

Codeposición electroquímica de La^{III} a través de la modificación de la composición de soluciones acuosas usando glicina y alguno de los elementos del grupo del hierro: Ni^{II} y Co^{II}

María Alejandra Flórez Suárez

Trabajo de Grado para optar el título de Magister en Ingeniería de Materiales

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Dr. en Ciencias Químicas

Director

Mauricio Rincón Ortiz

Dr. en Ciencia y Tecnología mención materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A mi padre, que en paz descanse, y a mi madre.

Agradecimientos

Agradezco muy especialmente al *Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes*, director de esta investigación, por su orientación, ayuda, compromiso y, sobre todo, paciencia, que hicieron este trabajo posible. Agradezco también a mi otro director, el *Dr. Mauricio Rincón Ortiz*, por su colaboración y apoyo.

Agradezco a la *Universidad Industrial de Santander* por haberme acogido nuevamente y al *CIMBIOS*, grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores. Mi especial agradecimiento al *Laboratorio de Electroquímica* del *Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN)* por ser mi casa en estos últimos años y el escenario en el cual se llevó a cabo mi investigación. También agradezco al *Laboratorio de Microscopía* y al *Laboratorio de Ciencia de Superficies* de la sede Guatiguará por la realización de los análisis de FE-SEM y XPS.

Agradezco a la decanatura de la Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas por el apoyo otorgado para participar en el “XVII Congreso Colombiano de Química”, “III Congreso Colombiano de Electroquímica de la Asociación Colombiana de Electroquímica”, realizado en Santiago de Cali.

Agradezco a los investigadores del laboratorio de electroquímica *Isaías, Lorena, Nayla, Jacobo, Mónica, Erika, Kimberly, Edgar y Natalia* por su apoyo durante los momentos de dificultad y la ayuda brindada durante la realización de esta investigación.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	15
1. Antecedentes.....	17
1.1. Tierras raras	17
1.2. Electrodeposición	18
1.3. Determinación de cationes metálicos	21
1.4. Electroodos de carbono en electroanálisis.....	21
2. OBJETIVOS	23
2.1 Objetivo General.....	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3. Metodología Experimental	24
3.1. Reactivos y soluciones.....	24
3.2. Preparación de los electrodos de trabajo	24
3.3. Mediciones electroquímicas	25
3.4. Caracterización de los depósitos.....	26
4. Resultados.....	28
4.1. Influencia de la glicina en la reacción de evolución de hidrógeno.....	28
4.2. Deposición de nanopartículas de una aleación lantano-metales pesados	30
4.3. Determinación de los elementos metálicos en las nanopartículas	38
4.4. Codeposición de lantano y níquel.....	40
4.5. Codeposición de lantano y cobalto	44
4.6. Detección de lantano en presencia de Ni o Co	44

4.7. Comentarios finales	49
5. Conclusiones	51
6. Recomendaciones	52
Referencias	53
Apéndices	62

Lista de Tablas

Tabla 1. Determinación por absorción atómica de las impurezas metálicas de la solución 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl	31
Tabla 2. Áreas electroactivas de los electrodos CPE, GC y PIGE calculadas mediante la ecuación de Randles-Sevcik.	63
Tabla 3. Impurezas contenidas en los reactivos según certificado de análisis del proveedor.	65

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo para la realización de este trabajo	27
Figura 2. Diagrama de distribución de especies de 0.36 M glicina como función del pH.	29
Figura 3. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre carbón vítreo en a) ausencia y b) presencia de 0.36 M gly. Electrolito soporte: 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.....	30
Figura 4. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre GC en 3.6×10^{-4} M gly y 1.2×10^{-4} M CoSO_4 en a) ausencia y b) presencia de 3×10^{-4} M LaCl_3 . Electrolito soporte: 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.	32
Figura 5. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre GC en 3.6×10^{-4} M gly y 1.2×10^{-4} M NiCl_2 en a) ausencia y b) presencia de 3×10^{-4} M LaCl_3 . Electrolito soporte: 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.	33
Figura 6. Transitorios de corriente para la deposición de La sobre una superficie de a) GC y b) FTO en una solución 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4. Potencial de reducción: -0.950 V vs Ag/AgCl; agitación de la solución: 400 rpm.....	34
Figura 7. Micrografías electrónicas de barrido de los depósitos de lantano obtenidos sobre a,c) carbón vítreo y b,d) vidrio conductor con sus respectivos análisis de EDS. Solución acuosa: 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl ; potencial de reducción: -0.950 V.	35
Figura 8. Espectros XPS a) generales y b) de alta resolución de la región La 3d de las partículas depositadas sobre FTO a partir de soluciones acuosas 0.5 M H_3BO_3 en: i,iii) 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 1.0 M NH_4Cl , y ii,iv) 3×10^{-4} M LaCl_3 , 3.6×10^{-4} M de glicina en 0.01 M NH_4Cl	36

- Figura 9. Voltamperogramas ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre a) GC y b) las nanopartículas de La depositadas sobre GC en una solución acuosa $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 38
- Figura 10. Voltamperogramas de onda cuadrada sobre GC en una solución de $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ de glicina, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ y $0.01 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ y a) 41.0 ppm LaCl_3 , b) en ausencia de lantano y c) solo $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ y $0.01 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Potencial de reducción: -0.95 V ; tiempo de reducción: 2.5 h. .. 39
- Figura 11. Transitorios de corriente obtenidos sobre GC en las soluciones a) 0.12 M de NiCl_2 y b) 0.12 M CoSO_4 ambas en 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M glicina, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ y $1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a pH 4. Potencial de reducción: -0.950 V ; agitación: 200 rpm 40
- Figura 12. a,b) Micrografías electrónicas de barrido y c) espectro de EDS de los depósitos obtenidos sobre GC a partir de una solución 0.12 M NiCl_2 y 0.3 M LaCl_3 , en 0.36 M de glicina, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ y $1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a pH 4. Potencial de reducción: $-0.950 \text{ V vs Ag/AgCl}$; tiempo de reducción: 400 s 41
- Figura 13. a,b) Micrografías electrónicas de barrido y c) espectro de EDS de los depósitos obtenidos sobre cobre a partir de una solución 0.12 M NiCl_2 y 0.3 M LaCl_3 , en 0.36 M de glicina, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ y $1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a pH 4. Potencial de reducción: $-1.05 \text{ V vs Ag/AgCl}$; tiempo de reducción: 60 s 42
- Figura 14. a,b) Micrografías electrónicas de barrido y c) espectro de EDS de los depósitos obtenidos sobre GC a partir de una solución 0.12 M CoSO_4 y 0.3 M LaCl_3 , en 0.36 M de glicina, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ y $1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a pH 4. Potencial de reducción: $-0.950 \text{ V vs Ag/AgCl}$; tiempo de reducción: 400 s 43
- Figura 15. Voltamperogramas lineales obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución de $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ de glicina, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0.01 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, $1.2 \times 10^{-4} \text{ M NiCl}_2$ en a) ausencia

y b) presencia de 3.0×10^{-4} M LaCl_3 a diferentes tiempos de preconcentración: i) 120 s, ii) 240 s y iii) 360 s. 45

Figura 16. Voltamperogramas lineales obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución de 3.6×10^{-4} M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 , 0.01 M NH_4Cl , 1.2×10^{-4} M CoSO_4 en a) ausencia y b) presencia de 3.0×10^{-4} M LaCl_3 a diferentes tiempos de preconcentración: i) 120 s, ii) 240 s y iii) 360 s. 46

Figura 17. Voltamperogramas lineales sobre un electrodo de a) CPE, b) GC y c) PIGE en una solución de 1.2×10^{-4} M CoSO_4 , 3.0×10^{-4} M LaCl_3 , 3.6×10^{-4} M de glicina. d) Corriente de fondo obtenida sobre GC en 0.5 M H_3BO_3 y 0.01 M NH_4Cl . Potencial de acumulación: -1.0 V; tiempo de preconcentración: 240 s. 48

Figura 18. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre un CPE en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4. 49

Figura 19. Histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas de lantano electrodepositadas sobre carbón vítreo. 62

Figura 20. a) Voltamperogramas cíclicos representativos obtenidos sobre GC en una solución 5 mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 0.1 M Na_2SO_4 a distintas velocidades de barrido desde 10 mVs^{-1} hasta 100 mVs^{-1} . b) Regresión lineal de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. 64

Figura 21. Diagrama Eh vs pH del sistema Ni-gly- H_2O elaborado para una concentración 0.12 mM NiCl_2 y 0.36 mM de glicina. 66

Lista de Apéndices

Apéndice A – Distribución del tamaño de partícula de lantano	62
Apéndice B – Área electroactiva de los electrodos de carbono	63
Apéndice C – Impurezas de los reactivos comerciales	65
Apéndice D – Diagrama Eh vs pH del sistema Ni-gly	66

RESUMEN

TÍTULO: CODEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE La^{III} A TRAVÉS DE LA MODIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS USANDO GLICINA Y ALGUNO DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL HIERRO: Ni^{II} y Co^{II} *

AUTOR: MARÍA ALEJANDRA FLÓREZ SUÁREZ**

PALABRAS CLAVE: Electrodeposición en medios acuosos, aleaciones de tierras raras con elementos del grupo de hierro, reacción de evolución de hidrógeno, nanopartículas, técnicas electroquímicas transitorias

DESCRIPCIÓN: Actualmente existe un creciente interés en fabricar nanopartículas soportadas o películas delgadas de aleaciones de metales críticos, como el cobalto y las tierras raras, por un proceso de química suave, ya que se utilizan en una gran variedad de dispositivos de tecnología. Una alternativa atractiva son los métodos electroquímicos, sin embargo, debido a los altos potenciales de reducción de las tierras raras, estas se consideran imposibles o difíciles de electrodepositar a partir de soluciones acuosas, principalmente debido a la interferencia de la reacción de evolución del hidrógeno (HER). En esta investigación se aprovecha la HER para cambiar la composición interfacial de soluciones con glicina, y codepositar aleaciones de elementos del grupo del hierro-lantano, a partir de soluciones que contienen estos metales, además de cloruro de amonio y ácido bórico. Para realizar la deposición metálica se utilizaron soluciones acuosas con Co^{II} o Ni^{II} y La^{III} . El potencial de reducción para electrodepositar estos metales se seleccionó mediante estudios de voltamperometría cíclica, el cual fue mucho menor que el requerido para depositar lantano: $-0.95 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Por un lado, se depositaron nanopartículas de aleaciones metales pesados-La sobre carbón vítreo (GC) o vidrio conductor (FTO), y por el otro se depositaron películas delgadas de las aleaciones Co-La y Ni-La sobre GC o cobre. Se utilizó XPS, FESEM-EDS, o voltamperometría de redisolución anódica (ASV) para determinar la composición elemental y morfología de los depósitos. Se mostró que la codeposición de La y Ni sobre GC se ve interferida por el mecanismo de deposición tipo Volmer-Weber. Por otro lado, se exploró la posibilidad de determinar La^{III} a niveles traza en medios complejantes mediante ASV en tres tipos de electrodos: GC, PIGE y CPE. La cuantificación de La^{III} no fue posible debido a la facilidad con que es oxidado superficialmente el lantano o a la formación de un intermetálico.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes y Dr. Mauricio Rincón Ortiz.

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION OF La^{III} THROUGH COMPOSITION MODIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS BY USING GLYCINE AND ANY OF THE IRON GROUP ELEMENTS: Ni^{II} AND Co^{II} *

AUTHOR: MARÍA ALEJANDRA FLÓREZ SUÁREZ**

KEYWORDS: Electrodeposition from aqueous media, iron group-rare earth alloys, hydrogen evolution reaction, nanoparticles, transient electrochemical techniques.

DESCRIPTION: Currently, there is a growing interest in the development of a process for producing critical metals, such as cobalt or rare earths, because these are used in a great variety of technologies. Owing to their high negative reduction potentials, rare earths are generally considered impossible or hard to electrodeposit from aqueous solutions. The biggest difficulty arises from vigorous hydrogen evolution reaction (HER). Taking advantage of HER to change the interfacial composition of solution, herein, iron group-lanthanum alloys were codeposited from ammonium chloride and boric acid aqueous solutions containing glycine as complexing agent. Aqueous solutions of either Co^{II} or Ni^{II} and La^{III} were used for electrodeposition. The suitable potential to deposit the alloys was determined by cyclic voltammetry studies to be -0.95 V vs Ag/AgCl. Nanoparticle and thin films of multimetallic lanthanum alloys were deposited either on glassy carbon (GC) or fluorine-doped tin oxide (FTO) coated glass. La^{III} with heavy metals were deposited on GC and FTO. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and field-emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy FESEM-EDS showed that Cu-Ni-La metallic alloy was deposited as nanoparticles. In addition, Co-La and Ni-La alloys were electrochemically deposited on GC or Cu. A Volmer-Weber mechanism hinders the codeposition of La and Ni on GC. On the other hand, La^{III} determination at trace levels in complexing media was explored by anodic stripping voltammetry measurements on three types of electrodes: GC, PIGE and CPE. The quantification of La^{III} is not feasible due to the lanthanum oxidation or the formation of an intermetallic lanthanum species.

*Degree project

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Advisers: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes and Dr. Mauricio Rincón Ortiz.

Introducción

En los últimos años las investigaciones relacionadas con los elementos de las tierras raras se han incrementado exponencialmente (Scopus, 2018), esto se debe a que sus propiedades magnéticas, mecánicas y químicas son aprovechadas en la fabricación de pantallas de celulares, baterías recargables para autos eléctricos y en dispositivos de almacenamiento de memoria, entre otros (Binnemans *et al.*, 2013).

La síntesis de nanopartículas o películas magnéticas de tierras raras depositadas sobre superficies conductoras abre la posibilidad de aprovecharlas para fabricar imanes permanentes que pueden ser usados en discos magneto-ópticos (Estados Unidos Patente nº 6306276, 2001; Zhang *et al.*, 2004). Una alternativa atractiva de síntesis es la deposición electroquímica de tierras raras sobre un sustrato conductor, la cual sucede mediante la aplicación de un potencial de reducción, pero en el caso de las tierras raras este potencial es muy negativo, y además, en medio acuoso ocurre la reacción de evolución de hidrógeno (Morss, 1976) que evita su deposición.

Se ha informado que es posible obtener electroquímicamente recubrimientos de tierras raras con Fe, Ni o Co sobre latón a partir de soluciones acuosas en presencia de un aminoácido, lamentablemente el estudio electroquímico y las características de los codepósitos antes mencionados es escasa, ya que esto solo ha informado en un trabajo (Schwartz *et al.*, 2004). Hasta el momento solo existe un trabajo en el que se informa la deposición electroquímica en un medio acuoso de nanopartículas de Sm y Co (Zhang *et al.*, 2004), basado en la investigación de Schwartz *et al.* (2004). Por otra parte, no se ha explorado la posibilidad de determinar lantano a niveles traza mediante técnicas electroquímicas modificando la solución electrolítica con agentes complejantes

en lugar de modificar el electrodo como se hace habitualmente. Por tanto, en el presente trabajo se estudió la codeposición de La^{III} en presencia de elementos del grupo del hierro Ni^{II} y Co^{II} usando como agente complejante glicina en medio acuoso con el objetivo de obtener películas delgadas o nanopartículas; además, se exploró la posibilidad de detectar simultáneamente La^{III} , Co^{II} y Ni^{II} con soluciones de la misma composición que las usadas en el proceso de electrodeposición.

