

Electrodeposición de aleaciones de Ni, Co y codepósitos de lantano a partir de soluciones sintéticas semejantes a los lixiviados de baterías Ni-MH gastadas

Jacobo Andrés Bustamante

Trabajo de Grado para Optar el título de magister en Ingeniería de Materiales

Director

Angel Manuel Meléndez Reyes

Doctor en Ciencias Químicas

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios, a mi madre y a mi hermano

Agradecimientos

A mi director, el profesor Angel Manuel Meléndez Reyes, por todo su apoyo, comprensión, paciencia y por cada una de esas palabras que sacaban el investigador que llevo dentro. A mi director, el profesor Pedro Delvasto Angarita, por trabajar conjuntamente para lograr este propósito. Agradezco inmensamente a María Alejandra Flórez, por su compañerismo incondicional en el laboratorio, por ayudarme tanto y darme ese empujón en los momentos indicados y a mis otros compañeros en el laboratorio de electroquímica: Kimberly, Mónica, Erika, Edgar, Sergio (Lorica), Natalia (la persona que me ayudó a comprender y analizar los datos del XPS), Stiven, Andrés y Floren.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión y al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), por la financiación del proyecto 1889 “Evaluación de agentes lixiviantes basados en ácidos carboxílicos que permitan la separación selectiva del níquel y del cadmio, con el objeto de diseñar procesos hidrometalúrgicos más sustentables y aplicables en Colombia para el reciclaje de pilas y baterías desechadas”. Al Laboratorio de Electroquímica del CMN, en el cual llevé a cabo la presente investigación. Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), al Laboratorio de Microscopía (a los profesores Carlos Chacón y Carlos Alberto Ríos), al Laboratorio de Difracción de Rayos X (al profesor José Antonio Henao y el químico Jhon Deiver Bonilla Jaimes). Al laboratorio de síntesis (301) del CMN (a la profesora Verónica García) por el acceso a sus instalaciones y equipos para preparar las soluciones.

A María Mercedes Díaz, el amor de mi vida y principal motivación para obtener este logro. A tu lado aprendí que debemos luchar para cumplir nuestros sueños, y a pensar siempre en pareja.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Antecedentes	16
1.1 Reciclaje de baterías gastadas de níquel-hidruro metálico	16
1.2 Electrodeposición metálica.....	17
1.3 Co electrodeposición	18
1.4 Voltamperometría.....	23
1.5 Morfología de los depósitos	23
2. Objetivos	25
2.1 Objetivo General	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3. Métodos y técnicas experimentales	26
4. Resultados.....	29
4.1 Influencia de la glicina en el mecanismo de reducción de protones.....	29
4.2 Electrodeposición de Ni en presencia de glicina	30
4.3 Electrodeposición de Co en presencia de glicina	33
4.4 Electrodeposición de aleaciones Co-La en presencia de glicina	35
4.5 Electrodeposición de una aleación ternaria Ni-Co-La.....	36

Electrodeposición de aleaciones de Ni-Co-La	8
---	---

4.5.1. Caracterización del depósito.....	38
--	----

5. Conclusiones.....	47
----------------------	----

6. Recomendaciones	48
--------------------------	----

Referencias bbibliográficas.....	49
----------------------------------	----

Lista de Tablas

Tabla 1. Etiquetas de las soluciones de trabajo preparadas en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.....	31
--	----

Lista de Figuras

Figura 1. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl en a) ausencia y b) presencia de 0.36 M de glicina a pH 4.0.	29
Figura 2. Diagrama de distribución de especies del sistema glicina- H_2O . $[\text{gly}]_{\text{total}} = 0.36 \text{ M}$	30
Figura 3. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre en a) 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl , y las soluciones b) Ni01 y c) Ni02.....	32
Figura 4. Diagrama de distribución de especies del sistema Ni-gly- H_2O	32
Figura 5. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl para las soluciones a) Co01 y b) Co02.	33
Figura 6. Diagramas Eh vs pH del sistema Co-gly- H_2O obtenidos para concentraciones totales de a) cobalto(II): 0.12 M, cloruros: 1.24 M y 0.36 M glicina (líneas grises); y b) cobalto(II): 0.02 M, cloruros: 1.02 M y glicina: 0.78 M (líneas negras).	34
Figura 7. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre para la solución CoLa01 (0.023 M cobalto(II), 0.024 M lantano(III) y 0.78 M glicina a pH 4), a diferentes inversiones del potencial negativo.	36
Figura 8. Micrografías de FE-SEM de los depósitos metálicos obtenidos a -1.05 V a partir de una solución acuosa de composición 1.0 M NH_4Cl , 0.5 M H_3BO_3 , 0.12 M CoCl_2 y 0.3 M LaCl_3 a) sin glicina y b) con 0.78 M glicina. Magnificación: 40.000x.....	37
Figura 9. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos para diferentes inversiones de potenciales negativos sobre un electrodo de cobre en 0.26 M Ni, 0.023 M Co, 0.024 M La, 0.78 M glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl	38

Figura 10. Micrografías de FE-SEM de los depósitos metálicos obtenidos a un potencial constante de -1.050 V sobre un electrodo de cobre a partir de la solución NiCoLa que simula la composición de un lixiviado de baterías. Tiempos de deposición: a) 60 s, b) 90 s, c) 120 s y d) 150 s.....	39
Figura 11. a) Micrografía de FE-SEM y b) espectro de EDS del depósito metálico obtenido a un potencial constante de -1.050 V y tiempo de deposición de 90 s, sobre un electrodo de cobre, a partir de una solución que simula el lixiviado de baterías NiMH: NiCoLa.....	40
Figura 12. Voltamperogramas lineales ($v=100 \text{ mVs}^{-1}$) iniciados en dirección positiva, después de realizar una reducción preliminar por 5 s aplicando un pulso de potencial de -1.050 V, sobre un electrodo de cobre en 0.26 M Ni, 0.023 M Co, 0.024 M La, 0.78 M glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl . Respuesta obtenida a) inmediatamente después de aplicar el pulso de potencial y b) permitiendo un tiempo de reposo de 5 min después de aplicado el pulso de potencial. ..	41
Figura 13. Espectros XPS del depósito ternario Ni-Co-La obtenido a partir de la solución NiCoLa. Espectros a) general y de alta resolución b) Ni 2p, c) Co 2p y d) O 1s.	42
Figura 14. Difractograma de haz rasante del depósito ternario Ni-Co-La obtenido sobre Cu durante a) 30 s y b) 90 s a partir de la solución NiCoLa.	44
Figura 15. Micrografías de FE-SEM del corte transversal de un depósito metálico obtenido sobre un electrodo de cobre a partir de la solución NiCoLa. Perfil de composición obtenido por EDS (parte inferior). Tiempo de deposición de 60 s.	45

Resumen

TÍTULO: ELECTRODEPOSICIÓN DE ALEACIONES DE Ni, Co Y CODEPÓSITOS DE LANTANO A PARTIR DE SOLUCIONES SINTÉTICAS SEMEJANTES A LOS LIXIVIADOS DE BATERÍAS Ni-MH GASTADAS*

AUTOR: Bustamante, Jacobo Andrés**

PALABRAS CLAVES: Electrodeposición metálica, baterías NiMH, codeposición, níquel, cobalto, lantano, glicina.

DESCRIPCIÓN: Con la finalidad de electrodepositar cobalto, lantano y níquel en su forma metálica, a partir de soluciones acuosas similares a los lixiviados de baterías gastadas de NiMH, se estudió el comportamiento electroquímico de soluciones que contenían Ni(II), Co(II), La(III) y glicina en 1 M de NH_4Cl y 0.5 M H_3BO_3 , sobre un electrodo de cobre, por una combinación de métodos electroquímicos (voltamperometría y cronoamperometría) para obtener las condiciones para codepositar La con una aleación Ni-Co. La reducción de Co(II) y Ni(II) ocurre simultáneamente con la reacción de evolución de hidrógeno (HER). La adición de glicina permite la formación de glicinatos de Co(II), Ni(II) y La(III) debido al cambio interfacial de pH ocasionado por la HER, que permiten la reducción simultánea de los metales y así obtener una aleación ternaria NiCoLa. La caracterización del depósito por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) permitió examinar que el depósito tiene una morfología uniforme, y que, además, a mayor tiempo de reducción hay una aparición de grietas y un aumento en sus tamaños. Por otra parte, la espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDS) confirmó la presencia de Ni, Co y La en el depósito. Para determinar los estados de oxidación del depósito, se realizó espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), la cual reveló que en la superficie se tienen hidróxidos metálicos, óxidos metálicos y una pequeña cantidad de Ni y Co.

* Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Directores: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, Dr. Pedro Luis Delvasto Angarita

Abstract

TITLE: ELECTRODEPOSITION OF NiCo AND La CODEPOSITED ALLOYS FROM SYNTHETIC SOLUTIONS LIKE LEACHED FROM SPENT NiMH BATTERIES

AUTHOR: Bustamante, Jacobo Andrés

KEYWORDS: Metallic electrodeposition, NiMH batteries, codeposition, cobalt, nickel, lanthanum and glycine.

DESCRIPTION: In order to electroplate cobalt, lanthanum and nickel in their metallic form, from aqueous solutions similar to leachate from spent NiMH batteries, the electrochemical behavior of solutions containing Ni(II), Co(II), La(III) y glycine was studied in 1 M de NH_4Cl and 0.5 M H_3BO_3 on a copper electrode by a combination of electrochemical techniques (voltammetry and chronoamperometry) to obtain the conditions for co-depositing La with a NiCo alloy. The reduction of Co(II) and Ni(II) occurs simultaneously with the hydrogen evolution reaction (HER). The addition of glycine allows the formation of Co(II), Ni(II) and La(III) glycinate due to the interfacial change of pH caused by HER, which allows the simultaneous reduction of metals to obtain a ternary NiCoLa alloy. The characterization of the deposit by field emission scanning electron microscopy made it possible to examine that the deposit has a uniform morphology, and that, the longer the reduction time, there is an appearance of cracks and increase in their sizes. On the other hand, energy dispersive X-ray spectroscopy confirmed the presence of Ni, Co and La in the deposit. To determinate the oxidation states of the deposit, X-ray induced photoelectron spectroscopy was performed, which revealed that on the surface of the deposit there are metallic hydroxides, metallic oxides and a small amount of Ni and Co.

* Degree project

** Faculty Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science.

Advisers: Dr. Angel Manuel Meléndez Reyes, Dr. Pedro Luis Delvasto Angarita

Introducción

Las baterías Ni-MH están compuestas por ciertos metales entre los que destacan níquel, cobalto y algunas tierras raras como el lantano y el cerio por ser metales críticos. El reaprovechamiento de estos materiales tiene dos ventajas directas, a saber, por un lado, la reducción del impacto ambiental de los desechos de baterías gastadas, y por el otro, la recuperación del valor metálico presente en las mismas (Lupi & Pilone, 2002). En Colombia, el consumo de baterías recargables es menor al de países desarrollados, por lo que la aplicación de procesos recuperativos a gran escala (piro e hidrometalúrgicos) para generar metales primarios no es económicamente viable (Bedoya, 2015). No obstante, la aplicación conjunta a pequeña escala de procesos hidro y electrometalúrgicos, constituye un fuerte atractivo en el área de la galvanoplastia industrial, debido a que los metales presentes en las baterías Ni-MH desechadas tienen el potencial de servir como materia prima alternativa, para producir recubrimientos capaces de brindar propiedades tales como: resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y aumento de la susceptibilidad magnética superficial (Kharmachi, Dhouibi, Berçot, & Rezzari, 2015; Schwartz, Myung, & Nobe, 2004; Schweckandt & Aaguirre, 2015; Díaz-López, Angarita, Vargas-Angarita, Blanco, & Delvasto, 2018; Pinto, J, Quiroz, Delvasto, & Blanco, 2018; Quiroz, Pinto, Blanco, & Delvasto, 2018). Lo anterior redundaría en mejoras sustantivas en las propiedades del metal base una vez recubierto, lo cual, a su vez, incrementa notablemente el valor agregado del producto final, al lograrse aplicaciones de alta tecnología con sustancias recuperadas de los desechos.

