

DEPARTAMENT QUÍMICA FÍSICA

DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL NIQUEL EN MEDIO ÁCIDO.  
CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS TERMOPLÁSTICAS  
CONDUCTORAS DEL TIPO GRAFITO/NIQUEL-  
POLIPROPILENO

FAUSTINO ANTONIO NEGRETE BARRERA

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2009

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 6 de febrer de 2009 davant un tribunal format per:

- D. Javier Navarro Laboulais
- D. Michel Keddam
- D. Juan López Martínez
- D<sup>a</sup>. Concepción Sanz Box
- D. José Juan García Jareño

Va ser dirigida per:

D. Francisco Vicente Pedrós

D. David Giménez Romero

©Copyright: Servei de Publicacions  
Faustino Antonio Negrete Barrera

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:978-84-370-7441-2

D.L.:V-1332-2009

Edita: Universitat de València  
Servei de Publicacions  
C/ Artes Gráficas, 13 bajo  
46010 València  
Spain  
Telèfon: 963864115



VNIVERSITAT  
E VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA, FACULTAD DE  
QUIMICA

DISOLUCION ANODICA DEL NIQUEL EN MEDIO ACIDO.  
CARACTERIZACION DE PROBETAS TERMOPLASTICAS  
CONDUCTORAS DEL TIPO GRAFITO/NIQUEL-  
POLIPROPILENO.

FAUSTINO ANTONIO NEGRETE BARRERA

Memoria para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas  
Valencia, 2008

## **Agradecimientos**

- A la universidad de Córdoba-Colombia por concederme la comisión de estudios sin la cual no habría sido posible realizar esta tesis y, también, al Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia por haberme proporcionado los medios

- A mis directores Francisco Vicente Pedrós y David Giménez Romero

- También tengo que agradecer a todos los compañeros del Laboratorio de Electroquímica por su colaboración y ayuda, en especial a: Jerónimo Agrisuelas, Joan Gregori (Q.P.D), Pau Reig, Josep Subiela y José Juan García-Jareño

- A todos los miembros del Departamento de Química Física; en especial, a su director Isidro Monzó por su colaboración, a las secretarias y a Teresa por su ayuda en múltiples ocasiones. También, a Pilar y a Toni

- A Jesús Muñoz por su ayuda en materia informática

Por último, tengo que agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado de una u otra manera en la realización de este trabajo.

Dedicatoria:

A mi esposa Alicia Humanez, mis hijos Andrés Felipe y Maria Ángeles y a mi madre Bertilda.



## TABALA DE CONTENIDO

	Página
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	3
<b>1. INTRODUCCION</b>	7
1.1. Níquel	7
1.2. Microscopio de Efecto Túnel y dimensión fractal	8
1.3. Algunos antecedentes sobre la electrodisolución del níquel metálico en medio ácido	10
1.4. Materiales composite y su importancia tecnológica	14
1.5. Objetivos de la investigación	16
<b>2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	17
2.1 Equipo de voltamperometría cíclica	17
2.2. Preparación de las muestras de níquel para las observaciones mediante escáner y microscopía electrónica de barrido (STM)	18
2.3. Preparación de los electrodos de níquel policristalino y grafito/níquel-polipropileno (PPCNi) para las experiencias de voltamperometría cíclica	19
2.4. Preparación de las disoluciones para medir los coeficientes de transferencia electrónica a distintas temperaturas	21
2.5. Descripción del protocolo utilizado para experiencias cronoamperométricas	21
2.6. Procedimiento experimental para realizar las medidas de EIS	21
2.7. Condiciones experimentales empleadas en el estudio voltamétrico del PPCNi en función de la concentración de NiSO <sub>4</sub>	22
2.8. Preparación de las disoluciones para efectuar el electrodeposición de níquel sobre los composites de PPC y PPCNi	22
2.9. Evolución con la temperatura del potencial del electrodo de referencia Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4(sat)</sub> (SSE)	23
2.10. Medida de la resistencia no compensada ( $R_{\Omega}$ ) mediante el puente RLC	24
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	26
3.1. Caracterización superficial mediante imágenes de escáner y STM	26
3.2. Voltamperometría cíclica de los electrodos de níquel policristalino y PPCNi	30

3.3. Evolución de los voltamperogramas del níquel policristalino y PPCNi con la velocidad de barrido y el pH	34
3.4. Estabilidad voltamperométrica del electrodo de PPCNi	39
3.5. Coeficientes de transferencia electrónica	42
3.6. Cronoamperometría y cronoculombimetría	47
3.7. Caracterización del PPCNi mediante EIS	51
3.8. Efecto de la concentración de Ni <sup>2+</sup> sobre la electrodisolución del PPCNi	57
3.9. Electrodepósito de níquel sobre PPC y PPCNi	60
3.9.1. Electrodepósito de níquel sobre PPC	64
3.9.2. Electrodepósito de níquel sobre PPCNi	68
<b>4. DISCUSION</b>	72
4.1. El PPCNi -	72
4.2. Efecto de la temperatura sobre la electrodisolución del Ni	75
4.3. Caracterización electroquímica de la superficie electroactiva del PPCNi	80
<b>5. CONCLUSIONES</b>	84
<b>6. ANEXOS</b>	85
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	88

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Amperio
a	Ordenada en el origen
Å	Ángstrom
Ag/AgCl/KCl <sub>(sat)</sub>	Electrodo de plata cloruro de plata saturado
b	Pendiente de Tafel
C	Culombio
c	Concentración
C <sub>ox</sub> <sup>*</sup>	Concentración de la especie oxidada
C <sub>red</sub> <sup>*</sup>	Concentración de la especie reducida
C <sub>0</sub> (0,t)	Concentración de la especie oxidada en la superficie del electrodo en función del tiempo
CPE	Elemento de fase constante
C <sub>R</sub> (0,t)	Concentración de la especie reducida en la superficie del electrodo en función del tiempo
D	Coeficiente de difusión
d	Densidad
D <sup>'</sup>	Dimensión de líneas costeras
D <sub>f</sub>	Dimensión fractal
E <sub>0</sub>	Potencial de estabilización
E <sub>eq</sub>	Potencial de equilibrio
E <sub>f</sub>	Potencial final
E <sub>i</sub>	Potencial inicial
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>paI</sub>	Potencial de pico anódico I
E <sub>paII</sub>	Potencial de pico anódico II
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
E <sub>Pit</sub>	Potencial de picado
E <sub>λ</sub>	Potencial de giro o inversión
F	Constante de Faraday
HER	Reacción de evolución de hidrógeno

Hz	Hercio
I	Corriente faradaica
$I_m$	Corriente máxima
$I_o$	Corriente de intercambio
$I_{oa}$	Corriente de intercambio anódica
$I_{oc}$	Corriente de intercambio catódica
$I_{pa}$	Corriente de pico anódico
$I_{paI}$	Corriente en el pico anódico I
$I_{paII}$	Corriente en el pico anódico II
$I_{pc}$	Corriente de pico catódico
$k$	Constante de velocidad de nucleación
$k$	Constante de velocidad
$k^0$	Constante estándar de velocidad
L	Longitud del Perímetro
m	Pendiente
M	Peso molecular
n	Número de electrones
N	Densidad de nucleación
$n_{H2}$	Número de moles de hidrógeno
$n_{Ni}$	Número de moles de níquel
PP	Polipropileno
PPC	Composite de grafito-polipropileno
PPCNi	Composite de grafito/níquel-polipropileno
Q	Carga eléctrica
$Q_{aII}$	Carga anódica transferida, asociada al pico II
$Q_{dl}$	Carga de la doble capa
$Q_{ox}$	Carga anódica
$Q_{red}$	Carga catódica
R	Constante universal de los gases
R	Resistencia
<i>r.m.s</i>	Valor cuadrático medio
$R_{disl}$	Resistencia de la disolución
$R_{elect}$	Resistencia del electrodo

RLC	Circuito de resistencia, inductancia y capacitancia
$R_{\Omega}$	Caída óhmica
S	Área del electrodo
s	Segundos
$S_{\text{elect}}$	Área electroactiva
SSE	Electrodo de sulfato mercurioso-sulfato saturado
t	Tiempo
$\mu\text{m}$	Micrómetro
$t_m$	Tiempo en la corriente máxima
V	Voltios
$\nu$	Velocidad del barrido de potencial
V	Volumen
VC	Voltamperometría cíclica
W	Impedancia de Warburg
$w_{1/2}$	Semianchura
Z	Módulo de la impedancia
z	Carga formal
$Z_{\text{avg}}$	Alturas promedios
$Z_{\text{CPE}}$	Impedancia asociada al elemento de fase constante.
$Z_{\text{med}}$	Altura media
$Z_{\text{real}}$	Altura real
$\alpha$	Coefficiente de transferencia electrónica
$\alpha_a$	Coefficiente anódico de transferencia electrónica
$\alpha_c$	Coefficiente catódico de transferencia electrónica
$\Gamma$	Concentración superficial
$\delta$	Espesor de la capa
$\Delta E$	Diferencia de potencial
$\eta = E - E_{\text{eq}}$	Sobrepotencial
$\kappa$	Conductividad
$\rho$	Resistividad
$\sigma$	Desviación estándar
$\Phi$	Ángulo de fase
$\varphi_{\text{atómico}}$	Diámetro atómico

$1/j\omega C$

Reactancia capacitiva

$\omega$

Frecuencia angular

# 1. INTRODUCCION

## 1.1 Níquel

El níquel es bastante frecuente en la naturaleza, ya que está presente en el suelo (~20 mg Kg), aire (<3 ng.m<sup>-3</sup>) y en el agua (< 12 µg l) [1]. Los minerales extraídos de las minas de níquel son triturados para reducir el diámetro de partícula, y luego son sometidos a altas temperaturas para extraer el níquel junto otros metales presentes, para posteriormente ser tratados nuevamente y obtener níquel metálico de una gran pureza [1]. Algunos de los compuestos de níquel se obtienen de la siguiente forma [1]:

- El níquel carboxilo se obtiene por la reacción de polvos de níquel con monóxido de carbono a 50°C.
- El óxido níquel es obtenido por calentamiento de níquel metálico a temperaturas superiores a 400°C.
- El acetato de níquel se obtiene a partir de la reacción de óxido de níquel con ácido acético.
- El sulfato de níquel se obtiene del hidróxido de níquel o de la disolución de óxido de níquel en ácido sulfúrico.
- El cloruro de níquel se obtiene a partir de la reacción directa de níquel con el ácido clorhídrico.

El niquelado mejora la resistencia a la corrosión de muchas aleaciones [2, 3, 4, 5, 6], debido a ello se han realizado múltiples estudios sobre la cinética de corrosión de este metal, los cuales han demostrado que ésta depende de varios factores como son: la composición y el pH de la disolución electrolítica [7, 8, 9]. El níquel se utiliza también en la fabricación de aceros inoxidables y en las superaleaciones usadas en la industria aeronáutica [10, 11, 12], en biomateriales [13] y en semiconductores [14, 15] entre otras.

De las muchas aplicaciones de este metal, hay dos de gran importancia: las de baterías y la industria de catalizadores. Con respecto a la primera aplicación, el níquel se utiliza como electrodo positivo en baterías de Ni-Cd, Ni-Zn o Ni-Fe [16, 17, 18, 19]. Los hidróxidos de níquel son utilizados como ánodo en las baterías alcalinas recargables [20,

21, 22, 23]. En este caso, se está investigando el ciclo de vida y la estabilización del  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> con el fin de mejorar la capacidad de descarga de las baterías alcalinas [20, 22].

En la industrial de catalizadores, el empleo del níquel está directamente relacionado con las fuentes de energía y la tecnología de nanopartículas [24]. Estas nanopartículas se emplean en el desarrollo de nuevos catalizadores para la oxidación de combustibles orgánicos en baterías de combustible de óxido sólidos (SOFC). Las SOFC son prometedoras fuentes de energía para múltiples aplicaciones [25]. Por último, las sales de níquel, tales como NiCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, NiNO<sub>3</sub>, son fundamentalmente utilizadas en niquelados, en la fabricación de pinturas y en la industria textil [1].

El empleo de níquel en la industria se encuentra con un grave problema ambiental, pues es bien conocido que el níquel está directamente relacionado con muchos problemas de salud, tales como las alergias y algunas enfermedades oncológicas [26,27], así como con problemas respiratorios [28, 29]. El níquel también tiende a acumularse en los organismos que pertenecen a la cadena trófica, por ejemplo en las verduras y el pescado [1, 30]. Además, los iones de Ni son de los iones más móviles y biodisponibles entre los metales pesados presentes en los suelos [1]. Todos estos hechos hacen necesario plantear protocolos de control y eliminación del níquel, así como, el desarrollo de procedimientos para inhibir la corrosión del níquel metálico en sus aleaciones y materiales compuestos. Para ello, es necesario un buen conocimiento del mecanismo de corrosión del níquel.

## **1.2. Microscopio de Efecto Túnel y dimensión fractal**

En el año 1981, Binnig y Rohrer inventaron el Microscopio de Efecto Túnel (STM), siendo galardonados con el premio Nobel de Física en 1986 por este descubrimiento [31, 32]. El STM permite caracterizar cuantitativamente la complejidad morfológica de las superficies observadas e, incluso, permite “ver” uno a uno los átomos de la superficie.

El principio de operación del STM se basa en el efecto túnel. Desde el punto de vista de la mecánica clásica un electrón no puede superar una barrera de potencial superior a su energía. Sin embargo, según la mecánica cuántica, los electrones no están definidos por una posición precisa, sino por una nube de probabilidad. Esto provoca que en ciertos sistemas esta nube de probabilidad se extienda hasta el otro lado de una barrera de potencial. Por tanto, el electrón puede atravesar la barrera, y contribuir a generar una intensidad eléctrica.

Esta intensidad se denomina intensidad de efecto túnel y es el parámetro de control que nos permite realizar la topografía de la superficie.

En un microscopio de efecto túnel la sonda es una punta conductora lo más afilada posible. Durante las medidas microscópicas, la punta no toca la muestra, sino que se queda a una distancia equivalente a un par de átomos (del orden de angstroms) de la superficie. La diferencia de potencial generada entre la muestra y la punta provoca una corriente de efecto túnel, que es muy sensible tanto a la distancia, como a la diferencia de potencial generada.

Como se ha anotado anteriormente, el parámetro de medida es la intensidad de corriente túnel. De esta manera y mientras la punta barre la superficie, un mecanismo electrónico de retroalimentación mide la corriente de efecto túnel y mantiene la punta a una distancia constante sobre los átomos de la superficie o, alternativamente, la intensidad se mantiene constante, y lo que se mide es la altura. Este movimiento es leído y procesado por el ordenador obteniéndose así una imagen tridimensional de la superficie.

Como el STM ofrece información estructural de los niveles atómicos, es muy apropiado para estudios *in situ* de procesos electroquímicos dependientes del tiempo [33]. Por esta razón se ha usado para realizar estudios de corrosión [34], electrodepositos [35, 36, 37] aleaciones [38, 39, 40, 41], así como en la modificación, pasivación y activación de la superficie electroactiva.

