

EL PROCESO DE TRANSPORTE DE CARGA EN PELÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL SINTETIZADAS ELECTROQUÍMICAMENTE

Bruno Caram y Ricardo Tucceri

*INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas), CONICET, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900, La Plata, Argentina
E-mail: rtucce@gmail.com*

Resumen: En este trabajo se estudió cómo afecta el tiempo de almacenamiento (sin uso) el proceso de transporte de carga en películas de hidróxido de níquel sintetizadas electroquímicamente. El transporte de carga se estudió en presencia de una solución que contiene como soluto electroactivo “deferasirox” [(ácido (4-(3,5-bis(2 hidroxifenil)-1,2,4-triazol-1-il) benzoico)], de modo que en la interface Au-Ni(OH)₂/deferasirox ocurre una reacción electroquímica de mediación. El proceso de transporte se estudió aplicando la técnica de la Voltamperometría Estacionaria con Electrodo de Disco Rotante (VEDR). Se encontró que el almacenamiento de la película de Ni(OH)₂ causa su desactivación, lo que se refleja en una disminución en la velocidad de transporte electrónico. Sin embargo, el grado de desactivación depende de la carga empleada en el depósito de Ni(OH)₂, resultando menos afectadas las películas de mayor carga (ó espesor). Este estudio demuestra que cuando se emplean películas de hidróxido de níquel en determinaciones analíticas, éstas deben sintetizarse inmediatamente antes de su uso.

Palabras claves: películas de hidróxido de níquel, reacción de mediación, proceso de transporte de carga, desactivación.

1. Introducción

Las películas de hidróxido de níquel, sintetizadas electroquímicamente, tienen importante aplicación en los campos de la química analítica, la biología y la medicina [1-3]. Se ha reportado que la eficiencia del hidróxido de níquel en estas aplicaciones se debe a su buena conductividad electrónica, permeabilidad iónica y estabilidad bajo almacenamiento por tiempo prolongado. En este trabajo se demuestra que el proceso de transporte electrónico en estas películas se ve seriamente afectado después de su almacenamiento, de modo que para determinaciones analíticas y biológicas, es recomendable emplear películas sintetizadas inmediatamente antes de su uso.

2. Parte experimental

Películas de hidróxido de níquel fueron depositadas sobre un electrodo de disco rotante por ciclado de potencial entre los límites 0.0 V y -0.5 V (ECS) (velocidad de barrido, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) empleando soluciones 0.5 M de Ni(NO₃)₂. Se depositaron películas de diferente espesor. El espesor se expresó en términos de la carga ($Q/C \text{ cm}^{-2}$) ó cubrimiento superficial ($\Gamma/\text{moles cm}^{-2}$). Con estas películas se realizaron experimentos de VEDR en presencia de una solución 0.1 M NaOH + 2×10^{-3} M Deferasirox. Se registraron curvas corriente-potencial ($I-E$) a distintas velocidades de rotación del electrodo (Ω). Los experimentos se llevaron a cabo, tanto con películas inmediatamente preparadas (películas no desactivadas), como con películas

almacenadas, después de su síntesis, por distintos períodos de tiempo en una solución de 0.1 M NaOH (películas desactivadas).

3. Resultados

Se observó que las películas recientemente preparadas (no desactivadas) presentan corrientes límites para el proceso de oxidación del deferasirox, que resultan independientes de la carga Q (0.03 mC cm^{-2} - 4 mC cm^{-2}) del depósito y además responden la relación de Levich ($I_{\text{lim,anod}}$ vs. $\Omega^{1/2}$) para todas las velocidades de rotación empleadas ($10 \text{ rpm} < \Omega < 6000 \text{ rpm}$) (Fig. 1). El cumplimiento de la ecuación de Levich se explicó sobre la base de una transferencia electrónica rápida en la interface Au-Ni(OH)₂/deferasirox. Con películas desactivadas por almacenamiento, la relación de Levich sólo se cumple para bajas velocidades de rotación (Fig. 1). A partir de un cierto valor de Ω , se alcanza una corriente límite constante. Este efecto fue interpretado sobre la base de un proceso de transporte electrónico restringido a través del espesor de la película de hidróxido de níquel, donde la corriente constante alcanzada después de una cierta velocidad de rotación viene dada por la expresión $I_{\text{const}} = nFAD_{\text{ct}} c_0^2/\Gamma$ [4]. En esta última ecuación c_0 es la concentración de sitios redox activos (Ni(II)/Ni(III)) entre los cuales se produce en transporte electrónico mediante el mecanismo del "hopping electrónico" [4], n es el número de electrones transferidos en la reacción $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)} + e^-$, A es el área del electrodo, F la constante de Faraday y D_{ct} es el coeficiente de difusión electrónico. A partir de esta expresión fue posible obtener el coeficiente de difusión para el proceso de transporte de carga para cada espesor de película de hidróxido de níquel, en función del tiempo de almacenamiento. Se encontró que el coeficiente de difusión decrece a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento. Esto se explica en términos de un incremento de la distancia de "hopping" entre los sitios redox con el aumento del grado de desactivación de la película.

