



Electrodeposición de níquel y cobalto en placas de acero inoxidable AISI 304 usando la técnica de recubrimiento selectivo y etalina como solvente

Electrodeposition of nickel and cobalt on AISI 304 stainless steel plates using the selective coating technique and ethaline as solvent

Nicole Baltodano-Obregon^{1*}, Gregorio Vargas-Gutiérrez² 

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)
Avenida Universitaria, Managua 11127, Nicaragua
E-mail: nicole.baltodano959@std.uni.edu.ni

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV), Unidad Saltillo
Parque Industrial Santillo, Ramos Arizpe, Coahuila, CP 25900, México

(recibido/received: 26-abril-2022; aceptado/accepted: 17-septiembre-2022)

RESUMEN

El comportamiento electroquímico del cloruro de cobalto y níquel hexahidratado en etalina fue investigado mediante voltametría cíclica a 30 °C. Los resultados muestran que la reacción de reducción de ambos elementos es cuasi reversible y ocurre en un único paso de transferencia de dos electrones. La electrodeposición mediante la técnica de recubrimiento selectivo de ambos elementos en acero inoxidable AISI 304 fue realizada a -8.7 mA/cm², 40 °C y 40 min. El recubrimiento fue caracterizado utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Las imágenes de SEM y TEM muestran la presencia de un recubrimiento con espesor aproximado de 200 nm. El análisis mediante XPS confirma la presencia de níquel y cobalto en la composición superficial de la placa.

Palabra claves: Recubrimiento selectivo; AISI 304; Etalina

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of cobalt and nickel chloride hexahydrate in ethaline was investigated by cyclic voltammetry at 30 °C. The results show that the reduction reaction of both elements is quasi reversible and occurs in a single two-electron transfer step. Electrodeposition by the selective coating technique of both elements on AISI 304 stainless steel was performed at -8.7 mA/cm², 40 °C, and 40 min. The coating was characterised using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoemitted electron spectrometry (XPS). The SEM and TEM images show the presence of a coating with a thickness of about 200 nm and the analysis by XPS confirms the presence of nickel and cobalt on the surface composition of the plate.

Keywords: Selective coating; AISI 304; Ethaline

* Autor para la correspondencia

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de electrodeposición es una de las tecnologías más usadas a nivel industrial para mejorar la resistencia a la corrosión por su versatilidad y relación costo/beneficio bajo, este procedimiento usualmente se realiza en tanques grandes de electrodeposito. Sin embargo, cuando se requiere proteger o reparar solamente una sección de un componente el recubrimiento selectivo es más apropiado. En los últimos años, se ha desarrollado la técnica de recubrimiento selectivo como una herramienta para el mantenimiento, y reparación de recubrimientos realizados en tanques de electrodeposito. El procedimiento es en esencia una electrodeposición (SIFCO, 2018).

Con respecto al solvente empleado, en años recientes se han comenzado a utilizar solventes alternativos para llevar a cabo los procesos de electrodeposito, estos se conocen como solventes eutécticos profundos (DES). Desde su aparición en 2003, los DES han encontrado aplicaciones en numerosos campos, donde “sus propiedades como solventes hacen posible la disolución de una gran variedad de solutos y su propiedad de considerarse verdes les ha dado ventajas sobre los solventes más convencionales” (Marcus, 2019). En esta dirección, Abbott *et al.* (2015) han demostrado que en las mismas condiciones de concentración y temperatura el níquel puede electrodeponerse a velocidades comparables a partir de un DES y de soluciones acuosas. Así también, You *et al.* (2011) demostraron que es posible realizar una fácil electrodeposición de aleaciones de níquel y cobalto a partir del DES etalina.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Para realizar las modificaciones superficiales de electropulido y de recubrimiento selectivo se utilizaron reactivos grado analítico. Los reactivos cloruro de colina (ChCl) (Pureza $\geq 99\%$) y etilenglicol (EG) (Pureza $> 98\%$) fueron utilizados a como se recibieron. La mezcla eutéctica fue realizada como se ha reportado por otros autores (Abbott *et al.*, 2007), mezclando los dos componentes en la relación molar 1ChCl:2EG a 90 °C hasta obtener un líquido homogéneo y transparente. La composición de las placas de acero AISI 304 utilizadas se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1 Composición química típica del acero inoxidable AISI 304 (TSA, 2022).

Grado	Cr%	Ni%	Mn%	C%	S%	Si%	P%	Fe%
AISI 304	18-20	8-10.5	≤ 2	≤ 0.008	≤ 0.03	≤ 1	≤ 0.045	66.345-74

2.2 Recubrimiento selectivo

En el flujograma de la Fig. 1 se describe el procedimiento para realizar el recubrimiento de níquel y cobalto en las placas de acero inoxidable AISI 304 de dimensiones 50 × 25 mm y 1 mm de espesor mediante la técnica de recubrimiento selectivo. El recubrimiento se llevó a cabo a partir de las sales de cloruro de cobalto (II) hexahidratado (Pureza $\geq 98\%$) y cloruro de níquel (II) hexahidratado (Pureza $\geq 98\%$) disueltos en etalina, ambas sales en concentración 0.05 M.

Inicialmente, se desbastó la placa de acero con una lija de SiC #500. Luego se realizó el pre-tratamiento de desengrasado tanto de la placa como del contra electrodo o electrodo auxiliar de grafito mediante ultrasonido en alcohol isopropílico durante 10 minutos. Posteriormente, ambos electrodos se enjuagaron con agua destilada.