1. ANTECEDENTES

1.1. Tierras raras

1.1.1. Recuperación. Las tierras raras se obtienen principalmente de la minería y en menor medida del reciclaje de dispositivos que contienen estos elementos, en ambos casos es necesario una etapa de beneficio y concentración. Esta última alternativa es de gran importancia debido a que los yacimientos minerales son escasos y además el 90% de ellos se encuentra en China (Haque *et al.*, 2014).

1.1.2. Propiedades y aplicaciones. El grupo de los elementos de las tierras raras está formado por 17 elementos que van desde el lantano hasta el lutecio además del itrio y el escandio. Estos elementos tienen propiedades magnéticas, mecánicas, ópticas y químicas que pueden ser usadas para formar distintas aleaciones entre los elementos de las tierras raras (por ejemplo, Sm, Gd y Tb) y metales de transición como el Fe o Co (Svalov *et al.*, 2018; Mohapatra & Liu, 2018) que se usan en diversos dispositivos electrónicos, por ejemplo, sensores, discos de almacenamiento de memoria, fibras ópticas y pantallas plasma entre otros (Wall, 2014). El lantano es uno de las tierras raras más reactivas, ya que reacciona directamente con el carbono, el nitrógeno, el selenio, el fósforo y el azufre; además, cuando es expuesto al aire se oxida rápidamente (Lide, 2005).

1.1.3. Síntesis de nanopartículas y recubrimientos. Las aleaciones de tierras raras pueden ser depositadas principalmente por métodos físicos (por ejemplo, deposición en fase vapor), pero estos requieren evaporar los elementos que la componen en cámaras de vacío lo que hace costoso el proceso (Hansen *et al.*, 1989; Svalov *et al.*, 2018). Una alternativa que ha mostrado su viabilidad para la formación de películas delgadas de aleaciones de tierras raras con metales de transición es

la deposición electroquímica, en la que se usan medios no acuosos como las sales fundidas (Diaz *et al.*, 2017), los líquidos iónicos (Matsumiya *et al.*, 2014) y los disolventes eutécticos profundos (Cojocar *et al.*, 2011); a continuación se describe en que consiste este método.

1.2. Electrodeposición

La deposición electroquímica consiste básicamente en que, por efecto de la imposición de un campo eléctrico, así como por difusión y convección, las especies metálicas complejadas se transportan hacia el cátodo, donde entran a la capa de difusión. La fuerza del campo eléctrico no es lo suficientemente fuerte para liberar al catión metálico de sus ligandos, pero permite alinear los dipolos de las moléculas de agua unidas a la especie metálica. Al llegar a la doble capa eléctrica el catión metálico es liberado de sus ligandos debido a una mayor fuerza del campo eléctrico y posteriormente el ion es reducido y depositado en el cátodo (Paunovic & Schlesinger, 2006). Es importante mencionar que la eficiencia del proceso de deposición depende de la configuración de la celda, la densidad de corriente y las condiciones químicas de la solución como la composición de los iones, el pH, la temperatura y la velocidad del flujo de circulación (Biswas *et al.*, 2002).

La electrodeposición de las tierras raras representa un reto debido a sus altos potenciales de reducción que, por ejemplo, en el caso del lantano es de -2.38 V vs SHE (Morss, 1976). De esta manera, si la deposición se realiza en medio acuoso, la reducción de La^{III} ocurre simultáneamente con la reacción de evolución de hidrógeno (HER), la cual se presenta a un potencial de -0.83 V vs SHE (ec. 1).



Por tal razón, se suelen usar medios no acuosos como las sales fundidas o líquidos iónicos para depositar tierras raras, ya que estos medios permiten trabajar en una ventana de potencial más

amplia sin la interferencia de la electrólisis del medio. Por ejemplo, el neodimio se ha podido depositar tanto en sales fundidas como en líquidos iónicos, en el primer caso su deposición fue en el sistema LiCl-KCl bajo atmósfera contralada de argón y a una temperatura de 150°C (Diaz *et al.*, 2017). Por otra parte, se ha utilizado el líquido iónico de fosfato de tributilo/fosfonio que permite trabajar en una ventana de -3.0 a 2.5 V vs Fc/Fc^+ , sin embargo aún en ese intervalo de potencial, el neodimio presenta dificultades en su deposición, por lo cual fue necesario usar trietil-pentil-fosfonio bis(trifluorometil-sulfonil) amida que actúo como agente complejante bidentado (Matsumiya *et al.*, 2014). No obstante trabajar con este tipo de medios genera costos adicionales debido a los reactivos utilizados y la energía necesaria para llevar a cabo el proceso.

Hasta donde se sabe no existen estudios sobre la electrodeposición de lantano en medios acuosos, sin embargo, se han utilizado agentes complejantes orgánicos para facilitar la codeposición Nd y Gd con Fe, Ni o Co, por ejemplo, usando aminoácidos (Schwartz *et al.*, 2004), que bajo diferentes condiciones de acidez (pH ácido o básico) pueden protonarse o desprotonarse permitiendo la formación de enlaces entre el grupo carboxilo o amina del aminoácido y el metal (Gooding *et al.*, 2001). Una posible explicación del mecanismo de codeposición de las tierras raras con Fe, Ni o Co en presencia de glicina es que durante la polarización del electrodo se forman en la capa de difusión complejos polinucleares, ya que pueden coexistir las especies gly^- y Hgly^+ que forman glicinatos con los metales y que permiten una reducción gradual de los metales formando una aleación (Schwartz *et al.*, 2004). Adicionalmente, se ha determinado que los aminoácidos con dos grupos carboxilo, por ejemplo el ácido glutámico, favorecen la formación de hidróxidos en el codepósito de tierras raras, mientras que aquellos con un solo grupo carboxilo como la glicina, la alanina y la serina incrementa la cantidad de tierras raras en el codepósito; además, la glicina ocasiona que se deposite una mayor cantidad de tierra rara (Estados Unidos Patente n° 6306276,

2001), lo cual ha sido confirmado por Wei *et al.* (2008) quienes han mostrado que la codeposición de Sm-Co en su forma metálica sólo ocurre en presencia de glicina.

Bajo las condiciones similares a las utilizadas por Schwartz *et al.* (2004), se han depositado nanopartículas de Co-Sm sobre silicio, con la diferencia que se aplicaron pulsos cortos de potencial en lugar de mantener un pulso de potencial constante (Zhang *et al.*, 2004). En condiciones de pH menor que 2, potenciales de -2.5 V vs SCE y usando plantilla polimérica, ha sido posible codepositar nanoalambres y nanotubos de las tierras raras Gd, Tb y Sm con Co en un medio acuoso usando ácido sulfámico como agente complejante (Mishra & Podlaha, 2006).

Se ha informado que durante la reducción de glicinatos de Pd^{II} a partir de una solución a pH 5.8 hay una fuerte influencia del cambio del pH en la formación de complejos metálicos de glicina, debido a la dificultad para medir el pH interfacial se utilizó la ecuación de Nernst para determinar los posibles complejos metálicos formados en la interfase (Nikitenko & Kublanovsky, 2018). Por otro lado, durante la deposición de cobalto se estudiaron los cambios de pH interfacial mediante la ecuación de Sauerbrey, mostrando que la variación de pH hacia valores más básicos debido a la HER lleva a la formación de hidróxidos de cobalto en la superficie, debido a la falta de un agente complejante que estabilice al cobalto en solución (Matsushima *et al.*, 2006). Recientemente se han logrado medir los cambios de pH interfacial durante la deposición de Co a partir de una solución de glicina a pH 4 en ácido bórico, determinando que al incrementar el potencial de reducción desde -0.75 V a -1.10 V ocurre un cambio de pH interfacial de hasta 5 unidades (Critelli *et al.*, 2018).

1.3. Determinación de cationes metálicos

El proceso de electrodeposición metálica puede aprovecharse para la determinación de cationes metálicos a niveles traza en solución acuosa, ya que en un primer paso la especie metálica se concentra a través de su reducción a su forma elemental (electrodeposición), y la segunda de redisolución, en la cual se oxida el metal depositado en la etapa anterior (Copeland & Skogerboe, 1974). Para la determinación de cationes metálicos en solución se utilizan técnicas voltamperométricas, en las cuales la medición se obtiene al perturbar el potencial en la interfase electrodo de trabajo/solución electrolítica que contiene los cationes metálicos; como respuesta se obtiene una señal de corriente que es proporcional a la concentración de los metales disueltos en solución. Dependiendo de cómo se perturba el potencial existen diferentes técnicas voltamperométricas (Skoog *et al.*, 2001), por ejemplo, las técnicas de redisolución anódica (ASV) son ampliamente usadas en la determinación traza de metales disueltos en solución, debido a que poseen una etapa de preconcentración en la cual los cationes se depositan en la superficie del electrodo (Wang, *Analytical electrochemistry*, 2006).

1.4. Electrodos de carbono en electroanálisis

Distintos tipos de electrodos de carbono han sido usados en electroanálisis debido a que poseen una ventana de potencial de trabajo amplia, además de su bajo costo, y que son inertes químicamente, lo que permite realizar modificaciones en su superficie que mejoran la determinación metálica; quizá el electrodo más utilizado es el de carbón vítreo (GC) seguido de los electrodos de pasta de carbono (CPE) (Wang, *Analytical electrochemistry*, 2006).

Las propiedades químicas, mecánicas y eléctricas del electrodo de GC superan a las de los CPE, aunque la renovación de su superficie requiere de varios pasos, lo que lo hace poco práctico. No

obstante, se han realizado modificaciones covalentes a electrodos de GC para detectar tierras raras a niveles traza. Estas modificaciones se han realizado con bases Schiff (Ganjali *et al.*, 2007), ácido R-hidroxiisobutírico (Schumacher *et al.*, 2011) y N'-[(2-hidroxifenil)metilideno]-2-furohidrazida (Javanbakht *et al.*, 2009).

Por otra parte, los CPE son elaborados con una mezcla de grafito en polvo de alta pureza con un aglomerante no conductor, generalmente nujol o aceite de silicón. La ventaja de los CPE es que son económicos, de fácil elaboración y pueden ser modificados adicionando un modificador a la pasta de carbono (Bellido-Milla *et al.*, 2013); así, ha sido posible determinar Ni(II), Co(II) y Ce(II) por voltamperometría de redisolución adsortiva (Baś *et al.*, 2015; Niu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 1985).

Otro tipo de electrodo de carbono es el electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE), el cual fue desarrollado para analizar sólidos más que soluciones; sin embargo, también ha sido utilizado en la determinación de complejos metálicos aprovechando los grupos hidroxilo y carbonilo que se forman en su superficie (Jadreško *et al.*, 2017).

Por lo tanto, se planteó la siguiente hipótesis:

Es posible codepositar lantano con níquel o cobalto a partir de una solución acuosa que contenga glicina como agente complejante.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Modificar soluciones acuosas de La^{III} con un aminoácido (glicina) y los cationes metálicos Ni^{II} y Co^{II} para favorecer su deposición sobre electrodos de carbón vítreo y vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor, y explorar la posibilidad de detectarlos simultáneamente.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones de la solución (composición y pH) para depositar lantano en presencia de otros cationes metálicos.
- Demostrar que el lantano es depositado en forma metálica por técnicas electroquímicas o de análisis superficial.
- Establecer las condiciones experimentales para explorar la posibilidad de detectar electroquímicamente La^{III} .

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y soluciones

Las soluciones electrolíticas utilizadas para los diferentes estudios electroquímicos se prepararon con agua desionizada tipo I de resistividad 18.2 MΩcm y reactivos comerciales de grado analítico. Se prepararon distintas soluciones electrolíticas con los siguientes reactivos: LaCl₃, NiCl₂, CoSO₄, H₃BO₃, NH₄Cl y glicina. La concentración usada de H₃BO₃ (0.5 M) en todas las soluciones establecía ligeramente el pH por debajo de 4.0, con la finalidad de llevar todas las soluciones al mismo pH este se ajustó a 4.0 con NaOH. Todas las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno gaseoso bajo agitación constante de 400 rpm durante 20 min para desplazar el oxígeno disuelto en las soluciones.

Los iones Fe, Ni, Cu, Zn y Pb presentes en las soluciones se determinaron por absorción atómica con un espectrómetro Agilent Technologies 240FS con horno de grafito. Además, se realizaron diagramas de especiación química con el programa Hydra-Medusa.

3.2. Preparación de los electrodos de trabajo

Debido a que los electrodos de trabajo basados en carbono han mostrado ser útiles para la determinación de cationes metálicos a niveles traza, para este propósito se elaboró un CPE y se preparó un PIGE. El CPE se elaboró mezclando en un mortero de ágata 400 mg de grafito de ultra alta pureza (99.9995%), y 223 μL de aceite de silicón (C₇H₈OSi, d_{25°C} = 0.963 gcm⁻³), hasta que se obtuvo una pasta homogénea. Esta se empacó en una jeringa para insulina de 1mL y se dejó reposar un día antes de realizar las mediciones. Por otra parte, se preparó un PIGE por impregnación de una barra de grafito de alta pureza (99.9995%) de 6 mm de diámetro, en parafina

fundida. Antes de cada experimento, la superficie del CPE y del PIGE fue renovada. En el primer caso, retirando un exceso de pasta y homogenizando la superficie sobre una hoja de papel, en el segundo caso, la superficie del PIGE se frotó sobre un papel abrasivo P1200 (tamaño de grano $15\mu\text{m}$) y después se pulió sobre una hoja de papel.

El electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (GC) y cobre (3 mm de diámetro) fueron pulidos con alúmina de $0.3\mu\text{m}$ a 400 rpm hasta obtener un acabado espejo. Adicionalmente, se utilizaron láminas de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) de $20 \times 10\text{mm}^2$ con un área expuesta de 10mm^2 . Los electrodos antes mencionados fueron limpiados con acetona y etanol para retirar cualquier tipo de suciedad en la superficie.

3.3. Mediciones electroquímicas

Los experimentos de voltamperometría y las electrodeposiciones se realizaron en un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N, con el software Nova 1.11, en una celda electroquímica de tres electrodos de 50 mL. Todos los experimentos se realizaron con un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.00 M KCl), como electrodo auxiliar una barra de grafito de alta pureza (99.999%) y el electrodo de trabajo fue el electrodo de GC, CPE, PIGE, Cu o la lámina de FTO. A menos que se mencione lo contrario, todos los potenciales mencionados en este documento están referidos al electrodo de Ag/AgCl. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente.

