

Estudio voltamperométrico de la reducción de Fe en soluciones amoniacaes Voltametric study of Fe reduction in ammoniacal solutions

M. I. Cruz-Martínez ^a, M. Rivera ^b, G. A. Álvarez-Romero ^a, L. H. Mendoza-Huizar ^{a,*}

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio voltamperométrico para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de hierro sobre sustratos de oro policristalino a partir de un baño amoniacal constituido por 0.01 M FeCl₂ + 0.1 M NH₄Cl. Los resultados indican que, a partir del sistema estudiado, el hierro puede electrodeponerse en un rango de potencial entre -0.9 a -1.1 V. El control cinético predicho por la tendencia de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido deduce que el sistema se encuentra controlado por difusión, con un valor de coeficiente de difusión de 1.38x10⁻⁰⁶ cm²s⁻¹. Estimando los parámetros cinéticos a partir de los trazados de Tafel indican un coeficiente de transferencia catódico de 0.13 y el anódico de 0.87, con un valor de la corriente de intercambio de 12.1 mAcm⁻².

Palabras Clave: Nanopartículas, Síntesis, Voltamperometría, Hierro, Oro.

Abstract

In the present work, we conducted a voltammetric study for the synthesis of iron nanoparticles on a polycrystalline gold substrate using an ammoniacal bath composed of 0.01 M FeCl₂ and 0.1 M NH₄Cl. The results indicate that, within the studied system, iron can be electrodeposited in the potential range between -0.9 and -1.1 V. The kinetic control, as predicted by the trend of peak current versus the square root of the scan rate, suggests a diffusion-controlled process, with a diffusion coefficient of 1.38 × 10⁻⁶ cm²/s. The kinetic parameters evaluated from Tafel plots indicated a cathodic transfer coefficient of 0.13 and an anodic transfer coefficient of 0.87, with an exchange current value of 12.1 mA/cm².

Keywords: Nanoparticles, Synthesis, Voltametric, Iron, Gold.

1. Introducción

Los nanomateriales poseen propiedades que son diferentes a los materiales de tamaño visible, y esto se debe a su dimensión que oscila de 0.1 a 100 nm (Hidalgo Torrealba, 2015). Este tipo de materiales tienen una relación superficie-volumen mucho mayor en comparación de los que muestran los materiales con tamaño convencional, y su facilidad de interacción con otras moléculas (Hidalgo Torrealba, 2015). Dentro de las nanopartículas metálicas magnéticas, se encuentran las sintetizadas a base de hierro, níquel y cobalto (McNamara & Tofail, 2015), debido a que este tipo de materiales se pueden utilizar en diversos campos, como: en la fabricación de nanodispositivos, en las áreas de microfluidos, biología celular, en sistemas microelectroquímicos y electrónicos (Jo, Lee, & Lee, 2018) y mucho se debe a sus propiedades electromagnéticas, térmicas, de corrosión contra el desgaste, catálisis, almacenamiento y generación de energía que presentan (Brant & Sundaram, 2022; Li & Sun, 2016;

Reichardt et al., 2021; Sealy, 2012). Específicamente las nanopartículas de hierro sintetizadas sobre sustratos de oro, presentan una variedad de aplicaciones debido a propiedades como su alta área superficial, reactividad química y características magnéticas (Guczi et al., 2006; Gündel et al., 2004; Jurca et al., 2016; Schwarzacher, 2006; Wei et al., 2010). Adicionalmente, las nanopartículas y películas delgadas de hierro depositadas sobre sustratos de oro, pueden exhibir magneto resistencia y anisotropía magnética perpendicular (Gündel et al., 2004). Esta última favorece que la magnetización se oriente perpendicular al plano, lo que abre nuevas perspectivas para el diseño de dispositivos orientados al almacenamiento de datos (Toulemonde, Petrov, Nait Andi, & Bucher, 2004). Más aún, se ha encontrado que existe una relación entre las propiedades magnéticas y la estructura de las capas de hierro depositadas sobre sustratos de oro (Wei et al., 2010). Por lo que el análisis de esta relación permitiría sintetizar materiales a base de hierro con propiedades modulables.