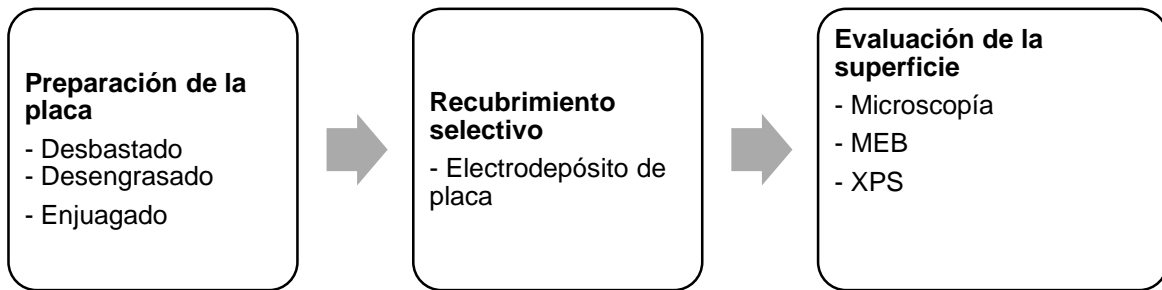
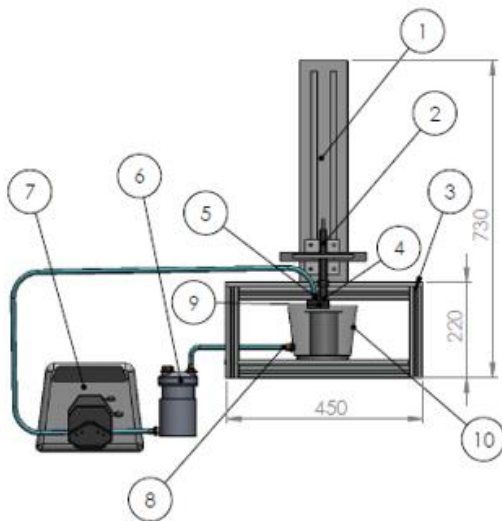


Fig. 1 Procedimiento para realizar recubrimiento selectivo.

El equipo experimental utilizado para llevar a cabo el recubrimiento selectivo de las placas se muestra en la Fig. 2. La secuencia operativa para realizar el recubrimiento selectivo una vez realizada la preparación de la placa se detalla a continuación:

1. Se activó la superficie de la placa sumergiéndola durante unos segundos en una solución que contenía 10 mL de HNO_3 , 20 mL de HCl y 30 mL de H_2O .
2. A continuación, se colocó la placa de acero sobre la placa soporte (9 en Fig. 2.b).
3. Luego, se encendió y ajustó la temperatura del refrigerador circulado Julabo 300F.
4. Hecho esto, se ingresó el valor de corriente a utilizar en la fuente de poder SIFCO.
5. Después, se programó la velocidad de fluido en la bomba peristáltica masterflex L/S a 100 mL/min (7 en Fig. 2.a).
6. Se utilizó un control de precisión PLC para posicionar el contra electrodo de grafito con cobertura de algodón sobre la placa (1 en Fig. 2.a y Fig. 2.b, respectivamente).
7. Luego de realizar el electrodeposición, se tomó la placa electrodepositada y se enjuagó con agua destilada.
8. Finalmente, se secó la placa mediante convección forzada antes de su almacenamiento.

(a)



1. Controlador de precisión PLC
2. Mango de ánodo
3. Soporte de controlador de precisión PLC
4. Ánodo de grafito
5. Entrada de solución electrolítica
6. Intercambiador de chaqueta
7. Bomba peristáltica
8. Succión de fluido electrolítico
9. Placa soporte (Acero AISI 304) de pieza de trabajo.
10. Contenedor de solución electrolítica.

(b)

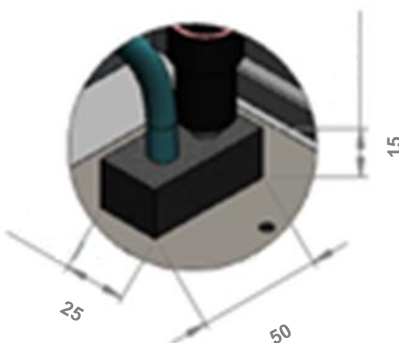


Fig. 2 Partes y dimensiones (mm) de (a) sistema de recubrimiento selectivo y (b) contra electrodo o electrodo auxiliar de grafito.

2.2.1 Identificación de la zona de reducción de níquel y cobalto en etalina

Para determinar las densidades de corriente donde se reducen el cobalto y el níquel se realizaron voltametrías cíclicas para la etalina pura, cada una de las sales disueltas en etalina y para ambas sales disueltas en etalina. Para determinar las densidades de corriente, primeramente, se realizó la medición del OCP de la etalina, a cada una de las sales disueltas en etalina y ambas sales disueltas en etalina. La medición de OCP fue llevada a cabo durante 55 minutos utilizando un potenciostato Voltalab PGZ 301 y la celda electroquímica de 20 mL de la Fig. 3.



Fig. 3 Celda electroquímica de 20 mL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente se identificó la zona de densidades de corriente donde ocurre la reducción del níquel y cobalto, una vez identificada esta zona se realizó el recubrimiento selectivo.

3.1 Identificación de la zona de reducción de níquel y cobalto en etalina

Los potenciales de circuito abierto para el solvente etalina y las sales disueltas en etalina se presentan en la Tabla 2. A partir de estos potenciales de circuito abierto se realizaron distintas voltametrías cíclicas.

Tabla 2 Potencial de circuito abierto a 25 °C

Sistema	Potencial de circuito abierto (mV)
Etalina	239
0.05M $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ en etalina	-200
0.05M $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ en etalina	-99
0.05M $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.05M $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ en etalina	-113

La voltametría cíclica obtenida del solvente puro se observa en la Fig. 4. Utilizando la Fig. 4 es posible determinar la ventana de potencial electroquímica de la etalina. La ventana de potencial es un indicador de la estabilidad electroquímica. Esta ventana es el intervalo de potencial donde el electrolito no se reduce ni se oxida en la superficie del electrodo. De acuerdo con Abbott *et al.* (2013), una densidad de corriente por encima de 1 mA/cm² indica actividad en el solvente. A partir de la Fig. 4, la ventana de potencial de la etalina se definió alrededor de -1 a 1 V, es decir, la ventana de potencial de la etalina es de 2 V.

