for Ni(II) monometallic systems at 0.15 V and Pd(II) (-0.01 and 0.6 V). This reinforces the theory that the oxidation belongs to a new species different from monometallic systems, previously reduced in the cathodic scan.

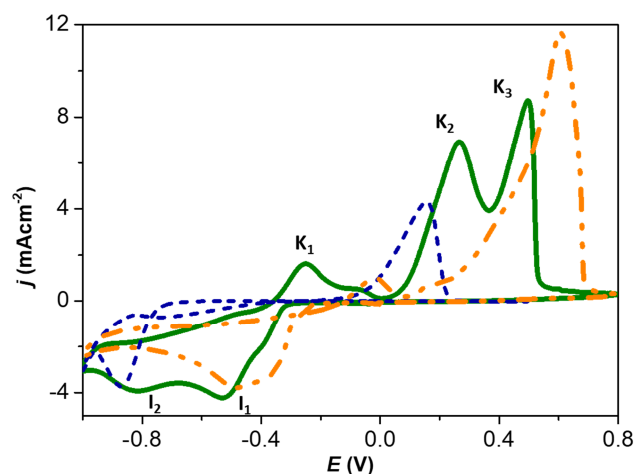


Figure 2. Voltammograms recorded in the systems: GCE / 0.05 M NiCl₂ in the reline DES (·····), 0.05 M PdCl₂ in the reline DES (- - -) and 0.05 M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) in the ethaline DES. The potential scan started at 0.2 V (open circuit potential) in the negative direction at 50 mVs⁻¹ and 70 °C.

Figure 3 shows the $j-t$ obtained in the bimetallic systems at 25 and 70 °C, under the same potential and time conditions. An increase in current density is observed due to the application of a potential that generates the formation of metallic nuclei on the surface of the glassy carbon substrate. During this stage, the nuclei develop surrounding diffusion zones that overlap amongst them. As the radii of the diffusion zones increase, the current maximum is followed by a current decrease corresponding to linear mass transfer. The increase in temperature gives greater mobility to the Pd(II) and Ni(II) ions, generating a greater reduction current.

It should be mentioned that the potentiostatic transients recorded in the CV / PdCl₂-NiCl₂ system in reline is the electrochemical response of Pd(II) and Ni(II) in the DEP, this is possible by subtracting the experimental response of the DEP free of Pd(ions II) and Ni(II), related to pseudo-capacitive processes that occur during the double layer formed by the CV / DEP interface, from the graphs obtained under the same conditions.

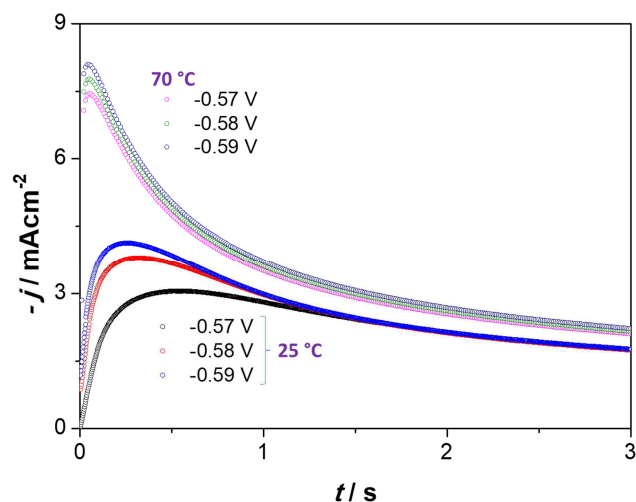


Figure 3. Potentiostatic current density transients obtained in the system: GCE / 0.05 M Pd-Ni in the ethaline DES, at potentials of -0.57, -0.58 and -0.59 V, at 25 and 70 °C.

Figure 4 shows representative dimensionless plots of the experimental $j-t$ and the instantaneous (Eq. 1) and progressive (Eq. 2) curves according to the theoretical model of Scharifker and Hills [6]. According to the fitting, the process is carried out by instantaneous nucleation at $t < t_{\max}$ at a potential of -0.57 V, however, the nucleation mechanism can be affected by temperature and the presence of two species Pd and Co. Therefore the theoretical fittings of the $j-t$ of Figure 3 were made with the Díaz-Morales model (Eq. 7). There is a good agreement of the $j-t$ (Figure 4) regardless of the system temperature, thus confirming the formation of a Pd-Ni alloy. Table I and II show the values of the parameters obtained after the fitting with the bimetallic phase model at 25 and 70 °C.

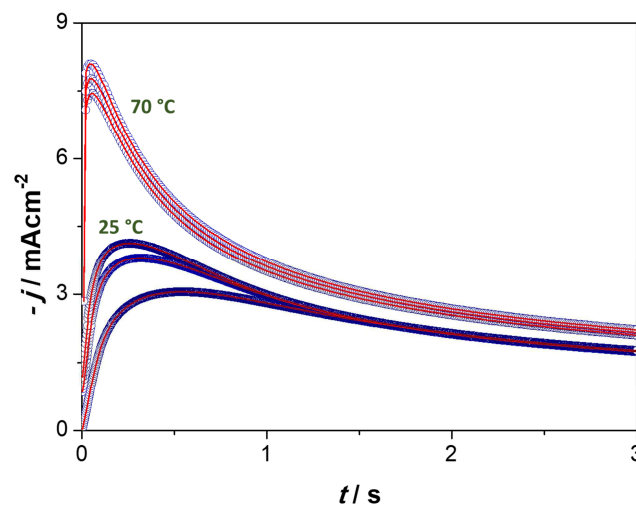


Figure 4. Potentiostatic current density transients obtained in the system: GCE / 0.05 M Pd-Ni in the ethaline DES, at potentials of -0.57, -0.58 and -0.59 V, at 25 and 70 °C and its theoretical fit (red line) with equation 7 of the theoretical model of bimetallic phases.

P_1 is directly related to D_a and D_w , therefore its value remains constant at the same temperature, however, a slight increase in the average value of P_1 is noted at 25 °C (2.98 $\text{mAcm}^2\text{s}^{1/2}$) to 3.74 $\text{mAcm}^2\text{s}^{1/2}$ at 70 °C, on the other hand, the increase in the value of the nucleation frequency with respect to potential and temperature is clearly seen, as well as the parameter P_2 , which is directly related to N_0 .

TABLE I. Parameters obtained from the theoretical fitting of the $j-t$ experimental plots at 25 °C, reported in Figure 4.