En el análisis de superficies, es frecuente el uso de la dimensión fractal. Mandelbrot quizás fue el primero que habló de esta dimensión [42] y planteó que una superficie fractal es una forma compuesta de partes similares, las cuales son también similares a la superficie global. Por la propiedad de autosimilaridad, una superficie fractal estructura básica, fragmentada o irregular, se repite a diferentes escalas. La medida de las propiedades geométricas o estadísticas de todas las partes será lo que determinará si una superficie es o no convencional. La autosimilaridad de los conjuntos fractales impone condiciones sobre el aspecto que pueden tener estos; los denominados *fractales deterministas regulares* como la curva de Von Koch o el triángulo de Sierpinsky, poseen una imagen en la que se identifica inmediata la autosimilaridad. En cambio, en los fractales no regulares, como es frecuentemente la superficie de un metal, no es probable detectar esta propiedad. No obstante, se puede calcular una dimensión fractal, en la escala de trabajo del microscopio que, de alguna manera nos está dando información sobre la morfología más o menos regular de la superficie.

El método de dimensión fractal de perímetro-área propuesto por Jonh y Thomas [43], es el utilizado por el *software* del equipo STM, METRIS-100 Burleigh Instrumentation. Este

método consiste en hacer cortes paralelos (imaginarios) a diversos niveles de la superficie, en los cuales ocurre la intersección de un plano con una superficie fractal de dimensión  $D$ ; produciéndose a la vez “lagos y/o islas” con “líneas costeras” de dimensión  $D' = D-1$ . La relación entre el perímetro de las líneas ( $L$ ) “costeras” con el área encerrada ( $S$ ) se da través de la siguiente ecuación [43]:

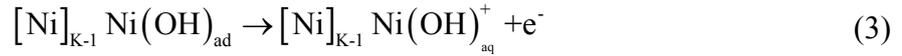
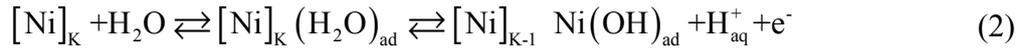
$$L = \text{cte} \cdot S^{\frac{D'}{2}} \quad (1)$$

El diagrama  $\text{Log}(L)$  vs  $\text{Log}(S)$  se ajusta a una línea recta con pendiente igual a  $D'/2$ . Este parámetro se utiliza para caracterizar la rugosidad de la superficie de la imagen tridimensional obtenida por el STM. Desde esta última perspectiva, se puede intentar entender los diferentes tipos de efectos de los tratamientos físicos o químicos sobre la superficie [44], ya que una alta dimensión fractal implica un mayor grado de rugosidad/porosidad de la superficie, aunque realmente la superficie no sea estrictamente fractal.

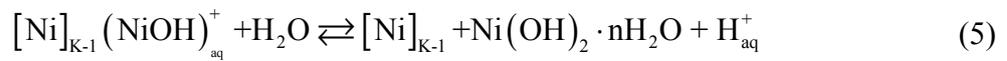
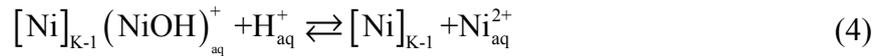
### **1.3. Algunos antecedentes sobre la electrodisolución del níquel metálico en medio ácido**

La disolución voltamperométrica del níquel en medio ácido ha sido tema de muchos estudios [45, 46, 47, 48, 49], mediante los cuales se ha determinado que la cinética de la corrosión del níquel depende, además de la composición y el pH, de la disolución electrolítica, de las condiciones hidrodinámicas de la disolución [50], y de la clase de perturbación aplicada a la interfase metal-disolución [51], entre otros factores. Estos estudios han puesto en evidencia la existencia de dos picos en la región anódica durante las experiencias voltamperométricas (figura 6a), así como la existencia de procesos competitivos tales como la disolución electroquímica del níquel, la formación de una capa pasiva sobre su superficie y la disolución química de ésta. El mecanismo propuesto por Arví y colaboradores [45] para interpretar los procesos que tienen lugar en el intervalo de potenciales donde aparecen estos dos picos, se resume en:

- i) *Procesos que tienen lugar en la región de potenciales del pico I (figura 6a)*



Los iones  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  y las moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ , reaccionan de forma competitiva con la especie intermedia de la reacción (3), para producir  $(\text{Ni})_{\text{aq}}^{2+}$  y la formación de una capa prepasiva de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , de acuerdo con las siguientes reacciones:

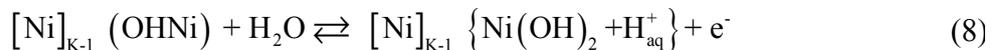
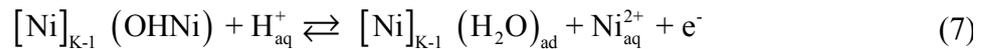


Donde  $[\text{Ni}]_{\text{K}}$  y  $[\text{Ni}]_{\text{K-1}}$  representan las capas superficiales de átomos de níquel sobre el metal.

La formación de la especie  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , reacción (5), da lugar a la prepasivación del níquel. Este hidróxido acumula una gran cantidad de agua en su red cristalina, lo que le permite al electrodo de níquel continuar oxidándose a expensas de la hidratación del hidróxido [49].

*ii) Procesos que tienen lugar en la región de potenciales del pico II (figura 6a)*

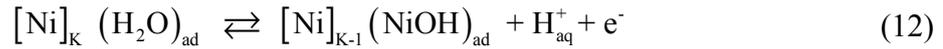
La aparición de un segundo pico (II) en la región anódica, que se detecta a potenciales más positivos que el primer pico (I), se puede explicar porque la disolución del metal tiene lugar a través de la capa pre-pasiva de  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  formada sobre la superficie del electrodo de níquel. Las reacciones (7) y (8) de disolución del níquel y formación de hidróxido de níquel, respectivamente, van precedidas por un proceso de re-acomodación superficial, representado por la reacción (6).



A potenciales más anódicos, la formación de la película  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , a través de la reacción (8), se ve favorecida como consecuencia de la mayor adsorción de agua, lo que da origen a la aparición del pico II. Esta película de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se transforma gradualmente en  $\text{NiO}$ , según la siguiente reacción de deshidratación:



El proceso de electrodisolución del níquel en medio ácido con presencia del ión cloruro ha sido estudiado por numerosos investigadores [52, 53]. Según Arvía [46], las reacciones del níquel en medio ácido en presencia del ión cloruro son:



A través de las reacciones anteriores y por diferentes vías se llega a obtener níquel en disolución en su forma más estable ( $\text{NiCl}_{\text{aq}}^+$ ) así: a partir de la reacción (10) y mediante las reacciones consecutivas donde aparecen los intermedios  $(\text{NiCl})_{\text{ad}}^-$ ,  $(\text{NiCl})_{\text{ad}}$  y  $(\text{NiClH})$ , partiendo de la reacción (11) se dan los productos intermedios  $(\text{NiClOH})_{\text{ad}}$  y  $(\text{NiClOH})$ . Finalmente, se produce el producto intermedio  $(\text{NiClOH})$  a partir de la reacción (12).

La pasivación del electrodo se produce según el esquema de reacciones (2), (6) y (8) a partir de la reacción (12). La presencia de protones en el medio corrosivo, hace que la cantidad de carga asociada a la disolución del metal se incremente de acuerdo a la siguiente reacción:



La presencia de este ion interfiere en la formación del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , retardando la pasivación del electrodo, lo que sugiere que hay una reacción competitiva entre la adsorción del cloruro y las especies que contienen oxígeno (en este caso agua) responsables de formación de la película pasiva. El cloruro, al igual que otros iones, como bromuro, yoduro y perclorato [54], se suelen clasificar como aniones “agresivos”, ya que pueden

provocar un ataque localizado por picado o *pitting* en la película pasiva del metal, en un área muy pequeña, permaneciendo pasivada el resto de la superficie.

Aunque se ha comprobado experimentalmente que el picado es función del tiempo, la velocidad de barrido y la concentración de los iones cloruros en la disolución se debe alcanzar un cierto potencial, denominado potencial de picado ( $E_{Pit}$ ), para que éste tenga lugar. El potencial de picado depende de la de la concentración del ion  $[X^-]$ :

$$E_{pit} = b - m \cdot \text{Log}[X^-], \quad (14)$$

donde  $[X^-]$  es la concentración del anión.

El “picado” se manifiesta con la aparición de un bucle de histéresis [52] en la zona de potenciales donde el electrodo debe estar pasivado, una vez se alcanza el  $E_{Pit}$ . A partir de aquí, la intensidad comienza a aumentar, incluso una vez iniciado el barrido catódico, hasta que nuevamente la velocidad del ataque localizado comienza a decrecer y hacerse muy pequeña (casi cero). Esto indica que tanto el potencial como el tiempo de anodización son fundamentales en la aparición del ataque localizado. El bucle de histéresis se puede explicar por el incremento local de las concentraciones de anión e iones hidrógeno, que son dependientes del tiempo en la proximidad del electrodo. Estas concentraciones se ajustan al valor de las del seno de la disolución mediante el intercambio de flujo de iones  $Cl^-$ . Recientemente, se ha evidenciado que durante la disolución del Ni y otros metales parecidos se forma una región interfacial, Figura 1, cuya consistencia y composición depende en gran medida del medio [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68].

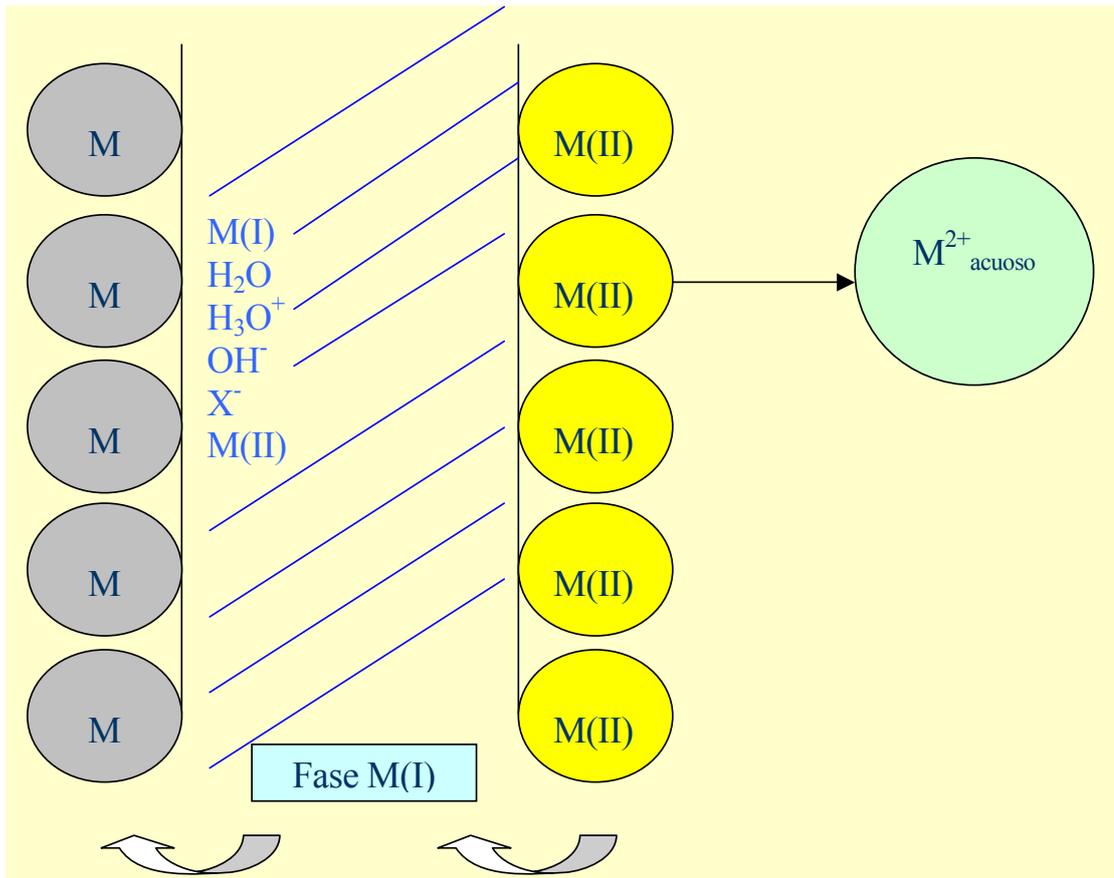


Fig 1.- Esquema de la región interfacial en la disolución anódica de metales en medio acuoso.

#### 1.4. Materiales composite y su importancia tecnológica

Los materiales *composite* se obtienen a partir de dos o más fases con propiedades diferentes. Estos materiales están formados por un componente mayoritario llamado *matriz*, que es la fase continua del material, y de uno o varios componentes llamados *relleno*, *carga* o *refuerzo*. Las propiedades mecánicas del composite dependen de la relación *carga/matriz*: donde el tamaño del grano, la forma, orientación y distribución del refuerzo dentro de la matriz juega un papel fundamental [69].

Los materiales composite tienen numerosas aplicaciones en el campo tecnológico, como por ejemplo, en el sector aeroespacial - alas, antenas, hélices, fuselajes, asientos, pisos, tanques de combustibles-, en el sector naval -cascos, cubiertas y mástiles-, en la industria automotriz -defensas y en paneles interiores-, en la industria ingenieril -tanques, válvulas, bombas y tuberías- y en el sector eléctrico -paneles, conectores y aislantes-.

Todos estos ejemplos de aplicaciones son generalmente asociados a sus excelentes propiedades mecánicas.

La conductividad eléctrica de los composite, que se obtienen de la mezcla de un material conductor, generalmente un metal, con un material aislante, comúnmente un polímero, dependen de los factores relacionados con los procedimientos de preparación y características fisicoquímicas de los materiales utilizados [70, 71, 72]. Estos materiales suelen tener una serie de ventajas con respecto a los materiales aislados como son: fácil procesabilidad, estabilidad química, baja densidad, bajo coste así como buena conductividad eléctrica y resistencia mecánica.

La conductividad eléctrica del composite se explica mediante la teoría de percolación, que fue formulada por Broadbent y Hammersley en 1957. Ambos autores estudiaron la circulación de un fluido de un medio poroso mediante modelos reticulares [73, 74]. Por ello, esta teoría explica la conductividad eléctrica del composite mediante la existencia de “clusters de conducción” y de un valor característico, que corresponde a una proporción de carga conductora, o probabilidad de ocupación denominada, umbral de precolación [75, 76]. El umbral de percolación se define como la concentración de un componente a la cual existe la máxima probabilidad de obtener por primera vez un “cluster” infinito de dicha sustancia. Un “cluster” es un conjunto de elementos de un mismo elemento que se encuentran en contacto, por lo que cuando se extiende por todo el sistema se llama “cluster” infinito. De esta manera, el composite constituido por cargas conductoras se comporta como un aislante por debajo de este umbral, mientras que, por encima, se comporta como un conductor. El umbral de percolación depende de parámetros como la distribución del material conductor, forma y tamaño de este, así como de las interacciones entre el carga y la matriz [77, 78, ]79].

Desde un punto de vista electroquímico, la investigación sobre materiales compuestos a base de grafito disperso en una matriz aislante inicialmente se orientaron hacia fines electroanalíticos [80, 81, 82]. Pero debido a su estabilidad estructural y a la facilidad de renovar su superficie por lijado, se usan también en detectores para el análisis de inyección de flujo [83, 84]. En la actualidad, se usan en la desinfección de aguas [85, 86], en la construcción de electrodos para almacenamiento o producción de energía [87, 88], en la elaboración de materiales de bisutería [89], como selector de iones Cd, Pb y Cu en medios acuosa, o como detector amperométrico en Cromatografía de Líquidos de Alta redisolución (HPLC) [90]. También es empleado como recubrimientos anticorrosivos [91] y en la generación de oxígeno [92, 93, 94, 95, 96] y hidrógeno [97].

