Evaluación de la Influencia de los Parámetros de Síntesis en las Propiedades Fisicoquímicas de Nanopartículas de Hidróxido de Níquel

Natalia Patricia Páez Sánchez

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director
Sergio Ismael Blanco Vásquez
Doctor en Ingeniería de Materiales

Codirectora
Viviana Raquel Güiza Argüello
PhD en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímica
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales
Bucaramanga
2020

Dedicatoria

El presente trabajo es para mi familia, quienes me impulsaron a donde estoy hoy y que con su incansable esfuerzo me apoyaron en la realización de mis sueños, metas y proyectos. Mis éxitos los comparto con ellos. Una especial dedicatoria para mi abuela Ana, quien con su fe y sabiduría me brindo apoyo en mis años universitarios, siendo una compañera y consejera de vida; mi abuelo Roque por sus infinitas oraciones por mi progresar. Mi mamá quien con la fe ciega de una madre nunca dudo de mis capacidades. Mi hermana que es mi motor para seguir. Mis tíos: Herminda, Gloria, Graciela, Germán, Jhon Iván, Mónica, Elsa y Davis, que me mostraron lo que es la unión familiar y me enseñaron a pescar. Y finalmente a mi padre, quien nunca se rindió, y día a día me ayudo a construir y alcanzar lo que soy, ya puedes despreocuparte, ahora yo soy el pescador.

Hago también una especial dedicatoria al profesor Mauricio Rincón, quien fue un maestro, mentor, guía y padre en mi camino académico, este proyecto también es para el por siempre estar presto a escuchar, por alentar y creer en mis capacidades, por ser el docente que enseña a sus alumnos a ser pacientes y siempre perseverar. A la profesora Ana Emilse Coy, quien fuera la maestra que sembró la pasión por mi carrera, y quien confió en mis logros sin aún ser testigo de ellos. A la profesora Sandra García porque su exigencia y tenacidad me inspiraron y alentaron, enseñándome a no solo ser y hacer, sino ser excepcional y hacer excelentemente. Y al profesor Pedro Delvasto, un maestro y pedagogo superior, que enseña a sus alumnos a tomarse la vida más amena, a desarrollar el pensamiento ingenieril y a considerar la docencia como vocación de impacto.

Agradecimientos

Hago un especial agradecimiento al profesor Sergio Blanco, por acompañarme en el inicio y culminación de este proyecto, por su perseverancia y guía, y su acogida como tesista en medio del desconocimiento y la incertidumbre. A la profesora Viviana Güiza quien inicio este proceso, y me apoyo en su avance, desarrollo y culminación, brindándome la posibilidad de conocer al profesor Sergio e incursionar en la electroquímica.

Agradezco también a mis docentes, técnicos y administrativos: Elcy Córdoba por enseñarme a trabajar con entusiasmo y constancia. Ángel Meléndez por enseñarme a proyectarme y mantenerme honesta. Óscar Vargas por enseñarme a adaptarme y ser paciente. Andrés González por enseñarme a enfrentar los problemas con optimismo. Ana Pérez por enseñarme a siempre ver más de una perspectiva. Darío Peña por enseñarme a sonreír, apuntar alto y pensar rápido. Cristian Viafara por enseñarme a abrazar la interdisciplinariedad y a mantenerme creativa. Huber Anaya por enseñarme a enfocarme en las soluciones y ser cordial. Carlos Galán por enseñarme a saber aceptar la derrota, exigirme y mejorar. Milton Manrique por enseñarme el valor de la experiencia, a hacer lo que amamos y amar lo que hacemos. Jhon Freddy Palacios por enseñarme a desarrollar habilidades blandas y confiar en mis capacidades. Ambrosio Carrillo, Javier Gaitán, Domingo Carreño, Sergio González, Óscar Martínez y Mario Navarrete por ser el apoyo en mi formación, una voz sabia y mano amiga en cada peldaño.

Y finalmente pero no menos importante agradezco al Laboratorio de Microscopia de La Universidad Industrial de Santander, su director Carlos Ríos y su microscopista Carlos Villareal por estar prestos a brindar apoyo. Al semillero de Investigación en Recubrimientos Multifuncionales y Al Grupo de Investigación en Bioquímica y Microbiología – GIBIM.

Tabla de Contenido

Pág.

Introducción 12

1. Objetivos 13

1.1 Objetivo General 13

1.2 Objetivos Específicos 13

2. Desarrollo De La Investigación 14

2.1 Marco Referencial 14

2.2 Metodología 17

2.2.1 Síntesis Coloidal O Deposición Química 17

2.2.2 Caracterización De Nanopartículas 18

2.3 Discusión Y Resultados 19

2.3.1 Análisis Granulométrico 21

2.3.2 Análisis Por Microscopía Electrónica De Barrido - Sem 25

2.3.3 Análisis Electroquímico 26

2.3.4 Análisis Uv – Vis. 32

3. Conclusiones 34

4. Recomendaciones 37

Referencias Bibliográficas 38

Apéndices 42

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1: Resultados DLS. Medición de cantidad, tamaño de partícula y polidispersidad para fases alfa y beta. 21

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1. Análisis SEM – EDS para observación de la morfología de las NPs. 25

Figura 2. Voltametría cíclica de $Ni(OH)_2$. 26

Figura 3. Voltametrías en compuestos con adición de cobalto. 31

Figura 4. Respuesta espectrofotométrica. 32

Lista de Apéndices

Pág.

Apéndice A. Teoría de LaMer. 42

Apéndice B. Metodología. 43

Apéndice C. Diagrama de Pourbaix para la obtención de Hidróxido de Níquel. 44

Apéndice D. Síntesis iniciales: variación de parámetros – análisis de la bibliografía. 44

Apéndice E. Síntesis a pH 10: variación de parámetros. 45

Apéndice F. Síntesis con adición de Cobalto: variación de parámetros. 45

Apéndice G. Síntesis con adición de Cobalto: influencia de la concentración. 45

Apéndice H. Respuesta electroquímica en síntesis inicial. 46

Apéndice I. Respuesta electroquímica en síntesis a pH 10. 46

Apéndice J. Respuesta electroquímica en síntesis con presencia de cobalto. 47

Resumen en español

Título: Evaluación de la Influencia de los Parámetros de Síntesis en las Propiedades Fisicoquímicas de Nanopartículas de Hidróxido de Níquel*

Autor: Natalia Patricia Páez Sánchez**

Palabras Clave: Hidróxido de Níquel, Nanopartículas, Propiedades Fisicoquímicas, Síntesis Coloidal.

Descripción:

El hidróxido de níquel es un compuesto de gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas, exhibiendo un rango de aplicaciones desde el almacenamiento de carga en electrodos de baterías recargables, hasta la elaboración de electrodos para la oxidación de compuestos orgánicos. La influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades de nanopartículas de hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$ NPs) fue evaluada mediante el método de síntesis coloidal y realizando una variación de los parámetros pH, velocidad de agitación, temperatura, velocidad de goteo, concentración de las sustancias precursoras, velocidad y tiempo de centrifugado, variando uno a la vez. Analizando las muestras mediante pruebas de DLS, UV-VIS, SEM en conjunto con EDS, y voltametrías cíclicas, se determinó que: el $Ni(OH)_2$ precipita en un rango de pH 9 a 13 donde al incrementar el pH se producirá mayor cantidad de NPs de tamaños superiores a los 300 nm con una alta aglomeración, siendo el pH 10 ideal para obtener NPs de máximo 100 nm, para la metodología empleada el incremento de la temperatura, el aumento de la velocidad de agitación, disminución en la velocidad de goteo y la selección de escasa o excesiva velocidad y tiempo de centrifugado favorecieron el crecimiento de las NPs, acorde a la teoría de LaMer. Las NPs sintetizadas exhibieron una morfología esferoidal favorecida al adicionar Co^{+2}, el cual incremento la capacidad de carga y descarga y posibilita la reducción de la resistencia a la transferencia de carga de estas, recomendándose en máximo un 10% de composición para evitar la disminución de la capacidad de oxidación. La respuesta electroquímica en general se vio mejorada por el incremento del área superficial electroquímicamente activa.

---

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director Sergio Ismael Blanco Vásquez – Doctor en Ingeniería de Materiales. Codirectora Viviana Raquel Güiza Argüello – PhD en Ingeniería Química.

Resumen en inglés

Title: Evaluation of the Influence of the Synthesis Parameters in the Physicochemical Properties of Nickel Hydroxide Nanoparticles*

Author: Natalia Patricia Páez Sánchez**

Key Words: Colloidal Synthesis, Nanoparticles, Nickel Hydroxide, Physicochemical Properties.

Description:

Nickel hydroxide is a compound of great interest due to its physicochemical properties, exhibiting a range of applications from charge storage in rechargeable battery electrodes, to the production of electrodes for the oxidation of organic compounds. The influence of the synthesis parameters on the properties of nickel hydroxide nanoparticles ($Ni(OH)_2$ NPs) was evaluated by the colloidal synthesis method and by performing a variation of the parameters pH, stirring speed, temperature, dripping rate, concentration of precursor substances, spin speed and spin time, varying one at a time. Analyzing the samples by tests of DLS, UV-VIS, SEM tests in conjunction with EDS, and cyclic voltammetry, it was determined that: $Ni(OH)_2$ precipitates in a range of pH 9 to 13 where increasing the pH produces greater quantity of NPs of sizes greater than 300 nm with high agglomeration, the pH 10 is ideal for obtaining NPs of maximum 100 nm, for the methodology used the temperature increase, the agitation speed increase, the drip speed decrease and the selection of little or excessive speed and time of centrifugation favored the growth of the NPs, according to the theory of LaMer. The synthesized NPs showed a spheroidal morphology, favored by adding Co^{+2}, which increases the charge and discharge capacity and makes it possible to reduce the charge transfer resistance of these, recommending a maximum of 10% of composition to avoid reduction of oxidation capacity. The electrochemical response in general was improved by the increase in the electrochemically active surface area.

---

*Bachelor Thesis.

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director Sergio Ismael Blanco Vásquez – Doctor en Ingeniería de Materiales. Codirectora Viviana Raquel Güiza Argüello – PhD en Ingeniería Química.