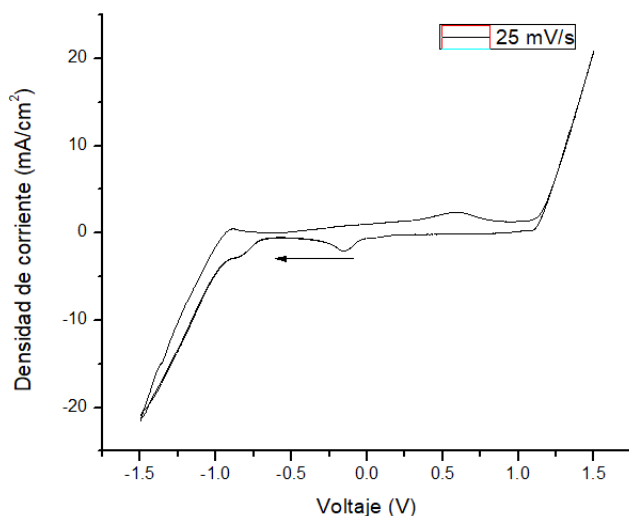


Fig. 4 Voltametría cíclica de etalina con ventana de potencial de -1.5 a 1.5 V (T = 25 °C, velocidad de barrido = 25 mV/s, electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.5M)).

Posteriormente se redujo el potencial en 0.5 V tanto en el lado catódico como anódico (ver Fig. 5) con el objetivo de disminuir la influencia de los productos de oxidación en los picos de reducción. Sin embargo, en el potencial de -1 V la densidad de corriente continúa siendo mayor a 1 mA/cm², por ende, se determinó la ventana de potencial de la etalina en aproximadamente 1.97 V en el intervalo de -0.97 a 1 V utilizando electrodos de trabajo y auxiliar de platino, electrodo de referencia Ag/AgCl (3.5M) y velocidad de escaneo de 25 mV/s.

De acuerdo con las voltametrías cíclicas en la Fig. 6 se determinó, por la forma de esta, que la transferencia de electrones para ambos sistemas 0.05M $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.05M $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ en etalina es

cuasi reversible (Abbott *et al.*, 2008) por ende la electrodeposición es limitada por el transporte de masas. La Fig. 6 indica que a los potenciales de reducción indicados para ambas especies no se encuentran dentro de la ventana de potencial del solvente eutéctico etalina determinada anteriormente, lo cual concuerda con Abbott *et al.* (2008) los cuales detallan que los metales de transición no pueden electrodeponerse dentro de la ventana de potencial de la etalina.

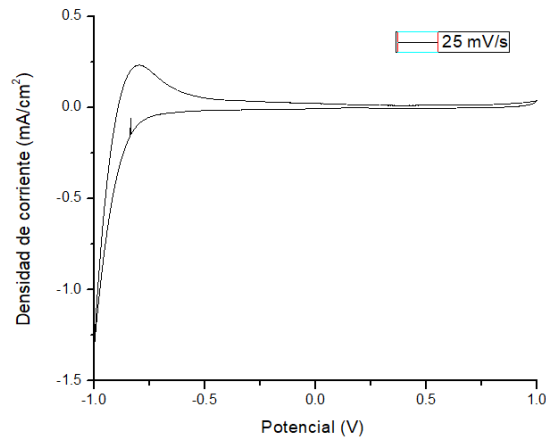


Fig. 5 Voltametría cíclica de etalina con ventana de potencial de -1 a 1 V ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de barrido = 25 mV/s, electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.5M)).

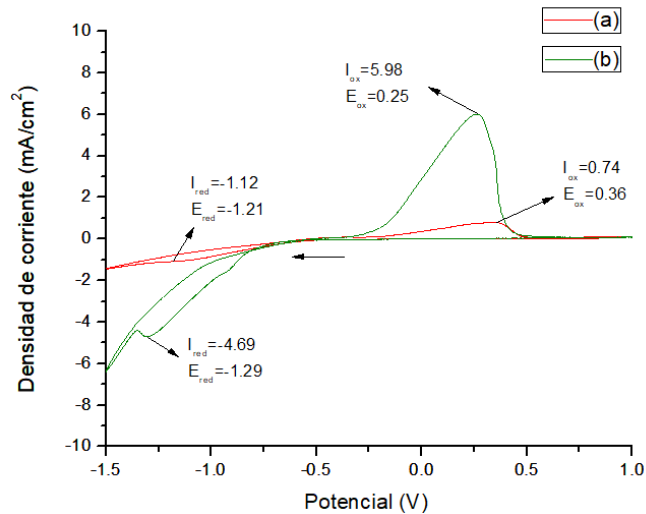


Fig. 6 Voltametría cíclica con electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.5M) de (a) 0.05M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etalina, (b) 0.05M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etalina ($v = 25\text{ mV/s}$ y $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Al combinar ambas sales 0.05M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0.05M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etalina se obtiene la curva en la Fig. 7. En esta curva se evidencia un aumento de las densidades de corrientes tanto en el lado catódico y anódico. Este aumento se debe al incremento de la cantidad de especies en disolución, la densidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de las especies en el electrolito. El sistema de la Fig. 7 al igual que sus sales por separado muestra una curva típica de transferencia de electrones cuasi irreversible. En el lado anódico de la voltametría cíclica se identifican claramente los picos de oxidación para cada especie; Sin embargo, en el lado catódico ambos picos se combinan y no es posible

diferenciarlos. Por ello se estableció un intervalo de reducción para ambas especies siendo éste desde -1 hasta -1.5 V o bien desde -1.9 hasta - 8.7 mA/cm².

