



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Electrodeposició de nanoestructures amb propietats magnètiques o catalítiques: síntesi, caracterització i propietats

Joan Vilana i Balastegui

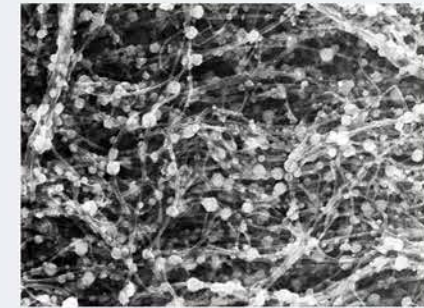
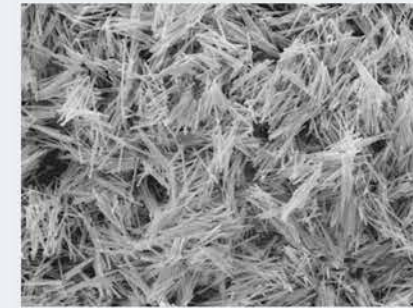
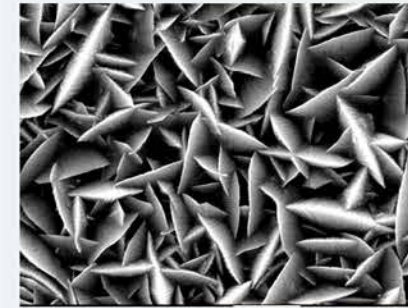
**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

# Electrodeposició de Nanoestructures amb Propietats Magnètiques o Catalítiques

*SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I  
PROPIETATS*



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

Joan Vilana i Balastegui  
2016



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DE MATERIALS I QUÍMICA FÍSICA

ELECTRODEPOSICIÓ DE NANOESTRUCTURES AMB  
PROPIETATS MAGNÈTIQUES O CATALÍTIQUES  
(SÍNTESI CARACTERITZACIÓ I PROPIETATS)

Barcelona setembre 2016







# PROGRAMA DE DOCTORAT DE NANOCIÈNCIES

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTEMENT DE CIÈNCIA DE MATERIALS I QUÍMICA FÍSICA

ELECTRODEPOSICIÓ DE NANOESTRUCTURES AMB

PROPIETATS MAGNÈTIQUES O CATALÍTIQUES

(SÍNTESI CARACTERITZACIÓ I PROPIETATS)

*Memòria que presenta **Joan Vilana i Balastegui** per optar al títol  
de Doctor per la Universitat de Barcelona*

DIRECTORA DE TESI:

***Dr. Elisa Vallés Giménez***

*Professora Titular de la Universitat de Barcelona  
Departament de Ciència de Materials i Química Física*

Barcelona Setembre 2016



## *Agraïments*

---

Si volgués anomenar a tots els que m'han donat suport d'una u altra forma, de ben segur, que me'n deixaria sense anomenar. Per tant, de forma més genèrica dono les gràcies a tots els que d'alguna forma o altra heu col·laborat amb mi, o m'heu donat suport en l'elaboració d'aquesta Tesi. Donar les gràcies a la Universitat de Barcelona i al departament de Física Química i Materials per haver-me permès realitzar-la, als CCiTUB on vaig estar dos anys com becari i en general pel tracte rebut per part de professors i també alumnes.

Malgrat que no voler anomenar a les persones que m'han ajudat de diferents maneres si he de fer un esment especial a la meva família, així com a dues persones del departament: al meu company Albert i la meva directora de Tesi l'Elisa, sense la col·laboració dels quals crec que aquesta Tesi no hauria estat possible.

*Moltes gràcies a tots*



# *Continguts*

---

<b>1. Introducció</b>	1
1.1. Nanociències present i perspectives	3
1.2. Electroquímica. Desenvolupament històric	11
1.3. Electrodeposició	14
1.3.1. Aspectes termodinàmics	15
1.3.2. Aspectes Cinètics, transport i nucleació	17
1.3.3. Electrodeposició d'aliatges de CoNi	21
1.4. Electrodeposició de nanoestructures	26
1.5. Nanomagnetisme	29
1.6. Nanoestructures en catàlisi i sensors	33
1.7. Bibliografia	35
<b>2. Objectius</b>	47
<b>3. Experimental</b>	51
3.1. Síntesi	
3.1.1. Reactius i dissolucions	53
3.1.2. Elèctrodes de referència i auxiliars	54
3.1.3. Elèctrodes de treball	54
3.1.4. Preparació d'elèctrodes de Carboni Vitri/nanofilis	58
3.1.5. Deposició de Au sobre membranes	59
3.1.6. Equipament electroquímic	60
3.2. Caracterització de nanoestructures electró-depositades	
3.2.1. Caracterització electroquímica	63
3.2.2. Caracterització per microscòpia	68
3.2.3. Espectroscòpia Raman	77
3.2.4. Difracció de RX	79

3.2.5. Fluorescència de RX	81
3.2.6. Caracterització magnètica	82
3.3. Bibliografia	86
<b>4. Materials Magnètics</b>	<b>87</b>
4.1. Motivació i objecte de l'estudi	89
4.2. Resum dels resultats	92
4.3. Publicació dels resultat (nanofils)	99
4.4. Publicació dels resultats (nanopartícules)	111
4.5. Conclusions	115
4.6. Bibliografia	117
<b>5. Electro-oxidació catalítica amb aliatges de CoNi en medi alcalí</b>	<b>123</b>
5.1. Motivació i objecte de l'estudi	125
5.2. Resum dels resultats	129
5.3. Publicació dels resultats	139
5.4. Conclusions	151
5.5. Bibliografia	152
<b>6. Aplicació de nanofils de CoNi en catàlisi i sensors</b>	<b>157</b>
6.1. Electro-oxidació de metanol	159
6.1.1. Objectius i motivació de l'estudi	161
6.1.2. Resum dels resultats	163
6.1.3. Publicació dels resultats	167
6.2. Determinació de Glucosa a partir de nanofils de CoNi	175
6.2.1. Objectius i motivació de l'estudi	177
6.2.2. Resum dels resultats	179
6.2.3. Publicació dels resultats	183
6.3. Conclusions del capítol 6	191
6.4. Bibliografia	192
<b>7. Conclusions generals</b>	<b>195</b>



---

---

# 1. Introducció

---

---



## 1.1. Nanociències: Present i perspectives

---

*“The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of manoeuvring things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big”*

*Richard Feynman (“There’s plenty of room at the bottom” (1959))*

Quan parlem de Nanociència, és obligat fer esment de la conferència que el professor Richard Feynman va donar el desembre de 1959 en el Caltech, dins del cicle anual de conferències de la “American Physical Society”, i que va ser publicada el febrer de l’any següent [1]. Per primera vegada, pren ressò dins la comunitat científica aquest concepte, i no és per la indiscutible reputació del conferenciat (Nobel de Física 1965), sinó que, per primera vegada, és planteja com a nou camí a seguir pels físics el desenvolupament d’un camp científic, preveient el seu gran potencial, no només en física, sinó sobre totes les ciències naturals i les biociències. De fet, el concepte del comportament singular de la matèria en una escala dimensional molt petita, i la possibilitat de modificar o manipular-la en aquesta escala, està latent en la ciència des de la meitat del segle passat, amb el desenvolupament de la mecànica quàntica, la física atòmica i nuclear. En aquesta conferència s’avença el que 30 anys després començarà a prendre forma com a nou camp de la ciència. Bé, s’ha de fer un incís, de fet la nanociència no és un nou camp, i el més adient és considerar-la com una nova perspectiva dels diferents camps científics. De fet, les formulacions i principis bàsics de les diferents rames de la ciència, establerts durant el segle XX, no només no s’han vist alterats amb les nanociències, sinó que, molts n’han sortit reforçats. La interpretació acceptada de la mecànica quàntica i dels conceptes de mesura, indeterminació, funció d’ona o

densitat de probabilitat o la teoria ondulatòria de la matèria han estat determinants al abordar l'estudi de la matèria a escala nanomètrica.

R. Feynman, a més d'un dels grans físics teòrics del segle XX, era un bon coneixedor de l'estat de la major part de les ciències, i capaç de preveure les necessitats, que en els diferents camps de la ciència, es produiran els anys següents. Observant la ràpida evolució dels diferents camps científics durant la primera meitat de segle, preveu el que veritablement desencadenarà en el naixement, i ràpid creixement de les nanociències. Els majors avenços científics es produeixen quan aquests s'incorporen als objectes quotidians de consum, o com part dels instruments destinats a cobrir una necessitat massiva, sigui sanitat, transport, energia,..... degut al augment dels recursos que si destinen. Des d'aquests punt de vista, la nanociència podríem dir que neix com una necessitat generada pel ràpid desenvolupament d'altres camps; que per citar-ne alguns: El ràpid desenvolupament de la microelectrònica i la integració de components, el desenvolupament de la biotecnologia, la bioenginyeria, la genètica, en general de la biologia i la medicina, el desenvolupament de la química macromolecular, incloent les biomolècules, així com els greus problemes de sostenibilitat, que impliquen una reducció del consum de materials i d'energia.

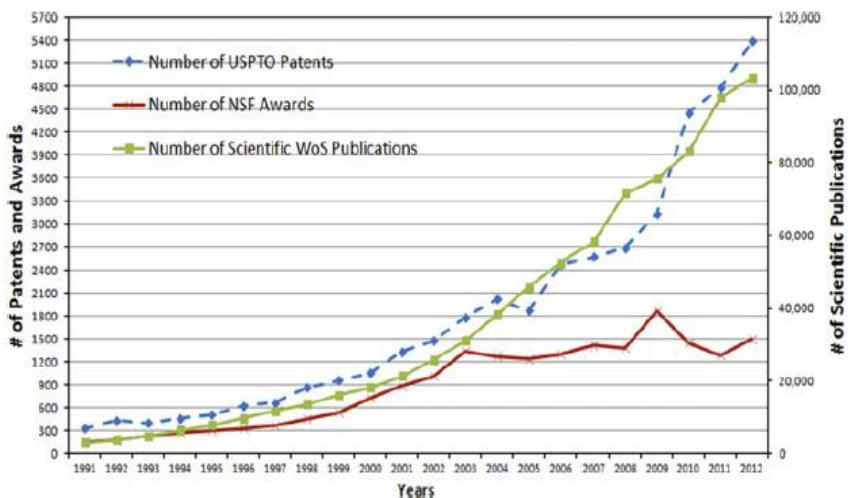
L'aproximació a les Nanotecnologia es fa des de diferents àmbits científics i tècnics, i per tant abordant-la des de diferents punts de vista, el que dona lloc a tècniques o mètodes diferents, com per exemple els anomenats: *top-down* i *bottom-up*, que no entrarem a descriure. Com tampoc ho farem amb altres termes que podrien tenir un major interès, com la relació entre miniaturització i complexitat. En tan sols dues dècades les nanociències han experimentat un creixement espectacular, convertint-se en un dels camps científics amb millors perspectives per resoldre els reptes de la humanitat.

Però que son les nanociències? El seu origen etimològic:  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ , és clar, però la seva definició no és tan senzilla. Moltes vegades es fa més senzill definir els objectes que son estudi d'aquesta ciència (com quan definim per extensió els elements d'un conjunt), però ni en aquest cas la cosa és senzilla. En general no hi ha un consens sobre el que es un "nano-objecte", com ho demostra el fet que no existeix una definició oficial de nanomaterial dins la normativa de la UE, tot i que hi ha certes recomanacions [2]. Tampoc a nivell científics hi ha un criteri unificat per definir objectes aparentment senzills com una nanopartícula [3-5]. Fins l'aparició de les nanociències les propietats d'una substància venien donades per la seva composició, fase i estructura. En el cas d'un nanomaterial, a més d'aquestes també s'ha de tenir en compte la seva dimensió. El problema que sorgeix a l'escala nanomètrica és que moltes propietats deixen de ser lineals. Per exemple, podem tenir nanopartícules de 150 nm d'una determinada substància i presentar propietats similars a la matèria macroscòpica, però si aquestes nanopartícules son de 75 nm algunes de les seves propietats poden canviar radicalment. Però no totes les propietats varien de la mateixa forma, ni el canvi és dona en les seves propietats es dona quan té una dimensió determinada. Cada propietat dependrà de la composició el material, l'estructura i la dimensió, i canviarà en funció d'aquestes, però cadascuna pot fer-ho per a diferents valors dimensionals. Però això no ens ha d'estranyar, ja que estem en els inicis d'una nova forma d'abordar les diferents disciplines científiques, i on molts dels treballs de investigació, com és el nostre cas, es centren en la síntesi, anàlisi de les propietats i possibles aplicacions d'aquests nous materials.

Al tractar-se d'un nou camp del coneixement, una de les formes d'analitzar l'increment de coneixements, i el potencial que se li preveu és en funció de les inversions que si dediquen i les publicacions i patents que se'n deriven. La Unió Europea ha destinat, a través de diferents programes grans inversions en aquest camp, i regularment apareixen publicacions sobre la seva evolució, on es reflecteix

un gran creixement en l'última dècada, tant del nombre de treballs publicats com de patents [6,7]. A nivell mundial, el ràpid creixement de les nanociències s'ha vist reflectit en alguns articles [8,9], però també en organismes internacionals com la OECD, amb diversos informes [10-12].

En aquests documents és posa de manifest la dificultat alhora d'avaluar les publicacions o patents en Nanotecnologia, donada la seva naturalesa interdisciplinària. També s'observa la gran diferència entre el nombre de publicacions i patents, cosa que és habitual en tota ciència emergent, i que apunta a la necessitat, en un futur proper, de personal qualificat per a la innovació dins aquest camp. Com s'havia vist en algunes publicacions, també s'apunta la necessitat d'una definició del camp de la nanotecnologia, sobre el qual no hi ha un acord de les diferents agències, i que finalment serà una de les tasques de la "International Organization for Standardization" (ISO). Respecte a la influència sobre la indústria, la nanotecnologia suposa un canvi important respecte als models tradicionals de innovació, basats en processos continus, a processos d'innovació que suposen canvis radicals i que tindran un impacte més gran en les companyies. Els principals

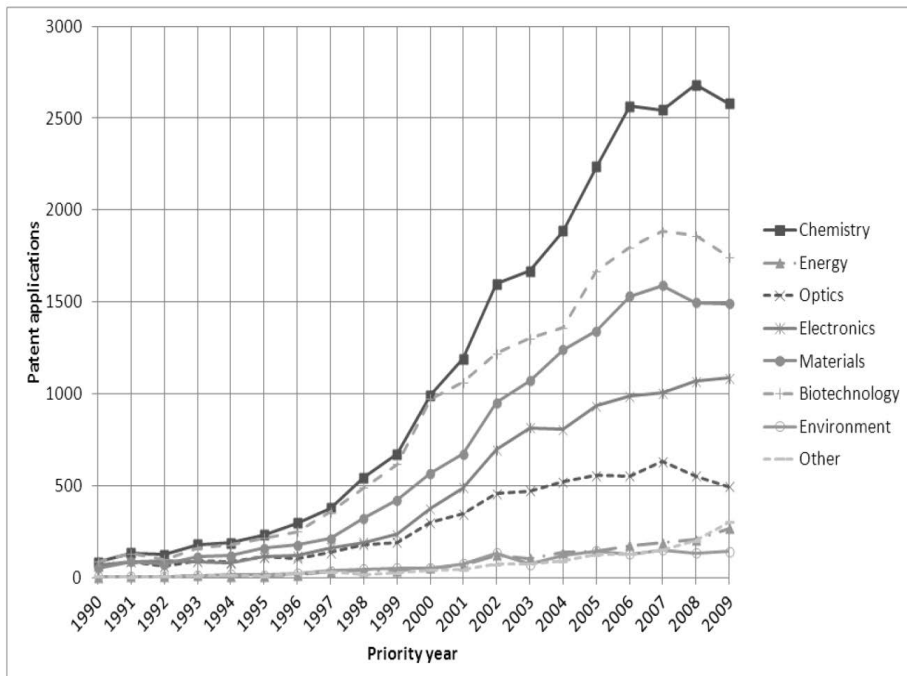


**Fig. 1.1.** Nombre de publicacions i patents en nanociència o Nanotecnologia [9]



obstacles que troben les empreses per implementar productes nanotecnològics son: Els costos i la falta d'inversions, personal qualificat, socis o proveïdors, informació, així com el desconeixement del mercat potencial o de la manca de legislació [11].

Un document molt interessant publicat pel Fraunhofer Institut (2012), a requeriment de la UE, és el titulat “Cyclical long-term Development of Complex Technologies – Premature Expectations in Nanotechnology?” [13]. Aquest document analitza un model de desenvolupament de tecnologies complexes, i que ja s’havia utilitzat amb anterioritat, i amb el que concordàvem els desenvolupament de 22 de les 44 tecnologies analitzades. El model és basa en un desenvolupament en dos cicles, el primer que dona lloc a un màxim clar, seguit per un declivi i tot seguit s’inicia un segon “boom”. El primer màxim es deu al finançament rebut en



**Fig. 1.2.** Publicació de patents d'aplicacions de la nanotecnologia a diferents camps científics [13]

investigació i a l'exploració científica d'un camp nou. El declivi que es reflecteix en la disminució del nombre de patents és degut a la falta d'implementació en el mercat de la tecnologia. A mida que es comencen a trobar aplicacions específiques, es produeix el segon "boom". Tot i que, sembla raonable el model descrit, i pot ser un estudi de lectura interessant, està fora de les pretensions d'aquesta introducció la discussió d'aquest article. Malgrat això, hem de fer esment de que les dades de la Fig. 2 son pròximes a les publicades per organismes europeus [8,9], però difereixen de les publicades per altres treball [9] i organitzacions mundials [10-12]. Aquest fet tampoc és sorprenent, ja que donat que es tracta d'un camp multidisciplinari, es fa difícil conèixer fins i tot el nombre real de publicacions [14], o fins i tot el grau de implementació en la indústria [11].

No es possible fer una introducció sobre nanotecnologia o nanociència sense parlar dels possibles riscos, inherents a tota nova ciència, més encara quan aquesta inclou productes biotecnològics, o altres que sense ser-ho, poden interaccionar amb els sistemes biològics. Aquí hauríem de diferenciar entre les publicacions que son estrictament científiques, d'aquelles que formen part del camp de l'ètica. En aquest últim apartat, fins i tot, hi ha una revista específica sobre el tema [15], i també son moltes les publicacions que constantment apareixen en altres, que els lectors interessats poden consultar [16-19], però que s'allunyen de la discussió del nostre treball.

Els articles d'opinió, on s'aborda el tema per científics i especialistes, son habitualment publicats per revistes de prestigi [20-22]. En aquests articles habitualment es posa de manifest la incapacitat de la legislació actual alhora d'abordar l'avaluació dels nous productes, la insuficiència de dades dels nous productes, la toxicitat a llarg termini, ja difícil d'avaluar amb productes coneguts, i que fa que ho sigui molt més quan moltes de les dades no son extrapolables, com aquelles obtingudes a partir de les propietats que depenen de la dimensió. Sembla que tothom és conscient de l'existència d'un risc, però que ningú és capaç de

quantificar. El retard legislatiu respecte els avenços científics, i la dificultat d'involucrar i compartir els coneixements entre científics d'àmbits i disciplines diverses son un impediment pel ràpid i necessari desenvolupament normatiu. És clar que els mètodes tradicionals d'anàlisi de risc han quedat obsolets, que seran necessaris nous mètodes que contemplin paràmetres nous com la mida o la relació Superfície/Volum, i que tinguin en compte els coneixements des de diferents àmbits científics.

Sempre que s'avalua un risc és necessari diferenciar entre les persones que tenen diferents graus d'exposició, esporàdic, habitual o laboral. Evidentment, les dosis d'exposició d'aquests últims son molt superiors. S'han realitzat estudis en animals sobre la toxicitat d'alguns dels productes més habitualment utilitzats, com els nanotubs de carboni, però és necessari un major esforç econòmic per desenvolupar nous protocols per aquests anàlisi, ja que el nombre de nanomaterials creix dia a dia. L'avaluació ha identificat toxicitats degudes als graus d'exposició d'alguns d'aquest nanomaterials [23,24]. Però els límits crítics d'exposició no son suficients per avaluar el risc. Hi ha un segon risc, no menys important, la toxicitat crònica, produïda per exposicions perllongades a dosis baixes i allunyades dels límits de la toxicitat aguda. En aquest cas, no s'està ni en els seus inicis. Un exemple d'aquest tipus de toxicitat és la que es va donar per l'exposició a l'amiant.

Pel que fa a la regulació Europea, tenim l'informe de 2009 de SCENHIR [25] sobre l'avaluació de risc degut als nanomaterials que ressalta el fet de centrar els esforços en la toxicitat per inhalació dels materials que contenen nanopartícules de baixa solubilitat. També es fa referència a una sèrie de mancances que dificulten poder abordar el tema, com son: una absència sobre quins son els paràmetres i protocols de mesura, la dificultat per diferenciar entre agregats/aglomerats de partícules, la dificultat per mesurar dosis petites tant en el medi ambient com en humans. S'ha demostrat el potencial risc d'algunes nanopartícules, malgrat no s'ha

podut quantificar. Un exemple son els quantum dots, que es poden transmetre del medi ambient a través de diferents espècies. Però per altra banda, altres nanopartícules amb les que hem convingut durant molt de temps (com el  $\text{TiO}_2$ , o el negre de carbó) suposen nivells de toxicitat molt baixos. Aquest organisme insta a abordar la recerca en quatre àrees: grau d'exposició, mecanisme de toxicitat, anàlisi de risc i maneig del risc i les dades.

Per altra banda el “Finnish Institute of Occupational Health” ha elaborat un informe a requeriment de la comissió europea anomenat: Nanosafety in Europe 2015-2025: Towards Safe and Sustainable Nanomaterials and Nanotechnology Innovations [26]. Aquest estudi recomana treballar en quatre àrees temàtiques, de forma similar a l'anterior. Si aquestes àrees completessin el seu treball en aquests 10 anys, la nova prioritat seria la nanoEHS (Environmental Health and Safety), per tal d'aconseguir una implementació segura i sostenible de les nanotecnologies.

Hi ha un acord general en l'alt potencial de la nanotecnologia com a eina clau en el desenvolupament industrial i econòmic de les pròximes dècades. Però, també és cert que l'entusiasme mostrat per alguns, potser, hauria d'ésser més contingut.

Hem intentat fer una breu descripció del gran potencial que ens presenta la nanociència, però, malgrat les grans expectatives, plenament justificades pel seu potencial desenvolupament, aquest no està exempt de problemes, que probablement obliguin a una implementació més gradual de la que inicialment alguns preveien. Un nou camp científic suposa l'adaptació de tot un teixit industrial, de tota la regulació i normativa, i el que sovint és més difícil una avaluació dels possibles riscos a llarg termini.

## 1.2. Electroquímica. Desenvolupament històric

---

*“The electron is a theory we use; it is so useful in understanding the way nature works that we can almost call it real”.*

*Richard Feynmann (Surely You're Joking, Mr. Feynman!, 1985)*

El desenvolupament històric de l'electroquímica està íntimament lligat al desenvolupament de la física de l'electromagnetisme clàssic, i per altra banda, és una disciplina que ha contribuït decisivament en el desenvolupament de la química, tan conceptualment com experimentalment, essent l'eina clau en l'obtenció de molts elements que eren desconeguts [27].

Les primeres descripcions de fenòmens elèctrics i magnètics daten dels segles XVI i XVII. Però no és fins 1781 que Coulomb enuncia la llei de l'atracció electrostàtica [27]. Pocs anys després Galvani publica el seu assaig sobre el que descriu com “l'electricitat animal” [28]. Però hem de considerar, que el naixement de l'electroquímica com a ciència no es produeix fins als inicis del segle XIX amb els experiments de Volta. És durant el segle XIX quan té lloc el ràpid desenvolupament de l'electromagnetisme clàssic (amb les contribucions de Ørsted, Ampere i Ohm entre molts altres). Des del punt de vista experimental i per les seves aportacions a, entre molts altres camps, l'electroquímica, destaca el nom de Faraday [29], que precisament dona lloc a la constant més important en electroquímica, la constant de Faraday:  $F = N_A \cdot q_e$ . (nombre d'Avogadro per càrrega d'un electró). Faraday, experimentalista meticulós, comença la investigació sistemàtica i aprofundeix en els fenòmens electromagnètics, descobrint el concepte de camp que dona lloc a la interacció a distància, així com la interacció mútua entre el camp magnètic i elèctric.

Faraday no tenia la formació acadèmica d'altres científics contemporanis, i les seves idees van crear escepticisme entre els físics contemporanis, però va ser Maxwell, qui basant-se amb els experiments de Faraday culmina i sintetitza, en les anomenades lleis de Maxwell, el desenvolupament de la física clàssica de l'electromagnetisme. Simultàniament, durant el mateix període, Gibbs i Helmholtz desenvolupen les lleis de la termodinàmica, i Arrhenius la teoria dels electròlits. En les darreres dècades del segle XIX, Nernst, una altra figura clau pel desenvolupament de l'electroquímica, connecta les dues disciplines, l'electroquímica i la termodinàmica, en descriure la relació entre el potencial d'una cel·la electroquímica i l'energia lliure de la reacció química. En la finalització del segle i principi del segle XX, el científic Tafel dedueix de forma empírica la relació entre el sobrepotencial aplicat a un elèctrode i la intensitat:  $\eta = a + b \ln(i)$  (sobrepotencial:  $\eta = E - E^0$ , on  $E^0$  és el potencial d'equilibri segons l'equació de Nernst). La llei de Tafel serà important en l'estudi de la cinètica electroquímica i de corrosió. La importància de la llei de Tafel és que pot aplicar-se a reaccions irreversible, cosa que no permetien les lleis termodinàmiques [29,30].

Amb l'arribada del segle XX, les noves teories de la relativitat i mecànica quàntica comporten una nova visió de l'univers per a totes les disciplines científiques. Aquesta última va tenir una gran repercussió en el desenvolupament de la química donant explicació a l'enllaç químic. Per l'electroquímica, la primera meitat d'aquest segle suposa un gran desenvolupament industrial fruit dels experiments i teories anteriors. Però no és fins a partir de la segona meitat del segle, i gracies al desenvolupament de l'electrònica que permet als laboratoris tenir equips capaços de fer Voltametries, Cronoamperometries o Espectroscòpia d'impedància, que és quan es produeix un important salt quantitatiu en la descripció dels fenòmens electroquímics i es poden desenvolupar les actuals teories [31,32]. A partir d'aquest moment es pot estudiar les reaccions que succeeixen sobre cada elèctrode, i la cinètica d'aquestes reaccions. És quan Butler i Volmer descriuen les equacions que



determinen la cinètica electroquímica i la relació amb l'equació experimental de Tafel [32]. Aquestes tècniques permeten també estudis molt precisos de fenòmens com la corrosió, el mecanisme d'electrodeposició, i s'investiguen fenòmens com l'adsorció sobre l'elèctrode i la transferència d'electrons en la interfase amb l'electròlit. Tot això suposa un gran avanç en l'electroquímica, però també en altres ciències, com la ciència de superfícies, que després, tindrà un paper fonamental en la descripció de fenòmens en la nanoescala. Podríem dir que és sobre la meitat del segle XX que neix l'electroquímica moderna [34], amb les noves tècniques analítiques [34] i la nova enginyeria, que pot avançar cap al món micro- i nano- [35].

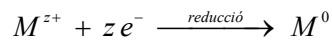
### *1.3. Electrodeposició*

---

Electrodeposició és el procés electroquímic que permet depositar un depòsit sòlid sobre un substrat conductor. Després que en 1800 Volta publicés el seu invent de la pila electroquímica, la primera electrodeposició metàl·lica va ser publicada en 1801 per William Cruickshank, que va descriure l'experiment on va obtenir unes petites agulles metàl·liques sobre els elèctrodes de Ag. Però no és fins el 1805 en que Luigi Brugnatelli, publica el treball sobre la deposició d'una capa de Au sobre una superfície de Ag metàl·lica utilitzant les piles de Volta. En 1840 Elkington i Wright, desenvolupen l'electrodeposició de Au a partir d'un bany de cianur. Ja en 1850 tant Au, Ag, Cu i altres metalls son electroquímicament depositats de forma comercial, conjuntament amb l'expansió de la revolució industrial i del imperi Britànic arreu. En el 1871, amb la invenció de la dinamo com a forma de generar electricitat, hi ha una gran extensió dels processos de deposició electroquímica. En aquell moment les formules utilitzades per l'electrodeposició eren considerats com secrets industrials i no com part de la ciència. Això conduí a una diversitat de processos, molts d'ells poc reproduïbles i molt poc entesos [36,37]. Un llibre interessant és el publicat en 1889 i que descriu els processos llavors emprats [38].

Durant el segle XX hi ha un important desenvolupament dels processos electroquímics i de l'electrodeposició en particular, amb el desenvolupament dels aparells de corrent continu, l'estudi de les reaccions anòdiques i catòdiques i la millora dels banys electrolítics. S'avança en els models que descriuen els fenòmens de transport, transferència electrònica, cinètica, nucleació i creixement dels dipòsits sobre els elèctrodes de treball. Al mateix temps que en la indústria es desenvolupen processos de producció a gran escala [39].

A escala industrial el procés necessita de una font de corrent continu i una cel·la electroquímica. El procés consisteix en controlar la intensitat del corrent que circula entre els dos elèctrodes, anomenat procés galvanostàtic. L'altre mode important d'electrodeposició és l'anomenat potenciostàtic, on controlem el potencial d'un elèctrode treball respecte un altre utilitzat com a referència. Aquest és el procés més utilitzat en laboratori, i que permet l'estudi detallat del que succeeix en la superfície d'un elèctrode. En el cas de l'electrodeposició aquest elèctrode serà el càtode on té lloc reacció:



on la quantitat de metall dipositat vindrà donada pel nombre d'electrons transferits. Per tant,  $Q = N \cdot z \cdot e$ , essent N el nombre d'àtoms reduïts. Alhora sabem que  $Q = \int I(t) dt$ , per tant en un procés ideal, amb resistència nul·la, i sense existència de altres reaccions tenim que per depositat 1 mol de  $M^{z+}$  seria necessari fer passar una càrrega de  $Q = z \cdot F$  Coulomb, que és l'anomenada llei de Faraday de l'electròlisi.

### 1.3.1 Aspectes termodinàmics

La termodinàmica de de la reacció ve determinada, com en tota reacció electroquímica per l'equació de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \quad (1)$$

Aquesta equació ens dona la condició de reversibilitat d'una cel·la electroquímica, quan el potencial aplicat  $E = E_{eq}$ , l'elèctrode estarà en condicions d'equilibri, i fluctuacions molt petites al voltant d'aquest potencial les podem considerar com reversibles. Per tant a partir d'ara aquest potencial el denominarem com  $E_{rev}$ .

Un concepte important en tot procés d'electrodeposició és el de sobrepotencial, que el definirem com  $\eta = E - E(j = 0) = E - E_{rev}$ . El sobrepotencial fa que la reacció succeeixi a una determinada velocitat i, per tant, a una densitat de corrent. En una cel·la real, no tot el sobrepotencial és utilitzat per generar el corrent:  $\eta = j \cdot R_F$  ( $R_F$  resistència faràdica), sinó que el sobrepotencial observat es deu a més fenòmens físics:  $\eta = \eta_{act} + \eta_{con} + \eta_{nuc} + \dots$  [40-44] que corresponen a:

$\eta_{act}$  → sobrepotencial d'activació, també anomenat de transferència de càrrega.

$\eta_{con}$  → sobrepotencial causat pel transport iònic fins l'elèctrode.

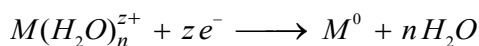
$\eta_{nuc}$  → sobrepotencial de nucleació.

Hem de tenir en compte que el sobrepotencial necessari per crear el corrent elèctric necessari per produir una reacció electroquímica a una velocitat suficient estarà allunyat del  $E_{rev}$  de l'equació de Nernst. El que ens dona l'equació de Nernst és el potencial en el que  $j = 0$ , o el que és el mateix:  $j_c = j_a = j_0$  (densitat de corrent de bescanvi). En el cas d'un procés de formació d'un dipòsit de metall, es requereixen sobrepotencials suficientment negatius per a induir la formació del dipòsit i la suma dels sobrepotencials exposat no és la mateixa que la d'oxidar el metall de l'elèctrode a la dissolució.

En la present Tesi s'aborda el procés de deposició de l'aliatge CoNi amb l'objectiu de preparar micro/nanoestructures d'aquest material amb diferents aplicacions. Com els sistemes Co(II)/Co i Ni(II)/Ni tenen potencials d'equilibri molt semblants, podran ser reduïts simultàniament a potencials més negatius que els d'equilibri d'ambdós sistemes, proper a  $E = -400\text{mV}$ .

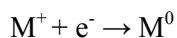
### 1.3.2 Aspectes Cinètics, transport i nucleació

Una primera consideració que hem de fer és que la reacció entre un ió metàl·lic en dissolució i en la xarxa cristallina ve donada en funció de la forma en la que es trobi el catió metàl·lic a la solució. Per exemple, si el ió està solvatat la reacció serà:



Una aproximació a l'energia de solvatació d'un ió metàl·lic ve donada per:  $U_{solv} \approx 5 \cdot z^2 eV$  [40], el que significa que pel cas d'un metall divalent és de aproximadament 20eV. Aquesta és una energia bastant gran, no afecta a la termodinàmica química de la reacció, però que afecta a l'energia d'activació i per tant a la cinètica química. Citem aquest aspecte de la reacció, ja que no apareix explícitament en les equacions següents, però no entrarem amb més detall en la complexitat dels composts de coordinació que es formen en la dissolució d'electròlit. L'energia de solvatació queda implícitament inclosa en el potencial d'activació [45].

Anem a veure a continuació com afecten a la velocitat de deposició, o sigui a la intensitat del corrent els sobrepotencials citats en l'apartat anterior. El primer que analitzarem serà el d'activació, que ve fixat a partir de la cinètica de la reacció en la superfície de l'elèctrode, i que descriu l'equació de Butler-Volmer, que, a més, dona una interpretació de l'equació que en 1905 va deduir empíricament Tafel. L'equació de Butler-Volmer pel cas més senzill, intercanvi d'un sol electró i una sola espècie:



És evident, que el nostre cas és més complex, però això no resta importància a la comprensió dels mecanismes que determinen la cinètica en la superfície de l'elèctrode, i la relació existent entre el sobrepotencial i la intensitat del corrent quan el factor limitant és l'activació [44].

$$j = F \bar{K} [M^+] \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right) - F \bar{K} \exp\left(\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right) \quad \text{On } E = E_{rev} + \eta \Rightarrow$$

$$j = F \bar{K} [M^+] \exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta FE_{rev}}{RT}\right) - F \bar{K} \exp\left(\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta)FE_{rev}}{RT}\right)$$

Com quan  $E = E_{rev} \Rightarrow \eta = 0 \Rightarrow j = 0 = \vec{j} - \bar{j}$ . Si anomenem  $j_0 = \vec{j} = \bar{j}$  quan  $\eta=0$ ,

Lavors:  $j_0 = F \bar{K} [M^+] \exp\left(\frac{-\beta FE_{rev}}{RT}\right) = F \bar{K} \exp\left(\frac{(1-\beta)FE_{rev}}{RT}\right)$ , d'on podem escriure:

$$j = j_0 \left\{ F \bar{K} [M^+] \exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) - F \bar{K} \exp\left(\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (2)$$

En el cas de reaccions més complexes, amb intercanvi de més d'un electró en més d'un pas l'equació queda modificada de la següent forma:

$$I = I_0 \left\{ F \bar{K} [M^+] \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) - F \bar{K} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (3)$$

On  $\alpha_c$  i  $\alpha_a$  son els anomenats coeficients de transferència de càrrega catòdica i anòdica respectivament. Aquesta equació determina la intensitat a partir d'un sobrepotencial sempre que no hi hagi influència del transport iònic. Per fer-ho senzill partim de l'equació (1), i aproximem l'exponencial al primer terme de la sèrie de Taylor pels casos d'un sobrepotencial petit o un sobrepotencial gran obtenim:

$$\text{Per a un sobrepotencial catòdic petit: } j = -j_0 \frac{F}{RT} \eta \quad (4)$$

$$\text{Per a un sobrepotencial catòdic gran: } \ln(j) = \ln(j_0) - \frac{\beta F}{RT} \eta \quad (5)$$

En el primer cas una equació lineal (com també o és el sobrepotencial ohmic), i en el segon obtenim l'equació deduïda empíricament per Tafel.

Ara anem a veure l'efecte del transport de les espècies actives sobre la intensitat del corrent. Si incorporem l'efecte de la transferència de massa a l'equació de Butler-Volmer, obtenim una equació que descriu de forma més completa la relació entre la intensitat i el sobrepotencial. Aquesta equació quedaria de la forma:



$$\frac{j}{j_0} = \left(1 - \frac{j}{j_{l,c}}\right) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) - \left(1 - \frac{j}{j_{l,a}}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right) \quad \text{on } j_{l,c} = -j_{l,a} = j_l$$

que és el corrent límit quan aquest està limitat pel transport de massa.

Fent la mateixa simplificació que abans ens queda:

$$\eta = -\frac{RT}{nF} j \left( \frac{1}{j_0} + \frac{1}{j_{l,c}} - \frac{1}{j_{l,a}} \right) \quad \text{per un sobrepotencial petit}$$

i que podem reescriure com  $\eta = -I(R_{tc} + R_{tm,c} + R_{tm,a})$ , tornant a una relació linial, però on  $R$  és la suma de les pseudoresistències de transferència de càrrega, transport de massa catòdic i anòdic respectivament.

En la zona de Tafel ens queda:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{I_0}{I_{l,c}}\right) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{I_{l,c} - I}{I}\right) \quad \text{Per a un sobrepotencial gran}$$

on les constants  $a$  i  $b$  de l'equació seràn diferents. L'expressió del corrent límit per difusió és de la forma:  $I_{l,c} = \frac{nFD_{M^{n+}}[M^{n+}]}{\delta}$ , on  $\delta$  és el gruix de la capa difosa [40-44].

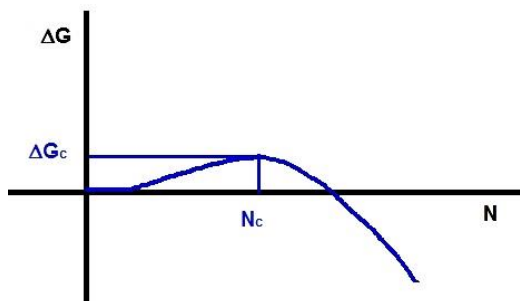
No aprofundirem més en l'estudi de la cinètica i del transport en electroquímica, ja que està fora dels objectius d'aquesta Tesi. Hem introduït els conceptes més bàsics que ens permetin interpretar els resultats. No entrarem a diferenciar entre el transport per migració o difusió, ni tampoc introduïrem els efectes de la doble capa electroquímica que estan fora de l'abast del nostre treball.

Queda, però a un aspecte fonamental en l'electrodeposició: la nucleació i creixement dels dipòsits metàl·lics. Des d'un punt de vista termodinàmic podríem escriure l'energia de formació d'un clúster de  $N$  àtoms com la suma de dos termes:

$$\Delta G(N) = -N \cdot z \cdot e |\eta| + \phi(N)$$

on el primer fa referència a transferir  $N$  ions de la dissolució a la xarxa cristallina, i el segon a la variació d'energia superficial degut a la formació del clúster. Ambdós

termes depenen de N, per tant l'energia de formació depèn de N. En la Fig. 1.3 es mostra com varia  $\Delta G$  respecte N.



**Fig. 1.3.** Energia de formació d'un clúster

$N_c$  és el nombre d'àtoms (adions) crític. Es pot trobar una relació entre aquest nombre  $N_c$  i el sobrepotencial, que és de la forma:

$$N_c \propto \frac{1}{\eta^2} \quad \text{o bé} \quad r_c \propto \frac{1}{\eta}$$

on  $r_c$  correspondria al radi crític d'un clúster d'adions. Observem que la relació entre el diàmetre crític i el sobrepotencial és una relació inversa, per tant a mida que el sobrepotencial augmenta, el radi del ad-ió crític disminueix. De fet, experimentalment s'observa que l'habitual és a major sobrepotencial més petit és el gra cristal·lí [46,47], cosa que està d'acord amb aquesta relació, malgrat s'hagi de considerar molts altres factors.

Hi ha diferents models de nucleació i creixement cristal·lí. Pot tractar-se de nucleació quasi instantània, o poden tenir una nucleació progressiva. Alhora, podem tenir un creixement individual dels nuclis, o poden solapar-se. En l'etapa de creixement també podem considerar dos mecanismes: Creixement per capes, o bé, creixement 3D a partir dels nuclis d'adions, i posterior coalescència dels nanocristalls. El mecanisme de nucleació i fases inicials del creixement poden estudiar-se a partir de les corbes cronoamperomètriques. Per fer aquest estudi hem d'examinar els instants inicials de la corba. En el nostre estudi no hem detallat aquesta part inicial, ja que l'aliatge a depositar estava prèviament estudiat.

El que sí que hem de tenir en compte en aquest apartat és la diferència entre la deposició sobre un substrat metàl·lic diferent, o sobre el mateix substrat. Els dos factors determinants en aquest cas són: les energies d'enllaç dels adions sobre

el propi metall  $\Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-M})$  o sobre el substrat  $\Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-S})$ . El segon factor és l'anomenat desajust cristal·logràfic (crystallographic misfit):  $mf = \frac{a_S - a_M}{a_M}$ , on  $a_S$  i  $a_M$  són els paràmetres de cel·la corresponents al substrat i al metall. Segons siguin aquests paràmetres: tant l'energia d'unió entre:  $\Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-S}) \gg \Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-M})$ , o pel contrari  $\Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-S}) \ll \Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-M})$ , o el desajust cristal·logràfic:  $a_S \approx a_M$  o bé  $a_S \neq a_M$  tindrem models de creixement diferents. Tal com hem vist en la Fig. 1.3, per formar un clúster és necessari superar  $\Delta G_c$ , el que habitualment suposa l'existència d'un sobrepotencial de nucleació. Malgrat que aquest sigui el cas més habitual, hi ha algun dipòsit que pot fer-ho a un potencial més baix que el de Nernst. Aquesta s'anomena deposició "underpotential". És clar que si:  $\Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-S}) \ll \Phi(\text{M}_{\text{adi}}\text{-M})$  en funció d'aquest valor pot donar-se aquest cas. Un dels casos més coneguts és la deposició de Cu sobre Au (111). En l'habitual cas d'existir un sobrepotencial de nucleació, aquest és fàcilment observable en la voltametria cíclica, donat lloc a l'anomenat bucle de nucleació, com veurem a continuació en el cas del nostre aliatge de Cobalt-Níquel [47].

### 1.3.3 Electrodeposició d'aliatges de CoNi

Aquesta Tesi s'ha centrat en les nanoestructures de Cobalt-Níquel (CoNi) i les seves aplicacions i, per tant, en aquest apartat descriurem algunes de les característiques dels dipòsits d'aquest aliatges. Els dipòsits de Cobalt-Níquel poden obtenir-se de composició variable,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ , formant-se una dissolució sòlida per a qualsevol  $0 < x < 1$ . Els dos metalls tenen la mateixa estructura electrònica, i són els únics metalls de transició, junt amb el Fe, que són ferromagnètics. Una de les diferències entre ells és la fase cristallina en que es troben. Pel cobalt, la més estable a temperatura ambient és la hexagonal compacta (hcp) i pel níquel és la cúbica

centrada en les cares (fcc). Malgrat això, en determinades condicions els dipòsits de Cobalt poden presentar-se en fase fcc. Els dipòsits CoNi solen presentar-se en fase fcc sempre que el contingut en Ni sigui superior al 40%. Quan el contingut de Co és més gran del 65% podem obtenir aliatges que presenten fase hcp, fcc o mescles microcristal·lines d'ambdues fases com veurem en aquest treball.

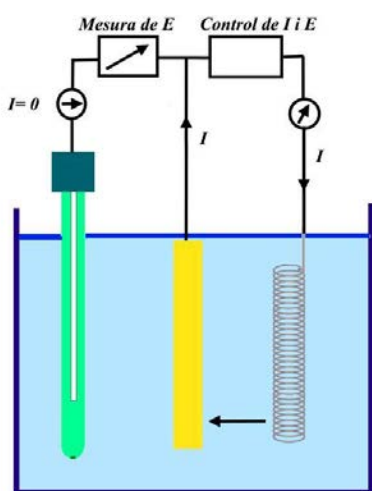
Una de les característiques més importants a tenir en compte en la deposició d'aquest aliatge és que es tracta d'una deposició anòdala. Es diu que la deposició d'un aliatge és anòdala quan, donat un sobrepotencial, és deposita més quantitat de l'element respecte del qual el sobrepotencial és menor. Això es deu a quins són els factors més influents en la limitació de la intensitat del corrent. Com hem vist en l'apartat anterior no tot el sobrepotencial es transforma en intensitat per la resistència faràdica, sinó que tenim altres pseudoresistències, com les d'activació i transport. Si aquestes són elevades, el sobrepotencial que actuarà sobre el procés faràdic serà menor, depositant-se una quantitat menor. Quan l'element del que es deposita més quantitat és el que té un potencial de Nernst major, direm que es tracta d'una deposició anòdala. En el nostre cas, per tal de compensar anomalia i evitar l'excessiva deposició de Cobalt, el que fem és reduir la concentració de Cobalt respecte a la Níquel, essent la proporció 1(Co) : 4.5(Ni) en mols.

En el nostre grup d'Electrodeposició de Capes Primes i Nanoestructures (Ge-CPN), la deposició de Co [48], Ni [49] i de l'aliatge CoNi [50] ha estat prèviament estudiada, i el seu mecanisme interpretat [50-53]. A un sobrepotencial donat, la nucleació de l'element més noble, el Níquel, es produeix abans que la del Cobalt. Malgrat això, la velocitat de deposició de Cobalt és superior, motiu pel qual la dissolució té una menor concentració en Cobalt. Analitzant els potencials d'equilibri de cada metall,  $E_{Ni}^0 = -0.257 V$ ,  $E_{Co}^0 = -0.277 V$ , i les concentracions son:  $[Co^{2+}] = 0.2 M$ ,  $[Ni^{2+}] = 0.9 M$ . Experimental el tronem que  $E(j=0) \approx -0.4V$ .

L'electrodeposició, al igual que la majoria d'estudis electroquímics en el laboratori, es fa utilitzant una cel·la de 3 elèctrodes. Anomenem  $\Delta\phi = \phi_M - \phi_S$  la diferència de potencial entre l'elèctrode de treball, el càtode sobre el que depositarem l'aliatge, i la dissolució. En els estudis electroquímics ens interessa en particular com varia un cert paràmetre "X" respecte la diferència de potencial entre el metall i la dissolució ( $\Delta\phi = \phi_M - \phi_S$ ):

$$\frac{\partial X}{\partial(\Delta\phi)}$$

Aquesta quantitat  $\Delta\phi = \phi_M - \phi_S$  no pot mesurar-se per la complexitat del sistema en l'entorn de la interfase. Per això, a diferència d'en l'electroquímica clàssica, on els experiments en cel·les de dos elèctrodes, actualment es treballa amb cel·les de tres elèctrodes. En la fig. 1.3, presentem un esquema de la cel·la. on



**Fig. 1.3.** Cel·la de tres elèctrodes.

Esquerra: referència (AgCl/Ag)

Dreta: contra-elèctrode (Pt)

Centre: Elèctrode de treball.

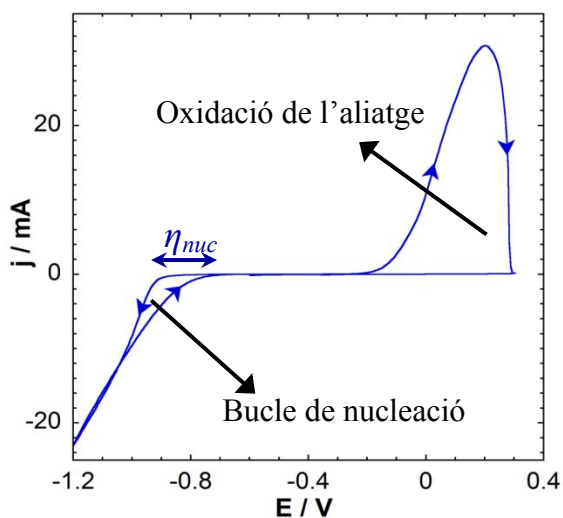
podem estudiar les reaccions que tenen lloc en l'elèctrode de treball sense necessitat de saber el que succeeix en l'auxiliar. La condició de zero corrent entre el referència i la dissolució assegura la constància de la diferència  $\Delta\phi_{\text{Ref}}$ . Per tant, la relació entre el potencial aplicat  $E$ , i la diferència de potencial entre l'elèctrode de treball i una dissolució d'electròlit de  $R_s$  ( $\Delta\phi_w$ ) vindrà donada per:

$E = \Delta\phi_w - \Delta\phi_{\text{Ref}} + iR_s$ . Per aïllar el valor que ens interessa de  $\Delta\phi_w$  diferenciem aquesta equació i donat que  $\Delta\phi_{\text{Ref}}$  és

constant:  $d(\Delta\phi_w) = \left(1 - R_s \frac{di}{dE}\right) dE$ . En general es considera que per a

dissolucions amb una concentració d'electròlit  $\geq 1\text{M}$  el terme  $R_s \frac{di}{dE} \ll 1$  i per tant  $d(\Delta\phi_w) = dE$  [44].

Abans de procedir amb l'electrodeposició d'un metall o aliatge, hem de conèixer la característica  $I/E$ , mitjançant una voltametria cíclica (CV). Primer es realitza una CV del substrat en la dissolució electrolítica que utilitzarem, però sense les espècies electroactives que depositarem. D'aquesta forma podem conèixer si existeixen reaccions secundàries no desitjades en el rang de potencials que utilitzarem posteriorment. La segona voltametria es fa amb la dissolució que s'utilitzarà en l'electrodeposició. En la fig. 1.4 es mostra la CV feta a  $50\text{mV s}^{-1}$  de la dissolució CoNi sobre un elèctrode de Si/Ti/Au. Podem veure la reducció de l'aliatge, amb el bucle de nucleació característic, així com la posterior oxidació de

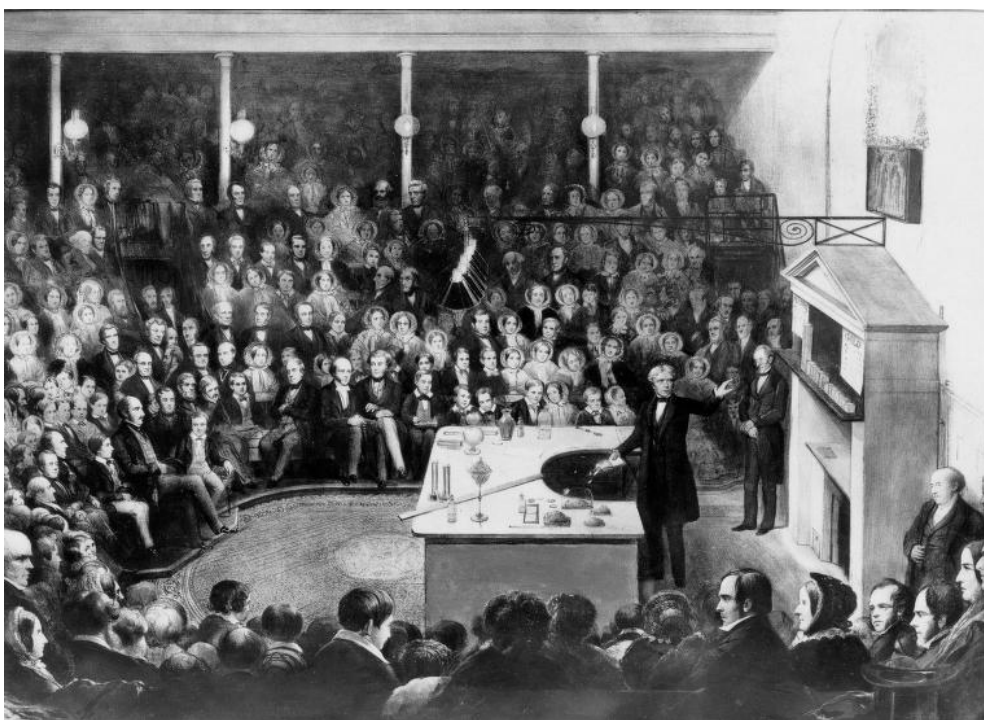


**Fig. 1.4.** Voltametria cíclica a  $50\text{mV s}^{-1}$  de la dissolució CoNi sobre un elèctrode de Si/Ti/Au

l'aliatge reduït, com ho mostra la intensitat anòdica de la figura. Observem que només tenim un sol màxim d'oxidació, tal i com a de ser al tractar-se d'una dissolució sòlida, on s'oxida l'aliatge de forma simultània. Si es tractes d'un dipòsit compost de dos fases metàl·liques, observariem dos màxims d'oxidació. A més, podem comprovar que no existeixen altres pics d'intensitat, el que indica l'absència d'altres

reaccions. En moltes electrodeposicions de metalls s'observa corrent deguda a la reducció de protons o d'aigua en la zona de reducció del metall. Hem d'observar

que, en aquesta CV d'exemple, el límit catòdic és  $-1.2\text{ V}$  (respecte  $\text{AgCl}/\text{Ag KCl } 3\text{M}$ ), que és un potencial suficientment negatiu perquè es formi  $\text{H}_2$  sobre el Ni depositat o el substrat de Au. Aquest fet també es constata quan calculem el rendiment faràdic en la deposició d'aquest aliatge. El rendiment faràdic d'aquesta reacció l'hem calculat entre el 75-80%, per a una deposició potencioestàtica a potencials entre  $-800$  i  $-1000\text{ mV}$  i elèctrode de Si/Ti/Au (cap. 3). La formació de diferents tipus de dipòsits de CoNi s'ha fet pel mètode potencioestàtic, aplicant potencial d'entre  $-800$  i  $-1000\text{ mV}$  amb l'objectiu de controlar la velocitat del procés. El control del procés s'ha fet observant la intensitat del corrent amb el temps (Corba crono-amperomètrica  $I/t$ ).