## 1.5. Objetivos de la investigación

El objetivo científico de este trabajo se centra principalmente en la caracterización electroquímica de un composite basado en la dispersión aleatoria de polvos micrométricos de grafito y níquel en el interior de una matriz termoplástico de polipropileno. El composite caracterizado es un composite de tipo híbrido elaborado con polvos de níquel y grafito con diámetros promedios de las partículas de  $5\mu\text{m}$  y  $15\mu\text{m}$ , respectivamente, disperso en polipropileno, cuya composición másica es: 50% de polipropileno, 40% de grafito y 10% de níquel. Además, este trabajo abordará también el estudio del comportamiento electroquímico en medio ácido de este tipo de nuevo composite, comparándolo con el del propio níquel metálico.

La investigación se ha realizado en el Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia (Estudios Generales) y se inserta en la línea sobre “Materiales Composite” que se está desarrollando en este laboratorio desde 1988 en colaboración con empresas de distintos sectores industriales

Esta memoria contiene los resultados más significativos de la investigación llevada a término con los objetivos arriba mencionados y se presenta en el Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia como “Tesis Doctoral”.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Equipo de voltamperometría cíclica

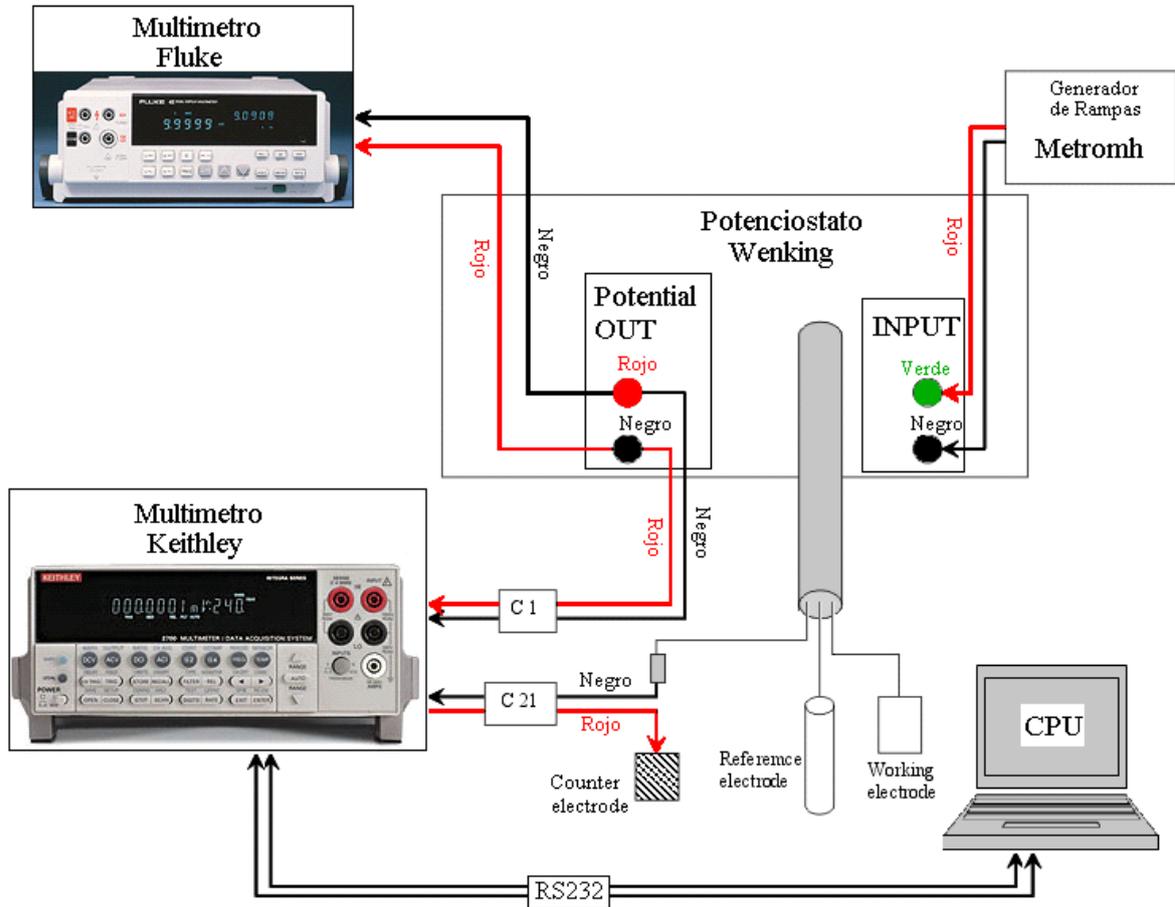


Fig 2. Representación del equipo utilizado para llevar a cabo las experiencias de voltamperometría cíclica (VC)

La figura anterior representa el equipo [79] donde se realizaron las experiencias de voltamperometría cíclica, se compone de un potencióstato Wenking HP888 para la aplicación del potencial, el cual se puede variar con el generador de rampas Metrohm VA-Scanner E612. Para hacer un seguimiento de la evolución del potencial durante el experimento se utiliza un multímetro Fluke, que está conectado directamente a la salida de potencial del potencióstato. Para la recopilación de datos se utilizó un multímetro Keithley 2700 con una tarjeta de adquisición para los mismos de 7700, los cuales son transferidos al ordenador mediante la conexión RS232 y el programa XLINX 2700.

## 2.2. Preparación de las muestras de níquel para las observaciones mediante escáner y microscopía electrónica de barrido (STM)

De una lámina de níquel (99.9% de pureza, de Jonson & Matthey GmbH) se construyeron los electrodos de trabajo. La disolución electroquímica del níquel fue estudiada en las siguientes disoluciones de trabajo: 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1M KCL, ambas a pH=2.80, preparadas con agua desionizada (Milli Q-Plus, Millipore), previamente destilada. Los reactivos utilizados fueron, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck 95-97% de pureza), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Scharlau) y KCL (Scharlau Chemie). Los electrodos fueron previamente limpiados con acetona y agua, de la calidad antes mencionada, mediante el ultrasonido. Se usó una celda de cuatro electrodos donde el electrodo de referencia fue de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4(sat)</sub>, como electrodo auxiliar se usaron dos electrodos de platino por tener cada uno de ellos un área menor que la del electrodo de trabajo y una lámina de níquel como electrodo de trabajo.

Para llevar acabo el estudio de la disolución química del níquel en el medio ácido, se aplicaron barridos sucesivos de potenciales a 20mV/s en el rango de [-1.3V a -0.65V] vs Ag/AgCl/KCl<sub>(sat)</sub>, siendo los barridos aplicados a cada electrodo de 1, 5, 10, 15 y 20 ciclos. Después del ciclado, los electrodos fueron lavados con una disolución de agua/cetona para, posteriormente, escanearlas por las dos caras, a una redisolución de 2400 píxeles/cm<sup>2</sup>. Seguidamente, se fijaron en un porta muestra de aluminio mediante pintura conductora de grafito coloidal y se dejaron secar durante una hora. Al cabo de este tiempo, la superficie del electrodo de trabajo fue estudiada mediante un microscopio de efecto túnel (STM), METRIS-1000 Burleigh Instrumentation, dentro de una ventana de 70x70 μm<sup>2</sup> y con unas condiciones de trabajo de voltaje de referencia (Bias voltajes) de 4.5V y corriente de efecto túnel de 10nA. El tiempo de barrido en cada medida fue de 220s. Además, se tomaron medidas en diferentes puntos de la superficie del electrodo para promediarlas y sacar así una media representativa del electrodo [7].

El software empleado en la adquisición de las imágenes STM, permite obtener el histograma de alturas sobre la superficie de la imagen obtenida. A partir del histograma de alturas se determina la altura media ( $Z_{med}$ ) y la desviación mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_{med})^2} \quad (15)$$

donde  $Z_i$  representa la altura sobre la superficie en cualquier punto de ésta.  $Z_{med}$  es la altura promedio del conjunto de alturas y  $N$  el número de alturas medidas sobre la superficie.

### **2.3. Preparación de los electrodos de níquel policristalino y grafito/níquel-polipropileno (PPCNi) para las experiencias de voltamperometría cíclica**

Los electrodos de níquel y PPCNi (fueron proporcionados en forma de placas y caracterizados térmica y mecánicamente) se construyeron cortando una superficie del material correspondiente, luego por una de las caras se soldó un alambre de acero de aproximadamente unos 20cm de longitud (Figura 3). Ésta misma cara se recubrió con una capa de poxipol y se dejó endurecer durante 12 horas. Como reactivos se utilizó  $H_2SO_4$  y  $K_2SO_4$ , de los cuales se prepararon disoluciones de  $H_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  a diferentes pH (1.70, 2.00 y 2.80) que fueron medidos en un pHmetro CRISON.

Inicialmente, se mantuvo una atmósfera inerte mediante el flujo de argón antes del barrido a un potencial fijo de -1.2V durante 10 minutos para luego aplicar los barridos cíclicos a una velocidad de 20mV/s, en la ventana de potencial entre -1.2V y +0.2V durante 5 ciclos. Este mismo procedimiento se repitió con atmósfera inerte de argón a un potencial fijo de -0.7V durante 3 minutos y una ventana de 0.7V a -1.7V. Todos los experimentos fueron termostatados mediante un termostato Selecta a 298K y pH de 2.00. El estudio de la morfología superficial de la superficie electródica se realizaron a través de las imágenes tomadas en el SEM Philips XL-30, que tiene acoplado un detector de fluorescencia de rayos X (EDAX) que analiza la composición química de la muestra. Finalmente, se lijó la superficie del electrodo de trabajo con papel de lija P500 para nuevamente ser reutilizado.

Para observar el efecto de la velocidad de barrido y el pH de la disolución electródica sobre la disolución química del níquel policristalino y el Ni presente en el PPCNi, estos electrodos fueron sometidos a estudios voltamétricos en función de la velocidad de barrido, en disoluciones de pH 1.70, 2.00 y 2.80 y una ventana de potencial entre -1.7V y +0.2V. . Todos estos experimentos como en el caso anterior se realizaron a 298K y burbujeando argón durante 10 minutos antes de cada ciclado a un potencial fijo de -1.0V.



Fig 3. Electrodo de PPCNi.

## **2.4. Preparación de las disoluciones para medir los coeficientes de transferencia electrónica a distintas temperaturas**

Con el fin de estudiar el coeficiente de transferencia electrónica en función de la temperatura, los electrodos de PPCNi, preparados de acuerdo a lo descrito en la sección anterior, fueron sometidos a una velocidad de barrido de 1mV/s en el rango de potencial de [-1.2V a + 0.2V] y [+0.2V a -1.2V] vs SSE, a las temperaturas de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50°C. La disolución fue: 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tanto los reactivos como el agua utilizada para la preparación de la misma fueron de la calidad descrita en anteriores apartados.

## **2.5. Descripción del protocolo utilizado para las experiencias cronoamperométricas**

Antes de hacer las cronoamperotías, se realizaron experiencias voltamperométricas para seleccionar el rango de potencial en cual se llevarían a cabo estas experiencias. Los voltamperogramas se realizaron de la siguiente formas: antes de realizar la medida se aplicó durante 10 minutos un potencial de estabilización de -1.2V con respecto al SSE, con burbujeo de Ar en el interior de la disolución, luego se mantuvo el flujo de Ar sobre la superficie de esta disolución durante la experiencia, con el fin de obtener una atmósfera inerte durante el transcurso de la medida. Disolución 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2.00 y temperatura 298K.

El potencial seleccionado de los voltamperogramas para realizar los cronoamperogramas fue de -0.6 a -0.05V; el primer potencial corresponde al inicio del proceso de disolución del níquel en el composite, mientras que el segundo corresponde a la pasivación total del electrodo. Las experiencias cronoamperométricas se realizaron en las mismas condiciones que las voltamperométricas y con un tiempo de duración de una hora.

## **2.6. Procedimiento experimental para realizar las medidas de EIS**

Para las medidas de impedancia electroquímica, el potencial fue controlado con un Potenciostato-Galvanostato 273A EG&G PAR y el espectro de impedancia se obtuvo con ayuda de un amplificador 5210 EG&G PAR. Se aplicó un potencial de estabilización ( $E_0$ ) durante 60 minutos antes de registrar cada espectro. Las medidas de impedancia fueron

realizadas en el rango de frecuencias [ $10^5$ ,  $5 \times 10^2$ ] Hz, a una amplitud de perturbación de potencial armónico de 5mV *r.m.s.* El ajuste de los datos experimentales de impedancia se realizó mediante un software diseñado en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Valencia [98].

## **2.7. Condiciones experimentales empleadas en el estudio voltamétrico del PPCNi en función de la concentración de NiSO<sub>4</sub>**

Se preparó una disolución madre de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2.00), con la cual se aforaron distintas concentraciones de sulfato de níquel (0, 0.0001, 0.0005, 0.001, 0.005, 0.02, 0.05 y 0.1 M.). Para cada concentración, se realizaron 3 experiencias voltamperométricas y, en todas ellas, se aplicó un potencial inicial de -1.2V durante 10 minutos, para después realizar 5 ciclos sucesivos a una velocidad de barrido de 20mV/s y en tres ventanas distintas de potencial: la primera entre los rangos de -1.2V a +0.2V, la segunda de -0.7V a +0.2V (ventana anódica, en esta ventana se detuvo el flujo de corriente durante el tiempo que se tarda en cambiar el potencial de barrido, del potencial inicial -1.2V a -0.7V, para evitar problemas en el equipo) y una tercera ventana entre -1.2V a -0.7V (ventana catódica). Antes de cada experiencia, para recuperar la superficie del electrodo se lijó y se limpió con agua de calidad Milli Q-Plus, Millipore en el ultrasonido.

## **2.8. Preparación de las disoluciones para efectuar el electrodepósito de níquel sobre los composites de PPC y PPCNi**

Los reactivos se utilizados fueron H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (Scharlau) de los cuales se prepararon disoluciones de 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.005, 0.001, 0.005, y 0.025M NiSO<sub>4</sub> a pH alrededor de 3. Todos los electrodos fueron limpiados con agua de la calidad Milli Q-Plus, Millipore, en el ultrasonido antes de cada experiencia. Las experiencias voltamperométricas se realizaron a 25°C, velocidad de barrido (*v*) 20mV/s y en el rango de potenciales [-1.7V a +0.2V] vs Ag/AgCl/KCl<sub>(sat)</sub>. Los cronoamperogramas se realizaron a potenciales de -0.90V y -0.78V, con y sin burbujeo de Ar durante 10 minutos a circuito abierto. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, como

electrodo de referencia se utilizó  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ , como electrodo auxiliar una lámina de platino y como electrodo de trabajo el PPC y el PPCNi.