-E (V)	$P_1/ \text{mAcm}^2\text{s}^{1/2}$	A/s⁻¹	P_2/s^{-1}
0.57	3.03	47.06	2.60
0.58	2.98	55.30	4.00
0.59	2.93	66.52	4.89

TABLE II. Parameters obtained from the theoretical fitting of the $j-t$ experimental plots at 70 °C, reported in Figure 4.

-E (V)	$P_1/ \text{mAcm}^2\text{s}^{1/2}$	A/s⁻¹	P_2/s^{-1}
0.57	3.64	1047	10.32
0.58	3.74	1256	10.58
0.59	3.84	1336	10.83

Conclusions

The CV show the presence of two cathodic potentials peaks different from those of reduction potentials of their individual components, the same happens in the oxidation of the previously formed species.

Potentiostatic current density transients show a single peak indicating co-deposition of metals. P_1 of both systems is in the same order of magnitude, however the value increases due to the increase in temperature, that is, the movement of ions and cations in the liquid is improved, accelerating the oxidation and reduction process through increased mass transport to the electrode.

Acknowledgments

MLC thanks CONACyT for the doctoral grant to carry out postgraduate studies. To the Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco (UAM-A) and the Materials Engineering Area, Department of Materials, for the use of their facilities in the development of this research. Also, thanks to the Postgraduate in Sciences and Engineering, Materials Line of the UAM-A, for the consumables purchased with the financial support provided. EAE, MGMOY, MEPP and MARR thank the SNI for the distinction of their membership and the stipend received.

References

1. Z. Qi, H. Geng, X. Wang, C. Zhao, H. Ji, C. Zhang, J. Xu, and Z. Zhang, *J. Power Sources*, **196**, 5823, (2011)
2. E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin, and E. Valles, *J. Electroanal. Chem.*, **658**, 18 (2011).
3. E. A. Mernissi Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckenooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn, and J. Ustarroz, *J. Phys. Chem.*, **121**, 9337 (2017)
4. Y. Wanga, C. Yanga, J. Hea, W. Wanga, N. Mitsuzake, and Z. Chenb, *Appl. Surf. Sci.*, **372**, 1 (2016).
5. A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, and G. Forrest, *Electrochim. Acta.*, **176**, 718 (2015).
6. B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.*, **28**, 879 (1983).
7. M. Landa-Castro, J. Aldana-González, M.G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, E.M. Arce-Estrada, and M. Palomar-Pardavé, *J. Alloys and Compd.*, **830**, 154650, (2020).
8. O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, and R. Scharifker. *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 345, 2013.

Analysis of the Nucleation and Growth of Pd-Co on Glassy Carbon from Ethaline at 298 K Using the Theoretical Model for Bimetal Phases

To cite this article: Midori Landa-Castro *et al* 2023 *ECS Trans.* **110** 281

View the [article online](#) for updates and enhancements.

You may also like

- [The Potential of Pd/CX100 to Use as Anode in a Paper-Based Microfluidic Fuel Cell for the Oxidation of Crude Glycerol Samples](#)
Raúl Carrera-Cerritos, Rosalba Fuentes-Ramírez, Juan Manuel Olivares-Ramírez et al.
- [Carbon-Supported Palladium-Cobalt-Noble Metal \(Au, Ag, Pt\) Nanocatalysts as Methanol Tolerant Oxygen-Reduction Cathode Materials in DMFCs](#)
J. Mathiyarasu and K. L.N. Phani
- [Analysis of the Transport Number of Cadmium and Lead from an Extract of Soils Contaminated with Mining Seals through a Commercial Membrane](#)
Guadalupe Vazquez Rodriguez, Juan Carlos Baltazar Vera, Lucia Guadalupe Alvarado Montalvo et al.

Analysis of the Nucleation and Growth of Pd-Co on Glassy Carbon from Ethaline at 298 K Using the Theoretical Model for Bimetal Phases

M. Landa-Castro^a, V. D. García-Santana^a, M. G. Montes de Oca-Yemha^{a*}, E. Arce-Estrada^b, M. Palomar-Pardavé^a, and M. A. Romero-Romo^a

^a Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Reynosa-Tamaulipas, CDMX 02200, México

^b Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Lindavista Nte, CDMX 07738, México

*E-mail: mgmoy3108@gmail.com

In this project, the process of Pd-Co bimetallic electrodeposition on glassy carbon was studied using a choline chloride and ethylene glycol deep eutectic solvent (DES) at a temperature of 25 °C. The methodology applied for the electrochemical study comprised usual electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV) and Chronoamperometry (CA). The latter showed the alloy reduction peaks, as well as the potential interval and sweep rates where a satisfactory response of the deposits was established. In addition, the type of nucleation of the alloy NPs is presented through theoretical models, as well as the value of the (apparent) diffusion coefficient, numerical density of active sites and nucleation frequency. Finally, the conclusions obtained prove that the DES used was as an optimal medium that favored the electrodeposition of the Pd-Co alloy.

Introduction

Currently there is a lot of interest from the industries to improve and innovate their manufacturing processes, as well as diversify the resulting products in order to make them more efficient, economical and sustainable. Nanotechnology is one of the areas with a wide range of materials, manufacturing processes, and technologies that are used to create and improve many products that are used every day. Electrodeposition is a process that makes it possible to obtain surface layers, generally metallic, with very different thicknesses, from a thin monometallic film or with other metals by donating electrons in order to improve their properties, such as electrical resistance, resistance to wear, resistance to corrosion or simply used as decoration giving materials of high performance and quality (1, 2).

This process involves a sequence of stages that involves matter transport, charge transfer, and the formation of new crystalline structures. It consists of immersing the metal electrode in an electrolytic medium, inducing the reduction of positive ions (cations) by applying an appropriate potential, subsequently these ions are transported to the surface of the substrate, causing an adsorption phenomenon to form a new compound phase of metallic or bimetallic cores (3).

The nanoparticles formed during electrodeposition have an average size between 1 and 100 nm (4, 5). Among the most important applications of working with nanoparticles are the manufacture of fuel cells, biosensors and catalysts. One of the main advantages for which this method becomes an optimal alternative is that it allows modifying the structure and properties of nanoparticles such as size, thickness, composition and morphology considering various experimental variables inherent to the process, among which density stands out. current, pH, temperature and composition (1).

