

# LA ESTABILIDAD DEL HIDRÓXIDO DE NÍQUEL SINTETIZADO ELECTROQUÍMICAMENTE

Bruno Caram, Dionisio Posadas y Ricardo Tucceri

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

## Introducción

Los electrodos modificados con hidróxido de níquel han sido empleados para la determinación de compuestos de interés biológico. En este aspecto, se reporta en la bibliografía que las películas de hidróxido de níquel, sintetizadas electroquímicamente, presentan, además de buenas propiedades de conducción y permeabilidad, gran estabilidad, no sólo durante uso continuo, sino también después de su prolongado almacenamiento. En este trabajo se estudia la modificación que sufre el proceso de transporte de carga en una película de hidróxido de níquel después de ser almacenada por tiempo prolongado.

## Parte experimental

En los experimentos se empleó una celda electroquímica convencional, donde el electrodo de trabajo es un electrodo de disco rotante de oro sobre el cual se depositó hidróxido de níquel. Se trabajó con películas inmediatamente sintetizadas (no desactivadas), y con películas después de ser almacenadas durante distintos períodos de tiempo (desactivadas). El grado de desactivación de las películas se definió mediante la ecuación:

$$\theta_c = 1 - (Q_{Ox,c}/Q_{Ox,T}) \quad (1)$$

En la Ec. (1)  $Q_{Ox,c}$  es la carga de oxidación de la película desactivada, determinada por integración de la curva voltamperométrica, en el electrolito soporte (0.1M NaOH) y  $Q_{Ox,T}$  es la carga de oxidación total para la misma película no desactivada, es decir inmediatamente sintetizada, también en el electrolito soporte.

Con las películas, tanto desactivadas como no desactivadas, también se registraron curvas estacionarias corriente-potencial ( $I-E$ ) en presencia de la solución electroactiva (0.1M NaOH +  $3 \times 10^{-3}$  M  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ). En estos registros ( $I-E$ ), obtenidos a diferentes velocidades de rotación del electrodo ( $\Omega$ ), se observaron corrientes límites para valores de potencial mayores que 0.6 V (ECS). En esta región de potenciales el hidróxido de níquel actúa como mediador en la oxidación de la especie  $Fe(CN)_6^{4-}$ . A valores de  $E > 0.6$  V también se registraron diagramas de impedancia, tanto para películas desactivadas como no desactivadas.

## Resultados y discusión

Para una película no desactivada, la corriente límite para la oxidación de la especie  $Fe(CN)_6^{4-}$  ( $E > 0.6$  V, ECS), es independiente del espesor de la misma, y responde a la ecuación de Levich [1] en un amplio rango de valores de  $\Omega$  (Fig. 1). Para la película desactivada, en cambio, la corriente límite alcanza un valor constante, a partir de un cierto valor de  $\Omega$  (Fig. 1). Cuanto mayor es la desactivación, menor el valor de esta corriente. Esta corriente constante indica un proceso de desactivación, el cual 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 [1]:

$$I_{\text{const}} = nFAD_{\text{ct}} c_0^2 / \Gamma \quad (2).$$

En esta última ecuación  $c_0$  es la concentración de sitios redox activos (Ni(II)/Ni(III)) entre los cuales se produce el transporte electrónico mediante el mecanismo de "hopping" [1],  $n$  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,  $\Gamma$  es la concentración superficial del cubrimiento de hidróxido de níquel y  $D_{\text{ct}}$  es el coeficiente de difusión para el transporte de carga dentro de la película.

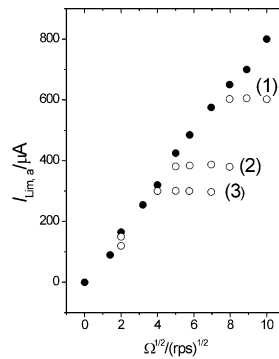


Fig. 1. (●) Representaciones de Levich ( $I_{\text{lim,a}}$  vs.  $\Omega^{1/2}$ ) para una película de hidróxido de níquel de  $3 \text{ mC cm}^{-2}$ . en contacto con una solución  $0.1 \text{ M Na(OH)} + 2 \times 10^{-3} \text{ M Fe(CN)}_6^{3-/4-}$  y (o) desactivada por almacenamiento en una solución alcalina por diferentes periodos de tiempo: (1) 20 h; (2) 34 h; y (3) 45 h.

Los diagramas de impedancia (Fig. 2), tanto para películas desactivadas como no desactivadas, a potenciales correspondientes al proceso de difusión, fueron interpretados mediante el modelo de impedancia de Vorotyntsev et al. [2]:

$$Z_{\text{m|film|es}} = R_{\text{m|f}} + R_{\text{f}} + R_{\text{s}} + [Z_{\text{e}}^{\text{fis}} R_{\text{i}}^{\text{fis}} + W_{\text{f}} Z_{12}^{\text{m}}] (Z_{\text{e}}^{\text{fis}} + R_{\text{i}}^{\text{fis}} + 2 W_{\text{f}} \coth 2\nu)^{-1} \quad (3)$$

Del ajuste de los diagramas de impedancia experimentales se extrajeron las dependencias de los coeficientes de difusión para el transporte electrónico é iónico con la desactivación de la película. Se observó que el coeficiente para el transporte electrónico decrece con el incremento del grado de desactivación (Fig. 3). Esto se puede explicar en términos del incremento en la distancia de "hopping", ya que la desactivación crea "gaps" inactivos en la configuración de sitios redox. También se observó que el transporte iónico dentro de la película resulta restringido después de la desactivación.

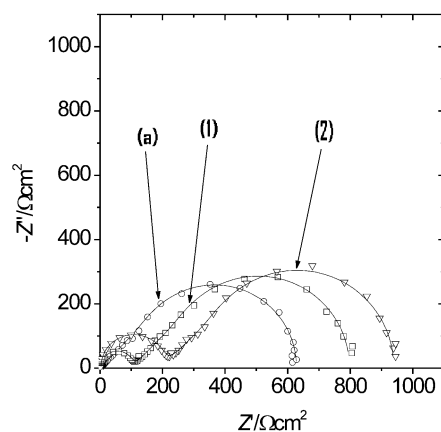


Fig. 2. Diagramas de Nyquist para una película (a) no desactivada, (1) desactivada por almacenamiento durante 20 h y (2) por almacenamiento durante 34 h.  $Q = 3 \text{ mC cm}^{-2}$ .

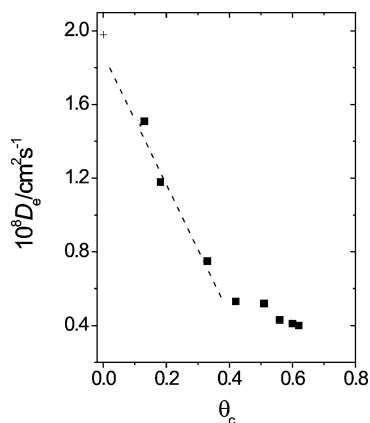


Fig. 3. Dependencia del coeficiente de difusión electrónico,  $D_e$ , con el grado de desactivación,  $Q = 3 \text{ mC cm}^{-2}$ .

### Conclusión

En este trabajo se demuestra que las películas de hidróxido de níquel, después de ser almacenadas sin uso, se desactivan en forma permanente, lo que afecta el proceso de conducción en el material.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).

### Referencias

- [1] 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.
- [2] M.A. Vorotyntsev, C. Deslouis, M.M. Musiani, B. Tribollet, K. Aoki, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2105-2115.