Para recobrar el valor metálico presente en las baterías Ni-MH, es necesario que estas pasen por un proceso físico de separación de compuestos metálicos y no metálicos y, luego, concentrar el material activo de la batería (electrodos), antes de lixiviarlo empleando ácidos inorgánicos (H_2SO_4 , HNO_3 y HCl). Se conoce que el HCl ha sido el que ha mostrado mejores resultados para

la recuperación, en solución, de estos metales (Rabah, Farghaly, & Abd-El Motaleb, 2008). Además, se han realizado estudios para obtener las mejores condiciones de trabajo (Zhang, Yokoyama, & Itabashi, 1998), no obstante, una solución producto de una lixiviación del concentrado de baterías Ni-MH con estas características contendrá, además de los metales de interés (Ni, Co, La y Ce), otros metales que harían químicamente muy compleja la solución, los cuales dificultarían la interpretación de los mecanismos involucrados en la obtención de recubrimientos que contengan Ni, Co y tierras raras. Por esta razón, se hace necesario partir del estudio de soluciones sintéticas que contengan estos metales, de tal forma que se simulen las concentraciones deseadas de Ni, Co y La y, así, facilitar la realización de un estudio electroquímico sistemático, que brinde la información necesaria y útil para obtener depósitos multi-metálicos con aplicabilidad industrial, a partir de baterías Ni-MH desechadas reales.

A fin de estudiar los mecanismos de formación de estos recubrimientos multimetálicos Ni-Co y tierras raras, con el objeto de obtener un productos de mayor valor agregado a partir del reaprovechamiento a pequeña escala de las baterías Ni-MH desechadas en el país, en esta investigación se determinaron las condiciones de potencial, tiempo y composición de la solución para obtener recubrimientos de aleaciones NiCoLa, empleando soluciones sintéticas que contenían estos metales, en concentraciones similares a las que se obtienen al lixiviar los materiales activos de las baterías Ni-MH usando HCl. El reto de esta investigación consistió en obtener una aleación metálica ternaria aplicando un potencial constante en un medio acuoso que contenía un agente complejante, lo que representa un desafío adicional, ya que se sabe que el lantano(III) es difícil de obtener mediante procesos electrolíticos en un medio acuoso, debido a los altos potenciales requeridos para su electrodeposición.

1. Antecedentes

1.1 Reciclaje de baterías gastadas de níquel-hidruro metálico

El reciclaje de las baterías Ni-MH es necesario para evitar que los metales pesados de los que están constituidas lleguen al medio ambiente en forma de contaminantes. Para ello se han propuesto diferentes procesos de reciclaje, cuya primera etapa del reciclaje involucra la separación mecánica de sus componentes, su trituración y molienda para disminuir su tamaño, y posteriormente separar sus componentes magnéticos de la parte plástica (Tenório & Espinosa, 2002; Müller & Friedrich, 2006). Posteriormente a la separación mecánica, la recuperación de Ni, Co y tierras raras a partir de baterías Ni-MH involucra procesos metalúrgicos tales como la separación metálica, y su procesamiento piro o hidrometalúrgico. En los procesos pirometalúrgicos se pueden obtener directamente aleaciones Ni-Co, pero se requiere un alto costo energético y además las tierras raras se pierden en la escoria. Por otra parte, los procesos hidrometalúrgicos involucran múltiples pasos, como la lixiviación con ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 y HCl). En este paso, se tienen en cuenta variables como tiempo de exposición, temperatura y concentración del lixivante para determinar cuál podría ser el más eficiente para extraer los valores metálicos de las baterías gastadas Ni-MH. El uso de H_2SO_4 , ha presentado buenos resultados ya que es posible extraer el 80% de Co y 93% de Ni bajo una concentración de 3 N y un tiempo de 2 horas, y cabe resaltar que el uso de H_2SO_4 en Colombia se encuentra restringido, lo cual limita su uso como ácido lixivante. Por otra parte, el uso de HCl a la misma concentración y manteniendo el tiempo de exposición, muestra mejores resultados que usar H_2SO_4 , debido a que se pueden extraer más del 90% de Ni y Co (Rabah, Farghaly, & Abd-El Motaleb, 2008). Además, se han reportado que se puede extraer aproximadamente el 100% de los

valores metálicos presentes en la batería, por medio de una solución 2 M HCl, durante dos horas y una temperatura de 95°C, el cual como resultado genera una solución con las siguientes concentraciones en gramos/L: 23.4 Ni, 1.7 Co, 3.4 Fe, 0.72 Zn, 0.46 Al, 1.2 Mn, 4.2 La, 0.26 Ce, 0.82 Pr, 2.6 Nd y 0.074 Sm. La concentración de la solución de HCl podría ser menor, pero aumentaría el tiempo de exposición (Zhang, Yokoyama, & Itabashi, 1998). Posteriormente a la lixiviación se pueden realizar: una precipitación por ajuste de pH por medio de la adición de NaOH para llevar el pH de 0 a valores cercanos a 4, además se agrega a la solución oxalato de amonio ((NH₄)₂C₂O₄), precipitando aproximadamente el 100% de Ni y Co a pH 2, para el caso de las tierras raras, una extracción por solventes se realiza por medio de PC 88A una vez el pH sea superior a 2 y ya se hayan precipitado Ni y Co, obteniendo una recuperación del 99.9% de las tierras raras (Fernandes, Afonso, & Dutra, 2013), o por medio de resinas adsorbentes (Gasser & Aly, 2013); sin embargo, se requieren grandes volúmenes de material procesado y el producto final es una materia prima, que puede ser una sal metálica.

En el contexto nacional, la electrodeposición es una alternativa para la recuperación de los metales de interés a partir de los lixiviados de las baterías de Ni-MH, debido a que el proceso es eficiente, no requiere grandes volúmenes de material a tratar y además es posible obtener un producto final con una aplicación funcional (Schwartz, Myung, & Nobe, 2004). Lamentablemente, para el caso de metales con altos potenciales de reducción como el lantano, el proceso se ve afectado por la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) y además no se pueden obtener depósitos con una composición determinada.

1.2 Electrodeposición metálica

La electrodeposición metálica es una técnica fisicoquímica en la cual las propiedades superficiales de un sustrato metálico son alteradas por especies químicas que provienen de la

solución. En este proceso se utiliza una corriente eléctrica o un potencial para transformar los cationes en depósitos metálicos sobre un sustrato conductor (Paunovic & Schlesinger, 2006). La electrodeposición es una técnica interfacial que puede involucrar tres tipos de transferencia de masa, ya sea mediante migración, difusión o convección. Además, es necesario controlar adecuadamente el potencial, la concentración de las especies químicas en solución, el pH, la temperatura, el tiempo y la agitación, ya que estas son las principales variables involucradas en el proceso (Mishra & Podlaha, 2006). Asimismo, la electrodeposición metálica involucra la reducción de un ion o complejo metálico y está dada por la siguiente reacción de transferencia de carga



donde M^{n+} es el complejo metálico y M es el metal depositado.

Cuatro aspectos fundamentales están involucrados en el proceso de electrodeposición (Paunovic & Schlesinger, 2006):

1. La interfase conductor electrónico/conductor iónico donde ocurre el proceso de deposición.
2. La cinética y el mecanismo del proceso de reducción.
3. Los procesos de nucleación y crecimiento cristalino.
4. La estructura y propiedades de los depósitos.

1.3 Co electrodeposición

La electrodeposición de aleaciones hace referencia a la obtención de un depósito metálico compuesto por dos o más elementos íntimamente mezclados y unidos, de los cuales al menos uno es un metal y tiene propiedades metálicas. El producto obtenido por la deposición simultánea de dos o más metales en el cátodo no necesariamente es una aleación, puesto que este puede ser un

depósito de cristales individuales de cada metal (Abner, 1963). La producción de aleaciones mediante electrodeposición permite mejorar algunas propiedades. Por ejemplo, se obtienen depósitos con granos más finos, de mayor dureza, y que podrían ser más resistente a la corrosión que los metales obtenidos mediante los procesos de fundición (Abner, 1963). Un requisito para codepositar dos o más metales de una solución acuosa, es que al menos uno de los metales pueda ser depositado de manera individual, y que además se puedan codepositar los metales con potencial más negativo sin que se emplee una densidad de corriente excesiva. Los procesos de electrodeposición de aleaciones a partir de soluciones con iones metálicos complejos se pueden dividir en cinco tipos de codeposición: 1) regular, 2) irregular, 3) en equilibrio, 4) anómala e 5) inducida.

Las tres primeras codeposiciones antes mencionadas se clasifican como de tipo normal (Abner, 1963), mientras que en la codeposición anómala el metal que se reduce a potenciales más negativos se deposita preferentemente, y ocurre frecuentemente durante la electrodeposición de aleaciones que contengan Fe, Ni o Co. La aleación Ni-Co obtenida electroquímicamente suministrando un único potencial se caracteriza por ser un codepósito anómalo (ABD El-Rehim, ABD El-Halim, & Osman, 1985; Zech, Podlaha, & Landolt, 1999), en el que el Co se deposita preferentemente sobre el Ni. La codeposición inducida se presenta cuando metales que no pueden ser depositados de forma individual, son codepositados con los elementos Fe, Ni o Co (Abner, 1963).

El estudio de la obtención electroquímica de aleaciones Ni-Co han presentado gran interés, debido a que presenta propiedades como resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y además posee propiedades magnéticas, atractivas para su uso ingenieril en diferentes aplicaciones (Dell'Era, Lupi, Pasqualli, & Imperatori, 2011). Se han realizado estudios sobre la

electrodeposición de aleaciones Ni-Co sobre sustratos como titanio, acero inoxidable 316L y aluminio, pero los depósitos obtenidos muestran poca adherencia al sustrato, desprendiéndose mientras se realiza la electrodeposición, debido a las grietas formadas por la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) (Dell'Era, Lupi, Pasqualli, & Imperatori, 2011). Como alternativa a este inconveniente, se han propuesto materiales de electrodos como Cu y sus aleaciones, ya que estos materiales presentan buena afinidad con el Ni y además no catalizan la HER.

Sobre cobre y latón se han obtenido aleaciones de Ni-W y Ni-Co en forma de recubrimientos, los cuales presentan una morfología homogénea con una mejor resistencia a la corrosión, una mayor microdureza y mejor conductividad eléctrica que las mismas aleaciones obtenidas por fundición (Schweckandt & Aaguirre, 2015; Porto, Alvim, & De Almeida Neto, 2017).

La electrodeposición de tierras raras a partir de soluciones acuosas ha sido poco informada en medios acuosos (Bourbos, Giannopoulou, Karantonis, Paspaliaris, & Panias, 2015), debido a que sus potenciales de reducción son mayores que la reducción del medio electrolítico. De hecho, el Ni y Co también se reducen a potenciales mayores que la reducción del medio electrolítico cuando la solución presenta un pH menor a 4 (Grujicic & Pesic, 2004; Pesic & Grujicic, 2006), pero el efecto negativo de este proceso no es tan grande como comparado con el que se genera cuando se reduce La en solución acuosa.. Para evitar la reducción del medio electrolítico, la electrodeposición de tierras raras se realiza en líquidos iónicos y sales fundidas (Bourbos, Giannopoulou, Karantonis, Paspaliaris, & Panias, 2015; Gómez, Cojocar, Magagnin, & Valles, 2011). Se han reportado la obtención de capas de compuestos intermetálicos de las formas A_xB_{5-x} (donde A, es el elemento perteneciente a las tierras raras y B, es el Ni), en un baño de sales fundidas $Na_3AlF_6-La_2O_3$ sobre un sustrato de Ni. Este tipo de compuestos intermetálicos son de gran interés

en la industria debido a su uso como acumuladores de hidrógeno (Gu, y otros, 2017). Además se ha reportado el estudio de la reducción de La sobre un sustrato de platino a temperatura ambiente ($25^{\circ} - 80^{\circ}$), en la cual se observa un único pico en el barrido directo en -1.6 V vs Ag/AgCl , el cual se atribuye a la reducción del La(III), pero en el barrido inverso la ausencia de un pico anódico sugiere que la reducción del La(III) es un proceso irreversible. (Legeai, y otros, 2008). Por otra parte se ha reportado la síntesis de codepósitos de Co-Sm en soluciones no acuosas, en las cuales se presenta primero la reducción de Co(II), luego una reducción de samario y por último la codeposición de la aleación Co-Sm, la cual presenta propiedades magnéticas, que hacen atractivo el estudio de estudio de las aleaciones de cobalto y un elemento de las tierras raras (Liu, y otros, 2017). La limitante más grande en este proceso es que pueden presentar problemas técnicos tales como la baja eficiencia eléctrica, un elevado costo en los reactivos y energéticos, además de la necesidad de tener condiciones de vacío, lo que ha dificultado su uso en términos comerciales.