Hence, the mechanism of nucleation and growth of the deposits of this alloy on a glassy carbon substrate can be described by potentiostatic current density transients (j - t) and determine the value of the nucleation frequency (A), using mathematical models that explain these phenomena through theoretical models of bimetallic phases. In particular, the Scharifker-Hills model (6) allows us to identify whether a process is instantaneous or progressive that also contemplates the concept of flat diffusion zones.

$$j^2/j_m^2 = [1.9542/(t/t_m)] [1 - \exp(-1.2564(t/t_m))]^2 \quad [1]$$

$$j^2/j_m^2 = [1.2254/(t/t_m)] [1 - \exp(-2.3367(t/t_m)^2)]^2 \quad [2]$$

Where:

j is the experimental current density in mAcm^{-2}

j_m is the maximum current density.

t is the experimental time.

t_m is the time at which the maximum current density appears

The Heerman and Tarallo model (7) is optimal for calculating the kinetic parameters for palladium electrodeposition, since it is based on the concept of flat diffusion zones.

$$j(t) = zFC_0(1/(\pi Dt))^{1/2}(\Phi/\Theta)(1 - \exp[-\alpha N_0(\pi Dt)^{1/2}t^{1/2}\Theta]) \quad [3]$$

Where:

Z = number of electrons

D = diffusion coefficient (cm^2s^{-1})

F = Faraday constant (C mol^{-1})

C_0 = mass concentration of electrodepositing ions (molcm^{-3})

t = time (s)

N_0 = number density of active sites for nucleation of the alloy (cm^{-2})

A = nucleation frequency for deposition of the alloy (s^{-1})

Φ = diffusion zones

Θ = surface coverage

In addition, the nucleation kinetics and growth of the Pd-Co alloy could be described by the Díaz-Morales model (8) applied to diffusion-controlled three-dimensional nucleation for bimetallic phases, through the analysis of potentiostatic current transients. The current density obtained from the formation of the Pd-Co alloy is determined by the diffusion flux to the fraction of the electrode covered by diffusion zones.

$$j = -(D_w F C^* / (\pi D_a t)^{1/2}) (1 - \exp[-N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} (t - ((1 - e^{-At})/A))]) \quad [4]$$

Where

D_w = mass and charge transport coefficient (cm^2s^{-1})

D_a = apparent diffusion coefficient (cm^2s^{-1})

C^* = mass concentration of electrodepositing ions (molcm^{-3})

$$k = (8\pi C^* (X_1 V_{m,1} + X_2 V_{m,2}))^{1/2} \quad [5]$$

$X_1 V_{m,1}$, $X_2 V_{m,2}$ = molar volumes of each species

Lastly, Palomar-Pardavé et al. (9), proposed a theoretical model that allows demonstrating nucleation and growth with concomitant reactions, obtaining three-dimensional diffusion-controlled nucleation and reduction of protons on the surface of metallic nuclei.

$$j_{\text{total}}(t) = (P_1^* + P_4^* t^{-1/2}) \times (1 - \exp[-P_2(t - ((1 - \exp(P_3 t))/P_3))]) \quad [6]$$

With

$$P_1^* = P_1 (2C_0 M / \pi \rho)^{1/2} \quad [7]$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad [8]$$

$$k = (8\pi C_0 / \rho)^{1/2} \quad [9]$$

$$P_3 = A \quad [10]$$

$$P_4 = 2FD^{1/2} C_0 \pi^{-1/2} \quad [11]$$

Where

M = molecular weight (gmol^{-1})

ρ = density (cm^3s^{-1})

Experimental

All the experiments were carried out in a typical three-electrode electrochemical cell with glassy carbon as working electrode (GCE) with area 0.07068 cm^2 , a platinum wire as counter electrode (CE) and a silver wire as pseudo-reference electrode (E-PR), which were connected to a VersaSTAT 4 potentiostat-galvanostat; the working temperatures were 25 and 70 °C controlled by means of a thermostated recirculating bath.

Preparation of the DES and Pd-Co+DES solutions

The mixture of Choline Chloride (ChCl): Ethylene Glycol (EG) was prepared in a 1:2 molar ratio. Subsequently, the mix of solids was heated while stirring continuously to a temperature of 50 °C until a homogeneous, transparent and colorless liquid was obtained.

The precursor solutions were prepared adding the electroactive species formed by the cobalt and palladium salts in a 1:1 molar ratio at a 0.05 M concentration of each species, were added to the DES. The solutions will be left in the electric hot plate to reach 50 °C with constant agitation for a period of 48 hours until the solution is complexed.

Electrochemical Study

Cyclic voltammetries were performed from the open circuit potential (OCP) in the cathodic direction over a potential range of -1.2. to 1.0 V, at 25 °C with different sweep rates (5, 10, 20, 30, 40, 50 and 60 mV/s). This led to know the oxidation and reduction potentials of the Co(II)-Pd(II) species. Subsequently, with the potentials obtained from the voltammetry, the potentiostatic current density transients were evaluated under the same temperature conditions. For the maintain the same surface electrode at the beginning of each experiment, mechanical cleaning was performed on each of the electrodes used, in addition to electrochemical cleaning at an oxidation potential for 240 s. Finally, the kinetic parameters of number density of active sites, (N_0), the nucleation frequency (A), and the diffusion coefficient (D), using theoretical models of Scharifker-Hills and Díaz-Morales.

Results and discussion

Potentiodynamic studies

Figure 1 shows a comparison of the bimetallic system $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2/\text{DES}$ with the monometallic systems of PdCl_2/DES and CoCl_2/DES , starting the potential scan at the OCP (0.0 V) in the cathodic direction. A cathodic peak appeared, ml at potentials similar to the reduction potential of Pd(II) at -0.52 V, however at more negative potentials such as -0.97 V there is clear evidence of the formation of a second reduction peak that does

not coincide with monometallic systems. Unlike this, Co(II) presents its reduction at a more negative potential (-1.17 V); this is clear evidence that there is an interaction between the electroactive species of Pd(II) and Co(II). Since Co(II) electrodeposits at less negative potentials, this strongly suggests that most likely, there is an interaction between the two ions. Once the limit of the potential window is reached, the scan is inverted in the anodic direction where three oxidation peaks form at -0.36 (q_1), 0.04 (q_2) and 0.45 V (q_3), where q_1 does not correspond to the oxidation of some monometallic system, while q_2 and q_3 are displaced to less positive potentials, that may be due to the formation of bimetallic phases.