*Autor para la correspondencia: hhuizar@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: cr133569@uaeh.edu.mx (María Isabel Cruz Martínez), mrivera@fisica.unam.mx (Margarita Rivera), giaan@uaeh.edu.mx (Giaan Arturo Álvarez Romero), hhuizar@uaeh.edu.mx (Luis Humberto Mendoza Huizar)

Las nanopartículas de hierro se pueden sintetizar mediante diferentes métodos, incluidos los físicos, químicos y biológicos, en donde se trata de controlar el tamaño y la distribución de las nanopartículas y mantener su estabilidad. En este sentido, es importante mencionar que los métodos electroquímicos ofrecen ventajas sobre otros métodos, como su bajo costo de síntesis y la facilidad de implementación a escala industrial (Mendoza-Huizar, Robles, & Palomar-Pardave, 2005). Además, el proceso puede controlarse con precisión y llevarse a cabo a temperatura ambiente, lo que limita la difusión no deseada de las fases (Jartych, Chocyk, Budzyński, & Jałochowski, 2001). Aunque la síntesis electroquímica de estructuras ordenadas de Fe utilizando Au como sustrato se ha realizado principalmente a partir de soluciones acuosas (Gündel et al., 2004; Gündel, Morrone, Schmidt, Cagnon, & Allongue, 2001); los estudios cinéticos relacionados al sistema Fe-Au son limitados (Wei et al., 2010), probablemente debido a que se requiere de un control y conocimiento preciso de las variables electroquímicas involucradas tales como potencial aplicado, temperatura, pH y composición de la solución entre otros (Thrisk & Harrison, 1972) (Budevski, Staikov, & Lorenz, 1996) (Budevski, Staikov, & Lorenz, 2000). Adicionalmente, el proceso de evolución de hidrógeno como reacción concomitante puede alterar la morfología de las estructuras de Fe electrodepositadas (Wei et al., 2010). En este sentido, en el presente trabajo realizamos un estudio voltamperométrico a partir del sistema Au / 0.01 M FeCl₂ + 0.1 M NH₄Cl a pH 6 a 25°C, con la intención de determinar las condiciones electroquímicas en donde es posible electrodepositar Fe sobre un sustrato de oro policristalino y determinar el tipo de control cinético que rige a este proceso.

2. Metodología

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, en donde el electrodo de trabajo fue un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm de diámetro, el cual se pulió con alúmina nanométrica de 0.05 µm hasta darle un acabado espejo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo, en donde se utilizó una barra de grafito, a partir del sistema Au/0.01 M FeCl₂ + 0.1 M NH₄Cl a 25 °C. Todas las soluciones electrolíticas se prepararon utilizando reactivos de grado analítico y agua desionizada a temperatura ambiente. Los experimentos se llevaron a cabo con ayuda de un bipotenciostato UNISCAN SECM M370 conectado a una computadora personal, que ejecuta el software M370 para permitir el control de los experimentos y la obtención de los datos.

3. Resultados y Discusiones

3.1. Diagrama de Pourbaix

Con el objetivo de identificar las especies predominantes de Fe en el sistema bajo estudio y determinar los valores de pH y potencial en los que es termodinámicamente favorable la reducción del hierro, realizamos un análisis exhaustivo mediante la construcción del diagrama de Pourbaix correspondiente. Este enfoque nos permite no

solo definir las zonas de estabilidad de las diferentes especies de hierro, sino también optimizar las condiciones experimentales para la electrodeposición de Fe. En la Figura 1 se presenta el diagrama de Pourbaix construido utilizando el software Hydra-Medusa. A partir del diagrama, es evidente que la especie Fe(II) es predominante en soluciones con un pH inferior a 7.5. Por encima de este valor de pH, se forman hidróxidos de hierro, que pueden dificultar el proceso de electrodeposición al requerir potenciales más negativos para la reducción efectiva de Fe(II) a Fe metálico. Por lo tanto, en el presente trabajo seleccionamos un pH de 6, en el cual la reacción $\text{Fe(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$ es termodinámicamente favorable y predominante, lo que garantiza una electrodeposición más eficiente. Por lo que, el uso de la solución 0.01 M de FeCl₂ y 0.1 M de NH₄Cl como baño electrolítico proporciona condiciones experimentales estables en un amplio rango de potencial y pH.

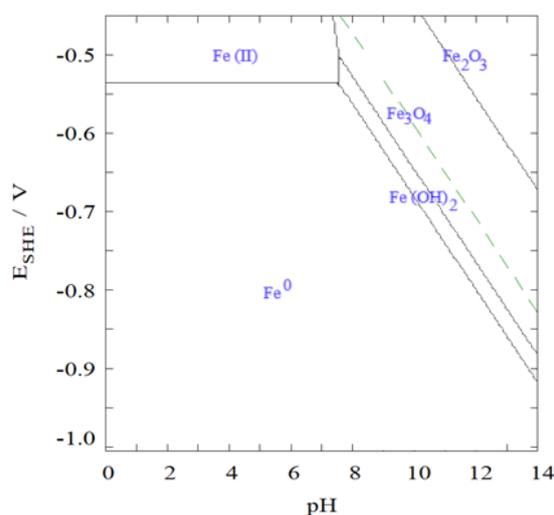


Figura 1: Diagrama tipo Pourbaix para el sistema Fe(II)/Fe⁰ a $p\text{Fe(II)} = 2.0$ y $p\text{NH}_3 = 1.0$.