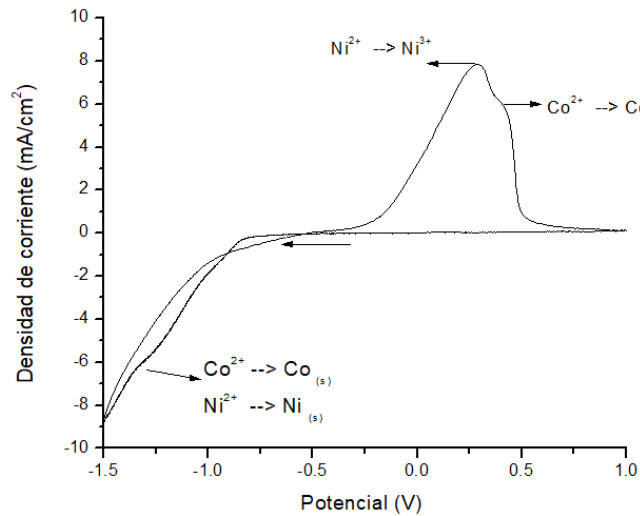


Fig. 7 Voltametría cíclica con electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.5M) del sistema 0.05M CoCl₂×6H₂O - 0.05M NiCl₂×6H₂O en etalina ($v = 25 \text{ mV/s}$ y $T = 25 \text{ °C}$).

La razón del comportamiento cuasi irreversible de ambos sistemas aún no se encuentra completamente estudiada, pero se cree que es debido a la especiación de los complejos metálicos en solución. De acuerdo con Abbott *et al.* (2008), utilizando espectrometría de masas de bombardeo atómico rápido (FABMS), para el eutéctico etalina que contiene NiCl₂×6H₂O la técnica muestra que la única especie iónica que contiene Ni es NiCl₃⁻. No se observaron especies catiónicas de Ni, lo que demuestra que los iones o iones hidratados no son estables en la solución. Si bien esto es inusual, este comportamiento es el mismo observado para la mayoría de los complejos metálicos obtenidos al disolver haluros metálicos en este tipo de líquidos iónicos. Cuando una sal metálica de la forma M^{x+}Cl_x se disuelve en un líquido iónico, FABMS siempre muestra que la especie predominante es M^{x+}Cl_{x+1}. Sin embargo, esto puede ser consecuencia de la técnica de ionización que destruiría cualquier complejo débil.

3.2 Recubrimiento selectivo

El espesor del recubrimiento se analizó mediante MEB (ver Fig. 8). A través de esta técnica se comprobó la presencia de una capa delgada de recubrimiento. Sin embargo, debido al pequeño espesor del recubrimiento fue necesario emplear la técnica HRTEM para lograr una mayor magnitud de aumento (ver Fig. 9). Así pues, empleando esta técnica se determinó que el espesor del recubrimiento fue alrededor de 200 nm.

Posteriormente, se realizó un mapeo de la sección transversal de la placa recubierta mediante EDS (ver Fig. 10 para identificar los elementos presentes en la muestra y el recubrimiento. Así pues, por la intensidad de colores se identificó la presencia de oxígeno y carbono en la superficie. Es de esperarse que los elementos cobre, hierro y níquel estén presentes a lo largo de toda la placa ya que forman parte de la composición del acero. A diferencia de los elementos Cu, Fe y Ni, el cobalto no forma parte de la composición del acero, sin embargo, toda la placa mostró un color uniforme para este elemento. Esto no es posible dado que únicamente el recubrimiento puede tener cobalto; por lo tanto, se deduce que, debido a la semejanza de energía de los elementos de hierro y cobalto ocurre una superposición en las señales por lo que no fue posible determinar la presencia de cobalto mediante esta técnica.

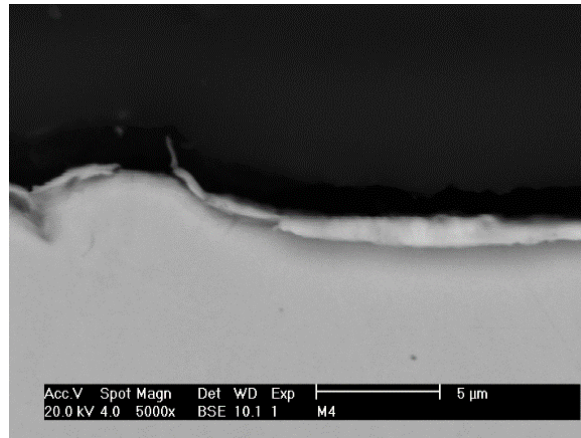


Fig. 8 Micrografía a 5000x de la sección transversal de la placa recubierta.



Fig. 9 Micrografía a 80000x de la sección transversal de la placa recubierta.

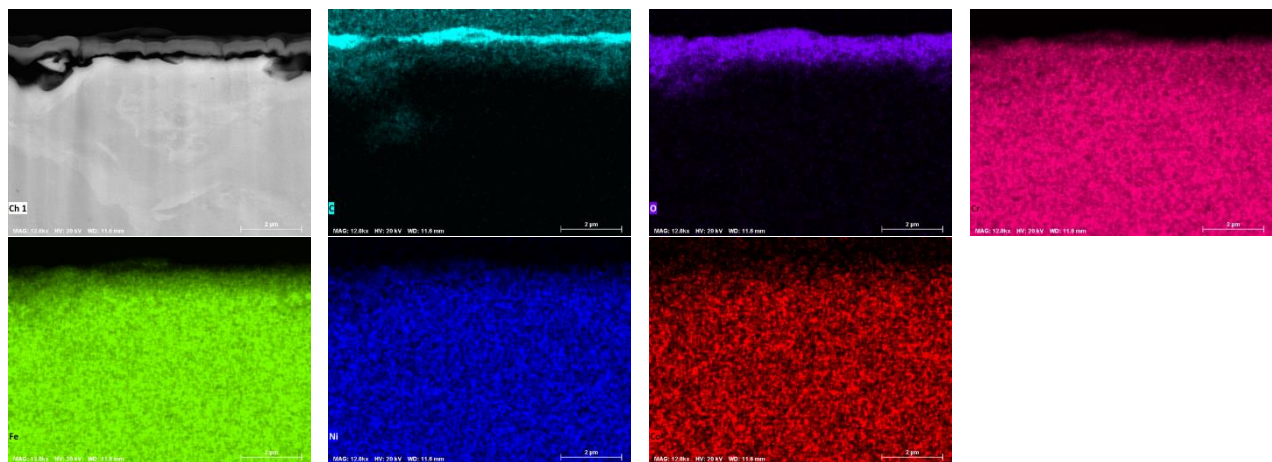


Fig. 10 Mapeo por EDS de la sección transversal de la placa 9. C (cian), O (morado), Cr (rosado), Fe (verde), Ni (azul) y Co (rojo).