La electrodeposición de los sistemas La^{III} , Co^{II} - La^{III} y Ni^{II} - La^{III} sobre GC y FTO se realizó mediante la aplicación de un pulso de potencial constante de -0.950 V vs Ag/AgCl. En el caso de la solución con solo lantano, la solución fue agitada con una barra magnética por 400 rpm durante 2.5 h, mientras que en la electrodeposición de los sistemas Co^{II} - La^{III} y Ni^{II} - La^{III} la solución fue agitada a 200 rpm durante 400 s.

Para la detección de cationes metálicos a nivel traza se utilizó la técnica de voltamperometría de redisolución anódica por onda cuadrada, usando un potenciostato Gamry Interface 1000. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de GC de disco rotatorio a 1000 rpm. El potencial aplicado fue -0.950 V y la voltamperometría de onda cuadrada se realizó con un tamaño de pulso de 40 mV, una frecuencia de 60 Hz y un paso de 2 mV. En el caso de la detección de lantano en presencia de elementos del grupo del hierro se realizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) después de aplicar de un pulso de potencial de -0.950 V.

3.4. Caracterización de los depósitos

Con la finalidad de estudiar la morfología de los depósitos sobre las diferentes superficies de electrodo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 empleando voltajes de aceleración entre 15 y 25 kV, usando electrones secundarios y retrodispersados. Además, se realizaron análisis elementales semicuantitativos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Con el propósito de estudiar la naturaleza química de la superficie de las partículas depositadas sobre FTO se realizaron medidas de espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS). Los experimentos de XPS se llevaron a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS SPECS (Alemania). La plataforma fue provista con un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al $K\alpha$ monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial se controló utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) operado a 70 μA y 4 eV. Las regiones analizadas para las partículas depositadas fueron: C 1s, O

1s, La 3d Sn 3d. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis.

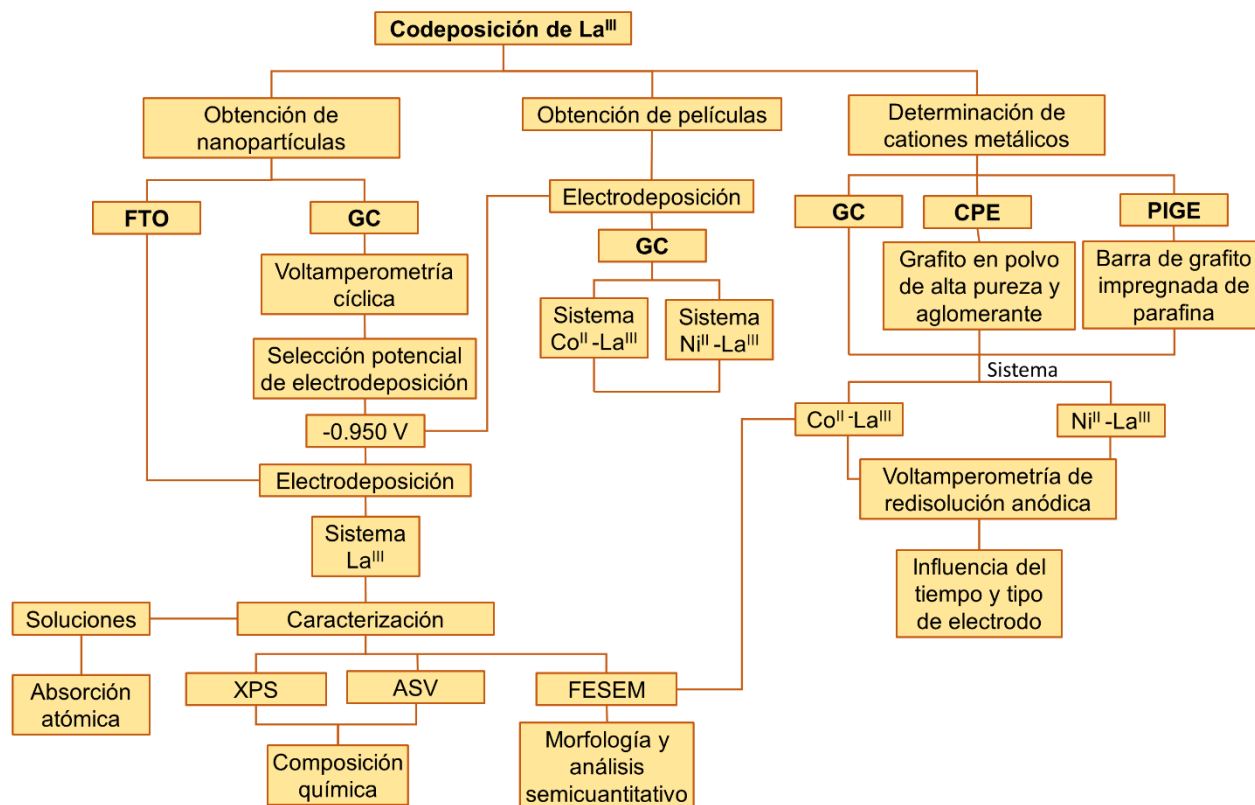


Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo para la realización de este trabajo.

4. RESULTADOS

4.1. Influencia de la glicina en la reacción de evolución de hidrógeno

Se ha mostrado que las tierras raras (RE^{III} : Y^{III} , La^{III} , Ce^{III} , Pr^{III} , Nd^{III} , Sm^{III} y Gd^{III}) pueden ser codepositadas en medio acuoso en presencia de los metales del grupo del hierro, Fe^{II} , Co^{II} o Ni^{II} , además de glicina, ácido bórico y cloruro de amonio (Estados Unidos Patente n° 6306276, 2001). Se ha propuesto que la glicina además de servir como agente complejante de los cationes del grupo de las tierras raras y de los metales del grupo del hierro, tiene la función de formar complejos polinucleares en la interfase que favorecen su codeposición (Schwartz *et al.*, 2004).

El ácido bórico y el cloruro de amonio se usan frecuentemente en el baño de Watts para amortiguar el pH interfacial durante la electrodeposición de Ni^{II} (Ji *et al.*, 1995), ya que la HER es catalizada sobre Ni (Lupi *et al.*, 2009). En el caso de la glicina, recientemente se ha informado (Critelli *et al.*, 2018) que, un pico voltamperométrico registrado en -0.73 V para una solución 0.2 M glicina a pH 4.0 sobre un electrodo de Au corresponde a la HER (ec. 1). La explicación que dan estos autores al pico voltamperométrico antes mencionado se basa en las reacciones ácido-base que experimenta la glicina (gly) (ec. 2 y 3)



ya que se afirma que la especie H_2gly^+ actúa como fuente de protones; sin embargo, a pH 4.0 la especie predominante es Hgly, mientras que la fracción de H_2gly^+ es menor que el 3% (fig. 2).

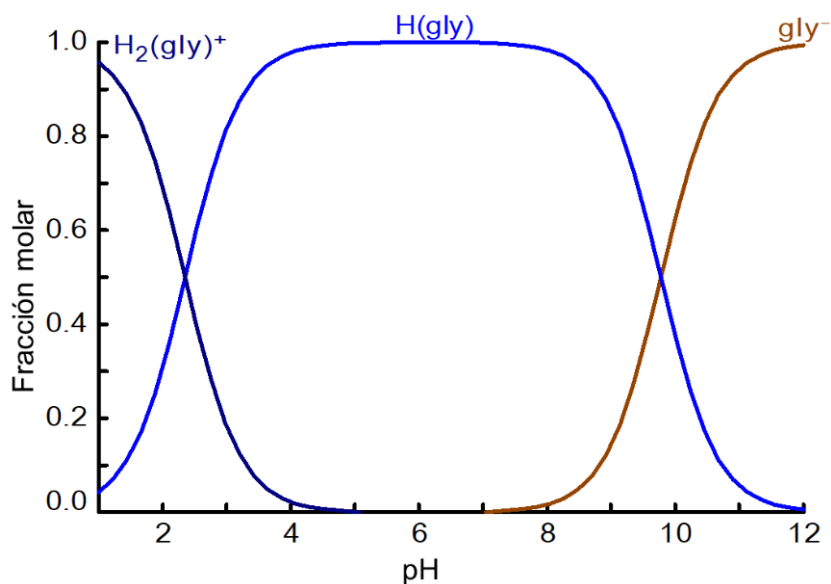


Figura 2. Diagrama de distribución de especies de 0.36 M glicina como función del pH.

En la fig. 3 se muestra el voltamperograma cíclico de glicina sobre carbón vítreo, el cual muestra un pico catódico C_1 centrado en -0.65 V, que como se mencionó anteriormente corresponde a la reducción de protones (ec. 1). Un proceso similar se ha informado en presencia de lauril sulfato de sodio sobre aluminio, que según afirman los autores (Recéndiz *et al.*, 2007) promueve la adsorción de protones facilitando la HER. Esto sugiere una fuerte interacción de la glicina con la superficie del electrodo como se ha informado en la literatura (Hasegawa *et al.*, 2014). Es importante resaltar que la corriente asociada a la HER aumenta en presencia de glicina a potenciales mayores que -1.43 V (fig. 3).

Recientemente (Critelli *et al.*, 2018), se ha mostrado que la presencia de glicina durante la deposición de Co lleva a la formación de complejos metal-glicinato, debido al consumo de protones en la interfase por la HER (ec. 1) que transforman al $H(gly)$ en gly^- (fig. 2). Así, el pH interfacial debe cambiar la condición de acidez varias unidades hasta que el glicinato (gly^-) predomine principalmente al depositar níquel o cobalto, como se describe más adelante.

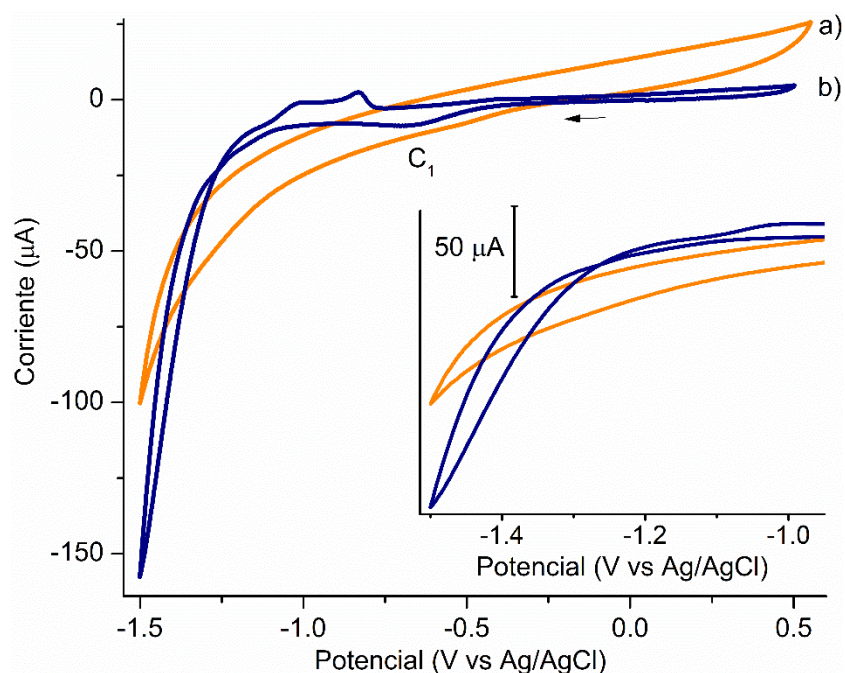


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre carbón vítreo en a) ausencia y b) presencia de 0.36 M gly. Electrolito soporte: 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.

4.2. Deposición de nanopartículas de una aleación lantano-metales pesados

Teniendo en cuenta que el lantano puede ser codepositado en presencia de los elementos del grupo del hierro, se intentó depositar potenciales nanopartículas metálicas con lantano, en una solución acuosa con un exceso de lantano y una concentración baja de elementos del grupo del hierro. Una estrategia parecida fue usada por Zhang *et al.* (2004), usando un pulso de corriente con una duración en el orden de los ms en un electrodo de n-Si(100) dopado con Sb en contacto con una solución electrolítica a pH 4.65, con una composición de 0.9 M SmCl_3 , 0.12 M $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, 0.36 M glicina, y 1.0 M $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$. Con la finalidad de evitar aplicar un pulso de corta duración, que es una estrategia muy recurrida para depositar nanopartículas, la concentración de los elementos del grupo del hierro fue disminuida varios órdenes de magnitud respecto a la concentración de lantano en la solución. Debido a que los reactivos usados contienen

impurezas de los elementos del grupo del hierro y a la dificultad para purificarlos, se decidió medir su concentración en una solución acuosa 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4; por tanto, esta solución fue analizada por espectrometría de absorción atómica. En la tabla 1 se muestra que las impurezas de la solución en orden creciente de concentración fueron $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Pb}$, por lo que se decidió usar esta solución para codepositar lantano.

Tabla 1.

Determinación por absorción atómica de las impurezas metálicas de la solución 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl .

Impurezas	Concentración [ppm]	Desviación estándar
Fe	0.296	4.16×10^{-4}
Ni	0.032	1.50×10^{-3}
Cu	0.076	4.62×10^{-4}
Zn	0.118	1.21×10^{-3}
Pb	0.680	8.89×10^{-4}

Con la finalidad de determinar el potencial de reducción para codepositar La^{III} en presencia de Co^{II} o Ni^{II} se obtuvo el comportamiento electroquímico de los sistemas $\text{Co}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$ y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$ en glicina mediante un estudio de inversiones de potencial. Debido a que a las concentraciones de trabajo de los cationes metálicos están en el intervalo de 10^{-7} M a 10^{-6} M, no es posible analizar el comportamiento voltamperométrico de las especies metálicas, por lo que se decidió realizar un estudio a bajas concentraciones que permitieran su estudio.

La fig. 4 muestra los voltamperogramas para los sistemas Co^{II} y $\text{Co}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$ en presencia de glicina, ácido bórico y cloruro de amonio a pH 4. Los voltamperogramas de ambos sistemas presentan el proceso de reducción C_1 asociado a la HER, posteriormente se presenta un aumento de corriente mayor atribuido a la deposición metálica y la HER, ya que en el barrido inverso se

observan picos de disolución anódica. En el caso del sistema $\text{Co}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$, el número de picos de oxidación y las corrientes de pico anódicas (I_{pa}) son mayores que para el sistema Co^{II} lo que sugiere la codeposición de lantano, además de un mayor gradiente de concentración de las especies de glicina debido a los cambios de pH interfacial. Esto último es confirmado por la mayor magnitud de la corriente de reducción registrada para el sistema $\text{Co}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$.