***Michael Faraday delivering a Christmas lecture at the Royal Institution.***

*(Image Author: Alexander Blaikley (1816 - 1903). Image from: Notes and Records of the Royal Society of London, 2002, volume 56, page 370)*

## 1.4. *Electrodeposició de Nanoestructures*

---

L'electroquímica i l'electrodeposició són ciències íntimament relacionades amb la ciència de superfícies, que alhora està vinculada, i és una de les precursors, de les nanociències. Des dels inicis de les nanociències, en l'última dècada del segle XX, s'han publicat treballs sobre l'obtenció de nano [54-56] i micro-estructures [57, 58] per mètodes electroquímics. L'electroquímica ha estat també determinant en el desenvolupament de la microelectrònica, tant en l'electrodeposició com l'oxidació selectiva del silici semiconductor [59]. La microelectrònica és capdavantera el desenvolupament dels processos *Top to Down* en nanotecnologia. De fet, el nombre de processos electroquímics que condueixen a l'obtenció de nanoestructures és molt ampli, tal i com ho reflecteix el llibre editat per Schmuki i Virtanen [60].

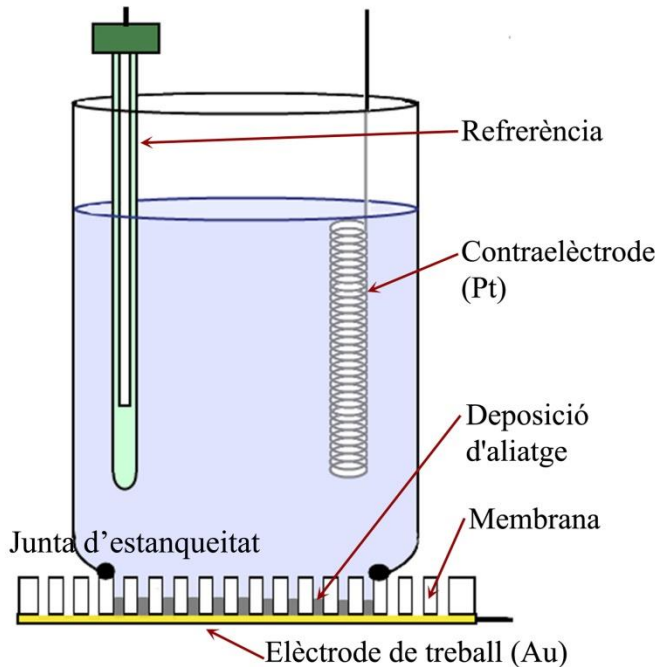
Dels molts mètodes electroquímics desenvolupats per a l'obtenció de nanoestructures, un dels primers va ser l'electrodeposició a través de membranes nano-perforades [61]. D'entre els materials obtinguts per aquest mètode, destaca la síntesi de nanofil·ls de metalls i aliatges ferromagnètics [62,63]. Al llarg de quasi dues dècades no han deixat de millorar-se els procediments d'obtenció, de les seves propietats, i recerca de noves aplicacions, tant en el camp dels materials magnètics [64], la catàlisi o els sensors [65,66].

Els beneficis que aporta l'electrodeposició a les nanociències són diversos. En primer lloc, com ja hem vist és un mètode electroquímic que fa més de 200 anys que s'utilitza en aplicacions industrials, per tant és una ciència ben coneguda i en general de fàcil implementació industrial. Per altra banda es minimitza l'obtenció de subproductes no desitjats al no necessitar d'un altre reactiu. Permet desenvolupar una nanoestructura metàl·lica sobre qualsevol superfície o lloc



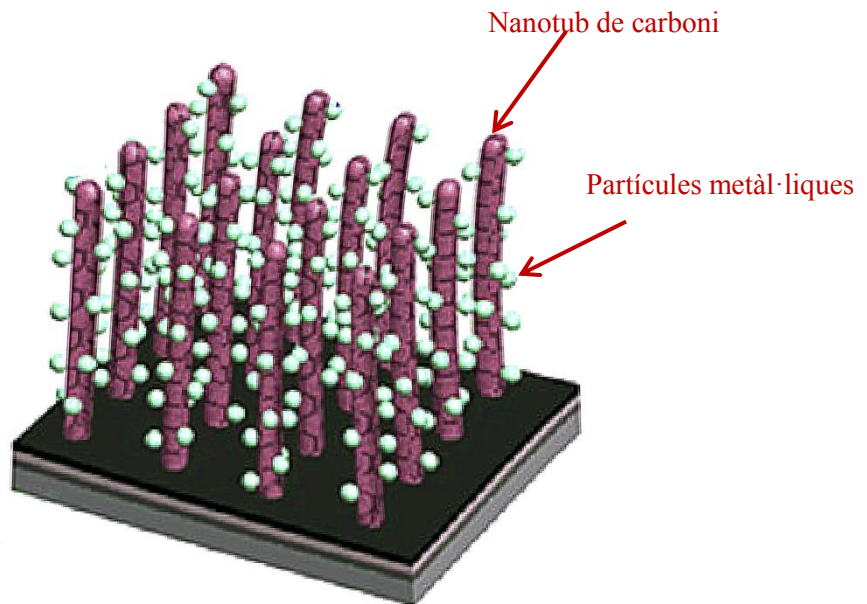
d'una superfície conductora, sense cap altra restricció que la de ser assequible a la solució electrolítica. Això permet que si disposo d'una plantilla, amb una forma qualsevol puc depositar a través d'ella i obtenir l'estructura en la forma desitjada. L'obtenció de nanofil·ls a través de membranes amb pors de pocs nanòmetres n'és un dels exemples. Malgrat això, també tenim limitacions, com per exemple la dificultat d'obtenir capes homogènies amb gruixos  $< 10\text{nm}$ , cosa que és possible per la deposició de metalls en fase vapor. L'altra limitació ve donada per la obtenció de plantilles de dimensions nanomètriques.

En l'obtenció de nanofil·ls les plantilles més utilitzades són les plantilles de polímers plàstics perforades per bombardeig iònic, i les d'alúmina obtingudes per electrò-oxidació superficial d'Alumini. Aquest tipus de plantilles actualment ja poden trobar-se comercialment. L'esquema de la cel·la per a la deposició de nanofil·ls es mostra en la fig. 1.5.



**Fig. 1.5.** Esquema de la cel·la electroquímica per l'electrodeposició de nanofil·ls

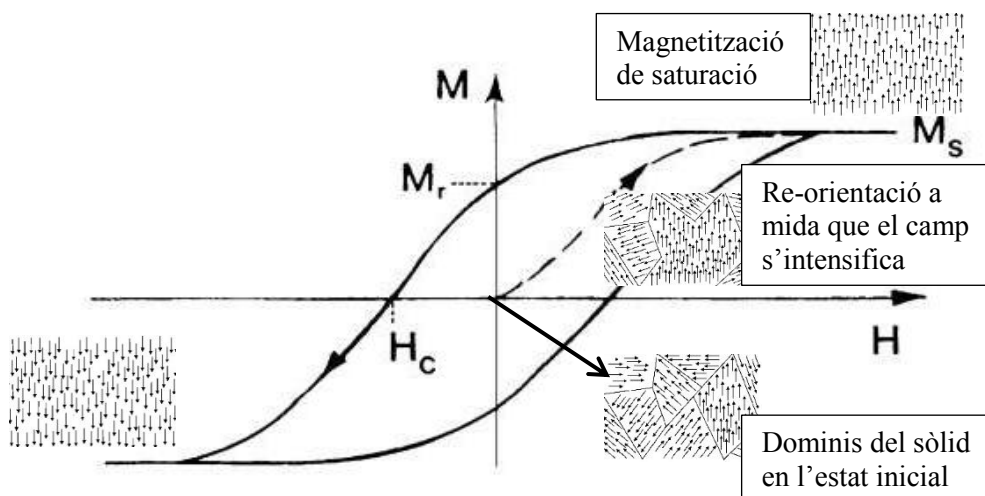
També podem obtenir nanoestructures sense utilitzar plantilles, com és el cas de nanopartícules sobre altres substrats, a base de controlar les condicions de deposició. En el capítol 4 d'aquesta Tesi presentarem un exemple de la síntesi de nanopartícules obtingudes sense plantilla sobre elèctrodes de nanotubs de carboni, que de forma esquemàtica mostrem en la fig. 1.6.



**Fig. 1.6.** *Nanopartícules de metàl·liques sobre Nanotubs de Carboni verticalment alineat*

## 1.5. Nanomagnetisme i aplicacions

L'origen del magnetisme està en l'estructura atòmica dels àtoms, com a conseqüència del moment magnètic intrínsec de l'electró anomenat spin, i del moment angular orbital. Malgrat l'origen a nivell atòmic, a nivell d'un sòlid macroscòpic existeix una organització en dominis micro-magnètics. L'estructura en dominis dels materials ferromagnètics és el resultat de minimitzar l'energia lliure del sòlid. L'energia lliure descrita a partir de les teories micro-magnètiques s'expressa en una aproximació al continu, on la estructura atòmica no es té en compte, sinó que es dona com a mitjana reflectida en el paràmetre  $\vec{M}(r)$  (mitjana dels moments magnètics atòmics) que es una funció que varia de forma suau i contínua en direcció mantenint constant la seva magnitud, ignorant l'estructura atòmica subjacent [68].

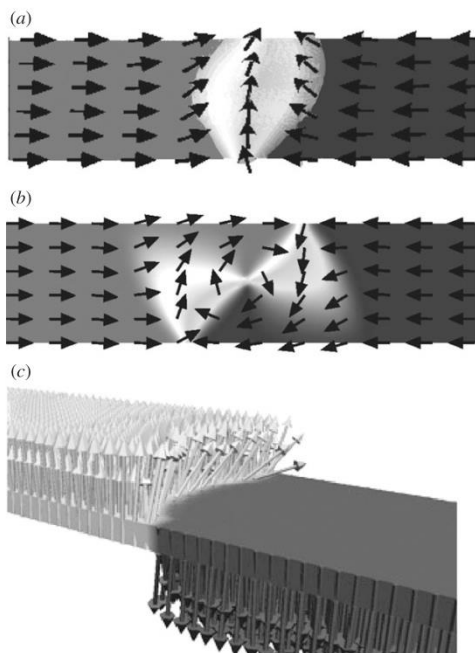


**Fig. 1.7.** Re-orientació i pèrdua de l'estructura en dominis magnètics d'un sòlid quan s'aplica un camp magnètic extern de suficient intensitat.

Aquesta és una funció de magnitud constant que varia suaument només en direcció. Per tant serà tractat com un medi mesoscòpic continu. Quan s'aplica un camp magnètic extern, a mida que augmentem la seva intensitat hi ha una reorientació dels dominis fins arribar a la magnetització de saturació, on tenim la pèrdua total de l'estructura de dominis amb una orientació única dels moments, tal com s'indica en la Fig. 1.7. La representació de la magnetització en funció del camp extern ens donarà una valuosa informació sobre el comportament magnètic del material. El primer que observem és el bucle de histèresi, definit per la magnitud  $H_c$  (coercitivitat). La magnetització espontània de saturació no succeeix fins que el camp extern és prou elevat com per superar l'energia de desmagnetització que donava lloc als dominis magnètics. El moment de la magnetització de saturació ens dona informació del camp que pot generar el propi material magnètic. Quan el camp extern torna a prendre el valor zero, observem que el moment magnètic del sòlid no torna a zero, com era en l'estat original abans de sotmetre'l a l'acció del camp, sinó que manté un valor  $M_r$ , anomenat moment de remanència magnètica. L'amplada del bucle de histèresi, donada per la quantitat  $H_c$  en dona informació sobre l'anomenada duresa magnètica del material. Si un material té un camp coercitiu elevat, voldrà dir, que després de l'aplicació camp quedarà magnetitzat de forma permanent, i és el que anomenem un material "*hard-magnètic*". La intensitat del camp magnètic generat per aquest imant permanent, en absència de camps exteriors, vindrà donada per  $M_r$ .

Aquests paràmetres són vàlids per a qualsevol sòlid magnètic. En els materials macroscòpics les dimensions dels dominis magnètics depenen de l'estructura atòmica dels elements, de la fase i microestructura cristal·lina. És clar, que entre dos dominis magnètics amb moment magnètic orientat en diferents direccions, no hi pot haver una discontinuïtat sobtada. El que tenim és una zona de transició, que té unes certes dimensions. Aquestes, en molts casos no són importants en l'estudi dels sòlids macroscòpics, en els materials nanoestructurats s'han de tenir

en compte, ja que estan en el mateix rang dimensional. En la fig. 1.8 es mostren diferents configuracions de la transició dels moments en les parets dels dominis.



**Fig. 1.8.** *Transició dels moments en les fronteres entre dominis magnètics [69]*

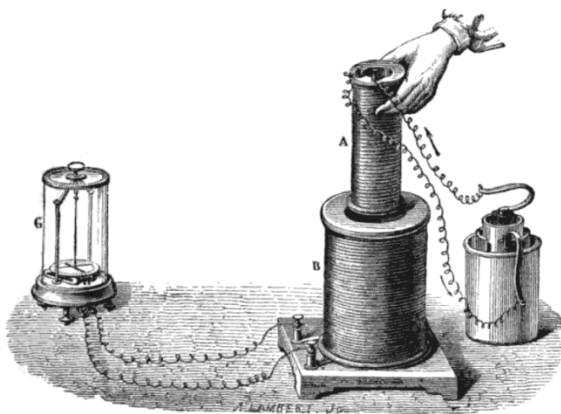
L'alta sensibilitat dels capçals de lectura basats en les vàlvules de spin han permès reduir les dimensions de les partícules magnètiques que emmagatzemen la

Les propietats dels materials magnètics en la nanoescala depenen de les dimensions del dominis i del les dimensions de les parets entre dominis magnètics. Per altra banda, com passa amb altres propietats, el confinament electrònic i la inestabilitat superficial donen lloc a altres condicionants. Així, apareix l'anisotropia de forma, que condiciona en gran manera la orientació dels moments magnètics a la nanoescala. En la Fig. 1.8 es mostra l'orientació dels dominis segons la forma geomètrica de la nanoestructura. Com veurem en els nanofils presentats en el capítol 4, la anisotropia de forma i la anisotropia

D'entre els materials magnètics nanoestructurats van tenir un paper molt rellevant els materials multicapa, combinant capes de materials ferromagnètics amb altres d'antiferromagnètics o diamagnètics, donant lloc al fenomen de la magnetoresistència gegant. Basats en aquest materials, es van obtenir les anomenades vàlvules de spin, que s'utilitzen en els actuals disc durs de memòria. L'alta sensibilitat dels capçals de lectura basats en les vàlvules de spin han permès reduir les dimensions de les partícules magnètiques que emmagatzemen la

informació i la consegüent reducció dimensional dels dispositius. Els dispositius de memòria suposen una de les aplicacions més importants del nanomaterials magnètics, però no son les úniques. També tenen una importància molt gran en l'enginyeria de sistemes nano- i micro-mecànics, on s'han d'utilitzar tan materials “*soft-magnetics*” com imants permanents.

De entre les estructures magnètiques més importants pel nombre d'investigacions publicades, destaquen els nanofils. Això es degut tant a la varietat de propietats magnètiques que poden presentar, en funció de la composició i dimensions geomètriques, com a la seva facilitat de síntesi per electrodeposició a través de plantilles d'alúmina o polimèriques. Les nanopartícules ferromagnètiques, de fàcil obtenció per electrodeposició sobre determinats suports, per control de les condicions electroquímiques també han estat àmpliament estudiades. Un dels inconvenients que presenten les nanoestructures, quan no estan fixades sobre un suport és la facilitat de formar aglomerats i agregats, per tal de disminuir l'energia lliure superficial. En el cas de les partícules magnètiques això és veu agreujat per l'atracció magnètica entre elles. L'electrodeposició suposa un bon mètode de síntesi, ja que habitualment queden lligades sobre el substrat utilitzat com elèctrode de treball [71-73].



*Imatge: (Arthur William Poyser (1892) Magnetism and electricity: A manual for students in advanced classes, Longmans, Green, & Co., New York, p.285, fig.248 drawing signed Lambert, J.. Public domain imatge USA)*

***Drawing of Michael Faraday's 1831 experiment showing electromagnetic induction between coils of wire.***

## *1.6. Nanoestructures en electro-catàlisi i sensors*

---

La ciència de superfícies ha tingut sempre un lligam molt estret amb l'electroquímica i la catàlisi heterogènia, alhora que ha estat un dels fonaments de les nanociències [74-75]. Les dues aplicacions d'aquest apartat estan dins de les aportacions més importants de l'electroquímica en la indústria. És difícil separar, des d'un punt de vista científic l'electro-catàlisi dels sensors electroquímics, o dels sistemes de generació o acumulació d'energia elèctrica ja que els principis fisicoquímic son els mateixos [76]. Amb la introducció dels nanomaterials aquests camps han esdevingut un dels que més interès susciten, ja que en esdevindran una de les claus per al desenvolupament sostenible, millorant el rendiment energètic en la electró-síntesis, i per altra en el desenvolupament de fons d'energia elèctrica, com alternativa a les fòssils o nuclears [77].

L'aplicació dels nanomaterials en catàlisi ha estat fonamental pel desenvolupament de electró-catalitzadors més eficients, i també, per a l'obtenció de nous materials catalítics. Per una banda, només el fet d'incrementar la relació: Àrea/Volum ja suposa un gran benefici en una reacció catalítica o en un sensor. A més els nanomaterials presenten una activitat superficial superior a les estructures macroscòpiques per la major inestabilitat dels àtom superficials. A més les noves tècniques per a l'estudi de nanomaterials han contribuït a generar noves estructures mixtes, nous composts i materials funcionalitzats [78-81].

Dins de la catàlisi, els metalls tenen un paper rellevant. Son conegudes, des fa temps, les propietats catalítiques dels metalls nobles, però cada cop hi ha un major interès en els metalls de transició més abundants que permeten produir sensors a un cost acceptable per aplicacions industrials, i més important, per aplicacions domèstiques o personals [81-83].

D'entre els camps que actualment més s'investiga en electro-catàlisi, estan la generació d'energia [83-89] i l'eliminació de contaminants mediambientals [89-91]. Les reaccions més importants per a la generació d'energia son la reducció d'oxigen en el càtode [82,83,85], l'oxidació en l'ànode de l'aigua [84], o altres electròlits [91]. També son d'interès els sistemes que poden generar H<sub>2</sub> com a combustible per reducció en el càtode [84, 91-93]. Per la seva portabilitat i fàcil recàrrega les piles basades en cel·les de combustible son àmpliament investigades, i en especial les que generen electricitat a partir de l'oxidació d'alcohols [94,95] o altres molècules orgàniques [88].

En el camp dels sensors electroquímics, la introducció dels nanomaterials ha contribuït a augmentar la sensibilitat i alhora a reduir les seves dimensions. Això ha despertat un gran interès en el camp de les biociències, on la miniaturització de la electrònica i dels sensors permetrà monitoritzar els pacients sense la seva presència física [96]. Per altra banda, les tècniques nanomètriques permeten la funcionalització i creació de nous materials per a la detecció de noves estructures biològiques com per exemple tumors [97,98], hormones [99], o molècules de gran importància per a determinades malalties, com pot ser la glucosa [100].

També en el camp de la detecció de contaminants s'està desenvolupant enormement, ja sigui contaminants en aigües [101,102] o en alimentació [103,104]. Aquestes investigacions poden conduir a disposar "in situ" d'aparells portables i de baix cost per saber la potabilitat d'un aigua o la qualitat d'un aliment, sense necessitat de dur-ho a un laboratori. Això seria un gran avenç per a la qualitat de vida en els llocs més necessitats.



## 1.7. Bibliografia

---

- [1] There's plenty of room at the bottom. *R. Feynman. Caltech Engineering & Science, 23 (1960) 22-25.*
- [2] Commission recommendation of 18<sup>th</sup> October 2011 on the definition of nanomaterial. Official Journal of the European Union 20·10·2011. L275/38.
- [3] In quest of a systematic framework of unifying and defining nanoscience. *D.A. Tomalia, S.N. Khanna. Modern Physical Letters B 28 (2014) 1430002 (48pp)*
- [4] In quest of a systematic framework of unifying and defining nanoscience. *D.A. Tomalia. Journal of Nanoparticles Research 11 (2009) 1251-1310*
- [5] Nanochemistry (2<sup>on</sup> edition). J.K. Klabunde, G.B. Serguev. Elsevier. Amsterdam 3013. ISBN 978-0-444-59397-9 (Chapter 1: Survey of the problem and certain definitions)
- [6] Observatory Nano. Briefing No.20. statistical patent analysis. patents: an indicator of nanotechnology innovation. Agost 2011. (Anàlisi de les patents i empreses en els països de la UE entre 2000-2008)
- [7] The European Nanotechnology Landscape Report. Observatory Nano ObservatoryNANO Work Package 3. Web published December 2011. [http://bwcv.es/assets/2011/12/14/Nano\\_base297\\_200\\_13\\_LowRes.pdf](http://bwcv.es/assets/2011/12/14/Nano_base297_200_13_LowRes.pdf) .
- [8] The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. *M.C. Roco. Journal of Nanoparticles Reserach 13 (2011) 427-445*

- [9] Global nanotechnology development from 1991 to 2012: patents, scientific publications, and effect of NSF funding. *H. Chen, M.C. Roco, J. Son, S. Jiang, C.A. Larson, Q. Gao. Journal of Nanoparticles Research (2013) 15:1951 (21pp)*
- [10] Nanotechnology: an overview based on indicators and statistics. directorate for science, technology and industry. C. Palmberg, H. Dernis, C. Miguet. DSTI/DOC(2009)7. STI working paper series. The Working Paper series of the OECD Directorate for Science, Technology and Industry.
- [11] The Impacts of Nanotechnology on Companies: Policy Insights from Case Studies, OECD Publishing (2010). ISBN 978-92-64-09463-5(PDF).
- [12] International Symposium on assessing the economic impact of Nanotechnology. Washington 2013. SynthesisReport. OCED 2013.  
[http://www.oecd.org/sti/nano/Washington%20Symposium%20Report\\_final.pdf](http://www.oecd.org/sti/nano/Washington%20Symposium%20Report_final.pdf)
- [13] Cyclical long-term Development of Complex Technologies – Premature Expectations in Nanotechnology? U. Schmoch, A. Thielmann. Fraunhofer ISI Discussion Papers Innovation Systems and Policy Analysis No. 31. ISSN 1612-1430. Karlsruhe, February 2012.
- [14] Interdisciplinarity of nano research fields: a keyword mining approach. *L. Wang, A. Notten, A. Surpatean. Scientometrics 94 (2013) 877–892*
- [15] Nanoethics—A Collaboration Across Disciplines *A.J. Rasmussen, M. Ebbesen, S. Andersen.. Nanoethics 6 (2012) 185–193*
- [16] Introduction to the Field of Nanotechnology Ethics and Policy. *J.D. Linton, S.T. Walsh.. Journal of Business Ethics 109 (2012) 547–549*
- [17] nanotechnologies, bioethics and human dignity. *V. Silvia Journal International de Bioéthique 22 (2011) 17-33*

- [18] The social, moral & ethical issues raised by nanotechnology in the field of medicine *M. Lupton.. Medical Law review 30 (2011) 187-200*
- [19] What we do not know. Technology in Society *V. Uskokovic. Nanotechnologies: 29 (2007) 43–61*
- [20] Nanotechnology: assessing the risks. *A.D. Maynard. NanoToday 1 (2006) 22-33*
- [21] The toxicological impact of nanoparticles. *R. Brayner.. NanoToday 3 (2008) 48-55*
- [22] A tale of opportunities, uncertainties, and risks. *P. J. A. Borm, D. Berube. NanoToday 3 (2008) 56-59*
- [23] Nanotechnology Emerging health issues. *V.W. Hoyt, E. Mason. Journal of Chemical Health & Safety March/April 2008 10-15*
- [24] Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies—A review. *K. Savolainen, H. Alenius, H. Norpp, L. Pylkkänen, T. Tuomi, G. Kasper. Toxicology 269 (2010) 92–104*
- [25] The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. SCENIHR/002/05
- [26] Nanosafety in Europe 2015-2025: Towards Safe and Sustainable Nanomaterials and Nanotechnology Innovations. Finnish Institute of Occupational Health (carried out during the years 2011-2013 by the request of the European Commission). ISBN 978-952-261-311-0 (PDF). Printed in: EDITA, Helsinki 2013.
- [27] Pillars of Modern Electrochemistry. ECS Classics *A. K. Shukla, T. P. Kumar.. The Electrochemical Society Interface, Fall 2008 31-39*

- [28] Luigi Galvani and the foundations of electrophysiology. *C. Cajavilca, J. Varonb, G. L. Sternbach. Resuscitation 80 (2009) 159–162*
- [29] Sobre la descomposició electroquímica. Michael Faraday. Clàssics de l'electroquímica E. Vallés, E. Gómez.. Societat Catalana de Química. Barcelona (2014) ISBN: 9788499652382
- [30] The chemical history of a current. *K.J. Laidler. Canadian Journal of Chemistry 75 (1997) 1552-1565*
- [31] Milestones of the development of kinetics of electrode reactions. *G. Inzelt, Journal of Solid State Electrochemistry (2011) 15:1373–1389*
- [32] The history of electrokinetic phenomena. *S. Wall. Current Opinion in Colloid & Interface Science 15 (2010) 119–124*
- [33] History of the use of nonaqueous media in electrochemistry. *K. Izutsu. J Solid State Electrochem 15 (2011) 1719–1731*
- [34] History of Electroanalytical Methods. *K-H. Lubert, K. Kalcherb. Electroanalysis 22 (2010) 1937 – 1946*
- [35] Electrochemical Engineering in an Age of Discovery and Innovation. *R.C. Alkire, R.D. Braatz. American Institute of Chemical Engineers Journal, 50 (2004) 2000-2007*
- [36] The Beginnings of Gold Electroplating. *J. C. Garcia. T. D. Burleigh, The Electrochemical Society Interface (Summer 2013). ECS Classics. 36-38.*
- [37] The Early History of the Electrodeposition and Separation of Particles. *M. Robinson. Electrochemical Society News and reviews. (May 1968). 131C-137C.*

- [38] Electro-deposition. A practical treatise on the electrolysis of gold, silver, copper, nickel, and other metals, and alloys. *Alexander Watt. Third Edition revised, corrected, and enlarged. Crosby Lockwood and Son. London 1889*
- [39] Electrodeposition. A.A. Pasa, L.M. Muntford. *Encyclopedia of Chemical Processing (2006). Taylor & Francis. 821-832*
- [40] Physical Electrochemistry. *Fundamentals, techniques and applications. E. Gileadi. Wiley-VCH Weinheim 2011. Germany. ISBN 978-527-31970-1. Chap.19 electroplating Pag. 293-325.*
- [41] Fundamentals of electrochemical deposition. Secon edition. *M. Paunovic, M. Schlesinger. Wiley Interscience. John Wiley & Sons, Canada (2006). ISBN: 9780471712213*
- [43] Electrochemical methods. Fundamentals and applications. Second edition. *A.J. Bard, L.R. Faulkner. John Wiley & Sons, USA (2001). ISBN: 0471043729*
- [42] Electrochemistry. Principles, methods and applications. *C.M.A. Brett, M.O. Brett, Oxford Science Publications. USA (reprint 2004). ISBN: 0198553889*
- [44] Electrode Kinetics. *J. Albery. Oxford Chemistry Series. Oxford University press. London (1975). SBN: 0198554338*
- [45] Quantum chemical study of the electrochemical reduction of the  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ions. *L.H. Mendoza-Huizar, M. Palomar-Pardave, J. Robles. Electrochimica Acta 46 (2001) 2749–2755*
- [46] Electrocrystallization nucleation and growth phenomena. *E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz. Electrochimica Acta 45 (2000) 2559–2574*

- [47] The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel Coatings. *A.M. Rashidi, A. Amadeh. Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3772–3776
- [48] Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition. *E. Gómez, E Vallés. Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 693–70
- [49] Morphology and structure of nickel nuclei as a function of the conditions of electrodeposition. *E. Gómez, R. Pollina, E. Vallés. Journal of Electroanalytical Chemistry* 397 (1995) 111-118
- [50] Electrodeposition of Co+Ni alloys on modified silicon substrates. *E. Gómez, E. Vallés. Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 805-812
- [51] Anomalous Codeposition of Iron Group Metals I: Experimental Results. *N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. Journal of The Electrochemical Society, 146 (1999) 2886-289*
- [52] Anomalous Codeposition of Iron Group Metals II. Mathematical Model. *N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. Journal of The Electrochemical Society, 146 (1999) 2892-2900*
- [53] Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys Structure-Properties Relationships. *N.V. Myung, K. Nobe. Journal of The Electrochemical Society, 148 (2001) C136-C144*
- [54] Electrodeposited nanostructures. *W. Schwarzacher, K. Attenborough, A. Michel, G. Nabyouni, J.P. Meier. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 165 (1997) 23-29
- [55] Electrochemical nanostructuring. *D. M. Kolb, R. Ullmann, J. C. Ziegler. Electrochimica Acta* 43 (1998), 2751-2760

- [56] Pattern formation at electrode surfaces. *G. Ertl. Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2743-2750
- [57] Fundamental aspects and applications of electrochemical micro-fabrication. *M. Datta, D. Landolt. Electrochimica Acta* 45 (2000) 2535–2558
- [58] Principles of electrochemical micro- and nano-system technologies. *J. W. Schultze, A. Bressel. Electrochimica Acta* 47 (2001) 3–21
- [59] Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications. *V. Lehmann. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim (2002). ISBN 3527293213*
- [60] Electrochemistry at the Nanoscale. *P. Schmuki, S. Virtanen Editors. Springer Science+Business Media (2009). New York (USA) ISBN 9780387735818*
- [61] Template synthesis of nanoscale materials using the membrane porosity. *L. Piroux, S. Dubois, S. Demoustier-Champagne. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 131 (1997) 357-363
- [62] Metal nanostructures prepared by template electrodeposition. *W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, P.R. Evans, M.G. Darbyshire, Ge Yi, V.M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambri, D. Decanini. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 198-199 (1999) 185-190
- [63] Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires. *R. Ferre, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piroux and S. Dubois Physical Review B* 56, (1997) 14066-14075
- [64] Tuning the magnetic anisotropy of Co–Ni nanowires: comparison between single nanowires and nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide

- membranes. *V. VegaI, T. Böhnert, S Martens, M. Waleczek, J.M. Montero-Moreno, D. Görlitz, V.M. Prida, K. Nielsch. Nanotechnology 23 (2012) 465709 (10pp)*
- [65] Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts. *J.R. McKone, S.C. Marinescu, B.S. Brunshwig, J.R. Winkler, and H.B. Gray. Chemical Science 5 (2014) 865-878*
- [66] Nickel/cobalt alloys modified electrodes: Synthesis, characterization and optimization of the electrocatalytical response. *F. Wolfarta, A.L. Lorenzena, N. Nagata, M. Vidotti. Sensors and Actuators B 186 (2013) 528– 535*
- [67] Chemical sensors based on nanostructured materials. *X-J. Huang, Y-K. Choi. Sensors and Actuators B 122 (2007) 659–671*
- [68] Magnetism and magnetic materials. *J.M.D. Coey. Cambridge University Press. Printed in UK (2011) reprinted and corrected version of 2009. ISBN: 9780521816144*
- [69] Nanowire spintronics for storage class memories and logic. *G. Hrkac, J. Dean, D.A. Allwood. Philosophical Transactions of the Royal Society A (2011) 369, 3214–3228*
- [70] Electrodeposition of Magnetic Nanowires and Nanotubes: Electrodeposition of Multilayered CoNiFe/Cu Nanowires and Nanotubes for Giant Magneto Resistance Sensing. *D. Davis. Lambert Academic Publishing. Texas (2010). ISBN: 9783838330525*
- [71] Principles of Nanomagnetism. *A.P. Guimeraes. Springer-Verlag. Berlin (2009). ISBN: 9783642014819*



- [72] Electrodeposited Nanowires and their Applications. *Edited by N. Lupu, InTech. Vukovar (2010) ISBN 9789537619886*
- [73] Magnetic Nano- and Microwires, Design, Synthesis, Properties and Applications. *M. Vázquez (editor). Woodhead Publishing. Cambridge (2015). ISBN: 9780081001646*
- [74] The road from animal electricity to green energy: combining experiment and Theory in electrocatalysis. *J. Greeley, N. M. Markovic. Energy & Environmental Science. 5 (2012) 9246–9256*
- [75] Heterogeneous electrocatalysis: a core field of interfacial science. *G-Q. Lu, A. Wieckowski. Current Opinion in Colloid & Interface Science 5 (2000) 95–100*
- [76] Surface Science. Foundations of Catalysis and nanoscience. *K.W. Kolasinski. Jhon Wiley & Sons. Chichester England (2009 Reprint). ISBN: 9780470033081*
- [77] Multifunctional nanocatalysts for tandem reactions: A leap toward sustainability. *D. Jagadeesan. Applied Catalysis A: General 511 (2016) 59–77*
- [78] Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis. *S. Cattarin, M. Musiani. Electrochimica Acta 52 (2007) 2796–2805*
- [79] On the Synergetic Catalytic Effect in Heterogeneous Nanocomposite Catalysts. *J. Shi. ACS Chemical Reviews 113 (2013) 2139–2181*
- [80] Porous Nanostructured Metals for Electrocatalysis. Review. *D-J. Guo, Y. Ding Electroanalysis 24 (2012) 2035 – 2043*

- [81] Metallic Nanocatalysis: An Accelerating Seamless Integration with Nanotechnology. *Y. Dai, Y. Wang, B. Liu, Y. Yang. Small 11 (2015) 268–289*
- [82] Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction. *W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou, S. Guo. Angewandte Chemie International Edition 55 (2016) 2650 – 2676*
- [83] Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz. ACS Chemical Reviews 116 (2016) 3594–3657*
- [84] Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *M.S. Burke, L.J. Enman, A.S. Batchellor, S. Zou, S.W. Boettcher. Chemistry of Materials 27 (2015) 7549–7558*
- [85] Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis. *M. Watanabe D.A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida. Electrochimica Acta 84 (2012) 187– 201*
- [86] Combinatorial search for oxygen reduction reaction electrocatalysts: A review. *M.K. Jeon, C.H. Lee, G. Park, K.H. Kang. Journal of Power Sources 216 (2012) 400-408*
- [87] Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *S. Sharma, B.G. Pollet. Journal of Power Sources 208 (2012) 96–119*
- [88] Direct formate fuel cells: A review. *L. An, R. Chen. Journal of Power Sources 320 (2016) 127-139*
- [89] Nanomaterials for Sensing and Destroying Pesticides. *G. Aragay, F. Pino, A. Merkoçi. ACS Chemical Reviews 112 (2012) 5317–5338*

- [90] Perspectives in Nanotechnology Based Innovative Applications For The Environment. I. Bavasso, G. Vilardi, M. Stoller, A. Chianese, L. Di Palma. *Chemical Engineering Transactions*. 47 (2016) 55-60
- [91] Nanostructures as highly efficient electrocatalysts for urea electro-oxidation. Facile synthesis of mesoporous spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. R. Ding, L. Qi, M. Jia, H. Wang. *Nanoscale* 6 (2014) 1369-1376
- [92] Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. R.L. King, Gerardine G. Botte. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9579-9584
- [93] Fabrication and evaluation of nickel cobalt alloy electrocatalysts for alkaline water splitting. S.H. Honga, S.H. Ahnb, I. Choib, S.G. Pyoa, H-J. Kimb, J.H. Jangb, S-K. Kim. *Applied Surface Science* 307 (2014) 146–152
- [94] Promoting Effect of Co in Ni<sub>m</sub>Co<sub>n</sub> (m+n=4) Bimetallic Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction. X.Cui, W. Guo, M. Zhou, Y. Yang, Y. Li, P. Xiao, Y-H. Zhang, X. Zhang. *ACS Applied Matererials and Interfaces* 7 (2015) 493-503
- [95] Electrocatalytic oxidation of methanol on CoNi electrodeposited materials. X. Tarrús, M. Montiel, E. Vallés, E. Gómez. *Ineternational Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 6705-6713
- [96] Biosensors and bioelectronics on smartphone for portable biochemical Detection. D. Zhang, Q.Liu, *Biosensors and Bioelectronics* 75 (2016) 273–284
- [97] Electrochemical Biosensors for Cancer Biomarker Detection. J. Li, S. Li, C.F. Yang. *Electroanalysis* 24 (2012) 2213 – 2229

- [98] Recent insights into the development of nanotechnology to detect circulating tumor cells. *B. Viswanath, S. Kim, Trends in Analytical Chemistry* 82 (2016) 191–198
- [99] Electrochemical biosensors for hormone analyses. *E.B. Bahadır, M.K. Sezgintürk. Biosensors and Bioelectronics* 68 (2015) 62–71
- [100] Investigating pipeline and State of the art blood glucose biosensors to formulate next steps. *A.G.A. Aggidis, J.D.Newman, G.A. Aggidis. Biosensors and Bioelectronics* 74 (2015) 243–262
- [101] A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach. *M.B. Gumpua, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J. Bosco, B. Rayappan. Sensors and Actuators B* 213 (2015) 515–533
- [102] Nanomaterial-enabled Rapid Detection of Water Contaminants. *S. Mao, J. Chang, G. Zhou, J. Chen. small* 11 (2015) 5336–5359
- [103] Nanotechnology: a future tool to improve quality and safety in meat industry. *P.K. Singh, G. Jairath, S.S. Ahlawat. Journal of Food Science and Technology* 53(2016)1739–1749
- [104] Recent advances in nanoparticle based aptasensors for food contaminants. *R.Sharma, K.V. Ragavan, M.S.Thakur. K.S.M.S. Raghavarao. Biosensors and Bioelectronics* 74 (2015) 612–627

---

---

## 2. Objectius

---

---



Aquesta Tesi s'ha centrat en la síntesi electroquímica i aplicabilitat de micro/nanoestructures d'aliatge CoNi. Combina dos camps de recerca com són l'Electroquímica i la Nanociència/Nanotecnologia, on les tècniques electroquímiques s'utilitzen tant com a eines de síntesi, modificació i caracterització dels micro/nanomaterials (capes de gruix micro o nanomètric, nanofils, nanopartícules suportades) com per l'estudi de l'aplicabilitat d'aquests materials.

Dels metalls i aliatges que es poden depositar, s'ha elegit el sistema CoNi, del qual ja es tenen alguns coneixements previs al grup de treball, del que obtindrem i caracteritzaran diferents estructures corresponents a dissolucions sòlides de diferent composició però sempre partint d'una única dissolució. En primer lloc es sintetitzaran làmines primes de gruix 1-2  $\mu\text{m}$  sobre diferents substrats. En segon lloc sintetitzarem diferents tipus de nanofils utilitzant com a plantilles membranes comercials. En tercer lloc es sintetitzaran nanopartícules, en aquest cas depositades sobre nanotubs de carboni de paret múltiple verticalment alineats sobre un substrat de silici conductor, amb l'objectiu d'aconseguir una distribució tridimensional quasi-uniforme de nanopartícules. Cadascun dels nanomaterials sintetitzats es caracteritzarà i analitzarà el comportament magnètic, catalític o com a biosensors.

L'aliatge de CoNi és important com a material magnètic en poder-se obtenir en qualsevol proporció atòmica, i on el Ni es un element "soft-magnètic", mentre que els Co està entre els materials "soft/hard-magnètics". Aquesta diferència ens permet modular les propietats de l'aliatge finals d'acord amb l'aplicació desitjada. Pel que respecta a les propietats catalítiques, l'aliatge de CoNi presenta un gran interès com alternativa als catalitzadors basats en metalls nobles per a processos d'electro-oxidació en medi alcalí.

Resumint, els objectius que ens hem fixat per aquesta Tesi son els següents:

- Síntesi electroquímica de micro/nanoestructures de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$  ( $0.8 < x < 0.5$ ) en forma de capes primes, nanofils i nanopartícules, a partir d'una única dissolució variant les condicions d'electrodeposició.
- Caracterització d'aquestes nanoestructures. Composició, estructura microcristal·lina, textura superficial i morfologia.
- Caracterització de les propietats magnètiques per a les diferents morfologies, composicions i fases cristallines.
- Aplicació dels nanofils per l'electro-oxidació catalítica de metanol, de gran importància en les piles de combustible. Comparació de la resposta catalítica entre nanofils i capes primes, així com entre estructures iguals de diferent composició i diferent fase cristal·lina.
- Aplicació de les capes primes i nanofils en la detecció i quantificació de glucosa per electro-oxidació. Al igual que abans estudi comparatiu de diferents morfologies composicions i fases cristallines.
- Estudi de l'efecte de la fase cristallina de l'aliatge sobre els oxo-hidròxids metàl·lics superficials formats en medi bàsic, responsables de l'activitat catalítica i aplicabilitat dels substrats oxidats per l'electro-oxidació d'urea en medi bàsic, reacció en l'eliminació de contaminants mediambientals i en la producció de  $\text{H}_2$ , per la reducció del potencial entre ànode i càtode, molt inferior a la hidròlisi de l'aigua.



---

---

## 3. Experimental

---

---



## 3.1 Síntesi

---

### 3.1.1. Reactius i dissolucions per l'obtenció dels dipòsits:

Totes les dissolucions descrites a continuació s'han preparat a partir de reactius qualitat “per anàlisi” i aigua qualitat Milli Q subministrada per un equip de Millipore. L'ajust de pH s'ha fet amb un pH-metre Metrohm 691 calibrat amb tampons comercials de pH: 2, 4, 6. En la Taula 3.1. es recullen les concentracions en mol L<sup>-1</sup> de cadascuna d'aquestes dissolucions emprades per a preparar els diferents dipòsits:

<b>Dissolucions Electroquímiques</b>				
	<i>CoNi</i>	<i>Co1</i>	<i>Co2</i>	<i>Ni</i>
<i>Co<sub>2</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O</i>	0.2	0.5	0.5	-
<i>Ni<sub>2</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O</i>	0.9	-	-	0.5
<i>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></i>	0.5	0.5	-	0.5
<i>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O</i>	-	-	0.5	-
<i>pH</i>	3.0	3.0	1.5	3.0

**Taula 3.1.** Concentracions, en mol L<sup>-1</sup>, de les solucions electrolítiques emprades

La dissolució dels reactius es realitza a 50°C, es refreda fins a 20-22°C s'ajusta el pH segons el indicat en la taula. L'ajust es fa, segons el cas, amb una dissolució diluïda de NaOH o HCl. Tots els dipòsits de Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub> s'han obtingut partint de la dissolució CoNi. La dissolució Co1 s'ha utilitzat per obtenir dipòsits de Co que presenten una fase cristal·lina hcp, la Co2 per obtenir els dipòsits de Co que presenten una fase fcc [1], i la dissolució Ni per obtenir dipòsits de Ni-fcc.

### ➤ Dissolucions auxiliars

Dissolució de KI<sub>3</sub>. Dissolució utilitzada per eliminar el Au dipositat sobre les membranes de policarbonat i alumina. Es preparen 50 ml d'una dissolució 0.6M en KI i 0.2 en I<sub>2</sub> [2]. S'agita fins a total dissolució. Algunes vegades s'observa un petit precipitat de I<sub>2</sub> sense dissoldre, que no afecta a l'efectivitat de la solució per dissoldre les capes d'or.

### 3.1.2. Elèctrodes de referència i Auxiliars

Tots els experiments electroquímics s'han fet emprant el sistema de 3 elèctrodes. En tot el treball s'ha utilitzat un elèctrode de Ag/AgCl/KCl 3M com a elèctrode de referència, que té un potencial de 0.202V [3], respecte el H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> a 20°C. Per l'estudi dels processos de formació dels dipòsits l'elèctrode de referència s'ha introduït directament a la solució que, en tots els casos, conté clorurs. En els estudis de test de catalitzadors o sensors en medi alcalí, hem utilitzat un elèctrode de doble pont amb una dissolució alcalina. S'ha utilitzat com a contra-elèctrode una espiral de fil de platí.

### 3.1.3. Elèctrodes de treball per l'Electrodeposició de metalls i aliatges

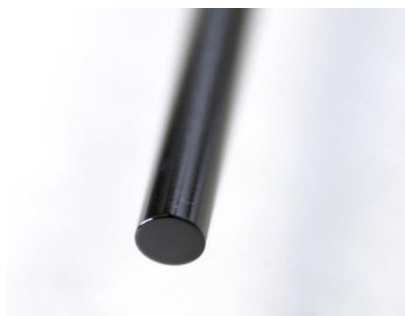
L'elèctrode de treball és l'elèctrode sobre el que tenen lloc les reaccions de interès en l'estudi. Per l'electrodeposició de metalls i aliatges aquest elèctrode ha de tenir certes característiques, com son bona conductivitat, facilitat d'adherència del dipòsit i ser inert en el rang de potencial corresponent a la reducció/oxidació del nostre dipòsit. A continuació descriurem els elèctrodes de treball utilitzats, tant per

l'electrodeposició dels metalls, com, en el següent apartat, pels test catalítics o de sensors.

### ➤ Carboni vitri

L'elèctrode de carboni vitri és un elèctrode de 2mm de diàmetre ( $\pi \text{ mm}^2$  d'àrea), format per grafit pur, però sense cap orientació preferent, per evitar l'anisotropia conductiva. Abans de l'electrodeposició la part basal de l'elèctrode s'ha de polir fins a una superfície totalment llisa i sense

impureses. L'avantatge d'aquest elèctrode és la no interferència del carboni en moltes de les reaccions electroquímiques en que intervenen els metalls depositats sobre ell, a més d'un potencial d'oxidació molt elevat. La superfície útil de l'elèctrode és el cercle mostrat en la fig. 3.1. Aquest elèctrode s'ha emprat com a suport dels nanofil·ls sintetitzats en el test de les propietats catalítiques d'electrooxidació.



**Fig. 3.1.** Elèctrode polit de carboni Vitri. Superfície útil de  $\pi \text{ mm}^2$

### ➤ Elèctrode de Si/Ti/Au

Aquest elèctrode consta de una base plana de silici de 0.6mm de gruix, sobre la qual es dipositen (al IMB-CNM (CSIC)), per deposició en fase vapor, capes metàl·liques primes per conferir conductivitat al substrat: una primera capa prima (15nm) de titani i una segona capa d'or (100nm). La capa de titani afavoreix



**Fig. 3.2.** Elèctrode de Si/Ti/Au amb el metall aplicat en una de les superfícies.

l'adherència del or. D'aquesta manera es tenen elèctrodes de superfície plana i baixa rugositat, d'un metall adient per estudiar els processos de formació dels dipòsits (metall noble) i la resposta magnètica dels dipòsits preparats, en no interferir en aquesta resposta. Aquest elèctrode s'utilitza per fer els estudis d'electrodeposició dels diferents metalls o aliatges i per a la preparació de les corresponents làmines metàl·liques.

### ➤ Membranes de Policarbonat i alumina

Aquestes membranes s'utilitzen com a plantilla per a l'obtenció de nanofils. Hem utilitzat dos tipus de membranes comercials: de policarbonat (Isopore VCTP02500, Isopore GTTP02500, de 20  $\mu\text{m}$  de gruix i mida nominal de porus de 100 i 200 nm, respectivament), i d'alumina (Anodisc13 0.1  $\mu\text{m}$  i anodisc13 0.02  $\mu\text{m}$ , de 60  $\mu\text{m}$  de gruix i mida nominal de porus de 100 i 20 nm, respectivament). Les membranes d'alumina s'obtenen per anoditzat, mentre que a les de policarbonat els porus són obtinguts per bombardeig iònic. La densitat de porus és major a les membranes d'alumina (taula 3.2). Encara que el diàmetre nominal dels porus de les membranes comercials d'alumina 0.02 sigui de 20nm, l'observació per microscòpia electrònica de rastreig revela la poca uniformitat en la mida dels porus al llarg del gruix de la membrana, els quals en realitat tenen forma cònica i poden arribar a superar els 100nm en un dels extrems. Amb l'objectiu de fer conductores les membranes, s'evapora una capa d'or (d'entre 60 i 200nm) al laboratori del Centre Nacional de Microelectrònica (IMB-CNM-



**Fig. 3.3.** Membrana de policarbonat de 250 mm de diàmetre (esquerra) amb un recobriments d'or en una de les cares (dreta)

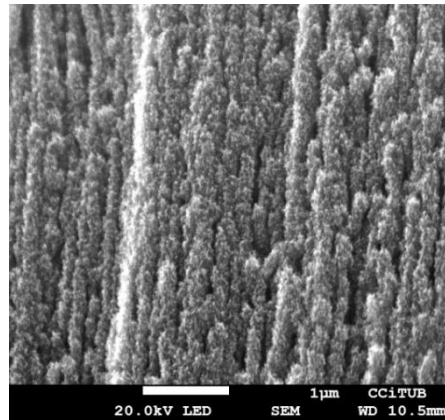
CSIC). Després de la síntesi electroquímica dels nanofils a l'interior de les membranes, es requereix l'ús de solucions d'atac per dissoldre la membrana i

Membrana	Material	$\Phi$ mesurat (nm)	Porositat total (%)	Area de cada por $\text{cm}^2$	densitat de pors $\text{cm}^{-2}$
Isopore VCTP 02500	Policarbonat	125	4.18	$1.23 \cdot 10^{-10}$	$3.41 \cdot 10^8$
Isopore GTTP 02500	Policarbonat	250	13.8	$4.91 \cdot 10^{-10}$	$2.81 \cdot 10^8$
Anodisc 0.1 $\mu\text{m}$	Alúmina	120-150	25-50	$1.27 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9$
Anodisc 0.02 $\mu\text{m}$	Alúmina	60-150	25-50	---	---

**Taula 3.2.** Membranes utilitzades com a plantilles per la deposició de nanofils

### ➤ Nanotubs de Carboni

S'han utilitzat nanotubs de carboni de paret múltiple d'alta densitat i verticalment alineats (VAMWCNT) com a suport sobre el qual poder sintetitzar electroquímicament nanopartícules magnètiques espacialment distribuïdes. Aquests nanotubs els ha preparat el grup de Física i Enginyeria de Materials Amorfs i Nanoestructurats (FEMAN) de la Facultat de Física. Sobre un substrat de silici mitjançant deposició de vapor per excitació de plasma i posterior modificació i funcionalització amb grups carboxil i hidroxil mitjançant l'addició de una quantitat controlada de vapor d'aigua, en el mateix reactor on s'han sintetitzat. Els fils creixen sobre uns nuclis de Fe en una cambra al buit, on s'introdueix el gas precursor (amoníac) i la font de carboni que és acetilè. Utilitzant un plasma de 50W de potencia durant  $t = 900$  s. Sobre cada partícula de catalitzador (Fe) comencen a créixer els nanotubs, que en aquestes condicions arriben a una longitud de 13-15  $\mu\text{m}$ . Aquests nanotubs queden



**Fig. 3.4.** Imatge de SEM dels nanofils funcionalitzats abans de l'electro-deposició.

verticalment alineats en sentit perpendicular al Silici. Presenten una multicapa de tipus bambú, i el nombre de capes és de entre 10-15. Un cop obtinguts els nanotubs presenten restes del Fe utilitzat com a catalitzador, així com quantitats de carboni amorf i a més són hidròfobs. L'addició d'un plasma d'aigua, elimina les impureses de carboni i ferro, i a més els funcionalitza amb grups hidroxil i carboxil, convertint-los en hidròfils, i per tant adequats per l'electrodeposició sobre ells [4,5]

El procediment de creixement i funcionalització dels nanotubs, d'una longitud aproximada de 9-10  $\mu\text{m}$ , els confereix una conductivitat suficient per permetre l'electrodeposició de partícules metàl·liques, encara que la formació d'una capa de  $\text{SiO}_2$  sobre el silici augmenta de forma significativa la resistència del suport conductor. En la fig. 3.4. s'observa l'estructura dels nanotubs i la tendència a unir-se entre ells.

### *3.1.4. Preparació dels elèctrodes carboni vitri/nanofils*

Amb l'objectiu d'analitzar la possible aplicabilitat de les estructures electrodeositades com electro-catalitzadors o sensors, s'ha seguit el següent protocol:

- 1) Làmines de dipòsit. Les peces substrat/dipòsit (Co, Ni, CoNi de diferent composició i estructura cristal·lina) s'han introduït directament en la dissolució alcalina d'activació per formar una capa superficial d'òxid. Posteriorment, les mostres substrat/dipòsit/òxid superficial s'han utilitzat com a elèctrodes en la solució de test contenint urea, glucosa o metanol.
- 2) Nanofils electrodeositats. Els nanofils, una vegada sintetitzats a l'interior de la membrana, s'alliberen de la membrana i de la capa d'or sobre el que s'han depositat. L'or s'elimina per dissolució amb una solució aquosa saturada de  $\text{KI}_3$ . S'impregna una bastonet de cotó amb el  $\text{KI}_3$  i es passa amb suavitat sobre



la capa nanomètrica de Au, observant-se visualment la seva desaparició. Un cop eliminat completament el Au, la membrana es col·loca dins una tub de 2mL de capacitat i tap de rosca. S'afegeix 1mL de  $\text{H}_2\text{CCl}_2$ , i es deixa 12h, agitant-se periòdicament. Aquesta operació s'ha de repetir 6 cops, com a mínim. Cada vegada s'ha de substituir tot el clorur de metilè usat per la mateixa quantitat de nou, mentre els nanofils es mantenen dins el recipient amb un imant. Els nanofils, un cop nets, es dispersen en 1mL d'etanol absolut. S'agiten i sense deixar-los reposar s'extrau una alíquota de 7 $\mu\text{L}$ . La gota es situa sobre l'elèctrode de carboni vitri, i es deixa assecar sota un suau corrent de  $\text{N}_2$ . Tota l'operació s'ha de fer amb el menor temps possible donada la tendència aglomerar-se dels nanofils, com a conseqüència dels seu caràcter ferromagnètic.