3.2. Estudio Voltamperométrico

La figura 2 muestra un Voltamperograma cíclico, obtenido a una velocidad de barrido de 80 mV s⁻¹, sobre un electrodo de oro policristalino para el sistema Au/0.01 M FeCl₂ + 0.1 M NH₄Cl a pH 6 a 25°C, comparado con el sistema Au/0.1 M NH₄Cl a 25°C, que corresponde al electrolito soporte. Una vez establecidas las condiciones experimentales, se inició el barrido en 0 V, en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos y en sentido catódico. Al continuar con el barrido, alrededor de -0.94 V se observa una disminución de la corriente (E_{cris}), indicando el inicio del proceso de electrocristalización. Posteriormente, continuando con el barrido se detectó un pico A, alrededor de -1.06 V, asociado con la reducción del hierro (Fe(II) → Fe⁰). Al llegar a -1.2 V se invierte el barrido en sentido anódico y se observa un pico B alrededor de -0.51 V, el cual está relacionado con la oxidación del hierro previamente electrodepositado. Adicionalmente note, en la figura 2, que al comparar el voltamperograma anterior con el obtenido a partir

del electrolito soporte, se comprueba que los picos A y B se deben a procesos electroquímicos asociados al hierro.

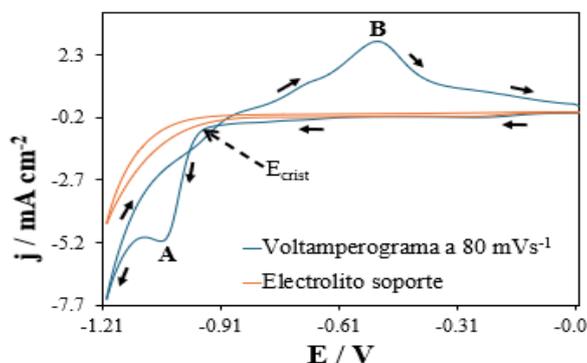


Figura 2: Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 80 mVs^{-1} para el sistema Au/0.01 M FeCl_2 + 0.1 M NH_4Cl (azul) y al Au/0.1 M NH_4Cl (naranja) a pH 6 a 25°C .

Con el fin de analizar el comportamiento electroquímico del sistema Au/0.01 M FeCl_2 + 0.1 M NH_4Cl a pH 6 y 25°C , realizamos un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido, como se muestra en la Figura 3. Los experimentos comenzaron en 0 V, donde no se observó ningún proceso electroquímico y se continuó en dirección catódica. Posteriormente, en -1.2 V, se invirtió el barrido en sentido anódico. Cabe destacar que, a medida que aumenta la velocidad de barrido, el valor de la corriente catódica también incrementa, lo que indica que se deposita una mayor cantidad de hierro.

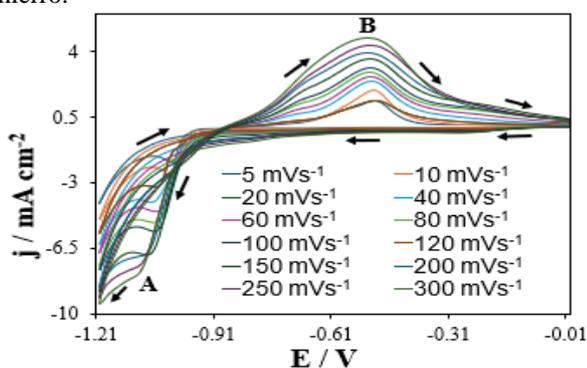


Figura 3: Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema Au/0.01 M FeCl_2 + 0.1 M NH_4Cl a pH 6 a 25°C .