Introducción

La producción y uso de nanomateriales es el campo de investigación más prometedor y de mayor desarrollo en la actualidad debido a la posibilidad de explorar nuevas aplicaciones electrocatalíticas y analíticas, entre otras, variando las propiedades electromagnéticas y fisicoquímicas de las nanopartículas (NPs), modeladas con su modificación morfológica, sin alteración de la composición química (Piñero et al., 2017; Vinichenko & Sidorova, 2016). Por tanto, independiente de la aplicación, se requiere evaluar los métodos de síntesis – físicos, mixtos o de soporte y químicos –, siendo los químicos los que posibilitan manipular los parámetros a bajo costo, y es finalmente esto lo que permite el control morfológico y estabilización de las NPs para adaptar sus propiedades y permitir conservarlas en el tiempo (Alymov et al., 2019; Zanella, 2012).

El hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$) es ampliamente estudiado debido a sus múltiples aplicaciones (Blanco et al., 2015; Fleischmann et al., 1971; Navarro et al., 2011), el estudio de la variación de sus parámetros de síntesis por deposición química se ha encaminado en la búsqueda de condiciones donde las $Ni(OH)_2$ NPs posean una distribución controlada del tamaño, forma y composición – incrementando el área superficial electroquímicamente activa que aumente el rango de aplicación y potencial uso en sistemas electroquímicos – (Gnedovets et al., 2019; Vinichenko & Sidorova, 2016). Se ha identificado que la adición de $Co(OH)_2$ no sólo incrementa la conductividad eléctrica de $Ni(OH)_2$ NPs, sino que también contribuye a su estabilización morfológica y de composición química (Deysi et al., 2015; Navarro et al., 2011). Debido a que las propiedades electroquímicas y catalíticas de las $Ni(OH)_2$ NPs están relacionadas con sus propiedades fisicoquímicas, es pertinente estudiar el efecto de los parámetros de síntesis en dichas características.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de nanopartículas de hidróxido de níquel.

1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar el efecto de los parámetros de síntesis como pH, temperatura y composición de las soluciones precursoras, en la morfología de nanopartículas de hidróxido de níquel.
- ✓ Comparar el comportamiento fisicoquímico de nanopartículas de hidróxido de níquel obtenidas bajo diferentes condiciones experimentales.
- ✓ Identificar los posibles mecanismos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas sintetizadas, con base en la teoría de LaMer.

2. Desarrollo de la investigación

2.1 Marco Referencial

El $Ni(OH)_2$ es un material de alta relevancia, debido a sus múltiples aplicaciones de interés. Específicamente, las $Ni(OH)_2$ NPs son utilizadas en electrodos de baterías recargables, baterías para vehículos híbridos y capacitores (pseudo y supercapacitores) (Deysi et al., 2015; Hadden et al., 2019; Hall et al., 2015; Navarro et al., 2011; Y. Wang et al., 2019), así como en aplicaciones de sistemas de producción y almacenamiento de información, sistemas magnéticos, marcadores biológicos o tratamiento de problemas cardiovasculares (Vinichenko & Sidorova, 2016). Adicionalmente, las $Ni(OH)_2$ NPs han sido estudiadas para la degradación catalítica y reductiva de tintes orgánicos producidos en la industria textil (Nagajyothi et al., 2019).

No obstante, la aplicación de mayor interés para el $Ni(OH)_2$ se enfoca en sus propiedades electrocatalíticas que en el estudio de la oxidación anódica parcial de compuestos orgánicos demostró la particularidad de oxidarse de la forma:

$$Ni(OH)_2 \xrightarrow{Fast} NiOOH + H^+ + e^- \quad (1)$$

$$NiOOH + compuesto\ org\acute{a}nico \xrightarrow{Slow} Ni(OH)_2 + productoX \quad (2)$$

al mismo potencial en el cual se oxidan una amplia gama de compuestos orgánicos (Fleischmann et al., 1971), haciendo posible su detección, de forma eficiente, y con un alto grado de sensibilidad (Blanco et al., 2015).

Para incrementar y potenciar las aplicaciones de las $Ni(OH)_2$ NPs, se han estudiado sus métodos de síntesis en la búsqueda de condiciones que permitan una producción estable, una metodología

reproducible, e identificar la influencia de los parámetros de fabricación en la morfología y composición de las NPs resultantes, y, por lo tanto, en sus propiedades. Hasta ahora, diferentes investigadores han logrado identificar los siguientes datos básicos sobre el compuesto $Ni(OH)_2$:

Éste posee dos estructuras polimórficas conocidas como $\alpha - Ni(OH)_2$ y $\beta - Ni(OH)_2$, siendo esta última de simetría trigonal y producida por el envejecimiento de la estructura alfa, mientras que la estructura alfa se compone de capas de la estructura beta orientadas paralelamente a través del plano "ab" y con moléculas de agua intercaladas aportando una hidratación entre 0,41 y 0,7. La hidratación en la estructura alfa no posee enlaces de hidrógeno con el hidróxido y se considera un desorden estructural, así como los esfuerzos mecánicos introducidos por secado o envejecimiento, las impurezas iónicas por contaminación o aleación y las fallas de apilamiento; estos desordenes estructurales son propios del compuesto y afectan sus propiedades electrocatalíticas (R. Wang et al., 2015).

Debido a este polimorfismo se tienen en cuenta ambas estructuras al momento de realizar las evaluaciones en la síntesis, siendo común encontrar mayor presencia de estructura alfa a temperaturas cercanas al ambiente, y un incremento en la presencia de la estructura beta con el incremento de la temperatura. La temperatura ideal de síntesis no tiene consenso, sin embargo, alrededor de los 20°C se obtendrán partículas más dispersas (Vinichenko & Sidorova, 2016), es decir, menos aglomeradas. Los investigadores convienen que si se desea incrementar la vida y la capacidad de carga y descarga de las $Ni(OH)_2$ NPs se debe adicionar el ión Co^{+2} preferiblemente en una sal de igual naturaleza que el compuesto precursor de níquel, aplicando agitación magnética al proceso y realizando centrifugado como método de precipitación. Todo esto es válido para la deposición química o el método coloidal, preferido por su bajo costo y facilidad de modificación

de parámetros. Aún no se resuelve el método para asegurar la duración, estabilidad y almacenamiento de las $Ni(OH)_2$ NPs. (Alymov et al., 2019).

Según la teoría de LaMer las NPs presentarán procesos de nucleación – crecimiento principalmente clasificados en 2 tipos: *a) Difusivos*: en los cuales el tiempo de inducción o prenucleación es extenso y resulta en la disolución de las sales precursoras y las reacciones químicas que generan las especies primarias o embriones de soluto; un tiempo de nucleación corto donde algunos embriones alcanzan el radio crítico para su crecimiento; y un tiempo de crecimiento escaso o inexistente que garantiza la obtención de partículas de escasos nanómetros. Estos procesos son favorecidos por las caídas de concentración de las sales precursoras al entrar en contacto con la base solvente, y por tiempos de reacción cortos producto de procesos de síntesis rápidos; *b) De agregación y coalescencia irreversible:* en los cuales los tiempos de inducción, nucleación y crecimiento son indistintos u ocurren en simultáneo, esto debido a una mayor concentración de la sal precursora que se disuelve y reacciona químicamente generando embriones al tiempo que se alcanza el radio crítico, adicionalmente el tiempo de reacción es más extenso producto de un proceso de síntesis lento, favoreciendo el crecimiento de los núcleos que sirven de sitios preferentes para nucleaciones nuevas, incrementando no sólo el tamaño de partícula sino la aglomeración. Estos procesos pueden favorecerse por incrementos de temperatura que eleven la difusión en el tiempo de crecimiento o por síntesis turbulentas donde la interacción entre núcleos formados favorezca la coalescencia irreversible. (Apéndice A)

2.2 Metodología. El proyecto se dividió en 4 etapas simultáneas: Etapa 0 – revisión bibliográfica; Etapa 1 – síntesis de NPs mediante el método químico aplicando la técnica de síntesis coloidal o deposición química; Etapa 2 – caracterización de las NPs evaluando las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas; Etapa 3 – informe y registro de avances y resultados observados, respuestas evaluadas e inconvenientes presentados durante la síntesis. (Apéndice B).

2.2.1 Síntesis coloidal o deposición química. Basada en el tratamiento alcalino de una sal o aminoácido del metal de interés en un medio acuoso u orgánico que favorezca la formación del hidróxido para seguidamente precipitar y secar. El medio de síntesis o dispersión fue acuoso con presencia de hidróxido para facilitar la donación del ion hidroxilo, en este caso, soda potásica o hidróxido de potasio (KOH). Como precursor del ion Ni^{+2} se hizo uso del sulfato de níquel ($NiSO_4$), siendo esta la sal más abundante, económica y disponible; así mismo, como precursor del ion Co^{+2} se utilizó el sulfato de cobalto ($CoSO_4$) formando así un hidróxido de igual naturaleza. Se probó el uso del surfactante CTAB (bromuro de cetilamonio) que disminuye la tensión superficial y facilita la remoción de las NPs evaluando su influencia en las propiedades de estas. Para realizar la precipitación se usó del método de centrifugado y para el secado las partículas se llevaron a los 80°C, establecidos a partir de la revisión bibliográfica.

Los valores de pH evaluados fueron 9, 10, 11 y 12; las temperaturas de síntesis 22, 35, 50 y 70°C; el tiempo de síntesis dependió de la velocidad de precipitación evaluada entre 10, 20 y 30 gotas por minuto; la concentración de los precursores se estableció con el fin de obtener los valores de pH planteados, siendo ambos parámetros codependientes; la velocidad de agitación del baño se evaluó de 200 a 1200 rpm en intervalos de 200 rpm; velocidad de centrifugado a 6000, 9000 y

12000 gravedades, en tiempos de 5, 10 y 20 minutos. Mediante la variación de estos parámetros de síntesis se evaluaron las variables de estudio como lo son el porcentaje de Co^{+2} adicionado, el pH de la solución y la temperatura de síntesis.

2.2.2 Caracterización de nanopartículas. La variación de las propiedades fisicoquímicas de las $Ni(OH)_2$ NPs se evaluaron mediante el análisis de distribución de tamaño de partícula por difracción de rayo láser (DLS) – donde se analizaron los factores de tamaño de partícula, polidispersidad o aglomeración y cantidad de partículas –, análisis de la morfología mediante ensayo de espectrofotometría de ultravioleta visible, conocido como UV-VIS y microscopía electrónica de barrido SEM – donde se observó la morfología de las partículas, su tamaño y distribución – con la técnica conjunta de espectrometría de dispersión de energía de rayos X – que permitió el análisis composicional puntual –. Para evaluar la respuesta electroquímica de las $Ni(OH)_2$ NPs obtenidas estas se soportaron en electrodos inertes tipo DS220AT y posteriormente fueron evaluados en soluciones de KOH 0,1M realizando voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (50 – 10 mV/s), en las ventanas de potencial donde se evidenció la reacción entre el hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$) y el oxihidróxido de níquel (NiOOH).