### 3.1.5. Deposició de Au sobre les membranes

La deposició de Au sobre les membranes s'ha fet per la tècnica de "sputtering", per deposició en fase vapor del metall amb un plasma d'Argó a una diferència de potencial de 1-2 KV. La deposició s'ha fet utilitzant l'aparell i tècnica



**Fig. 3.5.** Equip de "Sputtering" per recobriments metàl·lics o de Carboni per microscòpia SEM.

utilitzada per recobrir mostres no conductores per a microscòpia SEM. L'equip utilitzat és un Ted Pella similar al mostrat en la Fig. 3.5.

### *3.1.6. Equipament electroquímic*

L'obtenció dels dipòsits s'ha fet pe per reducció de les corresponents espècies electroactives presents a la solució, emprant el mètode potencioestàtic (aplicació d'un potencial i enregistrament de la corba cronoamperomètrica corresponent). Prèviament al procés de formació dels dipòsits es fa sempre un estudi voltamètric per determinar el potencial més adient per analitzar el procés de formació del dipòsit, decidir el/s potencial/s adient/s per a la obtenció del metall o aliatge i veure si tenim altres reaccions en la zona de potencial que volem treballar.

L'aparell electroquímic utilitzat és un Autolab PGSTAT12, que ens permet conèixer el potencial aplicat sobre l'elèctrode de treball, la intensitat de corrent que circula, el temps d'aplicació o la càrrega entre altres. El Autolab PGSTAT12 és un Potencioestat/Galvanostat modular de baixa intensitat i una elevada relació senyal/soroll capaç de mesurar o aplicar com a màxim 250mA, i un voltatge 12V, amb la possibilitat de compensació IR. La precisió del corrent mesurat i del potencial aplicat se situa en un 0.2%.

#### ➤ **Cel·la electroquímica per electrodeposició de capes primes**

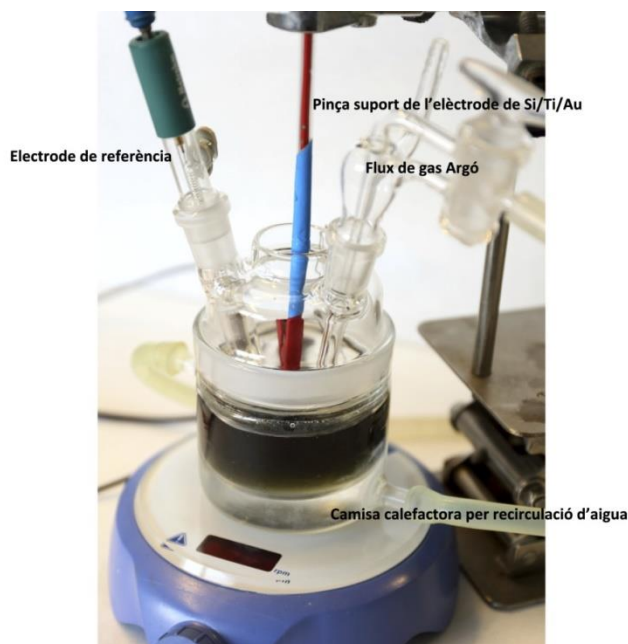
El dispositiu experimental utilitzat es descriu en l'esquema de la Fig. 3.6. El potencial aplicat sobre l'elèctrode de treball es mesura respecte al de referència i el corrent circula entre els elèctrodes de treball i auxiliar. En el cas dels processos de formació de dipòsits metàl·lics, l'elèctrode de treball actua com a càtode sobre el que es redueix i adhereix el metall o l'aliatge:



mentre que en els experiments de test dels dipòsits obtinguts com a electrocatalitzadors en reaccions d'electro-oxidació, aquest actua com a ànode. Tots els potencials estan referits al mateix elèctrode (Ag/AgCl KCl 3M).

### ➤ Cel·la per l'electro-deposició de nanofilis

Per a la electró-deposició de nanofilis es necessària una disposició

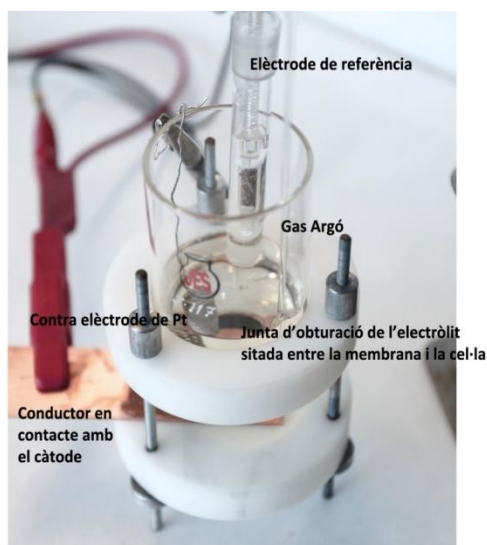


**Fig. 3.6.** Esquema d'una cel·la electroquímica per electrodeposició de capes primes (el contra-elèctrode queda en la part oposada no visible)

geomètrica diferent dels elèctrodes, que es mostra en la Fig. 3.7. Podem veure que els porus oberts de la membrana estan en contacte amb la dissolució electroquímica, mentre que la capa d'or està en la part inferior, en contacte amb una peça de coure on es farà el contacte elèctric. Per tal de segellar la cel·la i la membrana és necessària una junta de goma. La junta es de una goma termoestable fluorada, que la fa resistent a l'atac químic (Viton). La membrana es

deixa 12 hores en aigua abans d'utilitzar-la, per tal de millorar les propietats hidròfiles i facilitar la posterior entrada de la solució dins dels porus. Al muntar la cel.la, es posa la dissolució d'electròlit i es deixa durant 30 minuts amb corrent d'argó (que alhora fa d'agitador de la dissolució), per tal que tota l'aigua restant als porus s'hagi substituït per l'electròlit. Defectes en la capa d'or poden facilitar el pas de solució a través de la membrana i la formació de dipòsit sobre la placa de coure.

Tots els processos d'electrodeposició s'han fet a temperatura ambient de 20-22°C, excepte en aquells en es citi explícitament la temperatura. Una vegada sintetitzats els dipòsits, s'han rentat amb aigua MilliQ durant 5 minuts amb una suau agitació manual del recipient. El procés es repeteix dues vegades.



**Fig. 3.7.** Cel·la electroquímica per a la deposició de nanofil·ls

## 3.2 *Caracterització de nanoestructures electroquímicament sintetitzades*

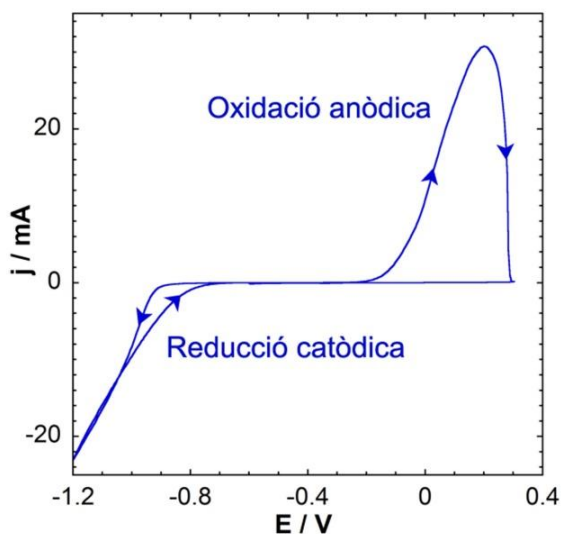
---

### 3.2.1. *Caracterització electroquímica*

En aquest apartat, veurem com la mesura dels paràmetres electroquímics no només és útil alhora d'establir els paràmetres per controlar una reacció electroquímica, sinó alhora de caracteritzar un material o el comportament d'aquest per a una determinada aplicació. Tot i només haver fet ús de les tècniques més senzilles, la informació que aporten és molt valuosa. Entre molts exemples podem citar: l'ús de la voltametria cíclica, per a caracteritzar l'eficàcia d'un catalitzador, la sensibilitat d'un sensor o l'estudi capacitiu d'un material. Per la seva part, les corbes cronoamperomètriques ens permeten veure el rang de linealitat i sensibilitat d'un sensor, veure el model de nucleació i creixement d'un dipòsit, o fins i tot caracteritzar els productes d'una oxidació superficial. Per últim també veurem les tècniques emprades en els estudis electroquímics de corrosió d'un material.

#### ➤ **Voltametria Cíclica**

La Voltametria cíclica (CV) és una tècnica necessària en tot procés electroquímic, ja sigui síntesi, electró-deposició o anàlisi de l'activitat catalítica o sensibilitat d'un sensor. Però, un aspecte menys conegut d'aquesta tècnica, és que pot servir per a la caracterització de les espècies químiques que intervenen en un procés (Capítol 5). Per aquest motiu, l'hem situat en aquest apartat, en lloc d'on habitualment es menciona, la síntesi de nanoestructures. En el cas de l'electrodeposició metàl·lica permet detectar els potencials de reducció i oxidació del parell  $M^{z+}/M$  sobre l'elèctrode de treball. La Fig. 3.8. mostra un exemple de voltametria cíclica corresponent al procés de formació d'un dipòsit metàl·lic i la



**Fig 3.8.** Voltametria cíclica de la dissolució CoNi sobre Si/Ti/Au.

seva oxidació; la CV comença a  $E = -0.5\text{V}$  fins a  $E = -1.2$ , punt a partir del qual s'inverteix la direcció passant d'aquest a  $E = +0.5\text{V}$  i a partir d'aquí retorna al punt d'inici. Podem veure el típic bucle de formació d'una fase metàl·lica sobre un substrat, explicat en la introducció, i l'oxidació del dipòsit format. La voltametria també ens permet observar altres reaccions que poden produir-se sobre l'elèctrode, d'altres espècies en dissolució o en del propi dissolvent. A límits catòdics molt negatius s'observarà l'evolució d'hidrogen, per reducció de protons o aigua i a potencials molt l'evolució de oxigen per oxidació de l'aigua. L'exemple de la Fig 3.8 correspon a una CV de la dissolució CoNi sobre un elèctrode de Si/Ti/Au.

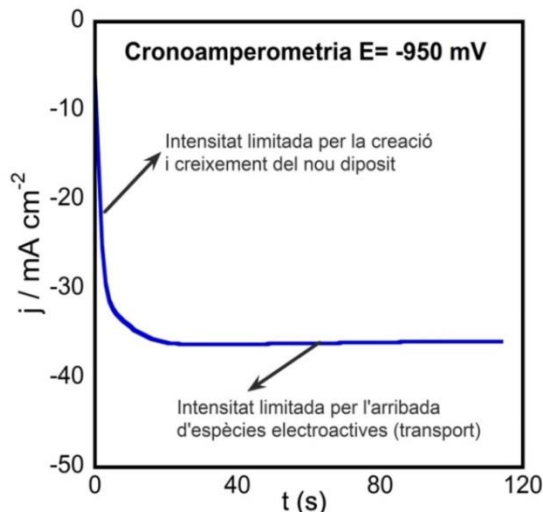
### ➤ Cronoamperometria

Les corbes cronoamperomètriques enregistren la intensitat en funció del temps en aplicar un potencial determinat sobre l'elèctrode de treball, mesurat en front de l'elèctrode de referència. En la present Tesi s'han enregistat les corbes

cronoamperomètriques corresponents a la formació potenciostàtica dels dipòsits. Però, aquesta corba no ha de ser només considerada un simple mètode de control de la reacció, sinó que ens aporta informació dels paràmetres que limiten la reacció a diferents temps de l'electrodeposició: transferència electrònica, nucleació-creixement del dipòsit, o transport de les espècies electró-actives. La càrrega involucrada durant el procés permet calcular el rendiment electroquímic de la reacció, comparant la massa depositada respecte a l'esperada segons la llei de l'electròlisi de Faraday, que anomenem rendiment Faràdic:

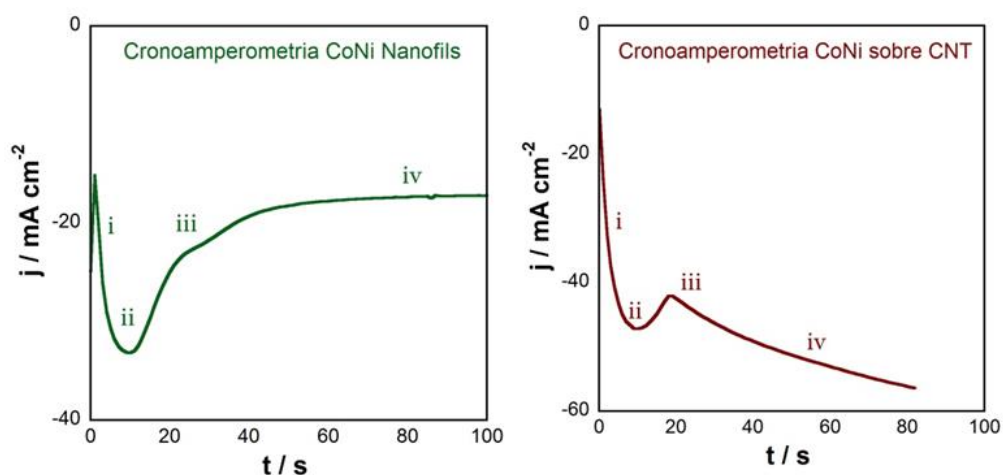
$$m_f = \frac{q}{nF} M_A = \frac{i t}{nF} M_A ; \text{rendiment} : \eta(\%) = \frac{m_{exp}}{m_f} 100$$

En la Fig.3.9. es mostra una corba representativa de l'electrodeposició de CoNi sobre un elèctrode pla. En la corba podem identificar els factors que limiten la densitat del corrent en cadascuna de les parts. En el règim estacionari, on només les espècies que per transport arriben a l'elèctrode poden ser reduïdes la densitat del corrent roman constant, sempre i quan no hi hagi un esgotament significatiu de les espècies electroactives al voltant de l'elèctrode.



**Fig. 3.9.** Corba Cronoamperomètrica. Electrodeposició de l'aliatge de CoNi sobre l'elèctrode Si/Ti/Au.

En la Fig. 3.9. mostrem dues corbes cronoamperomètriques de perfil diferent. La primera, Fig 3.9. (esquerra), correspon a l'electrodeposició de nanofils de CoNi a partir del mateix bany que en el cas anterior, en al qual després del procés de nucleació i creixement dels nuclis (i) i solapament dels nuclis (ii) s'observa una caiguda (en valor absolut) del corrent (iii) la qual es deu a l'esgotament d'espècies actives en el interior dels canals de la membrana (de 20 $\mu\text{m}$  de longitud, relació diàmetre: longitud 200:1). En la zona (iv) de la corba arribem al regim estacionari, on el nombre de ions que es redueixen ve limitat pel transport i aquest alhora podríem dir que està limitat pels ions que per difusió i migració arriben pels canals de la membrana al nanofils que va creixent. La cronoamperometria de la dreta correspon a la formació de partícules de CoNi sobre la superfície d'un conjunt de nanotubs de carboni (NTC) verticalment alineats; presenta una singularitat en la zona (iii), després de la reducció del corrent per esgotament dels ions actius. En la zona iv observem que no hi ha una estabilització de la intensitat del corrent catòdic.

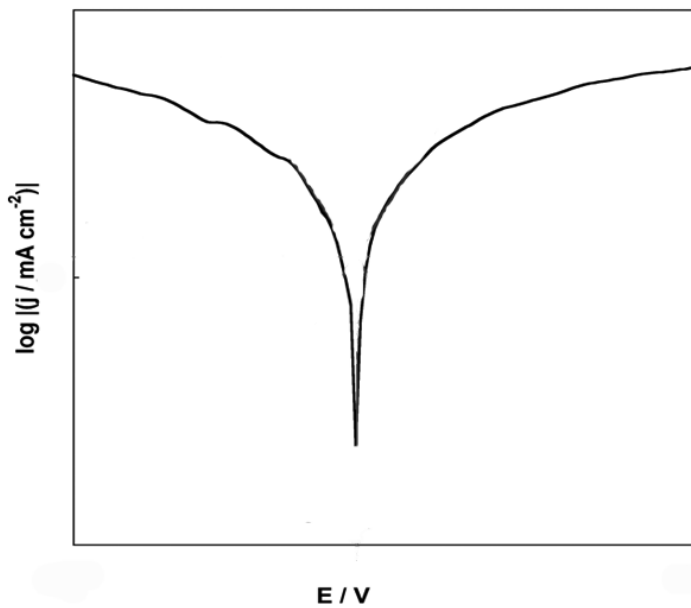


**Fig. 3.10.** Cronoamperometries corresponents a la deposició de CoNi. (Esquerra) nanofils sobre un elèctrode de Au a través d'una membrana de policarbonat..(Dreta) nanopartícules sobre Nanotubs de carboni



➤ **Corbes logarítmiques potenciodinàmiques**

Els estudis de corrosió d'un material solen fer-se a partir de la corba potenciodinàmica, tal com es mostra en la Fig. 3.11. A partir d'aquesta corba és possible obtenir dues dades importants  $E_{corr}$  i la densitat de corrent de corrosió  $j_{corr}$ .



**Fig. 3.11.** Corba potenciodinàmica logarítmica.

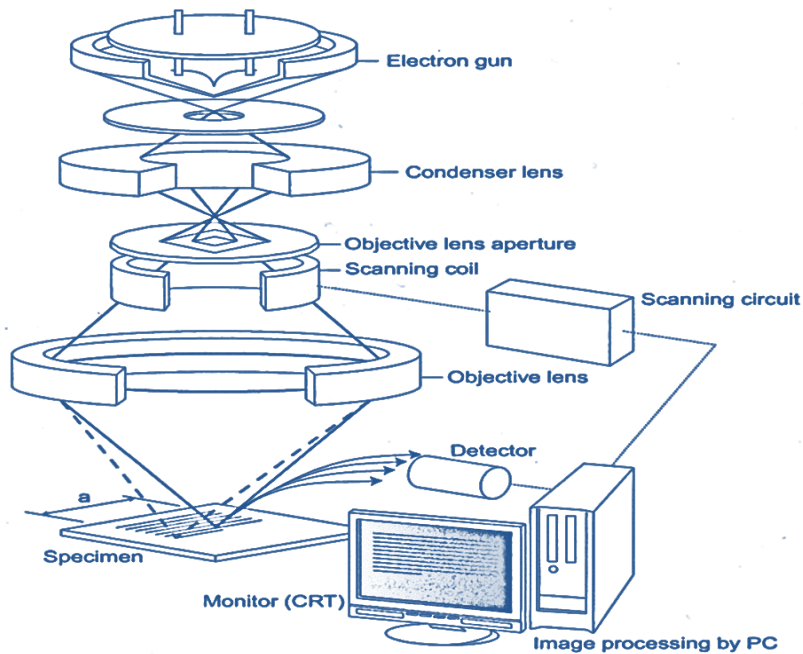
### 3.2.2. *Caracterització per microscòpia*

Les tècniques microscòpiques emprades han estat la microscòpia electrònica de rastreig (SEM), la microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i la microscòpia amb llum visible per la tècnica confocal. A continuació donem les característiques de cadascuna d'elles.

#### ➤ **Microscòpia SEM**

Els aparells utilitzats han estat: Hitachi H-4100FE i JEOL JSM-7100F, microscopis electrònics de rastreig amb font d'electrons per emissió de camp. Els electrons emesos per la Font son accelerats aplicant una diferència de potencial que pot seleccionar-se entre 5-50 KV. En les nostres mostres el potencial habitual de treball serà de 20 KV, per tant l'energia cinètica dels electrons serà de 20 KeV, corresponent a una longitud d'ona de l'ordre de 1 Å. Per tal que aquests electrons d'alta energia no interactuïn amb altres àtoms abans d'arribar a la mostra, el microscopi treballa amb un buit  $< 10^{-7}$  Pa.

El feix d'electrons passa a través de les lents condensadores que el concentren puntualment. A la sortida de les lents condensadores hi ha un grup de lents objectiu, que focalitzen el feix sobre un punt de la mostra. Per regular la intensitat del feix disposem d'una apertura variable. En aquest grup òptic (camps electromagnètics) és troba la lent que permet l'escombratge sobre els diferents punts de la mostra. A partir de la posició on incideix el feix i la informació que rep el detector l'ordinador reconstrueix la imatge. La informació que s'obté depèn del tipus de detector i font. Tots el microscopis SEM tenen un detector d'electrons secundaris, que son els que donen lloc a la imatge topografia de la superfície. La relació d'augment dels microscopis FE-SEM utilitzats, està compresa en el rang  $10x - 10^6x$ , que permet una resolució màxima de 1.2 nm a 30 KeV. Els equips utilitzats, a més del detector d'electrons secundaris, detectors, el d'electrons retro-dispersats i el de EDS.



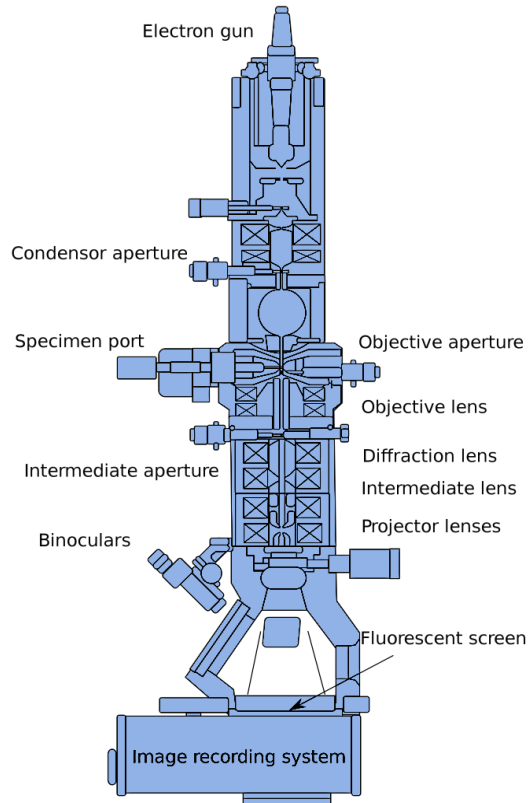
**Fig 3.12.** Esquema d'un microscopi electrònic de rastreig (SEM)[6]

El detector d'electrons retro-dispersats, en lloc de donar una imatge topogràfica de la superfície, on s'aprecien les característiques 3D, dona una imatge plana, caracteritzada per les diferències de contrast. No entrarem en detalls sobre el seu funcionament, i tan sols descriurem algunes característiques de les imatges proporcionades. La imatge obtinguda proporciona informació sobre les zones de una material amb tenen diferents composicions químiques, tenint en compte que, la lluminositat de cada zona de la imatge està en funció del nombre atòmic dels àtoms que la integren. Quan major és el nombre atòmic d'un element, major és la lluminositat observada. Aquesta és una característica que limita les seves aplicacions, per exemple, superfícies amb zones de diferent composició, però amb elements de similar nombre atòmic, no poden diferenciar-se. Pel contrari és de molta utilitat quan, per exemple, volem observar nanopartícules metàl·liques depositades sobre una superfície d'un element de baix pes molecular. En el nostre cas ha estat útil per observar les partícules metàl·liques depositades sobre els Nanotubs de Carboni.

L'altre detector utilitzat és el de RX. Aquest detector permet generar l'espectre d'energia dispersiva de RX (EDS), d'un volum relativament petit de la mostra, i a partir d'aquest l'anàlisi elemental dels elements constituents d'aquest volum. La informació obtinguda és similar a la que s'obté amb l'aparell de fluorescència. Malgrat que els electrons incideixin sobre la superfície en un cercle d'uns 10nm de diàmetre, l'anàlisi es realitza sobre un volum molt més gran, que depèn de l'energia dels electrons incidents, de la densitat de la mostra i la composició atòmica. Una xifra aproximada, en el cas d'un metall com el Co o Ni i amb electrons amb energies de 10-20 KeV, podríem situar a l'entorn de 1-2  $\mu\text{m}^3$ . Els límits de detecció d'un determinat element estan sobre els 1000- 2000 ppm, depenen del seu nombre atòmic.

### ➤ **Microscòpia TEM**

En la fig. 3.12 hi ha representat l'esquema d'un microscopi de transmissió electrònica (TEM). En el microscopi de transmissió la informació arriba als detectors després de passar a través de la mostra. Tot i les diferències en l'enginyeria de l'aparell, des de la font d'electrons fins a la mostra l'esquema es similar al de un SEM. El que diferencia aquest esquema del de la fig 3.12 és el conjunt de lents que hi ha després de la mostra, i és que en aquest microscopi el detector està situat en la part inferior. El conjunt de lents entre la mostra i el detector serveixen per projectar la informació sobre el detector. A diferència del microscopi SEM que ens donava una imatge de la topografia superficial, aquí el feix d'electrons ha de travessar la mostra, i per tant aquesta ha de ser suficientment transparent. Normalment es treballa amb mostres de gruix inferior als 100 nm, cosa que en la majoria de casos requereix una preparació prèvia. En els nostre cas no ha estat necessària la preparació ja que els objectes observats eren nanopartícules i nanofils d'un màxim de 100nm. En aquest cas la mostra es situa sobre unes reixetes de Cu i on la mostra es sustenta en una capa



**Fig. 3.13.** Esquema d'un *Microscopi electrònic de transmissió*

nanomètrica de Carboni amorf ancorat a la reixa de Cu i que és pràcticament transparent al TEM.

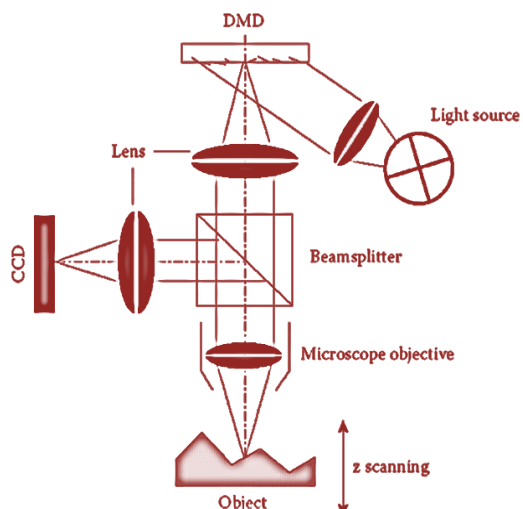
En el microscopi utilitzat, JEOL JEM-2100, el feix incident d'electrons sobre la mostra és de 20-200 nm de diàmetre, i l'amplificació pot ser de 2000x -  $1.5 \cdot 10^6$ x, el que suposa una resolució màxima puntual de 0.23 nm. Els electrons son emesos amb una energia de 200 KeV, el que suposa una longitud d'ona molt petita. A més de la imatge de transmissió dels objectes nanomètrics "Bright field image", aquests microscopis tenen la possibilitat de mostrar una imatge de difracció dels electrons "Dark field image". Aquesta imatge ens dona un patró de punts o d'anells concèntrics en funció de la dimensió i orientació gra cristal·lí de la mostra. Aquesta imatge és la recíproca de la real, i cada punt representa un pla

crystal·lí. La distància entre els punts ve donada en  $\text{nm}^{-1}$ . La interpretació d'aquesta imatge ens pot donar l'estructura cristal·lina de l'espècimen que estudiem. A més també disposa d'un detector per anàlisi elemental per EDS, com passava amb el SEM, però que a diferència d'aquest, l'anàlisi pot fer-se sobre una superfície de entre  $\sim 20 \text{ nm}$ . La limitació dels detectors EDS està és la poca sensibilitat als elements de baix pes molecular.

A més de les aplicacions descrites, els microscopis TEM poden tenir altres aplicacions, com la resolució de plans cristal·lins fins als  $0.14 \text{ nm}$ , o la Ultra Alta resolució amb  $0.19 \text{ nm}$  de resolució puntual. També poden incorporar anàlisi per un detector EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). L'anàlisi per EELS és una tècnica més difícil, però a més de la composició pot aportar informació sobre l'enllaç químic, grau d'oxidació o banda de conducció d'un material. Sovint es considera un detector complementari del EDS, ja que és molt adequat per elements de baix pes molecular.

### ➤ Microscòpia Confocal

El microscopi utilitzat, ha estat un leica DCM3D, amb els objectius indicats en la taula. Hem fet tant mesures de rugositat, com mesures de gruix d'una capa prima o la determinació del increment de superfície activa deguda a la textura. En la fig. 3.14 es mostra un esquema d'un microscopi confocal. La microscòpia és una tècnica



**Fig 3.14.** Esquema d'un microscopi confocal

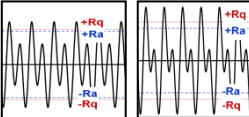
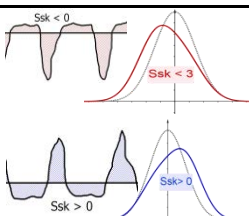
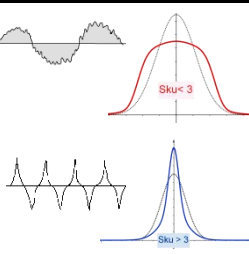
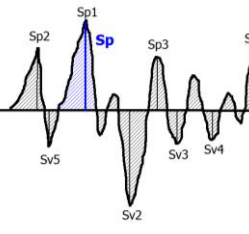
molt útil per a la determinació de la rugositat (2D) o textura superficial (3D), però que té altres aplicacions rellevants dins el camp de les nanociències.

Malgrat que la tècnica està basada en la llum visible d'una font LED, la seva resolució va més enllà de les habituals limitacions d'un microscopi òptic. En la taula 3.3. es donen les especificacions i resolució màxima segons la tècnica i òptica utilitzada. És molt important conèixer aquestes limitacions alhora d'usar aquesta tècnica, i decidir la millor configuració segons l'aplicació i precisió desitjada.

Mode confocal					
Augments	5x	10x	20x	50x	150x
Apertura numèrica	0.15	0.30	0.50	0.90	0.95
Camp de visió ( $\mu\text{m}$ )	2550x1910	1270x950	636.61x477.25	254.64x190.90	84.83x63.60
Resolució òptica (X/Y) ( $\mu\text{m}$ )	0.94	0.47	0.28	0.16	0.14
Resolució vertical (nm)	<150	<30	<15	<3	<2
Velocitat d'escaneig vertical ( $\mu\text{m/s}$ )	20 – 320	10 – 160	5 – 80	1 – 16	0.5 – 8
Freqüència de canvi d'imatges	(confocal de resolució completa) 12.5 fps				
Temps medi de mesura	3 – 5 segundos				
Modo de interferomètric					
Augments	5x	10x	20x	50x	
Apertura numèrica	0.15	0.30	0.40	0.50	
Camp visual ( $\mu\text{m}$ )	2550x1910	1270x950	630x460	254.64x190.90	
Resolució òptica, blau (X/Y) ( $\mu\text{m}$ )	0.94	0.47		0.28	
Resolució òptica, blanca (X/Y) ( $\mu\text{m}$ )	1.08	0.56		0.34	
Resolució vertical (nm)	PSI < 0.1 / ePSI < 1.0 / VSI < 4.0				
Rang vertical	PSI: 5 $\mu\text{m}$ ; ePSI 100 $\mu\text{m}$ ; VSI 10 mm				
Velocitat d'escaneig vertical ( $\mu\text{m/s}$ )	VSI/ePSI: 4 – 18 $\mu\text{m/s}$				
Temps medi de mesura	PSI: 3 – 6s; VSI: 10s; ePSI: 30s				

**Taula 3.3.** Límits de resolució del microscopi Leica DCM3D segons tècnica i objectiu

Com podem observar en aquesta taula, la resolució en l'eix Z és molt superior a la que la llum permetria, ja que aquesta no depèn de la radiació incident sobre la mostra sinó de la forma de capturar-la la llum reflectida per mitjà de la tècnica confocal. En la Taula 3.4. donem el significat i informació més important que ens proporcionen els paràmetres d'amplitud:

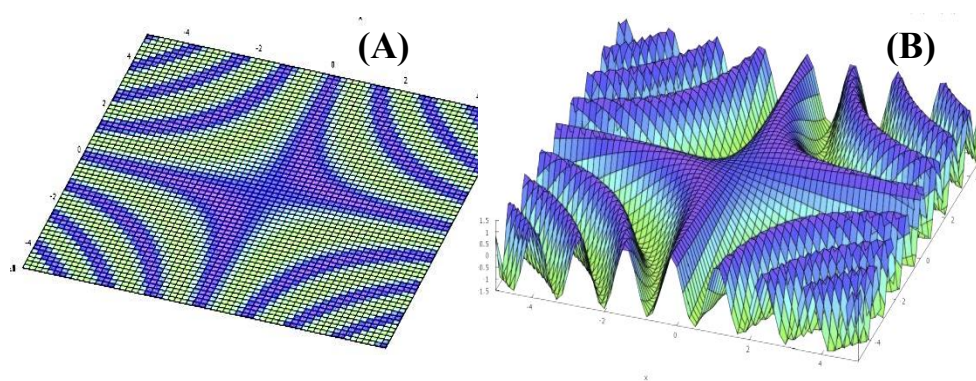
<b>Sa</b>	Arithmetical mean height (mean surface roughness). Average distance to mean surface	$Sa = \frac{1}{NM} \sum_{i=0}^{i=N-1} \sum_{j=0}^{j=M-1}  Z(x_i, y_j) $	Difference between $R_a$ and $R_q$  Profile 1      Profile 2 
<b>Sq</b>	Root mean square height of the surface. Standard deviation of the height distribution or RMS surface roughness. The higher amplitude peaks have	$Sq = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{i=0}^{i=N-1} \sum_{j=0}^{j=M-1} [Z(x_i, y_j)]^2}$	$Ra_1 = Ra_2$ $Rq_1 < Rq_2$
<b>Ssk</b>	Skewness of the height distribution (third statistical moment, qualifying the asymmetry of the height distribution). $Rsk < 0$ for a surface with deeper valleys, $Rsk > 0$ for a surface with higher peaks.	$Ssk = \frac{1}{NM \cdot Sq^3} \sum_{i=0}^{i=N-1} \sum_{j=0}^{j=M-1} [Z(x_i, y_j)]^3$	
<b>Sku</b>	Kurtosis (fourth statistical moment, qualifying the flatness of the height distribution). Width of the height distribution. $Sku = 3.0$ corresponds to Gaussian distribution (Black line).	$Sku = \frac{1}{NM \cdot Sq^4} \sum_{i=0}^{i=N-1} \sum_{j=0}^{j=M-1} [Z(x_i, y_j)]^4$	
<b>Sv</b>	Depth of deepest valley	$Sv =  \min \{Z(x, y)\} $	
<b>Sp</b>	Height of highest peak	$Sp = \max \{Z(x, y)\}$	
<b>St</b>	Maximum height (height between the deepest valley and the highest peak)	$St = Sp + Sv$	
<b>Sz</b>	Defined as the average of the five highest local maximums plus the average of the five lowest local minimums.	$Sz = \frac{\sum_{i=1}^5  Zp_i  + \sum_{j=1}^5  Zv_j }{5}$	$Sz = \frac{Sp_1 + Sp_2 + Sp_3 + Sp_4 + Sp_5 +  Sv_1  +  Sv_2  +  Sv_3  +  Sv_4  +  Sv_5 }{5}$ $St = Sp + Sv$

**Taula 3.4.** Paràmetres d'amplitud 3D. Representació gràfica en 2D []



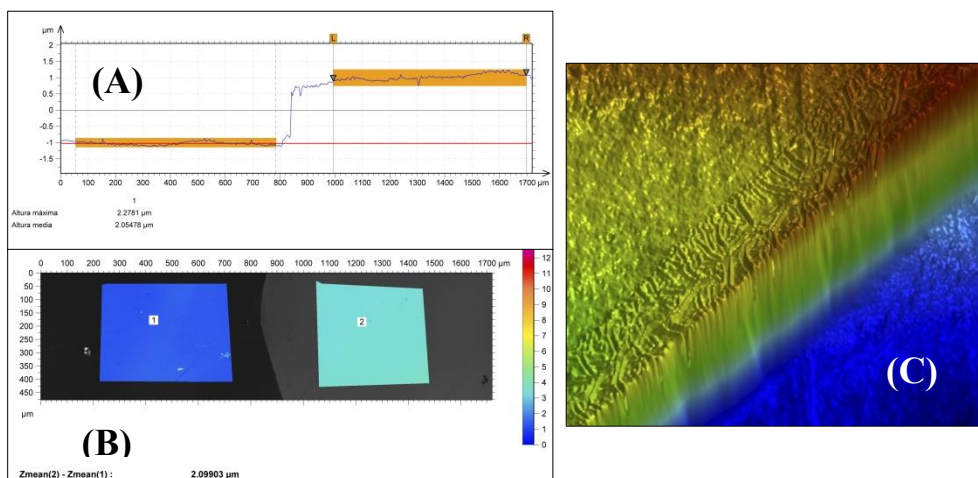
Un paràmetre poc conegut que aquest aparell ens pot proporcionar l'aparell és l'anomenada superfície estesa  $S_{dar}$ . La superfície estesa és sempre major que la projectada, i s'aproxima més a la superfície real considerant la textura superficial. En a fig. 3.15 mostrem les imatges de dues superfícies, que les aproximarem numèricament com a suma les superfícies planes tal com es representa en la fig 3.16. La fig. 3.16 (B) ens donarà l'àrea  $S_{dar}$ , mentre la fig. 3.16 (A) ens donarà el paràmetre  $S_{par}$ . Aquest segon paràmetre pràcticament coincideix amb el valor de l'àrea de mesura X x Y de l'aparell.

La relació entre ambdues àrees representa l'augment d'àrea efectiva deguda a la textura superficial. Aquesta mesura ens ha estat útil alhora de conèixer l'àrea efectiva d'un catalitzador, quan es vol comparar superfícies amb textures molt diferents. Aquest paràmetre l'hem utilitzat per calcular l'àrea efectiva entre dipòsits de molt diferent morfologia (Capítol 5)



**Fig. 3.15.** Superfície projectada  $S_{par}$  (A) comparada amb superfície estesa  $S_{dar}$  (B)

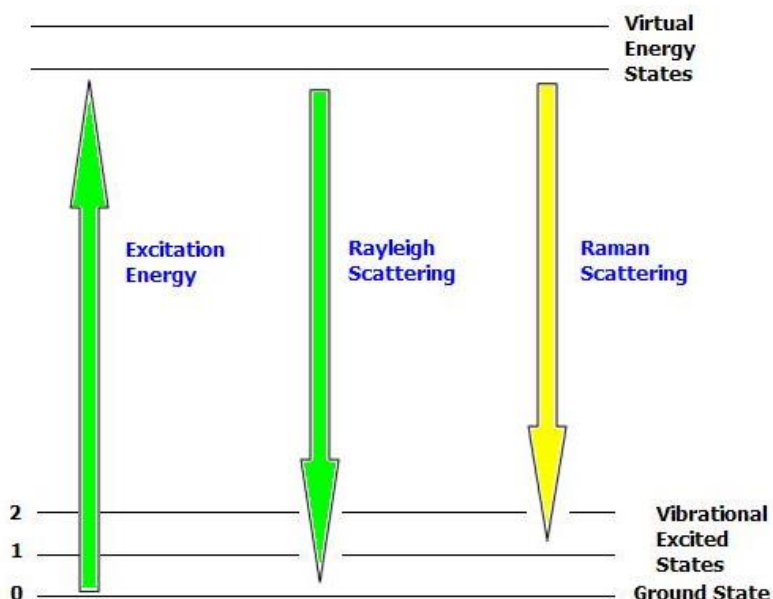
Una aplicació molt important de la microscòpia confocal i interferomètrica es la mesura del gruix d'un metall depositat, ja sigui electroquímicament o qualsevol altre mètode. En el cas de capes de gruix superior als 100nm, qualsevol de les dues tècniques és prou acurada per determinar el gruix amb bona precisió. Quan es tracta de dipòsits de gruix inferior als 50nm, la tècnica interferomètrica és més precisa quan s'utilitza en el mode PSI. Per aquesta tècnica hem determinat els gruixos de les capes primes depositades de CoNi. La mitja de gruix resultant pels nostres dipòsits és de  $0.28\mu\text{m}$  per cada  $\text{C cm}^{-2}$  de densitat de càrrega depositada. Els resultats tenen una desviació petita sobre aquesta mitja sempre que s'utilitzi el mètode potencioestàtic amb potencials de entre  $E = -800\text{mV}$  i  $E = -1000\text{mV}$  i densitats de càrrega entre  $2\text{-}10 \text{ C cm}^{-2}$ . Després de quantificar gravimètricament del quantitats depositades resulta un rendiment faràdic de entre el 70-80% sobre l'elèctrode de Si/Ti/Au. El la fig. 3.17 es mostren els gruixos d'un dels nostres aliatges on hem depositat  $7.50 \text{ C cm}^{-2}$ , mesurats a partir d'un perfil 2D (A), de l'alçada mitjana de les superfícies 3D (B). En la imatge (C) es mostra a mode de exemple una imatge 3D d'un metall depositat en fase vapor amb un gruix de 50nm i mesurat per interferometria.



**Fig. 3.16.** Mesura del gruix d'un dipòsit per microscòpia confocal mesurant a partir de: (A) el perfil 2D i (B) el pla mitjà de les superfícies. (C) vista 3D d'un dipòsit de 50 nm de gruix mesurat per interferometria.

### 3.2.3. Espectroscòpia Raman

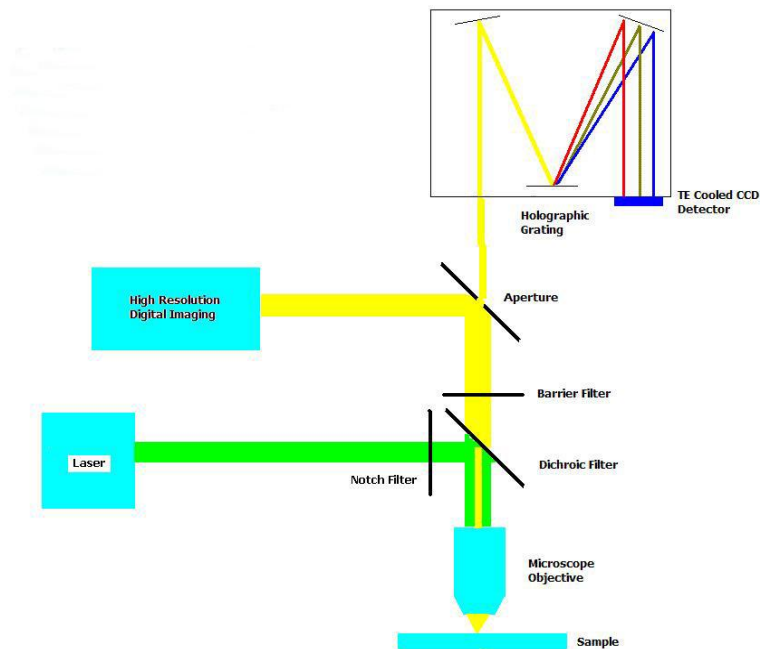
Si un feix monocromàtic de llum incideix sobre un material, la llum es dispersada pel material de forma elàstica, però aproximadament 1ppm dels fotons incidents sofreixen una dispersió inelàstica anomenada efecte Raman, ja que va ser descrit en 1922 per Chandrasekhara Raman. Aquesta dispersió inelàstica produeix un desplaçament de la longitud d'ona dels fotons incidents cap el blau o el vermell, essent la més habitual el desplaçament cap a energies més baixes, anomenat desplaçament de Stokes. Aquest desplaçament es deu a que després d'excitar l'electró a un nivell electrònic superior (virtual), aquest es relaxa retornant a l'estat inicial, però en un estat vibracional o rotacional excitat. La pèrdua d'energia del fotó dispersat està relacionat amb l'estat vibracional on ha retornat, i per tant, des d'un punt de vista químic, pot associar-se a un determinat grup funcional i al seu entorn, tal com fem amb els espectres de IR. Con passa en el IR no totes les molècules tenen



**Fig. 3.17.** Esquema de la dispersió Rayleigh i Raman. Només 1ppm dels fotons incidents sofreixen dispersió Raman.

espectre Raman. En general, quan major sigui la polaritzabilitat de la molècula, major serà la seva intensitat en l'espectre Raman. En la fig. 3.17 representem un esquema molt simplificat d'aquest mode de dispersió. La micro-espectroscòpia Raman combina la tècnica espectroscòpica amb un microscopi, de forma totalment integrada, i on el feix de fotons incidents passa a través dels objectius del microscopi, i la llum dispersada es recollida també a través d'aquests objectius (de forma similar a un microscopi per reflexió). Això ens permet analitzar mostres molt petites o diferents zones d'una mostra. En aquest cas hem utilitzat un micro-espectrofotòmetre

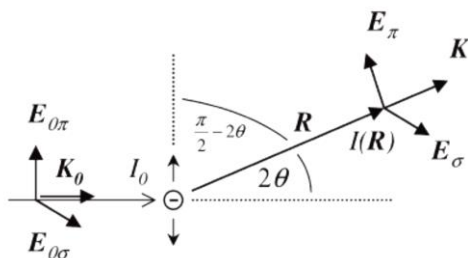
En la fig. 3.18 mostrem un senzill esquema d'un microscopi Raman. Habitualment el detector és un CCD díode array, i l'espectrofotòmetre està integrat a l'equip de microscòpia.



**Fig. 3.18.** Esquema de un micro-espectrofotòmetre Raman.

### 3.2.4. Difracció de RX

Malgrat la complexitat de la interacció de la radiació electromagnètica amb la matèria, curiosament la difracció de RX està descrita per la llei de Bragg, equació molt senzilla i que W.L. Bragg va deduir de forma empírica en 1913. La primera és quan el fotó incident transmet tota l'energia i moment a un electró de l'àtom ionitzant-lo. Aquest procés de ionització és una interacció inelàstica. Addicionalment existeix un segon procés de interacció inelàstica, anomenat difracció Compton. En aquest procés l'electró absorbeix l'energia del fotó incident i s'excita a un nivell d'energia, però es manté enllaçat a l'àtom. Finalment tenim la difracció Thomson, on el fotó incident sobre un electró fa que aquest vibri en la mateixa freqüència que la del fotó incident. Llavors aquest es converteix en una font de radiació dipolar de idèntica freqüència a la del fotó incident. A diferència dels processos inelàstics anterior, aquesta es una interacció elàstica, on la longitud d'ona dels fotons de RX es conserva. És precisament la difracció Thomson la que s'utilitza en l'anàlisi estructural en els aparells de DXR. Com hem dit, aquest dipol oscil·lant



**Fig. 3.19.** Difracció Thomson de RX sobre un electró

emet en la mateixa freqüència de la radiació incident, però hi ha un desfasament de  $180^\circ$  respecte la primera. En la fig. 3.19 es representa la difracció d'una radiació incident sobre un únic electró. La intensitat mesurada en un punt R ve donada per l'equació:

$$I(R) = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \right)^2 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (E_\sigma^2 + E_\pi^2 \cos^2 2\theta)$$

Tenint en compte que la constant anomenada radi clàssic de l'electró es defineix com:  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ , i que  $E_\pi^2 = E_\sigma^2 = I_0/2$ . l'equació queda com:

$$I(R) = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

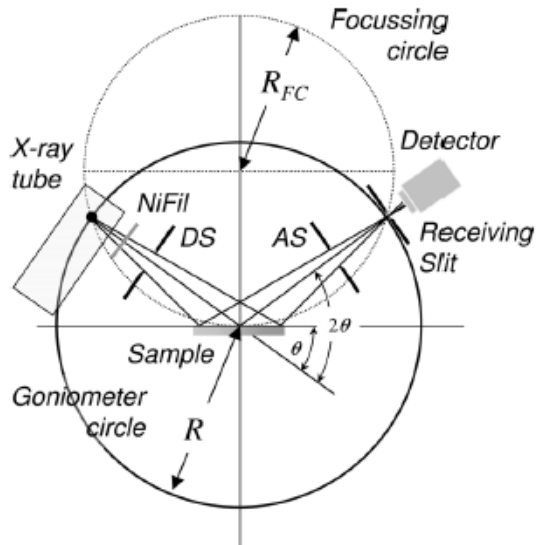
A partir d'aquí es pot deduir, que per un sistema cúbic senzill, la  $I(R)$  serà màxima quan es compleixi la relació següent:

$$\lambda = 2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \sin \theta, \text{ on } h, l, k \text{ son els index de Miller y } a \text{ el paràmetre de cel·la.}$$

I acabem obtenint l'equació de Bragg per a un sistema cristal·lí qualsevol:

$$\boxed{2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda}$$

En la fig. 3.20 podem veure l'esquema d'un aparell de difracció de RX [7] :



**Fig. 3.20.** Esquema d'un aparell de difracció amb geometria Bragg-Brentano

En aquest treball l'aparell de difracció utilitzat ha estat En aquest treball l'aparell de difracció utilitzat ha estat Philips MRD diffractometer amb geometria òptica paral·lela i radiació Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ).

### 3.2.5. Fluorescència de RX

La fluorescència de RX es basa en la dispersió de RX degut a la interacció inelàstica entre els fotons de freqüència RX i els electrons atòmics energèticament més lligats al nucli.

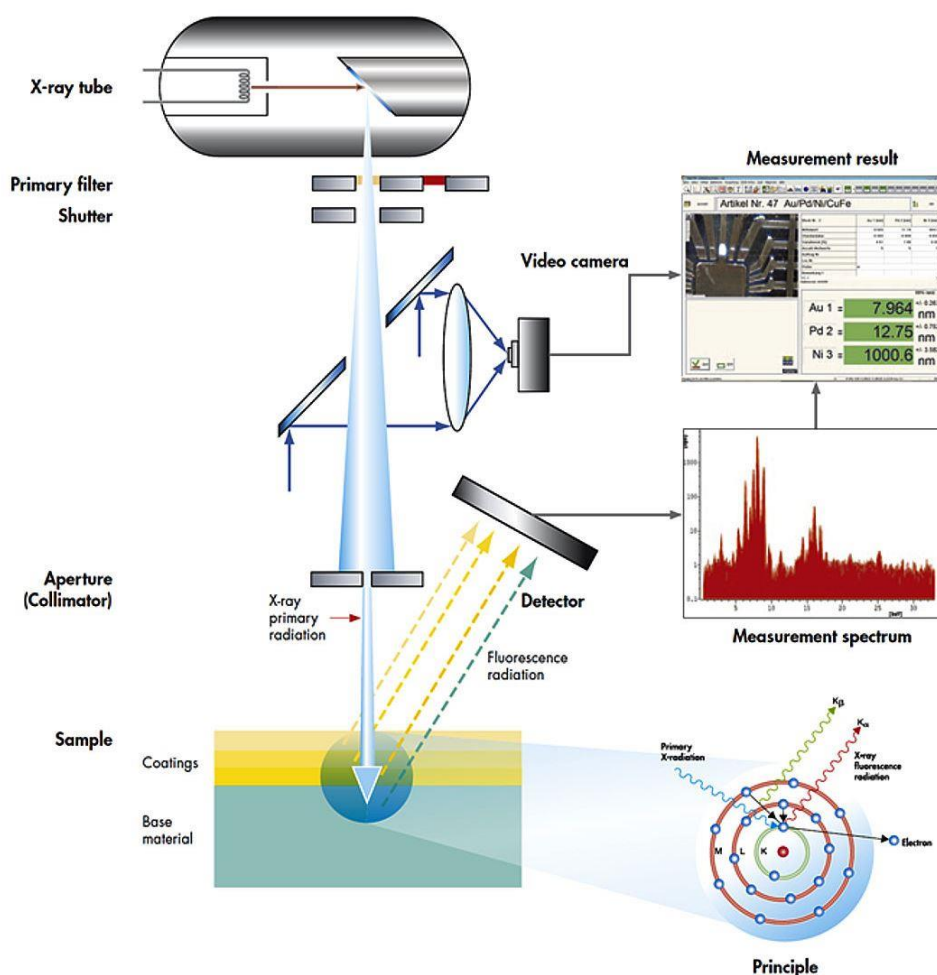


Fig. 3.21. Esquema d'un aparell d'anàlisi per fluorescència de RX

En aquest xoc, l'energia del fotó incident i el dispersat tenen diferent energia o longitud d'ona. L'emissió de RX per l'àtom és característica de cada element i la intensitat està relacionada amb la seva quantitat en el material. Això permet fer un anàlisi tant qualitatiu com quantitatiu. L'equip utilitzat és el Fisherscope X-Ray X-DAL. Amb un detector de silici PIN refredat per efecte Peltier amb les següents especificacions:

- Micro-foco RX-ray feix de un ànode de Wolframi i finestra de Berili
- Màxim voltatge d'operació 50kV (50W)
- Apertura: 4-x automàticament intercanviable entre Ø 0.1 - Ø 0.6 mm
- Filtres Primaris: 3-x automàticament intercanviables
- Distància de mesura ajustable 0 – 80 mm
- Programable XY posicionament
- Vídeo càmera per observació òptic del punt de mesura
- Detecció mínima 1000 ppm de PB.