## 2.9. Evolución del potencial con la temperatura del electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ (SSE)

La calibración del electrodo de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$  con la temperatura se realizó mediante el siguiente procedimiento: se preparó una disolución de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con pH de 2.80, de la cual se tomaron dos volúmenes de 50ml. El primero se vertió en un vaso de precipitado de 100ml y el segundo en una celda electroquímica. En el vaso se introdujo el electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$  y en la celda el (SSE). Las dos disoluciones se pusieron en contacto mediante un puente salino, mientras que los electrodos se conectaron a un multímetro para posteriormente realizar las medidas de diferencia de potencial entre estos manteniendo la disolución que contenía el electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$  a una temperatura constante de 298K mediante refrigeración durante todo el experimento. La temperatura en la celda inicialmente se fijó en 278K, se esperó un tiempo para su estabilización y se procedió a medir la diferencia de potencial ( $\Delta E/\text{mV}$ ) entre los dos electrodos, esta medida se repitió 5 veces, para luego hacer un promedio de las mismas. Seguidamente se fue aumentando la temperatura de la celda cada 278K y se repitió el procedimiento de medida hasta alcanzar una temperatura de 323K.

El cálculo del potencial del electrodo de sulfato en función de la temperatura se realizó considerando que:

$$E_{\text{SSE}}/\text{mV} = \Delta E + \left( \text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})} \right)_{25^\circ\text{C}} \quad (16)$$

Los valores obtenidos de  $E_{\text{SSE}}$  a distintas temperaturas se muestran en la siguiente tabla. El valor de  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}}$  a 298K ha sido tomado de la literatura [99].

Tabla I. Datos de potencial de  $\Delta E/mV$  y  $E_{SSE}/mV$  en función de T/K.

T/K	$\Delta E/mV$	$E_{SSE}/mV$
278	436	644
283	437	645
288	438	646
293	439	647
298	439	647
303	439	647
308	440	648
313	440	648
318	441	649
323	441	649

La evolución del potencial del electrodo  $E_{SSE}/mV$  con respecto a la T/K se ajusta a una línea recta cuya ecuación es:  $E_{SSE} = 0.104 (\pm 0.0098) T + 616 (\pm 2.95)$  con  $r^2 = 0.97$ . De esta manera, el coeficiente de temperatura del electrodo SSE equivale a  $(dE/dT)_p = 0.104 mV/K$ . Este valor representa una variación de 5.5mV en el rango de temperatura estudiado (0-55°C), lo que resulta insignificante dentro de las medidas realizadas aquí.

## 2.10. Medida de la resistencia no compensada ( $R_\Omega$ ) mediante el puente RLC

La medida de la resistencia no compensada ( $R_\Omega$ ) de los electrodos PPC y PPCNi (Tabla II), se realizó mediante el puente RLC en el rango de frecuencias entre 100 a 10 KHz, sobre un área de electrodo de 25cm<sup>2</sup>. A altas frecuencias, la parte real de la impedancia es constante y se puede considerar igual a  $R_\Omega$ .

$$Z_{real} = |Z| \cos(\varphi) = R_\Omega \quad (17)$$

donde  $|Z|$  es el modulo de la impedancia,  $\varphi$  es el ángulo en radianes que forma la parte real con la parte imaginaria.

Las demás propiedades eléctricas como: resistividad ( $\rho$ ), conductividad ( $\kappa$ ) y permisividad de medio ( $\epsilon$ ) se determinaron mediante las siguientes ecuaciones:

$$Z_{real} = \rho \frac{l}{S} \quad (18)$$

$$\varepsilon = \frac{l}{|Z| \sin(\varphi) \omega S} \quad (19)$$

$$\kappa = \frac{l}{|Z| S \cos \varphi} \quad (20)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (21)$$

donde  $l$  es el espesor en cm,  $S$  el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $\omega$  es la frecuencia angular, y  $f$  la frecuencia.

Tabla II. Parámetros obtenidos de las medidas del puente RLC;  $E=2\text{V}$ ,  $f=100\text{KHz}$  y  $S=25\text{cm}^2$

Electrodo	$R_0/\Omega$	$C \cdot 10^6/\text{F}$	$\varepsilon \cdot 10^6/\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	$\kappa \cdot 10^2/\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$\rho/\Omega \cdot \text{m}$
PPC	40.8	0.18	0.3	3.7	26.9
PPCNi	22.5	8.7	5.1	6.7	15.0

En la tabla anterior se observa que la conductividad del composite PPCNi aumentan un 50% con respecto al composite del PPC. Esto se debe a la presencia del polvo de níquel que facilita la presencia de clústeres de percolación. Además, estos clústeres aumentan la polarizabilidad del electrodo de trabajo al hacerlo más conductor. Por ello, la capacidad de doble capa, medida a partir de los valores de impedancia a altas frecuencias, es mayor en los electrodos de PPCNi que en los de PPC.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización superficial mediante imágenes de escáner y STM

Después de que cada electrodo de níquel policristalino fuera sometido a un proceso de barrido cíclico de potenciales, tanto en ausencia como en presencia del ión cloruro, se escanearon dichos electrodos aplicando una resolución de 2400 píxeles/cm<sup>2</sup>, para determinar el área del mismo y observar el estado de su superficie después del proceso voltamperométrico. La Figura 4a y 4b corresponden al níquel policristalino sin tratar por ambas caras, en las que se observa una superficie de morfología muy regular. La Figura 4c y 4d corresponden a los electrodos de Ni sometidos a un ciclo con presencia y ausencia del ión cloruro, respectivamente.

La observación de las imágenes macroscópicas de la Figura 4 permite concluir fácilmente que la presencia de iones cloruro durante las experiencias voltamperométricas implica la corrosión localizada, o *pitting*, del electrodo de trabajo (aparición de puntos negros sobre la superficie del electrodo de trabajo). Además, se puede observar también que el ciclado sucesivo de los electrodos de trabajo implica su recubrimiento por una capa grisácea que inactiva el electrodo de trabajo (la intensidad de los voltamperogramas disminuye con el número de ciclos, Figura 6). Esta capa pasiva debe estar compuesta por el óxido de níquel, ya que este óxido inactivaría el electrodo de trabajo y su color puede ser grisáceo. En función de su composición, este óxido puede presentar colores grisáceos o verdes. En los electrodos ciclados en medio ácido con cloruros se observa también una disminución del “picado” con el número de ciclos, lo que puede deberse al aumento del espesor de la capa pasiva sobre la superficie del electrodo.

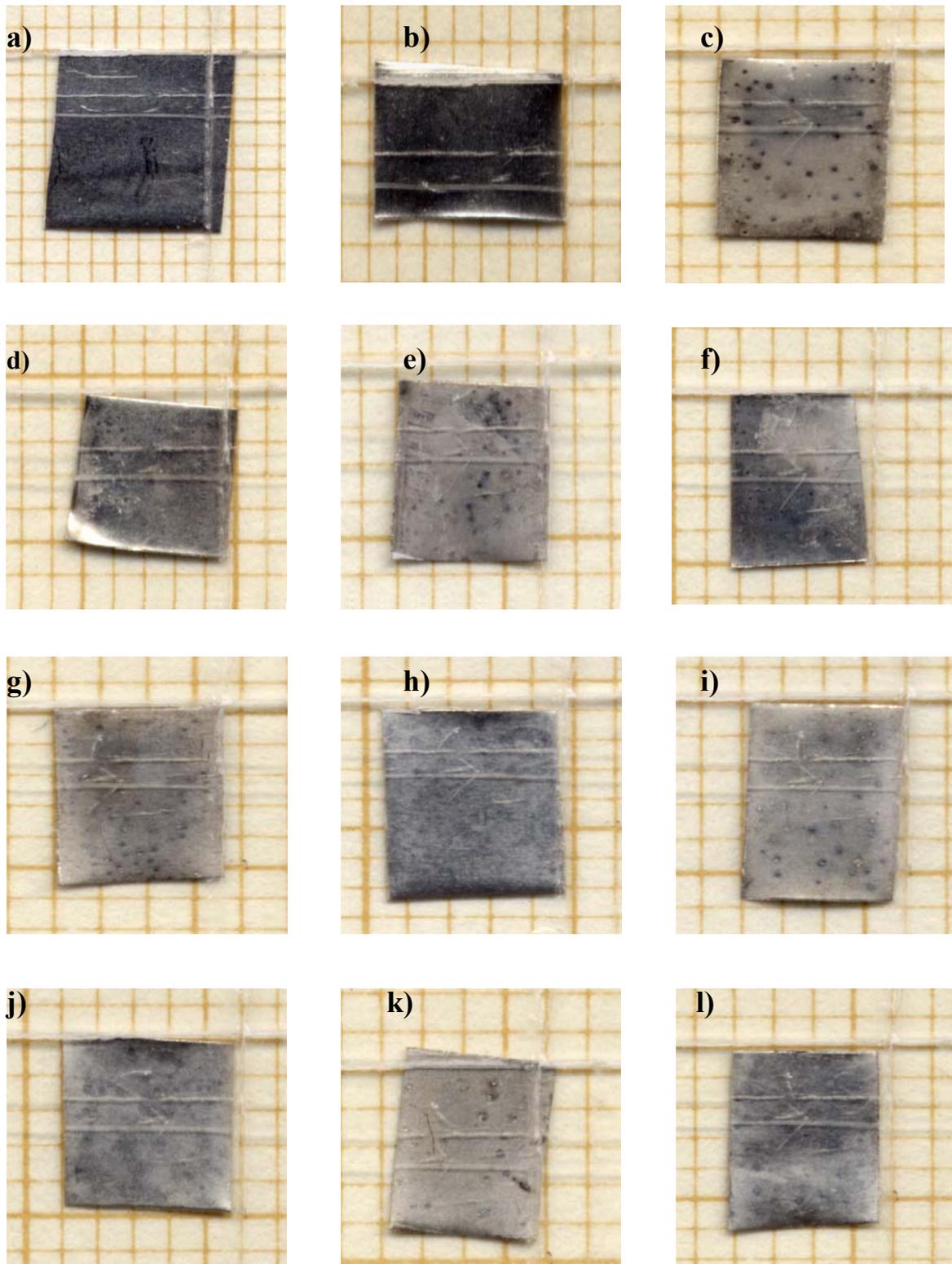


Fig 4. Imágenes escaneadas de los electrodos de níquel policristalino después del proceso voltamperométrico: a y b electrodo de Ni sin ciclar por ambas caras; c, e, g, i y k corresponden a los electrodos de Ni después de los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 con ión  $\text{Cl}^-$  en la disolución, respectivamente. Las imágenes d, f, h, j y l corresponden a los electrodos de Ni después de los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20, disolución electroquímica  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.1\text{M KCl}$  a  $20\text{mV/s}$ .

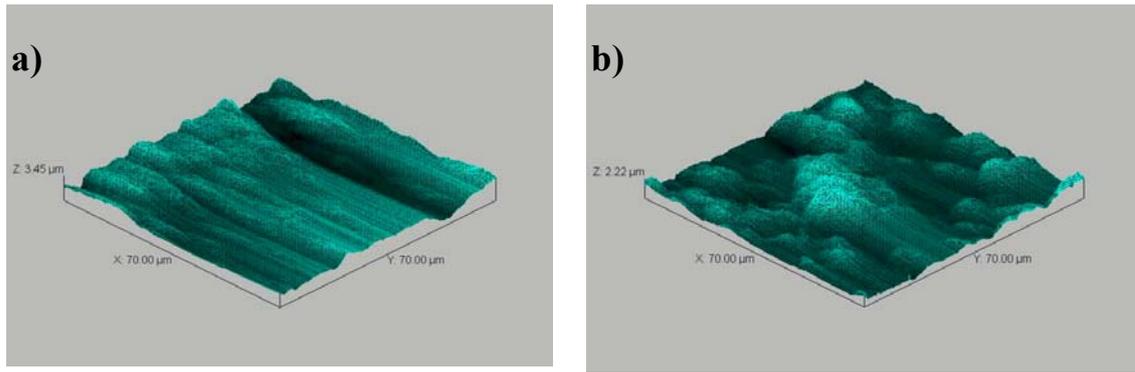


Fig 5. Imágenes a y b de STM de los electrodos de níquel policristalino después del proceso voltamperométrico, en el primer ciclo en ausencia (a) y presencia (b) del ión cloruro, respectivamente.

La microscopía de efecto túnel se realizó, como se ha comentado, en un microscopio METRIS-100 Burleigh Instrumentation, continuando trabajos anteriores realizados en este laboratorio [7]. Se hicieron medidas de barrido en diferentes partes de la muestra dentro de una ventana de potencial de  $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ , con una corriente de efecto túnel constante de  $10 \text{ nA}$  y un voltaje de referencia (*Bias voltaje*) de  $4.5 \text{ V}$ . Después de que cada electrodo fuera escaneado, se tomaron imágenes STM (Figura 5) de estos mismos electrodos para determinar las diferencias morfológicas entre los mismos.

A partir de estas imágenes, el cálculo de la dimensión fractal se ha realizado en la Tabla III para cuantificar las conclusiones obtenidas a partir de las imágenes macroscópicas.

Tabla III. Valores de la dimensión fractal a diferentes cortes del electrodo de níquel policristalino sin tratar y tratado con o sin ión cloruro en la disolución electroquímica.

		número de cortes						
		10	50	100	200	300	400	500
Ni sin tratar		2.60	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61
Números de ciclos de tratamientos del Ni en medio ácido con cloruros	1	2.82	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84
	5	2.76	2.77	2.77	2.77	2.77	2.77	2.77
	10	2.74	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
	15	2.65	2.66	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67
	20	2.66	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67
Números de ciclos de tratamiento del Ni en medio ácido sin cloruros	1	2.59	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60
	5	2.55	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57
	10	2.52	2.53	2.53	2.53	2.53	2.53	2.53
	15	2.50	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51
	20	2.48	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49

En esta tabla se observa como los valores de la dimensión fractal se mantienen independientes del número de cortes, lo que valida el método de cálculo empleado en estas superficies. Una vez validado el método de cálculo, lo primero que cabe destacar es que la dimensión fractal para la superficie de níquel policristalino corresponde a 2.61, lo que indica que su superficie no es totalmente lisa (dimensión fractal igual a 2). La dimensión fractal está relacionada con el área de la superficie analizada,  $S$ , a través de la ley de escalamiento [100].

$$S(\lambda) = S_0 \lambda^{-(D_f - 2)} \quad (22)$$

donde  $S_0$  es el área geométrica y  $\lambda$  el factor de escalamiento.

Al comparar los valores de dimensión fractal del Ni en medio ácido con y sin iones cloruro, se observa que la presencia de iones cloruro en el medio de reacción provoca el aumento de la dimensión fractal de la superficie del electrodo de trabajo. Este hecho está de acuerdo con el ataque localizado (*pitting*) del ión cloruro sobre la capa pasiva de estos electrodos. Por tanto, este ataque incrementaría la rugosidad de la superficie del electrodo de trabajo. Como se ha comentado antes, el ciclado sucesivo de las placas de níquel provoca el aumento del espesor de la capa pasiva. Este aumento explica la disminución de la dimensión fractal con el número de ciclos, ya que esta capa pasiva impide la formación del *pitting*.

Por último, es importante indicar que la dimensión fractal de los electrodos de trabajo tratados en un medio sin iones cloruro es menor que la del níquel policristalino. Este hecho nos está indicando que la capa pasiva formada por métodos electroquímicos es más homogénea que la formada a través del ataque químico del oxígeno molecular, pues el níquel policristalino en contacto con el aire se pasiva. Esta conclusión es corroborada con el ciclado sucesivo del electrodo de trabajo. Este ciclado sucesivo aumenta el espesor de la capa pasiva generada electroquímicamente y, al mismo tiempo, la tabla III muestra como la dimensión fractal disminuye, indicando así que la superficie se hace más homogénea.