Una alternativa para obtener depósitos de tierras raras en soluciones acuosas es a través de la codeposición con un elemento del grupo del hierro (Co, Ni, Fe) agregando agentes complejantes. (Schwartz, Myung, & Nobe, 2004; Long, Guo, Xin-hua, Xia, & Zhang, 2013). Un mecanismo propuesto para la codeposición de los elementos de tierras raras con elementos del grupo del hierro es la formación de un complejo mixto, el cual puede tener un potencial de reducción menor que el metal hidratado, lo que puede aumentar la eficiencia del proceso de electrodeposición, y así depositar simultáneamente los metales. La adición de ácidos aminocarboxílicos como la glicina, la serina y la alanina a la solución electrolítica, mejora la codeposición de elementos de transición del grupo del hierro y las tierras raras (Schwartz, Myung, & Nobe, 2004). Bajas concentraciones de glicina en la solución llevan a obtener porcentajes mayores de tierras raras en el depósito, pero esto puede llevar a la precipitación de hidróxidos u óxidos metálicos y a obtener un depósito de

pobres propiedades físicas; mientras que a concentraciones más altas, los contenidos de tierras raras en el depósito son menores (Mishra & Podlaha, 2006; Schwartz, Myung, & Nobe, 2004).

El baño Watts es la solución electrolítica utilizada con más frecuencia para obtener depósitos de Ni o Ni-Co, debido a que presenta una buena estabilidad química, una fácil preparación y un bajo costo. Esta solución está compuesta por NiSO_4 , NiCl_2 y H_3BO_3 y tiene un pH que se encuentra en un intervalo entre 3.5 y 4.2 (Lupi & Pilone, 2002; Zamani, Amadeh, & Lari Baghal, 2016; Pellicer, y otros, 2011). El objetivo del uso de esta solución es atenuar la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) que se ve catalizada por la deposición de Ni (Rosalbino, Delsante, Borzone, & Angelini, 2008), debido a que esta reacción disminuye la eficiencia de corriente (Golodnitsky, Rosenberg, & Ulus, 2002) y además el pH interfacial se hace más básico por el consumo de protones de acuerdo con la ecuación 2 (Abner, 1963; Dahms & Croll, 1965; Critelli, Sumodjo, Bertotti, & Torresi, 2018).



El ácido bórico presente en el baño Watts tiene dos roles importantes, el primero es mantener el pH de la solución y el segundo formar iones complejos con el Ni, facilitando la deposición de y además disminuye el sobrepotencial para depositarlo (Hoare, 1986). En esta investigación, el cloruro de amonio se adiciona al baño Watts para simular el cloro procedente de un lixiviado con HCl, pero este en conjunto con el H_3BO_3 , disminuyen el aumento del pH en la superficie del cátodo y mejora la deposición del Ni (Ji, Cooper, Dresinger, & Peters, 1995).

1.4 Voltamperometría

La voltamperometría es útil para estudiar los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase conductor electrónico/conductor iónico de las especies electroactivas (Kissinger & Heineman, 1983; Mabbott, 1983; Evans, O'Connell, Petersen, & Kelly, 1983). Esta técnica se utiliza cuando se estudia el comportamiento electroquímico de una sustancia o proceso por primera vez, tiene el fin de observar los diferentes procesos que ocurren en una interfase e identificar los potenciales a los cuales la especie es electroquímicamente activa. En la voltamperometría cíclica la perturbación en el electrodo de trabajo es una variación lineal de potencial en función del tiempo. El voltaje que se le aplica al electrodo de trabajo es barrido linealmente desde el potencial a circuito abierto hasta un límite predeterminado, el cual se conoce como potencial de inversión, de los registros de corriente en función del potencial se obtiene un voltamperograma (Brett & Brett, 1993).

La corriente registrada en cualquier técnica electroquímica tiene dos contribuciones, la corriente faradaica que está relacionada con la transformación electroquímica, mientras que la corriente capacitiva que se debe a la carga de la doble capa. El modelo de la doble capa consiste en la separación de cargas en una interfase entre dos medios conductores, que en el caso de sistemas electroquímicos es un conductor electrónico (electrodo) y la solución electrolítica (Bockris, White, & Conway, 1980).

1.5 Morfología de los depósitos

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es útil para observar la morfología de los recubrimientos metálicos, y además es posible determinar su composición elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés). Algunos depósitos pueden llegar a presentar fragilidad y grietas, debido a la alta concentración de

esfuerzos que presentan sobre el sustrato metálico durante la electrodeposición (Schwartz, Myung, & Nobe, 2004; Schweckandt & Aaguirre, 2015). Los depósitos de Co tienen propiedades magnéticas, lo que hace atractiva su deposición (Schwartz, Myung, & Nobe, 2004), asimismo los contenidos de Co en una aleación alteran la morfología de la aleación y con ello sus propiedades mecánicas, como la dureza, el límite de fluencia, la resistencia última a la tracción. A contenidos bajos de Co en la aleación el recubrimiento obtenido es liso y homogéneo, mientras que cuando los porcentajes superan el 50% la superficie es rugosa (Zamani, Amadeh, & Lari Baghal, 2016; Kharmachi, Dhouibi, Berçot, & Rezzari, 2015). Por otra parte, se han realizado investigaciones para la obtención de aleaciones de Ni y tierras raras en forma de películas delgada o nanoestructuras mediante electrodeposición en medio acuoso (Mishra & Podlaha, 2006; Flórez, 2018). *Así, la hipótesis de este trabajo es la siguiente: Es posible obtener electroquímicamente una aleación de Ni-Co sobre un sustrato metálico, que incorpore La en el depósito, a partir de una solución que simule a un lixiviado de baterías gastadas Ni-MH.*

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar y obtener electroquímicamente la deposición de una aleación de Ni y Co que incorpore lantano sobre cobre, partiendo de una solución sintética que simule la composición química de una solución producto de la lixiviación ácida de baterías Ni-MH gastadas.

2.2 Objetivos Específicos

- Evaluar y estudiar electroquímicamente el uso de complejante que permitan la incorporación de lantano en la aleación de Ni y Co.
- Determinar el potencial electroquímico para depositar Ni y Co a partir de soluciones sintéticas que simulen el lixiviado de baterías Ni-MH.
- Evaluar las características de los depósitos y sus propiedades físicas (morfología, dureza y conductividad eléctrica), a fin de visualizar su funcionalidad.

3. Métodos y técnicas experimentales

Preparación de las soluciones. Todas las soluciones fueron preparadas con agua tipo I (18.2 MΩcm) con el sistema de purificación Milli-Q, usando los siguientes reactivos de grado analítico: NH₄Cl, H₃BO₃, NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, LaCl₃·7H₂O, NaOH y C₂H₅NO₂ (glicina). El pH fue ajustado en todas las soluciones a 4.0 con NaOH. Las soluciones fueron burbujeadas durante 15 min con nitrógeno gas grado 5.0.

Preparación de los electrodos. Se elaboraron por un lado electrodos de disco, embebiendo una barra de cobre de 3 mm de diámetro en una barra de teflón, para dejar solo el área transversal expuesta al contacto con la solución. Por otra parte, se cortaron láminas de cobre (grado electrolítico) y se aislaron dejando expuesta un área de 0.25 cm². El área expuesta fue desbastada con papel abrasivo de carburo de silicio (Buehler) grado 320, 400, 600, 800 y 1200 lubricadas con agua desionizada. Antes de iniciar cada experimento, se realizó un pulido con paño (Buehler), usando una suspensión de alúmina (0.3 μm). El electrodo se limpió en un baño de ultrasonido con acetona para eliminar las partículas de alúmina de la superficie del electrodo.

Estudio electroquímico. Los estudios se realizaron en una celda convencional de tres electros conteniendo 70 mL de la solución, usando como electrodo de referencia Ag|AgCl|3.0M KCl ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{NHE}} - 0.207 \text{ V}$) en un capilar de Luggin, un electrodo auxiliar de grafito de alta pureza y el trabajo electrodo fue un electrodo de disco de Cu o una lámina de Cu. Las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N con el software NOVA 1.11. Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica a partir del potencial de circuito abierto en dirección negativa a una velocidad de barrido de 100 mV·s⁻¹ sobre el electrodo de cobre en cada una de las soluciones preparadas, manteniendo fijo el límite de potencial positivo y variando el límite negativo. A partir de las medidas de voltamperometría se

eligió el potencial para obtener los depósitos metálicos sobre placas de cobre. Los depósitos metálicos fueron crecidos potencioestáticamente a diferentes tiempos con la solución en reposo y con agitación mecánica. Una vez obtenido el depósito, el electrodo fue lavado con agua desionizada y secado con un flujo de nitrógeno.

Caracterización del recubrimiento

Las imágenes de SEM se obtuvieron utilizando un microscopio QUANTA FEG aplicando un voltaje de aceleración de 20 kV. El registro de datos de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) se realizó en un difractómetro Bruker D8 DISCOVER con geometría DaVinci, usando la radiación $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni 0.5% y un detector de centelleo (0D), en un intervalo en 2θ de 10° a 70° . Los experimentos XPS para determinar la composición química superficial se llevaron a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS/ ISS/UPS construida por SPECS (Alemania). La plataforma estuvo provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al $\text{K}\alpha$ 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 para algunas muestras utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) operado a 20 μA y 1 eV. Las regiones de alta resolución analizadas para las muestras fueron: C 1s, O 1s, La 3d, Ni 2p, y Co 2p. 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. La descomposición de los picos de las regiones de alta resolución fue analizada por el software CASA-XPS. La energía de calibración usada fue C 1s en 284.6 eV.

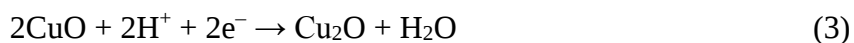
Evaluación de las propiedades del recubrimiento.

La microdureza se obtuvo utilizando un microdurómetro INNOVATEST 400TM SERIES con indentador de punta de diamante, primero tomando 5 medidas con cada carga desde 0.01 kg hasta 1 kg para el sustrato desnudo y luego el mismo número de medidas con las mismas cargas al depósito obtenido sobre el sustrato. Para determinar la microdureza real del recubrimiento se utilizó el modelo matemático planteado por (Puchi-Cabrera, 2002).

4. Resultados.

4.1 Influencia de la glicina en el mecanismo de reducción de protones

En la figura 1a se presenta el voltamperograma de un electrodo de cobre en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl , en el cual se presenta un proceso en C_1 asociado a la reducción de óxido de cobre (Wang, Gupta, Goodall, Darr, & Holt, 2016)



posteriormente se presenta un proceso en C_2 correspondiente a la HER (Critelli, Sumodjo, Bertotti, & Torresi, 2018).

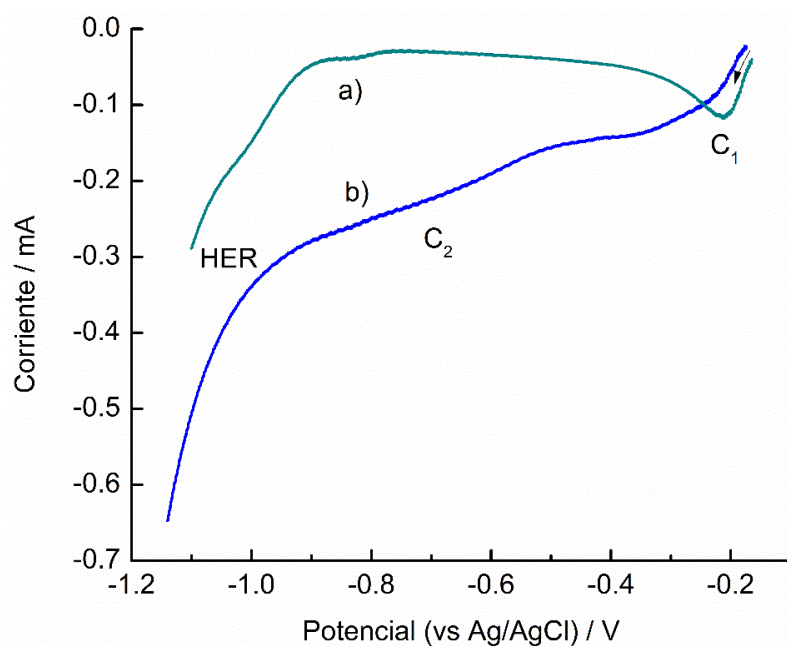


Figura 1. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl en a) ausencia y b) presencia de 0.36 M de glicina a pH 4.0.

En presencia de 0.36 M de glicina (figura 1b) el proceso C_2 se atribuye a la HER (Critelli, Sumodjo, Bertotti, & Torresi, 2018), este proceso se vuelve más prominente debido a que $\text{H}(\text{gly})$ (figura 2) la especie predominante a pH 4, actúa como donadora de protones mientras sufre una

transformación ácido-base (ec. 4) a la especie gly^- , son dichos protones los que generan el aumento de la HER.