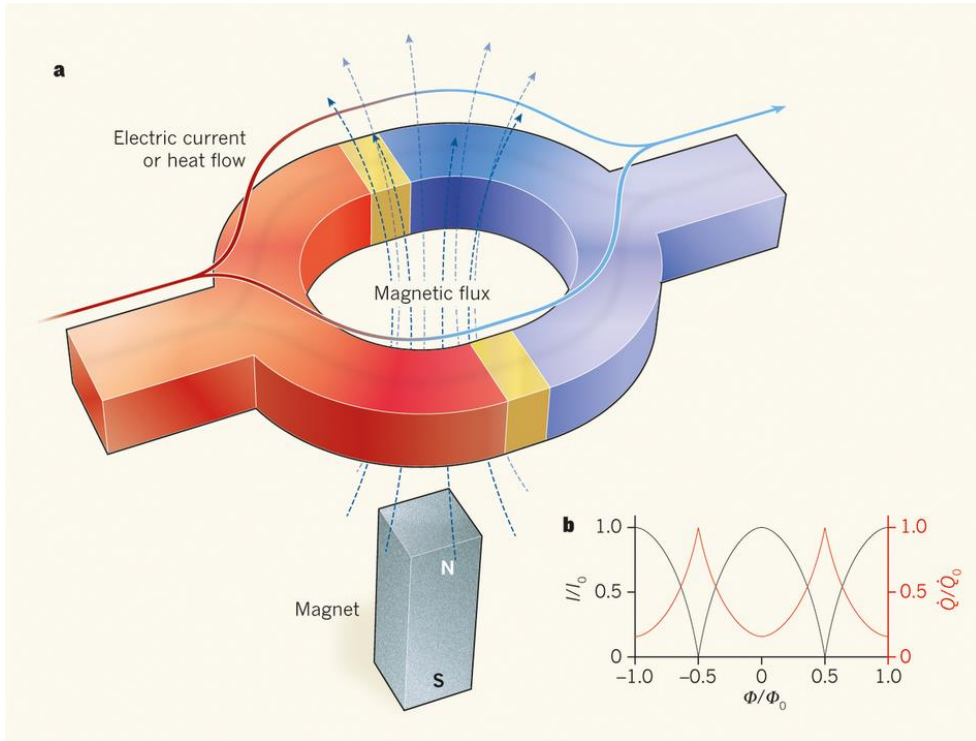
### *3.2.6. Caracterització magnètica*

Les propietats magnètiques s'han caracteritzat amb un Quantum SQUID Magnetòmetre a 300 K en atmosfera d'heli. Les mesures del SQUID es fonamenten en l'anomenat efecte Josephson. Per entendre el mètode de mesura intentarem descriure de manera informal la base i propietats físiques d'un superconductor. El model físic per explicar la superconductivitat, és el model BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer). El model es basa en els electrons formen parells, anomenats parells de Cooper) que es mouen en una ona coherent de longitud  $h/p$  (De Broglie) i en la mateixa fase. El comportament de superconductor el presenten molts metalls quan es troben a temperatures de 1-10 K. El parell electrònic es forma quan l'energia de bescanvi electró-phonò és inferior a la de repulsió electró-electró:  $-V_{ph} + V_{rep} < 0$ . La distorsió en la xarxa degudes al moviment d'un electró atrauen al segon electró



formant-se el parell e-e. Per tal que l'energia del parell sigui mínima el moment i el spin d'ambdós son oposats. La longitud de coherència d'aquesta ona s'estima en uns  $10^{-4}$  cm. Aquesta longitud de coherència pràcticament en el rang macroscòpic, fa que dins l'esfera de influència d'un parell de Cooper s'hi trobin gran quantitat de parells de electrònics, i que per tant els electrons puguin fluir de la mateixa forma que ho fan dins d'una molècula, convertint el sòlid en una molècula macroscòpica. La superconductivitat és la manifestació d'un estat quàntic en la macro escala. Al refredar un metall a les temperatures indicades es genera en el metall un estat quàntic que correspon a una franja molt estreta d'energia que es troba per sota del nivell de Fermi. Aquest es un estat no permès pels electrons individuals. La diferència fonamental per tal que tots els electrons conductors puguin moure's en aquest únic estat es deu a que el comportament del parell de Cooper és completament diferent del dels electrons individuals, els parell es comporten com bosons, al que no aplica el principi d'exclusió, i que per tant poden trobar-se en un mateix nivell d'energia [8].

L'efecte Josephson descriu el que succeeix quan un electró que circula per un superconductor travessa un material conductor o aïllant, el gruix del qual es prou petit per fer-ho per efecte túnel (0,2-0,5 per un aïllant fins a pocs nm si és un conductor). Al travessar per efecte túnel el material no superconductor els electrons mantenen la seva energia, longitud d'ona i coherència, però el que es produeix es un canvi en la fase Si el que circula és un corrent continu la intensitat ve donada per l'equació:  $I = I_c \sin(\theta_1 - \theta_2)$ , on  $I_c$  és la intensitat límit del corrent que tot travessar la unió Josephson. Pel contrari si utilitzem un corrent altern l'equació que descriu el canvi de fase és:  $\frac{d(\Delta\theta)}{dt} = \frac{2eV}{h}$ . Aquest efecte el converteix en un oscil·lador d'alta freqüència que pot actuar com detector.



**Fig. 3.22.** Esquema que representa un model de SQUID amb les dues unions Josephson en color groc. En vermell i blau el canvi de fase del corrent [9]

En la fig. 3.22 es representa un esquema del funcionament d'un SQUID, amb la línia que representa el corrent elèctric in el canvi de fase al travessar les unions de Josephson. Un altre efecte quàntic dels superconductors, predit per Fritz London, va ser que el flux magnètic circulant a través d'una espira on circulava una intensitat  $I$ , havia de ser un múltiple de  $h/e$ . Experiments posterior van demostrar que el flux en realitat era múltiples de  $h/2e$ , cosa que corrobora la teoria dels parells de Cooper, ja que el moviment per parells transporta una càrrega  $2e$ . Això equival a un valor de  $2.07 \times 10^{-15}$  Weber. Si disminueixo la intensitat del corrent, el flux es reduirà en salts de magnitud  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$  algunes vegades anomenat fluxò, i a la seva inversa  $1/\Phi_0$  s'anomena constant de Josephson. Existeixen dos tipus d'aparells o

tècniques SQUID, aquí descriurem : Els de corrent continu amb dos unions Josephson connectades en paral·lel en un anell superconductor (al igual que en la fig. 3.20), i una intensitat del corrent generada per una diferència de potencial. Quan augmentem el flux magnètic en el interior de l'anell el voltatge oscil·la amb un període  $\Phi_0$ . A partir de la determinació de les petites variacions del voltatge podem determinar el flux magnètic.

En el present treball, les mesures s'han fet amb un SQUID en mode d.c. de susceptibilitat i magnetització amb transport clàssic i (de 2 a 400 K i de 0 a 5 T), amb una sensibilitat de detecció de camps de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Gauss (Per tenir una noció d'aquesta magnitud, sabem que el camp magnètic terrestre es de 0,5 gauss, o un petit imant de ferro és 100 gauss).

### 3.3 Bibliografia

---

- [1] Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition. *E. Gòmez, E Vallès. Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 693–70
- [2] Gold Etching for microfabrication. *T.A. Green, Gold Bulletin* 42 (2014) 205-216
- [3] Cynthia G. Zoski. Handbook of electrochemistry. Elsevier. Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. First edition 2007. ISBN: 9780444519580
- [4] Optimization of MnO(2)/vertically aligned carbon nanotube composite for supercapacitor application. *R. Amade, E. Jover, B. Caglar, T. Mutlu, E. Bertran. Journal of Power Sources* 196 (2011) 5779–5783.
- [5] Functionalization of carbon nanotubes by water plasma. *S. Hussain, R. Amade, E. Jover, E. Bertran. Nanotechnology* 23 (2012) 385604 (8 pp).
- [6] JEOL SEM Q&A book. Published by JEOL Datum DTL. Japan year not available.
- [7] Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. Chapter 1: Principles of X-ray Diffraction (pag. 1-14). *M. Birkholz. 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3527310525*
- [8] The Rise of the Superconductors. *P.J. Ford, G.A. Saunders. CRC Press. Taylor and Francis. New York. (2005). Chapter 5,6.*
- [9] From Thermal physics: Quantum interference heats up. *R.W. Simmonds. Nature* (2012) 492, 358–359

---

---

## 4. Nanomaterials Magnètics

---

---



## *4.1. Motivació i objecte de l'estudi*

---

L'objectiu d'aquest apartat és la preparació electroquímica, caracterització composicional, morfològica, estructural i magnètica de diferents micro/nanoestructures de l'aliatge CoNi. L'interès és obtenir, a partir d'una única dissolució electrolítica, estructures de l'aliatge de diferent mida i forma (làmines de gruix micro o nanomètric, nanofils, nanopartícules) amb composició i estructura cristallina controlada, amb l'objectiu d'analitzar la influència d'aquests factors en les propietats magnètiques dels electrodipòsits. Es tracta d'analitzar la versatilitat de l'electrodeposició per a preparar, d'una manera senzilla, estructures del mateix material amb magnetisme variable i controlat i, per tant, diferent aplicabilitat, ja que, segons l'aplicació: Soft i soft/hard magnètics per dispositius de memòria o els hard-magnètics aplicats fonamentalment en MEMS (Microelectromechanical Systems) [1], es necessiten materials amb diferent duresa magnètica [1-3]. Els aliatges de diferents elements permeten la síntesi de materials amb propietats magnètiques a mida de la necessitat [4]. Dels metalls ferromagnètics, Fe, Co i Ni, el magnèticament més tou és el Ni i el més dur el Co, mentre que el Co presenta una magnetització de saturació més elevada que el Ni. Per tant el sistema CoNi pot permetre modular la magnetització en funció de la composició, i la duresa magnètica en funció de l'estructura cristallina. La fase més estable del Ni és una fase cúbica centrada en las cares (fcc), mentre que la del Co és hexagonal compacta (hcp) a temperatura ambient, presentant aquesta darrera una anisotropia cristallina molt més elevada.

Amb l'objectiu de regular mida i forma de les nanoestructures de CoNi es planteja la preparació electroquímica de nanofils (diàmetre nanomètric, llargada nano o micromètrica) i nanopartícules (20-80nm) sobre diferents substrats. També es prepararan capes primes (1-2  $\mu\text{m}$  de gruix), que si bé excedeixen els límits de la nano-dimensió, ens serviran per: a) ajudar-nos a caracteritzar les nanoestructures i b)

controlar les seves propietats, degut a la importància que elles mateixes tenen en el desenvolupament de *Micro/Nano Electro-Mechanical Systems* (MEMS/NEMS) [2,5,6]. Les capes amb aquest gruix poden presentar propietats magnètiques intermèdies entre les de les capes de pocs nanòmetres i les del material *bulk* [7,8].

L'electrodeposició de les làmines es fa sobre elèctrodes de Si/Ti/Au. Per a la preparació de nanofils s'utilitzen membranes comercials de policarbonat de 100 i 200 nm de diàmetre nominal de porus i comercials d'alúmina amb porus de 100 nm de diàmetre nominal, en els dos casos recobertes, en una de les cares, amb una capa nanomètrica (aproximadament una 100 nm) d'or per fer-les conductores. Les nanopartícules es preparen sobre nanotubs de carboni de paret múltiple verticalment alineats (VA-MWCNT) i funcionalitzats descrits en el capítol 3.

L'electrodeposició es fa potencioestàticament en tots els casos, emprant la dissolució electrolítica CN (capítol 3), després de seleccionar els potencials més adients sobre cada substrat a partir d'un estudi voltamètric. El mètode potencioestàtic és freqüentment utilitzat per l'electrodeposició de nanoestructures metàl·liques, per la seva senzillesa i control del procés [9-16]. Per a cada tipus d'estructura s'escullen potencials per intentar induir diferents composicions de l'aliatge i diferents velocitats de formació dels dipòsits, de manera que es puguin obtenir estructures cristal·lines diferents. Anteriors estudis sobre electrodeposició de capes primes i nanofils de CoNi es centren en la seva composició [4,9-16]. Només alguns d'ells tenen en compte la fase cristal·lina [11]. El nostre repte és l'obtenció de dipòsits de CoNi de composicions i estructures cristal·lines diferents a partir d'una única dissolució, i a partir d'aquí estudiar les característiques magnètiques d'elles, intentant relacionar-ho amb la seva estructura cristal·lina.



Resumint, els objectius del capítol es poden descriure com:

- Síntesi electroquímica i caracterització de làmines i nanofils de CoNi de diferent composició i fase cristal·lina utilitzant una única dissolució, controlant el potencial aplicat i la velocitat de formació del dipòsit.
- Estudi de la relació entre la forma i mida dels dipòsits i les seves propietats magnètiques
- Electrodeposició de nanopartícules de CoNi sobre VA-MWCNTs amb l'objectiu d'obtenir una estructura tridimensional de nanotubs de carboni altament magnètica.

## 4.2. *Resum dels resultats*

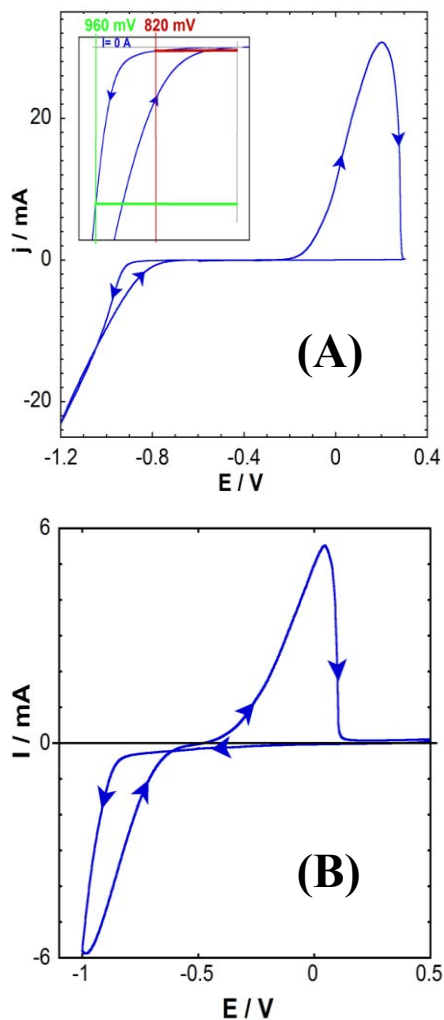
---

### ➤ **La dissolució CN:**

La dissolució utilitzada para la preparació de les diferents estructures de CoNi (CN) té un pH de 3, suficientment àcid per a evitar la formació d'òxids o hidròxids durant el procés de formació dels dipòsits i suficientment alt com per minimitzar la formació d'hidrogen. L'àcid bòric inhibeix la simultània reducció de protons, actuant com a regulador de pH local en la superfície de l'elèctrode. La concentració elevada dels cations metàl·lics (0.2M en  $\text{Co}^{2+}$  i 0.9M en  $\text{Ni}^{2+}$ ) afavoreix velocitats elevades de creixements dels dipòsits i, per tant, temps petits de formació dels mateixos. El procés de co-deposició de CoNi correspon a una electrodeposició anomenada "anòmala", on hi ha una preferència per deposició de Cobalt, tal i com ho demostren la diferent composició de l'electròlit i el dipòsit [17,18]; per tant, el percentatge de Co(II) a la dissolució respecte al del Ni(II) és petit, per evitar la formació de un dipòsit massa ric en cobalt.

### ➤ **Els potencials de deposició:**

Els potencials de preparació dels dipòsits s'han triat a partir del estudi voltamètric (algunes voltametries representatives a la Figura 4.1-A). Pot observar-se la necessitat d'un sobrepotencial de nucleació i creixement ("bucle de nucleació") per iniciar el procés de formació dels dipòsits sobre els diferents substrats, com correspon a qualsevol procés de formació de dipòsits. La diferència entre el potencial de equilibri (-0.47 mV (vs Ag/AgCl)) i el de detecció de evident corrent de reducció depèn del substrat en cada cas. Sobre els diferents substrats, l'observació de un únic pic d'oxidació dels dipòsits corrobora la formació d'un aliatge CoNi; la posició del pic d'oxidació serà depenent del límit catòdic emprat en la voltametria i, per tant, de la composició dels dipòsit format.



**Fig 4.1** Voltametries cíclics a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  de la dissolució CN sobre (A) l'elèctrode de Si/Ti/Au i (B) l'elèctrode VA-MWCNT (B)(E vs Ag/AgCl KCl 3M)

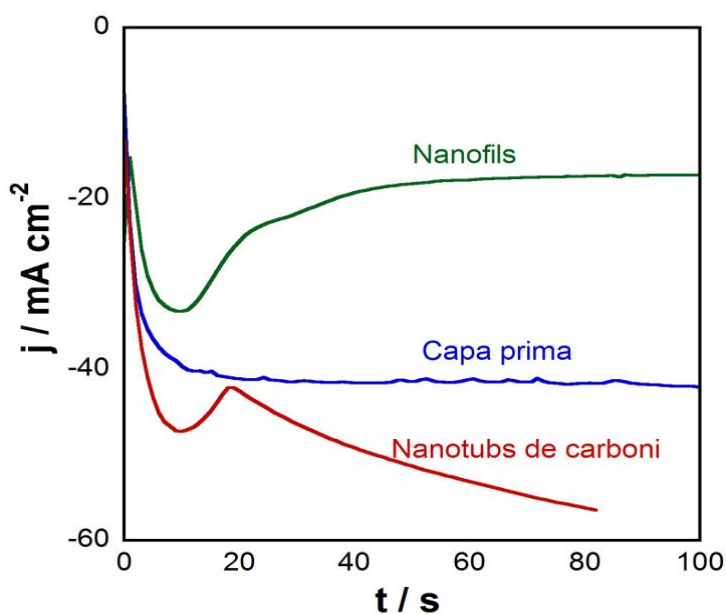
Majoritàriament les diferents estructures de CoNi s'han obtingut a dos potencials: -820 i -960 mV, amb l'objectiu d'induir dues velocitats d'electrodeposició molt diferents i, per tant, diferents característiques dels dipòsits preparats.

### ➤ **Electrodeposició potencioestàtica:**

La forma de les respostes cronoamperomètriques dona informació sobre el procés de formació dels dipòsits en forma de diferents estructures, obtinguts sobre els diferents substrats escollits. Per exemple, la Figura 4.2 recull una comparativa de les corbes obtingudes al mateix potencial però sobre Si/Ti/Au per formar una làmina prima (línia blava), sobre membrana/Au per formar nanofils (línia verda) i sobre VA-MWCNTs per formar una xarxa 3D de nanopartícules (línia vermella). S'ha considerat l'àrea geomètrica de cada elèctrode per comparar les densitats de corrent. Durant la formació de les làmines, després d'un augment ràpid del corrent catòdic s'arriba a una intensitat estacionària. En el cas del creixement de nanofils, la corba, que inicialment segueix el mateix perfil, arriba a un punt on l'esgotament de les espècies electroactives dins dels canals de la membrana al voltant del nanofil en creixement es reflecteix en una "caiguda" de la intensitat fins assolir un valor de intensitat estacionària, condicionada fonamentalment pel transport en l'interior dels canals. En el cas de formació de les nanopartícules sobre el suport de nanotubs de carboni, després d'una primera part de la corba semblant a l'obtinguda per formar els nanofils, a partir d'uns 20s el corrent (negatiu) torna a augmentar, indicant una nova etapa de creixement o un augment de l'àrea efectiva de l'elèctrode una vegada es va formant el dipòsit. Aquest mínim en la intensitat catòdica l'interpretem com l'esgotament de les espècies electroactives en els llocs de més fàcil accés i fàcil nucleació. L'augment de la intensitat (negativa) posterior es deu a la nucleació sobre les parts menys favorables de l'elèctrode.

## Caracterització de les estructures de CoNi

L'ús dels diferents substrats escollits ha permès observar (observació visual, per microscòpia òptica o per microscòpia electrònica) la correcta formació de làmines compactes (gruix 1-2  $\mu\text{m}$ ) sobre Si/Ti/Au, nanofil·ls compactes i uniformes de llargada nano o micromètrica (des de uns 500 nm fins 10-12  $\mu\text{m}$ ) i diàmetre corresponent al del porus de membrana sobre membranes de policarbonat (100, 200 nm) o d'alúmina (100 nm), i nanopartícules (de mitjana entre 50-70 nm) distribuïdes sobre el *array* de nanotubs de carboni. La taula 4.1 mostra la composició de les diferents estructures de CoNi electroquímicament preparades, així com la corresponent fase/fases cristal·lina/es detectada/es. Un potencial aplicat baix (menys negatiu) afavoreix la formació de dipòsits més rics



**Fig. 4.2.** Corbes cronoamperomètriques de formació d'estructures de CoNi pels diferents elèctrodes a  $E = -960 \text{ mV}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )

en cobalt, amb una moderada velocitat de creixement que permet la formació d'una fase cristal·lina hcp pura o majoritària. Un potencial aplicat més negatiu, i

Elèctrode	Potencial	Composició % Co	fase cristal·lina
Capes Primes sobre Si/Ti/Au	-960	65	fcc
	-820	73	hcp
Nanofil·ls sobre Au membr. PC 100nm	-960	57	fcc+hcp
	-820	78	fcc+hcp
Nanofil·ls sobre Au Membr. Alumina 100nm	-960	51	fcc+hcp
	-820	63	fcc+hcp
Nanopartícules sobre MWCNT	-960	55	fcc+hcp
	-820	68	hcp

**Taula 4.1.** Resum de la composició i fase cristal·lina de les micro i nanoestructures obtingudes.

per tant, major velocitat de creixement, afavoreix la formació de dipòsits amb més proporció de Níquel i fase cristal·lina fcc pura o majoritària. Per tant, el control del potencial permet regular tant la composició com l'estructura cristal·lina en el cas del sistema CoNi, en qualsevol de les estructures formades (làmines, nanofil·ls o nanopartícules). La composició és bastant similar, a potencial fix, pels diferents tipus de estructures. La dificultat afegida de la formació dels dipòsits a l'interior dels canals de la membrana (nanofil·ls) o a l'interior de l'*array* de nanotubs de carboni alenteix el procés de formació dels dipòsits, dificultant la formació de dipòsits de pura fase fcc. Per altra banda, l'estudi de les propietats dels nanofil·ls en funció de la llargada demostra una uniformitat tant de composició com de estructura cristal·lina al llarg de tot el nanofil, encara que aquest sigui de varies micres (10-12  $\mu\text{m}$ ). També s'ha observat una influència segons el tipus de membrana utilitzada, que atribuïm a la diferent hidrofília dels materials.

### ➤ Propietats magnètiques:

Les propietats magnètiques de làmines primes i nanofils de CoNi s'han mesurat amb SQUID en la direcció paral·lela o perpendicular als eixos principals de simetria de les estructures. En el cas de les partícules sobre el *arran* de nanotubs de carboni s'ha fet una única mesura, ja que es tracta d'una distribució 3D sense una direcció preferent. En la Taula 4.2 mostrem un resum dels resultats obtinguts.

Totes les estructures de CoNi obtingudes presenten comportament ferromagnètic, però cadascuna d'elles presenta unes clares peculiaritats magnètiques. El comportament observat és funció de la forma i mida de l'estructura, de la composició i de l'estructura cristal·lina, tenint una magnetització de saturació més gran les estructures amb major percentatge de cobalt. També, de forma general, les estructures amb major proporció de fase hexagonal presenten una coercitivitat més gran que les corresponents de fase cúbica.

Les làmines presenten baixes coercivitats (menys de 200 Oe) i gran anisotropia de forma (dimensions d'amplada i llargada molt més grans a la del gruix) el que resulta en una més fàcil magnetització quan s'aplica el camp magnètic en la direcció paral·lela a la làmina. En el cas dels nanofils s'observa poca anisotropia magnètica i un moderat augment del camp coercitiu al disminuir la relació llargada-diàmetre (fins uns 320 Oe).

Les nanopartícules generades sobre els VA-MWCNTs són de mida i distribució adient perquè la coercitivitat augmenti dràsticament, les que presenten fase cristal·lina hcp, fins a més de 1000 Oe, presentant, per tant, un comportament magnètic dur. Cal ressaltar que també la romanència és més gran en aquestes nanopartícules respecte els nanofils.

Nanofils en membranes d'Alúmina						
	L ( $\mu\text{m}$ )	E (mV)	Hc <sub>  </sub> (Oe)	Hc <sub>⊥</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> /M <sub>s(  )</sub>	M <sub>r</sub> /M <sub>s(⊥)</sub>
$\Phi = 100 \text{ nm}$	1.5-2.0	-820	110	70	0,023	0,095
		-960	100	50	0,04	0,15
	0.7-0.9	-820	250	165	0,05	0,26
		-960	150	140	0,06	0,12
Nanofils en membranes de Policarbonat						
$\Phi = 100 \text{ nm}$	2	-820	90	25	0,15	0,34
		-960	95	35	0,14	0,22
Nanopartícules sobre VA-MWCNT,s						
Diametre promig (nm)	70	-820	1080		0.41	
	50	-960	480		0.33	

**Taula 4.2.** Propietats magnètiques d'algunes de les estructures de CoNi electrosintetitzades. La taula complerta es mostra en l'article adjunt.



### 4.3. *Publicació dels resultats*

---

Els resultats detallats sobre la deposició i propietats dels nanofilms es troben en el següent article:

- **Electrochemical control of composition and crystalline structure of CoNi nanowires and films prepared potentiostatically from a single bath.**

J.Vilana, E.Gómez, E.Vallés. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **703** (2013) 88–96





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)

# Electrochemical control of composition and crystalline structure of CoNi nanowires and films prepared potentiostatically from a single bath



J. Vilana, E. Gómez, E. Vallés\*

Electrodep, Departament de Química Física and Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN<sup>2</sup>UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 4 February 2013

Received in revised form 27 May 2013

Accepted 29 May 2013

Available online 12 June 2013

## Keywords:

Electrodeposition  
Magnetic nanowires  
Crystalline structure  
Cobalt–nickel

## ABSTRACT

Using a single bath and controlling the deposition regime, it has been possible to grow electrochemically both CoNi films and nanowires of variable composition and crystalline structure. Low deposition potentials favour the formation of cobalt-rich hcp CoNi films, whereas fcc films (also cobalt-rich) can be obtained at more negative deposition potentials as a consequence of the faster deposition rate. By using membranes to grow CoNi nanowires, the control of the deposition rate is more difficult because the growth is strongly affected by the transport of the electroactive species into the channels: in this case, the structure of the nanowires is also affected by the type of the membrane used (nature, pore's diameter and length). Short nanowires (between 2  $\mu\text{m}$  and 250 nm length) in membranes with decreasing pore diameter (200, 100 and 20 nm) have been electrodeposited in order to tend to monodomain magnetic nanowires. The magnetic properties of the different deposits related to size, shape, crystalline structure and composition were studied and interpreted.

© 2013 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

During the last years, it has been a growing interest in nanowire structures, reflected by the high number of publications, from studies of their magnetic and transport properties [1–6] as well as their applications in nanotechnology [1,6–8]. Electrochemical methods have been revealed to be one of the best methods in the synthesis of both thin films and wire nanostructures, due to their simplicity, low cost and easy control [1].

Several papers study the synthesis of nanowire's arrays of ferromagnetic metals and alloys prepared by means electrodeposition [9–16]. Some of these studies refer to the preparation and characterization of CoNi nanowires [10–14] or CoNi nanotubes [15]. There are different methods to electrodeposit CoNi nanowires: alternating current [13], pulsed direct current [17] or the simplest and easiest potentiostatic method [10–17]. Other methods as the chemical reduction of Ni(II) and Co(II) salts have been used to obtain CoNi nanowires, but these structures are not ordered [18,19]. To obtain an ordered array of nanowires, electrodeposition has been performed in membrane templates (commercial or prepared in the laboratory) [17]. The deposition of nanowires of alloys has advantages over deposition of nanowires of single metals, because by controlling both the geometry and the composition of the wires, their properties could be tailored.

To synthesize CoNi nanowires of different composition, different electrolytic baths have been used, with different concentra-

tions of Co(II) and Ni(II) [10–12]. In these works, CoNi alloy nanowires of defined composition and crystalline structure were obtained, according to the ion's concentration in the electrolytic bath. Results of previous studies demonstrate that anomalous deposition of CoNi alloys occurs; preferential deposition of cobalt takes place [20,21].

Our interest is to test the possibility of growing both CoNi films and nanowires of variable composition and also modulate its crystalline structure, from a single bath at fixed pH, by using an electrochemical method; simple potentiostatic electrodeposition will be tested for this aim. To try this, the control of the deposition regime, applied potential, deposition charge and deposition rate (and the membrane material, diameter and length of the pores, in the case of nanowires) will be necessary.

A CoNi bath was developed in our laboratory to prepare specific CoNi micrometric films of 55 wt.% of Co over Si/Ti/Ni substrates, which have been used as components of microvalves or flow regulators [7,8]; these films showed fcc crystalline structure. This bath is selected now for try to modulate both the composition and the crystalline structure of CoNi films and nanowires and, therefore, its magnetic properties, because the composition and structure can significantly affect the magnetic properties. The difference in the deposition regime in films and nanowires will be analysed. The electrodeposition of nanowires of 200, 100 and 20 nm diameter and 0.25–2.5  $\mu\text{m}$  length in polycarbonate or alumina membranes will be studied. For all synthesized alloy structures, the magnetic properties will be analysed, and their relation with size, structure and composition will be studied.

\* Corresponding author. Tel.: +34 934039238; fax: +34 934021231.

E-mail address: [e.valles@ub.edu](mailto:e.valles@ub.edu) (E. Vallés).

## 2. Experimental

A microcomputer-controlled potentiostat/galvanostat Autolab with PGSTAT30 equipment and GPES software was used for the electrochemical study and preparation of the deposits. A 0.2 M  $\text{CoCl}_2$  + 0.9 M  $\text{NiCl}_2$  + 0.5 M boric acid solution (CoNi solution), with analytical grade reagents, was used. The pH of the solution was around 3 (preparation pH). The solution was freshly prepared with distilled water and treated with a Millipore Milli Q system. The solution was de-aerated by argon bubbling before each experiment and maintained under argon atmosphere during it.

The electrochemical experiments were performed in two electrochemical cells of different geometry depending on the substrate used: a vertical arrangement of the working electrode was used to deposit the films, whereas a horizontal one was used to prepare the nanowires. All electrochemical experiments were carried out at room temperature (20 °C).  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  3 M (Metrohm) was used as reference electrode and a Pt spiral as a counter electrode.

Plates of Si/Cr(10 nm)/Cu(10 nm) and Si/Ti(10 nm)/Au(100 nm), with an exposed area of 25 mm<sup>2</sup>, supplied by IMB-CNM-CSIC (Centro Nacional de Microelectrónica), were used to deposit the CoNi films. Cu and Au seed layers were selected because they do not disturb the magnetic characterization of the deposits prepared over them. Substrates were washed with ethanol and MilliQ water before use.

Track edged polycarbonate (PC) membranes (Millipore), 20  $\mu\text{m}$  thick, with nominal pore's density of  $1 \times 10^8$ – $2.5 \times 10^9$  pores  $\text{cm}^{-2}$  and 200 nm and 100 nm of pore's diameter were used to grow the nanowires. Alumina membranes (Whatman), 60  $\mu\text{m}$ -thick, with pore's diameter of 100 and 20 nm and density around  $8.5 \times 10^9$  pores  $\text{cm}^{-2}$  were used to obtain CoNi nanowires arrays with higher density. Membranes were prior coated with a gold layer of around 100 nm, enabling conductivity. Prior to the electrodeposition, the porous template was kept in distilled water for several hours to make the pores hydrophilic, which favour a uniform filling of the pores.

The electrochemical study of the deposition process on the different substrates was performed by voltammetry to detect the potential range at which deposition of CoNi occurs; a scan rate of 50  $\text{mV s}^{-1}$  was applied. Deposits were prepared potentiostatically in the –800 to –1000 mV range: CoNi films of 2–3  $\mu\text{m}$  and CoNi nanowires of length between 250 nm and 2  $\mu\text{m}$  were grown from the selected bath.

The composition of the deposits was determined by means an X-ray Fluorescence Ficherscope system XDAL with DCM 3D optical image profiler software and an X-ray analyser incorporated in Leica Stereoscan S-360 equipment.

Both roughness (rms) and thickness of the coatings were measured using a Zygo NEW VIEW 100 white-light interferometer together with SensoScan DCM 3D Optical image profiler software. A Hitachi H-4100FE (field emission scanning electron microscope) was used for observation of the nanowires and determination of the morphology of the films.

The structure of the deposits was studied by means of a Philips MRD diffractometer with parallel optical geometry using Cu  $\text{K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Magnetic properties were characterized using a SQUID magnetometer at 300 K in helium atmosphere. Measures have been done with a magnetic field applied in perpendicular to plane and in-plane directions.

## 3. Results and discussion

### 3.1. CoNi films

Cyclic voltammograms of the CoNi solution over Si/Cr/Cu and Si/Ti/Au substrates were similar: the deposition process begins at around –800 mV, showing the typical nucleation and growth loop,

characteristic of the deposition processes, when the scan was reversed (Fig. 1). A single oxidation peak, corresponding to alloy oxidation, was detected. This behaviour of the CoNi deposition process is similar than that observed in other substrates as vitreous carbon, silicon or Si/Ti/Ni substrates [21] and it is in agreement with a solid solution formation. The lower  $jE$  slope (lower nucleation and growth rate) observed over the copper substrate is justified by the lower conductivity of the thinner copper seed layer. A  $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$  ratio of 0.96 corresponding to the voltammetric process over Si/Ti/Au reflects the low participation of hydrogen evolution over the substrate during the reduction process in the –0.8 to –1.2 potential range. Over Si/Cr/Cu substrate, the  $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$  ratio slightly overcomes the 1 ratio (1.01) due to the simultaneous oxidation of the thin copper seed layer (which occurs in the same potential range) with the CoNi alloy oxidation.

CoNi films were prepared potentiostatically at different potentials over both substrates. The chronoamperometric curves, both in stationary and under moderate stirring conditions with argon flux, evolved to quasi stationary values, as corresponds to constant growth regime (Fig. 2). In both substrates, at fixed applied potential, similar chronoamperometric curves were obtained, which reveals similar deposition rate once the CoNi deposition begins. Using the concentrated selected bath, the contribution of the migration of the electroactive species to the electrode minimizes the depletion of them around the electrode (with the consequent fall of the recorded current) expected at the more negative potentials as a consequence of the high reduction rate.

Resulting deposits were similar in composition (Table 1) and morphology (Fig. 3) in both substrates, which demonstrate the low influence of the seed layer on the electrodeposition process. The alloy composition remains constant for different deposition charges (or film thickness), being only dependent of the potential. Table 1 shows that cobalt-rich deposits were obtained as corresponds to anomalous codeposition and it occurs in other substrates [20]: deposits were cobalt-rich, whereas the solution is nickel-rich. Table also shows that nickel percentage increased as the deposition potential was made more negative. This result is expected because cobalt deposition process is controlled by diffusion and nickel deposition process is controlled by activation [21]; therefore, the application of potentials gradually more negatives increases the deposition rate of the nickel but do not affect the cobalt deposition rate, once its diffusion limit is attained.

From the bath used and over the selected substrates, two types of morphologies were detected (Fig. 3) as a function of the applied potential: for low negative potentials (–800 to –850 mV),

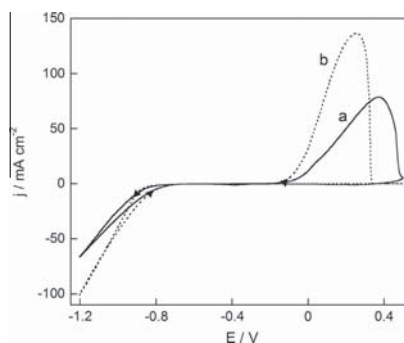


Fig. 1. Cyclic voltammograms of CoNi solution on (a) Si/Cr/Cu and (b) Si/Ti/Au substrates. 50  $\text{mV s}^{-1}$ . Start potential: –0.5 V, cathodic limit: –1.2 V.

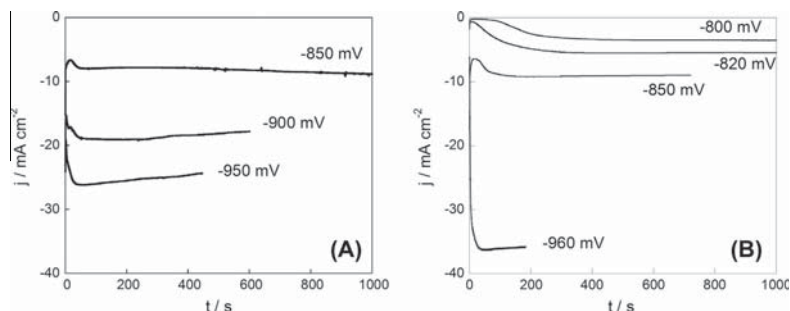


Fig. 2. Chronoamperometric curves of CoNi deposition at different potentials. (A) Si/Cr/Cu and (B) Si/Ti/Au substrates.

**Table 1**  
Composition of the CoNi deposits obtained at different potentials.

Substrate	$E$ (mV)	$Q$ ( $C\text{ cm}^{-2}$ )	wt.% Co
Si/Ti/Au	-800	4	75
Si/Ti/Au	-800	12	73
Si/Ti/Au	-820	4	72
Si/Ti/Au	-840	4	72
Si/Cr/Cu	-850	11	73
Si/Cr/Cu	-900	11	61
Si/Cr/Cu	-950	11	60
Si/Ti/Au	-960	4	60
Si/Ti/Au	-960	8	60
Si/Ti/Au	-960	12	59
Si/Cr/Cu	-1000	11	53

corresponding to the lowest deposition rates, CoNi films with edged morphology were obtained, whereas nodular morphology was observed for deposits prepared at more negative deposition potentials, i.e., by increasing the deposition rate.

The measure of the thicknesses of the deposits leads to determine their growth rate. For the CoNi deposits of the two observed morphology, values of around  $6\text{ nm s}^{-1}$  (at  $-820$  to  $-850$  mV) and around  $20\text{ nm s}^{-1}$  (at  $-950$  to  $-960$  mV) were obtained. The decrease in the thickness of the deposits prepared at the same charge ( $11\text{ C cm}^{-2}$ ) by decreasing the potential ( $3.0\text{ }\mu\text{m}$  at  $-850$  mV,  $2.3\text{ }\mu\text{m}$  at  $-960$  mV) reveals the diminution of the efficiency as a consequence of the enhanced hydrogen evolution over the deposited CoNi.

The properties of the two kinds of deposits were analysed. CoNi deposits of 72–73 wt.% of Co with edged morphology, obtained at low deposition potentials ( $-820$  mV) and, therefore, low deposition rate, show a main hcp structure with 002 preferred orientation. However, CoNi deposits of 60 wt.% of Co with nodular

morphology, obtained at more negative potentials ( $-960$  mV) and, therefore, higher deposition rate, correspond to an fcc structure (Fig. 4). In this second case, the low adhesion of the deposits to the substrate allowed to detach the films and to record the diffractogram without the interference of the substrate.

The different crystalline structure of the films, reflected also by their different morphology (Fig. 4), induced different magnetic properties (Fig. 5). Both kinds of deposits were ferromagnetic and show the typical shape anisotropy of the films: the samples are easily magnetized when the magnetic field is applied parallel to the film plane, as show the higher values of the normalized remanence ( $M_r/M_s$ ), being  $M_r$  the remanence and  $M_s$  the magnetization of saturation. The coercivity ( $H_c$ ) was clearly greater for the hcp crystalline structure (Table 2) due to its higher magnetocrystalline anisotropy. The shape anisotropy is typically shown by thin films in a wide range from nanometres to microns [22] as a difference of ultrathin film (1 to few nm) that shows superparamagnetic behaviour [17].

The different value in the magnetization of saturation is due to the different Co proportion in the deposits, being logically lower for deposits with lower cobalt percentages. The higher coercive field of the films obtained at the less negative potentials is attributed to their hcp structure and the in-plane  $c$ -axis orientation ( $\perp$  to film growth direction [002]).

The study performed over flat substrates shows that although anomalous codeposition takes place in all the range of potentials, different morphologies and crystalline structures (and then, magnetic properties) can be induced by controlling the deposition rate. The deposition potential allows controlling the deposition rate of the CoNi films. Low deposition rate favours the formation of hcp CoNi films with around 75 wt.% of Co, but increasing deposition rate favours the structuring of the CoNi alloy in an fcc phase.

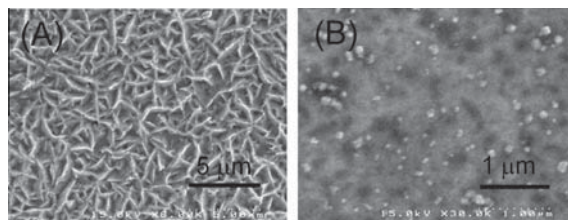


Fig. 3. SEM images of CoNi deposits of  $11\text{ C cm}^{-2}$  prepared at (A)  $-850$  mV and (B)  $-950$  mV over Si/Cr/Cu.

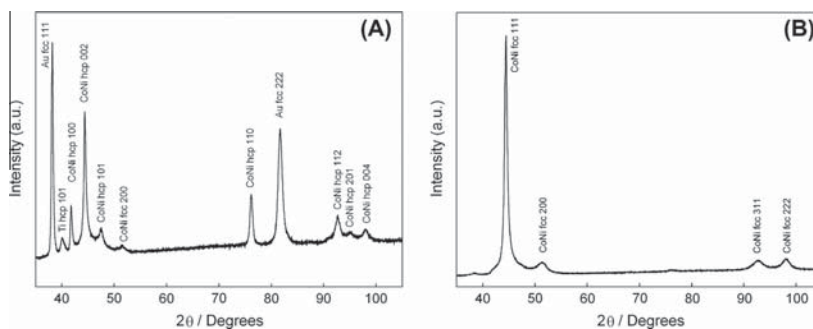


Fig. 4. X-ray diffractograms of CoNi films at  $4 \text{ C cm}^{-2}$  prepared over Si/Ti/Au substrate at (A)  $-820 \text{ mV}$  and (B)  $-960 \text{ mV}$ .

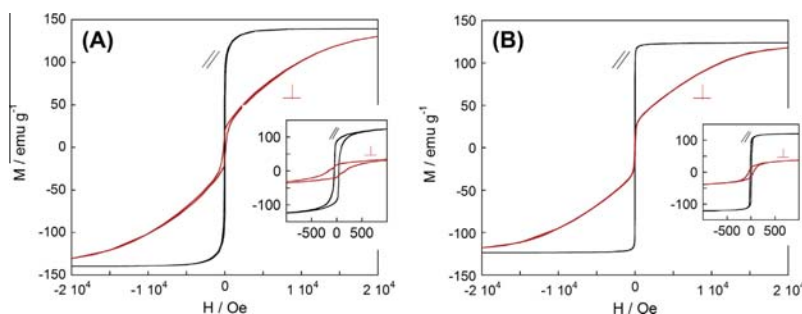


Fig. 5. Magnetization curves of the CoNi films of Fig. 3.

Table 2

Magnetic properties of CoNi thin films when the magnetic field is applied parallel (||) or perpendicular ( $\perp$ ) to the film: coercivity ( $H_c$ ), magnetization of saturation ( $M_s$ ), remanence ( $M_r$ ) and normalized remanence ( $M_r/M_s$ ).

	E (mV)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Phase	$H_c$ (  ) (Oe)	$H_c$ ( $\perp$ ) (Oe)	$M_s$ ( $\text{emu g}^{-1}$ )	$M_r$ (  ) ( $\text{emu g}^{-1}$ )	$M_r$ ( $\perp$ ) ( $\text{emu g}^{-1}$ )	$M_r/M_s$ (  )	$M_r/M_s$ ( $\perp$ )
CoNi 73 wt.% Co	$-850$	3.0	hcp	45	175	139	87	29	0.63	0.20
CoNi 60 wt.% Co	$-950$	2.3	fcc	17	50	124	93	19	0.75	0.20

This first study, in which from a single bath and by controlling the applied potential, CoNi deposits of different crystalline structure and magnetic properties were obtained, leads us to analyse the growth, at different potentials, of CoNi in confined systems, growing nanowires in membranes of polycarbonate or alumina with different pore's diameter ( $\phi$ ).

### 3.2. CoNi nanowires

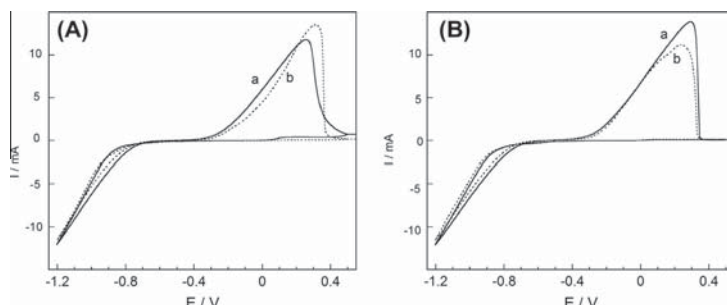
The voltammetric curves of the CoNi solution in polycarbonate and alumina membranes (Fig. 6) were similar than those observed for the flat substrates, which reveals that the initial nucleation and growth of the CoNi over the gold in the base of the channels occurs. High values of the  $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$  (around 0.9) were also obtained. The curves were represented in intensity due to the imprecision in the effective area in the coated membranes.

As similar voltammetric response was obtained in both Si/Ti/Au and membrane/Au substrates, CoNi nanowires were prepared at equal deposition potentials that those used for the deposition of CoNi films. Also in this case, the shape of the chronoamperometric

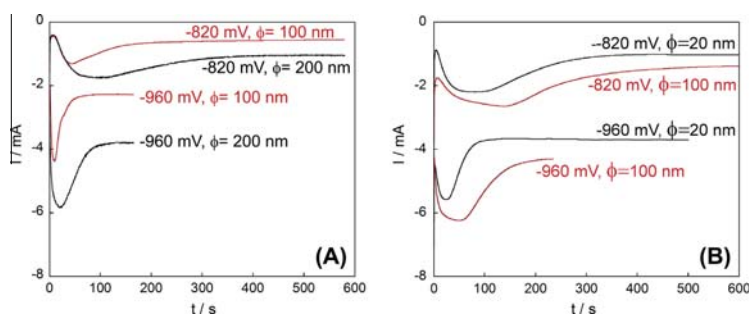
curves was similar in stationary conditions or maintaining moderate argon flux during the deposition.

The recorded current depends on the effective area in each type of membrane (Fig. 7). A fall of the reduction current was always observed after the initial step of nucleation and growth, which reveals the control of the growth of the nanowires by the transport of the electroactive species through the channels to the coated gold. For each potential, a stationary value was attained with evolving time, corresponding to a stationary regime between transport and deposition.

Different deposition times were applied. CoNi nanowires, even the shorter ones, grow into the two types of membranes (polycarbonate and alumina) with different diameter of the pores (Fig. 8). Nanowires fill the channels leading to compact nanostructures. The shorter nanowires (less of 500 nm length) grown in alumina membranes of  $\phi = 100 \text{ nm}$  show that the initial deposition takes place in both the walls and the base of the channels. However, for channels of  $\phi = 20 \text{ nm}$ , CoNi grows first in the inner of the channels. This can be due to the difficulty of entrance of the gold seed layer into the pores when their diameter is very small; nucleation



**Fig. 6.** Cyclic voltammograms of CoNi solution in membrane/Au substrates.  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Start potential:  $-0.5 \text{ V}$ , cathodic limit:  $-1.2 \text{ V}$ . (A) Polycarbonate membranes with (a)  $\phi = 200 \text{ nm}$ , (b)  $\phi = 100 \text{ nm}$ . (B) Alumina membranes with (a)  $\phi = 100 \text{ nm}$  and (b)  $\phi = 20 \text{ nm}$ .



**Fig. 7.** Chronoamperometric curves of CoNi nanowires deposition at different potentials in (A) polycarbonate, (B) alumina membranes.

of the alloy occurs, then, mainly in the centre of the pores over the seed layer occupying the base of the channels.

The nanowires longer than  $1.5 \mu\text{m}$  deposited on channels of  $\phi = 20 \text{ nm}$  were well formed at  $-820 \text{ mV}$ . Increasing the deposition rate ( $-960 \text{ mV}$ ), a faster growth in the centre of channels than closer to walls is observed. This growth pattern is attributed to the narrow diameter and the high hydrophobic behaviour of these commercial alumina templates.

CoNi nanowires were mainly rich in cobalt, with higher cobalt percentages for those obtained at less negative potentials ( $-820 \text{ mV}$ ), in a similar way than for the CoNi films (Table 3). However, the cobalt percentage at the more negative deposition potentials in the membranes with the lowest pore diameter ( $20 \text{ nm}$ ) is lower than  $50 \text{ wt.}\%$ , showing the more accused difficulty of incorporation of the cobalt metal (diffusion controlled [21]) to the deposit in these conditions.

The growth rate of the nanowires was analysed as a function of the type of membranes, the pore's diameter and the potential applied. Nanowires into the membranes grow at lower rate than films as a consequence of the more difficult entrance and movement of the electroactive species through the channels. These results agree with the shape of the chronoamperometric curves recorded during the nanowire's deposition (Fig. 7), in which a decrease in the current is observed, after the initial nucleation and growth step. Slower curves were obtained in alumina membranes for the same deposition potential.

For a fixed potential, on polycarbonate membranes of  $\phi = 100$  and  $200 \text{ nm}$ , equal growth rate is observed. However, for templates of same diameter ( $100 \text{ nm}$ ), the nanowires grown at double rate in

polycarbonate than in alumina membranes. Finally, when the diameter of the channels in alumina membranes was reduced to  $20 \text{ nm}$ , the growth rate is reduced only by a  $20\%$  (Table 3).

When the ratio growth rate of the nanowires at  $-960/\text{growth rate of the nanowires at } -820 \text{ mV}$  was compared, always a value around  $3.5$  was obtained (for thin films, polycarbonate membranes or alumina membranes), although the absolute value for the different systems was different.

Summarizing the above results, the contributions to the growth rate of the CoNi were, in order of influence:

- (1) A constant ratio of  $3.5$  times the growth rate in deposits at  $-960$  respect to  $-820 \text{ mV}$ , independently of the substrate (PC, alumina or no template), as a consequence of the increase in the nucleation rate and the electrons transfer by decreasing the potential.
- (2) A reduction to the half of growth rate on alumina template versus polycarbonate, attributed to the different channel's length as a function of the template used ( $20 \mu\text{m}$  for polycarbonate membranes and  $60 \mu\text{m}$  for those of alumina), i.e., to limitations of transport of electroactive species through the membrane channels.
- (3) A small reduction of  $20\%$  when passing, in alumina, from  $\phi = 100$  to  $\phi = 20 \text{ nm}$ . This factor is the less significant and it can be mainly attributed to the influence of the hydrophobic behaviour of the alumina membranes in narrow channels (hydrophobic behaviour due to the treatment of the commercial membranes to avoid pore's hydration and their closure).

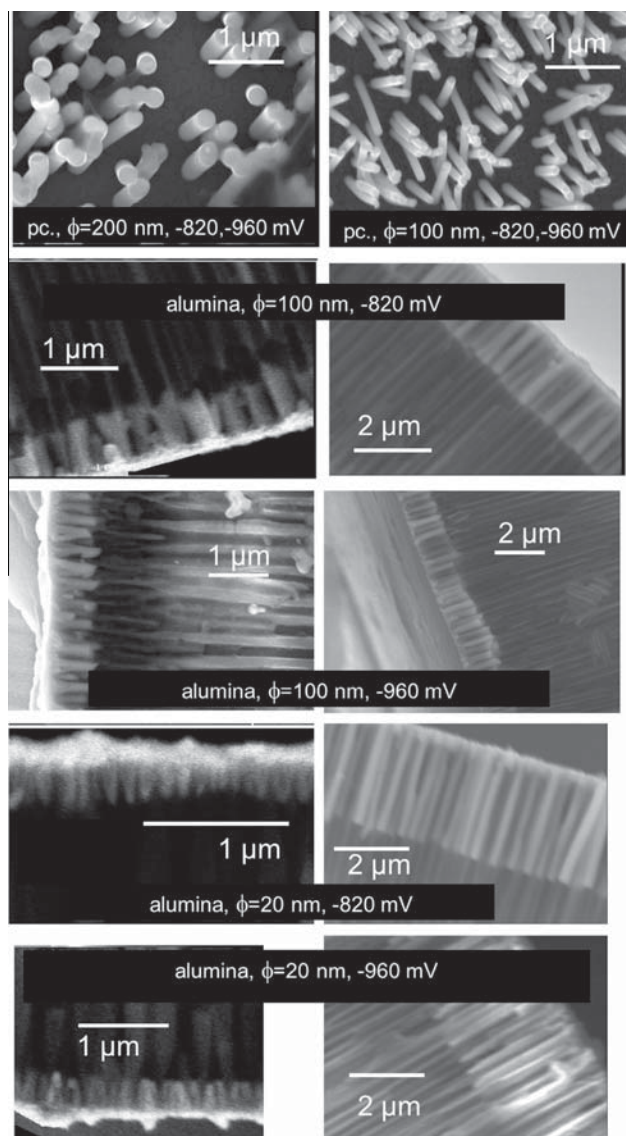


Fig. 8. SEM pictures of CoNi nanowires electrodeposited in different type of membranes.

In Fig. 9, the growth rate of the nanowires is represented as a function of the length of the channels; the growth rate in channels with zero length was taken as the values corresponding to thin films. For both potentials, the curves show the same tendency: The growth rate is affected by the ionic transport inside the channels, especially at the more negative deposition potentials, for

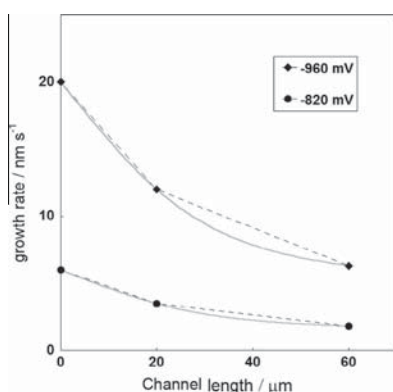
which the electroactive species deplete faster around the electrode and they must be supplied through the channels. The relative influence of the deposition potential on the growth rate maintains independently of the length and material of the pores.