Todas las pruebas se realizaron con un “n” mínimo de 3 para aquellas condiciones que se mostraron una estabilidad favorable del coloide.

2.3 Discusión y resultados: Los parámetros de síntesis se establecieron a partir de las revisiones bibliográficas. Las síntesis iniciales (Apéndice D) se realizaron de la siguiente manera:

- Para estudiar la influencia de la agitación (A-B) se seleccionó un pH elevado y conservador de 12 (Apéndice C) que asegura un mayor porcentaje de obtención de $Ni(OH)_2$, y partículas de mayor tamaño donde la variación del parámetro es notoria.
- Para evaluar la influencia del pH se realizaron 3 síntesis (D – F), empleando una agitación magnética de 400 rpm.
- Para estudiar la influencia de la temperatura se realizaron 3 síntesis (G – I) a 35, 50 y 70°C, (Deysi et al., 2015; Hadden et al., 2019; Hall et al., 2015; Navarro et al., 2011). Se seleccionó como estándar el pH 10, el cual asegura NPs de menor tamaño facilitando la observación en la variación de tamaño y dispersión. La temperatura estándar fue 22°C más o menos 2°C (Vinichenko & Sidorova, 2016).
- Finalmente, se varió la velocidad de goteo en 10, 15 y 30 gotas por minuto (J – L), lo cual permitió analizar la influencia del tiempo de reacción.

La segunda fase de síntesis (Apéndice E) se realizó a pH estándar, fundamentado en los resultados del DLS inicial, que concuerdan con lo reportado en literatura. Se comparó con la muestra E de la siguiente manera:

- 3 síntesis de variación de agitación (E1 – E3) para corroborar la correlación con el pH.
- 2 síntesis (E4 – E5) para evaluar la influencia del tiempo de centrifugado, para el cual no parece existir un consenso (Nagajyothi et al., 2019; R. Wang et al., 2015).

- 2 síntesis (E6 – E7) para evaluar la influencia de la velocidad de centrifugado. La velocidad estándar equivalente de 9000 gravedades se seleccionó con base en la literatura (R. Wang et al., 2015) para obtención de NPs ultra pequeñas.
- 2 síntesis (E8 – E9) evaluando el uso de CTAB, las concentraciones son de equivalencia a las mencionadas en la bibliografía. (Budipramana et al., 2014; Hall et al., 2015).

La tercera y cuarta fase (Apéndices F y G) analizaron la influencia de la adición de cobalto así:

- 3 síntesis (Co1 – Co3) variando la relación molar $NiSO_4$:$CoSO_4$ así 1:1, 2:1 y 1:2 utilizando los parámetros de síntesis estándar mencionados. Para las siguientes síntesis (Co4 – Co6) se mantuvo una relación molar $NiSO_4$:$CoSO_4$ igual a 1:1.
- Síntesis a 70°C (Co4) para evaluar el efecto de la temperatura en la precipitación de cobalto como hidróxido (Deysi et al., 2015).
- Síntesis con 20 minutos de agitación adicional (Co5), para evaluar la influencia del tiempo de reacción en presencia del cobalto. Y finalmente, síntesis con adición de CTAB (Co6) como surfactante, evaluando su comportamiento en presencia del cobalto.
- Se realizaron 4 síntesis (S1 – S4) con adición de cobalto en relación porcentual molar en solución de 100 – 0, 90 – 10, 80 – 20 y 70 – 30 de $NiSO_4$ – $CoSO_4$. Se valuó la influencia de la presencia del Co^{+2} en la respuesta electroquímica de las NPs, analizando los posibles mecanismos de reacción y asociación de los sustratos.

2.3.1 Análisis Granulométrico. Al realizar la evaluación del tamaño de partícula mediante difracción de rayo láser se obtuvieron los resultados observados en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados DLS. Medición de cantidad, tamaño de partícula y polidispersidad para fases alfa y beta.

Prueba	α - $Ni(OH)_2$				β - $Ni(OH)_2$				Observaciones
	Pdi	Cr	S [nm]	%	Pdi	Cr	S [nm]	%	
A	0,565	251,3	577,5	99,2	0,883	278,9	327,7	84,1	S máx 4000
B	0,974	218,6	279,6	83,5	0,816	221,8	739,5	99,1	S máx 1000
C	0,156	320,3	5002	100	0,657	386,9	4983	100	-
D	1,000	197,3	341,5	94,6	0,743	189,6	185,8	70,1	S máx 1000
E	1,000	8,5	***99,53***	97,2	1,000	14,8	***106,3***	100	***S máx 696***
F	1,000	11,7	153	100	1,000	4,0	497,6	100	-
G	0,615	50,9	818,3	58,7	1,000	86,4	198,7	74,5	***S máx 400***
H	1,000	74,4	333	85,5	0,747	49,2	724,8	100	-
I	0,508	54,7	847	100	1,000	98,6	170,6	83,9	-
J	0,617	3,6	504,7	100	0,464	3,4	541,9	100	-
K	0,603	4,1	451,7	69,7	1,000	5,6	239,2	100	***S mín 200***
L	0,926	2,5	2,535	100	0,797	2,3	1,165	100	-
E1	***0,384***	1,1	***5,853***	100	0,553	1,2	***1,256***	100	-
E2	1,000	19,6	415,8	100	0,752	15,9	784,8	100	-
E3	0,479	12,7	377,1	51,1	0,681	16,6	833	100	***S máx 874***
E4	***0,555***	9,9	470,2	98,3	0,824	10	361,1	87,4	***S máx 3829***
E5	1,000	7,9	624,2	100	1,000	6,1	***1,985***	100	-
E6	0,705	6,9	193,2	51,6	0,886	9,6	507,4	100	***S máx 566,7***
E7	1,000	5,3	343,5	100	0,632	3,5	***1,301***	100	-
E8	0,638	6	***134,6***	83,3	***0,542***	8	***0,7234***	100	***S máx 535,6***
E9	1,000	8	***111,6***	98,2	0,605	6	***132,6***	96,7	***S máx 515***
Prueba	α - Ni-$Co(OH)_2$				β - Ni-$Co(OH)_2$				Observaciones
	Pdi	Cr	S [nm]	%	Pdi	Cr	S [nm]	%	
Co1	0,707	72,4	791,7	100	0,525	66,7	1,083	67,8	***S mín 607,6***
Co2	0,870	56,8	796,2	54,2	1,000	97,7	384,3	100	***S mín 169,6***
Co3	1,000	130,3	710,6	61,9	0,621	82,4	639,9	100	***S mín 291,2***
Co4	0,648	90,7	813,4	100	***0,493***	***157,9***	***52,86***	***100***	***β - Ni-Co(OH)2***
Co5	1,000	***177,6***	***150,5***	100	***0,510***	***177,6***	454,7	74,4	S máx 1484
Co6	0,816	16,4	***80,05***	98,9	1,000	26,7	221	100	***S máx 428,1***
Pdi - Polidispersidad/Aglomeración; Cr - Cantidad de partículas; S - Tamaño									

Al comparar las muestras A, B y C se observa que en la muestra B a 400 rpm se obtienen las partículas de menor tamaño, con una alta polidispersidad o alta aglomeración – con un tamaño

máximo registrado de 1000 nm – y homogeneidad en la cantidad de partículas de fase alfa y beta; estos tamaños de partícula obtenidos están en acuerdo con la teoría de LaMer, ya que en presencia de turbulencia se generan partículas de gran tamaño mediante un mecanismo de crecimiento por coalescencia irreversible (LaMer & Dinegar, 1950; You & Fang, 2016).

Comparando las muestras B, D, E y F es indiscutible la superioridad de la síntesis a pH 10 (prueba E), la cual denota NPs de aproximadamente 100 nm con un 2,8% de partículas alfa de tamaño máximo de 696 nm, a pesar de registrar una alta polidispersidad. Es notorio que el uso de pH inferiores a 12 no sólo favorece la formación de partículas más pequeñas, sino que también restringe la cantidad de partículas obtenidas. Con base en la teoría de LaMer, debido al rápido decaimiento en la concentración del soluto se genera un mecanismo de crecimiento difusivo limitado con partículas de tamaños de orden menor (LaMer & Dinegar, 1950; Luna Criado & Mendoza Reséndez, 2008), coherente con el resultado obtenido donde la sal se encuentra en una baja concentración que decae rápidamente al ponerse en contacto con la base.

Evaluando las muestras E, G, H e I, se determina que, para el proceso de síntesis propuesto, la temperatura de 22°C es la adecuada para la obtención de NPs de menor tamaño, mientras que el incremento de la temperatura favorece la obtención de una mayor cantidad de partículas.

Al comparar las muestras E, J, K y L se observa que incrementar la velocidad de goteo reduce el tamaño de partícula, siendo 30 gotas por minuto la velocidad a la cual se obtuvieron las partículas más pequeñas en ambas fases polimórficas alfa y beta. Dado que la velocidad de goteo determina directamente el tiempo de síntesis, a mayor velocidad menor será el tiempo de reacción y se generarán mecanismos de crecimiento difusivos limitados de acuerdo con la teoría de LaMer. A pesar de esto, se utiliza como velocidad estándar 22 gotas por minuto, con el fin de obtener

mayor cantidad de partículas sin sacrificar significativamente el tamaño y debido a la facilidad del control del parámetro en medio del proceso.