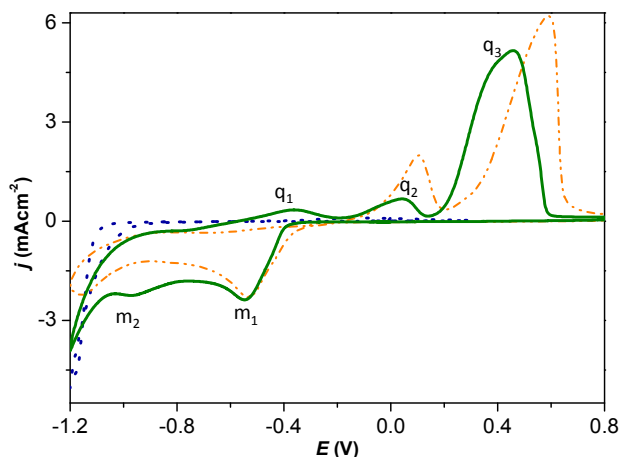


Figure 1. Cyclic voltammograms recorded in the systems: GCE / 0.05 M CoCl₂ in the reline DES (·····), 0.05 M PdCl₂ in the reline DES (- - -) and 0.05 M CoCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) in the ethaline DES. The potential scan started at 0.0 V (open circuit potential) in the negative direction at 50 mVs⁻¹, at 25 °C.

Potentiostatic studies

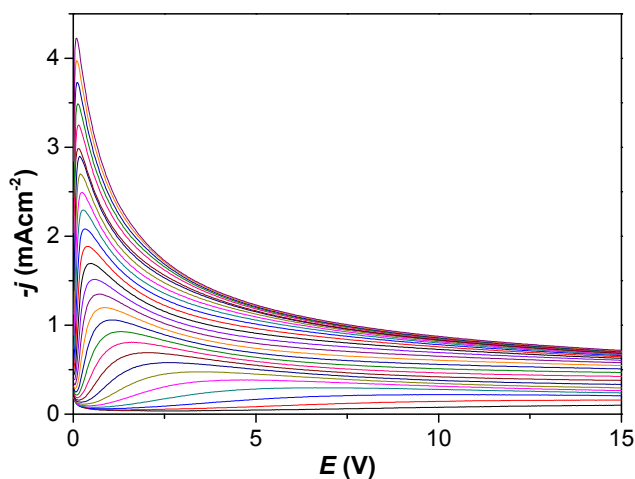


Figure 2. Potentiostatic current density transients obtained in the system: GCE / 0.05 M Pd-Co in the ethaline DES, at potentials between -0.30 and -0.50 V, at 25 °C.

Figure 2 shows the potentiostatic current transients obtained from the voltammetric response of the PdCl₂-CoCl₂/DES bimetallic system on GCE at 25 °C in the potential range of -0.30 to -0.50 V, with an increase of 0.01 V between each j-t. Each of them shows the typical form of nucleation and growth, with a current maximum at decreasing times due to the increase in reduction potential. The j-t does not show overlap at $t > t_{\max}$, this can be explained by the presence of concomitant reactions that occur simultaneously with the reduction of electroactive species (9).

Theoretical fitting, Scharifker and Hills

Figure 3 presents representative dimensionless graphs of the experimental j-t and the instantaneous (Eq. 1) and progressive (Eq. 2) curves according to the theoretical model of Scharifker and Hills (6). According to the fitting, the process is carried out by instantaneous nucleation at $t < t_{\max}$ at a potential -0.44 V, however, the nucleation mechanism can be affected by the increase in potential as in this case, so the model does not display a good fit with the experimental data, but it provides us with additional data such as the presence of a concomitant reaction in the process of nucleation and growth of Pd-Co NPs.

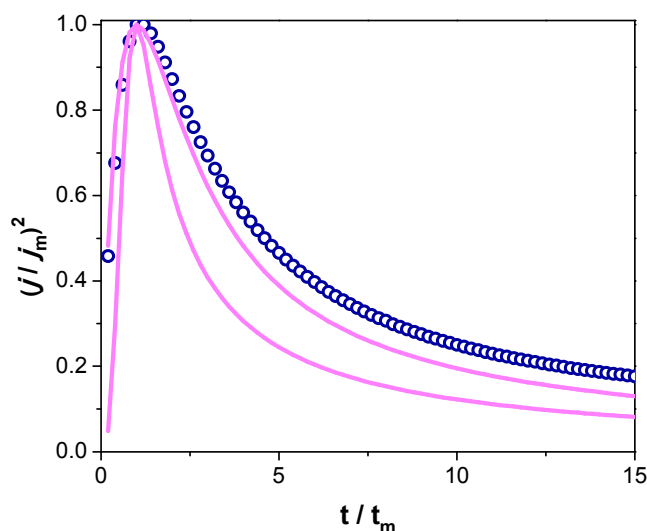


Figure 3. Non-dimensional j-t curve obtained in the GCE / 0.05 M Pd-Co system in the ethaline DES at a potential of -0.44 V, at 25 °C.

Theoretical fitting, model of bimetallic phases (Díaz-Morales)

It takes into account that it is a Pd-Co bimetallic system that includes the value of the parameter P_4 , Eq. 12 of the Palomar-Pardavé et al. (8) model applied to processes of nucleation and growth kinetics that involve the concomitant reaction with the residual water on the surface of the deposit. There is the probability of concomitant reactions, the

potentiostatic transients obtained were fitted with the theoretical composite model of Díaz-Morales (8), Eq. 4, plus Palomar Pardavé et al., Eq. 6, which allows describing the j - t of Pd-Co.

$$j_{\text{total-cb}}(t) = j_{\text{cb}}(t) + j_{\text{RA}}(t) \quad [12]$$

Where j_{cb} is the current density of the formation of bimetallic centers, j_{RA} is the current density of the reduction of residual water on the previously formed bimetallic centers.

From Figure 4 it can be determined that the experimental j - t exhibit a good theoretical fit with the general equation of the aforementioned theoretical model, with which the parameters P_1 , P_2 and the nucleation frequency, A , referred to in Table I for each of the applied potentials, during deposition of Pd(II)-Co(II), obtained with the parameterized equation 6, including the value of the parameter P_3 of the model of Palomar-Pardavé et al. (9), applied to processes of nucleation and growth kinetics that involve the concomitant reaction of residual water on the surface of the deposit.