Debido a esto, se procedió a analizar la placa recubierta mediante XPS. Los parámetros para el ajuste de los espectros obtenidos en el programa *AAnalyzer*[®] (https://rdataa.com/aanalyzer_manual) son los siguientes para cada elemento:

Para el *adventitious carbon* en la Fig. 11, el ajuste de picos fue realizado con los parámetros utilizados por Beamson y Briggs (1992). El *background* empleado fue *active background* con *slope* de acuerdo con los criterios descritos por Engelhard *et al.* (2020). El tipo de curva empleado fue *voigt*, la amplitud lorentziana y gaussiana fueron determinadas mediante el ajuste del programa *AAnalyzer*.

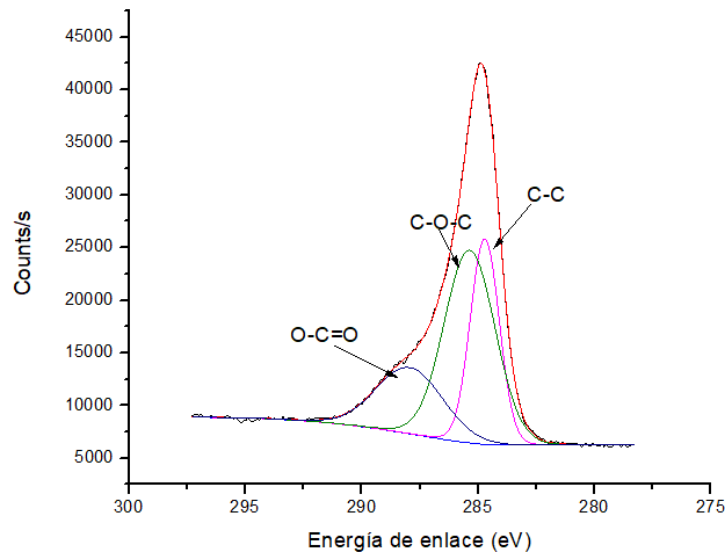


Fig. 11 Espectro ajustado del C 1s para placa recubierta.

En este espectro se encuentran detallados los picos del carbono 1s, cada pico se encuentra asociado a una energía de enlace (BE) que a su vez se relaciona a un tipo de enlace carbono. Por ende, el pico P₀ es asociado a enlaces C-C, el pico P₁ a enlaces C-O-C y el pico P₂ a enlaces O-C=O (Beamson y Briggs, 1992). A continuación, en la Tabla 3, se detallan los parámetros utilizados en el ajuste del espectro del C 1s en el software y el área normalizada para cada pico resultante después del ajuste. En este caso no se calculó el porcentaje para cada pico ya que no se incluyó al carbono en la cuantificación química.

Tabla 3 Parámetros empleados en el ajuste del C 1s para placa recubierta.

Datos	Pico	C 1s BE ¹ (eV)	Ancho del pico (FWHM ²)		Área normalizada de los picos	Composición (%)
			Gaussian (eV)	Lorentzian (eV)		
Espectro experimental del C 1s	P ₀	284.8	1.43	0	470	-
	P ₁	285.40	2.20	0	475	-
	P ₂	287.17	4.67	0	585	-

BE¹ = Binding energy

FWHM² = Full width at half maximum

El espectro del oxígeno ajustado se observa en la Fig. 12, el ajuste de los picos fue realizado con los parámetros utilizados por Bravo Sanchez *et al.* (2016). El *background* empleado fue *slope* y *Shirley-type*, el tipo de curva empleado fue *voigt*, la amplitud lorentziana fue fijada en 0.25 eV y la amplitud gaussiana fue determinada mediante el ajuste del programa *AAnalyzer*.

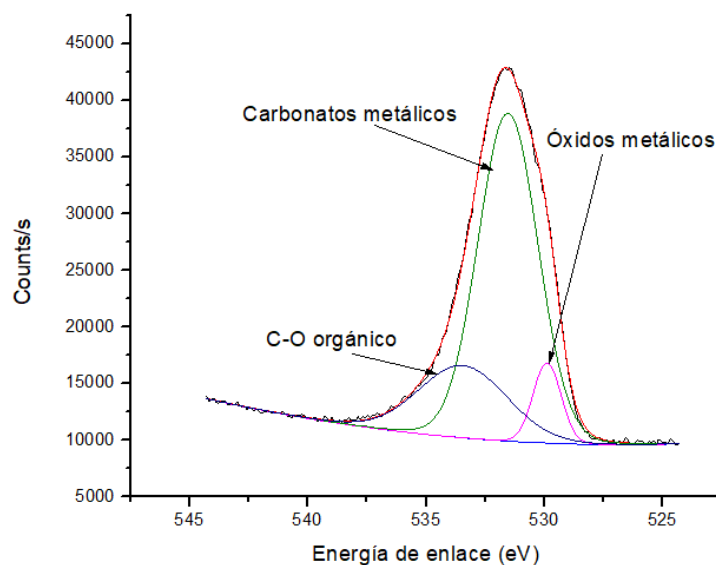


Fig. 12 Espectro ajustado del O 1s para placa recubierta.

De acuerdo con Biesinger *et al.* (2011), el pico P₀ se asocia a óxidos metálicos, posiblemente a óxidos de hierro, níquel y cromo. Según Beamson y Briggs (1992), el pico P₁ corresponde al enlace orgánico C = O y el pico P₂ corresponde a enlaces C-O. Al igual que en el caso del carbono estos picos se asocian a *adventitious oxygen* según Bravo Sanchez *et al.* (2016), por lo tanto, el área de los picos 1 y 2 fue descartada de la cuantificación. En la Tabla 4 se detallan los parámetros utilizados en el ajuste del espectro del O 1s en el programa y el área normalizada para cada pico resultante después del ajuste.