Como se observa en la Tabla 1, no es suficiente el uso de un pH bajo para obtener NPs de menor tamaño (0 – 200 nm), sino que la sinergia de los parámetros de síntesis afectan el resultado obtenido. Es entonces cuando al comparar las pruebas E1 a E3 se presenta una mejora de la polidispersidad a medida que se reduce la agitación y así mismo el tamaño de partícula. Se observa también cómo en la muestra E1 (800 rpm y pH 10) se obtienen NPs más pequeñas que las obtenidas en la muestra E (400 rpm y pH 10), esto se justifica dado que a pesar de ser 800 rpm una alta agitación, se forma un vórtice en solución superior en magnitud al generado a 400 rpm sin presentar turbulencia, mientras que en las pruebas E2 y E3 (1000 y 1200 rpm respectivamente) se genera una zona turbulenta en la solución, incrementando el tamaño de partícula; esto indica que no hay precisamente una sola velocidad de agitación ideal, y, por lo tanto, es necesario aplicar una velocidad bajo la cual se dé una agitación completa de la solución sin zonas de turbulencia, ya que ésta favorece los mecanismos de crecimiento por coalescencia irreversible. (LaMer & Dinegar, 1950; You & Fang, 2016)

En E4 y E5 se corrobora que 10 minutos es un tiempo propicio para precipitar y aglomerar las partículas para su lavado, sin afectar su redisolución y su tamaño, observando que con tiempos de centrifugado insuficientes se disminuye la polidispersidad pero se precipitan las partículas grandes, arriesgando descartar las pequeñas (< 200 nm) al momento de lavar el precipitado, ya que éstas pueden quedar aún en suspensión. Por otro lado, un tiempo de centrifugado excesivo genera una alta polidispersidad y favorece el crecimiento de las partículas en fase alfa. En las pruebas E6 y E7 hay un comportamiento similar, una escasa fuerza centrífuga o el uso excesivo de esta genera

la obtención de partículas grandes, en ambas fases (prueba E6 – escasa –), y en fase alfa (prueba E7 – excesiva –); además, no se logra una homogeneidad en los tamaños obtenidos para ambas fases ni en la polidispersidad de las mismas.

En E8 y E9 no se observa un beneficio del surfactante, dado que el tamaño de partícula no se disminuye, y se reduce la homogeneidad del tamaño de las fases. Se destaca la disminución de la polidispersidad en la prueba E8, siendo esta la ventaja del uso de surfactante bajo la concentración 0,003 [M] y a las condiciones de síntesis evaluadas.

Por otra parte, se pudo determinar que la adición del ion Co^{+2} no limitó el crecimiento de las NPs ni lo redujo; por el contrario, se obtuvieron tamaños superiores a los evaluados bajo las condiciones estándar observadas en la muestra E y en las muestras E1 – E9, sin embargo, se identifica como ventaja el incremento en cantidad de partículas obtenidas incluso a bajos pH lo que puede significar un beneficio para el proceso de síntesis y una ampliación del rango de pH de trabajo. Al comparar, (pruebas Co1, Co2 y Co3) el uso de una mayor concentración molar de $NiSO_4$ con relación a la de $CoSO_4$ se ve favorable, obteniendo partículas en promedio más pequeñas. Se presenta una disminución en la polidispersidad al incrementar la temperatura (pruebas Co1 – Co4), esto debido a que la temperatura favorece la precipitación del Co^{+2} que al formar el hidróxido envuelve a las partículas de $Ni(OH)_2$ evitando la aglomeración; la agitación post síntesis (prueba Co5) favoreció la polidispersidad de la fase beta, un menor tamaño en la fase alfa y homogeneidad en la cantidad de partículas de ambas fases. Por último, el uso de surfactante (prueba Co6) favoreció la obtención de partículas más pequeñas en ambas fases, alfa y beta, con tamaños más congruentes entre sí que en las demás muestras evaluadas, aunque la cantidad de partículas obtenidas se redujo considerablemente.

2.3.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido - SEM. Se analizaron las muestras Co5, Co4, E y L, obteniendo imágenes definidas en las muestras Co4 y L (Figura 1).

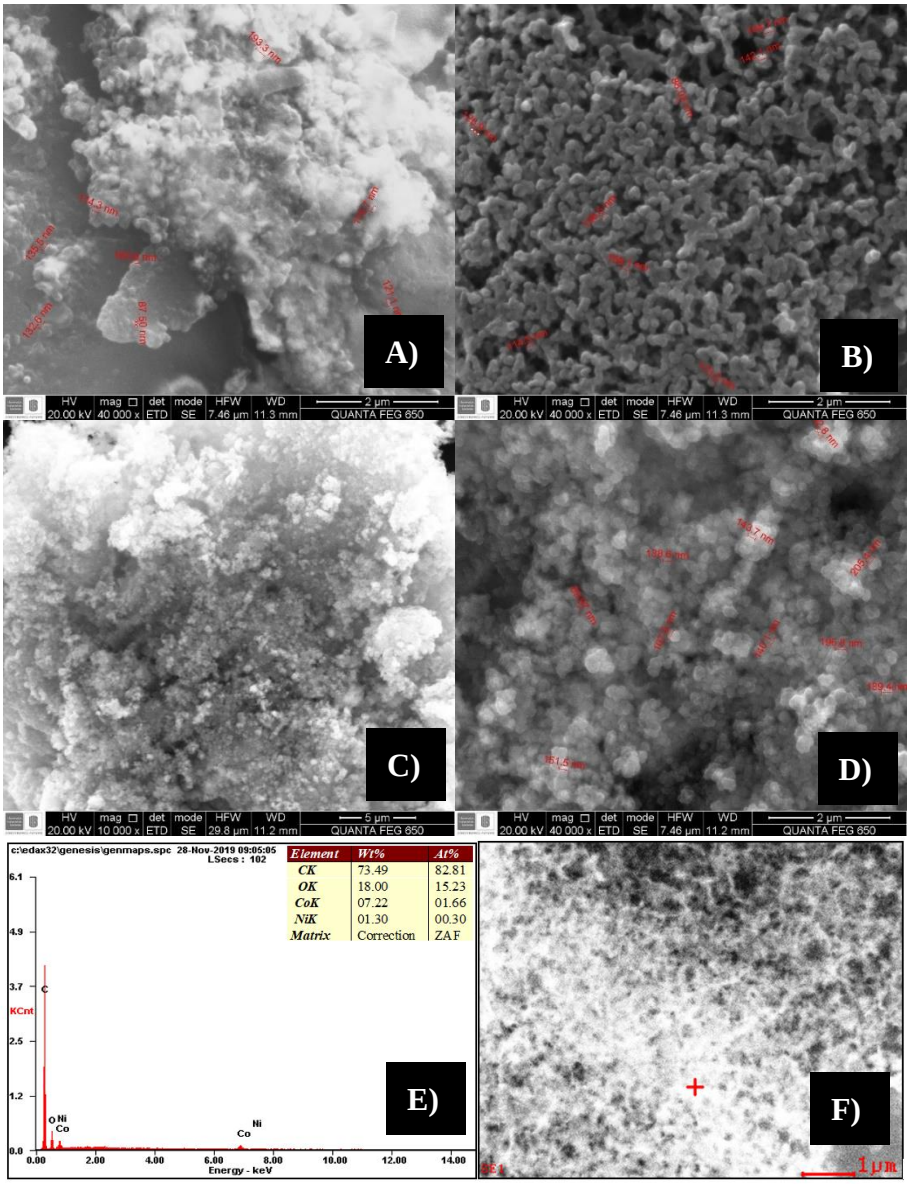


Figura 1. Análisis SEM – EDS para observación de la morfología de las NPs.
A y B) muestra Co4 a 40.000X observación de 2 zonas de la muestra se observa la morfología esferoidal obtenida mediante deposición química y la organización de enrejado aportada por la adición de cobalto. C y D) muestra L a 10.000X y 40.000X respectivamente para misma zona de la muestra, se observa alta aglomeración registrada en las pruebas granulométricas y dificultad para detección de tamaños reales en el conglomerado. E y F) Análisis puntual de composición en muestra Co4, se observa precipitación de casi 6 veces cobalto en comparación al níquel debido al favorecimiento ofrecido por la temperatura (70°C). (Todas las muestras se recubrieron con carbono y se observaron a un voltaje de aceleración de 20kV en alto vacío).

En la Figura 1 se observa una precipitación de partículas de tipo esferoidal propias de la deposición química, siendo más uniformes y de apariencia compacta las partículas de la muestra Co4 (Figura 1b), corroborando el beneficio de la adición de cobalto en la estabilización de la forma, con una estructura típica de enrejado o entramado (Navarro et al., 2011; Y. Wang et al., 2019). La muestra L exhibe una alta aglomeración y poca uniformidad de las partículas, acorde a la evaluación de polidispersidad (Tabla 1). El análisis composicional puntual en la muestra Co4 denota la presencia de cobalto y níquel en el enrejado formado, siendo la precipitación de cobalto 6 veces mayor que la de níquel, esto debido al aumento de la temperatura de síntesis, a pesar del hecho que dichos iones fueron adicionados en proporción molar 1:1.

2.3.3 Análisis Electroquímico. Los resultados de las voltametrías realizadas a las muestras sintetizadas se pueden observar en los apéndices H – J para cada fase de síntesis, respectivamente.

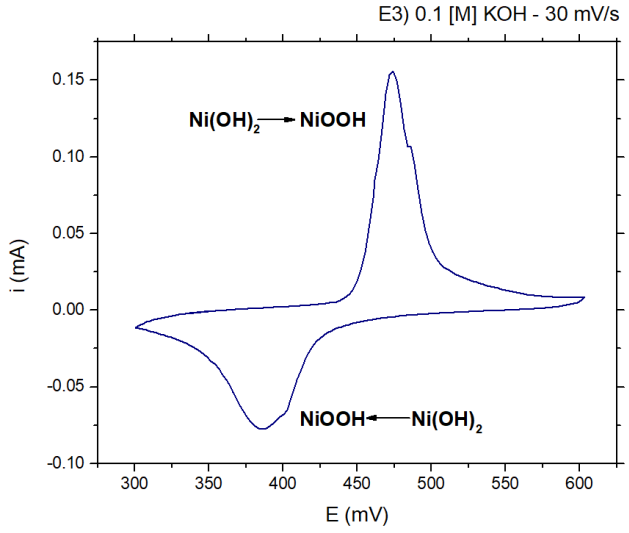


Figura 2. Voltametría cíclica de Ni(OH)2.
Proceso auto catalítico del compuesto de hidróxido de níquel. Ventana de potencial de 300 a 600 (mV) a una velocidad de barrido de 30 mV/s en un sistema acuoso en solución KOH 0.1M.

En la Figura 2 se muestra la respuesta típica obtenida al evaluar el electrodo ensamblado con nanopartículas de $Ni(OH)_2$ en una solución de KOH 0.1 [M]. En la voltametría obtenida, se observa que al realizar el barrido de potencial en sentido positivo se registran corrientes de oxidación desde los 435 mV con un máximo aproximadamente a 475 mV. Esta corriente corresponde a la oxidación superficial del $Ni(OH)_2$ para formar NiOOH, de acuerdo con la reacción mostrada en la ecuación 1. En el barrido negativo se presenta la reducción del oxihidróxido regenerando el hidróxido superficial. En este caso se observan dos máximos de reducción a 410 y 380 mV aproximadamente, estos se atribuyen a las fases alfa y beta del hidróxido. La similitud de las cargas de oxidación y reducción (área bajo la curva) se relaciona con la reversibilidad del proceso, que es un indicativo de la regeneración del hidróxido. El principal interés de este tipo de electrodos se encuentra en la capacidad que tiene el NiOOH para oxidar especies orgánicas (ecuación 2) regenerándose el $Ni(OH)_2$, este proceso autocatalítico permite el uso de los electrodos por largos tiempos manteniendo su estabilidad.