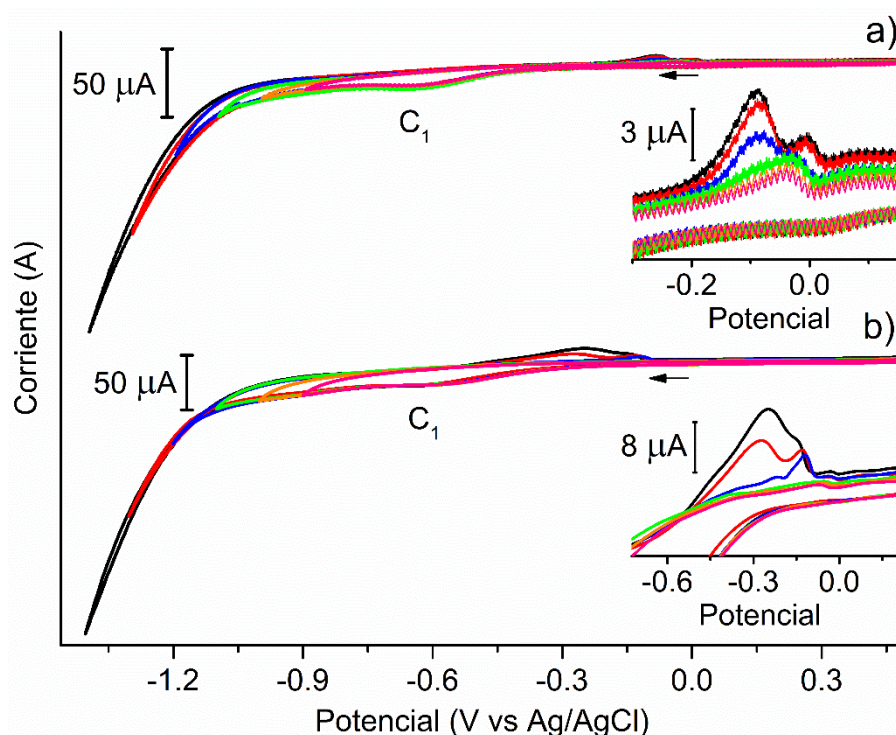


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre GC en $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ gly y $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ CoSO_4 en a) ausencia y b) presencia de $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ LaCl_3 . Electrolito soporte: 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.

El estudio de inversiones de potencial para los sistemas Ni^{II} y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$ (fig. 5) es similar al comportamiento electroquímico de los sistemas de cobalto; asimismo, los voltamperogramas cíclicos del sistema $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$ presentan un mayor número de picos de oxidación con relación al sistema de Ni^{II} , posiblemente como resultado de la codeposición de lantano.

Teniendo en cuenta los estudios de inversiones de potencial para las soluciones de La^{III} en presencia de Co^{II} o Ni^{II} se seleccionó un potencial para codepositar La^{III} , en una condición en que la interferencia de la HER no fuera significativa; así, se eligió un potencial de -0.95 V. Además, se seleccionó un tiempo de deposición en el cual la corriente alcanzara un valor estable tras aplicar un pulso de potencial constante.

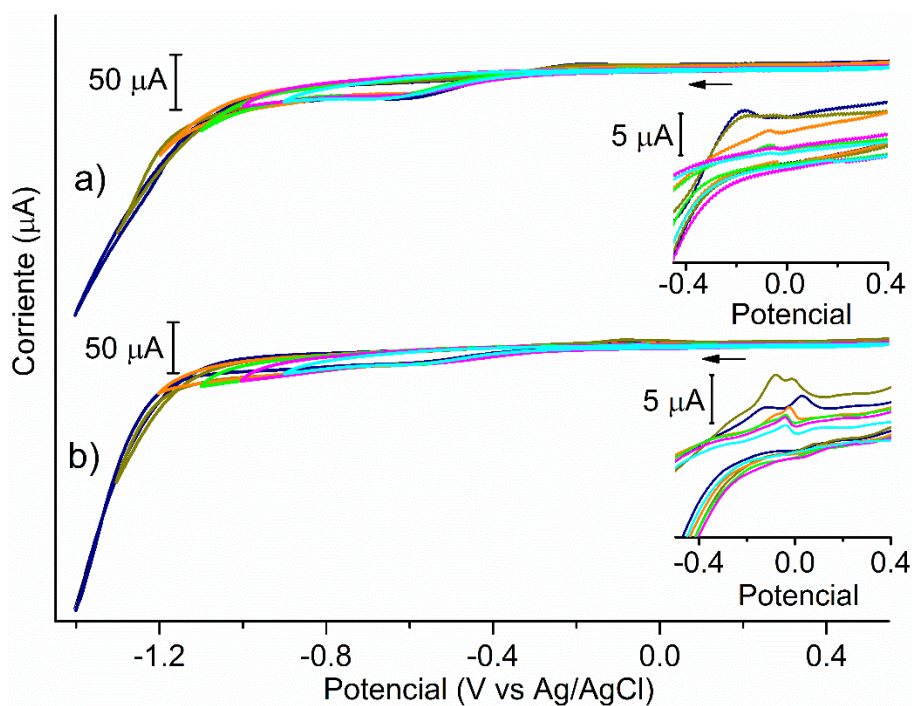


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre GC en $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ gly y $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ NiCl_2 en a) ausencia y b) presencia de $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ LaCl_3 . Electrolito soporte: 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.

4.2.1. Formación de las nanopartículas. La Fig. 6 muestra los transitorios de corriente obtenidos en la deposición de las partículas metálicas sobre GC y FTO. En ambos transitorios de corriente se observa un comportamiento similar, en el que la corriente se incrementa progresivamente hacia valores cada vez más negativos hasta alcanzar un valor constante a los 5000 s. El comportamiento

antes mencionado difiere del comúnmente observado (Pérez Chía, 2014), debido a que convencionalmente la corriente estacionaria se alcanza en un tiempo muy corto que lleva algunos segundos; además, las densidades de corriente son menores comparadas con las de un proceso de electrodeposición realizado en condiciones similares (ver más abajo).

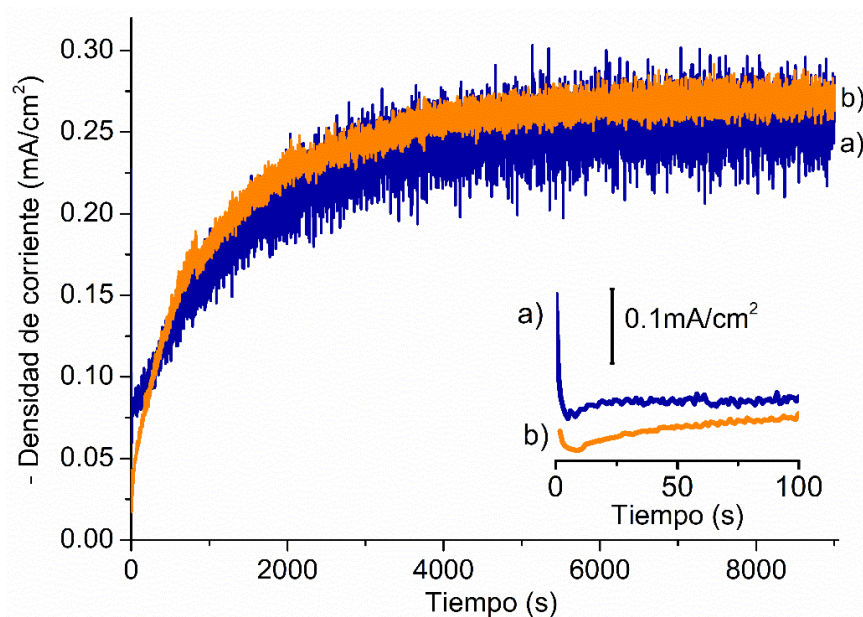


Figura 6. Transitorios de corriente para la deposición de La sobre una superficie de a) GC y b) FTO en una solución 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4. Potencial de reducción: -0.950 V vs Ag/AgCl; agitación de la solución: 400 rpm.

El incremento progresivo de la corriente durante la codeposición de La^{III} se debe a la baja concentración de los elementos del grupo del hierro que limita su transporte a la interfase (Hernández-Tapia *et al.*, 2013), que posteriormente lleva a formar los glicinatos polinucleares $\text{La}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ que favorecen la formación de los codepósitos metálicos (Schwartz *et al.*, 2004).

En la Fig. 7 se muestran las micrografías electrónicas de barrido representativas de los electrodos después de haber impuesto un pulso de potencial constante de -0.950 V durante 2.5 h. Se obtuvieron depósitos de tamaño nanométrico sobre ambos electrodos, los cuales tienen una

morfología irregular, diámetros que varían entre 20 y 100 nm (Apéndice A) para aquellas partículas depositadas en GC (Fig. 7a), mientras que las partículas depositadas sobre FTO son de tamaño menor (Fig. 7b).

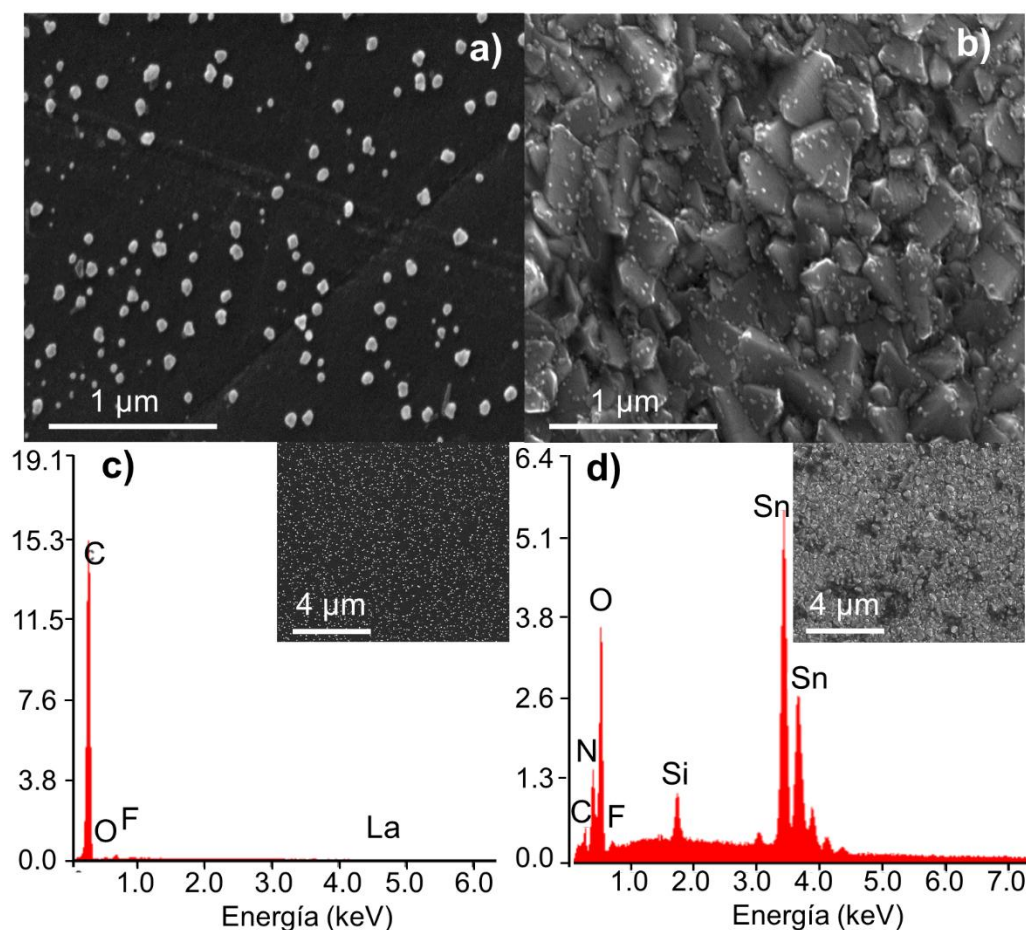


Figura 7. Micrografías electrónicas de barrido de los depósitos de lantano obtenidos sobre a,c) carbón vítreo y b,d) vidrio conductor con sus respectivos análisis de EDS. Solución acuosa: 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl ; potencial de reducción: -0.950 V.

A menor magnificación se observa que la distribución espacial de las partículas sobre GC es homogénea (fig. 7c), además, se determinó por EDS 0.10 % atómico de lantano, lo que muestra que las partículas depositadas contienen lantano. En el caso de las partículas depositadas sobre

FTO no se detectó lantano, posiblemente debido a que su cantidad es menor sobre este electrodo con respecto al GC (fig. 7d) (Kuisma- Kursula, 2000). Recientemente (Medina *et al.*, 2018), se ha informado la electroprecipitación de lantano en forma de $\text{La}(\text{OH})_3$ a partir de una solución acuosa de 10 mM LaCl_3 en 100 mM NaCl a pH 4.5, la cual ocurre debido a los cambios de pH en la superficie del electrodo debido a la HER; sin embargo, aquí se usó un medio amortiguado conteniendo glicina como agente complejante.

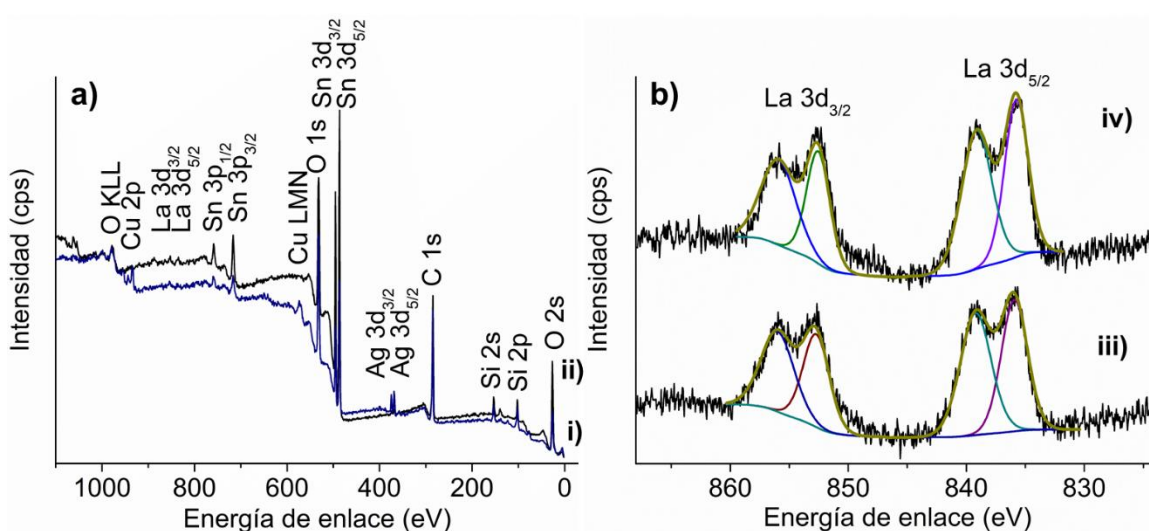


Figura 8. Espectros XPS a) generales y b) de alta resolución de la región La 3d de las partículas depositadas sobre FTO a partir de soluciones acuosas 0.5 M H_3BO_3 en: i,iii) 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M de glicina, 1.0 M NH_4Cl , y ii,iv) 3×10^{-4} M LaCl_3 , 3.6×10^{-4} M de glicina en 0.01 M NH_4Cl .