The crystalline structure of the nanowires electrodeposited in polycarbonate and alumina templates at the two potentials tested



**Table 3**  
Characteristics of the nanowires prepared in the different membranes.

Membrane	$\phi$ (nm)	$E$ (mV)	Length ( $\mu\text{m}$ )	wt.% Co	Growth rate ( $\text{nm s}^{-1}$ )
Polycarbonate	200	-820	2	67	3.5
Polycarbonate	100	-820	2	78	3.5
Polycarbonate	200	-960	2	62	12
Polycarbonate	100	-960	2	57	12
Alumina	100	-820	0.7 and 1.8	63	1.8
Alumina	20	-820	0.25 and 2.8	55	1.5
Alumina	100	-960	0.9 and 1.4	51	6.3
Alumina	20	-960	0.35 and 2.7	43	5.4

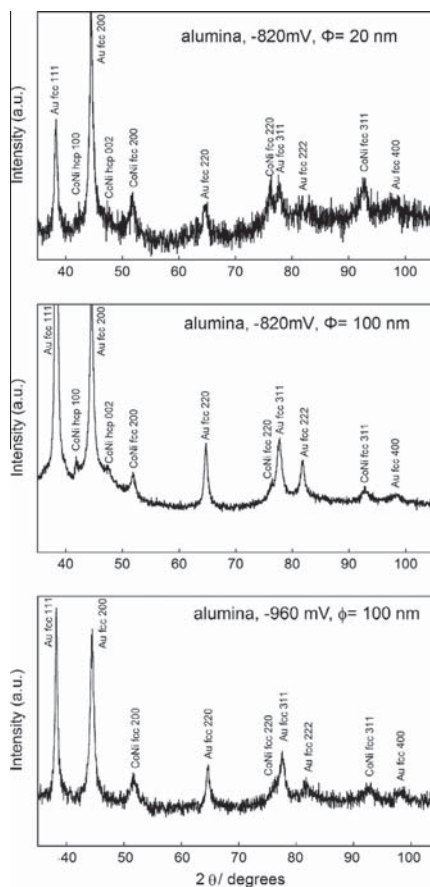


**Fig. 9.** Growth rate of CoNi nanowires as a function of the nanochannels length.

was analysed. For most of them, the X-ray diffractogram profiles (Fig. 10) show the presence of both hcp + fcc crystalline phases, although the proportion of the hcp phase decreases or disappears for the nanowires prepared at the more negative potentials. The mass transport through the channels conditions the crystalline structure. At fixed deposition potential, from the selected bath, CoNi films and nanowires of similar composition can be obtained. By controlling the applied potential, CoNi films of pure hcp or fcc structure can be obtained, but it is more difficult to obtain in the case of the CoNi nanowires.

The magnetic behaviour of the CoNi nanowires prepared is studied by measuring the magnetization when the magnetic field is applied in direction  $\perp$  and  $\parallel$  to the nanowire's axis. Some differences were found depending on diameter, aspect ratio and nanowires density. Fig. 11 shows the normalized magnetic curves and Table 4 resumes the values of the normalized remanence ( $M_r/M_s$ ) and the coercivity of the nanowires ( $H_c$ ).

For the arrays of nanowires of  $\phi = 100$  or  $\phi = 200$  nm into polycarbonate membranes, no significant differences in the magnetic curves were observed by applying the magnetic field parallel or perpendicularly to nanowires axis: very low magnetic anisotropy is shown, at difference than in the CoNi films. For all the nanowires prepared, the aspect ratio (20 for the largest ones) is very low compared with that of the micrometric films (1500) and, therefore, lower shape anisotropy is expected. Moreover, the presence of hcp phase favours the competition between shape and crystal anisotropies, being the shape anisotropy constant  $K_s = 6.4 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> and the crystalline bulk material anisotropy constant



**Fig. 10.** X-ray diffractograms of CoNi nanowires in the membranes.

$K_1 = 4.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> the same order for Co hcp [12]. The competition between shape and crystal anisotropies, mentioned by other authors, is especially relevant to nanowires with hcp structure and  $c$ -axis oriented  $\perp$  at the nanowire growth direction [12,16,23]. Our nanowires have a mixed fcc + hcp crystalline structure. As in the CoNi hcp films the 002 is the preferred orientation, the presence of the hcp phase in the CoNi nanowires can favour a magnetic easy axis in the direction perpendicular to the nanowire axis, prevailing the crystals orientation over shape anisotropy. The shape of the magnetization curves around zero fields shows a different magnetization reversal mechanism: when the field is applied parallel to the direction of growth of the nanowires, the magnetization reversal mechanism seems to be a vortex-type and when field is applied perpendicularly, it seems to correspond to a coherent rotation [4,22].

The arrays in alumina show clear magnetic anisotropy, reflected by the difference between the magnetic curves by applying the magnetic field parallel or perpendicular to the axis of the

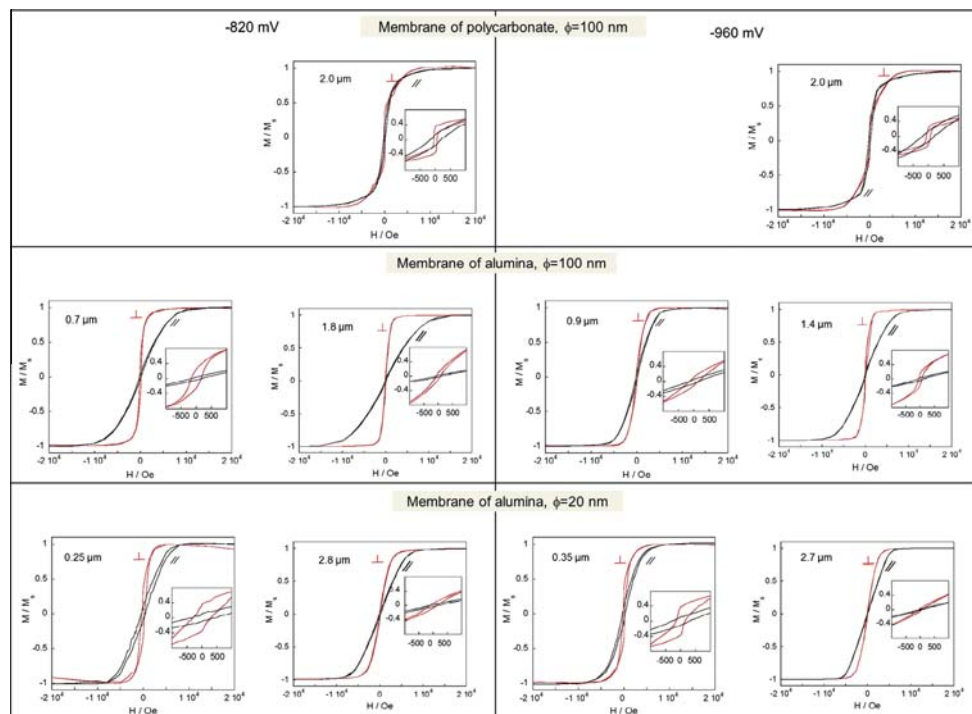


Fig. 11. Normalized magnetic curves of CoNi nanowires of different length prepared at  $-820$  or  $-960$  mV into the two types of membranes.

Table 4

Data of coercivity ( $H_c$ ) and relative remanence ( $M_r/M_s$ ) of the arrays of CoNi nanowires of Fig. 11.

Nanowires diameter	Aspect ratio $Asr = L/\phi$	$E$ (mV)	$H_{c  }$ (Oe)	$H_{c\perp}$ (Oe)	$M_r/M_s (  )$	$M_r/M_s (\perp)$
$\phi = 20$ nm	135–140	$-820$	130	130	0.028	0.07
		$-960$	50	50	0.015	0.035
		$-820$	310	310	0.11	0.38
$\phi = 100$ nm	12–17	$-820$	320	145	0.15	0.38
		$-960$	110	70	0.023	0.095
		$-820$	100	50	0.04	0.15
Polycarbonate templates	20	$-820$	250	165	0.05	0.26
		$-960$	150	140	0.06	0.12
		$-820$	90	25	0.15	0.34
$\phi = 100$ nm		$-960$	95	35	0.14	0.22

nanowires. The magnetic easy axis is perpendicular to the nanowire's axis. The alumina membranes present higher nanowire's density than polycarbonate ones, and nanowires are closer and interaction of the magnetic moments occurs [24], which increases the magnetic anisotropy. In polycarbonate templates, the magnetic behaviour of the arrays can be considered closer to that of isolated nanowires.

The magnetic anisotropy observed in CoNi arrays in alumina membranes and  $\phi = 100$  nm increases with the proportion of the more anisotropic hcp phase (favoured at less negative deposition

potentials) and with the length of the nanowires, which favours the magnetic interaction between them (exchange coupling of the wires). The dipolar interaction between nanowires also affects the magnetization reversal mechanism. Around zero field, the  $M-H$  ( $\perp$ ) curves show a higher slope in polycarbonate than in alumina samples, where nanowire density is higher.

The decrease in the diameter of the nanowires to 20 nm (with the corresponding increase in the aspect ratio to 140) was not enough to induce an easy axis in the parallel direction to the nanowires, although the difference between the two configurations

decreased. The shorter nanowires showed the higher coercive field due to the decrease in the magnetic domains.

#### 4. Conclusions

The selected chloride bath allows obtaining CoNi films of different composition and crystalline structure by only the control of the electrodeposition potential. It has been possible to change both alloy composition and crystalline phase of CoNi films from approximately 75 wt.% of Co and hcp phase to around 50 wt.% of Co and fcc phase by varying the applied potential (from  $-820$  mV to  $-960$  mV) in the electrodeposition process. However, the determinant factors over the composition and crystalline structure in CoNi nanowires are both the potential applied and the transport of electroactive species through the membranes channels. The nanowires showed mixed fcc + hcp phase, with lower proportion of hcp for the more negative deposition potentials. The control of the ionic transport on the concentration of electroactive species arriving to the electrode has been proved, but the deposition potential still have a great influence on the deposits obtained. The length of the channels in the membranes affects the properties of the deposits; these results encourage following the study in the direction to minimize the transport control to obtain different crystalline phases of the nanowires by only changing the electrodeposition potential.

The magnetic behaviour of arrays of nanowires in polycarbonate membranes can be consider closer to that of free nanowires, because the large distance between nanowires in the array minimizes the dipole interaction among them. These arrays show a very small magnetic anisotropy attributed to an almost compensation between crystalline and shape anisotropies.

The dipolar interaction among nanowires in alumina membranes, due to high pore's density, has been observed. The magnetic easy axis is in the direction  $\perp$  to the growing direction, showing the predominance of the microcrystalline over the shape anisotropy, independently of the diameter and the aspect ratio of the wires. The highest magnetic anisotropy was observed for the CoNi wires synthesized at less negative potentials, which is in agreement with the increase in the hcp phase proportion. Nanowires of 20 nm of diameter and 250–350 nm of length showed the highest coercive field by decreasing magnetic domains and dipolar interactions.

The magnetic behaviour of the electrodeposited CoNi nanowires seems to be more influenced by the microcrystalline structure and the array density than for its composition or aspect ratio.

#### Acknowledgements

This paper was supported by Contract CTQ2010-20726 (subprogram BQU) from the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) and IMB-CENM (CSIC) NGG-258 Project. The authors wish to thank the Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCIT-UB) for the use of their equipment.

#### References

- [1] Bharat Bhushan (Ed.), *Handbook of Nanotechnology*, third ed., Springer-Verlag, Berlin, 2010 (Chapters 4.5), pp. 119–186.
- [2] J.M. García, A. Asenjo, J. Velázquez, D. García, M. Vázquez, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 5480–5482.
- [3] F. Li, T. Wang, L. Ren, J. Sun, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 8053–8060.
- [4] C.A. Ross, M. Hwang, M. Shim, H.I. Smith, M. Farhoud, T.A. Savas, W. Schwarzacher, J. Parrochon, W. Escoffier, H. Neal Bertram, F.B. Humphrey, M. Redjail, *J. Magn. Magn. Mater.* 249 (2002) 200–207.
- [5] Y. Rheem, B.-Y. Yoo, B.K. Koo, W.P. Beyerermann, N.V. Myung, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7267–7272.
- [6] S. Singamaneni, V.N. Bliznyuk, C. Binek, E.Y. Tsybmal, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16685–16819.
- [7] J. Casals-Terré, M. Duch, J.A. Plaza, J. Esteve, R. Pérez-Castillejos, E. Vallés, E. Gómez, *Sens. Actuators A: Phys.* 147 (2008) 600–606.
- [8] J. Casals-Terré, M. Duch, J.A. Plaza, J. Esteve, R. Pérez-Castillejos, E. Vallés, E. Gómez, *Sens. Actuators A: Phys.* 162 (2010) 107–115.
- [9] Y. Yang, Y. Chen, Y. Wu, X. Chen, M. Kong, *J. Nanomater.* (2010) 4. Article ID 793854, doi: 10.1155/2010/793854.
- [10] S. Talapatra, X. Tang, M. Padi, T. Kim, R. Vajtai, G.V.S. Sastry, M. Shima, S.C. Deevi, P.M. Ajayan, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2271–2275.
- [11] S. Thongmee, H.L. Pang, J.B. Yi, J. Ding, J.Y. Lin, L.H. Van, *Acta Mater.* 57 (2009) 2482–2487.
- [12] W.O. Rosa, L.G. Vivas, K.R. Pirola, A. Asenjo, M. Vázquez, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 3679–3682.
- [13] A. Ghahremaninezhad, A. Dolati, *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 275–278.
- [14] H. Pan, B. Liu, J. Yi, C. Poh, S. Lim, J. Ding, Y. Feng, C.H.A. Huan, J. Lin, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3094–3098.
- [15] X.W. Wang, Z.H. Yuana, S.Q. Suna, Y.Q. Duana, L.J. Biea, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 329–332.
- [16] V.R. Caffarena, A.P. Guimaraes, W.S.D. Folly, E.M. Silva, J.L. Capitaneo, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 297–304.
- [17] X.T. Tang, G.C. Wang, M. Shima, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 1239101–1239105.
- [18] Y. Soumare, J.Y. Piquemal, T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, A. Falqui, G. Viau, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5696–5702.
- [19] Q. Liu, X. Guo, T. Wang, Y. Li, W. Shen, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1271–1274.
- [20] A. Brenner (Ed.), *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York, 1963, vol. 2.
- [21] E. Gómez, J. Ramírez, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 71–79.
- [22] *Magnetism and magnetic materials*, (reprint with corrections 2011), J.M.D. Coe. Cambridge University Press, Cambridge, 2009, (ISBN 978-0-521-81614-4)
- [23] M. Cortés, A. Serrà, E. Gómez, E. Vallés, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8232–8238.
- [24] V. Boucher, C. Lacroix, L.-P. Carignan, A. Yelon, D. Ménard, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 1125021–1125023.



Resultats detallats sobre la deposició de nanopartícules en un elèctrode de MWCNT:

- **3D Distribution of magnetic CoNi alloy nanoparticles electrodeposited on vertically aligned MWCNT showing exceptional coercive field.** J.Vilana, R.Amade, S.Hussain, E.Bertran, E.Gómez, E.Vallés. *Materials Letters* **124** (2014) 8-11





Contents lists available at ScienceDirect

## Materials Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet)

## 3D distribution of magnetic CoNi alloy nanoparticles electrodeposited on vertically aligned MWCNT showing exceptional coercive field

J. Vilana<sup>a</sup>, R. Amade<sup>b</sup>, S. Hussain<sup>b</sup>, E. Bertran<sup>b</sup>, E. Gómez<sup>a</sup>, E. Vallés<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departament de Química Física, Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN<sup>2</sup>UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>b</sup> FEMAN Group, Departament de Física Aplicada i Òptica, Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN<sup>2</sup>UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain



## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 30 January 2014

Accepted 5 March 2014

Available online 12 March 2014

## Keywords:

Electrodeposition

CoNi nanoparticles

MWCNTs

Magnetic nanoparticles

## ABSTRACT

A novel, fast and simple method to achieve a 3D distribution of CoNi nanoparticles (NPs) by electrochemical deposition on vertically aligned multiwall carbon nanotubes is described. Alignment is maintained during the electrodeposition. This method allows to easily obtain magnetic anchored, no aggregation, nanoparticles spatially distributed almost homogeneously in a thick 3D structure (10 μm). Potential and charge of deposition condition size, composition and crystalline structure of the CoNi NPs and then the magnetic properties of the NPs/CNTs structures. The structures with hcp CoNi NPs of around 70 nm obtained at low deposition potentials present an exceptional high coercive magnetic field (higher than 1 kOe), never previously found for CoNi NPs. Structures with hcp+fcc CoNi NPs present lower coercivity, which corresponds to the lower magnetic anisotropy of the fcc crystalline phase.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Metal and alloy nanoparticles (NPs) present numerous applications in catalysis, sensors or magnetism [1,2]. These particles show high tendency to form aggregates, which restricts their original properties. Thus, the anchoring of nanoparticles on the carbon structures is still a widely researched field [3]. Different methods have been developed for synthesis of NPs on carbon nanotubes (CNTs): sputtering [4], chemical reduction [5], chemical functionalization [6] or microemulsion [7]. The electrochemical methods can present advantages over others because they are simpler, low cost and they allow deposits of higher purity.

The electrodeposition of metallic NPs on CNTs presents the difficulty of the high hydrophobicity of the CNTs. To overcome this problem there are usually two routes: the use of ionic liquids to perform the electrodeposition [8] or the functionalization of the CNTs to work in water solutions [9,10,16]. Both ways allow wetting the CNTs surface, favoring the electrochemical reduction of electroactive species on them. The most common functionalization consists of a water media oxidation in which a low percentage of carbon atoms modifies the original graphite-like structure by addition of hydroxyl, carbonyl or carboxyl groups. Most methods describe a chemical oxidation or strong acid treatment of CNTs [9]. After these treatments, CNTs are cleaned and deposited on substrates to perform metal electrodeposition [10,16]; in this case, the

vertical alignment of the CNTs is lost and the result is a 2D structure of CNTs including the metallic NPs.

The aim of the present paper is to show the advantage of using a new functionalization method for the CNTs, able to (1) favor the potentiostatic electrodeposition of alloy magnetic NPs in aqueous medium, maintaining ordered vertically aligned multiwall carbon nanotubes (VA-MWCNTs) and (2) obtain a homogeneous 3D distribution of anchored, isolated NPs on the CNTs array, to induce the maximum magnetism of the structures. In the previous works about electrodeposition of NPs on CNTs, the nanotubes prepared on a specific substrate were detached from it, functionalized and placed on a new substrate to perform the electrodeposition. During this process, the ordered 3D initial structure of the CNTs was lost, becoming an almost 2D random oriented CNTs. Our objective is to maintain the original structure of the prepared CNTs. We will test the electrodeposition of CoNi magnetic nanoparticles in the 3D structure of CNTs with controlled size, composition and crystalline structure. The interest is constructing CoNi magnetic structures with enhanced magnetism.

The proposed process is a simple, time-saving method, where the control of the degree of functionalization of the nanotubes controls their wettability, allowing electrodeposition of 3D structures of NPs for MEMS, magnetic recording, catalysis or sensors.

### 2. Material and methods

VA-MWCNTs on silicon substrate were prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) in a reactor described

\* Corresponding author.

E-mail address: [e.valles@ub.edu](mailto:e.valles@ub.edu) (E. Vallés).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.033>

0167-577X/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

elsewhere [11]. In the same reactor, a controlled functionalization process of the CNTs allows to modify and tune their chemical reactivity and water wettability [12]. Briefly, 3 nm of Fe catalyst was sputtered on the silicon wafer, the sample was annealed at 680 °C in a hydrogen atmosphere and the PECVD reaction was performed by introducing the precursor gas (ammonia) and carbon source (acetylene) into the chamber at 50 W plasma power. A high density mat of VA-MWCNTs with a bamboo like structure and a length of about 15  $\mu\text{m}$  was obtained on high conductive doped silicon/SiO<sub>2</sub>.

Substrates for the electrodeposition were prepared from the VA-MWCNTs by removing the iron catalyst particles on the tips of the nanotubes and functionalizing the carbon atoms. A fast and simple water plasma treatment [12] was employed that allows purification and functionalization of the CNTs, leading to MWCNTs with 5 nm width and length shortened to 9–10  $\mu\text{m}$ .

A potentiostat/galvanostat Autolab with PGSTAT30 equipment and GPES software was used for cyclic voltammetry and electrodeposition. A 0.2 M CoCl<sub>2</sub>+0.9 M NiCl<sub>2</sub>+0.5 M boric acid solution (CoNi solution, adjusted to pH 3), with analytical grade reagents and Milli-Q water, was used. Solutions were de-aerated by argon before each experiment and maintained under argon atmosphere during it. The electrochemical experiments were performed at 20 °C using an Ag/AgCl/KCl 3 M (Metrohm) as a reference electrode and a Pt spiral as counter electrode. Cyclic Voltammeteries (CV) of CoNi on the CNTs were performed at 50 mV s<sup>-1</sup> and compared with those on glassy carbon electrode (GCE).

The composition of the deposits was determined by means of an X-ray Fluorescence Ficherscope, XDAL system. Crystalline structure, morphology and distribution of the particles on the CNTs were obtained using a Field Emissions SEM (JSM 7100F) and from bright field and diffraction patterns of TEM (Hitachi H800MT and JEOL 2100) microscopes.

Magnetic properties were characterized using a SQUID magnetometer at 300 K in helium atmosphere. A magnetic field between 20 KOe and -20 KOe was applied. Parallel configuration of the samples with respect to the magnetic field applied was used.

### 3. Results and discussion

*Electrochemical study and particles deposition:* The voltammetric behavior of the system on the vertically aligned and functionalized

MWCNTs (samples of 25 mm<sup>2</sup> of geometrical area) was analyzed and compared to that on glassy carbon electrode (3.1 mm<sup>2</sup>). Fig. 1A shows the curves corresponding to both substrates. The results are presented in terms of intensity due to the unknown effective area of the CNTs. Similar profile is observed over the two substrates. The typical nucleation and growth loop of metal or alloys electrodeposition are observed also on CNTs substrate, which shows the ability of the CNTs, treated with the described method, to allow electrodeposits over them at significant rate. CoNi alloy oxidizes in a single peak which corresponds to solid solution formation [13].

Two deposition potentials (-820 and -960 mV) were selected to perform the electrodeposition over the CNTs, to induce alloy deposition at different rates. Fig. 1B shows the chronoamperometric curves obtained during the deposition. A shoulder is observed in the curves in the initial deposition times reflecting a partial slowness of the process after the formation of the first deposit, probably as a consequence of the depletion of the electroactive species around some more inaccessible particles in the inner of the CNTs array.

*Structure and composition of the deposits:* Fig. 2A and B shows the SEM images of vertical sections of the CNTs structures after CoNi deposition. For both potentials, an almost uniform distribution of particles on the CNTs is observed. Particles correspond to CoNi alloy of different compositions as a function of the potential (68 wt% Co at -820 mV and 55 wt% Co at -960 mV). Samples for TEM were prepared by removing mechanically the CNTs/CoNi structures from the silicon support and dispersed in a little amount of absolute ethanol. A small drop (100  $\mu\text{l}$ ) of the dispersion was placed over Cu grid support. Fig. 2C and D shows that CoNi nanoparticles are anchored on the surface of the MWCNTs, which prevents the particle agglomeration.

Fig. 2E shows the parallel planes corresponding to both the multiwall structure of the CNTs and the CoNi structure of the nanoparticles. Carbon nanotubes are composed of 6–15 carbon monolayers, and a distance around 0.35 nm between carbon monolayers was measured. The different orientation of CoNi planes reveals the polycrystalline nature of the particles.

Fig. 2F shows the size distribution of the nanoparticles, centered on 70 nm for those deposited at -820 mV and 50 nm for those deposited at -960 mV, as corresponds to the expected greater nucleation for the same deposition charge.

Selected area electron diffraction (SAED) patterns of groups of CoNi NPs obtained at -820 mV (Fig. 3A) show small number of

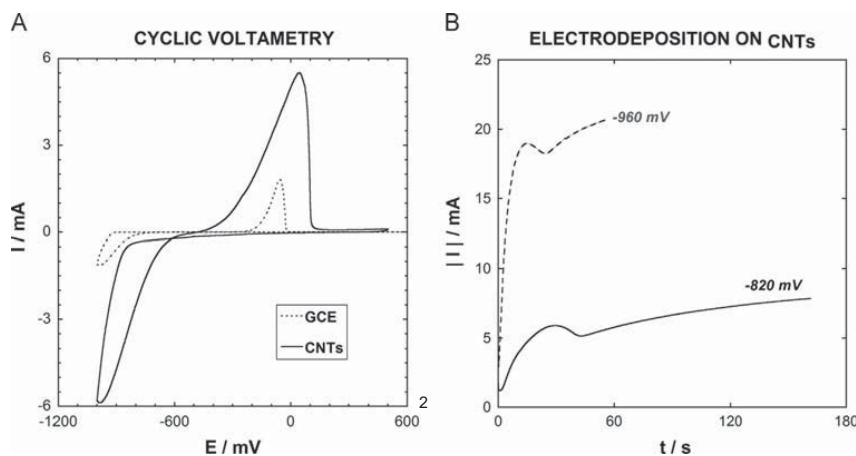
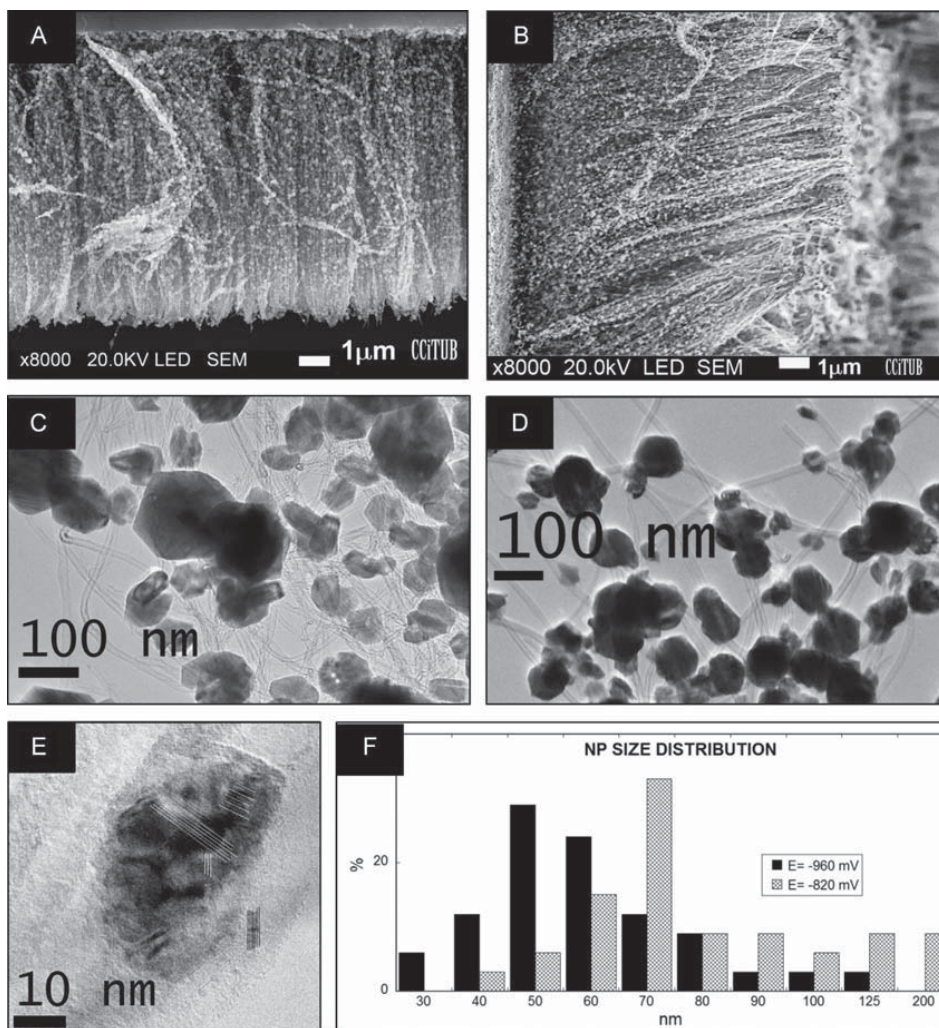


Fig. 1. (A) Voltammetric curve of CoNi deposition over GC and CNTs substrates. (B) Chronoamperometric curves of the CoNi deposition on the CNTs.





**Fig. 2.** SEM images (A,B) and TEM detail (C,D) of the CoNi NPs deposited ( $Q=1$  C) in the CNTs at  $-820$  (A,C) and  $-960$  mV (B,D). (E) TEM image of an anchored particle in (D). (F) Size distribution of the NPs at both potentials.

points and very low defined rings, whereas for NPs deposited at  $-960$  mV (Fig. 3B), greater number of points and marked rings are observed, which reflects more polycrystalline CoNi NPs by decreasing the potential. CoNi NPs obtained at  $-820$  mV present an hcp crystalline phase, but by decreasing the potential an hcp+fcc mixed phase was obtained for the CoNi nanoparticles. Electrodeposition allows, therefore, obtaining CoNi NPs over CNTs with different crystalline structures as a function of the applied potential. This behavior has been detected in our group for CoNi films and nanowires [14]. Also, the distance (0.344 nm) corresponding to the 002 plane of the MWCNTs is detected.

**Magnetic properties:** The differences in the crystalline structure are reflected in the magnetic response of the CNTs/CoNi NPs

structures (Fig. 3C). Non-significant differences were observed in the magnetization of saturation of deposits of 55 or 68 wt% Co. High values of the coercivity for the usually soft-magnetic alloy were obtained. A very high value (1080 Oe) was observed for the structures with pure hcp CoNi NPs. The value of 480 Oe for the hcp+fcc CoNi NPs, also a high value for this alloy, agrees with that obtained for other authors for magnetic single-domain fcc CoNi nanoparticles [15,16]. However, the exceptional value of 1080 Oe has not been found in previous papers about CoNi NPs.<sup>3</sup> This value can be justified by the formation of single-domain magnetic particles of the very anisotropic hcp crystalline structure. Although for single-domain NPs the coercivity increases with size, the differences in the average sizes of the nanoparticles

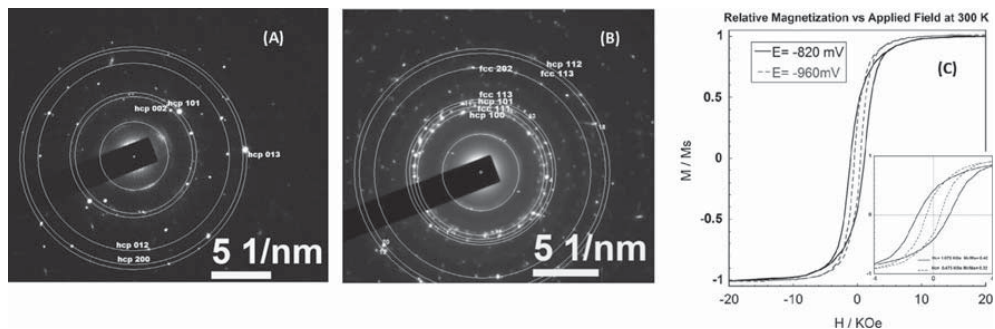


Fig. 3. SAED patterns of electrodeposited CoNi NPs at  $-820$  (A) and  $-960$  mV (B) on CNTs. Magnetization curves of the CNTs/CoNi NPs structures at 300 K (C).

(50 nm at  $-960$  and 70 nm at  $-820$  mV) do not justify these differences in the coercivity. The higher crystalline anisotropy of the hcp phase allows higher size single domains.

#### 4. Conclusions

A new, fast and easy method to obtain a 3D “uniform” distribution of anchored CoNi alloy nanoparticles on vertical aligned MWCNTs has been described. Potentiostatic electrodeposition of CoNi magnetic NPs from an aqueous solution has been performed directly over a high conductive doped silicon substrate in which the MWCNTs have been grown and functionalized. The very conductive CNTs favor the electrodeposition of particles in the inner part of the array of nanotubes. The selection of the potential and the deposition charge allowed obtaining CoNi NPs of 50–70 nm of average size, different compositions and crystalline structures. Low deposition rates led to hcp CoNi NPs/CNTs structures of high coercivity value (higher than 1 kOe), not previously found in nanoparticles, where there is no shape anisotropy contribution. These particles can be useful for magnetic recording applications or as magnetic sensors.

#### Acknowledgments

This work was supported by Contracts CQT2010-20726 from MINECO. FEMAN Group author-members thank the financial support

from AGAUR of Generalitat de Catalunya (Project 2009SGR00185). The authors wish to thank the Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCITUB) for allowing us to use their equipment.

#### References

- [1] Lin Kuo-Chiang, Lin Yu-Ching, Chen Shen-Ming. *Electrochim Acta* 2013;96: 164–72.
- [2] Wolfart Franciele, Lorenzen Ana Luiza, Nagata Noemi, Vidotti Marcio. *Sens Actuators B* 2013;186:528–35.
- [3] Mahouche-Chergui S, Guerrouache M, Carbonnier B, Chehimi MM. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2013;439:43–68.
- [4] Muratore C, Reed AN, Bultman JE, Ganguli S, Cola BA, Voevodin AA. *Carbon* 2013;57:274–81.
- [5] Vinayan BP, Jafri RI, Nagar R, Rajalakshmi N, Sethupathi K, Ramaprabhu S. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:412–21.
- [6] Zheng M, Li P, Fu G, Chen Yu, Zhou Y, Tang Y, Lu T. *Appl Catal B Environ* 2013;129:394–402.
- [7] Hussain ST, Gilani SR, Ali SD, Bhatti HS. *J Alloys Compd* 2012;544:99–104.
- [8] Sun Aili, Zheng Jianbin, Sheng Qinglin. *Electrochim Acta* 2012;65:64–9.
- [9] Khabazian S, Sanjabi S. *Appl Surf Sci* 2011;257:5850–6.
- [10] Wu H, Cao P, Zhang N, Mao Li, Li M. *Mater Res Bull* 2012;47:1–5.
- [11] Amade R, Jover E, Caglar B, Mutlu T, Bertran E. *J Power Sour* 2011;196: 5779–83.
- [12] Hussain S, Amade R, Jover E, Bertran E. *Nanotechnology* 2012;23:385604 (8 pp).
- [13] Gómez E, Ramírez J, Vallés E. *J Appl Electrochem* 1998;28:71–9.
- [14] Vilana J, Gómez E, Vallés E. *J Electroanal Chem* 2013;703:88–96.
- [15] Luna C, del Puerto M, Serna CJ, Vázquez M. *Nanotechnology* 2003;14:268–72.
- [16] Wu H, Cao P, Li W, Ni Na, Zhu L, Zhang X. *J Alloys Compd* 2011;509:1261–5.

## 4.4. *Conclusions*

---

S'ha demostrat que és possible l'obtenció de dipòsits de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$  amb diferent forma i mida (làmines de poques micres, nanofils de llargada i diàmetre variable i nanopartícules nanomètriques suportades sobre nanotubs de carboni) de diferent composició i fase cristallina partint d'una única dissolució electrolítica però aplicant diferents potencials. A potencials més negatius (major velocitat de deposició) les estructures tenen major contingut en níquel, predominant la fase cristallina fcc, típica d'aquest metall. A potencials menys negatius (velocitats de deposició lentes) creix el percentatge de cobalt en l'estructura i poden obtenir-se estructures amb fase cristallina majoritàriament hcp, la més estable del cobalt a temperatura ambient.

Encara que el procés de formació dels dipòsits és similar per totes les estructures, conduint a similars composicions per un potencial definit, la velocitat del procés es veu frenada en l'interior dels canals de les membranes i en l'interior dels *arrays* de nanotubs de carboni, el que dificulta la formació de nanofils o nanopartícules suportades de fase cristal·lina purament cúbica.

S'ha demostrat que, en les totes les estructures estudiades, la fase cristallina és més influent sobre les propietats magnètiques que la pròpia composició de l'aliatge. La coercitivitat resulta sempre més gran quan les estructures presenten una major proporció de fase hexagonal.

Les làmines suportades sobre el substrat de Si/Ti/Au presenten clara anisotropia de forma, de manera que la remanència magnètica és més gran quan s'aplica el camp magnètic paral·lelament a la mostra. A més, el comportament

magnètic es pot definir com tendent a *soft*-magnètic, amb coercitivitats moderades en l'interval 50-170 Oe.

Les membranes contenint els nanofils presenten unes propietats magnètiques que depenen de l'estructura cristal·lina, de la relació d'aspecte (longitud/diàmetre) i, per a un diàmetre determinat del nanofil, de la densitat de nanofils contingut en la membrana i de la distància entre ells. La densitat de nanofils en el cas de les membranes d'alúmina és més gran i la interacció entre ells afavoreix una certa diferència de resposta magnètica en aplicar un camp paral·lel o perpendicular a l'eix dels nanofils. La coercitivitat és tan més gran a mesura que disminueix la relació d'aspecte i augmenta la proporció de fase cristal·lina hexagonal, presentant un valor màxim de 320 Oe.

Les estructures 3D de nanopartícules de CoNi suportades sobre els nanotubs de carboni alineats verticalment presenten molt poca anisotropia de forma i valors molt grans de coercitivitat para el sistema CoNi, explicable per les dimensions de les nanopartícules, pròximes al que correspon a mono dominis magnètics. En algunes estructures el valor de coercitivitat és extraordinari (més de 1000 Oe, de manera que ha estat possible preparar estructures *hard*-magnètiques de CoNi quan estan formades per una xarxa 3D de nanopartícules en el rang de dimensions del monodomini magnètic (sobre 40-80 nm), de fase hexagonal i amb una força interacció degut a la baixa distància entre elles.

## 4.5. Bibliografia

---

- [1] Permanent magnet films for applications in microelectromechanical systems. T-S. Chin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **209** (2000) 75-79
- [2] Development of electroplated magnetic materials for MEMS. N.V. Myung, D.Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **265** (2003) 189-198
- [3] Nanomagnetism. R. Skomski. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003) R841–R896
- [4] D. Kim, D.Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung. Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths. *Electrochimica Acta* **48** (2003) 819-830
- [5] Design, fabrication and characterization of an externally actuated ON/OFF microvalve. J. Casals-Terré, M. Duch, J.A. Plaza, J. Esteve, R. Pérez-Castillejos, E. Vallés, E. Gómez, *Sensors and Actuators A: Physics* **147** (2008) 600–606.
- [6] Design and characterization of a magnetic digital flow regulator. J. Casals-Terré, M. Duch, J.A. Plaza, J. Esteve, R. Pérez-Castillejos, E. Vallés, E. Gómez, *Sensors and Actuators A: Physics* **162** (2010) 107–115.
- [7] A.P. Guimeraes. Principles of Nanomagnetism. Springer-Verlag. Berlin 2009. ISBN: 9783642014819. Chapter 4: Magnetism of thin films and multilayers
- [8] Magnetism and magnetic materials. J.M.D. Coey. Cambridge 2009. Cambridge University Press. Reprint 2011. ISBN: 978-0-521-81614-4. Chapter 8: Nanoscale Magnetism.

- [9] Synthesis and characterization of cobalt-nickel alloy nanowires. *S. Talapatra, X. Tang, M. Padi, T. Kim, R. Vajtai, G.V.S. Sastry, M. Shima, S.C. Deevi, P.M. Ajayan, Journal of Materials Science* **44** (2009) 2271–2275.
- [10] Unique nanostructures in NiCo alloy nanowires. *S. Thongmee, H.L. Pang, J.B. Yi, J. Ding, J.Y. Lin, L.H. Van, Acta Materialia* **57** (2009) 2482–2487.
- [11] Influence of aspect ratio and anisotropy distribution in ordered CoNi nanowire arrays. *W.O. Rosa, L.G. Vivas, K.R. Pirota, A. Asenjo, M. Vázquez, Journal of magnetisme and magnètic materials* **324** (2012) 3679–3682.
- [12] A study on electrochemical growth behavior of the Co–Ni alloy nanowires in anodic aluminum oxide template. *A. Ghahremaninezhad, A. Dolati. Journal of Alloys and Compounds* **480** (2009) 275–278.
- [13] Growth of single-crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties. *H. Pan, B. Liu, J. Yi, C. Poh, S. Lim, J. Ding, Y. Feng, C.H.A. Huan, J. Lin, Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 3094–3098.
- [14] Electrochemically synthesis and magnetic properties of Ni nanotube arrays with small diameter. *X.W. Wanga, Z.H. Yuana, S.Q. Suna, Y.Q. Duana, L.J. Biea, Materials Chemistry and Physics* **112** (2008) 329–332.
- [15] Magnetic behavior of electrodeposited cobalt nanowires using different electrolytic bath acidities. *V.R. Caffarena, A.P. Guimaraes, W.S.D. Folly, E.M. Silva, J.L. Capitaneo, Materials Chemistry and Physics* **107** (2008) 297–304.
- [16] Superparamagnetic behavior in ultrathin CoNi layers of electrodeposited CoNiCu multilayer nanowires. *X.T. Tang, G.C. Wang, M. Shima, Journal of Applied Physics* **99** (2006) 123910.

- [17] Electrodeposition of Co–Ni alloys. *E. Gómez, J. Ramírez, E. Vallés, Journal of Applied Electrochemistry* **28** (1998) 71–79.
- [18] Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: I. Experimental Results. *N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt. Journal of Electrochemical Society* **146** (1999) 2886-2891





---

## 5. Electro-oxidació catalítica amb aliatges CoNi en medi alcalí

---

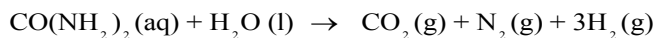


## 5.1. *Motivació i objecte de l'estudi*

---

**Els capítols 5 i 6** estan dedicats a les reaccions de electro-oxidació sobre elèctrodes de CoNi en medi alcalí, amb l'objectiu de veure l'aplicabilitat de micro/nanoestructures de CoNi en electró-catàlisi o detecció selectiva. Les reaccions d'electro-oxidació son importants en moltes aplicacions industrials: eliminació de contaminants mediambientals [1,2], protecció superficial de metalls (per exemple l'anoditzat d'alumini), aplicacions en electrònica (per oxidació superficial selectiva) o la catàlisi electroquímica entre altres. És aquesta última la d'interès en la present Tesi.

L'oxidació electró-catalitzada de certes molècules ha cobrat molta importància en la recerca de fons d'energia alternativa [3, 4-8] i d'acumuladors d'energia elèctrica [9-16], així com en l'eliminació de substàncies contaminants, fabricació de combustibles nets o detecció o quantificació de compostos. En aquest capítol tractarem la possibilitat d'emprar làmines electró-dipositades i activades de CoNi com a electró-catalitzadors per l'electro-oxidació d'urea [17], degut a la importància en la reacció:

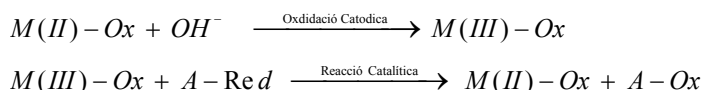


L'electro-oxidació d'urea correspon a la semireacció anòdica, acompanyada de la generació de H<sub>2</sub> en el càtode. La importància de la reacció a la producció d'hidrogen és la possibilitat de la seva obtenció a diferències de potencials més baixos que en al cas de l'electròlisi de l'aigua, així com per l'eliminació d'urea en aigües contaminades [1] o la determinació de la quantitat d'urea present en un determinat medi.

Moltes reaccions d'oxidació electroquímica son catalitzades per metalls nobles que, a més del seu bon comportament catalític, es mantenen estables en la

majoria de condicions aplicades [18,19,28-30], conseqüència dels seus elevats potencials d'oxidació. El problema d'aquests elèctrodes és l'elevat cost econòmic d'aquests materials, de manera que s'està fent una intensa recerca per trobar alternatives econòmicament viables per aplicar en electró-catàlisi. En el cas de la reacció d'electro-oxidació de la urea, alguns autors proposen l'ús de níquel o aliatges de níquel, com el CoNi, en medi alcalí [3, 6-8, 20-23]. La majoria d'aquests treballs es centren en determinar la millor composició de l'aliatge per millorar el rendiment i reduir el consum energètic. Pel cas d'elèctrodes de Ni trobem estudis on a més es descriu el mecanisme d'aquesta catàlisi [7].

L'objectiu del present estudi és la síntesi electroquímica de làmines de CoNi de diferent composició i estructura cristal·lina i la seva oxidació electroquímica posterior en medi alcalí, de manera que es formin els millors elèctrodes (superfícies catalítiques) per l'electro-oxidació de la urea. Un dels punts diferencials entre la catàlisi en medi bàsic amb elèctrodes de CoNi i la que es dona utilitzant metalls nobles, és que el catalitzador no és el propi aliatge, sinó la capa manomètrica de diferents òxids i hidròxids que es formen en la seva superfície. Aquestes formes oxidades superficials no només catalitzen la reacció, a més protegeixen el metall de posterior oxidació, el que permet treballar als potencials necessaris per l'electro-oxidació de compostos com la urea. En medi alcalí, sobre les superfícies metàl·liques de Ni i aliatges, s'ha proposat la formació d'òxids amb grau d'oxidació (II) (MO o M(OH)<sub>2</sub>, en general M(II)-Ox) [24-26]. Els compostos M(III)-Ox, producte de l'electro-oxidació, són els qui catalitzen l'oxidació de la urea segons les reaccions:



Per tant, es tracta d'una electró-catàlisi indirecta, on el que s'oxida electroquímicament és el òxid de grau (II) a grau (III) i després l'espècimen

d'interès és oxidat pel M(III), amb la conseqüent reducció, altre cop, a M(II). En aquest treball realitzarem assaigs d'electro-oxidació d'urea sobre elèctrodes de CoNi electrodepositats i oxidats, amb diferents composicions, Co, Ni i  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$  ( $0 < x < 1$ ). També sobre elèctrodes obtinguts a partir d'aliatges d'igual composició ( $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ ) però que presenten diferent fase cristal·lina (fcc i hcp). Per tant, els objectius de l'estudi seran: 1) la formació electroquímica de làmines de Co, Ni i CoNi de composició i estructura cristal·lina controlades, 2) l'oxidació superficial en cada cas i la identificació de les espècies oxidades formades, i 3) l'estudi del poder catalític de cada superfície oxidada en l'electro-oxidació d'urea en medi alcalí. Especial interès tindrem en veure la influència de la fase cristal·lina dels electrodepositats en la composició de les formes oxidades superficials que intervenen en l'electro-oxidació. Per tal d'interpretar els resultats, en l'estudi inclourem elèctrodes de Co pur, que, malgrat tenir una baixa activitat catalítica, es poden preparar electroquímicament en forma de dipòsits de fase cristal·lina fcc o hcp, analitzant també en aquest cas la influència de l'estructura cristal·lina del dipòsit en els òxids superficials formats i, en conseqüència, en l'electro-oxidació de la urea.

En alguns casos l'anàlisi de les capes superficials oxidades no serà fàcil, pel poc gruix que presenten (del ordre de pocs nanòmetres). La micro-espectroscòpia Raman permetrà distingir, de forma senzilla, entre la formació d'òxid o hidròxids. A això hi hem d'afegir la dificultat de diferenciar entre la varietat de compost amb grau d'oxidació (II) i (III) que poden formar tant cobalt com níquel o els seus aliatsges:  $\alpha\text{-M(OH)}_2$ ,  $\beta\text{-M(OH)}_2$ , MO de grau (II),  $\text{M}_3\text{O}_4$  òxid mixte, i  $\alpha\text{-MO(OH)}$  i  $\gamma\text{-MO(OH)}$  de grau (III) [25-27]. Per la identificació estructural ha estat de gran utilitat el perfil de les repetides voltametries cícliques. Un altre test realitzat que constata la clara diferència entre els diferents composts superficials formats ha estat l'estudi del procés de corrosió en cada cas.

Les imatges per microscòpia SEM de les superfícies dels elèctrodes a diferents temps d'immersió en el medi alcalí ens ha permès observar el possible creixement de les espècies oxidades amb interessants resultats. També s'ha analitzat la textura superficial per microscòpia confocal a la màxima resolució que aquesta permet. Els paràmetres obtinguts permeten veure quina influència té l'increment de l'àrea efectiva respecte de la geomètrica, donat que els depòsits amb fase hcp presenten una major rugositat superficial respecte els fcc.

## 5.2. Resum dels resultats

---

### ➤ Electrodeposició dels metalls i aliatges:

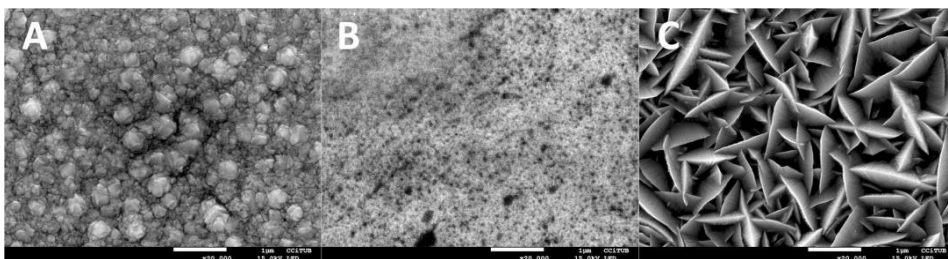
Les làmines de Co, Ni i CoNi de diferent composició i estructura cristal·lina s'han preparat sobre Si/Ti/Au, per electró-deposició potencioestàtica. La composició i fase cristallina dels dipòsits obtinguts, així com les condicions electroquímiques aplicades en cadascuna, es mostra en la taula 1. Pel que fa als electròlits, cal destacar que per a la preparació de les làmines de CoNi de diferent composició i estructura cristal·lina ha estat possible utilitzar una única dissolució contenint les dues espècies electroactives, tal com vàrem fer en el capítol 4. En el cas de les làmines de Co pur, podem veure que s'han utilitzat dissolucions i condicions diferents per obtenir dipòsits en les dues fases possibles: fcc i hcp. La càrrega depositada en tots els casos és de  $4 \text{ C cm}^{-2}$ , i tenint en compte que el rendiment faràdic per aquest dipòsits és molt similar (75-80%), el gruix dels dipòsits obtinguts és de  $2 \mu\text{m}$ , més que suficient per assegurar un cobriment total del substrat de Si/Ti/Au.

Dipòsit	Solució electrolítica	Temperatura / °C	-E / mV	Velocitat agitació / rpm
Co-fcc	Co2	21	800	-
Co-hcp	Co1	21	1000	-
Ni-fcc	Ni	21	1000	-
Co <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> -fcc	CoNi	21	1000	-
Co <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> -fcc	CoNi	26	800	300
Co <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> -hcp	CoNi	21	800	-

**Taula 5.1.** Dipòsits obtinguts (relació atòmica i fase cristallina) i condicions de deposició

### ➤ Caracterització dels dipòsits:

En les imatges de SEM, mostrades en la fig. 5.1. dels respectius dipòsits podem veure dues clares característiques: En primer lloc la diferent morfologia que presenten les làmines de fase cristal·lina fcc (fig 5.1. A,B) respecte a les de fase cristal·lina hcp (fig 5.1.C). En segon lloc la reducció de la dimensió del gra entre el Ni-fcc (fig 5.1.A) i els seus aliatges amb Co, també de fase fcc (fig 5.1. B). Les composicions o relacions atòmiques obtingudes per fluorescència de RX es mostren en la Taula 1.



**Fig. 5.1.** Imatge de SEM dels dipòsits (A) Ni-fcc, (B)  $Co_7Ni_3$ -fcc (C)  $Co_7Ni_3$ -hcp

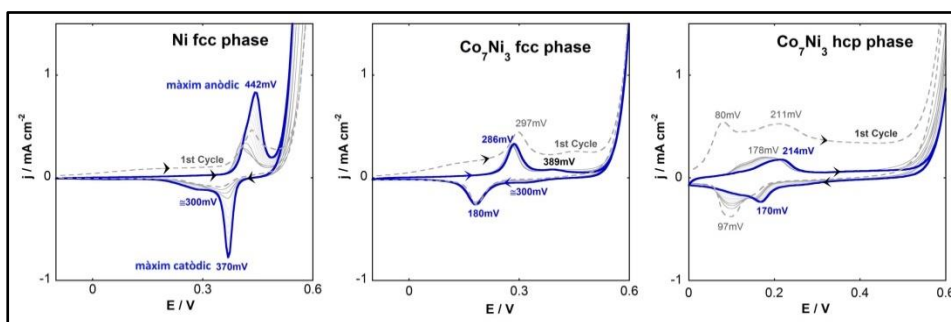
### ➤ Electro-oxidació dels dipòsits:

Les diferents mostres Si/Ti/Au/dipòsits es submergeixen en un dissolució 0.5M de NaOH aproximadament uns 5 minuts, i posteriorment es realitzen diverses voltamperometries cícliques consecutives fins a l'estabilització del perfil (aprox. 100 CVs). Durant el temps en que els dipòsits estan en contacte amb la dissolució alcalina, la superfície s'oxida a espècies M(II), formada per diferents òxid o hidròxids depenent de la composició de les lamines de dipòsit. Al iniciar les CV el que observem és el corrent anòdic corresponent a l'oxidació  $M(II) \rightarrow M(III)$ , i la posterior reducció  $M(III) \rightarrow M(II)$  (Fig. 5.2). Observem que el potencial on es troben els màxims anòdic i catòdic depèn de la composició de l'aliatge, desplaçant-se a potencials menors quan el contingut de Co augmenta.



També podem observar una evolució o desplaçament dels pics amb les repetides voltamperometries, fet que es correspon amb una modificació de les estructures oxidades inicials.

El desplaçament dels màxims anòdic i catòdic en funció de la composició de l'aliatge ens permet dir que es tracta d'òxids o hidròxids mixtes, i no una barreja de  $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ . En aquest segon cas s'obtidrien dos màxims o mínims de diferent intensitat segons la composició i posicionats als potencials del Co i Ni purs.