4. Conclusión

Películas de hidróxido de níquel han sido empleadas para la determinación de distintos compuestos de interés biológico. Es frecuente encontrar en la bibliografía reportes donde se indica que las películas de hidróxido de níquel son muy estables, incluso bajo almacenamiento durante varios meses. Así, es común emplear una misma película, después de su almacenamiento prolongado, en distintas determinaciones analíticas. En este trabajo se demuestra que las películas de hidróxido de níquel sufren un proceso de desactivación (disminución de conductividad) después de su almacenamiento prolongado. Así, para obtener resultados reproducibles en determinaciones analíticas, sería recomendable emplear películas sintetizadas inmediatamente antes de su uso.

References

- [1] S. Berchmans, H. Gomathi, G.P. Rao, *J. Electroanal. Chem.* 394 (1995) 267.
- [2] S. Madji, A. Jabbari, H. Heli, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 601.
- [3] S.M.A. Shibli, K.S. Beenakumari, N.D. Suma, *Biosens. Bioelectron.* 22 (2006) 633.
- [4] C. Deslouis, B. Tribollet, in: H. Gerischer, C. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 2, VCH Publishers, New York, USA, 1992, pp. 205.

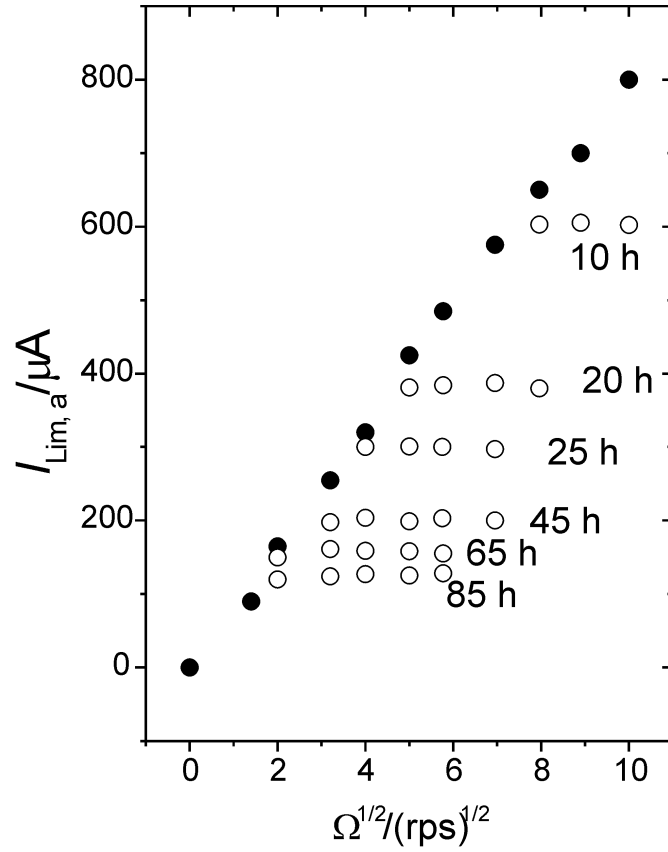


Fig. 1. Representaciones de Levich, $i_{\text{lim,anod}}$ vs. $\Omega^{1/2}$ para películas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sintetizadas inmediatamente antes de su uso (●) y para películas después de ser almacenadas durante distintos tiempos (○). Las horas de almacenamiento están indicadas en la figura.