Con la finalidad de determinar si las partículas depositadas sobre FTO contienen lantano, y debido a la dificultad experimental de realizar las mediciones sobre un electrodo de disco de GC, así como estudiar la composición química superficial se realizaron mediciones de XPS. En la fig. 8a se muestran los espectros generales de XPS, en los que se determinaron O, Si, Sn, y La, además de Cu y Ag en una de las muestras (fig. 8ai). Los primeros 2 elementos corresponden a la

composición del FTO, mientras que el Cu proviene de impurezas depositadas a partir de la solución (tabla 1) y la Ag pudo provenir de contaminación durante la manipulación de la muestra.

En la fig. 8b se muestran los espectros XPS de alta resolución de la región La 3d, los cuales fueron descompuestos en 4 picos. Las contribuciones $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ que se encuentran a energías de enlace en 835.5 eV y a 852.5 eV corresponden a lantano elemental, mientras que los picos $3d_{5/2}$ en 839.1 eV y $3d_{3/2}$ 856.1 eV corresponden a La_2O_3 (Yang *et al.*, 2017). La presencia de este óxido en la superficie de las partículas depositadas puede deberse a su oxidación durante el proceso de lavado y traslado de la muestra al equipo de XPS, ya que se ha informado de la presencia del óxido de lantano tras la electrodeposición de La (Zhang *et al.*, 2015).

Con el fin de corroborar que las partículas depositadas sobre el electrodo son metálicas, se realizó la deposición de La^{III} e inmediatamente después el electrodo se lavó, secó e introdujo en una celda con 0.5 M H_2SO_4 , y se realizó una caracterización por voltamperometría cíclica en dirección negativa a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} . En la Fig. 9 se muestra comparativamente que el potencial de inicio de la HER (ec. 2) se presenta en -1.15 V sobre GC mientras que sobre las nanopartículas de lantano se presenta en -0.88 V, lo cual demuestra que esta reacción es catalizada sobre las nanopartículas metálicas. Es importante mencionar que el La_2O_3 se disuelve en menos de 1 min en 3.0 M H_2SO_4 (Um & Hirato, 2013), por lo que la HER debe ser catalizada sobre la superficie metálica de las nanopartículas.

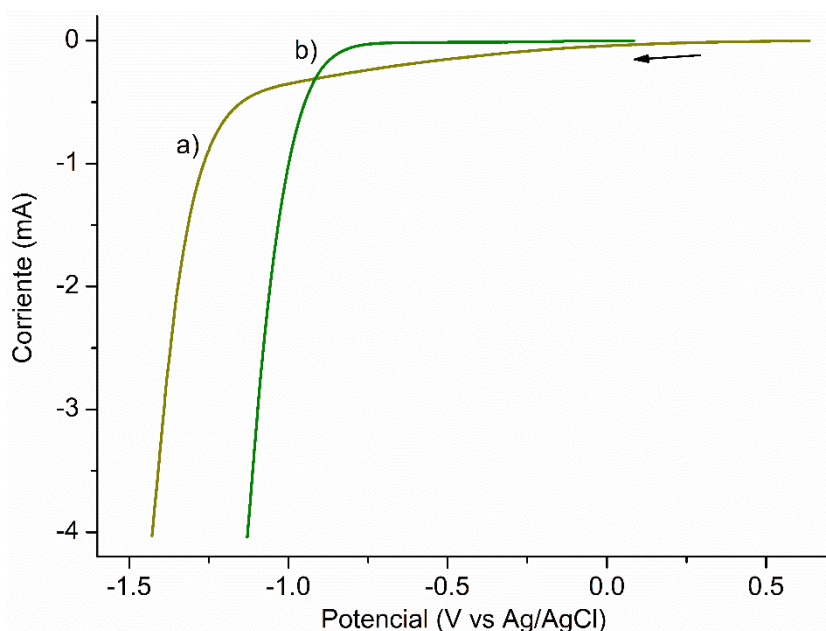


Figura 9. Voltamperogramas ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre a) GC y b) las nanopartículas de La depositadas sobre GC en una solución acuosa $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

4.3. Determinación de los elementos metálicos en las nanopartículas

Una vez comprobado que las nanopartículas son de naturaleza metálica, la composición química cualitativa de las nanopartículas obtenidas a partir de $3.0 \times 10^{-3} \text{ M La}^{\text{III}}$ fue determinada por voltamperometría de redisolución anódica por onda cuadrada. La solución de menor concentración metálica fue utilizada para obtener picos de redisolución bien definidos. La Fig. 10a muestra la curva de redisolución anódica obtenida después de 2.5 h de la reducción de las especies metálicas. En el voltamperograma se registran dos picos de oxidación, el pico I de menor corriente ($5 \mu\text{A}$) se presenta en -0.36 V y el pico II en 0.10 V con una corriente de pico de $32 \mu\text{A}$, este último pico presenta un hombro a potenciales más positivos que el potencial de pico. Los picos principales corresponden a la oxidación de Pb^{II} (Fernández et al., 2001) y Cu^{II} (Soares & Vasconcelos, 1995), respectivamente, lo cuales corresponden a las impurezas de la solución

(tabla 1). Con el objetivo de determinar la naturaleza química del hombro del pico II, se obtuvo la curva de redisolución anódica para una solución electrolítica similar en ausencia de La^{III} (Fig. 10b). Aunque la respuesta en corriente del pico II disminuyó, se observa claramente que este se divide en dos; así, el hombro puede atribuirse a la formación de un intermetálico Cu-Zn o por la oxidación de Cu(I) a Cu(II) (Ballesteros *et al.* 2014; Ballesteros *et al.* 2015); sin embargo, este último proceso no es posible termodinámicamente (Ballesteros *et al.* 2010). Además, se registra un pico adicional (III), que corresponde a la oxidación de Ni^{II} (Sotskaya & Dolgikh, 2008; Bustamante, 2018).

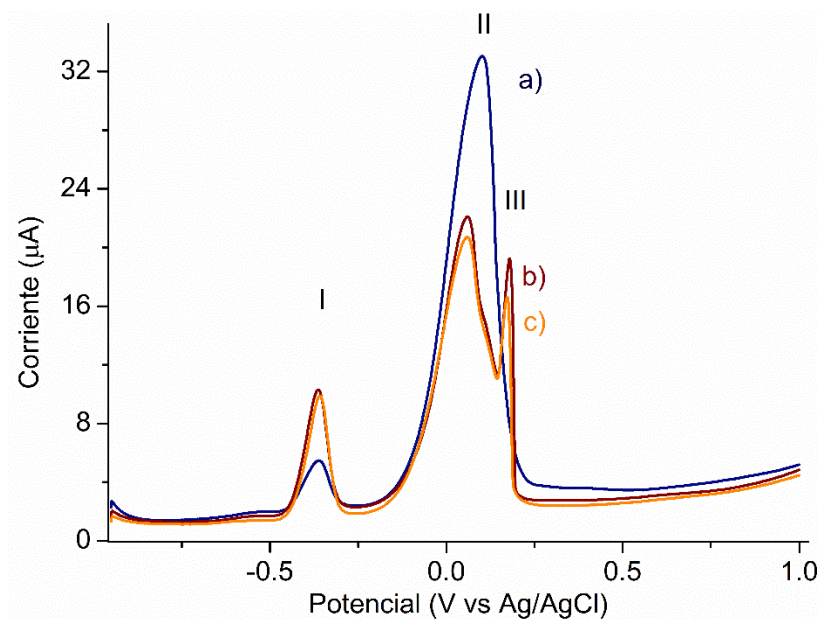


Figura 10. Voltamperogramas de onda cuadrada sobre GC en una solución de 3.6×10^{-4} M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 0.01 M NH_4Cl y a) 41.0 ppm LaCl_3 , b) en ausencia de lantano y c) solo 0.5 M H_3BO_3 y 0.01 M NH_4Cl . Potencial de reducción: -0.95 V; tiempo de reducción: 2.5 h.

Es importante resaltar que en la curva de redisolución del electrolito soporte (0.5 M H_3BO_3 y 0.01 M NH_4Cl) en ausencia de agente complejante (glicina) y La^{III} (Fig. 10c) se registran todos los picos antes mencionados en las mismas posiciones, por lo que no es posible determinar La^{III}

por esta técnica. Por todo lo anterior, puede afirmarse que las nanopartículas depositadas están compuestas de Ni, Cu, Zn, Pb y La. Es importante resaltar que por datos de la literatura (Fardi-Ikhchy, *et al.*, 2017), en la condición de reducción establecida (-0.95 V) no es posible realizar la deposición de Fe (Cuculić & Pižeta, 2009). Independientemente de la concentración de La^{III} en la solución, el porcentaje atómico de lantano en la superficie de las nanopartículas fue similar, siendo este 0.35 % y 0.30 %, a partir de la solución concentrada y diluida, respectivamente.

4.4. Codeposición de lantano y níquel

Con el fin de estudiar la codeposición de lantano en presencia de Ni o Co se realizaron deposiciones potencioestáticas sobre GC en condiciones experimentales similares a las utilizadas para depositar lantano (concentración de la solución, potencial de reducción y agitación). La fig. 11 muestra los transitorios de corriente obtenidos en la codeposición de lantano en presencia de níquel y cobalto.

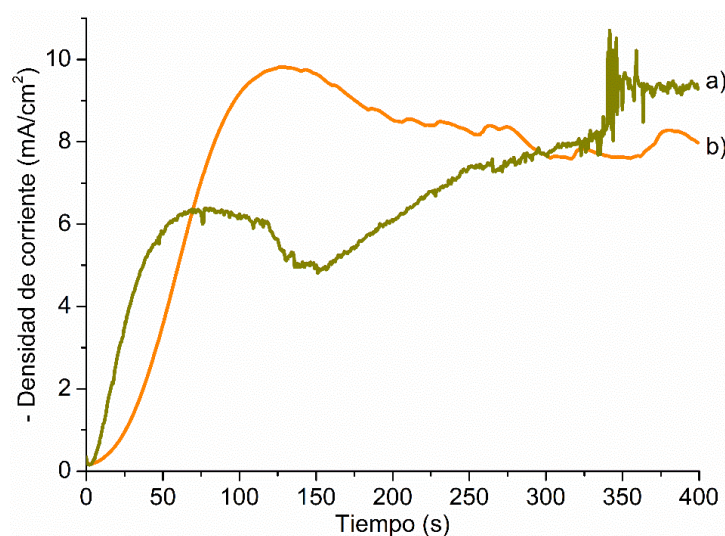


Figura 11. Transitorios de corriente obtenidos sobre GC en las soluciones a) 0.12 M de NiCl_2 y b) 0.12 M CoSO_4 ambas en 0.3 M LaCl_3 , 0.36 M glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4. Potencial de reducción: -0.950 V; agitación: 200 rpm.

En la fig. 11a se observa que en los primeros segundos hay un aumento de la corriente debido a la reducción de los cationes metálicos sobre el electrodo, hasta alcanzar una corriente máxima a los 60 s y 120 s para los sistemas Ni^{II} - La^{III} y Co^{II} - La^{III} . Posteriormente, se observa una disminución progresiva de la corriente, debido posiblemente a las limitaciones que se tienen al agitar la solución con una barra magnética. El transitorio de corriente del sistema Ni^{II} - La^{III} aumenta nuevamente a partir de 155 s, debido por un lado al desprendimiento del depósito metálico y por el otro a que la HER es catalizada sobre el depósito de níquel.

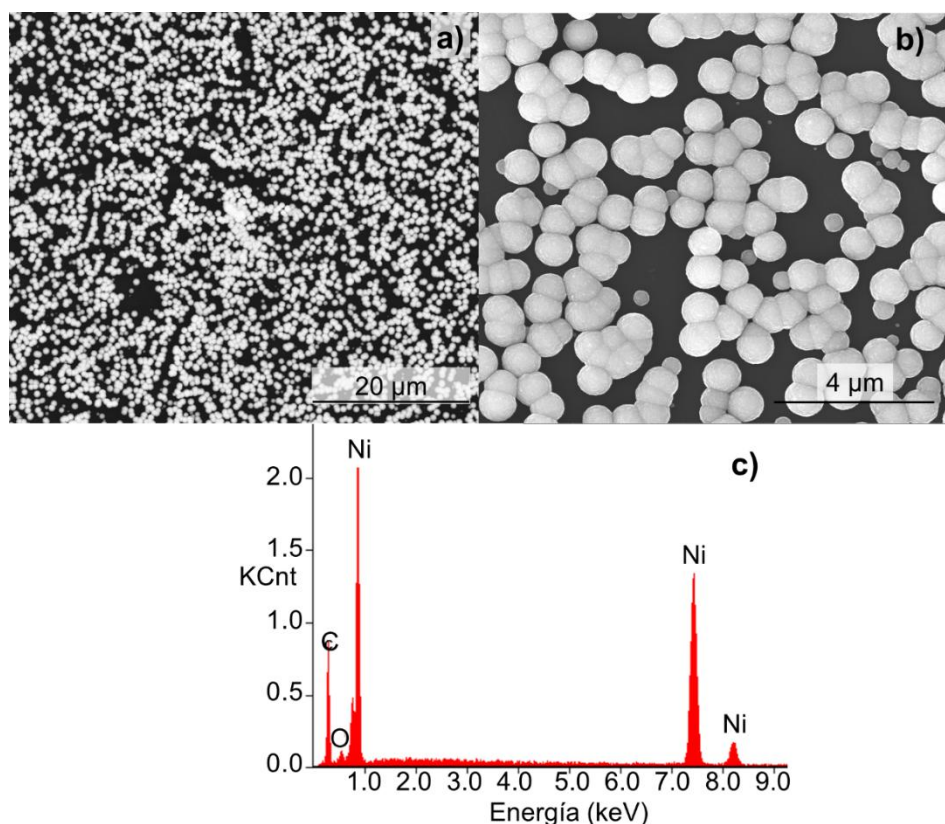


Figura 12. a,b) Micrografías electrónicas de barrido y c) espectro de EDS de los depósitos obtenidos sobre GC a partir de una solución 0.12 M NiCl_2 y 0.3 M LaCl_3 , en 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4. Potencial de reducción: -0.950 V vs Ag/AgCl; tiempo de reducción: 400 s.

La morfología y composición elemental de los depósitos obtenidos se estudió por FESEM y análisis elemental por EDS. En la fig. 12 se muestra que la morfología del depósito obtenida a partir del sistema Ni^{II} - La^{III} es globular con diámetros entre 350 y 890 nm, la cual es característica de los depósitos metálicos obtenidos en presencia de glicina (Grill *et al.*, 2016). La forma esférica de los depósitos indica un crecimiento en islas 3-D Volmer-Weber, el cual es un mecanismo descrito desde hace varias décadas (Volmer & Weber, 1926) pero descubierto recientemente en el campo de la electrodeposición (Staikov *et al.*, 1994). La forma de los depósitos se debe a que la gran energía cohesiva entre los átomos de níquel es mayor que con el GC, lo que explica la baja adherencia del depósito metálico. El análisis elemental por EDS (fig. 12c) muestra que los depósitos están compuestos solo por Ni, lo cual posiblemente esté relacionado con el mecanismo de deposición antes mencionado sobre el GC. Con la finalidad de demostrar lo anterior, se realizó la codeposición de lantano en presencia de níquel, sobre un electrodo de cobre.