Las conclusiones obtenidas mediante el cálculo de la dimensión fractal están en concordancia con las conclusiones halladas a partir de las observaciones macroscópicas. De esta manera, el empleo de la dimensión fractal deviene una buena técnica de caracterización de la superficie de los electrodos de níquel policristalino sometidos a diferentes ciclos voltamperométricos.

### 3.2. Voltamperometría cíclica de los electrodos de níquel policristalino y PPCNi

El electrodo PPCNi y níquel policristalino fueron sometido a un proceso de ciclado sucesivo de cuatro series de cinco ciclos cada una, a velocidad de barrido de 20mV/s en medio ácido a temperatura ambiente, en ausencia y presencia de argón en la disolución electródica, a los potenciales de:  $E_0 = -1.2V$ ,  $E_i = E_f = -1.2V$ ,  $E_\lambda = +0.2V$  en el ciclo anódico, lo que permitió observar la electrodisolución del níquel en la matriz polimérica y la reducción del mismo a los potenciales de:  $E_0 = -0.7V$ ,  $E_i = E_f = -0.7V$ ,  $E_\lambda = -1.7V$ . Todos los potenciales fueron medidos con respecto al electrodo SSE.

En la Figura 6a-b se han representado los voltamperogramas cíclicos de la región anódica de los electrodos de níquel policristalino y PPCNi, respectivamente. En dichas figuras se observa que a potenciales más anódicos que el potencial de equilibrio en todos los ciclos a excepción del primero se presentan dos picos (I y II), los cuales para el electrodo de níquel policristalino han sido muy estudiados [101] y para el caso del electrodo PPCNi, se demuestra que tiene un comportamiento similar al níquel policristalino en este tipo de medio. Después del pico II y a potenciales más anódicos se observa un fuerte descenso en el primer ciclo en ambos voltamperogramas, que se hace más suave con el número de ciclados. Esta caída de las pendientes en las curvas representa la transición del estado activo al estado pasivo (formación de  $Ni(OH)_2$  y  $NiO$  en cada uno de los electrodos).

La Figura 7a-b muestra los voltamperogramas cíclicos de la región catódica de los electrodos de níquel y PPCNi, respectivamente. Para la curva del níquel se observa un pico alrededor de -1.38V en cada uno de los ciclos el cual disminuye con el número de éstos. Este pico corresponde al proceso de reducción de la capa pasiva de  $Ni(OH)_2$  y  $NiO$ , formada en la superficie del electrodo durante el proceso anódico, posterior a este pico se da la descarga de hidrógeno del medio [7]. En la figura 7b, no se observa ningún pico probablemente por que la capa pasiva que se forma en el electrodo de composite es muy pequeña debido a la poca cantidad de átomos de níquel presentes en este electrodo. De esta manera, la reducción de esta capa se solapa con el proceso de descarga de hidrógeno.

Se realizaron cuatro series de cinco ciclos cada una a los dos electrodos y en todas las series, excepto en la primera, el electrodo fue sometido a un lijado con papel de lija P500 antes del proceso de ciclado. En la Tabla IV a VII, se presentan las cargas, calculadas de la ecuación (23) y los porcentajes de recuperación de la superficie electroactiva, ecuación

(24), para los diferentes ciclos y series de los electrodos de níquel policristalino y PPCNi con y sin burbujeo de Ar sobre la disolución electrodica, respectivamente.

$$Q = \int Idt = \frac{1}{v} \int IdE \quad (23)$$

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{Q_{i1} - Q_{ij}}{Q_{i1}} * 100 \quad (24)$$

donde i, j corresponden respectivamente al número de ciclos y series.

El estudio por separado de la región anódica y catódica, en diferentes series experimentales, de los electrodos de níquel policristalino y PPCNi demuestra que a medida que se incrementan los ciclos, la disolución del Ni disminuye tanto en caso del electrodo de Ni como en el composite, debido a la pasivación acumulativa que sufren estos electrodos a través de los ciclos en las diferentes series, a pesar de haber sido lijados al final de cada una de estas, como se puede observar en las tablas IV a VII donde los porcentajes de recuperación disminuyen con el numero de serie tanto en el electrodo de níquel policristalino como en el PPCNi. Además, en estas tablas se observa que la recuperación del electrodo de composite es mayor que la del electrodo de níquel por ser la capa pasiva menos gruesa que la capa formada sobre el electrodo de níquel policristalino. Si la precipitación del níquel divalente es el mecanismo estipulado para la formación de la capa pasiva, entonces una menor cantidad de níquel divalente en la disolución provocaría que la capa pasiva formada tuviera un menor espesor. Como demuestra la carga anódica, el PPCNi envuelve una menor electrodisolución de níquel que el electrodo de níquel policristalino. Por lo tanto, este mecanismo de pasivado estaría en concordancia con la explicación anterior basada en el grosor de la capa pasiva. Dado que, contra más ciclamos el sistema, mayor cantidad de níquel divalente existe en la disolución de trabajo, este mecanismo de pasivación explicaría también el aumento del grosor de esta capa con el ciclado sucesivo del sistema.

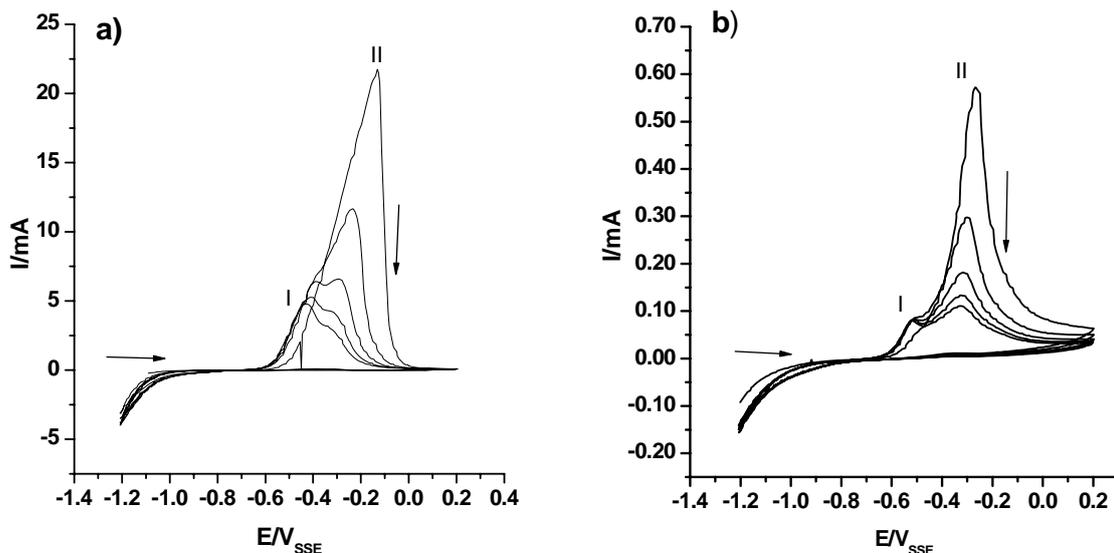


Fig 6. Voltamperometría cíclica a 20mV/s, disolución electródica 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2.00, E<sub>0</sub> = -1.2V, E<sub>i</sub> = E<sub>f</sub> = -1.2V, E<sub>λ</sub> = +0.2 vs SSE a 25°C, con burbujeo de Ar sobre la disolución durante 10 minutos: a) Electrodo de níquel y b) electrodo de PPCNi. → Sentido del barrido, ↓ sentido en que aumentan los ciclos.

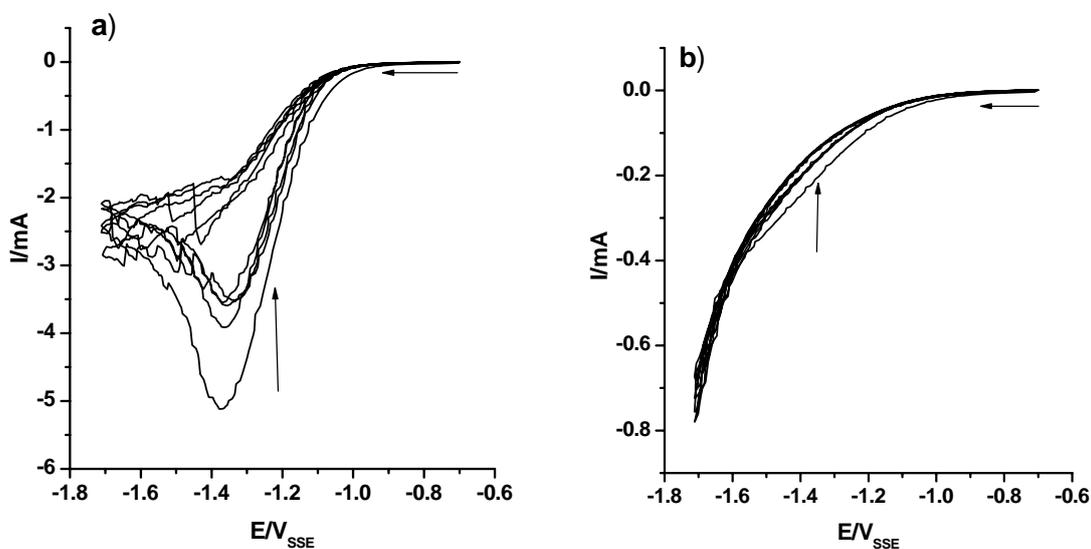


Fig 7. Voltamperometría cíclica a 20mV/s, disolución electródica 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2.00, E<sub>0</sub> = -0.7V durante 3 minutos, E<sub>i</sub> = E<sub>f</sub> = -0.7V, E<sub>λ</sub> = -1.7V vs SSE a 298K, sin burbujeo de Ar sobre la disolución: a) Electrodo de Ni y b) electrodo de PPCNi. ← Sentido del barrido, ↑ sentido en que aumentan los ciclos.

Tabla IV. Parámetros del electrodo de Ni en los barridos anódicos de 5 ciclos cada uno. Área geométrica  $0.78\text{cm}^2$ , las condiciones de procesos fueron las misma de la figura 6. Cuatro barridos de 5 ciclos, con burbujeo de Ar. Entre cada barrido de ciclos sucesivos se lijó y limpió el electrodo.

ciclos	Serie 1	Serie 2		Serie 3		Serie 4	
	$Q_a/\text{mC}$	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado
1°	2315	510	22.0	399	17.2	287	12.4
2°	1365	508		376		233	
3°	895	505		355		232	
4°	655	458		336		231	
5°	540	428		314		228	

Tabla V. Parámetros del electrodo de Ni en los barridos anódicos de 5 ciclos cada uno. Área geométrica  $0.78\text{cm}^2$ , las condiciones de procesos fueron las misma de la figura 6. Cuatro barridos de 5 ciclos, sin burbujeo de Ar. Entre cada barrido de ciclos sucesivos se lijó y limpió el electrodo.

ciclos	Serie 1	Serie 2		Serie 3		Serie 4	
	$Q_a/\text{mC}$	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado
1°	3145	685	21.8	510	16.2	387	12.3
2°	1615	615		492		302	
3°	980	515		505		279	
4°	685	455		458		273	
5°	482	421		428		253	

Tabla VI. Parámetros del electrodo de PPCNi en los barridos anódicos de 5 ciclos cada uno. Área geométrica  $0.79\text{cm}^2$ , las condiciones de procesos fueron las misma de la figura 6. Cuatro barridos de 5 ciclos, con burbujeo de Ar. Entre cada barrido de ciclos sucesivos se lijó y limpió el electrodo.

ciclos	Serie 1	Serie 2		Serie 3		Serie 4	
	$Q_a/\text{mC}$	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado	$Q_a/\text{mC}$	% recuperado
1°	126	52	41.3	50	39.7	48	38.1
2°	87	45		42		40	
3°	57	35		32		30	
4°	47	30		28		27	
5°	42	28		26		24	

Tabla VII. Parámetros del electrodo de PPCNi en los barridos anódicos de 5 ciclos cada uno. Área geométrica  $0.79\text{cm}^2$ , las condiciones de procesos fueron las misma de la figura 6. Cuatro barridos de 5 ciclos, sin burbujeo de Ar. Entre cada barrido de ciclos sucesivos se lijó y limpió el electrodo.

ciclos	Serie 1	Serie 2		Serie 3		Serie 4	
	$Q_a/mC$	$Q_a/mC$	% recuperado	$Q_a/mC$	% recuperado	$Q_a/mC$	% recuperado
1°	149	72	48.3	76	40.2	74	39.7
2°	112	62		59		58	
3°	91	53		48		49	
4°	75	48		41		41	
5°	64	42		39		39	

### 3.3. Evolución de los voltamperogramas de níquel policristalino y PPCNi con la velocidad de barrido y el pH

Se realizó un estudio de la disolución anódica del níquel en el PPCNi, mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido y pH, en medio acuoso ácido de sulfatos. Antes de iniciar la Voltamperometría Cíclica, se burbujeó argón (B50 Air Liquide) a la disolución electrodica durante 10 minutos aplicando un  $E_0 = -1.0V$  vs SSE. El estudio electroquímico del sistema se realizó mediante un estudio comparativo respecto al electrodo de níquel policristalino.

Las Figura 8 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrodos de Ni y PPCNi a los diferentes pH y velocidades de barrido. En éstos se observa que las intensidades de los picos anódicos de los voltamperogramas correspondientes al níquel policristalino son mayores que las del electrodo PPCNi debido a que este último solo tiene un 10% en peso de níquel, esto también se refleja en el lado catódico, puesto que solo el níquel policristalino presenta pico catódico debido a la reducción de su capa pasiva, mientras que el PPCNi no presenta este pico porque la reducción de su capa pasiva se solapa con la descarga de hidrógeno, como se dijo anteriormente.