En el Apéndice H se muestran las comparaciones realizadas entre A – L, observándose que:

- Contrario a lo que se esperaría, al comparar las curvas A, B y C, esta última tiene una mayor respuesta, lo que indica una mayor capacidad de oxidación, no obstante, la respuesta es inestable. En la curva A se observa la menor respuesta, con una amplia zona bajo la curva para la zona de oxidación, y una zona de reducción menor, lo que indica que estas partículas presentarán un proceso que será menos reversible con su uso. Luego, la muestra B exhibe una voltametría con una respuesta estable y con un pico de corriente alto, además sus zonas de reducción y oxidación son similares entre sí, haciendo el proceso cuasi reversible. Ambas curvas, B y C, se encuentran en la misma zona de la

gráfica, mientras que la curva A se desplaza a potenciales positivos, siendo probable el incremento de la resistencia eléctrica a la transferencia electrónica (RCT) en esta última.

- En B, D, E y F lo primero que resalta es la falta de reacción en la muestra F, debido al bajo pH de síntesis utilizado, que como muestra el diagrama de Pourbaix (Apéndice C) se encuentra en el límite del rango de precipitación del $Ni(OH)_2$. Las curvas B y E poseen sus picos de oxidación en la misma zona de potencial lo que puede indicar una RCT similar; sin embargo, la respuesta de corriente en la curva B es muy superior en comparación – 25 veces superior – y así mismo la respuesta en la curva D supera en más de 10 veces a la respuesta de la curva E. Estos resultados podrían parecer contradictorios, dado que a menores tamaños de partícula se favorece el incremento del área superficial disponible o electroquímicamente activa, lo que debería incrementar la respuesta y por tanto la capacidad de oxidación, no obstante, en la muestra E la cantidad de partículas es menor que en las anteriores, esto debido a que, a bajos valores de pH se generan menores cantidades de partículas para iguales volúmenes de solución, disminuyendo la cantidad de NPs dispuestas en el sensor DS220AT. Por lo tanto, las muestras con cantidades de partículas menores y partículas más pequeñas tendrán menos áreas electroquímicamente activas (AEA) que las muestras de partículas grandes y en mayor cantidad.
- En las curvas E, G, H e I se observa la influencia de la temperatura en la respuesta electroquímica, siendo el mejor parámetro aparente la síntesis H a 50°C, este debido a una mayor AEA por mayores cantidades de partículas de gran tamaño.
- En E, J, K y L se puede observar que las mayores respuestas se obtienen de las muestras J y L, siendo respectivamente la menor y la mayor velocidad de goteo, dado que para

ambas muestras la cantidad de partículas fue cercana, hay un mejor comportamiento en la muestra L de 30 gotas por minuto a pesar de observarse un pico de corriente menor, debido a que para cantidades de partículas similares en iguales volúmenes, la muestra J posee mayor área superficial pero una AEA menor.

En el Apéndice I se muestran las comparaciones entre E y E1 – E9, observándose que:

- En E1 a E3 nuevamente se denota una mayor capacidad de oxidación a mayor velocidad de agitación debido al incremento del AEA, a pH 10 esta respuesta es más estable. Se observa un incremento en la RCT por desplazamiento de la curva a potenciales positivos.
- En E4 y E5 se observa una capacidad de oxidación mayor y similar entre ambas curvas, las cuales además se desplazan indicando un posible aumento de la RCT. Nuevamente se observa la influencia del incremento del AEA.
- Las curvas E6 y E7 presentan mayor capacidad de oxidación en E6 que presenta partículas de mayor tamaño y así mismo una posible mayor RCT, en E7 las partículas grandes favorecieron la capacidad de oxidación, sin embargo, esta al igual que la posible RCT es menor, atribuible a la presencia de partículas de fase beta de menor tamaño.
- Observando E8 y E9 se puede afirmar que, para la metodología de síntesis estudiada, el uso del surfactante no solo afecta el tamaño de partícula, sino que las inhibe de reaccionar electroquímicamente, mostrando la ausencia de oxidación y reducción en ambas condiciones. Este comportamiento es atribuible a una remoción insuficiente del surfactante, el cual genera una capa hidrofóbica alrededor de las partículas, aislándolas del medio en solución y evitando la reacción o respuesta de estas.

El Apéndice J muestra las curvas en la tercera fase con adición de cobalto, determinando que:

- En la comparación de proporciones molares 1:1, 2:1 y 1:2 (pruebas Co1, Co2 y Co3 respectivamente), la mayor capacidad de oxidación se obtuvo con mayores proporciones de Co^{+2} en solución, siendo además un proceso cuasi reversible. Adicionalmente, se observa un solo pico de oxidación y reducción lo que indica una posible interacción aleante entre el Ni^{+2} y el Co^{+2} al reaccionar para la formación del hidróxido. A mayor proporción de Ni^{+2} se observan dos picos de oxidación que indican la presencia de Co^{+2} independiente del Ni^{+2}, sin embargo, la zona de reducción es indistinta, pudiendo relacionar esta anomalía con una relación de amalgamiento entre ambos compuestos al formar sus respectivos hidróxidos. Para proporciones iguales de ambos compuestos se presenta la presencia de dos picos en ambas zonas, y una disminución notoria y considerable en la capacidad de oxidación, propia de un proceso de recubrimiento del $Co(OH)_2$ a las $Ni(OH)_2$ NPs, donde ambas fases se encuentran separadas químicamente, y el recubrimiento del $Co(OH)_2$ genera un aislamiento que reduce la capacidad oxidativa.
- Al observar las 3 gráficas restantes exhibidas en el Apéndice J es claro que la variación de los parámetros en presencia de Co^{+2}, favorecen la respuesta electroquímica estable; se puede atribuir a la formación de una aleación entre el Ni^{+2} y el Co^{+2} al formar el hidróxido, bien sea por el aumento de la difusión y la solubilidad debido al incremento de la temperatura, por un mayor tiempo de reacción debido a la agitación, o por el favorecimiento de la interacción entre iones metálicos mediante el uso de surfactante. Sin embargo, en cuanto a capacidad de oxidación el parámetro favorable es la agitación post síntesis con picos de corriente mayores en un proceso cuasi reversible; la temperatura pese a estabilizar la respuesta electroquímica, disminuye la capacidad de

oxidación, comportamiento relacionado con el favorecimiento de precipitación de iones Co^{+2}. A pesar de la respuesta observada, se sigue recomendando la limitación de uso del surfactante bien sea en cantidad o concentración, ya que pese a estabilizar la respuesta, la capacidad de oxidación no incrementó significativamente.

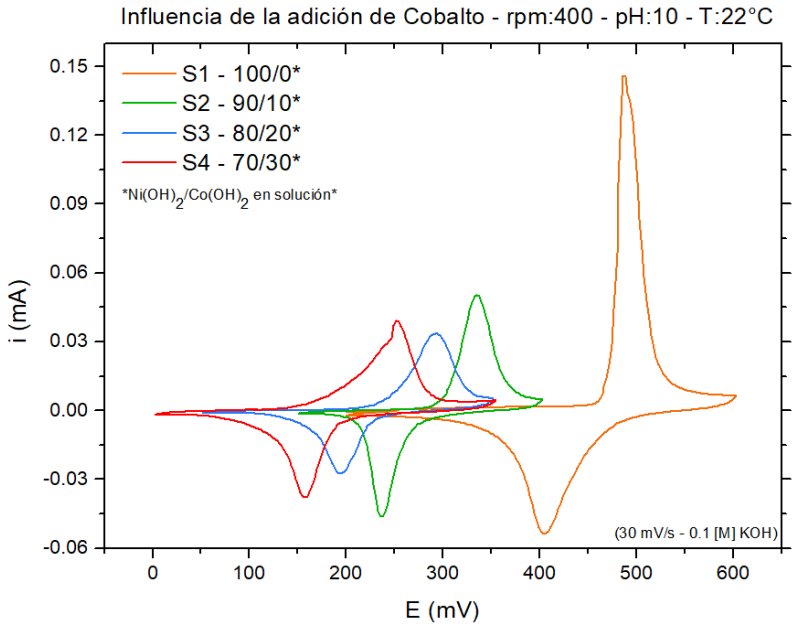


Figura 3. Voltametrías en compuestos con adición de cobalto.
Variación de respuesta electroquímica para $Ni(OH)_2$ NPs presuntamente aleadas con Co^{+2}. Velocidad de barrido de 30 mV/s en un sistema acuoso en solución KOH 0.1M. se observa desplazamiento a potenciales negativos al incrementar la adición de Co^{+2}.

Finalmente, la Figura 3 compara las muestras con adición porcentual de cobalto, observándose que, en todas se presume una relación aleante entre los iones precursores al formar el hidróxido, debido a la presencia de un único pico de oxidación y reducción. A mayor disposición de Ni^{+2} para formación de hidróxido en solución (S1), se tendrá un incremento en la capacidad de oxidación, mientras que al aumentar la presencia de cobalto disponible en solución (S2 – S4) la respuesta oxidativa se reduce; sin embargo, los picos de oxidación y reducción y sus respectivas áreas bajo la curva se hacen similares, siendo esto un beneficio para la reversibilidad de la reacción,

relacionado con la mejoría en la capacidad de carga y descarga aportada por la adición del ion cobalto (Deysi et al., 2015; Navarro et al., 2011; Y. Wang et al., 2019). Lo que más destaca del comportamiento observado con la adición de Co^{+2} es el desplazamiento hacia potenciales menos positivos, que se relaciona con un cambio termodinámico que favorece el uso de las NPs, implicando la necesidad de una menor energía para cualquier aplicación de estas. Adicionalmente, el desplazamiento de potencial podría beneficiar el proceso con una disminución de la RCT. Cabe destacar que con una adición del 10% de cobalto se logran obtener estos beneficios sin afectar en mayor medida la respuesta electroquímica.