A partir de los voltamperogramas presentados en la Figura 3, se determinó el tipo de control cinético del proceso de electrodeposición de hierro, graficando la corriente de pico catódica asociada al pico A frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, como se muestra en la Figura 4, de acuerdo con la ecuación de Berzins-Delahay (Ec. 1) (Berzins & Delahay, 1953):

$$j_p = 0.6105 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, D es el coeficiente de difusión, C_0 es la concentración del ion

electroactivo y v es la velocidad de barrido. Nótese que la gráfica de j_p vs. $v^{1/2}$ muestra una tendencia lineal, lo que sugiere que el proceso de electrodeposición de hierro sobre el sustrato de oro está controlado por difusión. El valor del coeficiente de difusión del Fe(II) en el medio se calculó a partir de la pendiente de la recta observada en la Figura 4 y la Ecuación 1, obteniéndose un resultado de $1.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

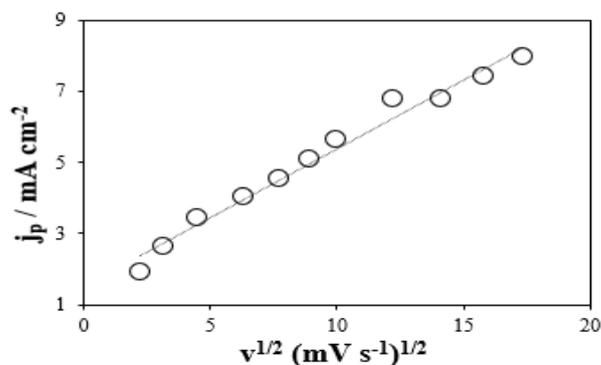


Figura 4: Gráfica de la corriente de pico catódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el sistema Au/0.01 M FeCl_2 + 0.1 M NH_4Cl a pH 6 a 25°C .

Una vez analizado el tipo de control cinético de la electrodeposición de Fe(II), se evaluaron los parámetros cinéticos asociados mediante las ecuaciones de Tafel, ecuación (2) y (3) (Bard & Faulker, 2001).

$$\ln \ln j_c = \ln \ln j_0 - \frac{\alpha_c n F}{RT} \quad (2)$$

$$\ln \ln j_a = \ln \ln j_0 + \frac{(1-\alpha_c) n F}{RT} \quad (3)$$

En estas ecuaciones j_c y j_a son la corriente catódica y anódica respectivamente, j_0 es la corriente de intercambio, α_c es el coeficiente de transferencia catódico, mientras que el coeficiente de transferencia anódico es $\alpha_a = 1 - \alpha_c$. En la figura 5, se reportan los trazados del logaritmo de la corriente catódica y anódica vs el potencial aplicado de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3). Los datos de la rama catódica y la rama anódica se obtuvieron de los datos del voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 80 mVs^{-1} a partir del sistema Au/0.01 M FeCl_2 + 0.1 M NH_4Cl a pH 6 a 25°C .

El ajuste de la parte lineal de estas ramas a las ecuaciones de Tafel, arrojó un valor de α_c de 0.13 y un valor de α_a fue de 0.87. Lo anterior indica que el proceso de oxidación se favorece en el presente sistema con un valor de corriente de intercambio j_0 de 12.1 mAcm^2 .

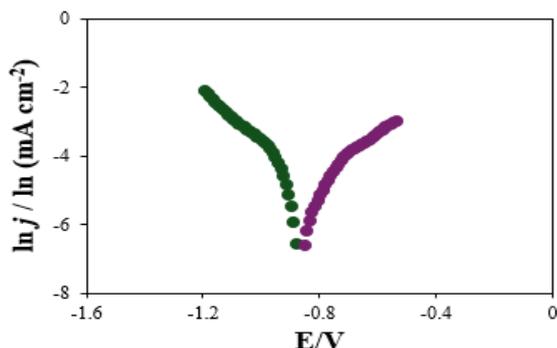


Figura 5: Trazados de Tafel para la rama anódica y catódica de la corriente registrada para el sistema Au/0.01 M FeCl₂ + 0.1 M NH₄Cl a pH 6 a 25°C.

4. Conclusiones

El proceso de electrodeposición de hierro a partir del sistema Au/0.01 M FeCl₂ + 0.1 M NH₄Cl a pH 6 a 25°C, se encuentra controlado por difusión. Mediante el análisis de los parámetros cinéticos para el sistema en estudio se deduce que cinéticamente se favorece el proceso de oxidación.

Agradecimientos

MICM agradece al CONACYT la beca otorgada para estudios de Doctorado. L. H. M. H. agradece los recursos informáticos, la experiencia técnica y el apoyo proporcionado por el Laboratorio Nacional de Supercomputo del Sureste de México, CONACYT miembro de la red de laboratorios Nacionales a través del proyecto No. 202203072N. Los autores agradecen a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el financiamiento otorgado para este trabajo a través del Proyecto PAO-2022-1389 UAEH. LHMH, MR y GAAR agradecen al SNII por la distinción de su membresía y el estipendio