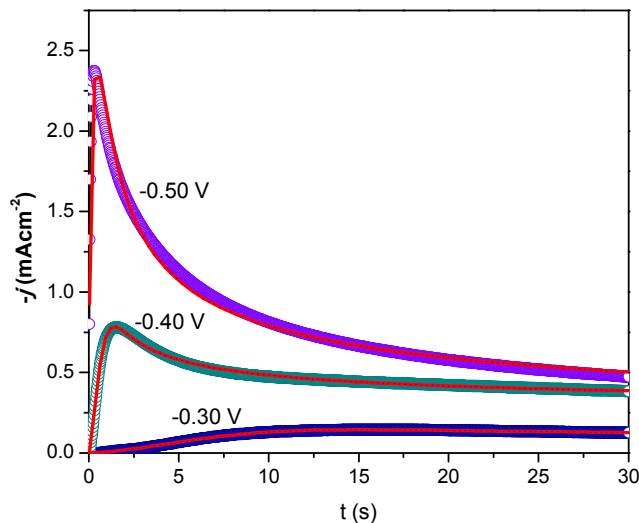


Figure 4. Comparison between experimental current density potentiostatic transients (markers) obtained at potentials of -0.30, -0.40 and -0.50 V in the Pd-Co system in ethaline at 25 °C on GCE and their theoretical fit (solid red lines) with the model from Díaz-Morales et al. (solid red line).

$$j_{\text{total}}(t) = (P_3 + P_1(t^{-1/2})) \times (1 - \exp[-P_2(t - ((1 - \exp(At))/A))]) \quad [13]$$

From the parameterized equation (13), the value of the parameters P_1 , P_2 and P_3 was obtained (Table I), P_1 is directly related to D , therefore it remains constant. On the other hand, the increase of the nucleation frequency with respect to the potential, as well as the

parameters P_2 and P_3 that are directly related to N_0 and the reduction of residual water, respectively. The value of A increases with the value of potential as well as the contribution of the residual water.

TABLE I. Parameters obtained from the theoretical fitting of each of the experimental plots j - t reported in Figure 2

$-E$ (V)	$P_1/ \text{mAcm}^2\text{s}^{1/2}$	A/s^{-1}	P_2/s^{-1}	P_3/mAcm^{-2}
0.30	0.66	0.04	0.81	0.06
0.32	0.69	0.13	0.40	0.03
0.33	0.63	0.13	0.69	0.03
0.34	0.67	0.12	1.10	0.03
0.35	0.69	0.13	1.64	0.05
0.36	0.69	0.14	2.41	0.07
0.37	0.68	0.17	3.30	0.10
0.38	0.66	0.26	3.72	0.14
0.39	0.66	0.46	3.53	0.18
0.40	0.68	0.78	3.31	0.22
0.42	0.72	1.43	2.93	0.25
0.43	0.81	2.66	2.57	0.27
0.44	0.93	5.04	2.29	0.28
0.45	1.09	9.36	2.11	0.30
0.46	1.26	16.73	2.03	0.31
0.47	1.45	30.74	2.00	0.33
0.48	1.63	59.16	2.04	0.34
0.49	1.79	125.39	2.14	0.37
0.50	1.94	672.44	2.29	0.38

Conclusions

In this research, the j - t obtained from the Pd-Co system in ethaline have been described with the bimetallic phases model. The CV show the presence of two cathodic peaks at potentials different from the reduction potentials of their individual components, the same happens in the oxidation of the previously formed species.

There is an interaction between the ions of the two electroactive species which gives rise to a possible alloy. The potentiostatic current density transients show a single peak indicating with this the co-deposition of the metals.

Acknowledgments

MLC thanks CONACyT for the financial support granted to undertake her doctoral postgraduate studies. To Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco (UAM-A) and the Area Ingeniería de Materiales, from the Department of Materials for the use of the experimental facilities throughout the duration of this research. Also, MLC thanks the Postgraduate study program in Materials Science and Engineering of UAM-A, for the consumables acquired with the financial support given. MGYOY, MEPP and MARR thank the SNI for the distinction of their membership and the stipend received.

References

1. U. Nur, K. Kok, and I. Ng, Electrodeposition: Principles, applications and methods nuclear technical convention, **44**, 49 (2011).
2. M. Ciobanu, J. P. Wilburn, M. L. Krim and D. E. Cliffel, in Handbook of Electrochemistry: 1 – Fundamentals/2007, C. G. Zoski, Editor, ISBN 9780444519580, p. 3, Elsevier, Nashville, USA (2007).
3. Pages 3-29, Abhishek Lahiri and Frank Endres, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D597 (2017).
4. S. Santos, B. Gabriel, M. Blanchy, O. Menes, D. García, M. Blanco, N. Arconada, and V. Neto, *Materials Today: Proceedings*, **2**, 456 (2015).
5. A. Aguilar-Tapia, and R. Zanella, *Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, **10**, 72 (2017).
6. B. Scharifker, and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).
7. L. Heerman, and A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, **470**, 70 (1999).
8. O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, and B. Scharifker, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 346 (2013).
9. M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce, and M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta*, **50**, 4736 (2005).
10. V. Isaev, Y. Zaykov, O. Grishenkova, A. Kosov, and O. Semerikova, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D852. (2019).

Evaluation of Pd-Co Bimetallic Electrocatalysts in the Formic Acid Oxidation Reaction

To cite this article: Midori Landa-Castro *et al* 2023 *ECS Trans.* **110** 291

View the [article online](#) for updates and enhancements.

You may also like

- [Enhanced blocking temperature in \(Pt/Co\)_n/IrMn/Co and \(Pd/Co\)_n/IrMn/Co trilayers with ultrathin IrMn layer](#)
G Vinai, J Moritz, S Bandiera et al.
- [Analysis of the Nucleation and Growth of Pd-Co on Glassy Carbon from Ethaline at 298 K Using the Theoretical Model for Bimetal Phases](#)
Midori Landa-Castro, Victor Daniel García-Santana, Maria Guadalupe Montes de Oca Yemha et al.
- [The role of electron confinement in Pd films for the oscillatory magnetic anisotropy in an adjacent Co layer](#)
Sujit Manna, M Przybylski, D Sander et al.