Tabla 4 Parámetros empleados en el ajuste del O 1s para placa recubierta.

Datos	Pico	O 1s BE eV	Ancho del pico (FWHM)		Área del pico normalizada	Composición (%)
			Gaussian (eV)	Lorentzian (eV)		
Espectro experimental del O 1s	P ₀	529.74	0	0.92	140	24
	P ₁	531.43	2.30	0	1652	-
	P ₂	534.41	4.04	0.12	484	-

En la Fig. 13, se observa el espectro del Fe 2p ajustado en el programa *AAnalyzer*. Los parámetros utilizados para analizar el espectro del hierro son los propuestos por Bravo Sanchez *et al.* (2016): *background* activo *Shirley-Vegh-Salvi-Castle* (SVSC) ($kSVSC = 0.067 \text{ eV}^{-1}$) y *slope*, tipo de curva doble lorentzian y la relación de los picos fue fijada en 0.517. El resto de los parámetros como separación *spin-orbit*, centro del pico y ancho fueron determinados mediante ajuste de los picos en el programa.

De acuerdo con Biesinger *et al.* (2011), el pico P₀ corresponde a Fe metálico. Según Bravo Sanchez *et al.* (2016), el pico P₁ corresponde a Fe₃O₄, el pico P₂ a Fe₂O₃ y el pico P₃ corresponde a un pico satélite. En la Tabla 5 se detallan los parámetros empleados y resultantes para cada pico, así como su composición porcentual en la última columna.

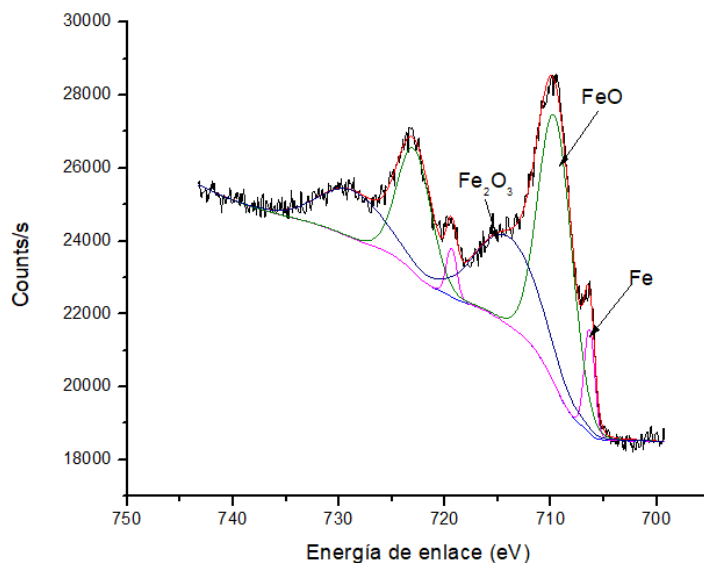


Fig. 13 Espectro ajustado del Fe 2p para placa recubierta.

Tabla 5 Parámetros empleados en el ajuste del Fe 2p para placa recubierta.

Pico	Fe 2p BE eV	Separacion Spin-orbit	Ancho del pico (FWHM)		Área nomalizada del pico	Composición (%)
			Gaussian (eV)	Lorentzian (eV)		
P ₀	706.10	-	0.99	0	19	3
P ₁	709.00	13.41	3.47	0	260	44
P ₂	719.14	9.14	1.07	0	83	14
P ₃	714	15.40	4.67	0	12	2

Para realizar el ajuste del espectro del cromo en la Fig. 14, se empleó el *background Shirley-type* y *two-parameter Tougaard* de acuerdo con Engelhard *et al.* (2020). El tipo de curva utilizado fue *voigth*, la relación de los picos fue fijada en el teórico para el orbital p de 0.5 y el resto de los parámetros como separación *spin-orbit splitting*, centro de picos y ancho fueron determinados mediante ajuste de los picos en el programa *AAnalyzer*.

Según Biesinger *et al.* (2011), el pico P₀ es asociado a cromo metálico, el pico P₁ es asociado a Cr₂O₃ y el pico P₂ se asocia a hidróxidos de Cr (III). En la Tabla 6, se detallan los parámetros empleados y resultantes para cada pico, así como su composición porcentual en la última columna.

Tabla 6 Parámetros empleados en el ajuste del Cr 2p para placa recubierta.

Pico	Cr 2p BE eV	Separacion Spin-orbit	Ancho del pico (FWHM)		Área nomalizada del pico	Composición (%)
			Gaussian (eV)	Lorentzian (eV)		
P ₀	574.77	9.55	4.88	0	19	3
P ₁	576.28	9.81	2.23	0	21	4
P ₂	578.04	9.60	3.62	0	10	2

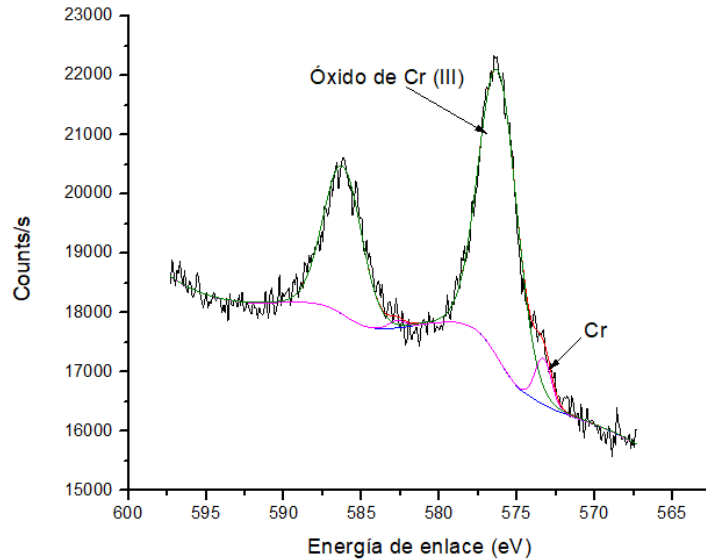


Fig. 14 Espectro ajustado del Cr 2p para placa recubierta.