2.3.4 Análisis UV – VIS.

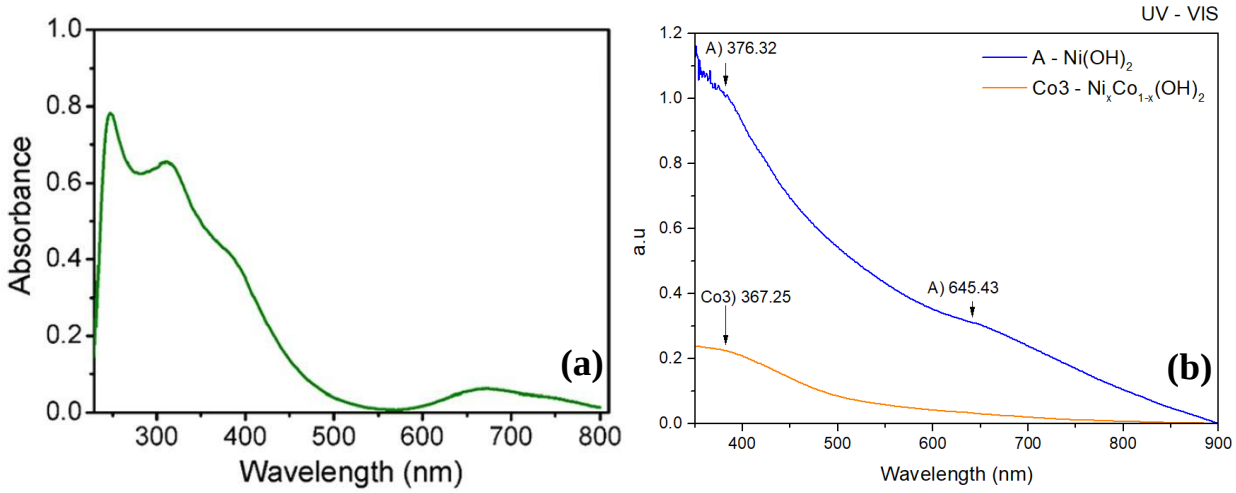


Figura 4. Respuesta espectrofotométrica.
Se muestra la respuesta del análisis UV-VIS realizado a las muestras y la comparación con la respuesta común del compuesto $Ni(OH)_2$. Curva a) respuesta espectrofotométrica típica para el compuesto $Ni(OH)_2$ (Halder et al., 2018). Curva b) respuestas de las muestras A y Co3 registradas.

Se obtuvieron resultados significativos para las muestras A – D, Co1 – Co6; las muestras E – L, E1 – E9, S1 – S4 mostraron respuestas poco precisas, atribuibles a la poca concentración de partículas en solución. (Figura 4). En las muestras A a la D se observó la presencia de dos picos

entre 370 – 400 nm y 630 – 650 nm propios del $Ni(OH)_2$ (Carpenter & Corrigan, 1989; Halder et al., 2018; Qi et al., 2008), corroborando su presencia en solución, adicionalmente los picos de absorbancia entre 370 y 400 nm fueron más pronunciados en todas las curvas, un desplazamiento al azul que refleja la presencia de partículas con morfología esferoidal (Noguez, 2007), esperadas por el método de síntesis empleado – deposición química o síntesis coloidal – que suele producir partículas esféricas (Hall et al., 2015). Las curvas Co1 – Co6 mostraron un comportamiento acorde al análisis planteado previamente: en Co3 – Co6 se observó un único pico entre 360 y 390 nm, presumiendo un comportamiento aleante entre el Ni^{+2} y el Co^{+2}, favoreciendo la obtención de partículas esféricas. La curva Co1 presentó dos picos en longitudes de ondas propias del $Ni(OH)_2$, favoreciendo encontrarlo de forma independiente, siendo el pico hacia los rojos pronunciado, lo que podría relacionarse con la presencia del $Co(OH)_2$ como recubrimiento, esperándose partículas más cubicas o aplanadas. Finalmente, para la curva Co2 se observaron dos picos propios del $Ni(OH)_2$, sin embargo, ambos poseyeron fueron similares en magnitud, presumiendo el amalgamiento entre los hidróxidos, se espera entonces que las partículas de esta muestra tengan geometrías irregulares con presencia de muchas caras y vértices (Noguez, 2007).

3. Conclusiones

Se evaluó la influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de nanopartículas de hidróxido de níquel tales como tamaño, aglomeración, forma y respuesta electroquímica determinando que:

- El hidróxido de níquel se produce según el diagrama de Pourbaix en un rango de pH 9 a 13, donde a pH más básico se obtendrán nanopartículas de mayor tamaño con una mayor tendencia a la aglomeración y de morfología esferoidal, mientras que a menores valores de pH las nanopartículas serán de menor tamaño. Se observó que a pH igual a 10 hay una mayor influencia de los diferentes parámetros de síntesis en la morfología.
- Para la metodología de síntesis estudiada, el incremento de la temperatura no favorece la producción de nanopartículas más pequeñas, en cambio, se produce un incremento en el tamaño y heterogeneidad entre las fases polimórficas alfa y beta. No se identifica la temperatura como un factor determinante en la morfología.
- La composición de las soluciones precursoras es un factor determinante en la morfología de las nanopartículas, observándose una esferificación mayor con la presencia del ion Co^{+2} en solución y su reacción en la transformación a hidróxido con el ion Ni^{+2}. Para la metodología estudiada, el ion Co^{+2} no favorece la reducción del tamaño de partícula.
- El comportamiento fisicoquímico del hidróxido de níquel exhibe un incremento en la capacidad de oxidación en nanopartículas sintetizadas a pH muy básicos, temperatura de 50°C, altas velocidades de agitación, bajas velocidades de goteo, velocidades y tiempos de centrifugado escasos o excesivos y sin uso de surfactante, debido a la precipitación de mayor

cantidad de partículas de gran tamaño que aumentan el área electroquímicamente activa. Se muestra también un posible incremento en la resistencia eléctrica a la transferencia de carga observada en el desplazamiento a potenciales positivos de la curva voltamperométrica.

- A valore menores de pH, velocidades de agitación sin turbulencia en solución, temperatura de 22 °C, velocidad de goteo elevada, y velocidad de centrifugado cercano a los 10000 rpm con tiempos cortos para bajos volúmenes se observan respuestas electroquímicas más estables, con mayor capacidad de carga y descarga y una posible menor RCT.
- La adición del ion Co^{+2} en solución (en porcentaje de máximo el 10%) favorece la capacidad de carga y descarga del compuesto formado, incrementando la reversibilidad de la reacción, y favorece una posible disminución de la RCT. Concentraciones de Co^{+2} superiores al 10% reducen considerablemente la capacidad de oxidación del compuesto.
- Las nanopartículas de hidróxido de níquel crecerán mediante los dos mecanismos – difusivo limitado y agregación con coalescencia irreversible – propuestos por LaMer, dependiendo de sus parámetros de síntesis: se dará un mecanismo de nucleación y crecimiento difusivo para las nanopartículas sintetizadas a bajos pH, con bajas concentraciones de las sustancias precursoras, velocidades de agitación que no generen turbulencia, velocidades de goteo mayores y temperaturas cercanas al ambiente, siendo estos parámetros los que garanticen un tiempo de reacción menor que genere fases de nucleación y crecimiento distintivas, con un tiempo de crecimiento limitado, así mismo donde se evite la interacción de los núcleos formados. Finalmente, se dará un mecanismo de nucleación y crecimiento por agregación con coalescencia irreversible en nanopartículas sintetizadas a pH elevados, altas temperaturas, velocidades de agitación turbulentas, altas concentraciones de las sustancias

precursoras y bajas velocidades de goteo, donde se favorezca un prolongado tiempo de reacción en el cual los procesos de nucleación y crecimiento sean indistintos, el tiempo de crecimiento aumente, donde además haya mayor formación de núcleos, las nanopartículas formadas sirvan de zonas preferentes para la nucleación generando agregados y la interacción entre núcleos sea alta generando la coalescencia irreversible.

4. Recomendaciones

- Como recomendación inicial se propone la síntesis de nanopartículas de hidróxido de níquel bajo parámetros estándar como pH 10 y temperatura inferior a 50 °C cercana al ambiente (22 °C) en volúmenes de solución mucho mayores que favorezcan la síntesis de mayores cantidades de partícula, la agitación en solución deberá ajustarse según el volumen para evitar la turbulencia y el centrifugado a 9000 gravedades por 10 min para muestras entre 30 y 50 mL de solución las cuales se concentren una vez finalice la síntesis.
- Se recomienda el uso de procesos adicionales para la remoción del surfactante y el análisis de las nanopartículas posterior a este para ampliar el conocimiento de su influencia en las propiedades fisicoquímicas de estas.
- Se recomienda el uso máximo de 10% de una sal precursora de cobalto para el aporte del ion en la formación del hidróxido, sin embargo, se propone necesario el análisis composicional mediante DRX u otras técnicas para comprobar la eficiencia de precipitación del ion cobalto, su relación con el ion de níquel en la formación del hidróxido y la proporción en sólido de ambos.

Referencias Bibliográficas

Alymov, M. I., Rubtsov, N. M., Seplyarskii, B. S., Zelensky, V. A., Ankudinov, A. B., Kovalev, I. D., Kochetkov, R. A., Shchukin, A. S., Petrov, E. v., & Kochetov, N. A. (2019). Synthesis of Nickel Nanoparticles with Controlled Pyrophoricity and Average Size. *Doklady Chemistry*, *484*(1), 19–23. https://doi.org/10.1134/s0012500819010014

Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borrás, C., & Scharifker, B. R. (2015). A novel nickel nanowire amperometric sensor: Direct current vs. alternating current strategies for ethanol, acetaldehyde and acetylcholine detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *740*, 61–67. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.12.028

Budipramana, Y., Suprapto, Ersam, T., & Kurniawan, F. (2014). Synthesis nickel hidroxide by electrolysis at high voltage. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, *9*(11), 2074–2077. https://www.researchgate.net/publication/280571253%0ASynthesis

Carpenter, M. K., & Corrigan, D. A. (1989). Photoelectrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films. *Journal of the Electrochemical Society*, *136*(4), 1022–1026. https://doi.org/10.1149/1.2096777

Deysi, C., leyva elvira, & Neicis, C. (2015). Obtención de hidróxido de níquel a escala de laboratorio Obtaining of Hydroxide of Nickel to Scale of Laboratory. *Centro de Investigaciones Del Níquel (CEDINIQ), Cuba.*, 308–321.