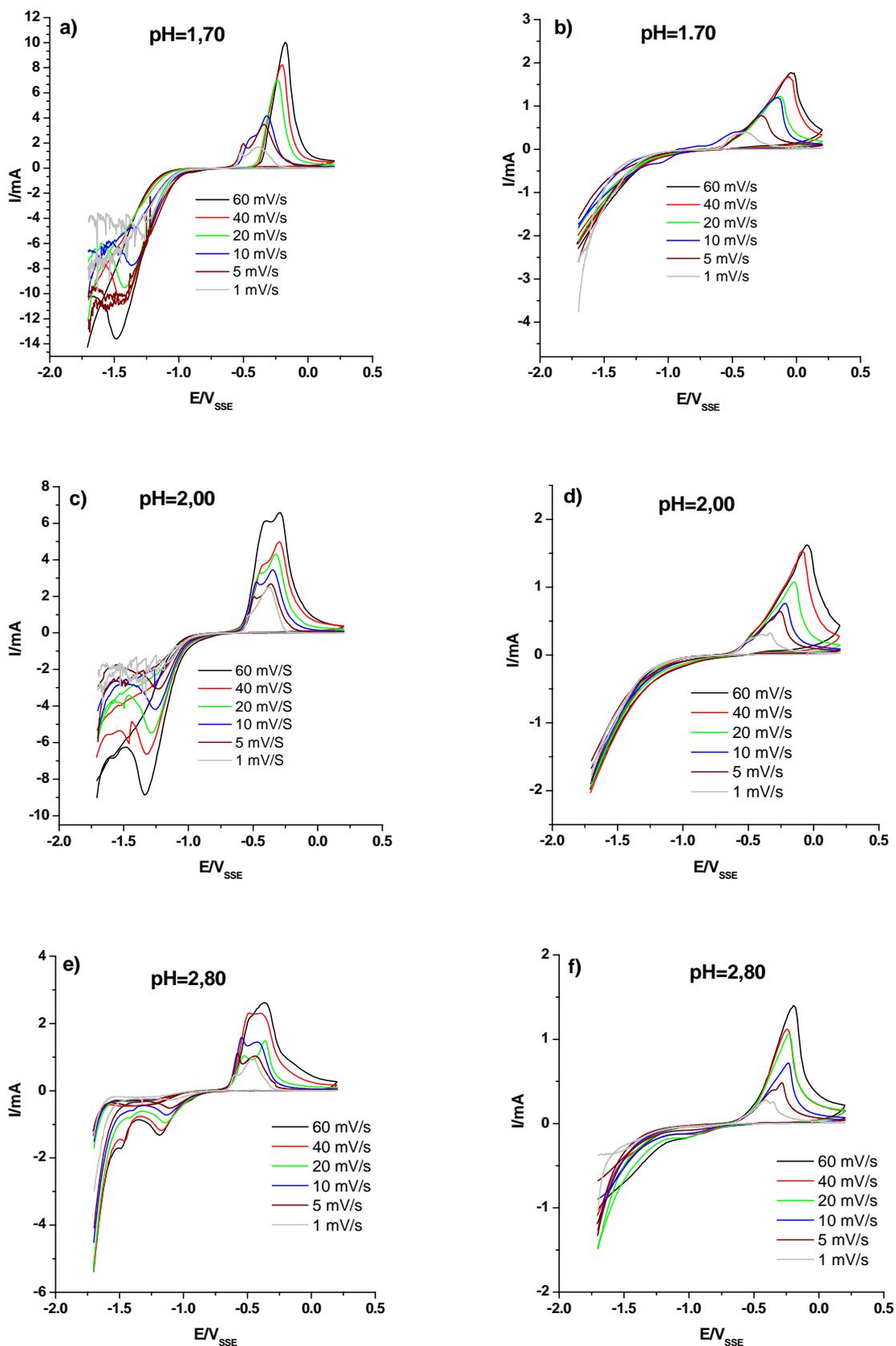


Fig 8. Voltamperometría cíclica a: 60, 40, 20, 10, 5 y 1mV/s, disolución electrolítica de  $H_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  con burbujeo de Ar a través de la disolución durante 10 minutos a  $E_0 = -1.0V$ , con  $E_i = E_f = -1.7V$  y  $E_\lambda = +0.2V$  vs SSE en los electrodos de: Ni (a, c y e) de  $S_{Ni} = 0.72cm^2$  y PPCNi (b, d y f) de  $S_{PPCNI} = 1.61cm^2$ .

En las Tabla VIII y IX, se tabulan los valores obtenidos de la figura 8. Se observa que la intensidad de pico anódico aumenta con la velocidad de barrido (a pH constante) y disminuye con el incremento del pH (a velocidad constante). El aumento de la intensidad de corriente con la velocidad de barrido obedece a la variación, cada vez más brusca, del potencial de polarización a medida que la velocidad de barrido aumenta. Debido a ello, la velocidad de migración de las especies hacia el electrodo de trabajo aumenta al unísono cuando la velocidad de barrido aumenta. Además, la velocidad de reacción de las especies adsorbidas o absorbidas sobre el electrodo de trabajo también aumenta. Los resultados de las Tabla VIII y IX concuerdan con los datos de la literatura para el níquel policristalino [46]. Como muestran estas tablas, el PPCNi presenta un comportamiento similar al níquel policristalino en este tipo de medio. La disminución de la intensidad de corriente con el pH tiene que ver con el aumento de la concentración de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en la disolución, pues estos iones participan en la formación de la capa pasiva sobre el electrodo de trabajo.

En ambas tablas se presentan las cargas encerradas bajo el pico II a las diferentes velocidades. Para reducir el efecto de la contribución del pico I sobre  $Q_{\text{aII}}$ , se ha considerado que el pico II es un pico simétrico y por tanto, se ha determinado la carga a partir de la semianchura de pico. Los valores de las cargas en el electrodo Ni son mayores que los del electrodo de composite debido a la mayor superficie de níquel metálico. También se observa que los valores de las  $Q_{\text{aII}}$  en ambos electrodos disminuyen al aumentar el pH, debido al aumento de la formación de la capa pasiva.

La evolución del potencial de pico con respecto al pH de la disolución de trabajo sigue una tendencia lineal, por lo que se ajustaron mediante la ecuación  $E_p = a + m \cdot \text{pH}$ . La Tabla X presenta los valores de  $m$ ,  $a$  y  $r^2$  de los potenciales de picos anódicos y catódicos a las velocidades de 60 y 1mV/s de los dos electrodos. Aquí observamos que los valores de las pendientes en los dos picos anódicos a las mencionadas velocidades tienen valores muy similares (excepto para el PPCNi cuando no pueden ser calculados porque los picos quedan enmascarados por otros procesos electroquímicos). Como las pendientes de las curvas de los dos electrodos son negativas, entonces se puede decir que el potencial de pico se hace más anódico con el incremento del pH. Esto es, en ambos electrodos la electrodisolución del níquel se vea impedida por el aumento de la concentración de iones hidroxilo en la disolución debido a la formación de una capa pasiva sobre el electrodo.

Tabla VIII. Parámetros del electrodo Ni extraídos de la figura 8. Con área geométrica de  $0.72\text{cm}^2$ .

pH	$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_{\text{eq}}/\text{V}$	$E_{\text{pal}}/\text{mV}$ A	$I_{\text{pal}}/\text{mA}$ A	$E_{\text{pall}}/\text{V}$	$I_{\text{pall}}/\text{mA}$ A	$E_{\text{pc}}/\text{V}$	$I_{\text{pc}}/\text{mA}$	$Q_{\text{all}}/\text{mC}$
1.70	60	-0.658	-	-	-0.176	10.03	-1.470	-13.40	34
	40	-0.710	-	-	-0.199	8.24	-1.431	-10.8	44
	20	-0.683	-	-	-0.233	7.03	-1.424	-9.6	62
	10	-0.692	-0.431	3.3	-0.318	4.16	-1.370	-7.8	110
	5	-0.742	-0.477	2.5	-0.341	3.48	-1.330	-6.2	180
	1	-0.716	-0.522	1.3	-0.370	2.40	-1.410	-6.0	390
2.00	60	-0.781	-0.397	6.2	-0.286	6.6	-1.338	-8.9	30
	40	-0.790	-0.420	3.7	-0.292	5.0	-1.320	-6.7	35
	20	-0.774	-0.449	3.3	-0.325	4.3	-1.286	-5.5	50
	10	-0.752	-0.473	2.8	-0.346	3.5	-1.254	-4.2	110
	5	-0.728	-0.490	2.0	-0.362	2.7	-1.231	-3.1	150
	1	-0.709	-0.538	0.9	-0.390	1.7	-1.280	-2.3	240
2.80	60	-0.888	-0.461	2.5	-0.362	2.6	-1.190	-1.3	15
	40	-0.806	-0.487	2.3	-0.407	2.3	-1.172	-1.2	19
	20	-0.807	-0.524	1.7	-0.363	1.8	-1.143	-1.0	25
	10	-0.750	-0.543	1.6	-0.425	1.5	-1.131	-0.7	28
	5	-0.767	-0.577	1.1	-0.440	1.0	-1.107	-0.5	69
	1	-0.670	-0.596	0.5	-0.462	0.9	-1.090	-0.3	110

Tabla IX. Parámetros del electrodo PPCNi extraídos de la figura 8. Con área geométrica de  $1.61\text{cm}^2$ .

pH	$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_{\text{eq}}/\text{V}$	$E_{\text{pal}}/\text{mV}$ mA	$I_{\text{pal}}/\text{mA}$ mA	$E_{\text{pall}}/\text{V}$	$I_{\text{pall}}/\text{mA}$ mA	$Q_{\text{all}}/\text{mC}$	$S_{\text{elec}}$
1.70	60	-0.741	-	-	-0.044	1.8	14	0.309
	40	-0.707	-	-	-0.062	1.7	20	0.341
	20	-0.704	-	-	-0.131	1.3	26	0.315
	10	-0.939	-	-	-0.152	1.2	67	0.457
	5	-0.672	0.509	0.2	-0.279	0.8	84	0.350
	1	-0.682	0.523	0.2	-0.398	0.4	110	0.212
2.00	60	-0.761	-	-	-0.069	1.6	12	0.300
	40	-0.740	-	-	-0.087	1.5	18	0.386
	20	-0.725	-	-	-0.150	1.1	23	0.345
	10	-0.718	-	-	-0.218	0.8	29	0.198
	5	-0.712	-0.514	0.2	-0.256	0.6	47	0.235
	1	-0.678	-0.516	0.2	-0.371	0.3	60	0.204
2.80	60	-0.777	-	-	-0.195	1.4	8	0.400
	40	-0.747	-	-	-0.230	1.2	9	0.355
	20	-0.873	-	-	-0.140	1.0	24	0.720
	10	-0.708	-	-	-0.234	0.7	25	0.670
	5	-0.720	-0.364	0.3	-0.284	0.5	34	0.370
	1	-0.601	-0.419	0.4	-0.337	0.3	36	0.245

Tabla X. Efecto del pH sobre el potencial de pico anódico (I y II) y catódico en ambos electrodos a 60 y 1mV/s. Los datos fueron representados mediante la ecuación  $E_p = a + m \cdot \text{pH}$ .

Electrodo	$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_{\text{pal}}/\text{V}$			$E_{\text{paII}}/\text{V}$			$E_{\text{pc}}/\text{V}$		
		m	a	$r^2$	m	a	$r^2$	m	a	$r^2$
Ni	60	-0.09	-0.22	0.98	-0.09	0.10	0.99	0.23	-1.84	0.95
	1	-0.07	-0.40	0.99	-0.08	-0.23	0.99	0.27	-1.85	0.98
PPCNI	60				-0.13	0.20	0.98			
	1	-0.09	-0.70	0.97	-0.08	-0.48	0.96			

La Tabla XI muestra los coeficientes de transferencia electrónica anódica y catódica ( $n\alpha_a$  y  $n\alpha_c$ ) calculados mediante las curvas de Tafel a la velocidad de barrido de 1mV/s. Aquí se observa que los valores de los coeficientes de transferencia electrónica tanto anódico como catódico en ambos electrodos disminuyen con el aumento del pH, debido a la formación de una capa poco conductora de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sobre la superficie del electrodo; esta capa inhibe la formación del complejo de níquel  $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}$  [102], bloqueando sus sitios activos y por lo tanto reduciendo la velocidad de transferencia del electrón en la electrodisolución del níquel y consecuentemente, su coeficiente de transferencia también disminuye [103].

Tabla XI. Efecto del pH sobre los valores de  $n\alpha$  y  $I_0$  a 1mV/s para el Ni y PPCNI. Al hacer la representaciones de Tafel en el análisis de datos  $I$  vs  $\eta$ .

Electrodo	pH	$E_{\text{eq}}/\text{V}$	Proceso anódico			Proceso catódico		
			$n\alpha_a$	$I_{\text{oa}}/\text{mA}$	$r^2$	$n\alpha_c$	$I_{\text{oc}}/\text{mA}$	$r^2$
Ni	1.70	-0.716	1.14	7	0.98	0.98	6	0.98
	2.00	-0.709	1.08	5	0.99	0.96	4	0.99
	2.80	-0.670	1.04	2	0.98	0.80	2	0.98
PPCNI	1.70	-0.682	1.20	4	0.97	0.82	6	0.97
	2.00	-0.678	0.80	6	0.98	0.72	5	0.98
	2.80	-0.601	0.72	4	0.97	0.48	3	0.97

Con el fin de hacer un control sobre los cambios en la disolución a los diferentes pH experimentados se midió, el pH y la conductividad de la disolución después del proceso electrodo (Ver anexo Tablas I y II), donde se observa que en los dos electrodos hay una pequeña variación del pH respecto al valor inicial, sin embargo esta pequeña variación no es significativa desde el punto de vista electroquímico. Una variación similar se observa en la conductividad la cual es debido a la disolución del níquel durante el proceso.

### 3.4. Estabilidad voltamperométrica del electrodo de PPCNi

Al realizar ciclos sucesivos en el electrodo PPCNi, se observa un comportamiento muy similar a los de los electrodos de níquel policristalino [7, 45, 46]. En la Tabla XII, se tabulan los parámetros obtenidos de la figura 9, en la cual se observa que los valores de las corrientes de picos disminuyen conforme aumentan los ciclos sucesivos; lo que se puede interpretar como la pasivación parcial de la superficie del electrodo [46]. Esta pasivación parcial que sufre el electrodo con el número de ciclos hace que los potenciales de pico se hagan cada vez más catódicos, las cargas anódicas disminuyan y las anchuras de pico medio ( $w_{1/2}$ ) aumenten.

De la Tabla XIII, se observa que los valores de  $E_{pa}$  del níquel policristalino son más anódicos que los del PPCNi a las mismas velocidades de barrido. Eso se explica porque el níquel se encuentra menos pasivado cuando está embebido dentro de la matriz polimérica del material composite y por tanto, es más fácil de oxidar. Se obtuvieron valores de pendientes ( $d\ln I_p/d\ln v$ ) para los dos electrodos de alrededor de 0.50, lo que indica que la difusión de los iones es la etapa determinante en el proceso de oxidación tanto en el electrodos de níquel como de composite [46]. Para el material composite, las medidas de anchura de pico medio,  $w_{1/2}$ , son mayores que las medidas para el electrodo de níquel policristalino debido a la cantidad de níquel que reacciona en cada uno de estos electrodos.

Según la literatura [104, 105] la mezcla de polvos de grafito + polímero puede ser usada como electrodos para aplicaciones electroanalíticas si la conductividad de carga supera el primer umbral de percolación. Aunque aquí el contenido de polvo de grafito (40% en peso) estuvo por debajo de ese valor, la conductancia eléctrica del composite estuvo asegurada, por el contenido de níquel/grafito [106]. En la Figura 10, representa los datos de  $w_{1/2}$  vs el número de ciclos, en esta gráfica se observa la pasivación parcial del composite material hasta su total estabilización a partir del ciclo 8.