**Fig. 5.2.** Voltametries cícliques consecutives obtingudes a partir dels dipòsits de Ni,  $\text{Co}_7\text{Ni}_3\text{-fcc}$  i  $\text{Co}_7\text{Ni}_3\text{-hcp}$ . E vs  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  3M KCl

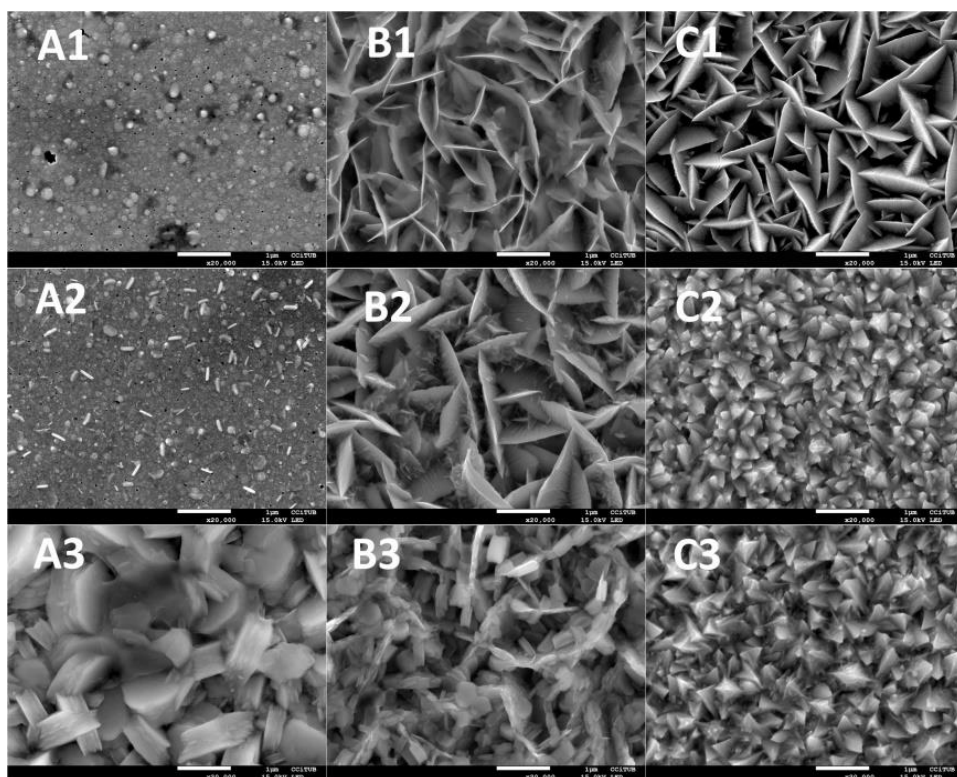
### ➤ Caracterització de les superfícies electró-oxidades per microscòpia SEM:

Finalitzat el tractament voltamperomètric, les superfícies oxidades s'observen per microscòpia SEM, per tal de saber si l'oxidació ha alterat la morfologia inicial. En els dipòsits que es mostren en la Fig. 5.3 (A1,A2,B1,B2,C1,C2) s'observa una modificació en la seva morfologia, essent l'aliatge  $\text{Co}_7\text{Ni}_3\text{-hcp}$  el que presenta el major canvi. Les mostres corresponents a Co-fcc i Co-hcp presenten poca modificació a excepció de l'aparició de petits cristalls en la superfície. No es mostren les figures dels dipòsits de Ni,  $\text{Co}_5\text{Ni}_5\text{-}$

fcc,  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc, al no apreciar-se canvis significatius de la seva morfologia (veure l'article publicat).

➤ **Evolució dels òxids superficials:**

Un dels aspectes interessants és veure com evolucionen les espècies oxidades superficials amb el temps. Per això observarem les superfícies després d'haver estat submergides en  $\text{NaOH}$  0.5M per un període de 5 hores. Les imatges que es presenten en la Figura 5.3. corresponen als dipòsits de Co-fcc, Co-hcp i  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp, i l'evolució de la seva morfologia segons el temps d'immersió en  $\text{Na(OH)}$ . Les Fig.(5.3.A3,B3,C3) mostren l'evolució observada després de les 5h d'immersió en el medi alcalí. Hi ha una clara diferència entre els canvis



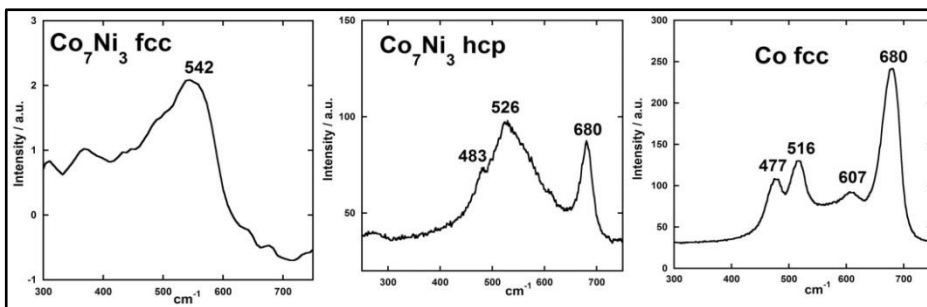
**Fig. 5.3.** Dipòsits i evolució superficial en  $\text{NaOH}$  0.5M. (A) Co-fcc, (B) Co-hcp i (C)  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp. (1) morfologia del dipòsit, (2) després de l'activació voltamperomètrica (3) després de 5 hores en  $\text{NaOH}$  0.5M

superficials observats en els dipòsits de Co i els de l'aliatge. Les superfícies de Co (Fig.5.3.A1, B1), que després de les voltametries presentaven poca diferència morfològica, només diferenciables per l'aparició de petits cristall superficials (Fig.5.3.A2, B2), mostren després de les 5h d'immersió canvis molt acusats. La superfície de Co-fcc es qui presenta la major evolució o creixement d'òxids superficials (Fig.5.3.A3).

També hi ha un gran creixement d'òxids superficials en el Co-hcp (Fig.5.3.B3), però en menor grau, podent-se encara apreciar part de la morfologia original del dipòsit (Fig.5.3.B1). A diferència d'aquestes, la superfície a partir de l'aliatge  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp, que presenta un ràpid canvi de morfologia al realitzar les voltametries (Fig.5.3.C1, C2), mostra menor evolució posterior (Fig. 5.3.C3). Les imatges del dipòsits de Ni,  $\text{Co}_5\text{Ni}_5$ -fcc,  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc i la posterior evolució en medi alcalí poden veure's en l'article publicat.

#### ➤ **Caracterització dels òxid superficials:**

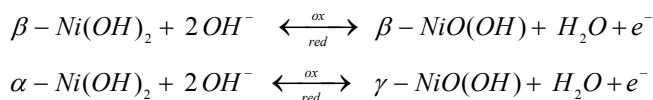
L'anàlisi de les espècies oxidades formades s'ha fet per micro-espectroscòpia Raman, que ens ha permès diferenciar si l'espècie oxidada majoritària era un òxid o un hidròxid. La zona espectral utilitzada ha estat  $300\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ . En la taula 2 mostrem un resum dels resultats d'aquest anàlisi, que hem hagut de complementar amb els obtinguts a partir de les CVs. La Fig.5.4. mostra la diferència en l'amplada de banda i intensitat entre els espectres de les òxids superficials dels aliatges  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ . L'espectre corresponent les espècies oxidades de l'aliatge en fase fcc (Fig.5.4.A) presenta una banda ampla i de poca intensitat, contràriament al de fase hcp (Fig. 5.4.B) on les bandes son molt més intenses i definides.



**Fig. 5.4.** Espectres de micro-espectroscòpia Raman entre 300-750  $\text{cm}^{-1}$  de les espècies oxidades superficials (observar la diferència d'escala entre els espectres)

L'espectre dels òxids de Co-fcc està ben descrit en la bibliografia [26,27] i correspon als modes de vibració de l'espinel·la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La banda característica d'aquest òxid mixt, corresponent al mode  $A_{1g}$  ( $680 \text{ cm}^{-1}$ ), també s'observa en l'espectre corresponent a les espècies de l'aliatge d'estructura hexagonal. En aquest cas, correspondria a l'espinel·la de fórmula  $\text{Co}_2\text{NiO}_4$ .

Les CVs permeten diferenciar entre la presència dels hidròxids  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  i  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , ja que l'oxidació i posterior reducció presenten lleugeres variacions en la posició dels màxims anòdics i catòdics, que corresponen a les equacions:



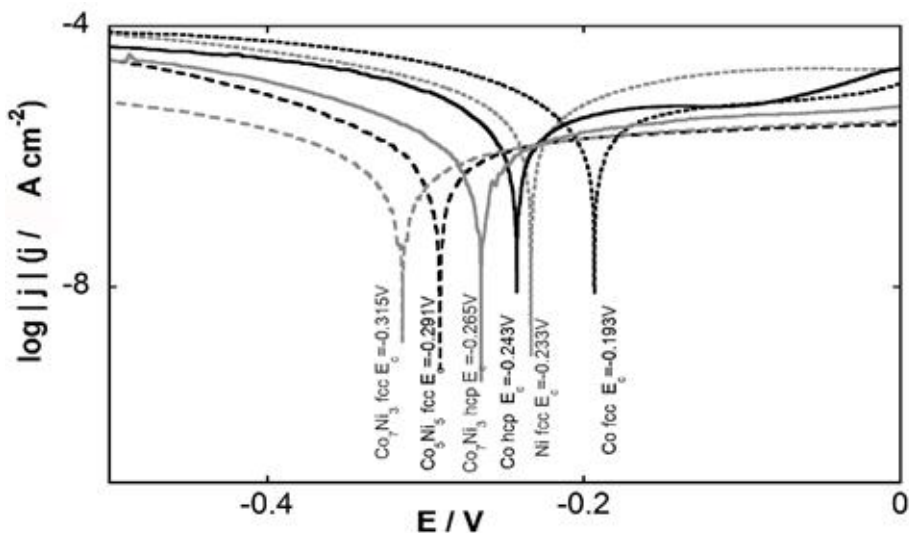
Electrodipòsit	M(II) / M(III)
Ni-fcc	$\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO(OH)}$
$\text{Co}_5\text{Ni}_5$ -fcc	$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2/\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O(OH)}$
$\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc	$\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{OH})_2/\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O(OH)}$
$\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp	$\text{Co}_2\text{NiO}_4 + \text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{OH})_2/\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O(OH)}$
Co-fcc	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co(OH)}_2/\text{CoO(OH)}$
Co-hcp	$\text{Co}_3\text{O}_4$

**Taula 5.2.** Composició de les espècies oxidades superficials

La Taula 5.2., mostra les espècies oxidades superficials detectades per a cada electrodipòsit sintetitzat, i el parell Red-Ox que intervé en la catàlisi de la urea. Una detallada descripció de la interpretació espectral i de les CV es troba en l'article publicat.

➤ **Corbes potenciodinàmiques:**

En la Fig. 5.5. pot observar-se la diferència en els potencials de corrosió ( $E_{\text{corr}}$ ) obtinguts per a cadascun dels electrodipòsits sintetitzats. S'observa que la posició del potencial de corrosió depèn tant de la composició com de la fase cristal·lina del metall o aliatge. El potencial de corrosió més positiu el presenta el Co-fcc, comportament també observat en les CVs, justificat pel creixement d'una capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en superfície (formació d'òxids passivants). L'estabilitat termodinàmica de l'espinel·la de Co(II)/Co(III) impedeix la posterior oxidació a Co(III) als potencials de treball. Aquest compost ha estat molt estudiat per

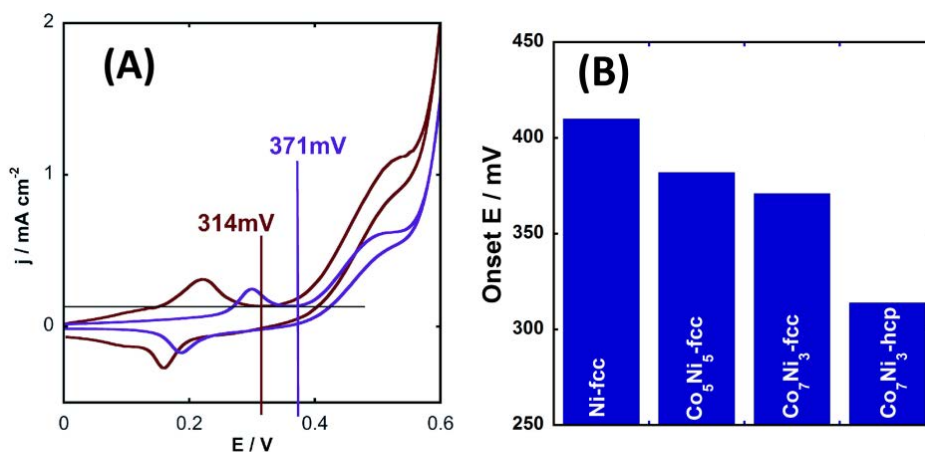


**Fig. 5.5.** Corbes potenciodinàmiques de corrosió per a diferents electrodipòsits ( $E$  vs  $\text{AgCl}/\text{Ag KCl } 3\text{M}$ )

aplicacions com en supercondensadors amb nombrosa bibliografia [9-16].

➤ **Aplicació de les mostres Si/Ti/Au/dipòsits oxidats a l'electro-oxidació de Urea:**

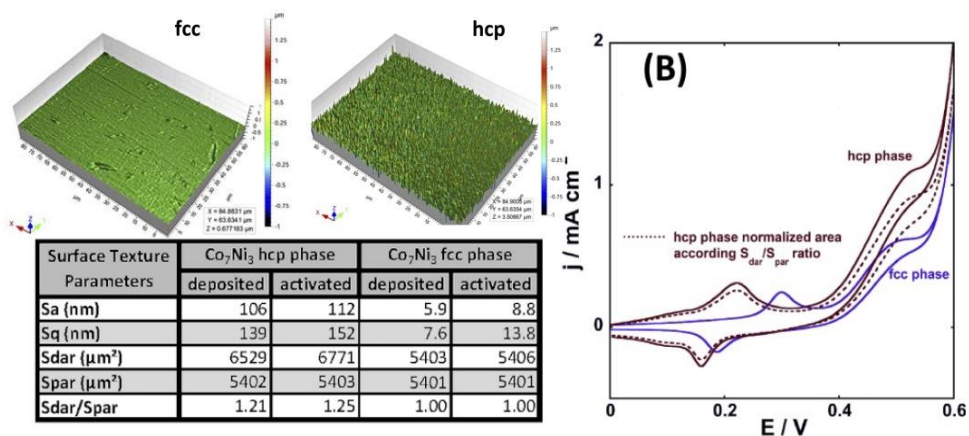
Quan electro-oxidem Urea en medi alcalí observem que l'activitat de l'elèctrode preparat és major a major quantitat de Ni en els dipòsits, el que fa pensar que els millors elèctrodes per l'electro-oxidació d'urea són els que presenten  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  superficials, encara que aquests presenten algunes desavantatges: 1) El potencial d'oxidació pel procés  $\text{M}(\text{II})/\text{M}(\text{III})$  és més elevat, i aquest potencial comença a aproximar-se al corresponent a l'oxidació del  $(\text{OH})^-$  a  $\text{O}_2$ ; per tant l'oxidació d'Urea es produeix simultàniament amb l'evolució d'oxigen, reduint l'eficiència del procés; 2). Molts estudis demostren [3,6,21,23] la major estabilitat dels aliatges de Ni amb Co, respecte els de Ni pur; i 3) L'avançament del potencial d'oxidació dels aliatges  $\text{CoNi}$  ((II) a M(III)) respecte als de níquel pur, que comporta un avançament en el potencial d'oxidació de la



**Fig. 5.6.** Potencial "onset" per l'oxidació d'urea. (A) comparativa entre els aliatges amb 70% de Co. (Color marró fase hcp, color lila per la fase fcc). (B) "onset" potencial per als diferents electro-dipòsits

urea, la qual cosa té una clara influència en el consum energètic.

Per avaluar el consum energètic d'una reacció electroquímica un dels paràmetres estudiats és el que en Anglès s'anomena "onset potential", i que correspon al potencial mínim per iniciar l'oxidació. En la Fig. 5.6. es recullen els resultats obtinguts del "onset potential", observant-se que el valor mínim correspon als elèctrodes formats per Si/Ti/Au/depòsit de  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  oxidats. L'avançament del "onset potential" permet treballar en una zona amb menys evolució d'oxigen, i per tant el rendiment sobre l'oxidació d'urea serà major. En la figura 5.7.B, es comparen les voltametries d'oxidació de la urea pels dos aliatges  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ , observant-



**Fig. 5.7.** Textura superficial i paràmetres dels aliatges  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc i  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp després de l'oxidació superficial. (B) correcció de l'àrea efectiva de l'aliatge  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp (línia discontinua).

se també una major activitat pel que fa a l'aliatge de fase hcp.

A més de l'avançament en el potencial d'oxidació observem en la Fig 5.7.B. una major activitat catalítica de l'elèctrode preparat a partir de l'aliatge hexagonal. Donada la diferent morfologia dels dos tipus d'estructura, hem fet un estudi de la textura superficial per microscòpia confocal a la resolució màxima permesa per

aquesta tècnica. Els resultats principals d'aquest estudi es mostren en la Fig. 5.7.. Efectivament, l'elèctrode obtingut a partir de l'aliatge hcp, mostra una superfície efectiva un 25% superior a l'obtinguda a partir del de fase fcc. Malgrat això, un cop feta la correcció corresponent (mostrada en la Fig. 5.7.B línia discontinua), la activitat catalítica de l'elèctrode corresponen a la fase hcp de l'aliatge, segueix tenint una activitat clarament superior al seu homòleg fcc. Per tant, les espècies catalítiques obtingudes a partir de l'oxidació de l'aliatge hcp mostren major activitat.



### 5.3. *Publicació dels resultats*

---

Els resultats complerts d'aquest estudi han estat publicats en el següent article:

- **Influence of the composition and crystalline phase of electrodeposited CoNi films in the preparation of CoNi oxidized surfaces as elèctrodes for urea electró-oxidation.**

*J. Vilana, E. Gómez, E. Vallés. Applied Surface Science (2016) 360 816-825*





## Influence of the composition and crystalline phase of electrodeposited CoNi films in the preparation of CoNi oxidized surfaces as electrodes for urea electro-oxidation



J. Vilana, E. Gómez, E. Vallés\*

Ge-CPN, Departament de Química Física and Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN<sup>2</sup>UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 September 2015

Received in revised form 28 October 2015

Accepted 8 November 2015

Available online 28 November 2015

#### Keywords:

CoNi oxidized surfaces

Electrodeposition

Catalytic substrates in basic media

Urea electro-oxidation

### ABSTRACT

Oxidized species of CoNi have been obtained by means of electrodeposition of CoNi films and posterior electro-oxidation, to obtain electrodes able to be catalysts of oxidative reactions in alkaline medium. The products of electro-oxidation formed, which depend on the composition and the crystal phase of CoNi deposits, have been identified; for this, Co-fcc, Co-hcp, Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc, Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp, Co<sub>5</sub>Ni<sub>5</sub>-fcc and Ni-fcc films have been electrodeposited and oxidized. The influence of the crystalline phase of the films in the nature of the superficial oxides formed has been demonstrated: the electrodes prepared from CoNi-fcc films contained β-Co<sub>3</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>(OH)<sub>2</sub>, while those prepared from Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp films contained Co<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> and β-Co<sub>3</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>(OH)<sub>2</sub>. The catalytic behaviour of the electro-oxidized electrodes for urea electro-oxidation was evaluated. Separate tests were performed to differentiate the influence of the composition and the crystalline structure of the initial films and, therefore, of the different oxidized species formed. The electrodes prepared by electro-oxidation of the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp films show better electro-catalytic performance for urea's oxidation than those obtained by oxidation of the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc, because they induce higher intensity, lower onset potential and lesser simultaneous oxygen evolution, becoming a good anode for urea electro-oxidation in urea electrolysis for hydrogen production or waste water treatment.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Oxidized species of cobalt (Co-Ox), nickel (Ni-Ox) and cobalt–nickel (CoNi-Ox) have been extensively investigated during many years because their interest as electrode materials to favour electrochemical reactions in alkaline media [1–4]. In the last decade, some authors have demonstrated the excellent performance of these compounds as catalysts for some electrochemical reactions, sometimes as an alternative to noble metals [1,5]. The oxidized species of Co, Ni and CoNi have been proposed as sensors of biomolecules as glucose [6] or uric acid [7], catalysts for methanol electro-oxidation [8] and electro-synthesis of hydrogen [9] or oxygen [10]. Moreover, due to their pseudocapacitive properties, they have proposed as potential materials for supercapacitors [11–18]. Recently, CoNi-Ox species have been also proposed as promising electrode materials for urea electro-oxidation, due to the interest of this reaction in the fields of environmental electrochemistry, for

urea remediation in waste water treatment, and hydrogen production [10,19–23]. The urea's electro-oxidation in alkaline medium, accompanied by water reduction:



is proposed as an alternative to the classical water electrolysis for hydrogen production. When lower is the potential necessary for the urea electro-oxidation, lower energy consumption and higher efficiency of the process, due to less simultaneous oxygen evolution.

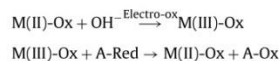
In this work we propose an easy and controllable procedure to prepare different CoNi-Ox species (from CoNi films) to be used as electrode materials for electro-catalysis. For this, the knowledge of the relation between the nature of these species and their performance as electro-catalysts in alkaline medium is necessary. CoNi films of different type are prepared by electrodeposition; after that, the films are firstly immerse in a NaOH 0.5 M solution for several minutes to form a thin layer of oxidized species of M(II), and secondly, these layers are electro-oxidized by means of successive cyclic voltammetry to favour the formation of stable oxidized species of M(III), which will be tested for urea electro-oxidation.

\* Corresponding author.

E-mail address: [e.valles@ub.edu](mailto:e.valles@ub.edu) (E. Vallés).

Most of the previous works about the application of CoNi-Ox species in catalysis of electrochemical reactions studies the performance of the catalyst as a function of the metallic Co/Ni ratio in the oxides-hydroxides [24]. In the present work, we analyze the nature of the electro-oxidized CoNi-Ox species obtained from CoNi films of different composition but, especially, from CoNi films of the same composition and different crystalline phase. Co<sub>5</sub>Ni<sub>5</sub>-fcc, Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp and Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc films are prepared by electrodeposition in a single solution and different electrodeposition conditions, according to previous results [25]. In order to identify the CoNi-Ox species formed by means the electrodeposition + electro-oxidation procedure, Ni-fcc, Co-hcp and Co-fcc films are also electrodeposited and electro-oxidized. Different solutions are used to obtain the cobalt films with the two crystalline phases [26]. Films of Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> composition are selected to test the influence of the crystalline phase of the CoNi films in the nature and performance of the CoNi-Ox species because it is not possible to obtain CoNi films of hcp phase when their cobalt percentage is lower than 70% [25,27,28]. The study will be focussed in (1) preparation and identification of the CoNi-Ox species obtained by electro-oxidation of CoNi electrodeposited films (Co<sub>5</sub>Ni<sub>5</sub>-fcc, Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp and Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc), (2) analysis of the influence of the crystalline phase of the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> in the CoNi-Ox species obtained, and (3) test of these species as catalysts for electro-oxidation of urea.

There is a general agreement that the catalytic Ni-Ox or Co-Ox species for the electro-oxidation of some molecules (A) as glucose, methanol or urea in alkaline medium are the M(III) oxy-hydroxides, of general formula MO(OH), according to the reaction:



as it has been proposed for Ni-Ox by Vedharathinam and Botte [22] in the case of urea. However, different structures or phases of oxides and hydroxides of these metals can be formed. The oxidized products of nickel are described in a review of Hall et al. [29], in which Ni(II) species ( $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO) are electro-oxidized to form Ni(III) species as  $\beta$ -NiO(OH) or  $\gamma$ -NiO(OH). The Co-Ox species have been described as  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or CoO(OH) [30–32]. The species present on CoNi films after electro-oxidation will be, at least, of the same complexity, with mixed oxides and hydroxides. Each one of these species will present a different catalytic performance for the electro-oxidation. In the current work we will characterize the superficial oxides obtained from each type of CoNi film electrodeposited, emphasizing the influence of the crystalline phase of the films on the performance of the CoNi/CoNi-Ox substrates as catalysts for urea electro-oxidation. The interest in the preparation of oxidized species of nickel and nickel alloys as electrodes for urea electro-oxidation is reflected in recent published works [10,21–23,33–36]. Oxides and hydroxides of CoNi are proposed as an improvement of those of pure-nickel because they imply a decrease of the potential necessary for the urea oxidation and an increase of the stability [10,21,34,36].

## 2. Experimental

All the deposits were potentiostatically prepared from deoxygenated solutions with pure Millipore Milli Q water. The CoNi deposits of different composition and crystalline phase (Co<sub>5</sub>Ni<sub>5</sub>-fcc and Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp) were obtained at 21 °C in a CoCl<sub>2</sub> 0.2 M + NiCl<sub>2</sub> 0.9 M + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.5 M, pH 3, solution ("CoNi Solution"). The Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc deposits were prepared by using the same electrolytic bath, but at 26 °C and in stirring conditions (300 rpm). The pure Ni-fcc deposits were obtained at 21 °C in a NiCl<sub>2</sub> 0.5 M + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.5 M, pH 3, solution ("Ni Solution"). The pure Co-hcp deposits were obtained

**Table 1**  
Solutions and conditions of electrodeposition to obtain the different films.

Deposit	Electrolytic solution	Temperature (°C)	E (mV)	Stirring speed (rpm)
Co-fcc	Co2	21	-800	-
Co-hcp	Co1	21	-1000	-
Ni-fcc	Ni	21	-1000	-
Co <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> -fcc	CoNi	21	-1000	-
Co <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> -fcc	CoNi	26	-800	300
Co <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> -hcp	CoNi	21	-800	-

at 21 °C in a CoCl<sub>2</sub> 0.5 M + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.5 M, pH 3, solution ("Co1 Solution"), whereas the Co-fcc deposits were prepared at 21 °C in a CoCl<sub>2</sub> 0.5 M + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 0.5 M solution, at pH 1.5 adjusted with HCl ("Co2 Solution").

The deposits were prepared on flat silicon pieces with a Ti(10 nm)/Au(100 nm) seed layer (supplied by IMB-CNM.CSIC (Centro Nacional de Microelectrónica)); the exposed area of the substrates in the solution was 0.25 cm<sup>2</sup>. A platinum spiral and an Ag/AgCl/KCl 3 M (Metrohm) were used as auxiliary and reference electrodes, respectively. For the electro-oxidation of both deposits and urea, a Luggin capillary with NaOH 0.5 M was used to contact the reference electrode with the working solution. The electrochemical experiments (preparation of deposits and oxidation of deposits and urea) were carried out with a Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT30, controlled with the GPES software.

The composition of the deposits was determined by an X-ray Fluorescence (XRF) Fischerscope system XDAL with WinFTM XDAL Ver6.19 software. Both the electrodeposited materials and the corresponding oxidized species were observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) by using JSM-7100F JEOL equipment. The thickness and roughness of the CoNi films were determined by a Leica DCM 3D interferometer and LeicaMap software. Raman microspectroscopy analysis was performed with a LabRam with a 532 nm green LED.

The electrodes for urea electro-oxidation were prepared by consecutive cyclic voltammeteries of the prepared metallic electrodeposits in a 0.5 M NaOH solution, in order to obtain the oxidized species. A 0.5 M NaOH + 0.1 M urea solution (with analytical grade reagents) was used for the test of urea oxidation over the oxidized deposits.

The electrodeposits prepared were also introduced in a 0.5 M NaOH solution for both the corrosion test and the accumulation of oxidized species (Co-Ox, Ni-Ox, CoNi-Ox) in order to identify them by Raman. For the corrosion test, after the stabilization of the potential ( $E_{ss}$ ) in open circuit conditions, potentiodynamic curves at 0.1 mV s<sup>-1</sup> were recorded from  $E_{ss} - 300$  mV to around  $E_{ss} + 400$  mV.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and characterization of the electrodeposits

Electrodeposition of the films was performed by using the electrolytic solutions described in Section 2 and the conditions detailed in Table 1. The charge deposited was  $Q = 4$  C cm<sup>-2</sup> in all the cases. The thickness of the deposited films was 1.5–2  $\mu$ m, depending on the morphology and grain size of each deposit. The conditions to prepare the pure metals have been selected according to the bibliography, in order to obtain the desired crystalline phase [26]. The SEM images of the different deposits prepared are shown in Fig. 1. The films of pure metals present the expected morphology, according to the preparation conditions: the nickel film shows a nodular morphology, characteristic of the Ni-fcc crystalline phase, whereas the cobalt deposits show very different morphologies as corresponds to their different crystalline phase: fine grained for the



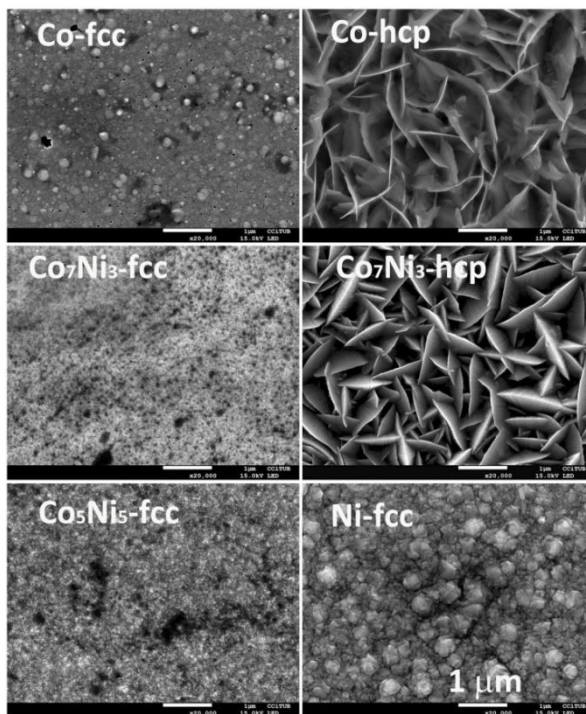


Fig. 1. SEM images of the electrodeposited films.

Co-fcc and acicular and rough for the Co-hcp deposits, previously characterized [26].

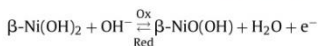
The morphology of the CoNi deposits seems already corroborate the crystalline phase desired in each case: the hcp phase for one of the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  deposits (acicular and rough) and the fcc phase for the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  and  $\text{Co}_5\text{Ni}_5$  deposits (flat and fine-grained). Really, when X-ray diffraction was used to characterize these deposits, these crystalline phases were corroborated, and we can affirm that  $\text{Co}_5\text{Ni}_5$ -fcc,  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc,  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp have been obtained (Fig. 2).

### 3.2. Electro-oxidation of the electrodeposits

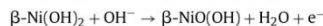
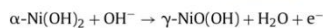
The synthesized electrodeposits were introduced for 5 min in NaOH 0.5 M to oxidize the metals to metal(II) hydroxides. After that, and in order to induce the formation of  $\text{MO}(\text{OH})$  species, the substrates were subjected to successive cyclic voltammetry (CV) in the same solution, in the  $-0.1$  to  $0.6\text{V}$  range, to attain a constant voltammetric profile (50 cycles for Co samples and 100 cycles for Ni and CoNi samples). Fig. 3 shows the evolution of the voltammetric profile from the first scan (dotted line) to the successive ones (grey lines) and the final stationary scan (blue solid line). The voltammetry profile is in each case different and we try to interpret those of the CoNi deposits taking into account those corresponding to the pure metals and the bibliographic information.

In the case of nickel deposits, the oxidation of the Ni(II) to Ni(III) species has been analyzed in Fig. 3, Ni-fcc. The stationary sweep

shows that the oxidation peak has been shifted to positive potentials, up to  $440\text{mV}$ . The main reduction current appears as a peak centred at  $370\text{mV}$ . There is a general agreement to assign this couple to the following reaction [3,30,32,37]:



depending on the  $\text{OH}^-$  concentration and the nature of the alkaline cation [32], being the  $\beta$  one of the two forms of nickel hydroxides and oxy-hydroxides described [2,3,29,30]:



The  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  is the more crystalline phase and thermodynamically more stable of the nickel (II) hydroxides. In alkaline media, the  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  evolves to  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ; this evolution can occur by ageing or it can be observed in the cyclic voltammetry as a shift of the anodic and cathodic peaks to more positive potentials, as described by Kim and Kim [3]. A similar peaks shift was also observed in alloy films of NiPt by Huang et al. [37]. The peak/shoulder appearing at  $300\text{mV}$  in the cathodic scan can be assigned to a partial reduction of some  $\text{NiO}(\text{OH})$  to  $\alpha$ -hydroxide. The first scan of the Co-fcc/ $\text{Co}(\text{OH})_2$  and Co-hcp/ $\text{Co}(\text{OH})_2$  substrates show a significant oxidation, especially in the case of the Co-hcp. After that, the stationary voltammetric profiles show a clear passivation of the surface, being more pronounced in the case of the Co-fcc

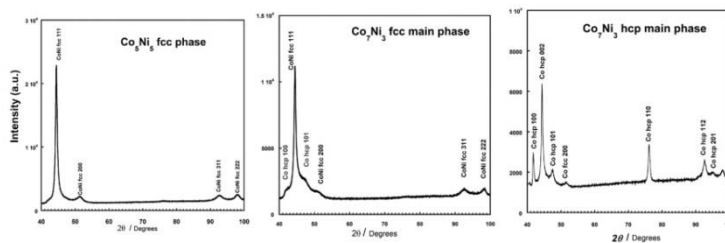


Fig. 2. XRD of electrodeposited CoNi films of Fig. 1.

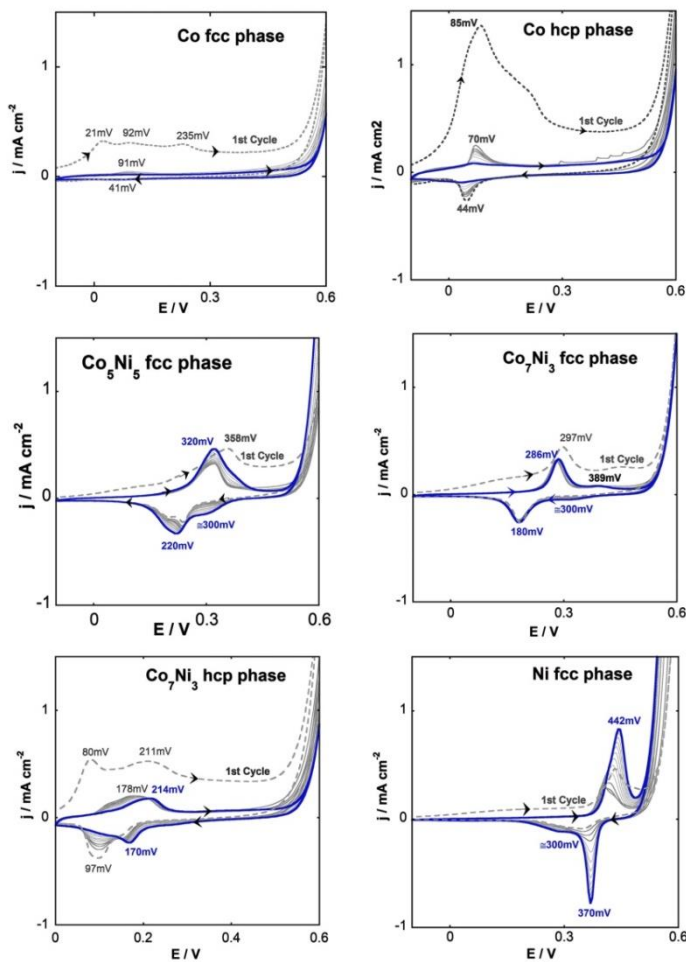


Fig. 3. Cyclic voltammeteries in NaOH 0.5 M, at  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , of the electrodeposited films, after immersion during 5 min in NaOH 0.5 M.  $E$  vs Ag/AgCl KCl 3 M reference electrode. (For interpretation of the references to colour in the text, the reader is referred to the web version of this article.)

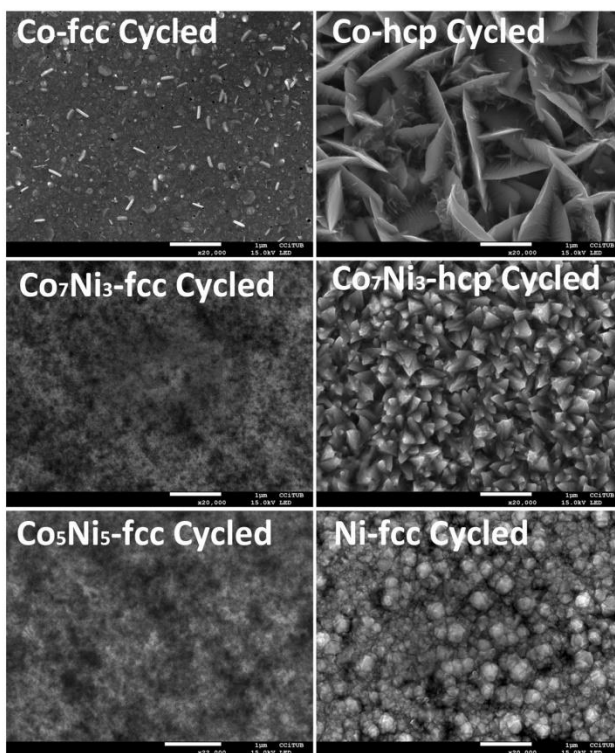


Fig. 4. SEM images of the oxidized surfaces after the voltammetric scans.

film, in which current is not detected after a few cycles (except the oxygen evolution at  $E > 550$  mV). Therefore, a passivating layer of Co-Ox is formed, probably of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , because this cubic spinel is the more stable of the Co-Ox species [38,39]. The oxidation of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  to  $\text{Co}_3\text{O}_4$  leads to a passivation of the substrate. Oxidation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to  $\text{CoO}(\text{OH})$  is not detected in Fig. 3, because the corresponding oxidation peak should appear just before of oxygen evolution and it is not observed. The stability of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel does not favour its electro-oxidation to form  $\text{CoO}(\text{OH})$  [24]. The presence of the passivating layer also justifies the lowering of the oxygen evolution during the sweeps.

The voltammetry profiles of the oxidized CoNi films are intermediate between those of oxidized films of Co and Ni, although the specific voltammetric response depends on the composition and crystalline phase of the alloy films. When the Co content in the CoNi films increases, the potential of the peaks of the  $\text{M}(\text{II}) \leftrightarrow \text{M}(\text{III})$  couple shifts to lower values; moreover, the intensity of the peaks decreases, in agreement with other works [9,14,21,24,40,41]. This demonstrates that the CoNi-Ox compounds obtained in NaOH solution are mixed hydroxides of Ni(II) and Co(II), instead of a mixture of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . The same behaviour has been also observed for other bimetallic hydroxides of cobalt as  $\text{FeCo}$  [42]. Moreover, according to the peaks position we assign them to the  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}(\text{OH})$  couple and not to the  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}/\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}(\text{OH})$ . Therefore, we propose that during the electro-oxidation of the immersed CoNi

films in NaOH,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}(\text{OH})$  is the oxidized species mainly formed.

On the other hand, all the voltammeteries of the oxidized species of CoNi-fcc electrodeposited films show the cathodic shoulder at 300 mV previously described in the Ni-fcc voltammetry, which position is independent of the composition. Then, the CoNi-fcc oxidized films contain some amount of  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  in their surfaces. The voltammetric profile of the oxidized  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp films is different, showing the peaks at less positive potentials; moreover, the shoulder at 300 mV does not appear.

Fig. 4 shows the SEM images of each deposit after the immersion in the NaOH solution and the posterior voltammetric activation, according to the voltammeteries of Fig. 3. The comparison of these images with those obtained before the voltammetric treatment (Fig. 1) allows detecting the changes produced in the surface. Both Co-fcc and Co-hcp films maintain their original morphology, although the surface presents now small new crystals, probably of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oxides, as it will be seen later. The films of fcc phase (Ni-fcc,  $\text{Co}_5\text{Ni}_5$ -fcc,  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc) show little superficial modification and the oxidized layer cannot be appreciated. The  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp film shows an evolution of its morphology during the voltammetric cycling.

New replicas of each type of electrodeposit were immersed in 0.5 M NaOH for 5 h at  $22^\circ\text{C}$  to induce a significant oxidation of  $\text{M}(\text{II})$ ; after that, the oxidized layer formed in each case was observed by SEM and posteriorly analyzed by means of Raman microscopy. The results are shown in Fig. 5.



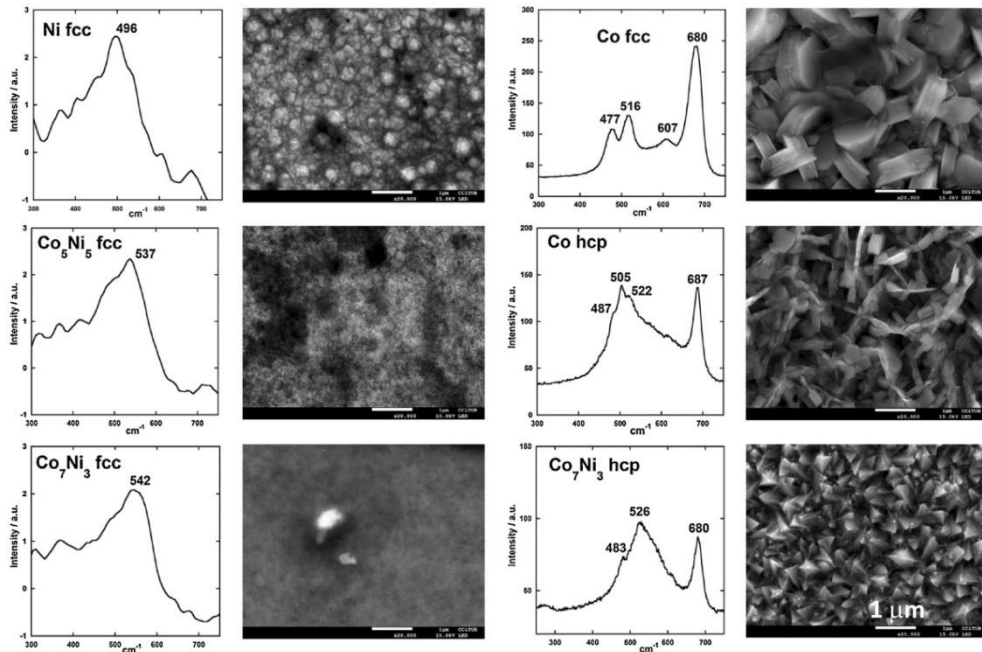


Fig. 5. SEM images of the oxidized surfaces after immersion of the deposits in NaOH 0.5 M during 5 h (scale bar: 1  $\mu\text{m}$ ) and the corresponding Raman spectra in the 300–700  $\text{cm}^{-1}$  region.

The surface of the two types of Co deposits (Co-fcc and Co-hcp) shows a significant amount of oxidized species instead of the original morphology. Big crystals are observed, of similar shape than those detected after the voltammetric cycling of the deposit in NaOH. The Raman spectrum of the oxidized Co-fcc film shows the characteristic bands  $3F_{2g}$  (477 and 516  $\text{cm}^{-1}$ ),  $E_g$  (607  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $A_{1g}$  (680  $\text{cm}^{-1}$ ) of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel [17,32,39,43–46]. This intense band at 680  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the octahedral coordination of Co(III)-O in the spinel [45]. Therefore, the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is the oxidized species formed from the Co-fcc films, both by immersion in NaOH during long time or by electro-oxidation in the same medium and, in both cases, the surface is passivated. The image corresponding to the Co-hcp deposit shows also crystals of oxidized species on the surface, but in a lesser amount than that of Co-fcc. In the corresponding Raman spectrum, the band at 687 of the  $A_{1g}$  mode appears, but the other vibrational modes seem to be hidden by the wide band [44,46] at 505  $\text{cm}^{-1}$ . The differences in the spectrum respect to that of the Co-fcc demonstrate the presence of a new oxidized species as well as the importance of the underlying metallic crystalline phase in the oxidized species formed. The wide band at 505  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the presence of  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  in a mixed crystalline structure  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$  spinel [30,32]. The differences in the oxidized species formed over deposits of Co-fcc ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) and Co-hcp ( $\text{Co}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ) justify also their different voltammetric behaviour, reflected in the small redox couple at 70/44 mV, assigned to the  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoO}(\text{OH})$  redox process.

The spectrum corresponding to the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp films shows similar profile that of the Co-hcp; therefore, the oxidized surface

corresponds to a spinel ( $\text{Co}_2\text{NiO}_4$ ) and a  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  mixed hydroxide.

The SEM images of the oxidized surfaces of the deposits of cubic phase (Ni-fcc,  $\text{Co}_5\text{Ni}_5$ -fcc and  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc) in Fig. 5 are almost identical to those of Fig. 4. Therefore, the voltammetric treatment or an immersion during long time in the alkaline solution leads to a very thin layer of oxides. This agrees with the very low intensity of the Raman bands in the spectra of these three deposits. According to the Raman spectra and the voltammetry experiments, the oxidized surfaces from CoNi films of cubic phase contain a thin layer of  $\beta\text{-Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  crystalline, with a small amount of a poorly crystalline phase of  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (out of Raman sensitivity).

The corrosion test of the electrodeposited films has been also made in the NaOH 0.5 M solution. Fig. 6 shows the typical potentiodynamic curves (in logarithmic form) to determine the values of the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) for each deposit in the alkaline medium.

The values obtained of the  $E_{\text{corr}}$  in alkaline medium for the different deposits obtained are dependent of the nobility of the metals, their crystalline phase and the passivating layers formed. Although nickel is a nobler metal than cobalt, the Co-fcc deposits have higher corrosion potential due to the formation of the passivating  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , as it can be observed also in the anodic branch of the Co-hcp curve. When the blocking of the surface is not complete, the Ni film presents higher  $E_{\text{corr}}$  than the Co one. The Co-hcp films, with the  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  species, less passivating than the pure  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , present a lower value of the  $E_{\text{corr}}$  than the Co-fcc films.

The alloy deposits show higher corrosion tendency than pure-metal deposits. CoNi-fcc deposits show a decrease in the  $E_{\text{corr}}$  value



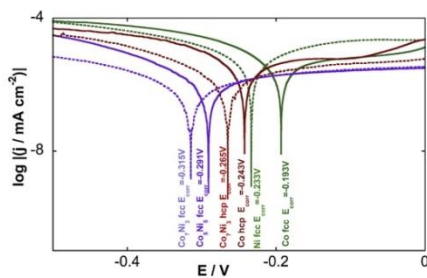


Fig. 6. Potentiodynamic curves in NaOH 0.5 M, at  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , for the different electrodeposited films. E vs Ag/AgCl KCl 3 M reference electrode.

with increasing the cobalt percentage. However, the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp presents higher  $E_{\text{corr}}$  than  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc due to the presence of the blocking spinel oxides on the surface ( $\text{Co}_2\text{NiO}_3$ ), next to the  $\beta\text{-Co}_2\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  species.

### 3.3. Effective area of the $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc and $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp electrodeposits

The SEM images of Figs. 2, 4 and 5 show significant morphological differences between the two  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  deposits, either before or after oxidation. The effective area of the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp films (with higher roughness) will be higher than that of the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc ones. However, to study the behaviour of the CoNi films of the same composition but different crystalline phase on the urea electro-oxidation, the effect of the roughness must be minimized, to avoid misunderstandings in the results interpretation. Then, effective areas of the two types of  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  electrodes will be calculated by means of confocal microscopy.

Fig. 7 shows the 3D images of CoNi and CoNi-oxidized surfaces obtained by a confocal microscopy with a EPL150x/1.2 Leica lens. A lens of the highest magnification was used for a maximum resolution of the texture. Table 2 shows four of the more significant surface texture parameters obtained from the surfaces analyzed in Fig. 7:  $S_a$  (3D amplitude parameter equivalent to the  $R_a$  of a 2D profile) and  $S_q$  (3D amplitude parameter equivalent to the  $R_q$  of a 2D profile). As it can be seen, the amplitude parameters commonly used to evaluate the surface roughness ( $S_a$  and  $S_q$ ) are only of a few nanometres in the case of the deposits of fcc phase, and

Table 2

Surface texture parameters  $S_a$  and  $S_q$ , projected area  $S_{\text{par}}$  and developed area  $S_{\text{dar}}$ .

Surface texture parameters	$\text{Co}_7\text{Ni}_3$ hcp phase		$\text{Co}_7\text{Ni}_3$ fcc phase	
	Deposited	Activated	Deposited	Activated
$S_a$ (nm)	106	112	5.9	8.8
$S_q$ (nm)	139	152	7.6	13.8
$S_{\text{dar}}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	6529	6771	5403	5406
$S_{\text{par}}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	5402	5403	5401	5401
$S_{\text{dar}}/S_{\text{par}}$	1.21	1.25	1.00	1.00

hundreds nanometres for the hcp. The most important parameters for our application are the  $S_{\text{par}}$  and  $S_{\text{dar}}$ . The  $S_{\text{par}}$  parameter is the flat projected area (same area of the microscope field of view) and  $S_{\text{dar}}$  gives the developed area (area of an equivalent flat surface obtained by stretching all the mountains and valleys) [47]. The  $S_{\text{dar}}/S_{\text{par}}$  ratio informs us about the contribution of the roughness to the actual surface. According to the  $S_{\text{dar}}/S_{\text{par}}$  ratio, the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp surface shows an effective area of 120% respect of the geometrically measured, while the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc has same area than the macroscopically measured, as it is expected for a very fine-grained deposit. For the surfaces of Co-hcp films, an increase up to 125% of the measured macroscopic area is obtained, whereas the surfaces of Co-fcc present the geometrically measured value.

### 3.4. Influence of the composition and crystalline phase of the CoNi films on the oxidized species used as catalysts for urea electro-oxidation

The different deposited films were oxidized by means of 100 consecutive voltammetric scans in NaOH 0.5 M. After the surface oxidation, urea was added to the solution and, after homogenization, new voltammetric profiles in the NaOH 0.5 M + urea 0.1 M solution were recorded. The electrocatalytic performance of the different oxidized deposits for the urea electro-oxidation was analyzed and interpreted.

Fig. 8A shows the voltammetric profiles obtained over the oxidized fcc deposits. The maximum of the urea electro-oxidation appears at around 0.5 V, followed by the drastic current increase due to oxygen evolution. Taking into account the oxidized species detected on the fcc deposits and the curves recorded in Fig. 8A, the catalytic activity of the  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  species increases from  $x=1$  to  $x=0$ , as it was described by Yan et al. [21]. The  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  from pure nickel deposit presents the highest urea oxidation current. However, there is an advancement of the potential to start the urea

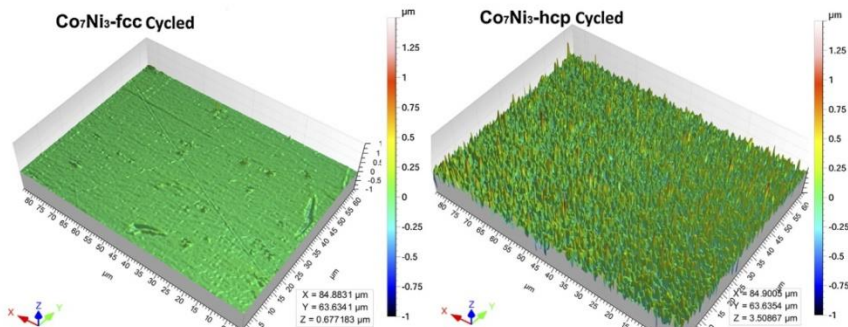
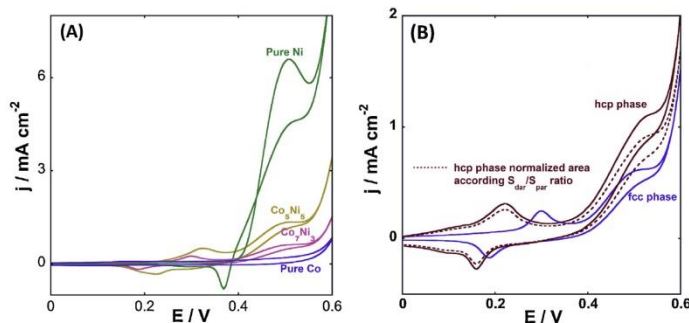
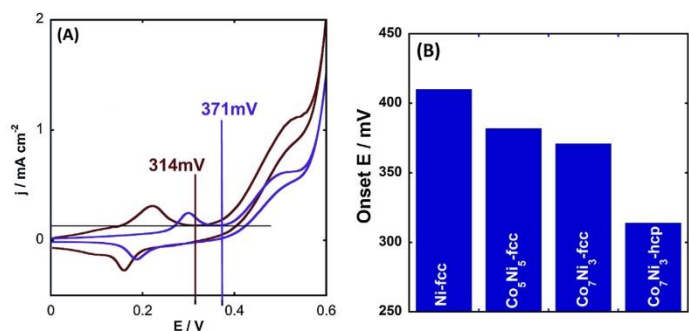


Fig. 7. Surface texture images of the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -fcc and  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp after surface electro-oxidation.



**Fig. 8.** Cyclic voltammies at 50 mV s<sup>-1</sup> in NaOH 0.5 M + 0.1 M urea solution of the different oxidized deposits with fcc crystalline phase (A) and oxidized deposits of the same composition but different phase Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc and Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp (B). E vs Ag/AgCl KCl 3 M reference electrode.