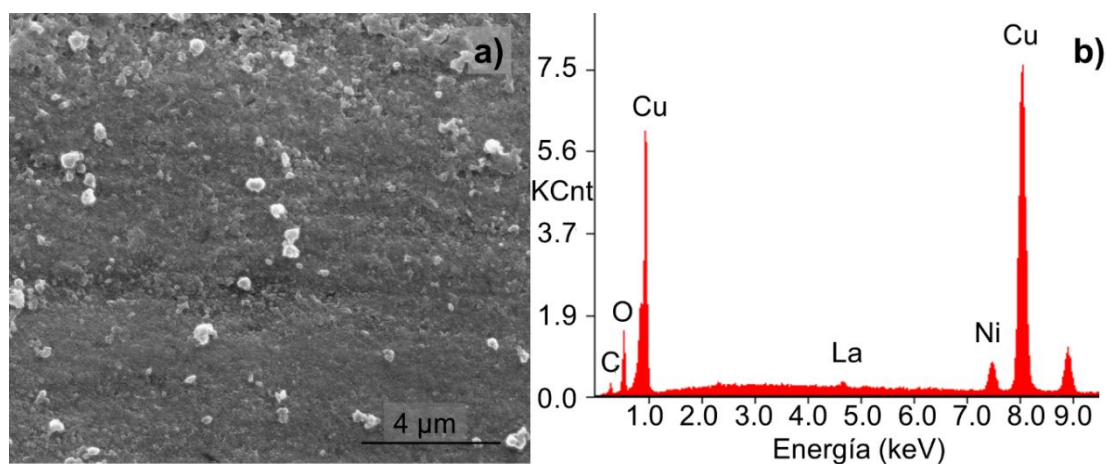


Figura 13. a,b) Micrografías electrónicas de barrido y c) espectro de EDS de los depósitos obtenidos sobre cobre a partir de una solución 0.12 M NiCl_2 y 0.3 M LaCl_3 , en 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4. Potencial de reducción: -1.05 V vs Ag/AgCl; tiempo de reducción: 60 s.

En la fig. 13 se muestra que el depósito obtenido sobre el electrodo de cobre recubre toda la superficie del electrodo, además los granos que forman la película tienen un tamaño fino, lo que muestra la mayor afinidad del depósito sobre este electrodo; además, la morfología es diferente a la obtenida sobre GC. Los análisis de EDS muestran que la relación atómica Ni/La es 13.11, lo que muestra que la codeposición de La en presencia de Ni es posible.

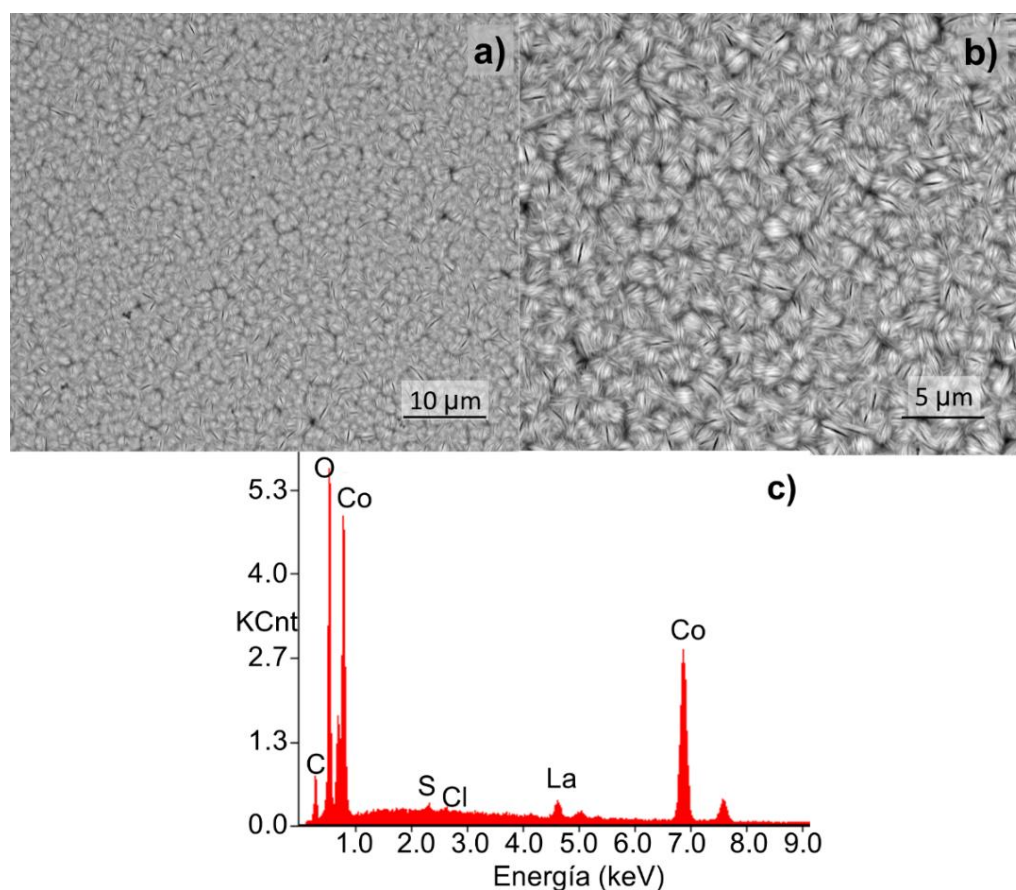


Figura 14. a,b) Micrografías electrónicas de barrido y c) espectro de EDS de los depósitos obtenidos sobre GC a partir de una solución 0.12 M CoSO_4 y 0.3 M LaCl_3 , en 0.36 M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4. Potencial de reducción: -0.950 V vs Ag/AgCl; tiempo de reducción: 400 s.

4.5. Codeposición de lantano y cobalto

En la fig. 14 se muestran las micrografías electrónicas de barrido del codepósito Co-La, las cuales muestran granos aciculares con morfología tipo roseta distribuidos homogéneamente a lo largo de la superficie, lo cual es característico de los depósitos metálicos de cobalto (Premlatha *et al.*, 2017). El análisis de EDS del depósito muestra un porcentaje de 6.21% La y 72.31% de Co, la mayor cantidad de Co se debe posiblemente a que este se deposita a un potencial menos negativo. Cabe resaltar que, comparativamente el transitorio de corriente correspondiente al codepósito de Co-La tiene una mayor densidad de corriente que el codepósito de Ni-La (fig. 11), por lo cual hay una mayor cantidad del depósito Co-La. En el caso del transitorio de corriente del sistema Ni-La, la densidad de corriente es menor que en el caso de Co-La debido a que una menor cantidad de Ni es depositada sobre el GC.

4.6. Detección de lantano en presencia de Ni o Co

Con el propósito de evaluar la posibilidad de detectar La en presencia de Ni o Co se realizaron experimentos de voltamperometría de redisolución anódica en diferentes soluciones electrolíticas con los cationes metálicos en concentraciones del orden de las ppm. La fig. 15 muestra las curvas voltamperométricas de redisolución de los sistemas Ni^{II} y $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$.

En el caso del sistema Ni^{II} se observan dos picos anchos en -0.20 V y 0.14 V, el primero A_1 con una intensidad de corriente pequeña asociado con la oxidación de níquel que contiene una fase rica en hidrógeno (Soto *et al.*, 1996; Bustamante, 2018), mientras que el segundo A_2 pico se atribuye a la redisolución de níquel; la anchura de este último pico puede estar relacionada a la oxidación de Ni a $\text{Ni}(\text{gly})^+$ y Ni^{II} en la forma de Ni^{2+} o $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

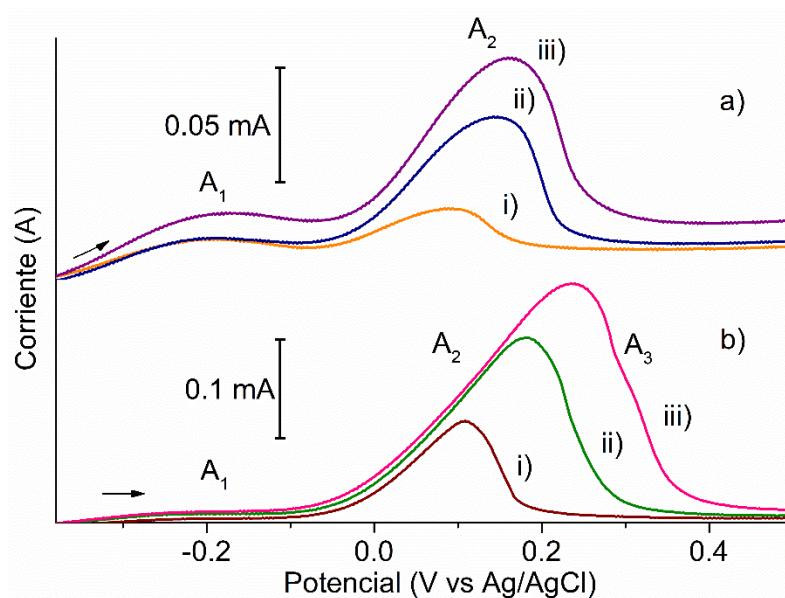


Figura 15. Voltamperogramas lineales obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución de 3.6×10^{-4} M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 , 0.01 M NH_4Cl , 1.2×10^{-4} M NiCl_2 en a) ausencia y b) presencia de 3.0×10^{-4} M LaCl_3 a diferentes tiempos de preconcentración: i) 120 s, ii) 240 s y iii) 360 s.

En contraste con la señal de desorción de hidrógeno, la corriente de pico de redisolución de níquel se desplaza a potenciales más positivos a medida que se incrementa el tiempo de preconcentración, lo cual puede deberse a que al aumentar el tiempo de reducción los gradientes de concentración tanto de los iones hidroxilo como de los glicinatos aumentan con el tiempo, y por tanto la redisolución de Ni puede formar predominantemente $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a tiempo largos. Por otra parte, la presencia de La^{III} ocasiona un aumento de 1.6 veces la corriente de pico, que puede deberse a que el La^{III} cataliza la reducción de Ni^{II} (ver sección 4.1) y con ello el cambio del pH es mayor. Además, los picos de redisolución parecen surgir de la curva con la misma pendiente, rasgo que es característico de un proceso de nucleación y crecimiento acoplado asociado a la transformación de Ni a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Bond *et al.*, 1996). Adicionalmente se registra la aparición de

un pico adicional A_3 que se traslapa con el pico A_2 , el cual puede atribuirse a la oxidación de Ni a Ni(gly)^+ debido a los mayores gradientes de concentración en la interfase. Se descarta la posibilidad el pico A_3 corresponda a la redisolución de un intermetálico Ni-La, debido a los resultados presentados en la sección 4.4; por tanto, no es posible determinar La^{III} .

En vista que no fue posible realizar la detección de lantano en presencia de níquel, se exploró la posibilidad de determinar La^{III} en presencia de Co^{II} . En la fig. 16 se muestran los voltamperogramas de redisolución de los sistemas Co^{II} y $\text{Co}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$.

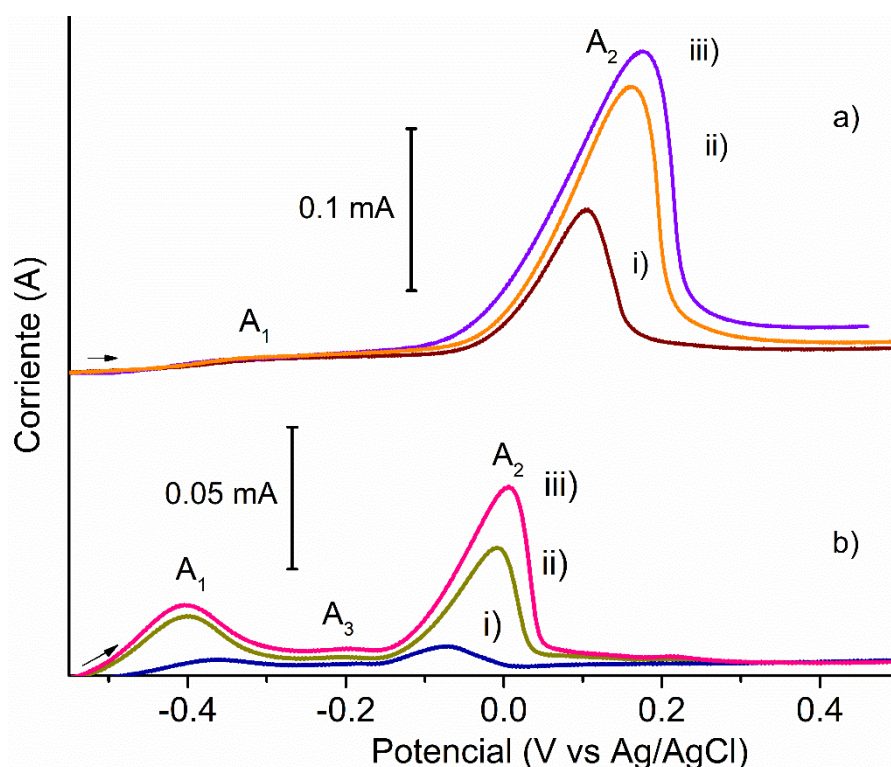


Figura 16. Voltamperogramas lineales obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución de 3.6×10^{-4} M de glicina, 0.5 M H_3BO_3 , 0.01 M NH_4Cl , 1.2×10^{-4} M CoSO_4 en a) ausencia y b) presencia de 3.0×10^{-4} M LaCl_3 a diferentes tiempos de preconcentración: i) 120 s, ii) 240 s y iii) 360 s.

En ambos sistemas de la fig. 16 se observa un pico A_1 centrado en -0.38 V que corresponde a la oxidación de una fase de cobalto rica en hidrógeno (Soto *et al.*, 1996), y un pico A_2 en 0.10 V que se desplaza a potenciales más positivos entre mayor es el tiempo de preconcentración de la especie metálica. En presencia de La^{III} se produce una mayor cantidad de la fase de cobalto rica en hidrógeno en A_1 , aunque se deposita una menor cantidad de cobalto convencional en A_2 ; además, se registra un pico ancho A_3' en -0.20 V que es atribuido a la oxidación de un intermetálico Co-La, ya que no se presenta en ausencia de lantano. Debido a lo antes mencionado y a la baja sensibilidad de la señal no es posible determinar La^{III} .