Fleischmann, M., Korinek, K., & Pletcher, D. (1971). The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *31*(1), 39–49. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80040-2

Gnedovets, A. G., Zelenskii, V. A., Ankudinov, A. B., & Alymov, M. I. (2019). Hierarchically Structured, Highly Porous Nickel Synthesized in Sintering–Evaporation Process from a Metal Nanopowder and a Space Holder. *Doklady Chemistry*, *484*(2), 64–67. https://doi.org/10.1134/s0012500819020022

Hadden, J. H. L., Ryan, M. P., & Riley, D. J. (2019). Examining the charging behaviour of nickel hydroxide nanomaterials. *Electrochemistry Communications*, *101*(November 2018), 47–51. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.02.012

Halder, M., Islam, M. M., Singh, P., Singha Roy, A., Islam, S. M., & Sen, K. (2018). Sustainable Generation of Ni(OH)2 Nanoparticles for the Green Synthesis of 5-Substituted 1 H-Tetrazoles: A Competent Turn on Fluorescence Sensing of H2O2 [Research-article]. *ACS Omega*, *3*(7), 8169–8180. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01081

Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., & MacDougall, B. R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *471*(2174). https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792

LaMer, V. K., & Dinegar, R. H. (1950). *Journal of T H E Aeronautical Sciences*. *8*(8), 1953.

Luna Criado, C., & Mendoza Reséndez, R. (2008). Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas. *Ciencia UANL*, *XI*(3), 244–254. https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2663324.pdf

Nagajyothi, P., Deyarayapalli, K., Tettey, C., Prabhakar, S., & Shim, J. (2019). Eco-friendly green synthesis: Catalytic activity of nickel hydroxide nanoparticles. *Materials Research Express*. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab04e4 Manuscript

Navarro, E. L., Sánchez, D. C., & Flores, N. C. (2011). ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA ELECTRODOS POSITIVOS DE BATERÍAS RECARGABLES ALCALINAS. *IV CONGRESO CUBANO DE MINERIA (MINERIA´2011) IV Simposio Minería y Metalurgia (MINIMETAL)*, *IV*, 1–7.

Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *Journal of Physical Chemistry C*, *111*(10), 3606–3619. https://doi.org/10.1021/jp066539m

Piñero, S., Camero, S., & Blanco, S. (2017). Silver nanoparticles: Influence of the temperature synthesis on the particles' morphology. *Journal of Physics: Conference Series*, *786*(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001

Qi, Y., Qi, H., Li, J., & Lu, C. (2008). Synthesis, microstructures and UV-vis absorption properties of β-Ni(OH)2 nanoplates and NiO nanostructures. *Journal of Crystal Growth*, *310*(18), 4221–4225. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.047

Vinichenko, Y. P., & Sidorova, E. N. (2016). Synthesis and characterization of nickel hydroxide nanoparticles obtained by chemical deposition method under different precipitation conditions. *Journal of Physics: Conference Series*, *741*(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012194

Wang, R., Lang, J., Liu, Y., Lin, Z., & Yan, X. (2015). Ultra-small, size-controlled Ni(OH)2 nanoparticles: Elucidating the relationship between particle size and electrochemical performance for advanced energy storage devices. *NPG Asia Materials*, *7*(6), e183-7. https://doi.org/10.1038/am.2015.42

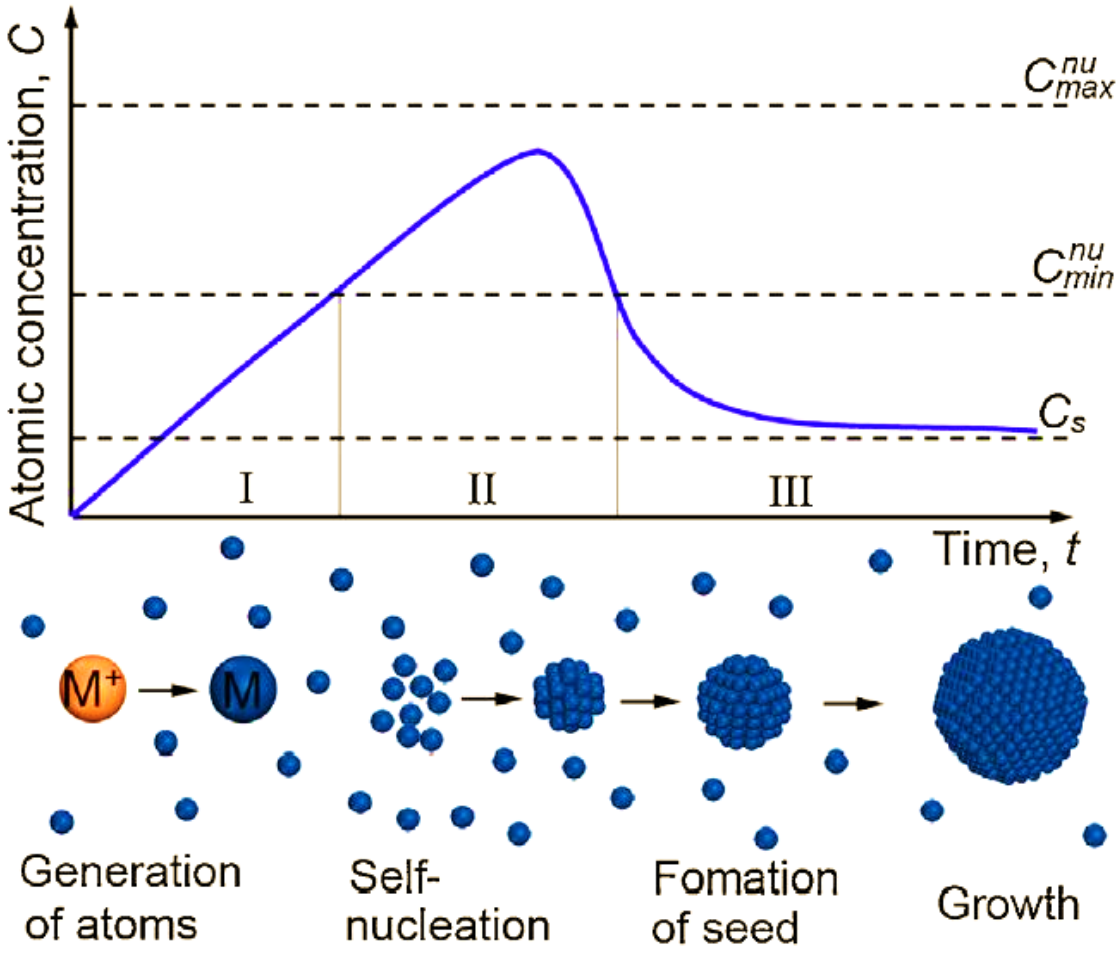
Wang, Y., Liu, R., Sun, S., & Wu, X. (2019). Facile synthesis of nickel-cobalt selenide nanoparticles as battery-type electrode for all-solid-state asymmetric supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, *549*, 16–21. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.049

You, H., & Fang, J. (2016). Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve. *Nano Today*, *11*(2), 145–167. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.04.003

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, *5*(1), 69–81. https://doi.org/10.1111/j.1523-1739.2005.00323_1.x

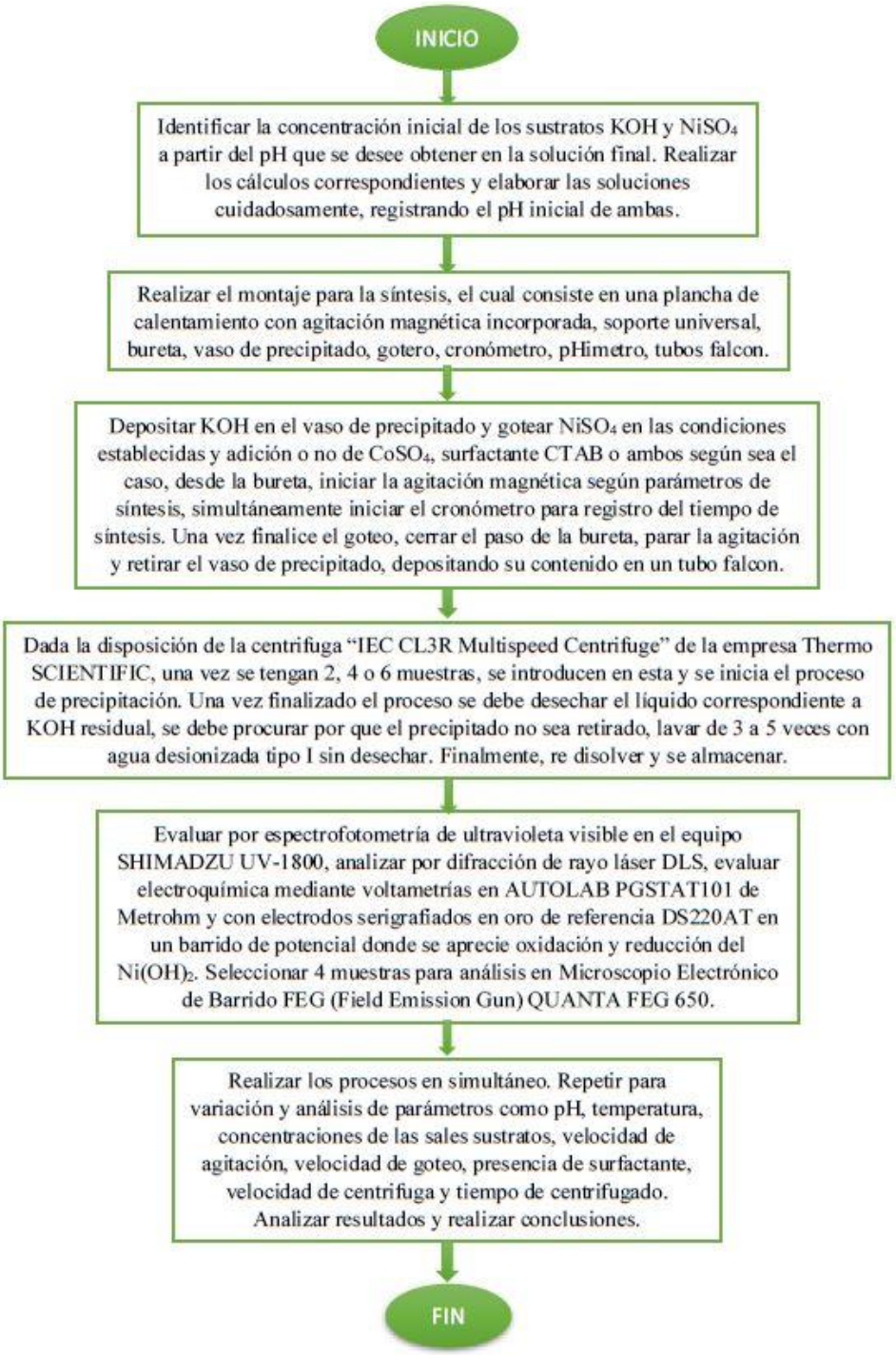
Apéndices

Apéndice A. Teoría de LaMer.