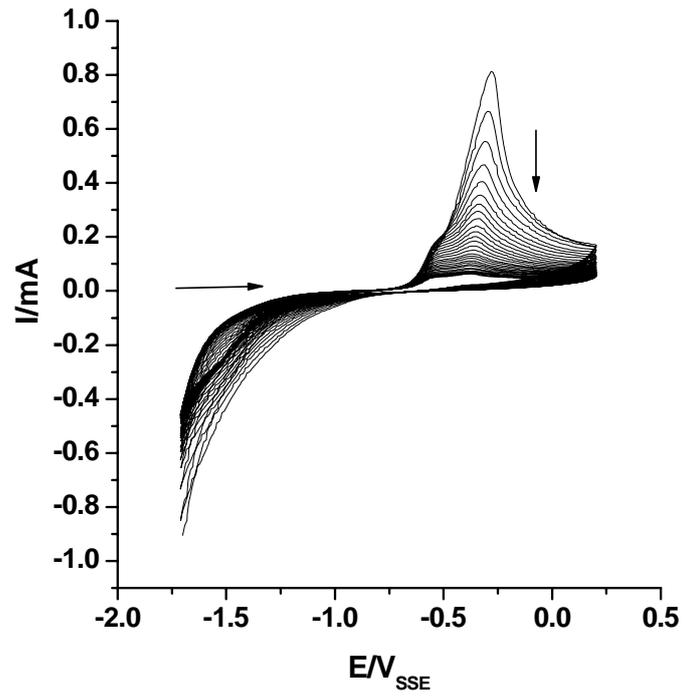


Fig 9. Voltamperogramas de los ciclos sucesivos en el electrodo PPCNi a: 20mV/s  $E_0 = -1.7V$ ,  $E_i = E_f = -1.7V$ ,  $E_\lambda = +0.2$  vs  $E_{SSE}$ , 25°C, disolución electrolítica 0.005M  $H_2SO_4$ , 0.245M  $K_2SO_4$ , pH =2.7. Con área geométrica de 1.90cm<sup>2</sup> → Sentido del barrido, ↓ sentido en que aumentan los ciclos

Tabla XII. Parámetros obtenidos de la figura 9 del electrodo de composite de 1.39cm<sup>2</sup>.

Número de ciclos	E <sub>eq</sub> (I=0)/V	E <sub>pa</sub> /V	I <sub>pa</sub> /mA	w <sub>1/2</sub> /V	Q <sub>pa</sub> /mC
1	-0.796	-0.262	0.940	0.125	12.85
2	-0.809	-0.278	0.813	0.138	10.52
3	-0.826	-0.297	0.665	0.142	9.27
4	-0.8485	-0.308	0.554	0.174	9.24
5	-0.851	-0.310	0.467	0.187	7.71
6	-0.858	-0.321	0.405	0.204	6.87
7	-0.862	-0.327	0.355	0.210	6.09
8	-0.867	-0.339	0.321	0.217	5.99
9	-0.874	-0.338	0.295	0.217	5.83
10	-0.875	-0.342	0.261	0.212	5.33
11	-0.877	-0.347	0.241	0.217	4.78
12	-0.883	-0.350	0.219	0.209	4.50
13	-0.885	-0.360	0.201	0.217	4.03
14	-0.886	-0.367	0.185	0.225	3.85
15	-0.876	-0.363	0.167	0.231	3.60
16	-0.885	-0.364	0.151	0.228	3.43
17	-0.891	-0.364	0.138	0.227	3.08
18	-0.899	-0.370	0.129	0.221	2.88
19	-0.891	-0.375	0.121	0.222	2.69
20	-0.891	-0.379	0.111	0.228	2.47
21	-0.896	-0.379	0.105	0.224	2.30
22	-0.900	-0.380	0.098	0.228	2.20
23	-0.896	-0.381	0.093	0.227	2.04
24	-0.902	-0.381	0.084	0.224	1.95
25	-0.910	-0.382	0.081	0.225	1.83
26	-0.912	-0.382	0.074	0.227	1.72
27	-0.913	-0.383	0.071	0.236	1.65
28	-0.916	-0.384	0.069	0.247	1.72
29	-0.918	-0.384	0.066	0.256	1.44
30	-0.921	-0.385	0.063	1.183	1.40

Tabla XIII. Parámetros obtenidos de los voltamperogramas registrados a diferentes velocidades de barrido. Las condiciones experimentales fueron las mismas de la figura 9.

Electrodo	v/mV.s <sup>-1</sup>	E <sub>eq</sub> (I=0)/V	I <sub>pa</sub> /mA	E <sub>pa</sub> /V	w <sub>1/2</sub> /V
Ni	200	-0.820	6.7	-0.240	0.075
	150	-0.910	4.7	-0.215	0.100
	20	-0.680	1.8	-0.295	0.045
	5	-0.69	1.0	-0.345	0.040
PPCNi	200	-1.075	2.3	-0.030	0.225
	150	-1.060	2.2	-0.050	0.235
	20	-0.700	1.1	-0.230	0.160
	5	-0.690	0.7	-0.320	0.135

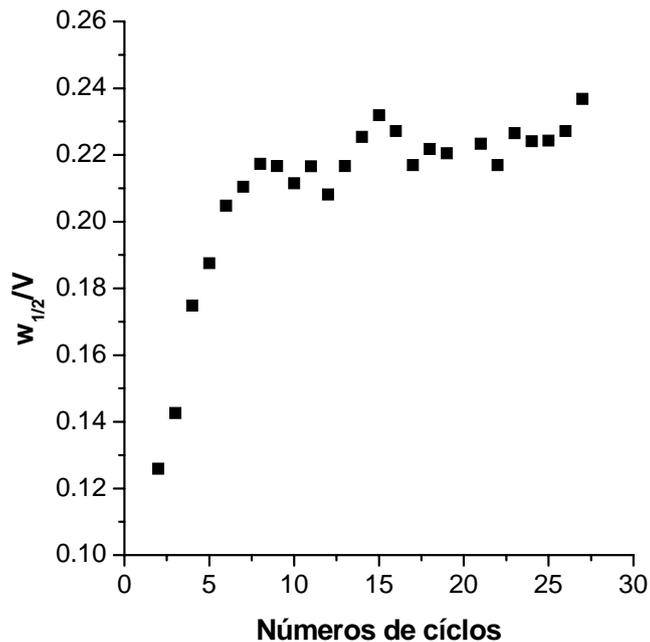


Fig 10. Representación del número de ciclos frente a la anchura de pico medio para el electrodo de PPCNi, datos extraídos de la tablaXII.

### 3.5. Coeficientes de transferencia electrónica

En las reacciones electroquímicas a temperatura constante, la velocidad es afectada exponencialmente por el potencial de polarización aplicado. Una fracción  $\alpha$  de la energía suministrada por el sobrepotencial aplicado se emplea en la reacción electroquímica [107]. Esta fracción  $\alpha$ , es conocida como coeficiente de transferencia electrónica.

En una reacción electroquímica sencilla del tipo:



La relación entre corriente y potencial equivale a:

$$I = nFSk^0 \left[ C_0(o,t) e^{\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)} - C_R(o,t) e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)} \right] \quad (26)$$

donde  $I$  es la corriente eléctrica,  $S$  área del electrodo,  $F$  constante de Faraday,  $k^0$  constante estándar de velocidad,  $C_0(0,t)$  y  $C_R(0,t)$  concentración del reactivo y del producto

en la superficie del electrodo en función del tiempo, respectivamente.  $\eta$  es el sobrepotencial,  $T$  temperatura absoluta a la cual se realiza el experimento y  $R$  la constante universal de los gases.

La intensidad de corriente es cero en el estado de equilibrio, por lo que las corrientes anódicas y catódicas presentan el mismo valor absoluto. Estas corrientes reciben el nombre de corriente de intercambio  $I_0$  ( $|I_a| = |I_c| = I_0$ ). Dado que las concentraciones de las especies oxidada y reducida en la superficie del electrodo deben ser iguales a sus respectivas concentraciones en el seno de la disolución,  $C_{\text{oxd}}^*$  y  $C_{\text{red}}^*$ , se puede escribir que:

$$I_0 = nFSkC_o(o,t) = nFSk^0C_R(o,t) \quad (27)$$

Por lo tanto, la ecuación (27) se puede re-escribir como:

$$I = I_0 \left[ e^{\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right)} \right] \quad (28)$$

donde  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  son los coeficientes de transferencia electrónica anódicos y catódicos, respectivamente.

De acuerdo a la literatura existen varios métodos para determinar los coeficientes de transferencia electrónica, el método que vamos a utilizar en este trabajo para calcular estos coeficientes es el de las pendientes de Tafel que se describe a continuación:

En el 1905 Julius Tafel (1863-1919) formuló una de las ecuaciones (ecuación 29) más importante en la cinética electroquímica.

$$\eta = a + b \cdot \ln(I) \quad (29)$$

donde  $b$  es la pendiente de Tafel ( $b = RT/\alpha nF$ ),  $a$  es la ordenada en el origen y  $n$  el número de electrones transferidos, los demás parámetros han sido definidos anteriormente.

Este método se aplica a reacciones electroquímicas lentas y consiste en representar  $\log(I)$  vs  $\eta$  para potenciales cerca del potencial de equilibrio en la dirección anódica, catódica o en ambas. El comportamiento lineal de estos datos, tanto en la dirección anódica como en la catódica, permite determinar por extrapolación el valor de  $I_0$ , en tanto que los valores de  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  se obtienen de sus respectivas pendientes.

En la literatura existen dos tendencias para explicar la evolución del coeficiente de transferencia electrónica con la temperatura: los que consideran que el  $\alpha$  depende de la temperatura [108, 109, 110, 111, 112, 113] y los que piensan que el coeficiente de transferencia no depende de la temperatura, sino que la dependencia de los valores observados experimentalmente es debida a algunos factores adicionales como: reacciones en equilibrio, efectos de la doble capa, efectos del recubrimiento de la superficie por los intermedios, energías de adsorción de intermedios y otros factores [114, 115, 116, 117, 118].

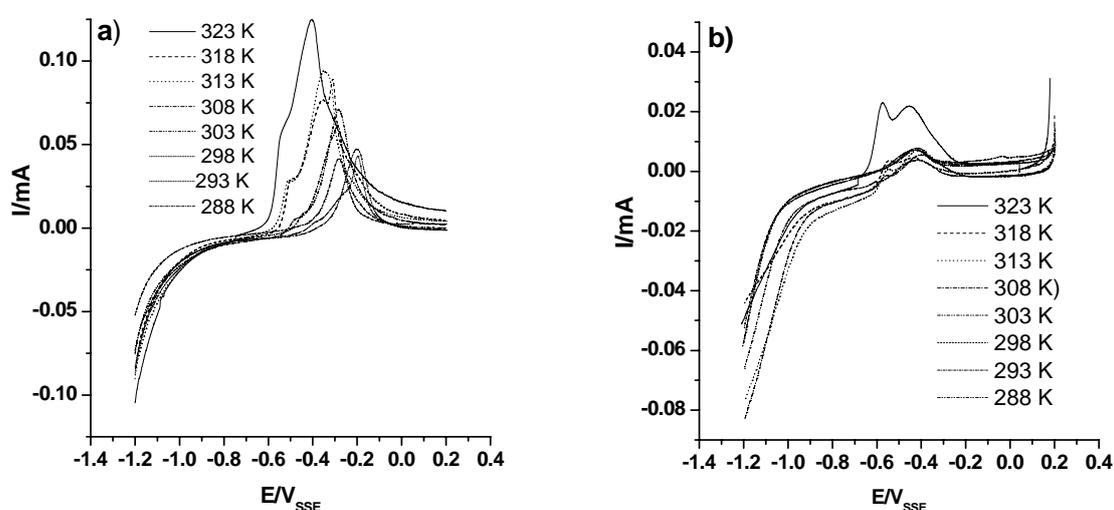


Fig 11. Voltamperogramas del electrodo PPCNi a 1mV/s a diferentes temperaturas. Disolución electrolítica 0.005M  $H_2SO_4$ ; 0.0245M  $K_2SO_4$  (pH=2.70). Inicialmente se burbujeó Ar durante 10 minutos a  $E_0 = -1.2V$  y seguidamente se aplicó un barrido cíclico de potencial: a)  $E_i = -1.2V$  y  $E_f = +0.2V$ , b)  $E_i = +0.2V$  y  $E_f = -1.2V$ . Todos los potenciales fueron medidos con respecto al electrodo SSE.

En la Figura 11 se muestran las distintas curvas voltamperométricas entre [-1.2, +0.2]V y [+0.2, -1.2]V a diferentes temperaturas. La figura 11b muestra evidencia que el potencial de transpasivación se encuentra alrededor de +0.20V. El potencial de transpasivación es el potencial a partir del cual la capa pasiva se oxida, indicando así que esta película está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor. Los datos de la figura 11 están tabulados en la Tabla XV. En ella se observa como el potencial de equilibrio se hace más negativo al incrementar la temperatura, por lo que se favorece la disolución del níquel en el composite con la temperatura ya que es una reacción endotérmica.

Las corrientes de intercambio anódica y catódica se determinaron mediante las pendientes de Tafel (figura 12 y 13) trazando una línea recta desde 120mV hasta 50mV (aproximadamente), obteniéndose el valor de  $\ln(I_0)$  de la ordenada en el origen (tabla XIV). La  $I_0$  de nuestro sistema es el promedio entre las corrientes de intercambio calculadas mediante la rama anódica y catódica, tabla XV. Esta corriente aumenta con la temperatura, confirmando así que las reacciones electroquímicas del níquel en PPCNI son endotérmicas.

En la Figura 14a-b, se grafican los coeficientes de transferencia electrónica ( $\alpha$ ) en función de temperatura, los cuales fueron calculados mediante las pendientes de Tafel. Lo primero que cabe destacar de estos coeficientes anódicos y catódicos es que son diferentes. Por tanto, se puede decir que la etapa determinante de la reacción es diferente durante los procesos anódicos y catódicos. Los valores de  $\alpha_a > \alpha_c$  indican que la energía empleada para convertir el níquel presente en el composite a  $\text{Ni}^{2+}$  es mayor que la energía empleada durante la reducción del  $\text{Ni}^{2+}$ . Este dato nos estaría caracterizando lo energía adquirida por el níquel metálico por estar embebido dentro de la matriz polimérica del material composite. Por otra parte y como ambas reacciones son endotérmicas, al aumentar la temperatura de reacción se incrementan los coeficientes de transferencia electrónica de las reacciones anódicas y catódicas.

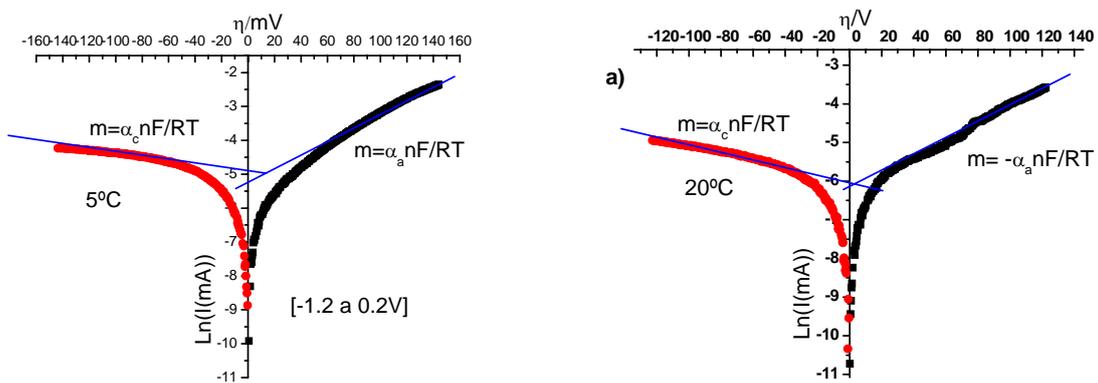


Fig 12. Pendientes de Tafel, electrodo PPCNi, en el rango de potencial [-1.2 a 0.2V].