Evaluation of Pd-Co Bimetallic Electrocatalysts in the Formic Acid Oxidation Reaction

M. Landa-Castro^{a*}, M. G. Montes de Oca-Yemha^a, M. A. Romero-Romo^a, E. Arce-Estrada^b, M. Palomar-Pardavé^a and P. Morales-Gil^c

^aDepartamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Reynosa-Tamaulipas, CDMX 02200, México

^bDepartamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Lindavista Nte, CDMX 07738, México

^cLaboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Instituto Mexicano del Petróleo, San Bartolo Atepehuacan, CDMX 07730, México

*E-mail: midorilc5@gmail.com

The main focus of this research is the synthesis and evaluation of Pd-Co bimetallic catalysts, in the formic acid electrochemical oxidation reaction (FAOR). The catalysts used were synthesized by electrodeposition using a choline chloride and urea Deep Eutectic Solvent (DES) termed reline, as electrolytic medium. Electrodeposition potentials were previously selected after analysis by Cyclic Voltammetry (CV) and used in Chronoamperometry (CA). The electrode modified with bimetallic nanoparticles (NPs) was used for FAOR, which is a key reaction in direct formic acid fuel cells (DFAFCs). Electrodeposits were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) to determine diameters, morphology and analysis of elements that make up the bimetallic NPs.

Introduction

Fuel cells (FCs) are electrochemical devices that have been designed and manufactured to have intensive applications as alternative sources of energy, in an effort to improve the present troublesome energy panorama, still dominated by fossil fuels. The great interest that currently exists in this type of system lies in its cleanliness, versatility, modular capacity and high efficiencies obtained in the transformation of chemical energy into electrical energy (1). The global demand for new materials that are capable of displaying high efficiencies in energy conversion, storage, and use has led to new research areas devoted to develop materials with high surface-to-volume ratios (1). In recent years, mono- and bimetallic palladium-based NPs have been studied for their direct application in modern FCs technology (2, 3). There is more interest in bimetallic NPs as they have superior catalytic properties that differ from their monometallic and thin film counterparts, due to the addition of the second metal leading to fundamentally relevant modification of properties (4). The synthesis of bimetallic NPs must be controlled by adequate selection of preparation variables to have the desired size and structure (alloy) (5).

Nanometer-sized Pd catalyzes FAOR at the anode of FCs, also resists poisoning by carbon monoxide (CO) or other reaction intermediates, possesses stability towards FAOR,

improving the yield of direct formic acid in the FCs (DFAFCs, Direct Formic Acid Fuel Cells) compared to monometallic Pd (6). The structure of bimetallic NPs can be oriented towards the alloy configuration (7); based on the reduction of metal ions on the surface of a substrate (8). Chemical methods for the synthesis of bimetallic NPs (9) require expensive equipment and detailedly careful control of conditions (temperature or pressure) (10). The application of electrochemical techniques for the electrodeposition of metals from the reduction of the cation is a simple method, which has been studied in various media used as electrolytes (11). Electrowinning is favored by “green solvents” that replace acid or alkaline aqueous solutions (12).

Electrochemical techniques are also used for the synthesis of metallic NPs, from DES, showing a significant reduction in time and low costs, which are taken as over-the-margin advantages in relation to traditional methods. Compared to water, DES in electrochemistry have the virtue of circumventing parallel reactions such as proton reduction (13-17). The working temperature used during electrodeposition plays an important role, since viscosity limits ionic mobility. Consequently, the viscosity decreases at temperatures higher than 25 °C, having a considerable increase in conductivity (18), allowing the synthesis of NPs to be carried out. It has been reported that the electrodeposition of metals such as: Co, Ni, Pd, Al, Zn, Cr and binary alloys in DESs (19) allows control of size, morphology and structure (20, 21). On the other hand, the use of aqueous solutions has an obvious disadvantage, the application of a potential leads to concomitant reactions such as the reduction of residual water, which generates protons, increasing the pH of the solution, in turn causing the precipitation of metals as insoluble hydroxides (13). This does not happen in DESs, instead, the chlorides (Cl^-) present an increase in the efficiency of the cathode and the current in the anodic solution and, consequently, the speed of metal electrodeposition (22, 23). In the present work, the electrodeposition of Pd-Co NPs from Reline was studied to obtain alloys that were used to evaluate the catalytic activity in the FAOR, an investigation that has not been reported so far.

Experimental Conditions

The composition of the DES reline used is 1 mol of choline chloride (ChCl) and 2 mol of urea (U), both components were previously dried in an oven at 100 °C to eliminate the moisture present, then they are weighed and placed in a beaker over a hot-magnetic-stirring plate, agitating constantly at 50 °C for 24 h. Once dissolved, the metal salt CoCl_2 (Sigma-Aldrich, 98 wt%) and PdCl_2 (Sigma-Aldrich, 99.9 wt%) are added at a concentration of 50 mM for each electroactive species.

The catalytic activity of the Pd-Co NPs deposited on the glassy carbon electrode (GCE) obtained by electrodeposition from Reline DES was evaluated in 0.1 M HClO_4 with 1 M HCOOH , using a typical multiport electrochemical cell, bearing 4 ports to facilitate the assembly of 3 electrodes (WE: GCE/Pd-CoNPs, RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire) and the deoxygenation of the solution with N_2 . To obtain the Pd-Co NPs, a constant potential (-0.48 V), obtained from the voltammetric responses, located at potentials close to the first peak, the SEM-EDX images allow confirming the presence of both metals in the NPs at two recorded potentials. The chronoamperometric experiments for the deposition of the alloy were carried out in a VersaSTAT 4 potentiostat-galvanostat

connected to a personal computer for experimental control and data acquisition (VersaStudio), the working temperature was 70 °C, controlled with a Julabo CORIO CD-BC6 recirculator, operating in the 20-150 °C range with ± 0.03 °C stability.

The NPs-BM were characterized using a high resolution Scanning Electron Microscope SUPRA 55 PV, Carl Zeiss to determine the diameter, composition, morphology and distribution of the bimetallic NPs. Electrodeposits in GCE made previously by chronoamperometry were placed in cylindrical sample holders on graphite tape without further treatment.

Results and discussion

The mass activity of the Pd-Co NPs was first evaluated in the 0.1 M HClO₄ support electrolyte (Figure 1). The results reflect the presence of Pd in the deposit obtained according to the conditions described. The anodic sweep started at the OCP around 0.1 V; the characteristic shape associated with the formation of palladium oxides was recorded and, its corresponding reduction (0.6-0.4 V) in the return sweep, like the peaks corresponding to H_{ads} and H_{abs} with their respective desorption in positive currents. The voltammograms allowed us to display the electrochemical behavior of the Pd and PdCo NPs at -0.48 V. It is worth mentioning that all the graphs presented were normalized with the active mass of the electrodeposition obtained from the integration of the potentiostatic current transient.