Descripción del proceso de nucleación y crecimiento por la teoría de LaMer, se observa la influencia en la caída de la concentración y el tiempo de reacción. (You & Fang, 2016)

Apéndice B. Metodología.



Descripción del proceso de síntesis química o deposición coloidal realizado para la obtención de nanopartículas de $Ni(OH)_2$. El proceso se desarrolló en simultáneo durante 4 meses.

Apéndice C. Diagrama de Pourbaix para la obtención de Hidróxido de Níquel.

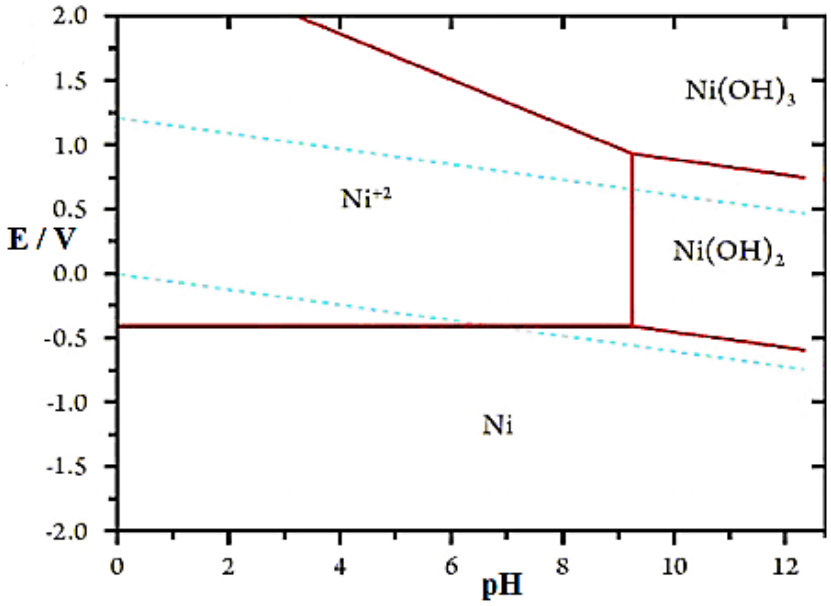


Diagrama de Pourbaix del ión Ni^{+2} para la obtención por deposición química de $Ni(OH)_2$ donde se observa el rango de pH de estabilidad del hidróxido de 9 a casi 13 pH.

Apéndice D. Síntesis iniciales: variación de parámetros – análisis de la bibliografía.

Fase 1 de la síntesis, determinación de los parámetros estándar de síntesis y evaluación de la influencia de los parámetros.

Prueba	pH	Velocidad de Goteo [Gotas/min] ± 2	Agitación [rpm]	Temperatura [°C] ± 2
A	12	22	***200***	22
B	12	22	***400***	22
C	12	22	***600***	22
D	***11***	22	400	22
E	***10***	22	400	22
F	***9***	22	400	22
G	10	22	400	***35***
H	10	22	400	***50***
I	10	22	400	***70***
J	10	***10***	400	22
K	10	***15***	400	22
L	10	***30***	400	22
Centrifugado a 9000 gravedades durante 10 minutos.				

Apéndice E. Síntesis a pH 10: variación de parámetros.

Fase 2 de la síntesis, evaluación de la agitación, centrifugado y uso de surfactante en síntesis bajo parámetros estándar.

Prueba	pH	Agitación [rpm]	Centrifugado [Gravedades*Minutos]
E1	10	***800***	9000*10
E2	10	***1000***	9000*10
E3	10	***1200***	9000*10
E4	10	400	***9000*5***
E5	10	400	***9000*20***
E6	10	400	***6000*10***
E7	10	400	***12000*10***
E8	10	400	9000*10
E9	10	400	9000*10
Velocidad de Goteo 22 ± 2 Gotas/min; Temperatura 22 ± 2 °C; ***E8 - CTAB 0,0003 [M]; E9 - CTAB 0,0005 [M]***			

Apéndice F. Síntesis con adición de Cobalto: variación de parámetros.

Fase 3 de la síntesis, adición de cobalto y determinación de la influencia de los parámetros de síntesis en presencia del ión metálico adicionado.

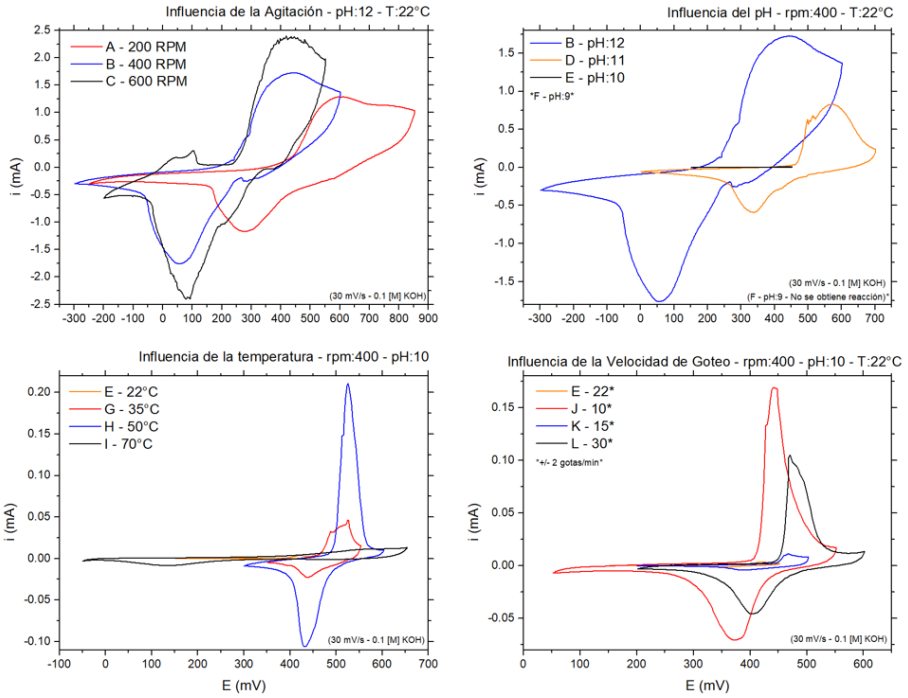
Prueba	$NiSO_4$ [mM]	$CoSO_4$ [mM]	pH	Observaciones
Co1	0,5	0,5	9	Relación 1:1 (50/50)
Co2	0,5	0,25	9	Relación 2:1 (66/33)
Co3	0,5	1	7	Relación 1:2 (33/66)
Co4	0,5	0,5	7	T = 70 ± 2 °C
Co5	0,5	0,5	8	20 min agitación adicional
Co6	0,5	0,5	8	CTAB 0,0005 [M]
Velocidad de Goteo 22 ± 2 Gotas/min; Agitado a 400 rpm; Centrifugado a 9000*10 g*min ; Temperatura 22 ± 2 °C				

Apéndice G. Síntesis con adición de Cobalto: influencia de la concentración.

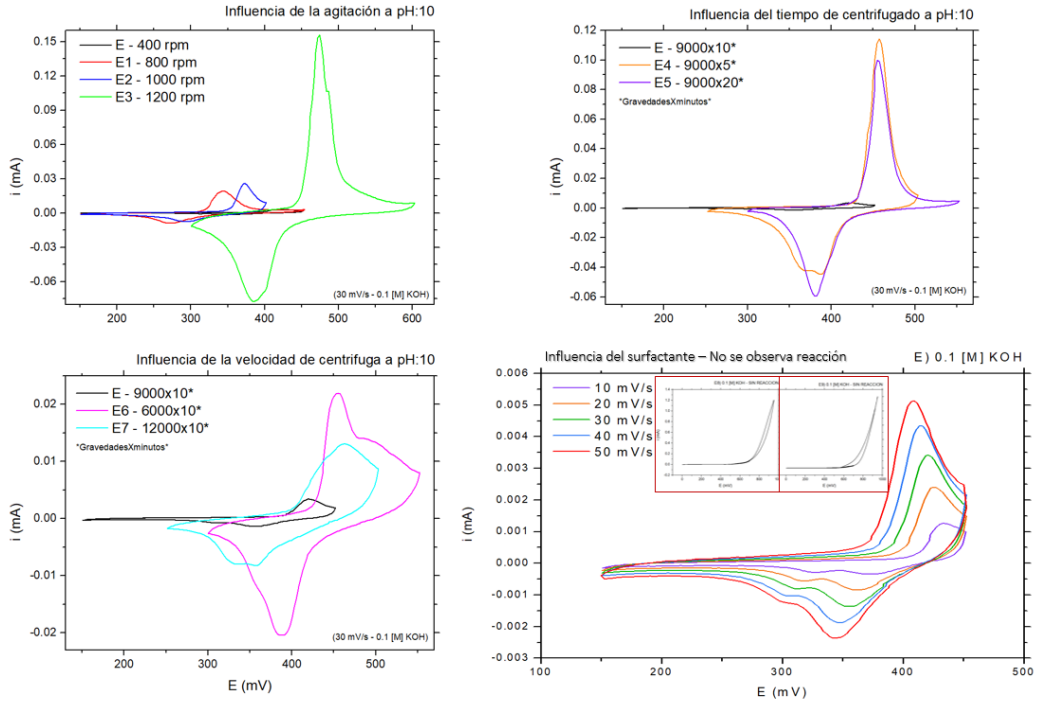
Fase 4 de la síntesis, análisis de la influencia de la proporción de ión cobalto adicionado a parámetros estándar.

Prueba	$NiSO_4$ [mM]	$CoSO_4$ [mM]	pH	Observaciones
S1	0,5	0	9	Relación (100/0)
S2	0,45	0,05	10	Relación (90/10)
S3	0,4	0,1	10	Relación (80/20)
S4	0,35	0,15	10	Relación (70/30)
Velocidad de Goteo 22 ± 2 Gotas/min; Agitado a 400 rpm; Centrifugado a 9000*10 g*min; Temperatura 22 ± 2 °C				

Apéndice H. Respuesta electroquímica en síntesis inicial.



Apéndice I. Respuesta electroquímica en síntesis a pH 10.



Apéndice J. Respuesta electroquímica en síntesis con presencia de cobalto.