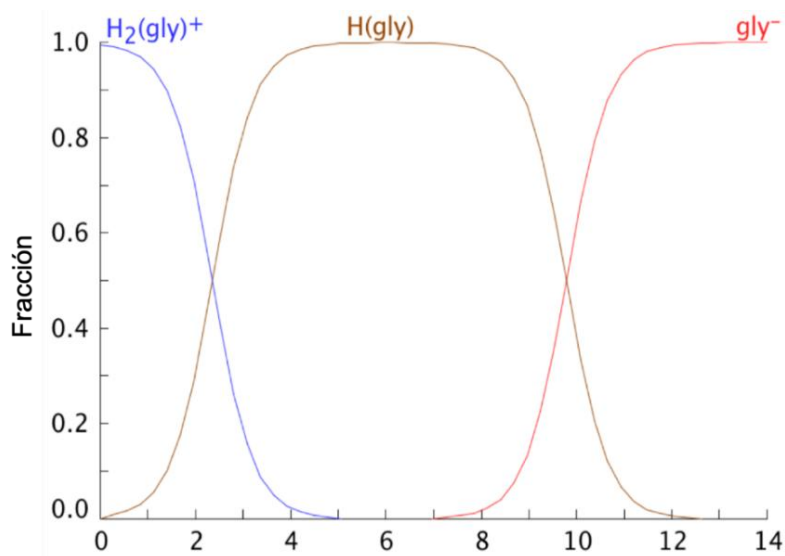


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del sistema glicina- H_2O . $[\text{gly}]_{\text{total}} = 0.36 \text{ M}$.

4.2 Electrodeposición de Ni en presencia de glicina

En la figura 3 se muestra de manera comparativa el comportamiento electroquímico de soluciones de níquel(II) en presencia de glicina, denominadas Ni01, la cual es una solución referencia que ya ha sido estudiada (Schwartz, Myung, & Nobe, 2004) y Ni02 (tabla 1) que simula la concentración de Ni(II) de un lixiviado de baterías Ni-MH con HCl (Zhang, Yokoyama, & Itabashi, 1998), en el intervalo de potencial entre -1.12 V y 0.01 V.

En el caso del electrolito soporte (figura 3a), en el barrido inverso se observan dos picos de oxidación A_1 y A_2 , que corresponde a la disolución de una fase metálica rica en hidrógeno, la cual se genera debido a que la reducción de Ni ocurre simultáneamente con la HER y parte del oxígeno

generado es adsorbido por el depósito (ec. 5) (Gabe, 1997), y a la disolución del electrodo (ec. 6) (Vazquez-Arenas, Vázquez, Meléndez, & González, 2007), respectivamente



Tabla 1.

Etiquetas y composición de las soluciones de trabajo preparadas en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl a pH 4.

Solución	Ni ²⁺	Co ²⁺ (M)	glicina
Ni01	0.120		0.360
Ni02	0.260		0.780
Co01		0.120	0.360
Co02		0.023	0.780

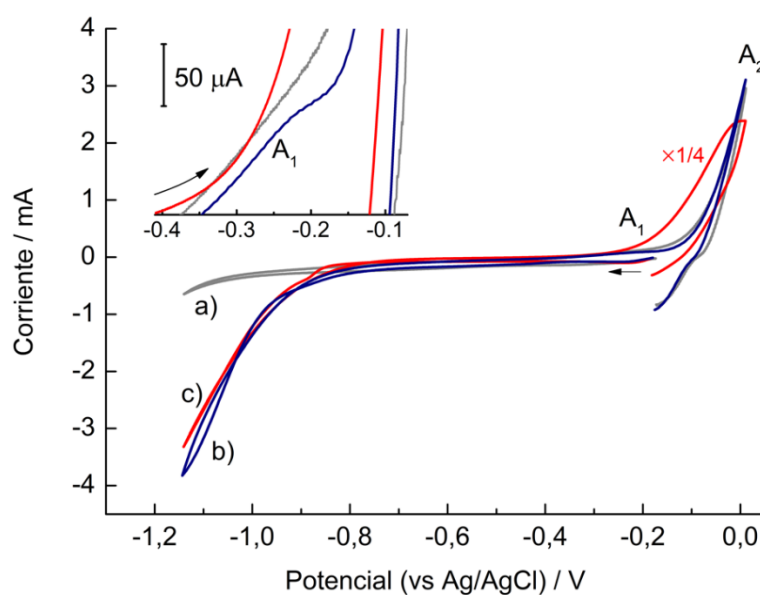


Figura 3. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre en a) 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl , y las soluciones b) Ni01 y c) Ni02.

En el caso de las soluciones Ni01 y Ni02 (figura 3b,c), se presenta un aumento de la corriente alrededor de -0.82 V que de acuerdo con el diagrama de distribución de especies (figura 4) corresponde a la reducción de las especies Ni(II) (ec. 7 y 8). A potenciales más negativos que -0.82 V la reducción de Ni^{2+} ocurre simultáneamente con la HER por lo que el pH interfacial se vuelve menos ácido llevando a que predominen otras especies de níquel(II), por tanto, la reducción se lleva a cabo a partir de glicinatos de níquel(II) (ec. 9).

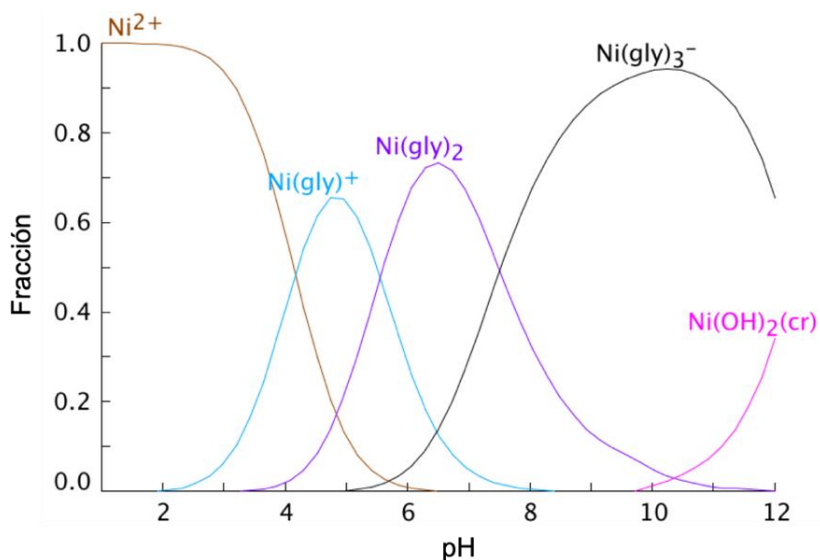


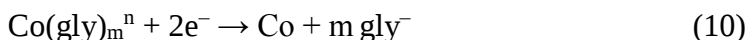
Figura 4. Diagrama de distribución de especies del sistema Ni-gly- H_2O .



donde m puede ser 1, 2 o 3, mientras que n puede tener los valores de +1, 0 y -1, respectivamente. Es importante resaltar que el pico asociado a la disolución de una fase metálica rica en hidrógeno aumenta en la solución Ni02 debido a que se deposita una mayor cantidad de níquel.

4.3 Electrodeposición de Co en presencia de glicina

En la figura 5 se muestran los voltamperogramas para las soluciones Co01 y Co02, los cuales difieren en el barrido directo por la presencia del proceso C_1 para la solución Co02, que corresponde a la HER y es notorio debido a la mayor relación gly/Co, la cual es aproximadamente 34:1 (tabla 1); además, la mayor concentración de glicina se ve reflejada en el voltamperograma de la figura 5b por la mayor corriente capacitiva para la solución Co02. Así, el pico de reducción C_2 corresponde a la reducción de cobalto(II) de acuerdo con la ec. (10)



donde m puede ser 1, 2 o 3, mientras que n puede tener los valores de +1, 0 y -1, respectivamente.

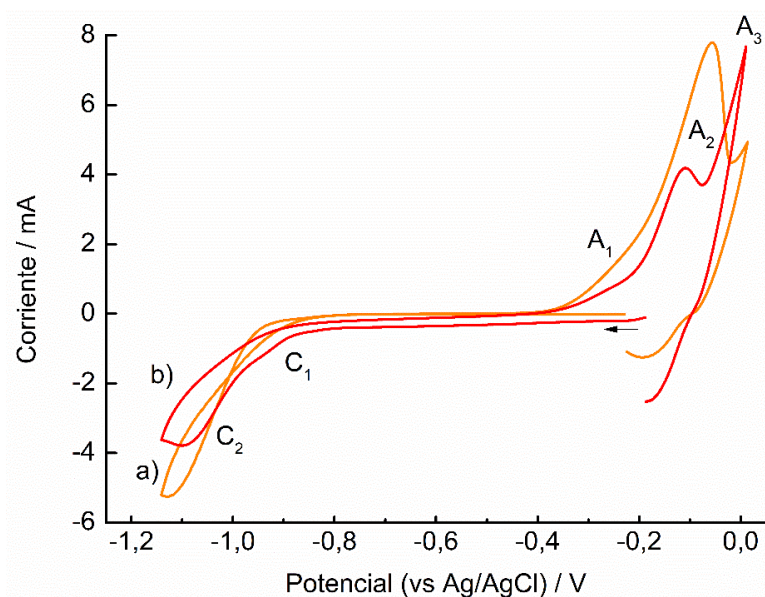


Figura 5. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre en 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl para las soluciones a) Co01 y b) Co02.

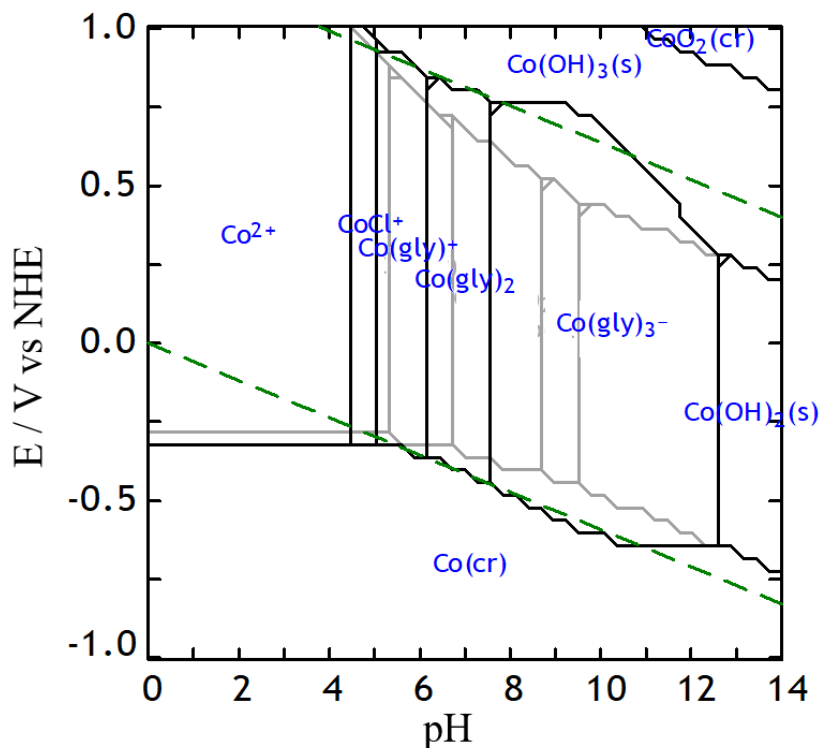


Figura 6. Diagramas Eh vs pH del sistema Co-gly-H₂O obtenidos para concentraciones totales de a) $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}}$: 0.12 M, $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$: 1.06 M y $[\text{gly}^-]_{\text{total}}$: 0.36 M glicina (líneas grises); y b) $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}}$: 0.02 M, $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$: 1.01 M y $[\text{gly}^-]_{\text{total}}$: 0.78 M (líneas negras).

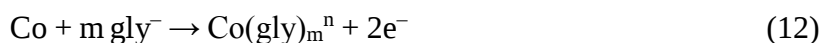
Es importante resaltar que una menor cantidad de Co es depositada a partir de la solución Co02, debido a que para este sistema el potencial de reducción es comparativamente mayor que en la solución Co01 (figura 6). Por otra parte, los picos de oxidación A₁, A₂, y A₃ del barrido inverso de los voltamperogramas de la figura 5 corresponden a la disolución de una fase metálica de Co rica en hidrógeno, la disolución de Co (Critelli, Sumodjo, Bertotti, & Torresi, 2018; Matsushima, Trivinho-Strixino, & Pereira, 2006; Bertazzoli & Brito Souza, 1997) y de Cu, respectivamente.