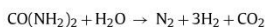


**Fig. 9.** Cyclic voltammies in NaOH 0.5 M + 0.1 M urea solution, at 50 mV s<sup>-1</sup>, of the oxidized Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> deposits showing the onset potential of urea electro-oxidation (A), and onset potential values for different Co content in the films and different crystalline phase (B). E vs Ag/AgCl KCl 3 M reference electrode.

electro-oxidation when the cobalt content in the alloy increases, as will be discussed later.

Fig. 8B allows us to compare the effect of the crystalline phase of the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> deposits in the posterior superficial oxidation and catalytic behaviour for urea electro-oxidation. The crystalline phase of the initial films has a clear influence in the catalytic performance of the oxidized electrodes. In order to correct the effect of the higher roughness of the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp film respect to the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc, the normalized curve according to the  $S_{dar}/S_{par}$  ratio is also included. The geometrical area was corrected by the factor of 1.25 corresponding at the  $S_{dar}/S_{par}$  value. With this correction, the effective areas for both films can be considered equal and, then, the different catalytic performance has to be attributed exclusively to the different crystalline phase of the CoNi as-deposited films.

The onset potential (potential from which the urea electro-oxidation begins) is an important parameter when urea is used for H<sub>2</sub> production. A lower onset oxidation potential minimizes the gap between anode and cathode in a two electrodes cell for the global reaction of urea:



As it can be seen in Fig. 9, the onset potential for urea electro-oxidation is lower as the Co percentage in the films increases, but the biggest difference is observed between the oxidized surfaces of the deposits of the same composition (Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>) but

different crystalline phase (fcc and hcp): when the cobalt percentage increases from 0 to 70 at.%, the onset potential advances almost 40 mV, although the current of the oxidation peak clearly decreases (Fig. 8A). However, for a fixed composition (Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>), an advancement of 57 mV in the onset potential is observed for the film of hcp phase, accompanied by a clear current increase (almost the double) (Fig. 8B).

The stability of the CoNi-Ox catalysers has been corroborated because the voltammetric profiles for urea electro-oxidation are equal before and after more than 100 successive cycles. This behaviour is similar than that observed for other Ni-Ox [22] and CoNi-Ox [10,21,34,36] catalysers, detected by means chronoamperometric tests.

Therefore, the electrochemical preparation of oxidized Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp films can be a new method to prepare catalysts with good performance for urea electro-oxidation. Moreover, the lower contribution of the oxygen evolution during urea oxidation induced by the hcp-CoNi films increases the efficiency of the reaction. Electrodes from pure-Co films have not being considered due to their very low sensitivity to the urea electro-oxidation (Fig. 8A).

#### 4. Conclusions

The (electrodeposition + surface electro-oxidation) method has been revealed able to obtain CoNi oxidized electrodes as catalysers



for urea electro-oxidation in alkaline medium. The electrodeposition has permitted the preparation of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  films of the same composition but different crystalline structure. After voltammetric activation in alkaline medium, the oxidized layer formed is different depending on the crystalline phase of the as-deposited CoNi film. The electrodes prepared from CoNi-fcc films have superficial  $\beta\text{-M}(\text{OH})_2$  hydroxides, while those prepared from  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp films present a highly crystalline  $\text{Co}_2\text{NiO}_4$  oxide (mixed spinel) next to the  $\beta\text{-M}(\text{OH})_2$ . Because the catalytic species for compounds oxidation as urea are the different oxidized species formed from the fcc or the hcp deposits, the catalytic effect of the electrodes on urea electro-oxidation depends on the crystalline structure of the as-deposited CoNi films.

The presence of Co in the deposited CoNi films decreases the current of urea oxidation, although it advances the potential for the electro-oxidation, which is an advantage in the urea's electrolysis for hydrogen production. The performance of oxidized  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp films for urea electro-oxidation is good, with a higher anodic current than that of the oxidized film-fcc, the lowest potential for the electro-oxidation and the lowest oxygen evolution of all the CoNi films. The electrode prepared from  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$ -hcp alloy becomes a good material as anode for urea electro-oxidation.

### Acknowledgements

This work has been supported by contract CQT2010-20726 from MINECO (Spanish Economy and Competitiveness Ministry). The authors wish to thank the Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiT-UB) for the use of their equipment and the IMB-CNM-CSIC (Centro Nacional de Microelectrónica) for the preparation of the substrates used.

### References

- [1] Y.E. Roginskaya, O.V. Morozova, E.N. Lubnin, Y.E. Ulitina, G.V. Lopukhova, S. Trasatti, Characterization of bulk and surface composition of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$  mixed oxides for electrocatalysis, *Langmuir* 13 (1997) 4621–4627.
- [2] M.S. Kim, T.S. Hwang, K.B. Kim, A study of the electrochemical redox behavior of electrochemically precipitated nickel hydroxides using electrochemical quartz crystal microbalance, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1537–1543.
- [3] M.S. Kim, K.B. Kim, A study on the phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxides using an electrochemical quartz crystal microbalance, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 507–511.
- [4] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac-Epée, J.M. Tarascon, Electrochemical and Raman studies of beta-type nickel hydroxides  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$  electrode materials, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2614–2620.
- [5] F. Wolfart, A.L. Lorenzen, N. Nagata, M. Vidotti, Nickel/cobalt alloys modified electrodes: synthesis, characterization and optimization of the electrocatalytic response, *Sens. Actuators B* 186 (2013) 528–535.
- [6] M.A. Kiani, M.A. Tehrani, H. Sayahi, Reusable and robust high sensitive non-enzymatic glucose sensor based on  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoparticles, *Anal. Chim. Acta* 839 (2014) 26–33.
- [7] B. Singh, F. Laffir, C. Dickinson, T. McCorma, E. Dempsey, Carbon supported cobalt and nickel based nanomaterials for direct uric acid determination, *Electroanalysis* 23 (2011) 79–89.
- [8] X. Tarrús, M. Montiel, E. Vallés, E. Gómez, Electrochemical oxidation of methanol on CoNi electrodeposited materials, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 6705–6713.
- [9] S. Baranton, C. Coutanceau, Nickel cobalt hydroxide nanoflakes as catalysts for the hydrogen evolution reaction, *Appl. Catal. B: Environ.* 136–137 (2013) 1–8.
- [10] R. Ding, L. Qi, M. Jia, H. Wang, Facile synthesis of mesoporous spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanostructures as highly efficient electrocatalysts for urea electro-oxidation, *Nanoscale* 6 (2014) 1369–1376.
- [11] H. Chen, L. Hu, M. Chen, Y. Yan, L. Wu, Nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 934–942.
- [12] Z. Fan, J. Chen, K. Cui, F. Sun, Y. Xu, Y. Kuang, Preparation and capacitive properties of cobalt–nickel oxides/carbon nanotube composites, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2959–2965.
- [13] R.P. Silva, S. Eugénio, R. Duarte, T.M. Silva, M.J. Carmezim, M.F. Montemor, Electrochemical response of 70Co–30Ni highly branched 3d-dendritic structures for charge storage electrodes, *Electrochim. Acta* 167 (2015) 13–19.
- [14] V. Gupta, S. Gupta, N. Miura, Potentiostatically deposited nanostructured  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors, *J. Power Sources* 175 (2008) 680–685.
- [15] G. Wang, L. Zhang, J. Kim, J. Zhang, Nickel and cobalt oxide composite as a possible electrode material for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources* 217 (2012) 554–561.
- [16] J.P. Cheng, L. Liu, J. Zhang, F. Liu, X.B. Zhang, Influences of anion exchange and phase transformation on the supercapacitive properties of  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ , *J. Electroanal. Chem.* 722–723 (2014) 23–31.
- [17] A.D. Jagdale, V.S. Kumbhar, R.N. Bulakhe, C.D. Lokhande, Influence of electrodeposition modes on the supercapacitive performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrodes, *Energy* 64 (2014) 234–241.
- [18] H.B. Li, M.H. Yu, X.H. Lu, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, Y.X. Tong, G.W. Yang, Amorphous cobalt hydroxide with superior pseudocapacitive performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 745–749.
- [19] D. Wang, W. Yan, G.G. Botte, Exfoliated nickel hydroxide nanosheets for urea electrolysis, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1135–1138.
- [20] M. Vidotti, M.R. Silva, R.P. Salvador, S.I. Cordoba, L.H. Dall'Antonia, Electrochemical oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4030–4034.
- [21] W. Yan, D. Wang, G.G. Botte, Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation, *Electrochim. Acta* 61 (2012) 25–30.
- [22] V. Vedharathinam, G.G. Botte, Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 81 (2012) 292–300.
- [23] R.L. King, G.G. Botte, Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis, *J. Power Sources* 196 (2011) 9579–9584.
- [24] S. Sun, Z.J. Xu, Composition dependence of methanol oxidation activity in nickel–cobalt hydroxides and oxides: an optimization toward highly active electrodes, *Electrochim. Acta* 165 (2015) 56–66.
- [25] J. Vilana, E. Gómez, E. Vallés, Electrochemical control of composition and crystalline structure of CoNi nanowires and films prepared potentiostatically from a single bath, *J. Electroanal. Chem.* 703 (2013) 88–96.
- [26] E. Gómez, E. Vallés, Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 693–700.
- [27] J. Vilana, D. Escalera, E. Gómez, E. Vallés, Electrochemical synthesis of  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  and  $\text{Co}_8\text{Ni}_4$  nanorods with controlled crystalline phase. Application to methanol electrooxidation, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 669–674.
- [28] V.M. Prida, J. Garcia, I. Iglesias, V. Vega, D. Görlitz, K. Nielsch, E. Díaz, R. Mendoza, A. Ponce, C. Luna, Electroplating and magnetostructural characterization of multisegmented  $\text{Co}_{54}\text{Ni}_{46}/\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$  nanowires from single electrochemical bath in anodic alumina templates, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 263, 7 pp.
- [29] D.S. Hall, D.J. Lackwood, C. Beck, B.R. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. A* 471 (2014) 20140792, 65 pp.
- [30] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodisks, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 111–119.
- [31] Y. Du, K.M. Ok, D. O'Hare, A kinetic study of the phase conversion of layered cobalt hydroxides, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4450–4459.
- [32] C. Buriel, Y. Vanbrabant, H. Goethals, T. Thys, L. Dupin, Raman spectroscopy as a tool to characterize heterogeneous  $(\text{Co}^{\text{II}}/\text{OH})$  (Katanga Province, Democratic Republic of Congo), *Spectrochim. Acta A* 80 (2011) 138–147.
- [33] W. Yan, D. Wang, G.G. Botte, Electrochemical decomposition of urea with Ni-based catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 221–226.
- [34] W. Xu, H. Zhang, G. Li, Z. Wu, Nickel–cobalt bimetallic anode catalysts for direct urea fuel cell, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5863, 6 pp.
- [35] V. Vedharathinam, G.G. Botte, Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  catalyst in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 660–665.
- [36] W. Yan, D. Wang, G.G. Botte, Template-assisted synthesis of Ni–Co bimetallic nanowires for urea electrocatalytic oxidation, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 1217–1222.
- [37] J.J. Huang, W.S. Hwang, Y.C. Weng, T.C. Chou, Transformation characterization of  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  in Ni–Pt films using an electrochemical quartz crystal microbalance for ethanol sensors, *Mater. Trans.* 51 (2010) 2294–2303.
- [38] Y. Oaki, S. Kajiyama, T. Nishimura, T. Kato, Selective synthesis and thin-film formation of  $\alpha$ -cobalt hydroxide through an approach inspired by biomimetalization, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4140–4142.
- [39] L.M. Afrehaity, J.M. Joseph, M.C. Biesinger, D.A. Guzonas, J.C. Wren, Gamma-radiolysis-assisted cobalt oxide nanoparticle formation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 1014–1024.
- [40] Z.A. Hu, Y.L. Xie, Y.X. Wang, H.Y. Wu, Y.Y. Yang, Z.Y. Zhang, Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2737–2741.
- [41] G. Hu, C. Tang, C. Li, H. Li, Y. Wang, H. Gong, The sol–gel-derived nickel–cobalt oxides with high supercapacitor performances, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A695–A699.

- [42] M.G. Kast, L. Trotochaud, A.M. Smith, S.W. Boettcher, M.S. Burke, Cobalt–iron (oxy) hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: the role of structure and composition on activity, stability and mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 3638–3648.
- [43] C.F. Windisch, K.F. Ferris, G.J. Exarhos, Synthesis and characterization of transparent conducting oxide cobalt–nickel spinel films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1647–1651.
- [44] M.N. Iliev, P. Silwal, B. Loukya, R. Datta, D.H. Kim, N.D. Todorov, N. Pachauri, A. Gupta, Raman studies of cation distribution and thermal stability of epitaxial spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  films, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 033514, 5 pp.
- [45] C.F. Windisch, G.J. Exarhos, R.R. Owings, Vibrational spectroscopic study of the site occupancy distribution of cations in nickel cobalt oxides, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5435–5442.
- [46] C.F. Windisch, G.J. Exarhos, S.K. Sharma, Influence of temperature and electronic disorder on the Raman spectra of nickel cobalt oxides, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 5572–5574.
- [47] R. Deltombe, K.J. Kubiak, M. Bigerelle, How to select the most relevant 3D roughness parameters of a surface, *Scanning* 36 (2011) 150–160.

## 5.4. Conclusions

---

- S'han identificat les espècies oxidades superficials resultants de l'oxidació, en medi alcalí, de dipòsits de Ni, Co i CoNi sintetitzats electroquímicament. Els òxids superficials presents en cada cas son els veritables catalitzadors en moltes reaccions d'electro-oxidació en medi alcalí quan s'utilitza Ni, Co i els seus aliatges.
- Els dipòsits de CoNi oxidats superficialment són bons catalitzadors per l'electro-oxidació d'Urea. Encara que impliquin una disminució del corrent d'oxidació respecte als de Níquel pur, la major estabilitat, l'avançament del potencial d'oxidació i la menor evolució de O<sub>2</sub> simultània, els fan més adequats com a catalitzadors en medi alcalí.
- S'ha demostrat que l'estructura cristal·lina dels dipòsits condiciona la natura de les espècies oxidades superficials, tant pel cas del Co com per l'aliatge Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>. El diferent comportament catalític dels dipòsits Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc i Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp està relacionat amb la diferent composició dels òxids superficials.
- Els dipòsits Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-hcp presenten una superior activitat catalítica per l'electro-oxidació d'urea que els Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>-fcc, tant per l'avançament del "onset potential" com per la reducció de l'evolució d'oxigen.

## 5.5. Bibliografia

---

- [1] Electrochemical decomposition of urea with Ni-based catalysts. *Wei Yan, Dan Wang, Gerardine G. Botte. Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 221–226.
- [2] Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview. *S. Vasudevan, M. A. Oturan. Environmental Chemistry Letters* 12 (2014) 97–108
- [3] Facile synthesis of mesoporous spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures as highly efficient electrocatalysts for urea electro-oxidation. *R. Ding, L. Qi, M. Jia, H. Wang. Nanoscale* 6 (2014) 1369-1376
- [4] Exfoliated nickel hydroxide nanosheets for urea electrolysis. *Dan Wang, Wei Yan, Gerardine G. Botte. Electrochemistry Communications* 13 (2011) 1135-1138
- [5] Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. *M. Vidotti, M.R. Silva, R.P. Salvador, S.I. Cordoba de Torresi, L.H. Dall'Antonia. Electrochimica Acta* 53 (2008) 4030-4034
- [6] Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation. *W. Yan, D. Wang, G.G. Botte. Electrochimica Acta* 61 (2012) 25-30
- [7] Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *V. Vedharathinam, G.G. Botte. Electrochimica Acta* 81 (2012) 292-300
- [8] Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. *R.L. King, G.G. Botte. Journal of Power Sources* 196 (2011) 9579-9584

- [9] Nickel–Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-performance Supercapacitor Electrode Materials. *H. Chen , L. Hu , M. Chen, Y. Yan , L. Wu. Advanced Functional Materials* 24 (2014) 934-942
- [10] Preparation and capacitive properties of cobalt–nickel oxides/carbon nanotube composites. *Z. Fan, J. Chen, K. Cui, F. Sun, Y. Xu, Y. Kuang. Electrochimica Acta* 52 (2007) 2959-2965
- [11] Electrochemical response of 70Co-30Ni highly branched 3d-dendritic structures for charge storage electrodes. *R.P. Silva, S. Eugénio, R. Duarte, T.M. Silva, M.J. Carmezim, M.F. Montemor. Electrochimica Acta* 167 (2015) 13-19
- [12] Potentiostatically deposited nanostructured  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors. *V. Gupta, S. Gupta, N. Miura. Journal of Power Sources* 175 (2008) 680-685
- [13] Nickel and cobalt oxide composite as a possible electrode material for electrochemical supercapacitors. *G. Wang, L. Zhang, J. Kim, J. Zhang. Journal of Power Sources* 217 (2012) 554-561
- [14] Influences of anion exchange and phase transformation on the supercapacitive properties of  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ . *J.P. Cheng, L. Liu, J. Zhang, F. Liu, X.B. Zhang. Journal of Electroanalytical Chemistry* 722-723 (2014) 23-31.
- [15] Influence of electrodeposition modes on the supercapacitive performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrodes. *A.D. Jagadale, V.S. Kumbhar, R.N. Bulakhe, C.D. Lokhande. Energy* 64 (2014) 234-241
- [16] Amorphous Cobalt Hydroxide with Superior Pseudocapacitive Performance. *H. B. Li, M. H. Yu, X. H. Lu, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, Y. X. Tong, G. W. Yang. ACS Applied Materials and Interfaces* 6 (2014) 745-749

- [17] Nickel cobalt hydroxide nanoflakes as catalysts for the hydrogen evolution reaction. *S. Baranton, C. Coutanceau. Applied Catalysis B: Environmental* 136-137 (2013) 1-8
- [18] Characterization of Bulk and Surface Composition of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$  Mixed Oxides for electrocatalysis. *Y.E. Roginskaya, O.V. Morozova, E.N. Lubnin, Y.E. Ulitina, G.V. Lopukhova, S. Trasatti. Langmuir* 13 (1997) 4621-4627
- [19] Nickel/cobalt alloys modified electrodes: Synthesis, characterization and optimization of the electrocatalytical response. *F. Wolfart, A.L. Lorenzen, N. Nagata, M. Vidotti. Sensors and Actuators B* 186 (2013) 528-535
- [20] Selective synthesis and thin-film formation of a-cobalt hydroxide through an approach inspired by biomineralization. *Y. Oaki, S. Kajiyama, T. Nishimura, T. Kato. Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 4140-4142
- [21] Gamma-radiolysis-assisted cobalt oxide nanoparticle formation. *L. M. Alrehaily, J. M. Joseph, M. C. Biesinger, D. A. Guzonasc, J. C. Wren Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 1014
- [22] Composition dependence of methanol oxidation activity in nickel– cobalt hydroxides and oxides: an optimization toward highly active electrodes. *S. Sun, Z.J. Xu. Electrochimica Acta* 165 (2015) 56-66
- [23] Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *L. Trotochaud, J.K. Ranney, K.N. Williams, S.W. Boettcher. Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 17253-17261
- [24] Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and Properties. *D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall. Procedures of the Royal Society A* (2014) 471: 20140792



- [25] Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost. Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 111-119*
- [26] A kinetic study of the phase conversion of layered cobalt hydroxides. *Y. Du, K.M. Ok, D. O'Hare. Journal of materials Chemistry 18 (2008) 4450-4459*
- [27] Transformation Characterization of Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH in Ni-Pt Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Ethanol Sensors. *J-J. Huang, W-S. Hwang, Y-C. Weng, T-C. Chou. Materials Transactions 51 (2010) 2294-2303.*
- [28] A Study of the Electrochemical Redox Behavior of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *M-S. Kim, T-S. Hwang, K-B. Kim. Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 1537-1543*
- [29] A Study on the Phase Transformation of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *M-S. Kim, K-B. Kim. Journal of the Electrochemical Society 145 (1998) 507-511*
- [30] Electrochemical and Raman Studies of Beta-Type Nickel Hydroxides Ni<sub>(1-x)</sub>Cox(OH)<sub>2</sub> Electrode Materials. *A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac-Epee and J-M. Tarascon. Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 2614-2620*



---

## 6. Aplicació de nanofils de CoNi en catàlisi i sensors

---



---

---

## 6.1. Electro-oxidació de Metanol

---

---

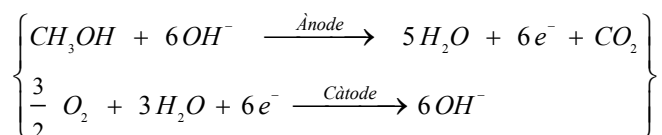


### 6.1.1. Objectiu i motivació de l'estudi

---

El metanol és un dels composts més prometedors en el desenvolupament de piles de combustible [1] i els aliatges de CoNi poden utilitzar-se com catalitzadors que, sense incloure Pt, poden resultar més efectius per a la reacció d'oxidació d'aquest combustible (metanol) en medi alcalí. L'ús de nanofil·ls de CoNi amb aquest objectiu pot suposar una avantatge respecte a d'altres estructures de CoNi, ja que suposen un clar increment de la relació àrea/volum respecte a capes primes del mateix material, i presenten una major estabilitat respecte les nanopartícules. Per altre banda, el CoNi no seria un material adient per utilitzar-lo en medi àcid, on seria atacat pel propi medi.

En una pila de combustible de metanol directe (DMFC) en medi alcalí es necessiten dos elèctrodes on es produeixen les reaccions:



donant lloc a una diferència de potencial entre l'ànode i el càtode la qual depèn de la intensitat que circula al tancar el circuit. Les piles DMFC poden ser molt prometedores per fer funcionar aparells portàtils de consum elevat, com ordinadors o càmeres fotogràfiques, aparells que, lluny del subministrament de la xarxa elèctrica, requereixen l'ús de piles de llarga durada. Una pila la qual permetés "recarregar" la dissolució d'electròlit i el combustible (com metanol) podria utilitzar-se durant llargs períodes de temps sense necessitat d'una font de corrent alterna com passa amb les actuals.

Com hem fet en el capítol precedent, centrarem l'estudi en la semireacció anòdica, analitzant el comportament de nanofil·ls de CoNi en l'oxidació catalítica de

metanol. En estudis previs, s'han avaluat d'altres nanoestructures de CoNi, com capes primes [1,2] o nanopartícules [3,4] com a possibles substrats per potenciar l'electro-oxidació de metanol, però no hem trobat estudis relatius al test de nanofils de CoNi per aquesta aplicació. L'objectiu d'aquest estudi el podem centrar en dos aspectes:

1. Definir les condicions electroquímiques per sintetitzar nanofils de CoNi de 100nm de diàmetre i longitud micromètrica que tinguin similar composició i diferent estructura cristallina, a partir d'una única dissolució electrolítica, tal i com hem descrit en l'anterior capítol. Comprovar que durant el creixement del nanofil la composició i estructura cristallina es mantenen, per a qualsevol llargada del nanofil.
2. Estudiar el comportament catalític de cada tipus de nanofils en l'oxidació electroquímica de metanol en medi alcalí. Veure si aquest comportament es veu afectat per la fase cristallina de l'aliatge, com hem demostrat que passava en l'electro-oxidació de la urea en el capítol 5. Com en el cas de la urea, existeixen estudis sobre la influència de la composició sobre aquesta reacció. [2,3], però en cap es contempla la influència de la fase cristallina de l'aliatge.

L'estudi es completarà comparant els resultats obtinguts amb nanofils de CoNi amb els obtinguts amb làmines (de gruix micromètric) electró-depositades sobre elèctrodes de Si/Ti/Au de composició i estructura cristal·lina semblants. Ja hem demostrat en l'estudi precedent que l'acció catalítica en medi alcalí es deu als òxids superficials, cosa que també es constatarà en l'electro-oxidació de metanol.



## 6.1.2. Resum dels resultats

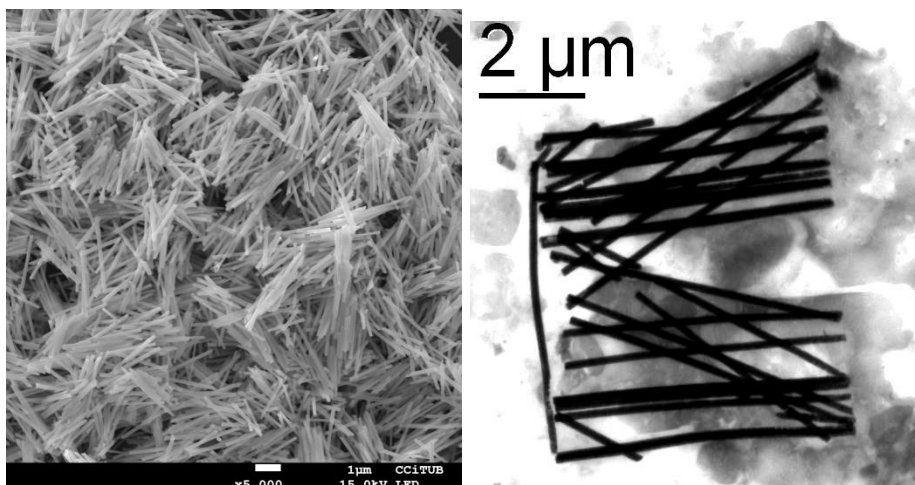
---

### ➤ Electrodeposició de les micro/nanoestructures de CoNi

Els materials utilitzats com a elèctrodes per a la electro-oxidació del metanol (làmines de CoNi sobre substrats de Si/Ti/Au o nanofil·ls de CoNi suportats sobre carboni vitri) s'han obtingut per electrodeposició a partir la solució de CoNi de composició fixa, segons el protocol descrit per cada cas en el capítol 3. L'ús de diferents potencials de formació dels dipòsits permet controlar la seva composició i fase cristal·lina. (Taula 3.1).

S'han preparat nanofil·ls de diferent llargada (entre menys d'una micra i 12 micres), analitzant si uniformitat, composició i estructura cristal·lina es mantenen, per a un potencial aplicat definit, des de la base fins a l'extrem del nanofil·l.

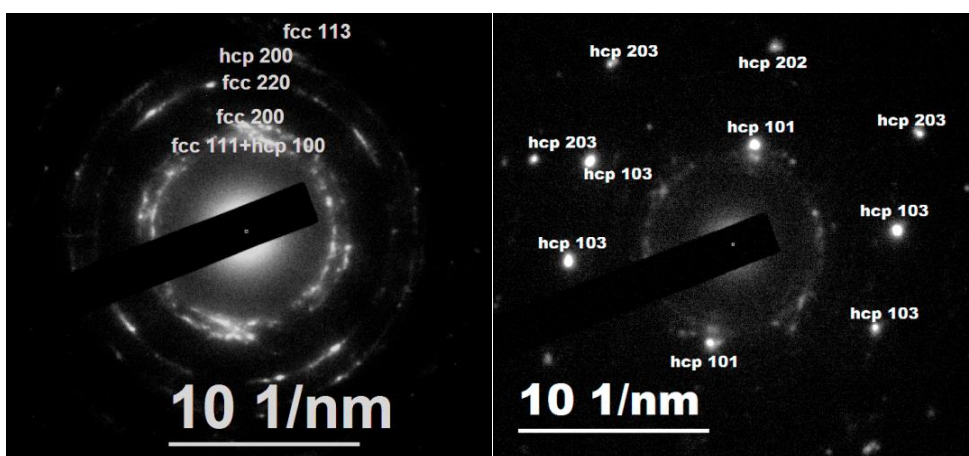
La Fig. 6.1.1. mostra imatges de SEM i TEM de nanofil·ls de 5-7  $\mu\text{m}$  obtinguts a -1000 mV. La imatge de SEM demostra la correcta formació dels



**Fig. 6.1.1.** Imatges de SEM (esquerra) i TEM (dreta) dels nanofil·ls de 5-7  $\mu\text{m}$  de llargada.

nanofils durant el seu creixement i la imatge de TEM, l'homogènia opacitat al llarg del fil, la qual cosa demostra l'absència de defectes en el seu interior. Defectes en els nanofils, algunes vegades provocats per l'evolució de H<sub>2</sub> durant la seva formació, es detecten en les imatges de TEM com a diferències de contrast, ja que la intensitat dels electrons transmesos depèn del gruix de la mostra.

En la figura 6.1.2. es mostren els patrons de difracció representatius de nanofils de CoNi (de 10-12µm de llargada), obtinguts a -800 i -1000 mV. Els fils obtinguts al potencial més negatiu presenten els anells típics d'un sòlid policristal·lí, mentre que els obtinguts al potencial menys negatiu presenten punts de forta intensitat, que es corresponen amb diferents plans cristal·lins, encara que també s'observen anells solapats amb els punts d'alta intensitat. Aquesta diferència entre els dos tipus de nanofils l'atribuïm a la diferència en la mida del gra, molt més petit en els fils dipositats a -1000 mV, com a conseqüència d'una major nucleació i velocitat de creixement. A més, els nanofils dipositats a -1000 mV corresponen majoritàriament a una fase fcc, mentre que els dipositats a -800 mV son majoritàriament hcp; els anells de menor intensitat corresponen als de fase fcc. L'anàlisi de difracció fet cada 3µm (3-4 imatges de difracció per nanofil) permet comprovar l'homogeneïtat en la fase cristal·lina durant el creixement. En aquests punts també s'ha fet un anàlisi de la seva composició per

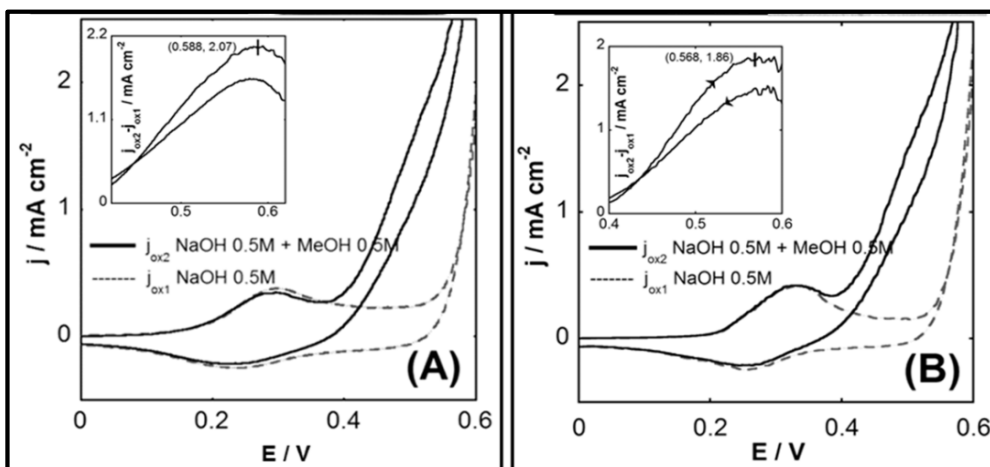


**Fig. 6.1.2.** Patrons de difracció d'electrons dels nanofils, obtinguts per microscòpia TEM. Nanofils dipositats a -1000 mV (esquerra) i -800mV (vs AgCl/Ag) (dreta)

EDS, demostrant alhora la homogeneïtat en composició. D'acord amb el que calia esperar segons els resultats de magnetisme obtinguts en el capítol 4, l'eix  $c^*$  de la fase hexagonal es troba orientat en la direcció de creixement del nanofil.

### ➤ Preparació dels elèctrode per l'electro-oxidació de Metanol

Les mostres de Si/Ti/Au/CoNi *film* (àrea geomètrica  $25 \text{ mm}^2$ , àrea efectiva dependent de la textura superficial) s'introdueixen en una solució de NaOH 0.5M durant uns 5 minuts, i després d'aquest temps es sotmeten, com a elèctrode de treball, a 30-50 voltametries cícliques en la mateixa solució, fins a obtenir una corba estacionària. Els nanofils de CoNi (s'han escollit de  $2.5 \mu\text{m}$  de llargada i 100 nm de diàmetre), una vegada alliberats de la membrana en la qual es preparen i ben nets amb clorur de metilè, s'han dispersat en metanol i una gota de de la suspensió s'ha depositat sobre la base plana d'un elèctrode de carboni vitri (CV), deixant evaporar el dissolvent sota un suau corrent de  $\text{N}_2$ . Les mostres CV/CoNi *NWs* s'han sotmès al mateix tractament d'activació que les làmines electro-dipositades sobre el substrat de Si/Ti/Au per aconseguir la formació controlada d'òxids superficials. Les mostres de Si/Ti/Au/CoNi *film* i CV/CoNi



**Fig. 6.1.3.** Voltametries corresponents als elèctrodes contenint nanofils obtinguts a  $-800 \text{ mV}$  (A) i  $-1000 \text{ mV}$  (B) en (NaOH 0.5M) (línia discontinua) i (NaOH 0.5M + MeOH 0.5M) (línia contínua) (E vs AgCl/Ag)

*NWs* s'han sotmès a oxidació superficial en medi alcalí i utilitzades per l'electro-oxidació del Metanol.

Així, els elèctrodes Si/Ti/Au/CoNi *film*/CoNi-ox i CV/CoNi *NWs*/CoNi-ox amb diferent composició i estructura cristallina del CoNi són els analitzats com a possibles catalitzadors per a l'electro-oxidació del metanol.

### ➤ **Electro-oxidació del Metanol**

L'electro-oxidació de Metanol s'ha fet amb els elèctrodes preparats, addicionant a la solució alcalina (NaOH 0.5M) la quantitat necessària de MeOH per tal que sigui 0.5M. La Fig. 6.1.3. mostra l'oxidació del Metanol emprant CV/CoNi *NWs*/CoNi-ox com a elèctrodes; s'observa clarament l'oxidació del metanol a potencials més positius que els corresponents al pic d'oxidació (M(II) → M(III)) del propi substrat i molt a prop de l'oxidació de l'aigua. La diferència entre les corbes d'oxidació del blanc i la solució de Metanol permet detectar (requadre inscrit en els gràfics) el màxim del pic d'oxidació del Metanol, de manera que podem comparar el comportament dels elèctrodes contenint nanofil·ls obtinguts a diferent potencial. La posició del pic d'oxidació del propi elèctrode no es modifica en presència de Metanol.

S'observa una major activitat catalítica dels nanofil·ls amb major proporció de fase cristallina *hcp* (obtinguts a -800 mV), així com una menor evolució d'oxigen.

D'aquests resultats podem concloure que els *NWs* de CoNi són bons catalitzadors per a l'oxidació de metanol i presenten bona estabilitat en medi alcalí, essent els més adequats aquells que estructuralment presenten majoritàriament fase cristallina *hcp*.

### 6.1.3. *Publicació dels resultats*

---

Els resultats complerts d'aquest apartat del capítol 6, han esta publicats en l'article que s'adjunta a continuació:

- **Electrochemical synthesis of Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> and Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub> nanorods with controlled crystalline phase. Application to methanol electrooxidation**

J. Vilana, D. Escalera-López, E. Gómez, E. Vallés. *Journal of Alloys and Compounds* **646** (2015) 669-674





Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

# Electrochemical synthesis of Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> and Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub> nanorods with controlled crystalline phase. Application to methanol electro-oxidation



Joan Vilana, Daniel Escalera-López, Elvira Gómez, Elisa Vallés\*

Ge-CPN, Departament de Química Física and Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN<sup>2</sup>UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 24 March 2015

Received in revised form

13 May 2015

Accepted 16 June 2015

Available online 20 June 2015

## Keywords:

CoNi alloys

Nanorods

Nanofabrication

Electrocatalytic behaviour

Methanol electro-oxidation

## ABSTRACT

CoNi nanorods with modulated crystalline phase have been synthesised by means of a potentiostatic deposition method, using a single electrolytic bath, by only varying the electrodeposition potential. The growth of the nanorods in the interior on the nanochannels of the membrane is mainly controlled by the limited transport of the Co(II) and Ni(II) ions to the growth front. Two types of CoNi nanorods of several microns long, with similar composition but different crystalline phases depending on the applied potential, have been obtained. The potentials for the electrosynthesis of the nanorods have been selected to induce different deposition rates and, as a consequence, different crystalline phases, hcp for the lower deposition rates and fcc (+hcp) for the highest ones. For each selected potential, the nanorods present the same composition and crystalline phase along the rods. The test of the two types of nanorods for the methanol electro-oxidation demonstrated both the specific electrocatalytic behaviour of each one and the promising behaviour of the nanorods as electrocatalysts in direct methanol fuel cells in basic medium, due to their higher surface/volume ratio than that of thin films and the superior stability than that of nanoparticles. The influence of the crystalline phase in the methanol electro-oxidation has been also corroborated from pure-hcp and pure-fcc CoNi films.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The electrodeposition of CoNi alloys, by using different cobalt and nickel salts, concentrations, pH and electrochemical conditions, has been widely investigated, being the anomalous co-deposition mechanism well established [1–5]. Recently, the relationship between the composition, the morphology and the crystalline structure of thin films of CoNi and the electrochemical parameters of synthesis has been analysed [6–11], and the structural properties have been correlated with the corrosion or the tribological behaviour [12–14].

Also, the magnetic behaviour of the CoNi alloys has motivated the development of different electrochemical methods of synthesis of CoNi nanorods and nanowires using alumina or polycarbonate membranes as templates [15–19]. One side of the membranes is covered with a thin layer of metal, and the alloy is deposited from

the electroactive species present in the solution through the pores of the membrane. The relationship between the properties of the nanorods and their magnetic properties has been investigated [20–24]. Lastly, in the last years, some research has been published about the possible use of CoNi alloys as catalysts [25] for hydrogen evolution [26–28] and for oxidation of methanol [29–31] or ethanol [32] in fuel cells, in order to replace noble metal catalysts due to their high cost. CoNi films [30,31] or nanoparticles [29,32] have been tested as catalysts for fuel cells applications, but the possibility of using CoNi nanorods has been not yet tested. In order to study the applicability of 1D CoNi nanostructures, the challenge is the maintenance of the properties of the CoNi nanorods during their growth from the bottom to the end, especially for those of micrometric length. After the initial deposition on the metal seed layer at the bottom of the pores, the growth of the nanorods is limited by the partial depletion of the reducing species near the substrate and their mass transport through the channels of the pores, which controls the deposition rate [33,34]. The transport rate of the different reducing species can be different. This could induce the variation of the alloy composition and of the crystalline

\* Corresponding author.

E-mail address: [e.valles@ub.edu](mailto:e.valles@ub.edu) (E. Vallés).

structure along the nanorods.

The aim of the present work is 1) the synthesis, by means potentiostatic electrodeposition, of CoNi nanorods of micrometric length and close composition but different crystalline phases, from a single solution, by only changing the deposition potential; in each case the interest is the maintenance of both composition and crystalline structure from the initio of the deposition on the bottom of the pores to the final extreme of nanorods several microns long, and 2) the test of the electrocatalytic behaviour of each type of nanorods for methanol electro-oxidation in basic medium, in order to test the influence of the crystalline structure of the micro/nano electrocatalysts in methanol electro-oxidation, one of the reaction in Direct Methanol Fuel Cells. Some authors analyse the influence of the composition of the CoNi alloy in the catalysts performance [29–31], but the influence of the crystalline structure of the electrocatalysts in methanol electro-oxidation has been not previously investigated. Different researchers have electrochemically synthesised CoNi structures of a specific composition using a defined solution, but also has been possible to synthesise CoNi nanorods of different average composition and crystalline phase predominance, from a single solution, as a function of the deposition potential [16,24]. Therefore, in this work we try to synthesise electrochemically CoNi uniform nanorods with different crystalline phase but with composition as similar as possible, to test the influence of the crystalline phase of the micro/nano catalysts for methanol electro-oxidation. We will analyse, also, the effect of hcp or fcc CoNi films in the electrocatalytic process, in order to corroborate the influence of the crystalline phase and to compare the performance of 2D and 1D structures. Methanol is one of the most promising fuels for energy generation in fuel cells [30], and new CoNi micro/nano structures can be promising catalysts, platinum-free, for its electro-oxidation in basic medium, as effective platinum-free electrocatalysts. The nanowire structure is an interesting form for the catalysts in fuel cells due to their high area/volume ratio and higher stability than nanoparticles.

## 2. Materials and methods

CoNi nanorods were electrochemically grown in the inner of track-edged polycarbonate membranes Isopore VCPT02500 0.1  $\mu\text{m}$  (Millipore/Merk), 20  $\mu\text{m}$  thick, with a nominal porosity of 4.18% and 100 nm of nominal pores diameter. To perform the electrochemical deposition, one of the sides of the membranes was coated, by means of a sputtering treatment, with a gold layer of around 100 nm to enable conductivity. Prior to electrodeposition, the membranes were kept in distilled water for several hours and afterwards in the CoNi solution to increase the hydrophilic behaviour and the subsequent filling of the pores for the growth of the nanorods. The electrolytic bath consisted on a 0.2 M  $\text{CoCl}_2 + 0.9$  M  $\text{NiCl}_2 + 0.5$  M boric acid solution at pH = 3, prepared using analytical grade reagents and Millipore Milli Q pure water. Oxygen was removed from the solution before the electrochemical experiments by argon bubbling and kept under positive argon pressure. Temperature during experiments was  $20 \pm 2$  °C.

The electrochemical deposition was performed in a three-electrode custom-sized cell containing the coated membranes at the bottom as working electrode, a Ag/AgCl/KCl 3M (Metrohm) as reference electrode and a platinum spiral as auxiliary electrode. Before each electrochemical measurement the Pt electrode was annealed in a natural gas flame and quenched in ultrapure water for efficient residue removal. A potentiostat/galvanostat Autolab with PGSTAT30 equipment and GPES software was used. The synthesis of the nanorods was performed in potentiostatic conditions (by applying potentials between –800 and –1000 mV). Nanorods length was controlled as a function of the circulated charge. In

order to obtain pure-hcp and pure-fcc CoNi films, the deposition was performed on Si/Ti(50 nm)/Au(100 nm) plates, by applying different potentials and under convection conditions (100 r.p.m.).

The composition, length and crystalline structure of the nanorods was analysed after electrochemical preparation. The composition was determined by X-ray Fluorescence Ficherscope system XDAL with WinFTM XDAL Ver6.19 software. A Hitachi H-4100FE (field emission SEM), Hitachi H800 MT and JEOL 2100 (TEM microscopes) were used for bright field observation and diffraction patterns analysis for crystalline structure determination.

The electrochemical study of the methanol oxidation was made in the three-electrode cell using solutions containing NaOH and methanol, with analytical grade reagents and Millipore Milli Q pure water. Counter and reference electrodes were the same that those previously described. As working electrodes, the synthesised CoNi deposits were used. In the case of the films, the Si/Ti/Au/CoNi substrates were directly used. In the case of the CoNi nanorods, these are placed on the surface of a glassy carbon electrode, of 2 mm of diameter.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis of CoNi nanorods of micrometric length. Characterization

The CoNi nanorods were prepared in the interior of the polycarbonate membranes coated with gold layers. Potentiostatic deposition was performed, by applying different potentials in order to induce different growth rate of the alloy.

Fig. 1 shows different chronoamperometric curves corresponding to the synthesis of CoNi nanorods at different times and two applied potentials. Long deposition times were used in order to grow long CoNi nanorods. The shape of the starting part of the curves reflects the increase (in absolute value) due to the initial nucleation and growth process characteristic of an electrodeposition process. After that, the intensity clearly decreased (in absolute value) due to the depletion of the electroactive species (Co(II) and Ni(II) near the electrode in the interior of the nanochannels as a consequence of their reduction. Although stirring of the solution with argon flow near the membranes was used to favour the approaching of the consuming electroactive species, the effect of the convection in the interior of the membrane's channels is null. Therefore, the intensity attains an almost stationary value, corresponding to the stationary transport regime of the electroactive species by diffusion (concentration gradient near the growing nanowires front) and migration (movement due to the electric field). The reproducible curves obtained at different deposition times demonstrate that the effective area for different coated membranes is very similar. By applying more negative potentials, the recorded current was obviously higher (more negative), as corresponds to higher deposition rate, and all the process is faster. The different values of the quasi stationary current detected at the two applied potentials are consequence of the different migration flux of the electroactive species as a function of the electric field.

The smooth maximum detected in the curves of –1000 mV at around 1200 s is assigned to some simultaneous hydrogen evolution on the CoNi formed, with gradual depletion of the protons. Simultaneous hydrogen evolution is faster at more negative potentials and can interfere in the deposition curve.

Nanorods of different length were prepared in order to analyse the evolution of their average composition. Compact nanorods of uniform length were obtained for each deposition time at the two applied potentials (Fig. 2). The nanorods length-time slope obviously increases for a more negative deposition potential, in accordance to a higher deposition rate.



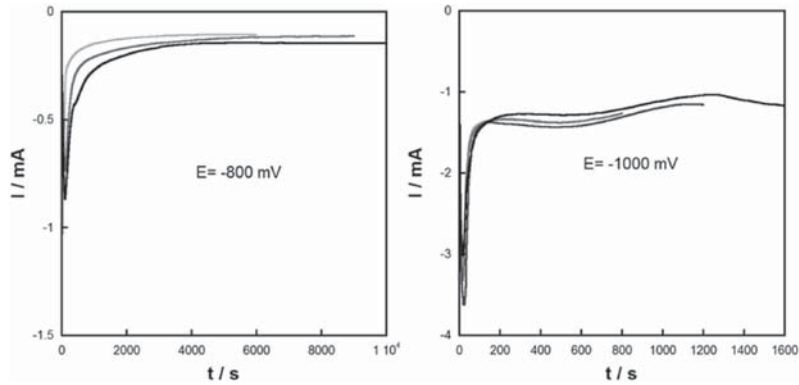


Fig. 1. Evolution of the intensity during the growth of CoNi nanorods in the interior of the nanochannels of a gold coated polycarbonate membrane, at two deposition potentials applied. Detail inside: zoom of the initial part of the curves.

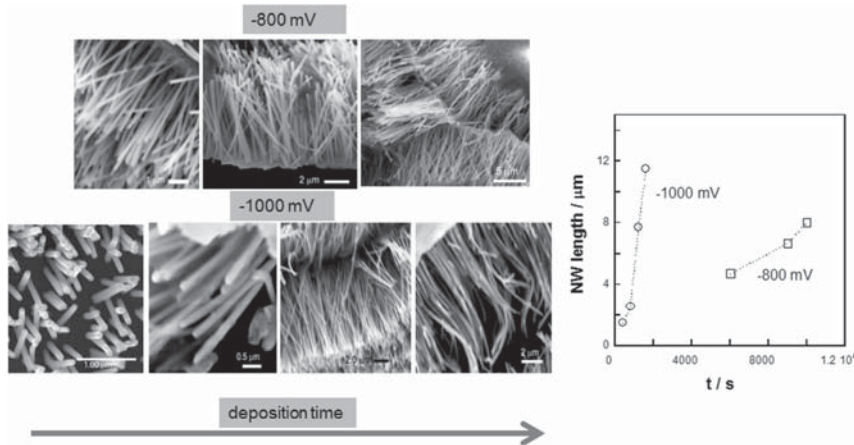


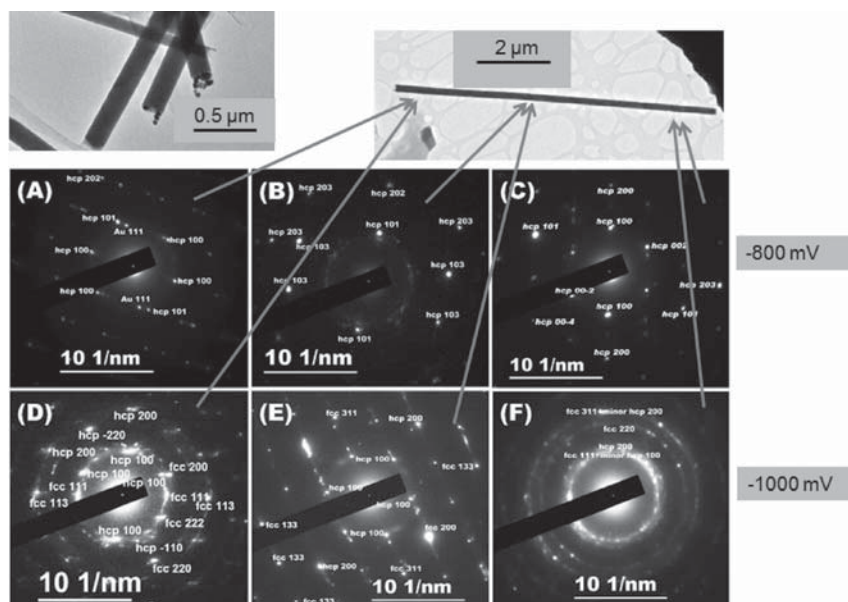
Fig. 2. SEM images of the CoNi nanorods obtained at different times for two potentials applied and dependence of the average length of the nanorods as a function of the deposition time.

The composition of all the nanorods of different length (ranged from 1 to 12  $\mu\text{m}$ ) obtained at the same potential was the same, which reveals that the composition remains constant during the growth of the nanorods. This also corroborates that the CoNi deposition process is controlled by the mass transport regime because, for a potential applied, mobility and diffusion coefficient of the Ni(II) and Co(II) species are constant and, therefore, the ratio of both species arriving to the growing nanorods is also constant. The average composition of the nanorods:  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  for those deposited at  $-800$  mV and  $\text{Co}_6\text{Ni}_4$  for those synthesised at  $-1000$  mV, remains constant independently of nanorods length demonstrating the uniformity of the nanorods during their growth. However, the growth rate of the nanorods was significantly different with the potential, as it is expected.

For a detailed observation of the nanorods and the analysis of the crystalline structure along them, the nanorods were released from the membranes, by etching with acetone or chloroform, and the gold seed layer was removed using a saturated  $\text{KI}_3$  solution. The cleaned NWs are placed in a usual TEM copper grid. TEM images

show well-built and compact nanorods at both deposition potentials, from the starting point, where a residual Au from membrane sputtering can be seen (Fig. 3), in a form of small spherical drops at one end of wire allowing to know the part where start to grow.

The crystalline structure of long nanorods (around 8–10  $\mu\text{m}$ ) was analysed from Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns taken at different distances from the bottom of the nanorods. Fig. 3 shows representative images of the onset (A, D), middle (B, E) and final (C, F) parts of the CoNi nanorods. All the nanorods show a polycrystalline structure, with an axis growth not well-defined. The main phase detected always for the nanowires prepared at low potential ( $-800$  mV) is the hcp, which could be explained for the lower growth rate of the nanorods, which favours the more stable crystalline structure of cobalt, the main component of the alloy, at room temperature. The  $c^*$  axis of the hcp phase is not oriented parallel to the nanorods axis. However, the nanorods synthesised at more negative potential ( $-1000$  mV) correspond to a mixed hcp + fcc phase, from the bottom to the end. Although the composition of the nanorods is similar at the two potential of



**Fig. 3.** TEM representative images of some CoNi nanorods and Selected Area Diffraction (SAED) Patterns of the different zones of the nanorods obtained at two deposition potentials.

synthesis, the growth rate determines their crystalline structure. An increase of the deposition rate favours the formation of fcc phase and a more polycrystalline structure, with smaller crystals and more crystal orientation, reflected in the more defined diffraction rings in these conditions.

Therefore, constant properties (composition and crystalline phase) are observed along the long nanorods, which can condition the behaviour of them respect to their catalytic properties in methanol electro-oxidation.

### 3.2. CoNi nanorods as catalysts in methanol electro-oxidation

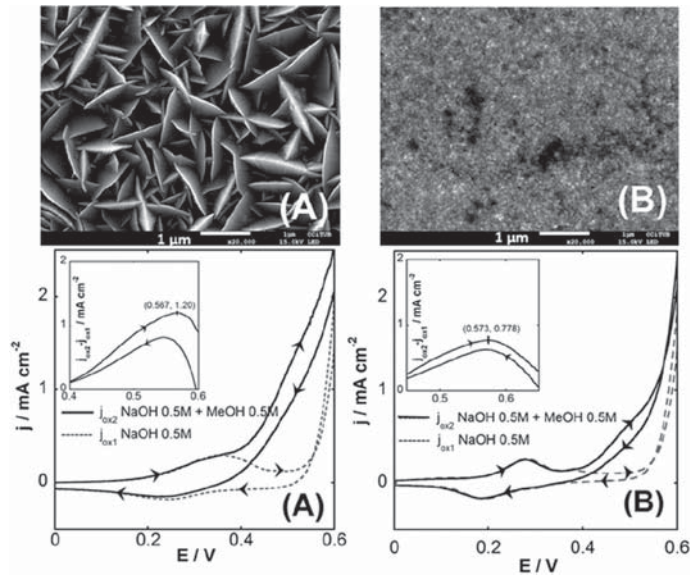
From the previous study, CoNi nanorods of micrometric length (around 3 microns), synthesised at the two different potentials (–800 and –1000 mV), were tested as catalysts for methanol electro-oxidation in basic medium. In order to analyse their catalytic behaviour, pure hcp and fcc CoNi films have been tested as reference, because the influence of the crystalline structure of electrocatalysts of similar composition has not previously investigated. We prepared  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  films of pure-hcp structure (at –800 mV) and  $\text{Co}_6\text{Ni}_4$  films of pure-fcc structure (at –1000 mV), according to a previous study of the crystalline structure of CoNi films [24]. In the case of the CoNi deposits, it is possible to obtain films of pure fcc phase from the bath studied by applying enough negative potentials (–1000 mV), whereas the nanorods obtained at the same potential correspond, as it has been determined in the earlier section, to a hcp + fcc mixed phase, attributed to the lower deposition rate through the channels of the membrane.