El uso de electrodos de pasta de carbono disminuye la corriente capacitiva (Uslu & Ozkan, 2007), además, la presencia de aglomerante o parafina en el caso del CPE o PIGE, respectivamente, puede modificar la química superficial del electrodo, contribuyendo a mejorar la determinación (Švancara & Schachl, 1999). Con la finalidad de explorar si es posible aumentar la sensibilidad de las señales antes descritas, se estudió la influencia del tipo de electrodo en la determinación de Co-La, por tanto, se emplearon dos electrodos de base carbono adicionales al GC que fueron CPE y PIGE. En la fig. 17 se muestran los voltamperogramas de redisolución obtenidos sobre los tres electrodos de carbono. Independientemente del electrodo usado se observan los tres picos de redisolución antes mencionados, la diferencia más notoria es en la intensidad de corriente obtenida con cada electrodo. Así, el CPE tiene la mayor respuesta en densidad de corriente seguida del GC y el PIGE, sin embargo, a pesar de la mayor magnitud de la densidad corriente el pico A_3 asociado al intermetálico se traslapa con el pico A_1 . Los picos de corriente más intensos registrados sobre el CPE pueden estar relacionados con el aglomerante en

la pasta, con el propósito de investigar lo anterior se estudió el comportamiento electroquímico del CPE en el electrolito soporte.

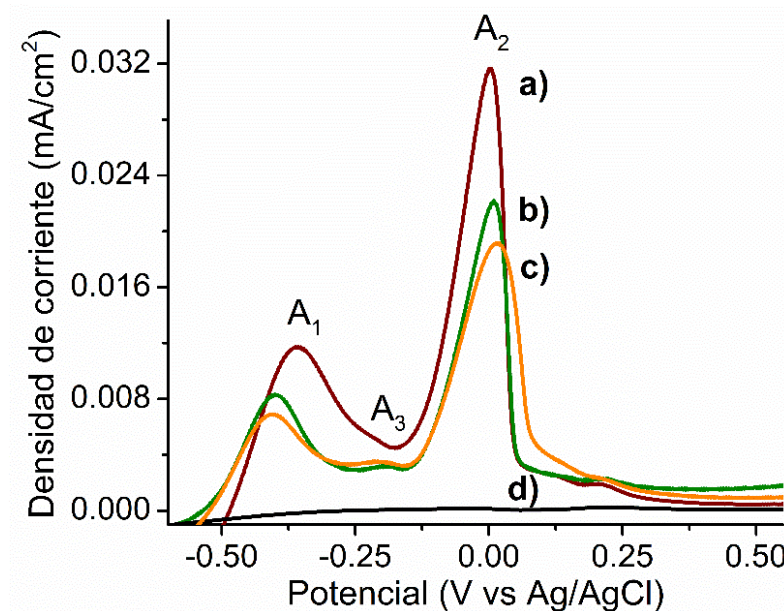


Figura 17. Voltamperogramas lineales sobre un electrodo de a) CPE, b) GC y c) PIGE en una solución de 1.2×10^{-4} M CoSO_4 , 3.0×10^{-4} M LaCl_3 , 3.6×10^{-4} M de glicina. d) Corriente de fondo obtenida sobre GC en 0.5 M H_3BO_3 y 0.01 M NH_4Cl . Potencial de acumulación: -1.0 V; tiempo de preconcentración: 240 s.

En la figura 18 se muestra que alrededor de -0.4 V inicia un proceso catódico (pico C_1) relacionado con la reducción de oxígeno disuelto en la pasta de carbono (Adams, 1963; Švancara & Vytřas, 1993), lo que puede llevar a la modificación del electrodo. Aunque está fuera del alcance de este trabajo demostrar esta modificación superficial del electrodo, esta debe favorecer la transferencia de carga durante la etapa de preconcentración metálica; esto explicaría porque sobre el CPE se tiene una mayor sensibilidad en la determinación.

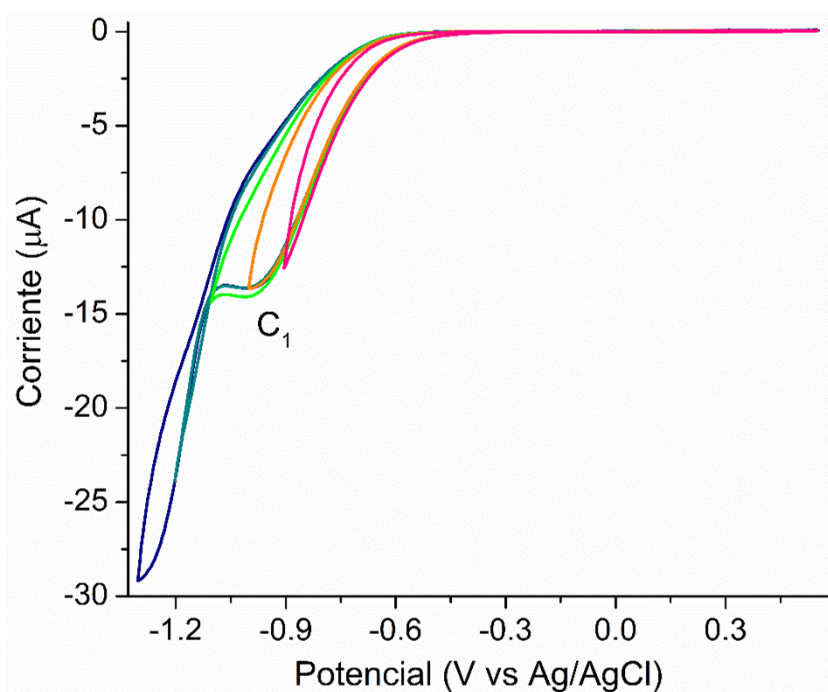


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos sobre un CPE en $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ y $1.0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a pH 4.

4.7. Comentarios finales

La codeposición de películas delgadas y nanopartículas de lantano con níquel o cobalto fue posible debido a la formación complejos metálicos con glicina, los cuales se formaron debido a que el potencial de reducción seleccionado permitió que ocurriera la reacción de evolución de hidrógeno necesaria para aumentar el pH interfacial. De esta manera, al pH inicial de la solución que es igual a 4.0, la especie de glicina predominante es $\text{H}(\text{gly})$; sin embargo, la formación de complejos metálicos ocurre cuando la especie predominante es gly^- , la cual se presenta a un pH básico, que según la literatura lleva a la formación de complejos polinucleares lantano-elemento del grupo del hierro y la glicina que permiten la formación de codepósitos metálicos.

De acuerdo a lo anterior, el pH debió aumentar en cuatro o cinco unidades para llevar a cabo la formación de glicinatos. La reacción de evolución de hidrógeno se ve afectada de manera contraria por la especiación química de la solución, por un lado aumenta en presencia de glicina y por el otro se amortigua el pH debido al electrolito soporte (H_3BO_3 y NH_4Cl); esto crea un balance que evita el aumento desmedido del pH que evitaría la codeposición de lantano y con ello la precipitación de $\text{La}(\text{OH})_3$ (Medina *et al.*, 2018).

5. CONCLUSIONES

Se depositaron electroquímicamente nanopartículas y películas de aleaciones de lantano con los elementos del grupo del hierro, cobalto o níquel, a partir de medios acuosos conteniendo H_3BO_3 , NH_4Cl y glicina, encontrando que el material de electrodo influye en la formación del codepósito con lantano, ya que si es electrodo no tiene suficiente afinidad con el depósito formado, se evita la codeposición de lantano.

Hasta donde se sabe, es la primera vez que se depositan nanopartículas metálicas de lantano en un medio acuoso, esto fue posible debido a la limitada concentración de los elementos del grupo del hierro y por tanto a limitaciones del transporte de masa de estos cationes del seno de la solución a la interfase. Por tanto, comparativamente es necesario de un tiempo de deposición significativamente mayor (2.5 h) al generalmente requerido para depositar una película metálica que generalmente requiere algunos segundos.

La obtención de aleaciones metálicas de lantano con elementos del grupo del hierro fue determinada superficialmente por XPS, volumétricamente por análisis químicos por EDS e indirectamente a través de la reacción de evolución de hidrógeno sobre su superficie. Además, se determinó la composición de los metales pesados (Ni, Cu, Zn y Pb) en las nanopartículas por ASV. La determinación de lantano por voltamperometría de redisolución anódica no fue posible debido a que las partículas son fácilmente oxidadas.

Por otra parte, los resultados de esta investigación abren la posibilidad de recuperar lantano, cobalto y níquel del reciclaje de baterías Ni-MH, lo cual contribuiría al desarrollo de un proceso sustentable para la valorización de residuos urbanos que contienen metales críticos.

6. Recomendaciones

Con la finalidad de determinar electroquímicamente lantano en solución acuosa a niveles traza se sugiere modificar covalentemente la superficie del electrodo, con el propósito de preconcentrar en el electrodo La^{III} uniéndolo a los ligandos de las moléculas unidas covalentemente al electrodo.

Realizar el proceso de determinación de lantano por voltamperometría de redisolución adsortiva utilizando diferentes aminoácidos como el ácido aspártico, la alanina y la serina entre otros, modificando un electrodo de carbón vítreo.

Realizar estudios de deposición de nanopartículas de lantano controlando la concentración de los elementos del grupo del hierro.

REFERENCIAS

- Adams, R. N. (1963). Carbon paste electrodes application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 358-363.
- Ballesteros, J. C., Chaînet, E., Ozil, P., Trejo, G., & Meas, Y. (2010). Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 94-102.
- Ballesteros, J. C., Torres-Martínez, L. M., Juárez-Ramírez, I., Trejo, G., & Meas, Y. (2014). Study of the electrochemical co-reduction of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from an alkaline non-cyanide solution containing glycine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 104-112.
- Ballesteros, J. C., Gomez-Solis, C., Torres-Martínez, L. M., & Juárez-Ramírez, I. (2015). Electrodeposition of Cu-Zn intermetallic compounds for its application as electrocatalyst in the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2892-2903.
- Baś, B., Węgiel, K., & Jedlińska, K. (2015). The renewable bismuth bulk annular band working electrode: Fabrication and application in the adsorptive stripping voltammetric determination of nickel (II) and cobalt (II). *Analytica chimica acta*, 44-53.
- Bellido-Milla, D., Cubillana-Aguilera, L. M., El Kaoutit, M., Hernández-Artiga, M. P., de Cisneros, J. L., Naranjo-Rodríguez, I., & Palacios-Santander, J. M. (2013). Recent advances in graphite powder-based electrodes. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 3525-3539.
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., & Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of cleaner production*, 1-22.

- Biswas, A. K., Davenport, W., King, M., & Schlesinger, M. (2002). *Extractive Metallurgy of Copper*. Oxford: Pergamon .
- Bond, A. M., Fletcher, S., Marken, F., Shaw, S. J., & Symons, P. G. (1996). Electrochemical and X-ray diffraction study of the redox cycling of nanocrystals of 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane. Observation of a solid–solid phase transformation controlled by nucleation and growth. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 3925-3933.
- Bustamante, J. (2018). *Electrodeposición de aleaciones de Ni, Co y codepósitos de lantano a partir de soluciones sintéticas semejantes a los lixiviados de baterías de Ni-MH gastadas* (tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Cojocar, P., Magagnin, L., Gomez, E., & Valles, E. (2011). Using deep eutectic solvents to electrodeposit CoSm films and nanowires. *Materials Letters*, 3597-3600.
- Copeland, T. R., & Skogerboe, R. K. (1974). Anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 1257-1268.
- Critelli, R. A., Sumodjo, P. T., Bertotti, M., & Torresi, R. M. (2018). Influence of glycine on Co electrodeposition: IR spectroscopy and near-surface pH investigations. *Electrochimica Acta*, 762-771.
- Cuculić, V. & Pižeta, I. (2009). Kinetics of iron (III) hydrolysis and precipitation in aqueous glycine solutions assessed by voltammetry. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1531-1542.
- Diaz, L., Chamelot, P., Gibilaro, M., Massot, L., & Serp, J. (2017). Electrochemical behavior of neodymium in molten chloride salts. In S. Alam, H. Kim, N. R. Neelameggham, T. Ouchi, & H. Oosterhof, *Rare metal technology* (pp. 77-86). Cham: Springer.

- Fardi-Ilkhchy, A., Nasirpour, F., Vázquez, M., & Palmero, E. M. (2017). Electrochemical nucleation and growth of Fe, Pt and Fe–Pt on n-type Si (001). *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 57-67.
- Fernández, M., Ariño, C., Díaz-Cruz, J. M., Tauler, R., & Esteban, M. (2001). Soft modelling approach applied to voltammetric data: study of electrochemically labile metal–glycine complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 44-53.
- Ganjali, M. R., Norouzi, P., Daftari, A., Faridbod, F., & Salavati-Niasari, M. (2007). Fabrication of a highly selective Eu(III) membrane sensor based on a new S–N hexadentates Schiff's base. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 673-678.
- Gooding, J. J., Hibbert, D. B., & Yang, W. (2001). Electrochemical metal ion sensors. Exploiting amino acids and peptides as recognition elements. *Sensors*, 75-90.
- Grill, C. D., Pötzelberger, I., Kollender, J. P., & Hassel, A. W. (2016). Cobalt–nickel material libraries obtained from electrodeposition using citrate or glycine as additives. *Physica Status Solidi*, 1417-1426.
- Hansen, P., Clausen, C., Much, G., Rosenkranz, M., & Witter, K. (1989). Magnetic and magneto-optical properties of rare- earth transition- metal alloys containing Gd, Tb, Fe, Co. *Journal of applied physics*, 756-767.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 614-635.
- Hasegawa, M., Yoon, S., Guillonneau, G., Zhang, Y., Frantz, C., Niederberger, C., . . . Philippe, L. (2014). The electrodeposition of FeCrNi stainless steel: microstructural changes induced by anode reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26375-26384.

- Hernández-Tapia, J. R., Vazquez-Arenas, J., & González, I. (2013). Electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for optimum electrochemical recovery of nickel from plating rinsing effluents. *Journal of hazardous materials*, 709-716.
- Jadreško, D., Kakša, M., & Popović, Z. (2017). Electrochemical characteristics of 4- oxo- 4H- pyran- dicarboxylic Acid (Chelidonic Acid) and some of its metal complexes. *Electroanalysis*, 538-547.
- Javanbakht, M., Khoshsavar, H., Reza Ganjali, M., Norouzi, P., & Adib, M. (2009). Adsorptive stripping voltammetric determination of nanomolar concentration of cerium (III) at a carbon paste electrode modified by N'- [(2- Hydroxyphenyl) Methylidene]- 2- Furohydrazide. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 1605-1610.
- Ji, J., Cooper, W. C., Dreisinger, D. B., & Peters, E. (1995). Surface pH measurements during nickel electrodeposition. *Journal of Applied electrochemistry*, 642-650.
- Kazama, R., Matsumiya, M., Tsuda, N., & Tsunashima, K. (2013). Electrochemical analysis of diffusion behavior and nucleation mechanism for Dy(II) and Dy(III) in phosphonium-based ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 269-279.
- Kuisma- Kursula, P. (2000). Accuracy, precision and detection limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the multi- elemental analysis of medieval glass. *X- Ray Spectrometry: An International Journal*, 29(1), 111-118.
- Lide, D. R. (2005). CRC Handbook of Chemistry and Physics. In D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (p. 417). Boca Ratón, Florida: CRC Press.
- Lister, T. E., Wang, P., & Anderko, A. (2014). Recovery of critical and value metals from mobile electronics enabled by electrochemical processing. *Hydrometallurgy*, 228-237.