4.4 Electrodeposición de aleaciones Co-La en presencia de glicina

Con el objetivo de estudiar el comportamiento electroquímico de una solución que simula la composición de un lixiviado de batería (0.023 M cobalto(II), 0.024 M lantano(III) y 0.78 M glicina) (Zhang, Yokoyama, & Itabashi, 1998), nombrada de aquí en adelante CoLa01, se realizaron voltamperometrías cíclicas invirtiendo el barrido de potencial en el intervalo de -0.8 V hasta -1.2 V y manteniendo fija el segundo potencial de inversión en 0.01 V (figura 7). En el barrido directo se observa un proceso C_1 que corresponde a la HER, seguido de un proceso C_2 que es asociado a la reducción de cobalto(II) (ec. 10). Se ha reportado en soluciones que contienen Co y amonio que, en el barrido inverso, la disolución de Co puede presentar varios picos, producto de la disolución de Co en diferentes especies iónicas o diferentes fases de Co que fueron reducidas durante el barrido directo (Soto, Arce, Palomar-Pardave, & González, 1996). Para inversiones de potencial menores o iguales a -1.0 V se observa en el barrido inverso un solo pico de oxidación A_1 , asociado a la ec. (11)



que corresponde a la disolución de una fase de cobalto rica en hidrógeno. A inversiones de potencial más negativos aparece un segundo pico A_2 correspondiente a la disolución del Co a glicinatos de cobalto(II) debido a los mayores cambios de pH interfacial (ec. 12).



Con la finalidad de determinar el efecto que tiene la glicina sobre la morfología y composición del depósito, se realizaron recubrimientos manteniendo un potencial constante en una condición donde la electrodeposición ocurriera a partir de glicinatos de cobalto(II).

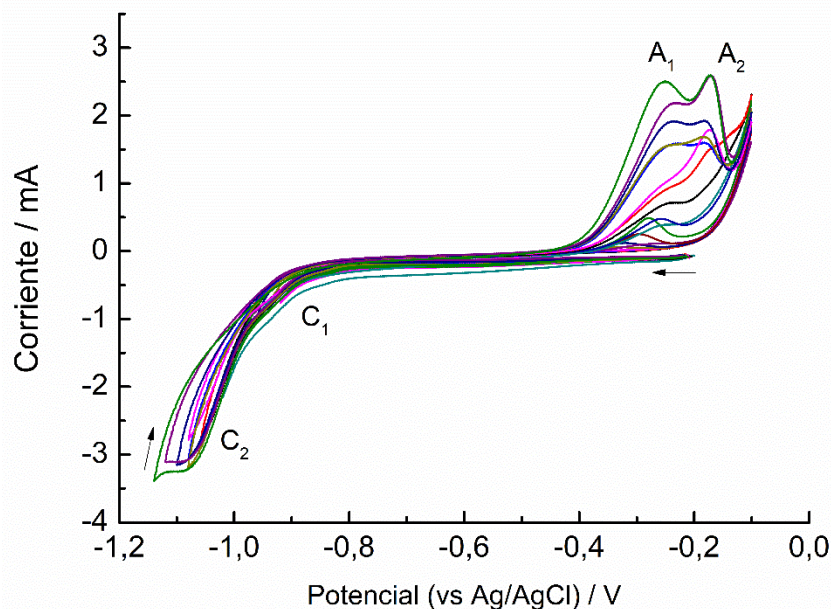


Figura 7. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de cobre para la solución CoLa01 (0.023 M cobalto(II), 0.024 M lantano(III) y 0.78 M glicina a pH 4), a diferentes inversiones del potencial negativo.

En la figura 8 se muestran la micrografía FESEM para depósitos de Co obtenidos en presencia y ausencia de glicina. En este último caso (figura 8a), se obtuvo un depósito uniforme, de morfología acicular, tamaño de grano pequeño, y el análisis elemental muestra solo la presencia de Co en el depósito, mientras que cuando se adiciona glicina a la solución (figura 8b), la morfología cambia a globular con un tamaño de grano más grande. El análisis elemental por EDS muestra que, cuando se adiciona glicina a la solución se obtiene una aleación metálica Co-La, lo que demuestra que es necesaria la adición de glicina para codepositar La (Schwartz, Myung, & Nobe, 2004).

4.5 Electrodeposición de una aleación ternaria Ni-Co-La

La figura 9 muestra el estudio de inversiones de potencial para una solución que simula la concentración metálica de un lixiviado de baterías NiMH (Zhang, Yokoyama, & Itabashi, 1998),

la cual tiene una composición 0.26 M Ni, 0.023 M Co, 0.024 M La, 0.78 M glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl , denominada de aquí en adelante NiCoLa.

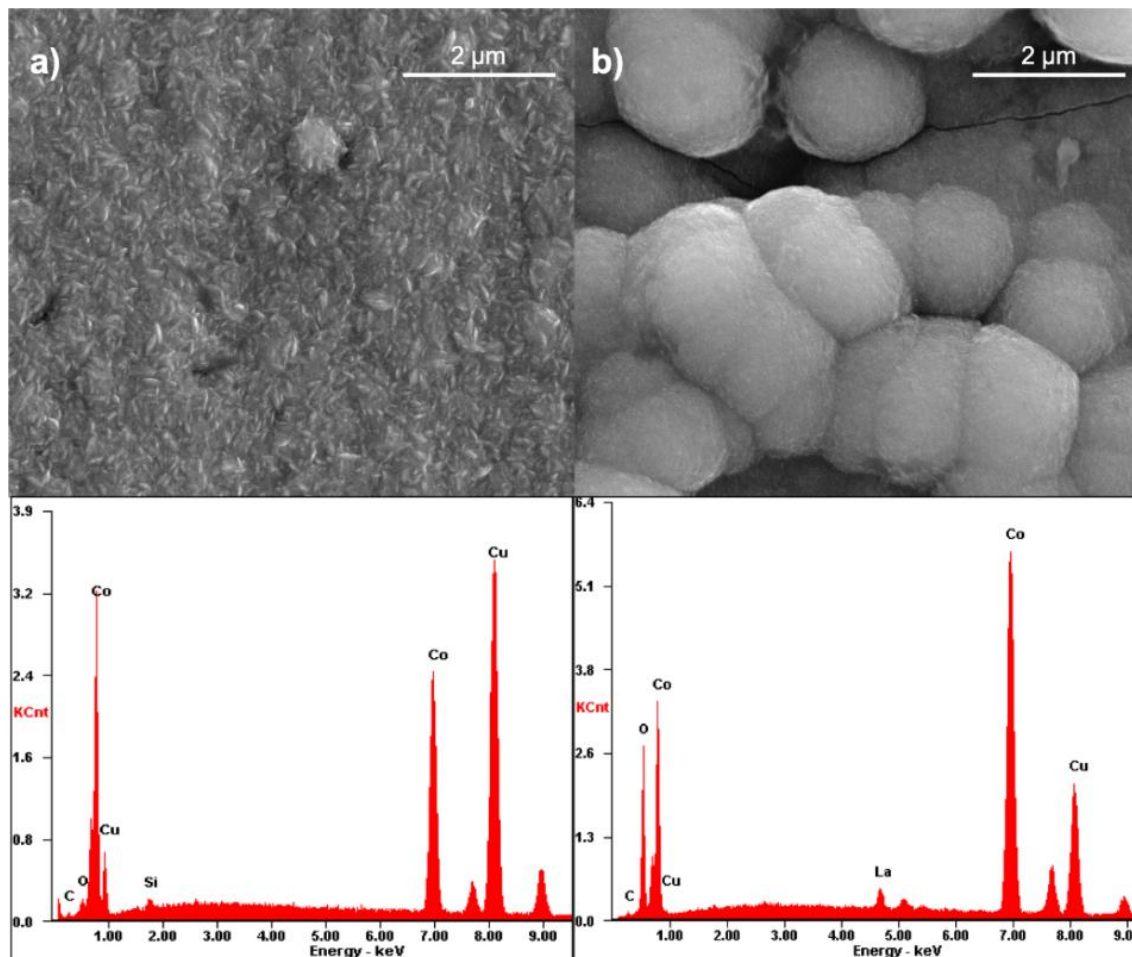


Figura 8. Micrografías de FE-SEM de los depósitos metálicos obtenidos a -1.05 V a partir de una solución acuosa de composición 1.0 M NH_4Cl , 0.5 M H_3BO_3 , 0.12 M CoCl_2 y 0.3 M LaCl_3 a) sin glicina y b) con 0.78 M glicina. Magnificación: 40.000x.

En los voltamperogramas de la Fig. 9 se observa un proceso C_1 que comienza en -0.82 V, que se atribuye al codepósito Ni-Co-La y a la HER que ocurre de forma simultánea. En el barrido inverso se registran dos picos de oxidación, el primero A_1 asociado a la disolución de una aleación

Ni-Co-La (Bai & Hu, 2002) a Ni^{2+} , Co^{2+} y La^{3+} , y el segundo A_2 a la disolución de la aleación a glicinatos metálicos.

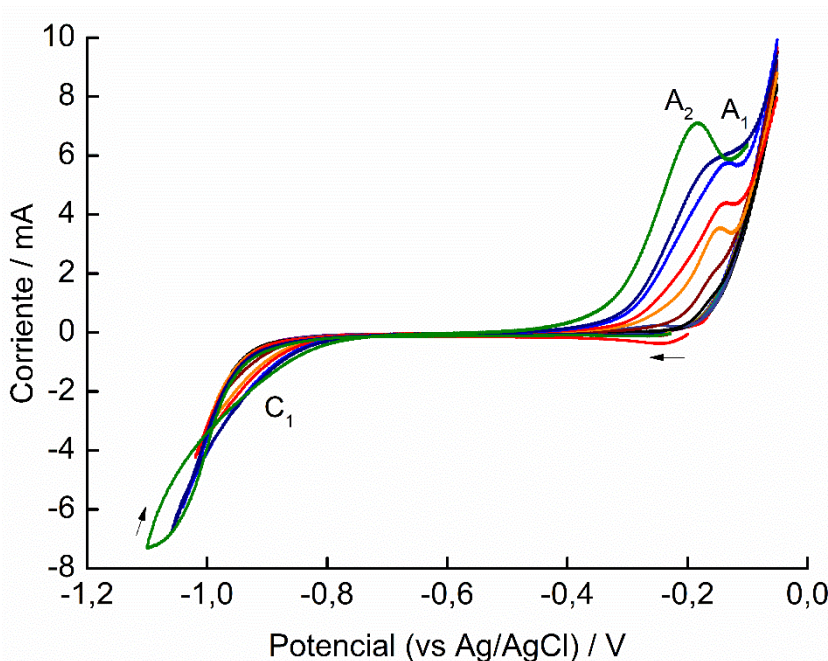


Figura 9. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos para diferentes inversiones de potenciales negativos sobre un electrodo de cobre en 0.26 M Ni, 0.023 M Co, 0.024 M La, 0.78 M glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl .

4.5.1. Caracterización del depósito. En la figura 10 se muestran las imágenes FESEM de los depósitos obtenidos a -1050 mV vs Ag/AgCl y distintos tiempos a partir de la solución NiCoLa. En el caso del depósito obtenido a 60 s (figura 10a) la superficie es uniforme, libre de grietas y el tamaño de grano globular es pequeño. A mayores tiempos de deposición los tamaños de grano aumentan y se forman grietas, las cuales aumentan en número y grosor debido a la HER.

Al menos hasta donde puede ser observado, la imagen de electrones retrodispersados muestra que el depósito está formado de una sola fase (figura 11a), puesto que en la micrografía realizada por electrones retrodispersos se observa una sola tonalidad en el recubrimiento, esto último fue

corroborado por los análisis elementales puntuales y generales realizados por EDS. El porcentaje atómico metálico de la aleación obtenida a los 60 s corresponde aproximadamente al 75 %, mientras que el 25% corresponde a oxígeno. La proporción atómica Ni, Co y La con el tiempo de deposición fue 92:27:1, 63:14:1, 54:8:1 y 60:12:1 para 60 s, 90 s, 120 s y 150 s, respectivamente, lo que muestra un enriquecimiento de Ni en la aleación, debido a que la relación Ni/Co aumenta a mayores tiempo de deposición; además, el contenido de oxígeno tiende a aumentar en el intervalo de 25% a 36%. Esto se explica debido al aumento del contenido de Ni en el depósito lo cual aumenta la HER, con el correspondiente cambio de pH interfacial que lleva a la formación de hidróxidos y óxidos; además, esto la evolución de hidrógeno explica el aumento en el número y grosor de las grietas con el aumento en el tiempo de deposición.