Fig. 4 shows the morphology of the CoNi films synthesised at the two potentials, typical of an hcp cobalt phase (A) and an fcc CoNi phase (B). Fig. 4 also shows the voltammetric curves recorded on the Si/Ti/Au/CoNi (1  $\mu\text{m}$  thick) films, between 0 and 0.8 V at 50  $\text{mV s}^{-1}$ , in a solution containing 0.5 M NaOH (or 0.5 M

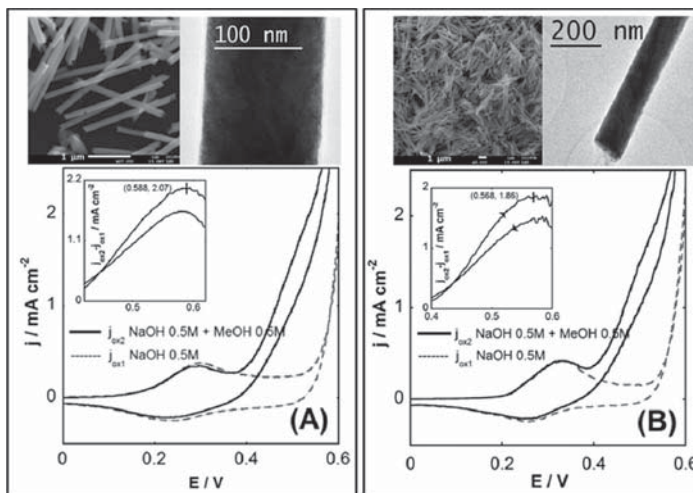
NaOH + 0.5 M methanol). The curves correspond to the steady profile obtained after successive cycling (30 cycles). The oxidation peak obtained in the NaOH solution, assigned to the  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiOOH}$  process [31], appears at 350 mV for the hcp  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  film, and at 275 mV for the fcc  $\text{Co}_6\text{Ni}_4$  film, which reveals that the fcc structure can be easily oxidised than the hcp. The peaks corresponding to the  $\text{CoO} \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3$  redox couple are insignificant compared with the one corresponding to the  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{NiOOH}$  redox couple. The current corresponding to the methanol electro-oxidation was detected at around 570 mV over the oxidized surface of the CoNi films. In order to clearly observe the methanol oxidation peak, overlapped with oxygen evolution, we represent in the inset detail of the graphics of Figs. 4 and 5, the difference between the current densities with ( $j_{\text{ox}2}$ ) and without ( $j_{\text{ox}1}$ ) methanol in the solution.

Although the composition of the two films is similar, the net peak corresponding to the methanol oxidation is higher in the case of the  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  hcp film, unlike the reported in other papers [30,31]. As the current density was calculated using the geometrical area of the films, the better performance of  $\text{Co}_7\text{Ni}_3$  could be attributed at the increase of effective area generated by the hcp morphology as suggested by other authors [31]. We can conclude that for similar compositions of the CoNi films, the crystalline structure, which conditions the morphology of the films, affects the performance of the CoNi catalysts for the methanol electro-oxidation.

The performance of CoNi nanorods of 2.75  $\mu\text{m}$ , synthesised at the same potentials than the films, for methanol oxidation was also tested. The nanorods grown in a membrane of 18 mm of diameter were dispersed, after the etching of the membrane and exhaustive cleaning, in 1 ml of ethanol absolute and 7  $\mu\text{l}$  of the dispersion deposited on a glassy carbon electrode of 2 mm of diameter. Therefore, the loading of catalysts on the support (glassy carbon) was of 1.8  $\mu\text{g}$ . Fig. 5 shows the tested nanorods and the



**Fig. 4.** SEM pictures and Cyclic Voltammograms of 1 μm thickness thin films of Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> hcp phase (A) and Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub> fcc phase (B). Cycle number 30 at 50 mV cm<sup>-1</sup> in NaOH 0.5M (dotted line) and NaOH 0.5M+MeOH 0.5M (continuous line). (Detail inside the graphic: difference between the current densities of the voltammetric curve with methanol ( $j_{\text{ox2}}$ ) and without it (only alloy oxidation,  $j_{\text{ox1}}$ )).



**Fig. 5.** SEM and TEM images and Cyclic Voltammograms of the 2.75 μm nanorods of Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> hcp phase (A) and Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub> (hcp + fcc) phase (B). Cycle number 30 in 0.5 M NaOH solution (dotted line) and 0.5 M NaOH + 0.5M MeOH solution (continuous line) on glassy carbon at 50 mV s<sup>-1</sup>. (Detail inside the graphic: difference between the current densities of the voltammetric curve with methanol ( $j_{\text{ox2}}$ ) and without it (only alloy oxidation,  $j_{\text{ox1}}$ )).

corresponding methanol electro-oxidation response. Unlike the films, significant differences in the surface morphology of the two types of nanorods are not observed. The geometrical area of the deposited nanorods has been calculated taking into account the membrane porosity (4.18%, specified by the supplier), the measured average diameter of the nanorods (125 nm) and their measured

average length (2.75 μm), resulting a geometric area of 0.067 cm<sup>2</sup>. However, the effective area is, probably, lower due to the agglomeration of some nanorods as a consequence of the magnetic attraction between them. As it has been found for the films tested, the methanol electro-oxidation is slightly more favourable on the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> nanorods of mainly hcp phase than on the Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub> ones with

hcp + fcc mixed phase. In the case of the nanorods, the improved performance cannot be attributed at the surface texture or morphology because this seems to be almost the same. This result seems to be against the published in previous works [29–32], although no one compare alloys of different crystalline phase and similar composition. Different authors propose that CoNi films with increasing nickel percentage improve the methanol oxidation [29–31]. In our case, slightly better performance has been observed for the Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> nanorods than for the Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub> ones, which suggests a higher activity the surface of the nanorods with hcp phase. Therefore, the control of the crystalline structure in the catalyst for methanol oxidation can be an important factor to improve their performance.

#### 4. Conclusions

We have electrochemically synthesised, using a single electrolytic bath, CoNi nanorods of similar composition (Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> and Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub>) but different crystalline phases (main hcp and hcp + fcc,) by controlling the deposition potential (–800 and –1000 mV, respectively). These nanorods maintain both the composition and the crystalline phases during their growth, from 1 to 10 μm length. Therefore, nanorods of defined properties, independent of their length, can be potentiostatically synthesised. The deposition potential controls the transport properties of the Co(II) and Ni(II) electroactive species and, then, the deposition rate, the composition and the crystalline phases. The CoNi nanorods synthesised have been tested as possible catalysts for methanol electro-oxidation. For the same geometrical area, the activity of the nanorods is almost the double than of the films. Moreover, the nanorods show better activity as catalyst with a very small volume and metal amount. To obtain the same area of catalyst (CoNi) in the form of films (1 micron thick) it is necessary a loading of around 30 times more than for the synthesised nanorods. CoNi nanorods are therefore promising catalysts for methanol oxidation in basic medium.

The influence of the crystalline phase of films and nanorods of CoNi of similar composition has been detected. The higher activity of Co<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> over the Co<sub>6</sub>Ni<sub>4</sub> in both films and nanorods, in spite of the reduction in a 25% of the more active nickel metal, suggests an enhancement of the superficial activity of the hcp phase over the fcc one, as well as the increase in the effective area of the hcp structure in the case of the films.

#### Acknowledgements

MINECO contract CTQ2010–20726 (BQU subprogram) financed the work. The authors wish to thank the Centres Científics I

Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB) for the use of their equipment and the Instituto de Microelectrónica de Barcelona (CNM-CSIC) for the Si/Ti/Au substrates supply.

#### References

- [1] E. Gómez, J. Ramírez, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1997) 71–79.
- [2] N. Zech, E.J. Podlaha, D. Iandot, *J. Electrochem. Soc.* 14 (1999) 2886–2891.
- [3] E. Gómez, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 805–812.
- [4] C. Lupi, D. Pilone, *Minerals Eng.* 14 (11) (2001) 1403–1410.
- [5] L. Burzynska, E. Rudnik, *Hydrometallurgy* 54 (2000) 133–149.
- [6] A. Dolati, M. Sabati, N. Nouri, M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 118–124.
- [7] Y. Li, H. Jiang, W. Huang, H. Tian, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6865–6869.
- [8] Y.-F. Yang, B. Deng, Z.-H. Wen, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 1 (2011) 27–32.
- [9] C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali, P. Imperatori, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5394–5399.
- [10] L. Tian, J. Xu, S. Xiao, *Vacuum* 86 (2011) 27–33.
- [11] L. Tian, J. Xu, C. Qiang, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4689–4694.
- [12] L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 96–103.
- [13] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Luti, T. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 326–332.
- [14] M. Srivastava, V.E. Selvi, V.K. William, K.S. Rajam, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3051–3060.
- [15] M.P. Proenca, C.T. Sousa, J. Ventura, M. Vázquez, J. Araujo, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 9, 280.
- [16] V.M. Prida, J. Garcia, L. Iglesias, V. Vega, D. Görlitz, K. Nielsch, E. Diaz, R. Mendoza, A. Ponce, C. Luna, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2013) 7, 263.
- [17] M.Y. Rafique, L. Pan, W.S. Khan, M.Z. Iqbal, H. Qiu, M.H. Farooq, M. Ellahi, Z. Guo, *CrysEngCom* 15 (2013) 5314–5325.
- [18] S. Talatrapa, X. Tang, M. Padi, T. Kim, R. Vajtai, G.V.S. Sastry, M. Shima, S.C. Deevi, P.M. Ajayan, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2271–2275.
- [19] A. Ghahremaninezhada, A. Dolati, *J. Alloy Compd.* 480 (2009) 275–278.
- [20] A. Pereira, C. Gallardo, A.P. Espejo, J. Briones, L.G. Vivas, M. Vázquez, J.C. Denardin, J. Escrig, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 8, 2041.
- [21] K.R. Pirotta, F. Béron, D. Zanchet, T.C.R. Rocha, D. Navas, J. Torrejón, M. Vázquez, M. Knobel, *J. Appl. Phys.* 109 (2011), 083919.
- [22] V. Vega, T. Bohnert, S. Martens, M. Waleczek, J.M. Montero, D. Görlitz, V.M. Prida, K. Nielsch, *Nanotechnology* 23 (2012) 10, 465709.
- [23] L.G. Vivas, M. Vázquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D.C. Leitao, J.P. Araujo, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 8, 035439.
- [24] J. Vilana, E. Gómez, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 703 (2013) 86–96.
- [25] F. Wolfart, A.L. Lorenzen, N. Nagata, M. Vodotti, *Sens. Actuators B* 186 (2013) 528–535.
- [26] C. Gonzalez-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Perez-Herranz, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 10157–10169.
- [27] C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2001–2006.
- [28] S.H. Hong, S.H. Ahn, I. Choi, S.G. Pyo, H.-J. Kim, J.H. Jang, S.-K. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 146–152.
- [29] A.M.N. Barakat, M. Motlak, B.-. Kima, A.G. El-Deen, S.S. Al-Deyabe, A.M. Hamza, *J. Mol. Catal. A Chem.* 394 (2014) 177–187.
- [30] X. Tarrús, M. Montiel, E. Vallés, E. Gómez, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 6705–6713.
- [31] Xun Cui, Wenlong Gao, Ming Zhou, Yang Yang, Yanhui Li, Peng Xiao, Yunhuai Zhang, Xiaoxing Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 493–503.
- [32] A.M.N. Barakat, M. Motlak, A.A. Elzatabry, K.A. Kahil, E.A.M. Abdelghani, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 305–316.
- [33] N. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 205–212.
- [34] D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov, *Electrochim. Acta* 96 (2013) 1–7.

---

## 6.2. Determinació de glucosa a partir de Nanofils de CoNi

---



## *6.2.1. Objectiu i motivació de l'estudi*

---

La detecció de biomolècules és un camp de molta actualitat i en continu creixement. El desenvolupament de nous nanomaterials ha generat noves expectatives en aquest camp, permetent fer sensors de reduïda dimensió i alta sensibilitat [5-7]. Dins les biomolècules, la glucosa destaca per estar present en una gran varietat de productes i la seva determinació és important en nombroses aplicacions com la diagnosi mèdica, la indústria farmacèutica o l'alimentària. Els sensors de glucosa enzimàtics fins ara desenvolupats, presenten poca sensibilitat i estabilitat [6,8,9] comparats amb els que estan basats en estructures metàl·liques [10-13], d'aquí l'interès en la seva substitució.

L'elevada sensibilitat en la detecció de glucosa per metalls com l'or i l'estabilitat d'aquest metall a l'oxidació va fer que els primers sensors metàl·lics desenvolupats estessin basats en aquest metall noble [15]. Les recents investigacions en aquest camp s'encaminen a considerar els òxids de metalls com el Ni [5,8,9,11,13] en medi alcalí, com alternatives a l'or per a la quantificació de glucosa en un determinat analit. Les publicacions més recents apunten als òxids mixtes de CoNi en medi alcalí, com l'alternativa que presenta major estabilitat i especificitat [7,10,12,14] respecte altres òxids de metalls purs com el Níquel.

En aquest capítol estudiarem el comportament dels nanofil·ls de CoNi, obtinguts a dos potencials diferents, en la detecció de glucosa en medi alcalí, després de la prèvia preparació o activació mitjançant voltametries cícliques. La novetat d'aquest estudi radica en:

1. La natura de la nanoestructura utilitzada com a sensor de glucosa, per primera vegada nanofil·ls de CoNi. Aquesta estructura presenta avantatges clares sobre

- altres, com son la fàcil obtenció (electroquímicament), la gran relació superfície/volum, la major estabilitat que les nanopartícules i la menor agregació.
2. El mètode de síntesi del sensors. En els estudis realitzats fins ara es sintetitzen directament els òxids metàl·lics de metalls com Fe, Co o Ni per diferents mètodes. En el nostre cas, la síntesi electroquímica permet controlar la composició i estructura cristallina dels nanofils i, per tant, la natura dels òxids formats posteriorment, el que condicionarà la bondat del material com a sensor de glucosa. Per tant, el mètode permet un major control sobre l'estructura i composició, així com una major diversitat de formes estructurals.
  3. La natura de les nanoestructures (CoNi). La detecció de glucosa es pot fer amperomètricament, per oxidació a un determinat potencial. Per tant, s'estudia en primer lloc la resposta voltamètrica del procés d'oxidació de la glucosa a diferent concentració sobre els diferents substrats preparats i, en segon lloc, seleccionats determinats potencials d'oxidació, es mesura la densitat del corrent en dissolucions que contenen diferents quantitats de glucosa sobre cada elèctrode. En els dos casos, es determinarà la dependència densitat de corrent-concentració, el rang de linealitat i la sensibilitat d'aquests elèctrodes per l'oxidació de la glucosa. Com en els casos anteriors d'estudi d'aplicabilitat de les nanoestructures de CoNi, realitzarem també un estudi comparatiu dels possibles sensors contenint nanofils de CoNi (CV/CoNi *NWs*/CoNi-Ox) amb els que incorporen làmines de CoNi oxidades com a element sensor (Si/Ti/Au/CoNi *film*/CoNi-Ox)

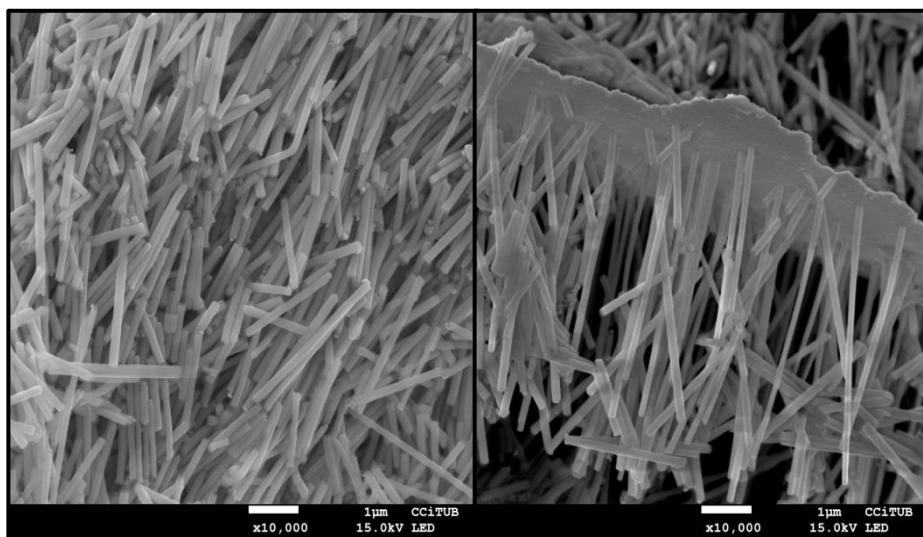


## 6.2.2. *Resum dels resultats*

---

### ➤ Preparació dels elèctrodes contenint estructures de CoNi per a la quantificació del contingut en glucosa

Els dipòsits de CoNi, tant en forma de làmines com de nanofil, s'activen en medi alcalí, mitjançant cicles voltamètrics entre 0 i 800mV a  $50\text{mV s}^{-1}$  en una dissolució de NaOH 0.1M. Una vegada preparats, les mostres de Si/Ti/Au/CoNi *film*/CoNi-Ox i CV/CoNi *NWs*/CoNi-Ox s'utilitzen directament com a substrats per l'oxidació de la glucosa en medi alcalí. Per aquesta aplicació és especialment important assegurar la total eliminació del Au en el cas dels nanofils, donada l'alta efectivitat d'aquest element en l'oxidació de la glucosa. La figura 6.2.1 demostra que el protocol d'eliminació de la capa d'or de les membranes de policarbonat, una vegada electrodepositats els nanofils, ha de ser molt estricte per a evitar possibles restes d'or. Els nanofils es depositen sobre carboni vitri seguint



**Fig. 6.2.1.** Imatges de SEM de nanofil de CoNi obtinguts a  $-1000\text{mV}$  en membranes de policarbonat on s'ha eliminat completament la capa d'or (esquerra) i nanofils adherits a restes d'or.

el procediment descrit en el capítol 3.

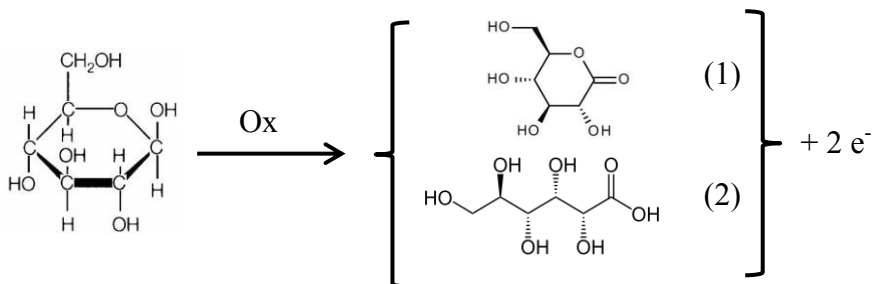
Les característiques dels elèctrodes utilitzats per a la oxidació de la glucosa es mostren en la Taula 6.2.1.

Materials testats						
Característiques dels materials sintetitzats				Propietats sensorials		
	Id.	potencial V	% Co	Tècnica	Sensivilitat	rang lineal
					$\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[glucose]/mM
<b>films</b> àrea geomètrica: 0.25 cm <sup>2</sup> gruix: 1.3 $\mu\text{m}$	A	-0.8	70	CV	282	1.5-14
				CA	353	0.1-1.5
	B	-1	42	CV	298	1.5-14
				CA	595	0.1-1.5
	C	-1.2	30	CV	303	1.5-14
				CA	571	0.1-1.5
<b>nanofils</b> L= 3 $\mu\text{m}$ Diametre= 120 nm	A	-0.8	70	CV	305	1-10
				CA	544	0.1-1
	B	-1	60	CV	243	1-10
				CA	383	0.1-1

**Taula 6.2.1.** Tipus d'aliatges: Composició, estructura potencial de deposició i característiques sensorials.

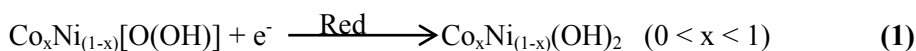
### ➤ **Detecció i quantificació de glucosa per oxidació en medi alcalí**

La reacció d'electro-oxidació de la glucosa sobre diferents elèctrodes ha estat descrita per diferents autors [11,15] com:



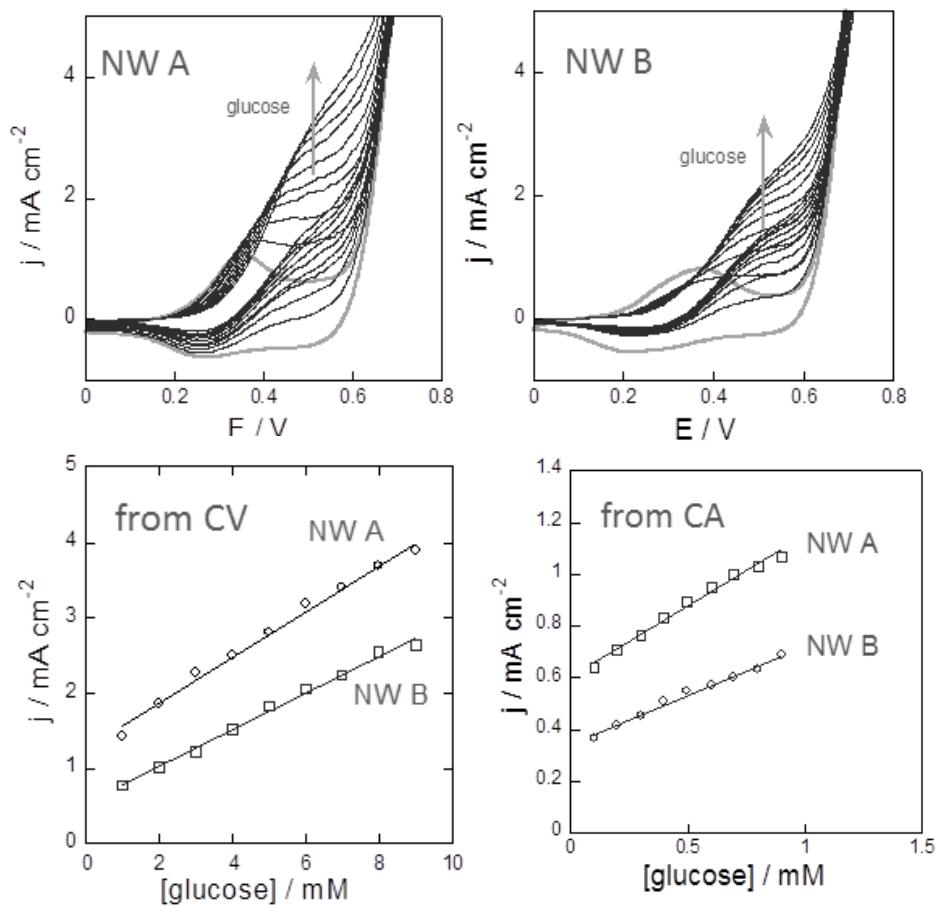
i en funció de les condicions experimentals (electròlit, temperatura, pH...), el producte final de l'oxidació de la glucosa pot ser la glucolactona (1) o bé l'àcid glucònic (2).

La reacció, en el nostre cas, estaria acompanyada per la reducció de l'electrocatalitzador:



mecanisme idèntic al explicat en el capítol 5, i que és el que habitualment es dona en electrò-oxidacions en medi bàsic amb aquest aliatge.

En la Fig. 6.6.2. es poden veure les voltametries cícliques corresponents a l'oxidació electroquímica de la glucosa sobre els dos tipus de nanofils, així com les dependències densitat de corrent-concentració de glucosa pels experiments voltamètrics (CV) i cronoamperomètrics (CA). La línia en color gris en les corbes voltamètriques correspon a l'oxidació i reducció de l'aliatge en medi bàsic (equació (1)), sense presència de glucosa. S'han utilitzat rangs diferents per a les dues tècniques de mesura de la intensitat, amb diferències d'un ordre de magnitud, però en ambdós casos la dependència amb la concentració és lineal. En la taula 6.2.1 també es recullen les sensibilitats en cada cas, en el rang de potencials 0.50-0.65V.



**Fig. 6.2.2.** Voltametries cíclicues per l'oxidació de glucosa sobre els elèctrodes contenint els nanofils obtinguts a  $E = -800 \text{mV}$  (A) i a  $E = -1000 \text{mV}$  (B). Gràfiques de la densitat del corrent en funció de la concentració de glucosa pels dos tipus de nanofils a partir de les voltametries (CV) i de les cronoamperometries (CA).

### 6.2.3. *Publicació dels resultats*

---

Els resultats complets d'aquest apartat del capítol 6 s'han estat publicats en l'article adjunt:

**Electrochemical deposition of CoNi micro/nanostructures as new materials for electrochemical sensing of glucose.**

J. Vilana, M. Lorenzo, E. Gómez, E. Vallés. *Materials Letters* 159 (2015) 154–158





# Electrochemical deposition of CoNi micro/nanostructures as new materials for electrochemical sensing of glucose



J. Vilana, M. Lorenzo, E. Gómez, E. Vallés\*

Ge-CPN, Departament Química Física, Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 7 April 2015

Received in revised form

27 May 2015

Accepted 28 June 2015

Available online 2 July 2015

### Keywords:

Electrochemical synthesis

CoNi catalysts

Nanorods

Glucose oxidation

Sensing

## ABSTRACT

CoNi micro/nanostructures (films and nanowires of different composition) have been obtained by electrodeposition, and tested as catalysts for glucose electro-oxidation, resulting promising material for non-enzymatic glucose sensors. Electrodeposition is an easy, low cost and one-step procedure able to prepare, from a single solution, films or nanorods with different composition, shape and morphology. For the first time, the electrocatalytic activity of glassy carbon/CoNi nanorods electrodes has been tested for glucose sensing, and compared with that of CoNi films. Voltamperometry and chronoamperometry techniques allow sensing the glucose over the CoNi structures prepared, after their superficial oxidation. The best sensitivity was obtained in the 0.1–1 mM range for the CoNi films with 42 wt% Co and the CoNi nanorods with 70 wt% Co. The main advantage of the nanorods with respect to the films is the minimization of the amount of sensing material for the same geometrical area.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The fast development during last decades of nanostructured materials has generated a growing interest for new technologic applications. The nanomaterials have been successfully applied in fields as electronics, energy sources, information storage or medicine. In the last years an increasing interest in investigating their use as electrochemical electrodes for sensor devices has been detected. The attention has especially focused in sensing molecules of biological interest [1–3]. For nanostructures synthesis, the facile and non-expensive electrochemical method can play a significant role.

In the present work we proposed the use of micro-/nanostructures of CoNi as electrodes useful in non-enzymatic amperometric glucose sensors. Glucose is one the biomolecules of greater importance in clinical diagnosis and food and pharmaceutical industries. The development of new glucose sensors is the aim of recent investigations [4–7]. Metallic nanostructures have been tested to replace enzymatic biosensors, to improve stability and selectivity [2,8,9]. Glucose sensing electrodes with noble metals have been proposed [10], but recent publications have been focused in the use of nanostructures from other cheaper metals as nickel [1,5,7–9].

A few recent investigations describe the use of Ni and Co

bimetallic nanostructures for glucose sensing [4,6,11]. Nanoparticles of CoNi oxides have been also tested for sensing other biomolecules such as uric acid, due to the synergistic effect of the two metals in the alloy and the improved stability of the oxides respect to those of pure metals [3].

The current work presents the electrochemical preparation of 2D (films) and 1D (nanorods) CoNi structures of variable composition which, after superficial oxidation, are useful for glucose sensing. For the first time, the capability of CoNi nanowires of different composition for glucose sensing is analyzed and compared with that of CoNi films of variable composition and morphology. The nanorods showing the highest selectivity can be promising candidates for non-enzymatic glucose sensors.

## 2. Experimental

CoNi deposits of different shapes (films and nanorods) have been prepared by potentiostatic electrodeposition, at 21 °C in an electrolytic deoxygenated bath at pH 3 containing CoCl<sub>2</sub> 0,2 M, NiCl<sub>2</sub>, 0,9 M and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,5 M in Millipore Milli Q water. A platinum spiral was used as auxiliary electrode and an Ag/AgCl/KCl 3 M as reference electrode. For the CoNi films preparation, flat silicon pieces with Ti (50 nm) / Ni (100 nm) seed layers were used as working electrode. For the CoNi nanorods synthesis, polycarbonate membranes (20 μm thick, 100 nm pore diameter) with a sputtered gold layer (50 nm), were used as working electrode. Once the

\* Corresponding author: Fax: +34934021231.

E-mail address: [e.valles@ub.edu](mailto:e.valles@ub.edu) (E. Vallés).

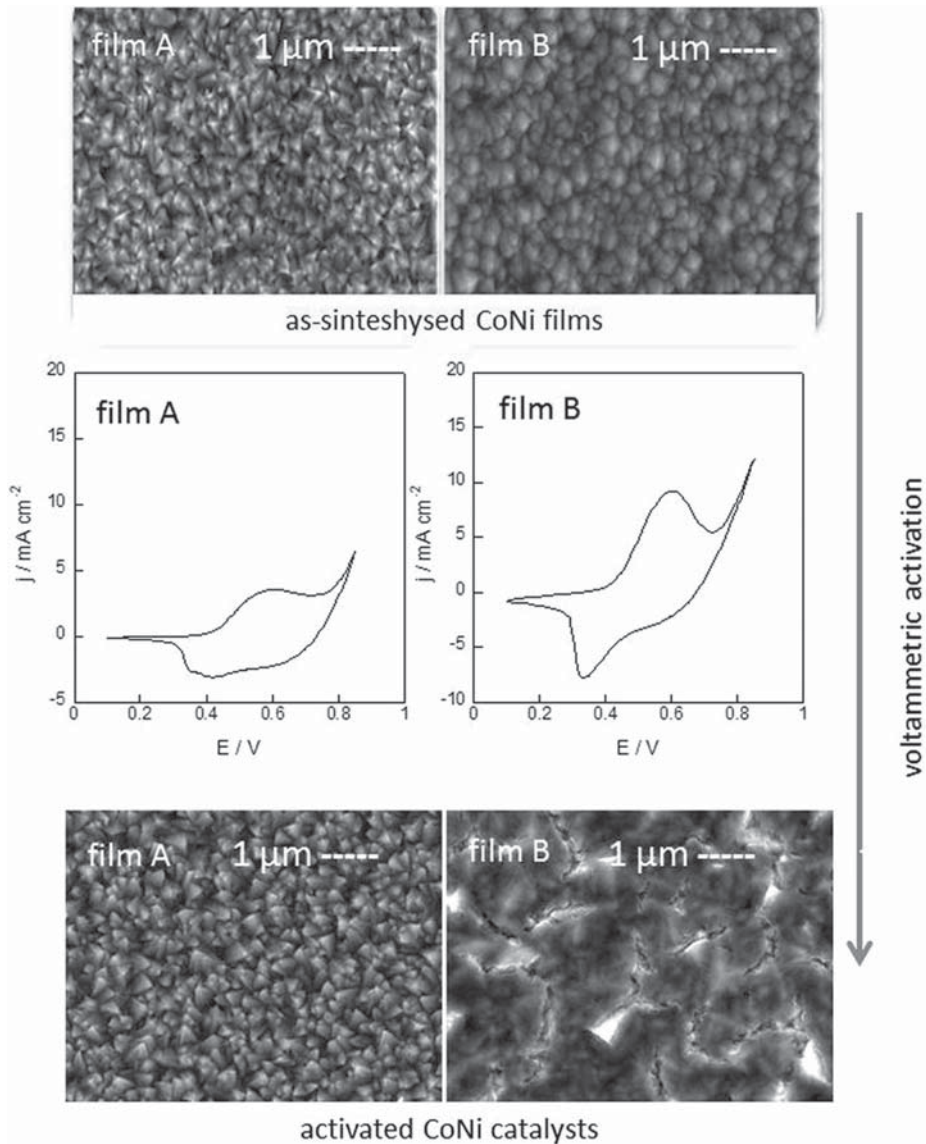
nanorods were synthesised, the gold layer was etched with a saturated  $KI_3$  solution, the polycarbonate membrane was dissolved with chloroform until total removing and, finally, the nanowires were dried.

The electrochemical experiments (material preparation and glucose oxidation) were performed with Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT30 and GPES software.

CoNi films and nanorods composition was determined by X-rays fluorescence (XRF) with a Fisherscope XDAL X-ray Fluor-

escence system. The deposits were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) by using JSM-7100F Analytical Field Emission equipment. Thickness and roughness of the CoNi films were analyzed by a Leica DCM 3D confocal.

The electro-oxidation test of glucose was performed in a 0.1 M NaOH solution, by using the deposited CoNi thin films and nanorods as working electrodes, after superficial oxidaton. In the case of the nanorods, they were dispersed in ethanol absolute and deposited on a glassy carbon electrode (2 mm of diameter).



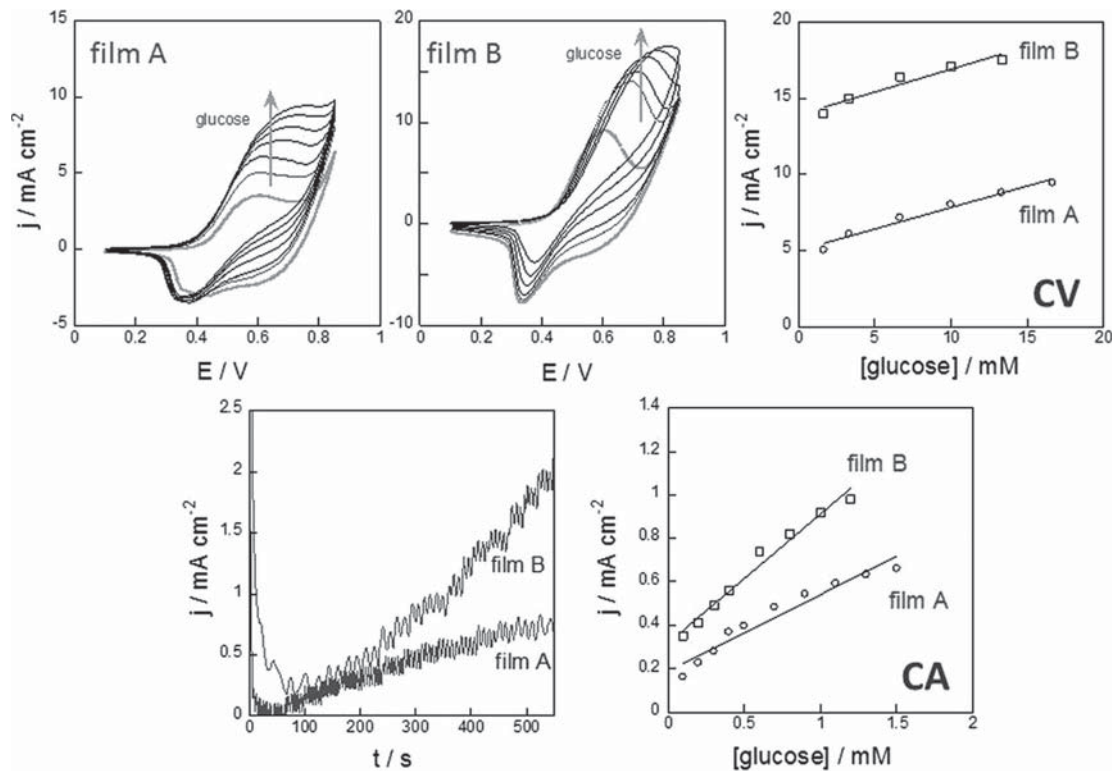
**Fig. 1.** SEM pictures of as-deposited CoNi films obtained at different potentials, stationary cyclic voltammograms of the films in NaOH 0.1 M at  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , and SEM pictures of the films after the voltammetric activation.



**Table 1**

Characteristics of the CoNi structures electrodeposited and their behaviour for glucose oxidation. CV: cyclic voltammetry, CA: chronoamperometry.

Characteristics of the CoNi catalysts synthesised					Sensing properties for glucose oxidation		
	Synthesis potential (V)	Roughness (Ra) $\mu\text{m}$	wt% Co	Sensing technique	Sensitivity ( $\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Linear range of [glucose] mM	
CoNi films Geometrical area: $0.25\text{ cm}^2$ Thickness: $1.3\ \mu\text{m}$	A	-0.8	70	CV	282	1.5-14	
	B	-1.0	0.02	CA	353	0.1-1.5	
				CV	298	1.5-14	
				CA	595	0.1-1.5	
CoNi nanorods (NWs) Length: $3\ \mu\text{m}$ Diameter: $120\ \text{nm}$	A	-0.8	70	CV	305	1-10	
	B	-1.0	60	CA	544	0.1-1	
				CV	243	1-10	
				CA	383	0.1-1	



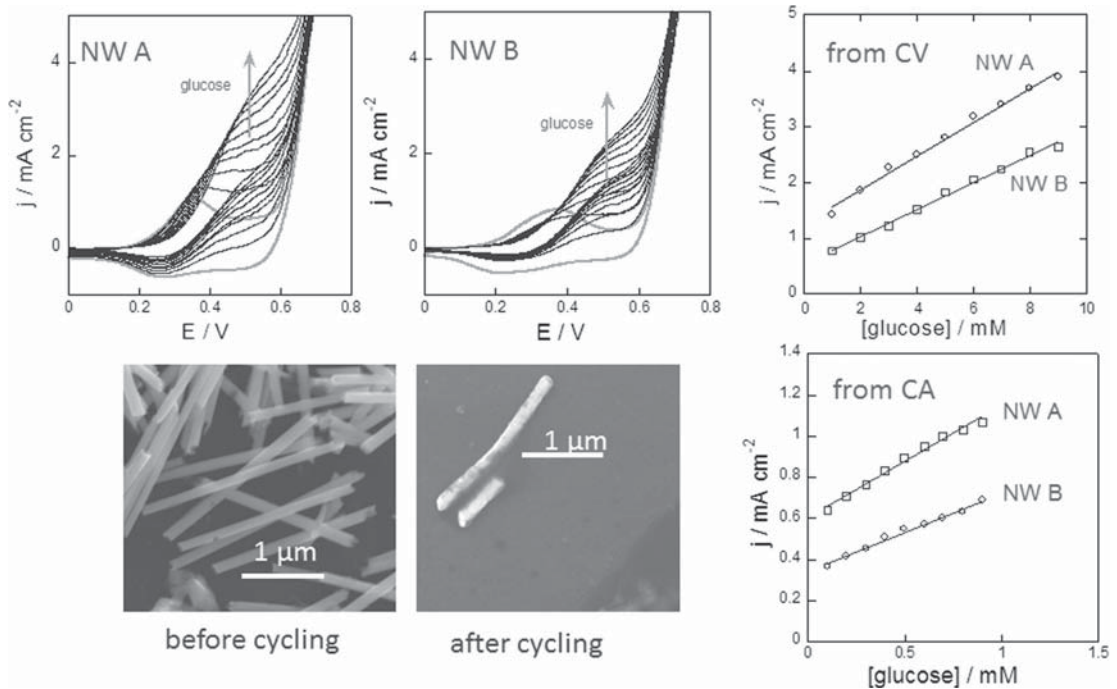
**Fig. 2.** Upper part: Cyclic voltammograms, at  $50\text{ mV s}^{-1}$  in NaOH 0.1 M, of the activated CoNi films with glucose addition (grey curve: 0 M glucose) and the corresponding  $j$ -[glucose] dependence. Lower part: Chronoamperometries by adding the glucose and the corresponding  $j$ -[glucose] dependence.

### 3. Results and discussion

The potentiostatic deposition on Si/Ti/Au pieces led to compact CoNi films with composition and morphology modulated by the deposition potential (Fig. 1, as-deposited films, Table 1). Pyramidal grains and rough morphology was observed for the films prepared at the less negative potential (film A), which have the highest cobalt percentage. Smoother surfaces and lower Co percentages were obtained by decreasing the synthesis potential (film B).

Successive voltammetric cycles of the Si/Ti/Ni/CoNi structures

in NaOH 0.1 M were used to induce superficial oxidation of the films (surface activation), because superficial oxides and hydroxides are proposed as responsible for the glucose electro-oxidation in the case of nickel [1]. Oxidation/reduction peaks were observed (Fig. 1, voltammetric profiles) that can be assigned to the M(III)/M(II) redox couple [12], in a similar way to those observed on pure-nickel structures [1,9]. From 10 consecutive cycles, stationary voltammetric profile was already attained. As the process is not totally reversible, the films surface is clearly oxidized after the voltammetric cycles, as can be observed in the SEM pictures (Fig. 1,



**Fig. 3.** SEM pictures of the nanorods before and after the activation by voltammetry in NaOH 0.1 M. Cyclic voltammograms (CV), at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  in NaOH 0.1 M, of the activated CoNi nanowires with glucose addition (grey curve: 0 M glucose) and the corresponding  $j$ -[glucose] dependence from CV (upper graphic) and chronoamperometry (CA) (lower graphic).

activated catalysts). Both voltammetric profile and SEM pictures show that the nickel-richer CoNi films (B) were more easily oxidized.

After the activation of the films, glucose electro-oxidation over these substrates was tested. Fig. 2 shows the voltammetric profiles (CV) in a NaOH 0.1 M solution containing different glucose concentrations; defined oxidation peaks, diffusion-controlled, depending on the glucose concentration, demonstrates the catalytic effect of the oxidized CoNi films. Oxidation current was not observed on glassy carbon electrodes and very low current was detected on the Si/Ti/Ni substrate. A linear dependence of the maximum of the peak with the glucose concentration was observed in the range tested (Fig. 2).

Also, chronoamperometric (CA) experiments were performed in which, under stirring conditions, glucose is gradually added to the solution. Potentials in the 0.5–0.65 V range were selected to record the current density ( $j$ ), which gradually increases with glucose additions (Fig. 2). Also in these conditions, linear  $j$ -[glucose] dependence was observed. This makes the CoNi films promising structures to detect and quantify the glucose. From the two techniques (CV and CA) better results (high  $j$ -[glucose] slope) were obtained with the CoNi film B, with higher nickel content (Table 1), probably as a consequence of the easier oxidation of the film, as can be observed in the SEM pictures after the activation. The highest sensitivity is obtained in the lower range of glucose concentrations tested.

Similar experiments were performed with the CoNi nanorods prepared at the two selected potentials (characteristics in Table 1). Although the same potentials as for films were used to obtain the nanorods, the composition of those obtained at  $-1000 \text{ mV}$  (B) was not the same of the films B, because the deposition inside

the pores is limited by the transport of electroactive species [13]. Fig. 3 shows the SEM pictures of some nanorods, as-prepared and after the activation in NaOH; also shows the CV curves corresponding to the glucose detection and the  $j$ -[glucose] graphics obtained by CV (upper graphic) or CA (lower graphic) experiments. The current density was obtained taking into account the calculated area of the nanorods present on the glassy carbon surface. As can be seen in the SEM images, the activation of the nanorods induces a slight modification in the surface morphology, as a consequence of the surface oxidation. Linear dependence between the glucose addition and the current density was obtained in the two range of glucose concentrations tested. The sensitivity values are similar to those of the films, being the highest sensitivity for the lower range of glucose concentrations tested (Table 1).

#### 4. Conclusions

CoNi films and nanorods of different composition, oxidized in basic medium by cyclic voltammetry, have been demonstrated good catalysts for glucose electro-oxidation. The two types of materials for sensing have been obtained by means a one-step electrochemical synthesis procedure. Linear dependence between the oxidation current density and the glucose concentration was obtained in the two ranges of concentrations tested, lower in the chronoamperometric experiments and higher in the voltammetric ones. Therefore, the prepared CoNi structures are promising substrates for amperometric detection of glucose in non-enzymatic sensors. The better sensitivity has been obtained for the lower range of glucose concentrations and chronoamperometry technique, with CoNi films of 40 wt% Co and CoNi nanorods of 70 wt% Co.

The nanorods present the advantage of requiring, for the same active area, a lower volume of sensor material. Further investigations are necessary to determine the effect of the Co content of the CoNi structures, and the nature of the oxidized species, in the glucose electro-oxidation process.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank the Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona for the use of their equipment and the Instituto de Microelectrónica de Barcelona (CNM-CSIC) for the Si/Ti/Au substrates supply and the metallization of the poly-carbonate membranes.

#### References

- [1] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami, Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode, *Biosens. Bioelectron.* 24 (6) (2009) 1655–1660.
- [2] K.E. Toghiani, R.G. Compton, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (9) (2010) 1246–1301.
- [3] Sha Xin Zhang, Wenya Yu, Hiroshi He, Qianjie Uyama, Xie, LuZhang, Feng-chunYang, Electrochemical sensor based on carbon-supported NiCoO<sub>2</sub> nanoparticles for selective detection of ascorbic acid, *Biosens. Bioelectron.* 55 (2014) 446–451.
- [4] M. Li, L. Liu, Y. Xiong, et al., Bimetallic MCo (M=Cu, Fe, Ni, and Mn) nanoparticles doped-carbon nanofibers synthesized by electrospinning for non-enzymatic glucose detection, *Sens. Actuators B Chem.* 207 (2015) 614–622.
- [5] T. Choi, S.H. Kim, C.W. Lee, et al., Synthesis of carbon nanotube-nickel nanocomposites using atomic layer deposition for high-performance non-enzymatic glucose sensing, *Biosens. Bioelectron.* 63C (2014) 325–330.
- [6] M. Hussain, Z.H. Ibupoto, M.A. Abbasi, X. Liu, O. Nur, M. Willander, Synthesis of three dimensional nickel cobalt oxide nanoneedles on nickel foam, their characterization and glucose sensing application, *Sensors (Switzerland)* 14 (3) (2014) 5415–5425.
- [7] S. Ci, T. Huang, Z. Wen, et al., Nickel oxide hollow microsphere for non-enzyme glucose detection, *Biosens. Bioelectron.* 54 (2014) 251–257.
- [8] Y. Liu, H. Teng, H. Hou, T. You, Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode, *Biosens. Bioelectron.* 24 (11) (2009) 3329–3334.
- [9] L.M. Lu, L. Zhang, F.L. Qu, et al., A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: Enhancing sensitivity through a nanowire array strategy, *Biosens. Bioelectron.* 25 (1) (2009) 218–223.
- [10] M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui, Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface, *Electrochim. Acta.* 55 (20) (2010) 5561–5568.
- [11] Y. Liu, Y. Zhang, T. Wang, P. Qin, Q. Guo, H. Pang, Mesoporous Ni 0.3 Co 2.7 O 4 hierarchical structures for effective non-enzymatic glucose detection, *RSC Adv.* 4 (63) (2014) 33514.
- [12] X. Tarrús, M. Montiel, E. Vallés, E. Gómez, Electrocatalytic oxidation of methanol on CoNi electrodeposited materials, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (12) (2014) 6705–6713.
- [13] Daniil A. Bograchev, Vladimir M. Volgin, Alexey D. Davydov, Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays, *Electrochim. Acta.* 96 (2013) 1–7.



### 6.3. *Conclusions generals del capítol 6*

---

- Els dipòsits de CoNi resulten bon catalitzadors per l'oxidació de metanol en medi alcalí, especialment en forma de nanofils (gran relació àrea/volum) suportats sobre substrats de carboni, de manera que podrien substituir a d'altres de cost molt superior, com són els metalls nobles.
- De la mateixa manera, làmines i nanofils de CoNi poden emprar-se com a elèctrodes per sensors amperomètrics de glucosa en medi alcalí. Especialment els nanofils de CoNi resulten prometedors en quant permeten el disseny d'elèctrodes de mida petita i impliquen una clara reducció de costos respecte als elèctrodes de metalls nobles.
- La composició i l'estructura cristal·lina de l'aliatge influeixen en el seu comportament posterior, tant com a sensor com a catalitzador, de manera que els nanofils de CoNi que presenten una estructura cristal·lina hcp mostren una major activitat catalítica o sensora.
- El mecanisme d'actuació del catalitzador per l'electro-oxidació de metanol o glucosa en medi alcalí és indirecte, en el sentit de que l'espècie catalítica no és directament el nanofil d'aliatge, sinó els òxids formats sobre l'elèctrode.
- L'electrodeposició i posterior oxidació resulta una manera senzilla i controlable de preparació dels catalitzadors o sensors de CoNi, alternativa a la síntesis química dels òxids catalitzadors.

## 6.4. Bibliografía

---

- [1] X. Tarrús, M. Montiel, E. Vallés, E. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 (2014) 6705-6713
- [2] X. Cui, W. Gao, M. Zhou, Y. Yang, Y. Li, P. Xiao, Y. Zhang, X. Zhang, *ACS Applied Matererials and Interfaces* 7 (2015) 493-503.
- [3] A.M.N. Barakat, M. Motlak, B-. Kima, A.G. El-Deen, S.S. Al-Deyabe, A.M. Hamza, *Journal of Molecular Catalysis A- Chemistry* 394 (2014) 177-187
- [4] A.M.N. Barakat, M. Motlak, A.A. Elzatahry, K.A. Kahil, E.A.M. Abdelghani, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 305-316
- [5] Safavi A, Maleki N, Farjami E. Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode. *Biosensors & Bioelectronics* 24 (2009) 1655-1660.
- [6] Toghil KE, Compton RG. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective and an evaluation. *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2010) 1246-1301.
- [7] Singh B, Laffir F, Dickinson C, McCormac T, Dempsey E. Carbon supported cobalt and nickel based nanomaterials for direct uric acid determination. *Electroanalysis*. 2011;23(1):79-89.
- [8] Liu Y, Teng H, Hou H, You T. Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode. *Biosensors & Bioelectronics* 24 (2009) 3329-3334.
- [9] Lu LM, Zhang L, Qu FL, et al. A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: Enhancing sensitivity through a nanowire array strategy. *Biosensors & Bioelectronics* 25 (2009) 218-223.
- [10] Li M, Liu L, Xiong Y, et al. Bimetallic MCo (M=Cu, Fe, Ni, and Mn) nanoparticles doped-carbon nanofibers synthesized by electrospinning for

- nonenzymatic glucose detection. *Sensors Actuators B Chem.* 2015;207:614-622.
- [11] Choi T, Kim SH, Lee CW, et al. Synthesis of carbon nanotube-nickel nanocomposites using atomic layer deposition for high-performance non-enzymatic glucose sensing. *Biosensors & Bioelectronics* 2014;63C:325-330.
- [12] Hussain M, Ibupoto ZH, Abbasi MA, Liu X, Nur O, Willander M. Synthesis of three dimensional nickel cobalt oxide nanoneedles on nickel foam, their characterization and glucose sensing application. *Sensors* 2014;14(3):5415-5425.
- [13] Ci S, Huang T, Wen Z, et al. Nickel oxide hollow microsphere for non-enzyme glucose detection. *Biosens Bioelectron.* 2014;54:251-257.
- [14] Liu Y, Zhang Y, Wang T, Qin P, Guo Q, Pang H. Mesoporous Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> hierarchical structures for effective non-enzymatic glucose detection. *RSC Adv.* 2014;4(63):33514.
- [15] Pasta M, La Mantia F, Cui Y. Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. *Electrochim Acta.* 2010;55(20):5561-5568.





---

---

## 7. Conclusions

---

---



## *Conclusions generals*

---

- Els mètodes electroquímics han permès la síntesi de diferents tipus de micro/nanoestructures de CoNi: làmines de gruix micromètric, nanofils i nanopartícules suportades. En cada cas, el substrat emprat s'ha escollit en funció de les estructures desitjades: substrats plans conductors per a l'obtenció de les làmines, membranes de policarbonat o alumina, amb una capa nanomètrica d'or, per la síntesi de nanofils, i nanotubs de carboni crescuts sobre silici per a la preparació de nanopartícules distribuïdes sobre ells. En cada cas, l'estudi voltamètric previ permet definir el potencial més adient per a la formació dels dipòsits.
- El control de les condicions d'electrodeposició, emprant una mateixa solució electrolítica, permet l'obtenció de les estructures de CoNi amb diferent composició i estructura cristal·lina, de manera que es possible modular les característiques dels dipòsits finals (composició, morfologia, rugositat, propietats magnètiques) i adaptar-les a l'aplicació desitjada. El potencial aplicat permet controlar la velocitat de formació dels dipòsits, factor essencial pel control de les propietats finals. En el cas de la formació de nanofils o nanopartícules suportades, la velocitat és clarament dependent del transport de matèria a través dels canals de les membranes o de la xarxa de nanotubs de carboni.
- Les propietats magnètiques de les diferents estructures de CoNi poden ser modulables en funció de la forma, composició i estructura cristal·lina, de manera que la magnetització de saturació dependrà de la proporció dels dos metalls en l'aliatge, la anisotropia magnètica majoritàriament de la forma i dimensions (relació d'aspecte) i el caràcter "soft" o "hard-magnètic" de l'estructura cristal·lina, les dimensions de les estructures i la possible

interacció entre elles. En concret, les nanopartícules de CoNi de aproximadament 70 nm suportades sobre nanotubs de carboni verticalment alineats presenten una extraordinària coercitivitat (1000 Oe) per aquest aliatge.

- Les estructures de CoNi sintetitzades han resultat prometedors materials com a catalitzadors o sensors. Una vegada preparades les làmines o nanofils de CoNi, l'electro-oxidació posterior en medi alcalí ha permès formar uns substrats de superfície oxidada que han resultat prometedors catalitzadors per l'electro-oxidació de diferents molècules: metanol, glucosa i urea, en medi alcalí. Per tant, els materials preparats poden utilitzar-se per afavorir les reaccions anòdiques en piles de combustible de metanol o electrolisi d'urea per a la producció d'hidrogen o com a substrats per l'eliminació electroquímica d'urea en medis contaminats. També com a elèctrodes indicadors en sensors amperomètrics de glucosa.
- Les propietats catalítiques específiques de les estructures de CoNi electrodepositades depenen de la forma i mida dels dipòsits, de la seva composició, estructura cristal·lina i tractament superficial. En general, dipòsits de CoNi en forma de nanofils o nanopartícules seran més adients com a catalitzadors o sensors degut a la gran relació àrea/volum que presenten. De la mateixa manera una estructura cristal·lina hexagonal dotarà a les nanoestructures de una superfície efectiva més gran la qual, unida a la efectivitat major detectada per la catàlisi de aquesta fase cristal·lina respecte a estructures de la mateixa composició però d'estructura fcc, fan que els nanofils de CoNi-hcp siguin els més prometedors per electrocatàlisi en medi bàsic. A més, el caràcter magnètic dels mateixos afavoreix la manipulació i recuperació del catalitzador.