- Lupi, C., Dell'Era, A., & Pasquali, M. (2009). Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *International journal of hydrogen energy*, 2101-2106.
- Matsumiya, M., Kikuchi, Y., Yamada, T., & Kawakami, S. (2014). Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 91-101.
- Matsushima, J. T., Trivinho-Strixino, F., & Pereira, E. C. (2006). Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, 1960-1966.
- Medina, A. S., Ivory, C. F., Wall, N. A., Clark, S. B., & Beyenal, H. (2018). Electrochemical Preconcentration Mechanism of Trivalent Lanthanum. *Journal of The Electrochemical Society*, D654-D661.
- Mishra, R., & Podlaha, E. (2006). Fabrication of Rare Earth-Transition Metal Alloy Nanowires and Nanotubes. *ECS Transactions*, 9-16.
- Mohapatra, J., & Liu, J. P. (2018). are-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future. In E. Brück, *Handbook of Magnetic Materials* (pp. 1-57). Arlington: Elsevier.
- Morss, L. R. (1976). Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions. *Chemical Reviews*, 827-841.
- Nikitenko, V., & Kublanovsky, V. (2018). Mass transfer in the electrochemical reduction of palladium(II) from a glycinate electrolyte. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 87-95.
- Niu, P., Fernández-Sánchez, C., Gich, M., Ayora, C., & Roig, A. (2015). Electroanalytical assessment of heavy metals in waters with bismuth nanoparticle-porous carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, 155-161.

- Nobe, K., Schwartz, M., Chen, L., & Myung, N. S. (2001). *Estados Unidos Patent No. 6306276*.
- Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2006). *Fundamentals of electrochemical deposition*. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Pérez Chía, Y. I. (2014). Reducción electroquímica selectiva de mercurio a partir de soluciones de cianuro contaminadas con Fe(II), Cu(I), Zn(II) y Hg(II) para remover mercurio de residuos de la minería de metales preciosos (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Polyakov, E. G., & Sibilev, A. S. (2015). Recycling rare-earth-metal wastes by pyrometallurgical methods. *Metallurgist*, 368-373.
- Premlatha, S., Sivasakthi, P., & Bapu, G. R. (2017). Synthesis of Co-CeO₂ nanoflake arrays and their application to highly sensitive and selective electrochemical sensing of hydrazine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 107-117.
- Recéndiz, A., González, I., & Nava, J. L. (2007). Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives. *Electrochimica Acta*, 6880-6887.
- Schumacher, P. D., Fitzgerald, K. A., Schenk, J. O., & Clark, S. B. (2011). Preconcentration of f-elements from aqueous solution utilizing a modified carbon paste electrode. . *Analytical chemistry*, 1388-1393.
- Schwartz, M., Myung, N. V., & Nobe, K. (2004). Electrodeposition of iron group-rare earth alloys from aqueous media. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(7), C468-C477.
- Scopus. (2018, octubre 28). *Scopus*. Retrieved from <https://www.scopus.com>
- Skoog, D., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios del análisis instrumental*. Madrid: McGraw Hill.

- Soares, H. M., & Vasconcelos, M. T. S. (1995). Application of potentiometric stripping analysis for speciation of copper complexes with a non-adsorbable ligand on a mercury electrode. *Talanta*, 1-626.
- Soto, A. B., Arce, E. M., Palomar-Pardave, M., & Gonzalez, I. (1996). Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 2647-2655.
- Sotskaya, N. V. & Dolgikh, O. V. (2008). Nickel electroplating from glycine containing baths with different pH. *Protection of Metals*, 479-486.
- Staikov, G., Jüttner, K., Lorenz, W. J., & Budevski, E. (1994). Metal deposition in the nanometer range. *Electrochimica acta*, 1019-1029.
- Svalov, A. V., Adanakova, O. A., Vas'kovskiy, V. O., Balymov, K. G., Larrañaga, A., Kurlyandskaya, G. V., . . . Cid, C. P. (2018). Thickness dependence of magnetic properties of thin amorphous ferrimagnetic rare earth–transition metal multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 57-60.
- Švancara, I., & Schachl, K. (1999). Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chemické listy*, 490-499.
- Švancara, I., & Vytřas, K. (1993). Voltammetry with carbon paste electrodes containing membrane plasticizers used for PVC-based ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 195-204.
- Um, N., & Hirato, T. (2013). Dissolution behavior of La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, CaO and Al₂O₃ in sulfuric acid solutions and study of cerium recovery from rare earth polishing powder waste via two-stage sulfuric acid leaching. *Materials Transactions*, 713-719.

- Uslu, B., & Ozkan, S. A. (2007). Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. *Analytical Letters*, 817-853.
- Volmer, M., & Weber, A. (1926). Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 277-301.
- Wall, F. (2014). Rare earth elements. In G. Gunn, *Critical metals handbook* (pp. 312-339). Penryn: John Wiley & Sons.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Wang, J., Fariasa, P. A., & Mahmoud, J. S. (1985). Trace determination of lanthanum, cerium, and praseodymium based on adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 215-223.
- Wei, J. C., Schwartz, M., & Nobe, K. (2008). Aqueous electrodeposition of SmCo alloys I. Hull cell studies. *Journal of the Electrochemical Society*, D660-D665.
- Yang, Y., Xu, C., Hua, Y., Wang, M., & Su, Z. (2017). Electrochemical preparation of Ni-La alloys from the EMIC-EG eutectic-based ionic liquid. *Ionics*, 23(7), 1703-1710.
- Zhang, J., Evans, P., & Zangari, G. (2004). Electrodeposition of Sm-Co nanoparticles from aqueous solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 89-94.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 61-75.
- Zhang, Q. B., Yang, C., Hua, Y. X., Li, Y., & Dong, P. (2015). Electrochemical preparation of nanostructured lanthanum using lanthanum chloride as a precursor in 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(6), 4701-4707.

- Zhao, D., Guo, X., Wang, T., Alvarez, N., Shanov, V. N., & Heineman, W. R. (2014). Simultaneous detection of heavy metals by anodic stripping voltammetry using carbon nanotube thread. *Electroanalysis*, 488-496.

APÉNDICES

Apéndice A – Distribución del tamaño de partícula de lantano

La Fig. 19 muestra la distribución de tamaños de los diámetros de las partículas electrodepositadas sobre una superficie de carbono. Los diámetros fueron medidos a aproximadamente 2500 partículas en una micrografía electrónica de barrido con una magnificación de 25000x con el software ImageJ. Las nanopartículas depositadas tienen diámetros menores a 110 nm con un diámetro promedio de 52 nm y una desviación estándar de 15.7.

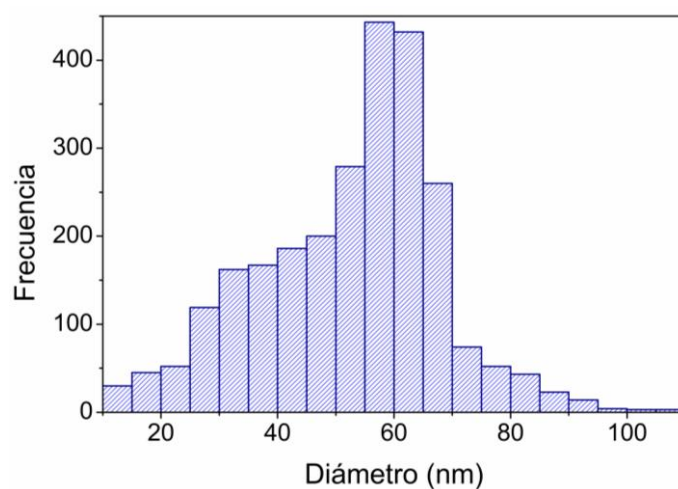


Figura 19. Histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas de lantano electrodepositadas sobre carbono vítreo.

Apéndice B – Área electroactiva de los electrodos de carbono

Debido a que el área geométrica de los electrodos difiere del área electroactiva, es importante calcular el área electroactiva de los electrodos con el propósito de calcular la densidad de corriente de cada electrodo y así poder realizar una comparación. El área electroactiva se determinó por voltamperometría cíclica evaluando el sistema Fe(III)/Fe(II), en una solución de ferrocianuro de potasio (5 mM) y con la ecuación de Randles-Sevcik (ec. 4). La fig. 20a muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido entre 0.01 y 0.1 Vs⁻¹. Se calculó el área para cada uno de los electrodos de base carbono a través de la regresión lineal entre la corriente de pico de oxidación y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (fig. 20b).

$$i_p = 2.69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (4)$$

donde, i_p es la corriente de pico, D es el coeficiente de difusión (0.16×10^{-6} cm²·s⁻¹), A es el área electroactiva, n el número de electrones transferidos, v la velocidad de barrido y C la concentración del ferrocianuro de potasio en la solución.

Tabla 2.

Áreas electroactivas de los electrodos CPE, GC y PIGE calculadas mediante la ecuación de Randles-Sevcik.

Tipo de electrodo	Área geométrica [cm ²]	Área electroactiva [cm ²]
CPE	0.007854	0.113326
GC	0.070686	0.339075
PIGE	0.282744	0.599068

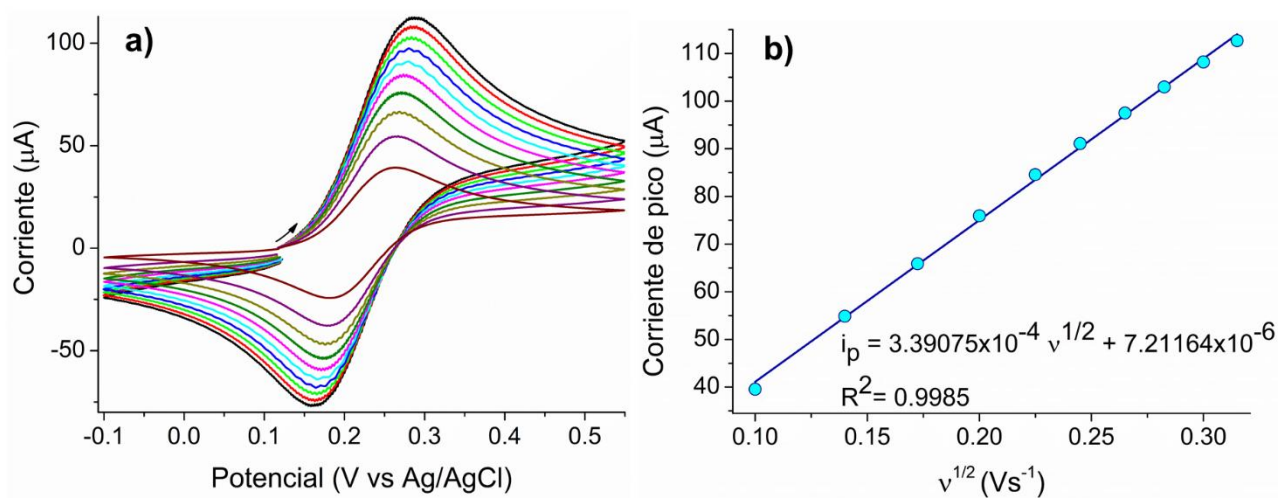


Figura 20. a) Voltamperogramas cíclicos representativos obtenidos sobre GC en una solución 5 mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 0.1 M Na_2SO_4 a distintas velocidades de barrido desde 10 mVs^{-1} hasta 100 mVs^{-1} . b) Regresión lineal de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Apéndice C – Impurezas de los reactivos comerciales

En la tabla 3 se muestra el porcentaje en peso de las impurezas contenidas en cada uno de los reactivos, de acuerdo a los análisis realizados por el fabricante. El hierro y el níquel son los elementos del grupo del hierro que se encuentran presentes en todos los reactivos.

Tabla 3.

Impurezas contenidas en los reactivos según certificado de análisis del proveedor.

Reactivo	% p/p impureza metálicas				
	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
LaCl ₃	0.0005	-	0.0001	0.0001	0.0001
NH ₄ Cl	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001
H ₃ BO ₃	0.0001	-	-	0.001	0.0005
Glicina	0.0005	0.0005	0.0005	-	0.0005
NaOH	0.0005	0.00025	0.0002	0.001	0.0005

Apéndice D – Diagrama Eh vs pH del sistema Ni-gly

Diagrama de equilibrio potencial – pH para el sistema Ni-gly, en el cual se observa una zona de estabilidad de la especie Ni(gly)^+ entre valores de pH de 7 a 8. El diagrama fue construido por el software Hydra-Medusa con las concentraciones de Ni y glicina usadas en la voltamperometría de redisolución anódica.

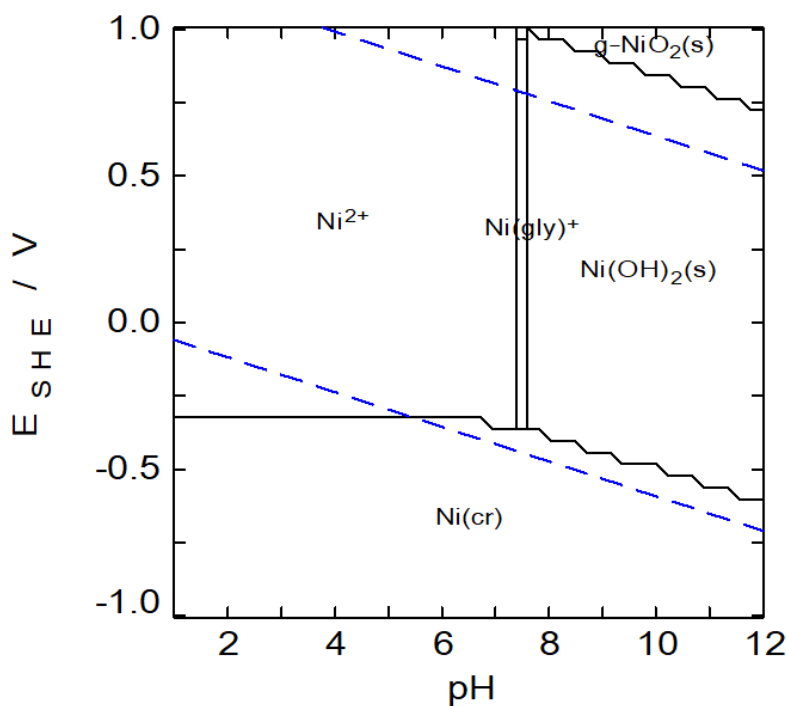


Figura 21. Diagrama Eh vs pH del sistema Ni-gly-H₂O elaborado para una concentración 0.12 mM NiCl₂ y 0.36 mM de glicina.