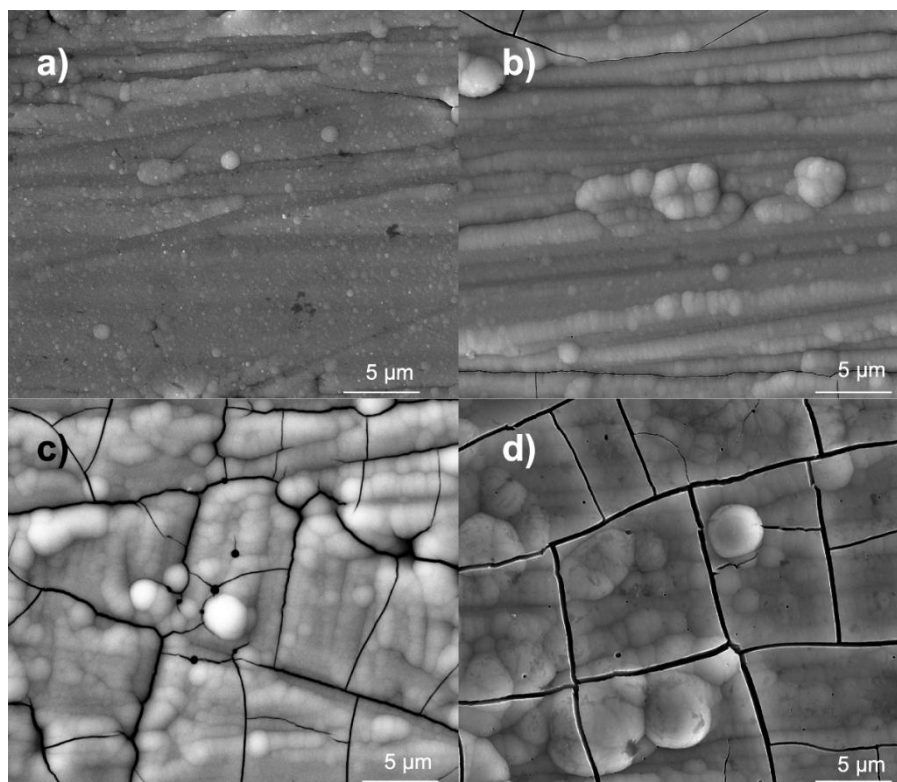


Figura 10. Micrografías de FE-SEM de los depósitos metálicos obtenidos a un potencial constante de -1.050 V sobre un electrodo de cobre a partir de la solución NiCoLa que simula la

composición de un lixiviado de baterías. Tiempos de deposición: a) 60 s, b) 90 s, c) 120 s y d) 150 s.

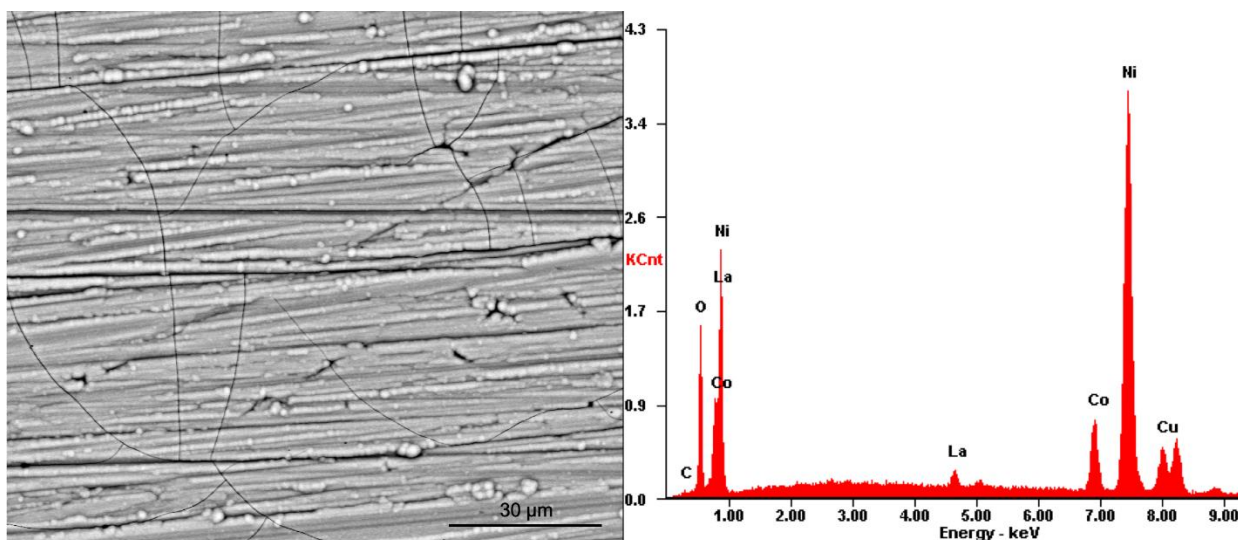


Figura 11. a) Micrografía de FE-SEM y b) espectro de EDS del depósito metálico obtenido a un potencial constante de -1.050 V y tiempo de deposición de 90 s, sobre un electrodo de cobre, a partir de una solución que simula el lixiviado de baterías NiMH: NiCoLa.

La forma definida de los picos de oxidación del barrido inverso de los voltamperogramas mostrados en las figuras 7 y 9 indica que, las especies metálicas depositadas en el barrido directo son oxidadas; sin embargo, en los análisis de EDS se mostró la presencia de oxígeno que se atribuye a la presencia de óxidos. Esto sugiere que la superficie se pudo oxidar durante su exposición al medio ambiente o que sucedió alguna modificación durante el proceso de reducción debido a los cambios de pH interfacial. La oxidación superficial no explica las cantidades de oxígeno, por tanto, se realizaron experimentos para mostrar si la interacción de los iones hidroxilo (producidos durante la HER) con el depósito formado explican la presencia de oxígeno en el depósito.

Así, se realizaron los siguientes experimentos para la solución NiCoLa sobre el electrodo de cobre, en el primer caso se aplicó un pulso de potencial de -1.050 V durante 5 s e inmediatamente después se realizó un barrido de potencial en dirección positiva. En otro experimento, se aplicó un pulso de potencial de -1.050 V durante 5 s, después se abrió la celda durante 5 minutos para dejar interactuar a las especies electrogeneradas con el depósito formado, y por último se realizó un barrido de potencial lineal en dirección positiva.

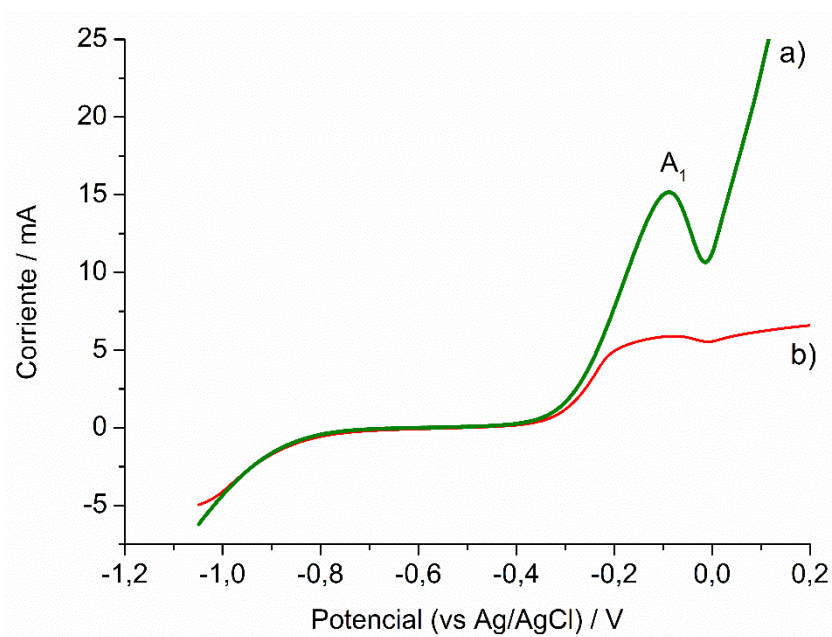


Figura 12. Voltamperogramas lineales ($v=100 \text{ mVs}^{-1}$) iniciados en dirección positiva, después de realizar una reducción preliminar por 5 s aplicando un pulso de potencial de -1.050 V, sobre un electrodo de cobre en 0.26 M Ni, 0.023 M Co, 0.024 M La, 0.78 M glicina, 0.5 M H_3BO_3 y 1.0 M NH_4Cl . Respuesta obtenida a) inmediatamente después de aplicar el pulso de potencial y b) permitiendo un tiempo de reposo de 5 min después de aplicado el pulso de potencial.

En la figura 12 se muestra que la forma de los picos de oxidación cambia drásticamente; así, un pico bien definido se observa cuando se realiza el barrido lineal inmediatamente después de

aplicar el pulso de reducción (figura 12a), mientras que cuando se deja un tiempo de reposo entre ambas perturbaciones el pico deja de ser bien definido y su intensidad disminuye (figura 12b), lo cual indica que parte de la superficie del depósito tenía un cierto grado de oxidación. Con el fin de corroborar lo antes mencionado, los estados de oxidación de la aleación ternaria depositada se determinaron por medio de espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).

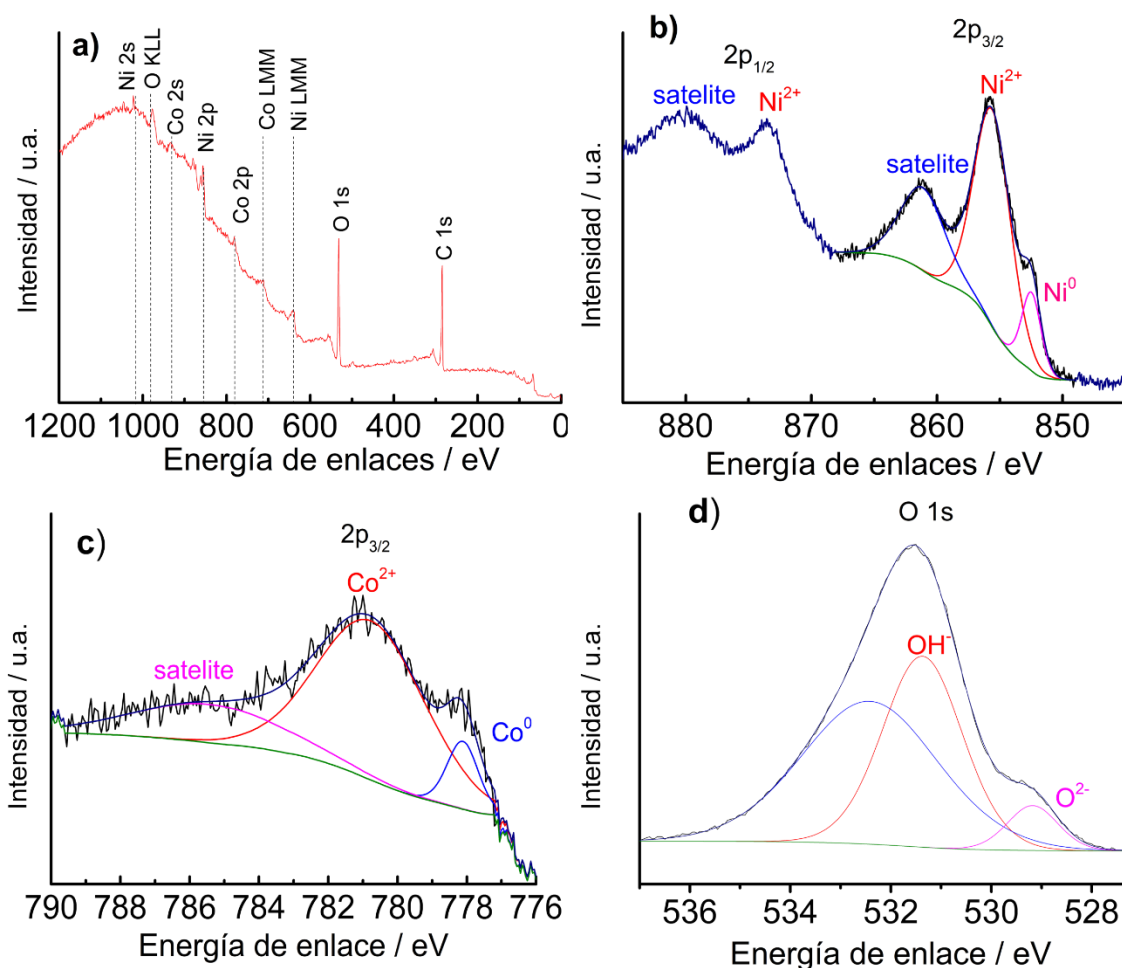


Figura 13. Espectros XPS del depósito ternario Ni-Co-La obtenido a partir de la solución NiCoLa. Espectros a) general y de alta resolución b) Ni 2p, c) Co 2p y d) O 1s.