En la Fig. 15, se observa el ajuste del espectro del Ni 2p mediante el programa *AAnalyzer*. Los parámetros empleados para analizar el espectro del níquel son los siguientes: se utilizó el *background Shirley-Vegh-Salvi-Castle* y *slope*, así como una curva tipo doble lorentziana (Biesinger *et al.*, 2011; Herrera-Gomez *et al.*, 2015). La relación de los picos fue fijada en el teórico de 0.5 para el orbital p y los demás parámetros fueron ajustados por el programa.

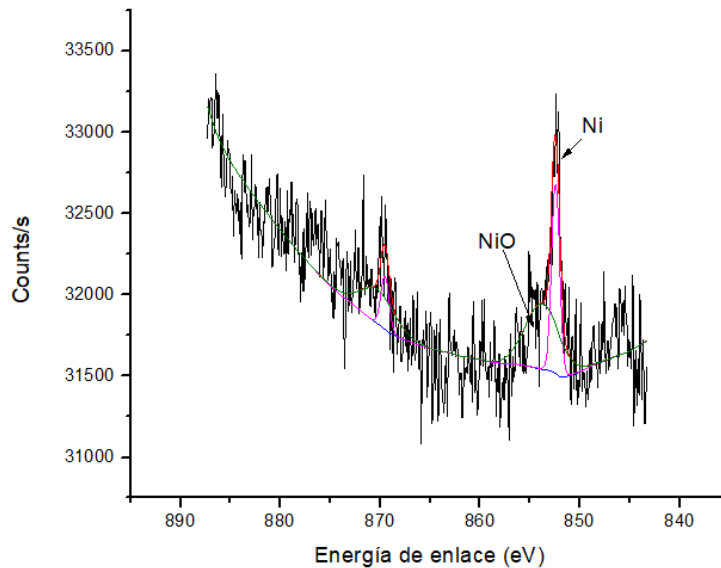


Fig. 15 Espectro ajustado del Ni 2p para placa recubierta.

Biesinger *et al.* (2011) y Herrera-Gomez *et al.* (2015) asociaron el pico al níquel metálico e identificaron los picos P_2 y P_3 como picos satélites del pico de níquel metálico, el pico P_1 a óxidos de níquel. En la Tabla 7 se detallan los parámetros empleados y resultantes para cada pico, así como su composición porcentual en la última columna.

Tabla 7 Parámetros empleados en el ajuste del Ni 2p para placa recubierta.

Pico	Ni 2p BE eV	Separacion Spin-orbit	Ancho del pico (FWHM)		Área nomalizada del pico	Composición (%)
			Gaussian (eV)	Lorentzian (eV)		
P ₀	852.27	17.30	0.87	0	1.8	0.3
P ₁	853.70	18.10	2.84	0	2.2	0.4

El espectro del cobalto ajustado se observa en la Fig. 16, el ajuste de los picos fue realizado con los parámetros utilizados por Cabrera-German *et al.* (2015). El *background* activo empleado fue *slope* y *Shirley-type* (SVSC), el tipo de curva empleado fue *voigt*, la relación se fijó en 0.5182, la amplitud lorentziana, la amplitud gaussiana y la separación spin orbital fueron determinadas mediante el ajuste del programa.

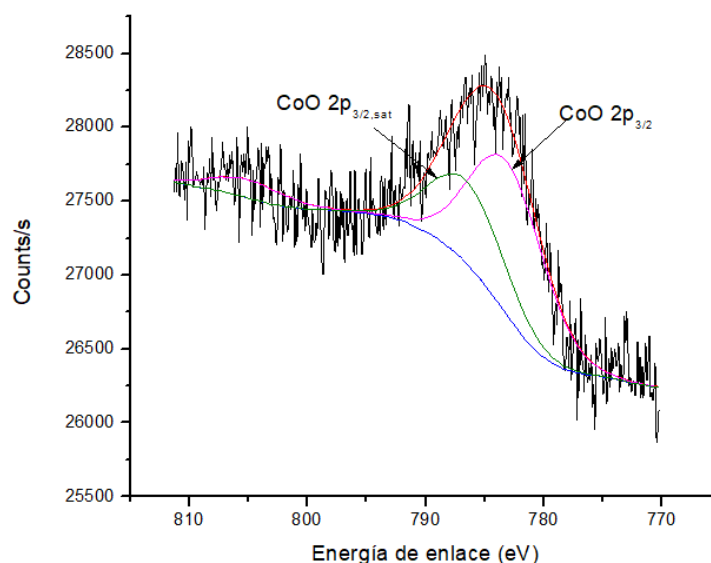


Fig. 16 Espectro ajustado del Co 2p para placa recubierta.

En el espectro de la Fig. 16, se observan dos picos de acuerdo con la base de datos compilada por NIST (NIST, 2012), el pico P₀ según su energía de enlace, se encuentra asociado al óxido de cobalto (McIntyre y Cook, 1975) y el pico P₁ a continuación es un pico satélite del óxido de cobalto (Tan *et al.*, 1991). En la Tabla 8 se detallan los parámetros empleados y resultantes para cada pico, así como su composición porcentual en la última columna.

Tabla 8 Parámetros empleados en el ajuste del Co 2p para placa recubierta.

Pico	Co 2p BE eV	Separacion Spin-orbit	Ancho del pico (FWHM)		Área nomalizada del pico	Composición (%)
			Gaussian (eV)	Lorentzian (eV)		
P ₀	783	22.97	6.82	0	18	3
P ₁	786.5	22.97	6.82	0	6	1

En la Tabla 9, se resume la composición resultante de la superficie de la placa recubierta en la cual el óxido de cobalto se encuentra presente en un 4 % mientras que el níquel en un 0.7%. La presencia de otros elementos como cromo y hierro se debe a la falta de uniformidad en el recubrimiento obtenido.