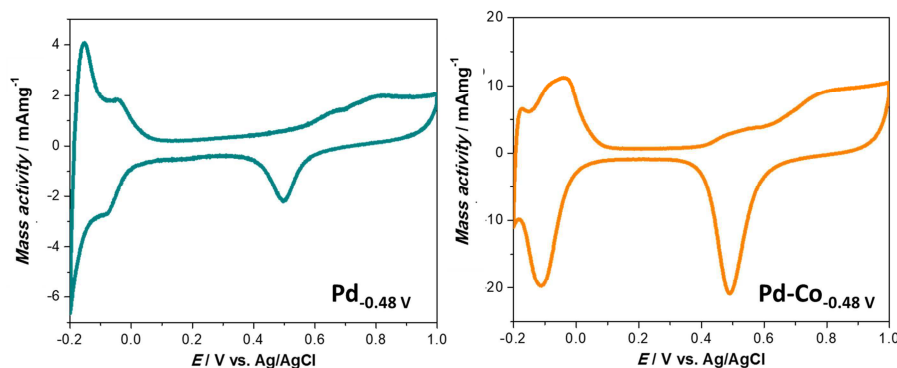


Figure 1. Voltammograms Pd_{-0.48 V} and Pd-Co_{-0.48 V} in 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH at 0.02 Vs⁻¹ scan rate, starting from the OCP in the anodic direction.

Figure 2 shows the cyclic voltammograms scanned at 0.02 Vs⁻¹ acquired in 1 M HCOOH + 0.1 M HClO₄ at room temperature for Pd and Pd-Co at a potential of -0.48 V. The scan beginning at -0.2 V in the anodic direction, displays a rapid increase in the current. At positive potential values, palladium oxides are produced, causing a drastic decrease in the current, during the scan in the cathodic direction, the reduction of these species (PdO) occurs, restoring efficiency to the surface of the NPs to oxidize the formic acid a second time. The NPs synthesized at -0.48 V, have the capacity to oxidize formic acid, although in the case of the alloy the maximum current was reached at more positive potentials; despite this it did not affect the value obtained from the mass activity, since

the alloys NPs turn out to be better than the Pd electrocatalysts synthesized under the same potential, temperature and medium conditions (Reline).

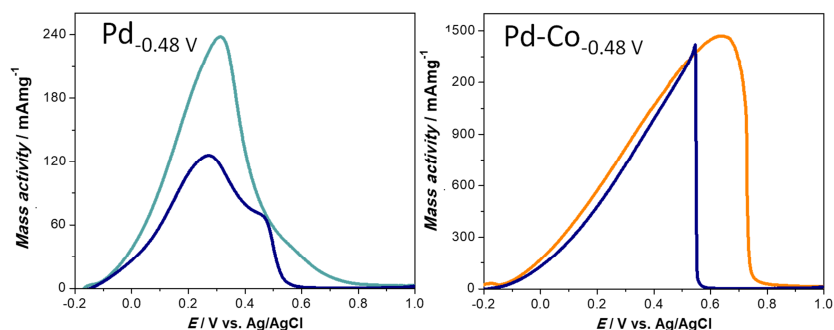


Figure 2. Cyclic voltammograms of Pd_{-0.48 V} and Pd-Co_{-0.48 V} en 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH at 0.02 Vs⁻¹ scan rate, starting from the OCP in the anodic direction.

Furthermore, according to Liu et al., (2016) (1), by means of the current generated by the active mass it is possible to know if the electrocatalyst is tolerant to poisoning by dividing the outward mass activity over that obtained in the return sweep. This relationship should give a value close to one, this would mean that our materials are tolerant to poisoning by CO or other ions, such as: formate. The mass activity values in the round trip sweep are reported in table I.

TABLE I. Current values generated by the active mass of the electrocatalysts of Pd_{-0.48 V} and Pd-Co_{-0.48 V} in the FAOR

Electrocatalyst	E _{Direct} (V)	Mass _{Direct} ^{Act.} (mA mg ⁻¹)	E _{Return} (V)	Mass _{Return} ^{Act.} (mA mg ⁻¹)	Ratio Act. Direct/Return	Mass
Pd _{-0.48 V}	0.27	126	0.31	238	0.52	
Pd-Co _{-0.48 V}	0.64	1470	0.54	1419	1.03	

Stability over long times is a feature that electrocatalysts must have for their use in FCs, although in this case it was evaluated at two oxidation potentials, namely: 0.2 and 0.4 V within the period of 900 s in the 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH system. Figure 3 recorded the response for the bimetallic catalyst (Pd-Co) and palladium. The CA obtained reaches the value of mass activity in steady state (am_{ss}) at $t=300$ s for Pd and $t=750$ s for Pd-Co, notwithstanding, that which exhibited the best mass activity was the GCE coated with Pd-Co_{-0.48 V}.

Table II summarizes the comparison of the mass activity for different samples synthesized by various methods and evaluated in electrolytes with different concentrations of perchloric, sulfuric or formic acids. The electrocatalysts exhibit good mass activity with respect to monometallic Pd; Co gives stability to conduction and valence Pd bands improving its electronic properties, likely because of the improvement of the second metal that deforms the Pd crystal lattice.

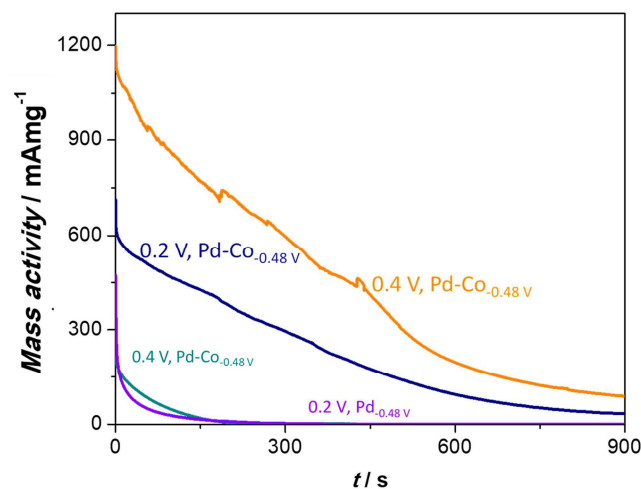


Figure 3. Potentiostatic current transients from the evaluation de Pd-Co_{0.48 v} in 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH at two potentials (0.2 and 0.4 V).