La figura 13 muestra el espectro general de XPS, el cual muestra la presencia de O, C, Ni y Co en la superficie. La ausencia de lantano en la superficie del depósito puede deberse a su baja

concentración en la superficie de la aleación. La figura 13b muestra el espectro de alta resolución del Ni 2p, cuya señal muestra las contribuciones de las señales asociadas a las regiones Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}. Algunas contribuciones de la región Ni 2p_{1/2} se pueden traslapar con la señal Ni 2p_{3/2} para energías de enlace mayores a 870 eV, lo cual aumenta el error al realizar la descomposición de la curva, como se informó para el Fe 2p (Gualdrón-Reyes, Meléndez, González, Lartundo-Rojas, & Niño-Gómez, 2018; Grosvenor, Biesinger, Smart, & McIntyre, 2006); por lo tanto, se realizó el análisis de la región Ni 2p_{3/2}. La inclusión de Ni⁰, Ni²⁺ y un satélite de Ni²⁺ correspondientes a las energías de enlace en 852.65, 855.8 y 861.36 eV, respectivamente, proporcionan un ajuste razonable al espectro de la región Ni 2p_{3/2} (Sun, y otros, 2017; Chen, Sun, & Guo, 2018; Chen, Sun, & Guo, 2018). Análogamente se realizó la descomposición del espectro de alta resolución del Co 2p (figura 13c), el cual muestra tres picos para energías de enlace en 778.02, 780.8 y 787.06 eV que corresponden a Co⁰, Co²⁺ y un satélite de Co²⁺, respectivamente (Zou, y otros, 2018; Lee, Kang, Leung, Kim, & Sohn, 2016; Zhu, y otros, 2014). La descomposición del espectro en la región O 1s (figura 13d) muestra 3 contribuciones localizadas en energías de enlace 529.18, 531.37 y 532.50 eV, que se atribuyen a los enlaces de metal-oxígeno, al oxígeno del grupo OH⁻ y a el agua adsorbida (Gualdrón-Reyes, Meléndez, González, Lartundo-Rojas, & Niño-Gómez, 2018; Bae, y otros, 2016; McIntyre, Grosvenor, & Kobe, 2004).

De acuerdo con la intensidad de las señales de XPS, se aprecia que en la superficie hay una mayor abundancia de hidróxidos metálicos, seguido de óxidos metálicos, además de una pequeña cantidad de Ni y Co. Esto confirma que la interacción de los iones hidroxilo con los cationes metálicos lleva predominantemente a la formación de hidróxidos metálicos.

La figura 14a muestra el difractograma de rayos X con incidencia rasante de uno de los depósitos de Ni-Co-La en el cual se observa que, para el recubrimiento obtenido por

electrodeposición durante 30 s se muestran dos picos bien definidos y de alta intensidad en $2\theta = 43.44^\circ$ y 50.60° , correspondientes al sustrato de Cu (111) y (200), respectivamente. Cuando el tiempo de deposición es mayor (figura 14b), se observa que la intensidad de los picos correspondientes al sustrato disminuyen, debido a que el espesor del depósito aumentó y es visible un pico ancho en $2\theta \sim 45^\circ$ (pico P_1), que se atribuye a una fase amorfa de una aleación Ni-Co (Sun, y otros, 2017; Shafi, Gedanken, & Prozorov, 1998). El débil pico de difracción P_1 indica que el espesor del recubrimiento deber ser delgado, para confirmar lo anterior se determinó el espesor por FESEM.

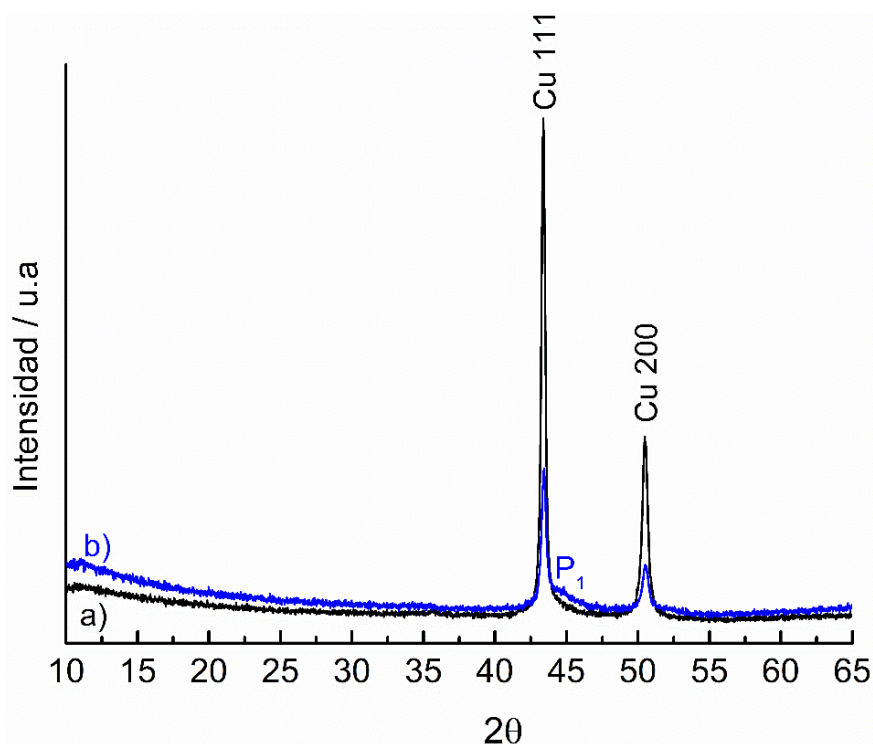


Figura 14. Difractograma de haz rasante del depósito ternario Ni-Co-La obtenido sobre Cu durante a) 30 s y b) 90 s a partir de la solución NiCoLa.

La figura 15 muestra el corte transversal de un recubrimiento de Ni-Co-La obtenido después de aplicar un pulso de potencial de -1.05 V durante 60 s, en el cual se determinó que su espesor

es menor que $1\text{ }\mu\text{m}$. En la parte inferior de la figura 15 se muestra el perfil de composición elemental, en el que se observa que el contenido de oxígeno en el recubrimiento aumenta ligeramente desde el sustrato hacia la superficie de la aleación depositada. Esto indica que conforme aumenta el tiempo de deposición la cantidad de iones hidroxilo tiende a aumentar debido al efecto catalítico de la HER sobre la aleación. Por otra parte, el mayor contenido de Ni y Co cerca del sustrato puede estar relacionado con que la agitación de la solución electrolítica no es uniforme, y/o a los cambios de pH interfacial con el tiempo de deposición.

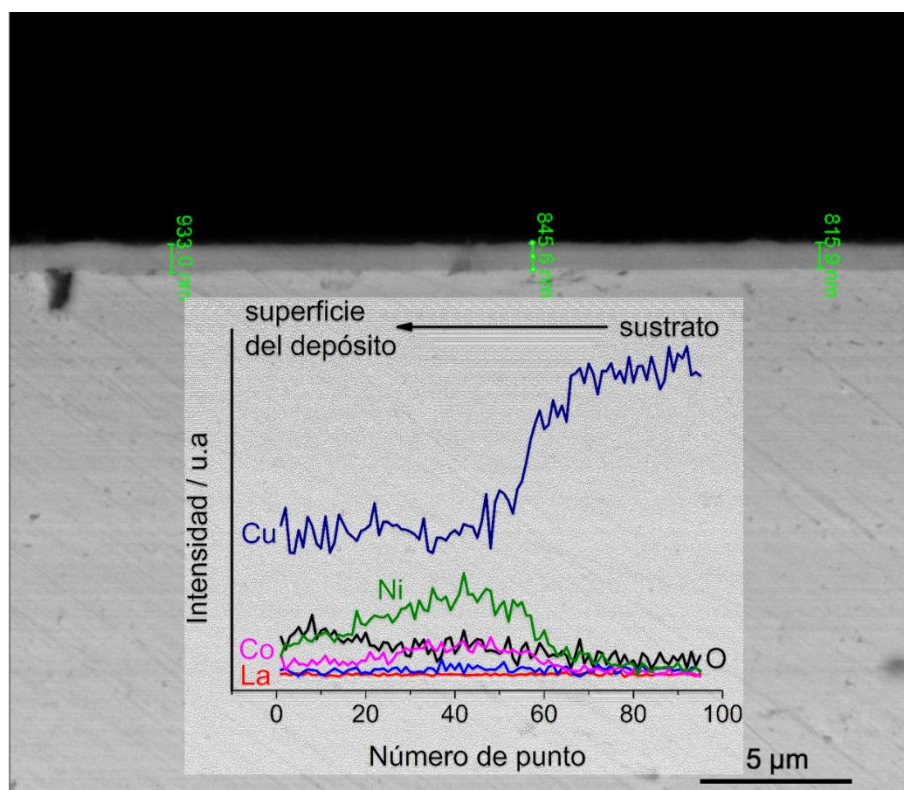


Figura 15. Micrografías de FE-SEM del corte transversal de un depósito metálico obtenido sobre un electrodo de cobre a partir de la solución NiCoLa. Perfil de composición obtenido por EDS (parte inferior). Tiempo de deposición de 60 s.

Con el objetivo de determinar la microdureza de la aleación NiCoLa, se determinó la microdureza para diferentes cargas (100 gf, 200 gf y 300 gf), tanto para el sustrato desnudo como para el sustrato con el recubrimiento metálico, posterior a esto se aplicó el modelo propuesto por (*Puchi-Cabrera, 2002*), y se generó un sistema de ecuaciones a partir de la ec. (13).

$$H = H_s + (H_c - H_s)e^{-kZ_R^n} \quad (13)$$

donde H_s es la dureza de sustrato, H la dureza del compuesto (sustrato y depósito), H_c es la dureza del depósito, k y n son constantes propias del material y Z_R la profundidad de la indentación que se determina mediante la ec. (14)

$$Z_R = \frac{d}{7t_c} \quad (14)$$

donde d es la diagonal de la indentación y t_c el espesor del depósito. Una vez planteado el sistema de ecuaciones, este se resolvió utilizando el software matemático Matlab, determinando que el valor de la microdureza del depósito es aproximadamente 119 HV, el cual es un valor mayor que para el cobre (98 HV), pero menor a comparación con valores reportados en la literatura de aleaciones NiCo que van desde 250 HV hasta 547 HV, los cuales son susceptibles a cambios de composición de la aleación (*Zamani, Amadeh, & Lari Baghal, 2016*), tamaño de grano (*Wang, Gao, Xue, Liu, & Xu, 2012*) y temperatura a la cual se obtuvo el depósito (*Cojocar, Magagnin, Gómez, & Vallés, 2010*).

5. Conclusiones

Con la finalidad de obtener recubrimientos de aleaciones NiLa, CoLa y NiCoLa sobre cobre, a partir de una solución acuosa que simula un licor de la lixiviación de baterías desechadas NiMH, se estudió la reducción de níquel(II), cobalto(II) y lantano(III) de manera individual y simultánea en soluciones con ácido bórico, cloruro de amonio y glicina. Se determinaron las condiciones que llevaron a obtener una aleación de NiCoLa uniforme, adherente y sin grietas, las cuales fueron: -1.05 V vs Ag/AgCl, 60 s y pH 4. La glicina tiene un papel importante durante el proceso de reducción metálica, ya que, por un lado, genera durante la reacción de evolución de hidrógeno glicinatos metálicos que favorecen el codepósito inducido de La en presencia de cobalto(II) y níquel(II); por el otro, favorece la formación de un depósito uniforme y brillante.

Los iones hidroxilos que se generan durante la deposición metálica debido a la HER producen una cantidad no significativa de hidróxidos y óxidos metálicos en el recubrimiento. Ciertamente, su cantidad podría conferirle al depósito propiedades de protección contra su deterioro. El entendimiento del proceso de deposición en medios acuosos de aleaciones que incorporen una tierra rara en su forma metálica (NiLa, CoLa y NiCoLa); además de la obtención de recubrimientos con propiedades magnéticas y apariencia brillante representa un gran avance en el campo de la electrodeposición de tierras raras, ya que abre la posibilidad de recuperar electroquímicamente los metales contenidos en las baterías NiMH, mitigando un problema de contaminación ambiental y valorizando el proceso de recuperación, lo cual hace sostenible el proceso.

6. Recomendaciones

Evaluar las propiedades magnéticas de los depósitos obtenidos por medio de un magnetómetro de muestra vibrante.