Tabla 9 Resultados de composición superficial (%) de recubrimiento en placa recubierta durante 45 min a 40 °C y densidad de corriente de -8.7 mA/cm².

Especie	O _{1s}	Fe _{2p}	Cr _{2p}	Co _{2p}	Ni _{2p}
%	24%	61%	9%	4%	0.7%

4. CONCLUSIONES

En conclusión, mediante la técnica de recubrimiento selectivo, a partir de la voltametría cíclica de la etalina se logró determinar la ventana de potencial del solvente siendo esta de 1.97 V en el intervalo de -0.97 a 1 V. Seguido a esto, utilizando la misma técnica para estudiar los eventos de óxido - reducción en el sistema 0.05M CoCl₂×6H₂O - 0.05 M NiCl₂×6H₂O en etalina, se identificó el proceso de transferencia de electrones como cuasi reversible el cual ocurre en un único paso de transferencia de dos electrones, encontrándose la zona de reducción de níquel y cobalto fuera de la ventana de potencial de la etalina, entre -1.9 y -8.7 mA/cm². Por lo tanto, como resultado de la experimentación, se concluye que en las condiciones de proceso de: densidad de corriente de -8.7 mA/cm², temperatura de 40 °C y tiempo de recubrimiento de 40 min es posible obtener un recubrimiento de co-deposición de níquel y cobalto mediante la técnica de recubrimiento selectivo. Además, mediante las técnicas de MEB y XPS fue posible identificar un recubrimiento relativamente uniforme de 200 nm de espesor y contenido de cobalto de 0.26%. Sin embargo, se recomienda adicionar un sistema de movimiento del sustrato en el montaje experimental para obtener recubrimientos más uniformes y con mayor espesor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro Mexicano de Innovación en Energía del Océano (CEMIE-Océano), al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV, Unidad Saltillo) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado en la realización de este trabajo.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe ningún conflicto de interés con respecto a la publicación de este artículo.

REFERENCIAS

- Abbott, A.P., Ballantyne, A., Harris, R.C., Juma, J.A., Ryder, K.S., & Forrest, G. (2015). A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 176, 718-726. doi: [10.1016/j.electacta.2015.07.051](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.051)
- Abbott, A.P., El Ttaib, K., Ryder, K.S., & Smith, E.L. (2008). Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the IMF*, 86(4), 234-240. doi: [10.1179/174591908X327581](https://doi.org/10.1179/174591908X327581)
- Abbott, A.P., Frisch, G., & Ryder, K.S. (2013). Electroplating using ionic liquids. *Annual Review of Materials Research*, 43(1), 335-358. doi: [10.1146/annurev-matsci-071312-121640](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121640)

- Abbott, A.P., McKenzie, K.J., & Ryder, K.S. (2007). Electropolishing and electroplating of metals using ionic liquids based on choline chloride. In J.F. Brennecke, R.D. Rogers & K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids IV* (pp. 186-197). American Chemical Society. doi: [10.1021/bk-2007-0975.ch013](https://doi.org/10.1021/bk-2007-0975.ch013)
- Beamson, G. & Briggs, G.B. (1992). High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database, 1st Ed. John Wiley & Sons. New York, USA.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W., Gerson, A.R., & Smart, R.S.C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730. doi: [10.1016/j.apsusc.2010.10.051](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051)
- Bravo Sanchez, M., Huerta-Ruelas, J.A., Cabrera-German, D., & Herrera-Gomez, A. (2017). Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum. *Surface and Interface Analysis*, 49(4), 253-260. doi: [10.1002/sia.6124](https://doi.org/10.1002/sia.6124)
- Cabrera-German, D., Gomez-Sosa, G., & Herrera-Gomez, A. (2016). Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the spectrum of Co 2p obtained with Al K α radiation: I: Cobalt spinel. *Surface and Interface Analysis*, 48(5), 252-256. doi: [10.1002/sia.5933](https://doi.org/10.1002/sia.5933)
- Engelhard, M.H., Baer, D.R., Herrera-Gomez, A., & Sherwood, P.M. (2020). Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(6), 063203. doi: [10.1116/6.0000359](https://doi.org/10.1116/6.0000359)
- Herrera-Gomez, A., Cabrera-German, D., Bravo-Sanchez, M., Huerta-Ruelas, J.A., De La Cruz, W., Gomez-Sosa, G., ... & Negrete-Martinez, C. (2015). *The Satellites of the 2p Core Level of Transition-Metals*. URL: <http://www.gro.cinvestav.mx/~aherrera/reportesInternos/satellitesTransitionMetals.pdf>
- Marcus, Y. (2019). Deep Eutectic Solvents, 1st Ed. Springer Nature Switzerland. Cham, Switzerland. doi: [10.1007/978-3-030-00608-2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-00608-2)
- McIntyre, N.S., & Cook, M.G. (1975). X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Analytical Chemistry*, 47(13), 2208-2213. doi: [10.1021/ac60363a034](https://doi.org/10.1021/ac60363a034)
- National Institute of Standards and Technology (NIST) (2012). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. doi: [10.18434/T4T88K](https://doi.org/10.18434/T4T88K)
- SIFCO (2018). Process Instruction Manual. SIFCO Applied Surface Concepts, LLC. Ohio, USA.
- Tan, B.J., Klabunde, K.J., & Sherwood, P.M. (1991). XPS studies of solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica. *Journal of the American Chemical Society*, 113(3), 855-861. doi: [10.1021/ja00003a019](https://doi.org/10.1021/ja00003a019)
- TSA (2022). AISI 304 stainless steel. TSA Manufacturing, Inc. Nebraska, USA. URL: <https://www.tsamfg.com/304/>
- You, Y.H., Gu, C.D., Wang, X.L., & Tu, J.P. (2012). Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, 206(17), 3632-3638. doi: [10.1016/j.surfcoat.2012.03.001](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.001)