TABLE II. Current values generated through the mass activity of the electrocatalysts of Pd_{0.48 v} and Pd-Co_{0.48 v} in the FAOR.

Catalyst	Synthesis Method	Mass Act. am_{max} , FAOR _{direct} $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	am_{ss} $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$		Reference
			0.2 V	0.4 V	
Pd _{0.48 v}	Electrodeposition	126	0.8	0.3	This work
Pd-Co _{0.48 v}	Electrodeposition	1470	32	111	
Pd/ZDC	Reduction with NaBH ₄	220	0.5	NR	7
Pd ₅₀ Co ₅₀	Co-reduction with NaBH ₄	221.12	NR	NR	8
Pd _{19.98} Co _{0.072}	Reduction with NaBH ₄	961.85	NR	NR	8

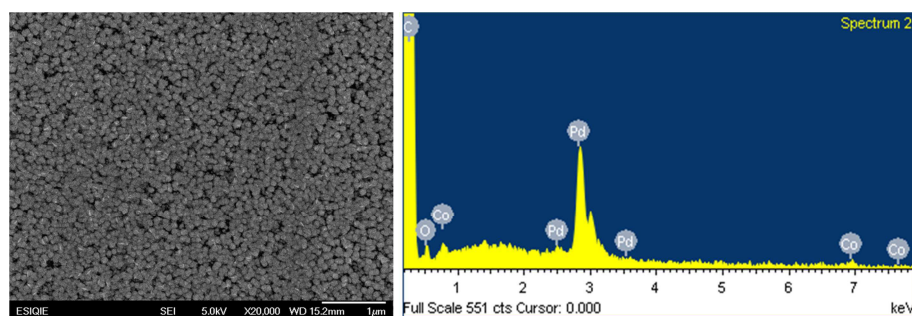


Figure 4. SEM obtained from the electrodeposit, on application of a potential of -0.48 V at 70 °C, from the system GCE / 50 mM PdCl₂ - 50 mM CoCl₂ (DES), the right hand side spectrum shows the elemental analysis of the NPs.

The overall surface topography of the deposit obtained after a deposition time of 120 s is shown in Figure 4, displaying a large number of spherical and mostly homogeneous particles, tightly packed on the GCE substrate; the elemental analysis corroborates the formation of a bimetallic catalyst composed of palladium and cobalt, in the composition recorded at the Table III the substrate signal was omitted.

TABLE III. Composition in weight% of the Pd-Co_{0.48} v NPs.

Element	Weight%
O	30.11
Co	6.40
Pd	63.49
Totals	100.00

Conclusions

The bimetallic electrocatalysts obtained by the electrodeposition method present good mass activity with respect to monometallic palladium. The electrode decorated with Pd-Co_{0.48} v NPs presents the highest mass activity in the anodic sweep during the FAOR with a value of 1470 mA mg⁻¹. The bimetallic electrocatalyst is comparable with those reported in the literature and also presents a higher mass activity. This confirms that the synthesis by electrodeposition was an easy and efficient method for obtaining NPs capable of carrying out the FAOR unlike other chemical methods.

Acknowledgments

MLC thanks CONACyT for the doctoral scholarship granted to carry out postgraduate studies. We thank the Postgraduate study program in Materials Science and Engineering, of the DCBI, UAM-A, for the consumables purchased with the financial support provided. MGMOY, MEPP and MARR thank the SNI for the distinction of their membership and the stipend received.

References

1. A. Serrà and E. Vallés, *Appl. Mater. Today*, **12**, 207 (2018).
2. A.R. Deniz, Z. Çaldıran, Ö. Metin, H. Can, K. Meral and Ş. Aydoğan, *Mater. Sci. Semicond. Process*, **27**, 163 (2014).
3. H. Kivrak, D. Atbas, O. Alal, M. S. Çögenli, A. Bayrakceken, S. O. Mert and O. Sahin, *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 1 (2018).
4. M. Genovese and P. Fragiaco, *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**, 12264 (2022).
5. G. Dobrescu, F. Papa, R. State and I. Balint, *Powder Technol.*, **338**, 905 (2018).
6. A. Murdoch, A.G. Trant, J. Gustafson, T.E. Jones, T.C.Q. Noakes, P. Bailey and C.J. Baddeley, *Surf. Sci.*, **646**, 31 (2016).
7. R. Kiyani, S. Rowshanzamir and M. Javad Parnian, *Energy*, **113**, 1162 (2016).
8. A. Z. Medynska, M. Marchelek, M. Diak and E. Grabowska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **229**, 80 (2016).
9. A. Renjith and V. Lakshminarayanan, *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 3019 (2015).
10. A. S. Douk, H. Saravani and M. Noroozifar, *J. Alloys Compd.*, **739**, 882 (2018).
11. Abhishek Lahiri and Frank Endres, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D597 (2017).

12. Á. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, A. V. Herrera-Herrera, B. Socas-RodríguezM And Á. Rodríguez-Delgado, *Trends Analyt. Chem.*, **134**, 116108 (2021).
13. T. A. Revathy, T. Sivaranjani, K. Dhanapal, V. Narayanan and A. Stephen, *Mater. Today: Proc.*, **5**, 8946 (2018).
14. G. Saravanan and S. Mohan. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 1468 (2011).
15. P. Sebastián, E. Gómez, V. Climent and J. M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, **78**, 51 (2017).
16. P. Sebastián, L. E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **793**, 119 (2017).
17. T.L. Manh, E.M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González and M. Palomar-Pardavé, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D694 (2017).
18. T. L. Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé. *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D285 (2018).
19. C. Wei-Shen, H. Jun-Qian, C. Po-Chun, W. Pu-Wei, J. Aniruddha and Y. Dordi, *J. Alloys Compd.*, **742**, 38 (2018).
20. A. Akyol, H. Algul, M. Uysal, H. Akbulut and A. Alp, *Appl. Surf. Sci.*, **453**, 482 (2018).
21. A. Ballantyne, R. Barker, R. Dalgliesh, V. Ferreira, A. Hillman, E. Palin, R. Sapstead, E. Smith, N. Steinke and K. Ryder, *J. Electroanal. Chem.*, **819**, 511 (2018).
22. E. A. Mernissi Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckenoooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn and J. Ustarroz. *J. Phys. Chem.*, **121**, 9337 (2017).
23. Y. Wanga, C. Yanga, J. Hea, W. Wanga, N. Mitsuzake and Z. Chenb, *Appl. Surf. Sci.*, **372**, 1 (2016).