Referencia

- Bard, A. J., & Faulker, L. R. (2001). *Métodos electroquímicos. Fundamentos y aplicaciones* (2a ed.). Wiley Nueva York.
- Berzins, T., & Delahay, P. (1953). Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 75(3), 555–559. <https://doi.org/10.1021/ja01099a013>
- Brant, A., & Sundaram, M. (2022). Electrochemical additive manufacturing of graded NiCoFeCu structures for electromagnetic applications. *Manufacturing Letters*, 31(xxxx), 52–55. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2021.06.003>
- Budevski, E., Staikov, E., & Lorenz, W. J. (1996). *Electrochemical Phase Formation and Growth* (1st ed.). Weinheim: VCH.
- Budevski, E., Staikov, G., & Lorenz, W. J. (2000). Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2559–2574. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00353-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00353-4)
- Guczi, L., Pászti, Z., Frey, K., Beck, A., Petó, G., & Daróczy, C. S. (2006). Modeling gold/iron oxide interface system. *Topics in Catalysis*, 39(3–4), 137–143. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0049-y>
- Gündel, A., Devolder, T., Chappert, C., Schmidt, J. E., Cortes, R., & Allongue, P. (2004). Electrodeposition of Fe/Au(111) ultrathin layers with perpendicular magnetic anisotropy. *Physica B: Condensed Matter*, 354(1–4 SPEC. ISS.), 282–285. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.09.068>
- Gündel, A., Morrone, A., Schmidt, J. E., Cagnon, L., & Allongue, P. (2001). Magnetic properties of electrodeposited Fe/Au(1 1 1) layers:: in situ AGFM measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226–230(PART II), 1616–1617. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01039-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01039-8)
- Hidalgo Torrealba, D. G. (2015). *OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE HIERRO (Fe), PLATA (Ag) Y ORO (Au), EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS POR LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER Y CARACTERIZACIÓN SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE TAMAÑO*. Universidad Central de Venezuela.
- Jartych, E., Chocyk, D., Budzyński, M., & Jalochofski, M. (2001). Surface morphology and local magnetic properties of electrodeposited thin iron layers. *Applied Surface Science*, 180(3–4), 246–254. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00362-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00362-2)
- Jo, A., Lee, Y., & Lee, C. (2018). Local Electrodeposition of Metals by Tip Electrode Dissolution Using Scanning Electrochemical Microscopy. *Electroanalysis*, 30(11), 2689–2695. <https://doi.org/10.1002/elan.201800515>
- Jurca, H. F., Damian, A., Gougoud, C., Thiaudière, D., Cortès, R., Maroun, F., & Allongue, P. (2016). Epitaxial Electrodeposition of Fe on Au(111): Structure, Nucleation, and Growth Mechanisms. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(29), 16080–16089. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12771>
- Li, Q., & Sun, S. (2016). Recent advances in the organic solution phase synthesis of metal nanoparticles and their electrocatalysis for energy conversion reactions. *Nano Energy*, 29, 178–197. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.030>
- McNamara, K., & Tofail, S. A. M. (2015). Nanosystems: The use of nanoalloys, metallic, bimetallic, and magnetic nanoparticles in biomedical applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(42), 27981–27995. <https://doi.org/10.1039/c5cp00831j>
- Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J., & Palomar-Pardave, M. (2005). Theoretical and experimental study of cobalt nucleation and growth onto gold substrate with different crystallinity. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(5). <https://doi.org/10.1149/1.1873472>
- Reichardt, A., Shapiro, A. A., Otis, R., Dillon, R. P., Borgonia, J. P., McEnerney, B. W., ... Beese, A. M. (2021). Advances in additive manufacturing of metal-based functionally graded materials. *International Materials Reviews*, 66(1), 1–29. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1709354>
- Schwarzacher, W. (2006). Electrodeposition: A technology for the future. *Electrochemical Society Interface*, 15(1), 32–33. <https://doi.org/10.1149/2.f08061if>
- Sealy, C. (2012). *Nano Energy*, 1, 192.
- Thrisk, R. H., & Harrison, A. J. (1972). *A guide to the study of electrode kinetics*. London: Ed. Academic Press.
- Toulemonde, O., Petrov, V., Nait Andi, A., & Bucher, J. P. (2004). Magnetic anisotropies of ultrathin Fe films on Au (111) as function of iron thickness and gold capping. *Journal of Applied Physics*, 95(11), 6565–6567.
- Wei, Y. M., Fu, Y. C., Yan, J. W., Sun, C. F., Shi, Z., Xie, Z. X., ... Mao, B. W. (2010). Growth and shape-ordering of iron nanostructures on a single crystalline electrode in an ionic liquid: A paradigm of magnetostatic coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 132(23), 8152–8157. <https://doi.org/10.1021/ja1021816>