Diseñar un tratamiento térmico de recocido para aumentar la cristalinidad del recubrimiento obtenido.

Realizar un estudio electroquímico a un lixiviado de baterías para ajustar las condiciones de deposición a una solución químicamente más compleja.

Referencias bbibliográficas

- ABD El-Rehim, S. S., ABD El-Halim, A. M., & Osman, M. M. (1985). Electrodeposition of cobalt-nickel alloys from Watts-type baths. *Journal of applied electrochemistry*, 15, 107-112.
- Abner, B. (1963). *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*. Washintong D.C.: Academy Press.
- Bae, S. H., Kim, J. E., Randriamahazaka, H., Moon, S. Y., Park, j. Y., & Oh, I. K. (2016). Seamlessly Conductive 3D Nanoarchitecture of Core–Shell Ni-Co Nanowire Network for Highly Efficient Oxygen Evolution. *Advanced Energy Materials*, 7, 1-11.
- Bai, A., & Hu, C.-C. (2002). Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel–cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 47, 3447-3456.
- Bedoya, J. F. (2015, junio 15). *Dierio el mundo Medellín*. Retrieved from http://www.elmundo.com/portal/vida/educacion/estudiantes_del_pais_se__comprometen_con_el_medio_ambiente.php#.W7_OQKfSF0s
- Bernardes, A. M., Espinosa, D. C., & Tenório, J. A. (2004). Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, 130, 291-298.
- Bertazzoli, R., & Brito Souza, M. F. (1997). Studies of the electrodeposition of cobalt on a vitreous carbon electrode. *Journal of the brazilian chemical society*, 8, 357-262.
- Bockris, J., White, R., & Conway, B. (1980). *Comprehensive treatise of electrochemistry*, (Vol. 1). Nueva York: Plenum Press,.
- Bourbos, E., Giannopoulou, I., Karantonis, A., Paspaliaris, I., & Pantias, D. (2015). Electrodeposition of Rare Earth Metals from Ionic Liquids. In I. Borges de Lima, & W.

- Leal Filho (Eds.), *Rare Earths industry: Technological, Economic and Environmental Implications* (pp. 199-207). Elsevier.
- Brett, C., & Brett, A. O. (1993). *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Gran Bretaña: Oxford University.
- Chen, T., Sun, Y., & Guo, M. y. (2018). Hydrothermal synthesis of Ni-Co-Cu alloy nanoparticles from low. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 229-240.
- Cojocar, P., Magagnin, L., Gómez, E., & Vallés, E. (2010). Electrodeposition of CoNi and CoNiP alloys in sulphamate electrolytes. *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 454–459.
- 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*, 260, 762-771.
- Dahms, H., & Croll, I. M. (1965). The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 112, 771-775.
- Dell'Era, A., Lupi, C., Pasqualli, M., & Imperatori, P. (2011). Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni–Co alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 205, 5394–5399.
- Delvasto, P., Rodriguez Orta, R., & Blanco, S. (2016). Processing of spent Ni-MH batteries for the recovery of cobalt , nickel and rare earth elements bearing materials by means of a chemical and electrochemical sequential process. *Journal of Physics: Conference series*, 687, 012107.
- Díaz-López, J. C., Angarita, J., Vargas-Angarita, C. Y., Blanco, S., & Delvasto, P. (2018). Electrolytic recovery of nickel and cobalt as multi-elemental coatings: an option for the recycling of spent Ni-MH batteries. *Journal of Physics: Conf. Series*, 1119, 012003.

- Evans, D., O'Connell, K., Petersen, R., & Kelly, M. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 290-293.
- Fernandes, A., Afonso, J. C., & Dutra, A. (2013). Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy*, 133, 37-43.
- Flórez, M. A. (2018). *Codeposición electroquímica de La(III) a través de la modificación de la composición de soluciones acuosas usando glicina y algunos elementos del grupo del hierro: níquel(II) y cobalto(II) (Tesis de maestría)*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Gabe, D. R. (1997). The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 908-915.
- Gasser, M. S., & Aly, M. I. (2013). Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel-metal-hydride batteries using synthetic adsorbent. *International Journal of Mineral Processing*, 121, 31-38.
- Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., & Ulus, A. (2002). The role of anion additives in the electrodeposition of nickel/cobalt alloys from sulfamate electrolyte. *Electrochimica Acta*, 47, 2707-2714.
- Gómez, E., Cojocar, P., Magagnin, L., & Valles, E. (2011). Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 658, 18-24.
- Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S., & McIntyre, N. S. (2006). New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600, 1771-1779.
- Grujicic, D., & Pesic, B. (2004). Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions. *Electrochimica Acta*, 49, 4719-4732.

- Gu, Y., Liu, J., Qu, S., Han, X., Hu, W., & Zhong, C. (2017). Electrodeposition of alloys and compounds from high-temperature molten salts. *Journal of Alloy and Compounds*, 690, 228-238.
- Gualdrón-Reyes, A. F., Meléndez, A. M., González, I., Lartundo-Rojas, L., & Niño-Gómez, M. E. (2018). Effect of Metal Substrate on Photo(electro)catalytic Activity of B-Doped Graphene Modified TiO₂ Thin Films: Role of Iron Oxide Nanoparticles at Grain Boundaries of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry*, 122, 297-306.
- Hoare, J. (1986). On the role of boric acid in the Watts bath. *Journal electrochemical society*, 133, 2491-2494.
- Ji, J., Cooper, W. C., Dresinger, B. D., & Peters, E. (1995). Surface pH measurements during nickel electrodeposition. *Journal of applied electrochemistry*, 25, 642-650.
- Kang, L., Deng, J., Liu, T., Cui, M., Zhang, X., Li, P., . . . Liang, W. (2015). One-step solution combustion synthesis of cobaltenickel oxides/C/Ni/CNTs nanocomposites as electrochemical capacitors electrode materials. *Journal of Power Sources*, 275, 126-135.
- Kharmachi, I., Dhouibi, L., Berçot, P., & Rezzari, M. (2015). Co-deposition of Ni- Co alloys on carbon steel and corrosion resistance. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 1807-1812.
- Kissinger, P., & Heineman, W. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 6, 9242-9245.
- Lee, S., Kang, J. S., Leung, K. T., Kim, S. K., & Sohn, Y. (2016). Magnetic Ni-Co alloys induced by water gas shift reaction, Ni-Co oxides by CO oxidation and their supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 386, 393-404.

- Legeai, S., Diliberto, S., Stein, N., Boulanger, C., Estager, J., Papaiconomu, N., & Draye, M. (2008). Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition. *Electrochemistry Communications*, 10, 1661-1664.
- Liu, Y., Yan, Y., Zhang, M., Liang, Y., Qu, J., Li, P., . . . Han, W. (2017). Electrochemical Synthesis of Sm-Co Metal Magnetic Materials by Co-reduction of Sm(III) and Co(II) in LiCl-KCl-SmCl₃-CoCl₂ Melt. *Electrochimica Acta*, 249, 278-289.
- Long, X.-f., Guo, G.-h., Xin-hua, L. Q.-l., Xia, & Zhang, J.-f. (2013). Electrodeposition of Sm-Co film with high Sm content from aqueous solution. *Thin Solid Films*, 548, 259-262.
- Lupi, C., & Pilone, D. (2002). Ni – MH spent batteries: a raw material to produce Ni – Co alloys. *Waste Management*, 22, 871-874.
- Mabbott, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 697-702.
- Matsushima, J. T., Trivinho-Strixino, F., & Pereira, E. C. (2006). Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, 51, 1960-1966.
- McIntyre, N. S., Grosvenor, A. P., & Kobe, B. A. (2004). Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES™. *Surface Science*, 572, 217-227.
- Mishra, R., & Podlaha, E. J. (2006). Electrodeposition of rare earth-transition metal alloys from an aqueous electrolyte. *Electrochemical Society*, 316-324.
- Müller, T., & Friedrich, B. (2006). Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 158, 1498-1509.

- Panda, R., Kumari, A., Kumar Jha, M., Hait, J., Kumar, V., & Kumar, R. y. (2016). Extraction of lanthanum and neodymium from leach liquor containing rare earth metals (REMs). *Hydrometallurgy*, 165, 106-110.
- Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2006). *Fundamentals of electrochemical deposition* (segunda ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Pellicer, E., Pané, S., Sivaraman, K. M., Ergeneman, O., Suriñach, S., Baró, M. D., . . . Sort, J. (2011). Effects of the anion in glycine-containing electrolytes on the mechanical properties of electrodeposited Co-Ni films. *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1380-1386.
- Pesic, B., & Grujicic, D. (2006). Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions. *Electrochimica Acta*, 51, 2678-2690.
- pilascolombia.com*. (2017, junio 22). Retrieved from https://pilascolombia.com/el_programa.
- Pinto, J., Quiroz, D., Delvasto, P., & Blanco, S. (2018). Characterization of a zinc-nickel alloy coating obtained from an electrolytic bath produced with spent batteries as raw materials. *Journal of Physics: Conf. Series*, 1119, 012005.
- Porto, M., Alvim, L., & De Almeida Neto, A. F. (2017). Nickel removal from wastewater by induced co-deposition using tungsten to formation of metallic alloys. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3293-3299.
- Puchi-Cabrera, E. S. (2002). A new model for the computation of the composite hardness of coated. *Surface and Coatings Technology*, 160, 177-186.
- Quiroz, D., Pinto, J., Blanco, S., & Delvasto, P. (2018). Synthesis and characterization of Zn/Ni-Co bilayer coatings using the metals recovered from spent household batteries as raw materials. *Journal of Physics: Conf. Series*, 1119, 012007.

- Rabah, M., Farghaly, F. E., & Abd-El Motaleb, M. A. (2008). Recovery of nickel, cobalt and some salts from spent Ni-MH batteries. *Waste Management*, 28, 1159-1167.
- Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., & Angelini, E. (2008). Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R [Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33.
- Schwartz, M., Myung, N. V., & Nobe, K. (2004). Electrodeposition of Iron Group-Rare Earth Alloys from Aqueous Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 151, 468-477.
- Schweckandt, D. S., & Aaguirre, M. (2015). Electrodeposition of Ni-Co Alloys. Determination of Properties to be Used as Coins. *Procedia Materials Science.*, 8, 91-100.
- Shafi, K. V., Gedanken, A., & Prozorov, R. (1998). Sonochemical preparation and characterization of nanosized amorphous Co–Ni alloy powders. *Journal of Materials Chemistry*, 8, 769-773.
- Simka, W., Puszczuk, D., & Nawart, G. (2009). Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 54, 5307-5319.
- Soto, A. B., Arce, E. M., Palomar-Pardave, M., & González, I. (1996). Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 41, 2647-2655.
- Sun, T., Cao, J., Dong, J., Du, H., Zhang, H., Chen, J., & Xu, J. (2017). Ordered mesoporous NiCo alloys for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 6, 6637-6645.
- Tenório, J. A., & Espinosa, D. C. (2002). Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. *Journal of Power Sources.*, 108, 70-73.

- Vazquez-Arenas, J., Vázquez, G., Meléndez, A. M., & González, I. (2007). The Effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ Step on Copper Electrocrystallization in Acid Noncomplexing Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154, 473-481.
- Wang, L., Gao, Y., Xue, Q., Liu, H., & Xu, T. (2012). Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits. *Applied Surface Science*, 242, 326-332.
- Wang, L., Gupta, K., Goodall, J., Darr, J. A., & Holt, K. B. (2016). In situ spectroscopic monitoring of CO_2 reduction at copper oxide electrode. *Faraday Discuss*, 197, 517-532.
- You, Y. H., Gu, C., Wang, X., & Tu, J. (2012). Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, 206, 3632-3638.
- Zamani, M., Amadeh, A., & Lari Baghal, S. (2016). Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26, 484-491.
- Zech, N., Podlaha, E. J., & Landolt, D. (1999). Anomalous Codeposition of Iron Group Metals I. Experimental Results. *Journal of The Electrochemical Society*, 146, 2886-2891.
- Zhang, P., Yokoyama, T., & Itabashi, O. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 50, 61-75.
- Zhu, Y. G., Wang, Y., Shi, Y., Huang, Z. X., Fu, L., & Yang, H. Y. (2014). Phase Transformation Induced Capacitance Activation for 3D Graphene-CoO Nanorod Pseudocapacitor. *Advanced Energy Materials*, 4, 1301788.
- Zou, P., Li, J., Zhang, Y., Liang, C., Yang, C., & Fan, H. J. (2018). Magnetic-field-induced rapid synthesis of defect-enriched Ni-Co nanowire membrane as highly efficient hydrogen evolution electrocatalyst. *Nano Energy*, 51, 349-357.