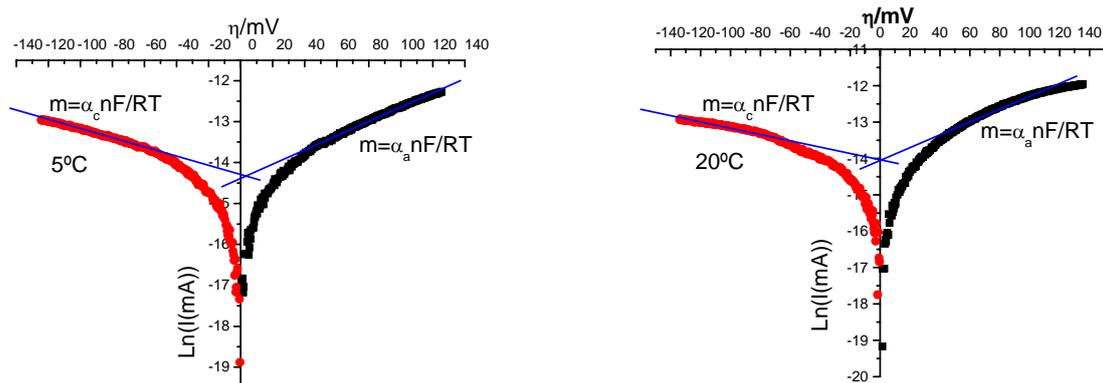


Fig 13. Pendientes de Tafel, electrodo PPCNi, en el rango de potencial [0.2V a -1.2].

Tabla XIV.  $I_{0,c}$  y  $I_{0,a}$  en función de la temperatura en los rangos de potencial [-1.2 a 0.2V] y [0.2 a -1.2V].

Electrodo	T/K	[-1.2V a + 0.2V]		[+ 0.2V a -1.2V]	
		$I_{0,c} \cdot 10^2/\text{mA}$	$I_{0,a} \cdot 10^2/\text{mA}$	$I_{0,c} \cdot 10^2/\text{mA}$	$I_{0,a} \cdot 10^2/\text{mA}$
PPCni	278	2.28	2.32	1.54	1.48
	283	2.35	2.28	1.62	1.58
	288	3.45	3.38	1.76	1.65
	293	4.35	4.18	2.26	2.15
	298	5.25	5.15	2.52	2.45
	303	5.48	5.35	2.61	2.58
	308	6.05	5.94	3.42	3.37
	313	6.15	6.08	3.85	3.76
	318	6.35	6.13	4.25	4.36
	323	6.35	6.24	4.54	4.47

Tabla XV. Datos de  $E_{eq}$ ,  $E_{pa}$ ,  $I_{pa}$  y  $I_0$ , en función de T/K. Área geométrica del PPCNi  $0.366\text{cm}^2$ .

T/K	[-1.2V a + 0.2V]				[+ 0.2V a -1.2V]			
	$E_{eq}/\text{V}$	$E_{pa}/\text{V}$	$I_{pa}/\text{mA}$	$I_0 \cdot 10^2/\text{mA}$	$E_{eq}/\text{V}$	$E_{pa}/\text{V}$	$I_{pa}/\text{mA}$	$I_0 \cdot 10^2/\text{mA}$
278	-0.490	-0.250	40	2.3	-0.640	-0.400	3.6	1.5
283	-0.490	-0.201	41	2.3	-0.609	-0.429	3.9	1.6
288	-0.422	-0.200	43	3.4	-0.605	-0.418	4.1	1.7
293	-0.384	-0.200	47	4.2	-0.594	-0.435	6.0	2.2
298	-0.494	-0.284	58	5.1	-0.513	-0.413	6.3	2.5
303	-0.509	-0.304	60	5.4	-0.511	-0.405	6.8	2.6
308	0.514	-0.289	70	6.0	-0.502	-0.405	7.0	3.4
313	-0.513	-0.348	90	6.1	-0.507	-0.412	15.0	3.8
318	-0.557	-0.310	94	6.2	-0.501	-0.437	18.5	4.3
323	-0.594	-0.405	125	6.3	-0.494	-0.465	23.0	4.5

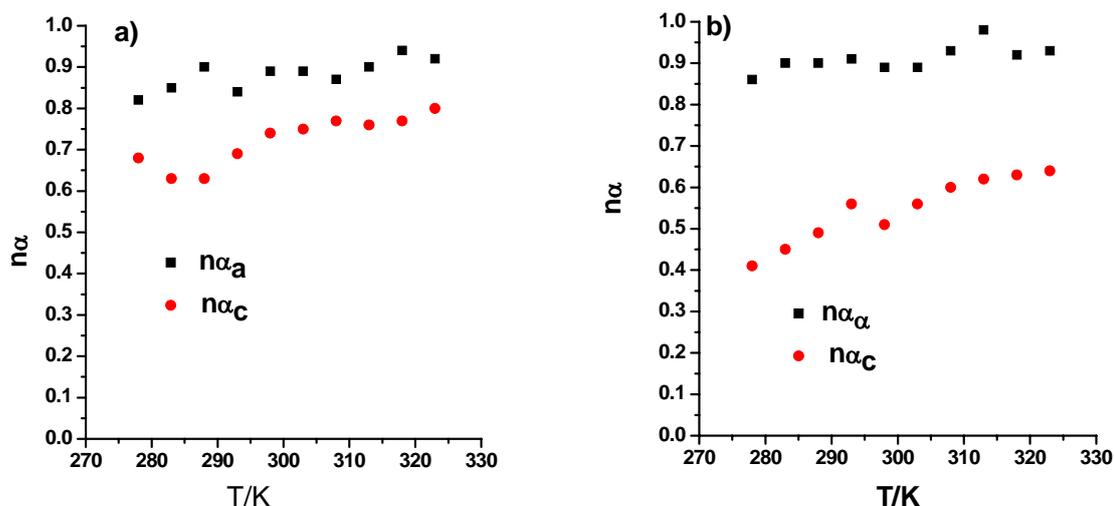


Fig 14.  $n_\alpha$  en función de la temperatura para las reacciones electroquímicas del electrodo PPCNi. a) [-1.2 a 0.2V] y b) [0.2V a -1.2].

### 3.6. Cronoamperometría y cronoculombimetría

Los métodos de cronoamperometría y cronoculombimetría se diferencian principalmente en la forma de tratamiento de los datos experimentales [119]. En los métodos cronoamperométricos, se registra la respuesta de la corriente frente al tiempo, cuando éste es perturbado mediante la aplicación de un potencial constante, de esta manera el sistema puede evolucionar a un estado estacionario.

En un experimento de salto de potencial, el potencial del electrodo se hace variar rápidamente (de forma quasi-instantánea), normalmente desde un valor donde no hay paso de corriente a uno donde tiene lugar la reacción electródica de interés. La dependencia de la corriente faradaica con el tiempo para un proceso controlado por difusión se describe mediante la ecuación de Cottrell:

$$I(t) = \frac{nFcS\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} = kt^{-\frac{1}{2}} \quad (30)$$

donde  $k = \frac{nFcS\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}$ ,  $t$  es el tiempo y  $c$  y  $D$  son la concentración y el coeficiente de difusión de los reactantes, respectivamente.  $S$  es el área del electrodo,  $n$  es el número de electrones transferidos y  $F$  constante de Faraday.

La cronoamperometría se usa a menudo para medir el coeficiente de difusión ( $D$ ) de especies electroactivas [120], o en el cálculo del área de la superficie del electrodo de trabajo, así como en su estudio morfológico [121].

En contraste con la cronoamperometría, la cronoculombimetría registra la carga transferida desde la interfase electrodo-electrolito al electrodo de trabajo con respecto al tiempo. Esta técnica es particularmente útil para medir la cantidad de reactantes adsorbidos sobre la superficie del electrodo de trabajo (capacidad de separar las cargas transferidas por las especies adsorbidas y las electroactivas en disolución).

En cronoculombimetría, la respuesta de un salto de potencial se obtiene por integración de la  $I(t)$ . Si al hacer la representación de  $Q$  vs  $t^{1/2}$  se obtiene una línea recta se puede decir que hay un control por difusión. Si se integra la ecuación de Cottrell, se obtiene la ecuación (31) que representa la evolución de la carga con el tiempo para un proceso controlado por difusión.

$$Q = \frac{2nFcS\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + Q_{dl} \quad (31)$$

donde  $Q$  es la carga a un tiempo  $t$  y  $Q_{dl}$  es un término añadido que representa la carga consumida por la capacitancia de la doble capa electrodo-electrolito, cuando se cambia el potencial desde su valor inicial a un valor final. En ausencia de adsorción específica de reactante o producto, el valor de  $Q_{dl}$  se puede obtener haciendo un experimento adicional como blanco y utilizando en éste, un electrolito soporte libre de reactante. Cuando en la reacción electroquímica ocurre adsorción específica de reactante, entonces a la ecuación (31) se le añade un término adicional [122], obteniéndose la ecuación (32).

$$Q = \frac{2nFSc\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + Q_{dl} + nFS\Gamma \quad (32)$$

donde  $nF\Gamma$  es la carga consumida en la reacción electroquímica del reactante adsorbido y  $\Gamma$  su la concentración superficial.

En la sección 2.5 se describe la forma como han sido seleccionados los rangos de potencial y la preparación de las disoluciones para realizar las medidas experimentales de cronoamperometría.

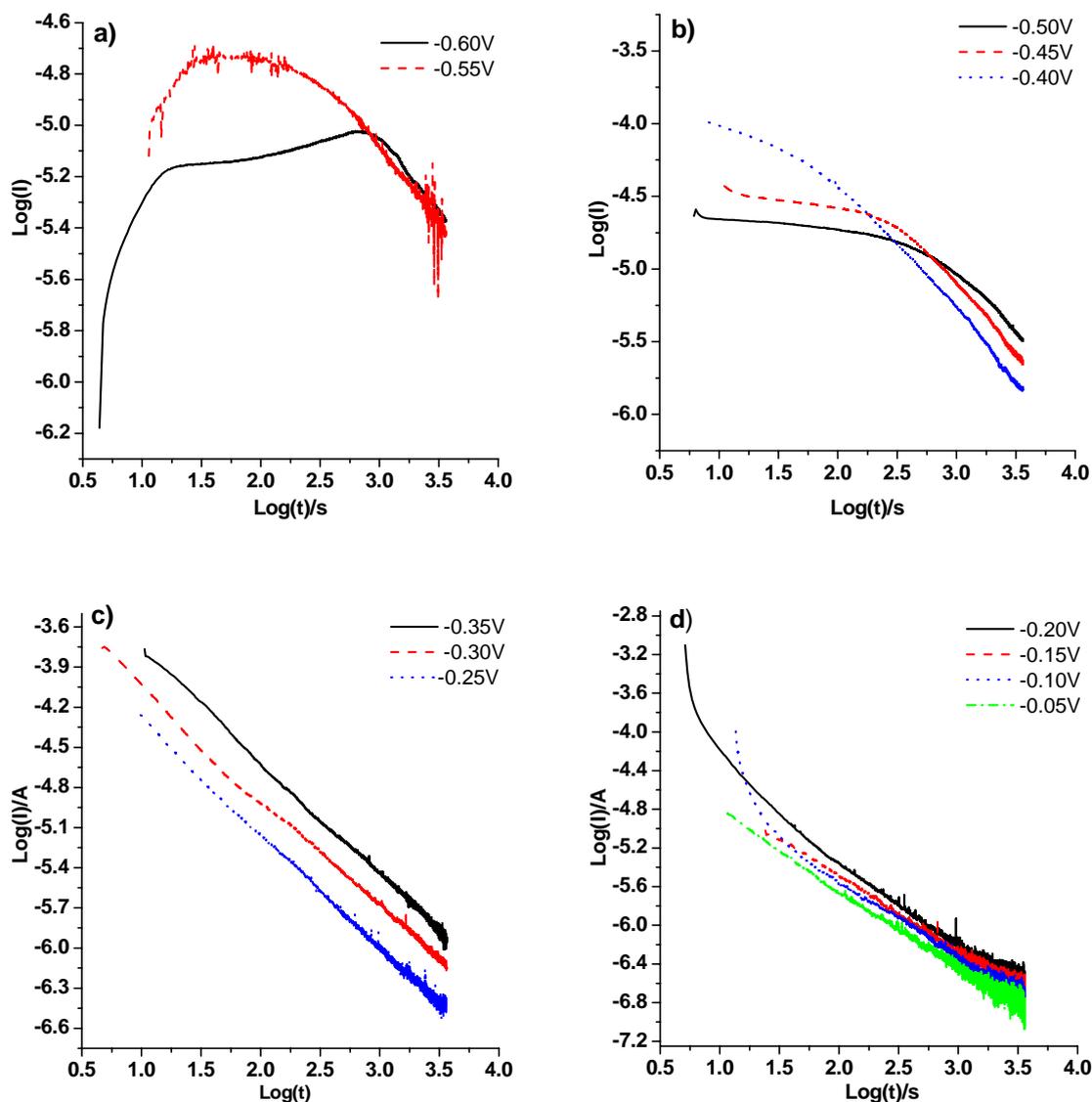


Fig 15. Curvas de  $\text{Log}(I)$  vs  $\text{Log}(t)$ , del PPCNi, con burbujeo de Ar a través de la disolución electrolítica, a los potenciales de: (a) -0.60 y -0.55V, (b) -0.50, -0.45 y -0.40V, (c) -0.35, -0.30 y -0.25V, (d) -0.20, -0.15, -0.10 y -0.05V respecto al electrodo de referencia SSE.  $T = 278\text{K}$ , área geométrica del PPCNi  $0.363\text{cm}^2$ . Disolución electrolítica  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$  con  $\text{pH} = 2.00$ .

Las gráficas cronoamperométricas a los diferentes potenciales, con atmósfera inerte mediante flujo de Ar sobre la disolución electrolítica se presentan en las Figura 15a-d (en representaciones logarítmicas). En ellas, cabe destacar que la respuesta

cronoamperométrica del PPCNi a los potenciales de -0.60 y -0.55V es muy peculiar ya que la intensidad de corriente aumenta sorprendentemente a tiempos cortos. Esto indica que la superficie electroactiva aumenta en estas condiciones experimentales con el paso del tiempo, lo que se explicaría en base a un mecanismo de pasivación que tenga lugar mediante una reacción de precipitación. A potenciales catódicos, las intensidades de corriente son pequeñas por lo que la concentración de níquel divalente en la solución debe ser también pequeña. De esta manera y teniendo en cuenta el producto de solubilidad del hidróxido de níquel, se puede afirmar que a tiempos cortos tiene lugar la disolución química de la capa pasiva compuesta de hidróxido de níquel y por tanto, el aumento de la superficie electroactiva. Sin embargo a tiempo largos, esta intensidad de corriente disminuye debido a la reducción de la concentración superficial de reactantes.

Por el contrario y a medida que el potencial de polarización es más anódico, la cantidad de níquel en la disolución aumenta, favoreciendo así la precipitación del hidróxido de níquel. De acuerdo con esto, las Figura 15 muestran como, a medida que el potencial de polarización es más anódico, la corriente inicial del proceso de electrodisolución presenta un máximo de intensidad inicial a -0.40V. Este máximo nos está indicando la presencia de dos tendencias contrapuestas: el aumento de la intensidad de electrodisolución del níquel a medida que el potencial de polarización es más anódico, como es lógico pensar, y la disminución de esta intensidad con el polarización debido a la reducción de la superficie electroactiva del electrodo de trabajo como consecuencia de su pasivado.

Observando las Figura 16, también se puede afirmar que la transición entre estos dos estados tiene lugar a través de un proceso controlado por difusión. Dicho proceso debe ser la difusión de los iones hidróxido hacia el electrodo de trabajo para compensar la carga intercambiada por la doble capa.

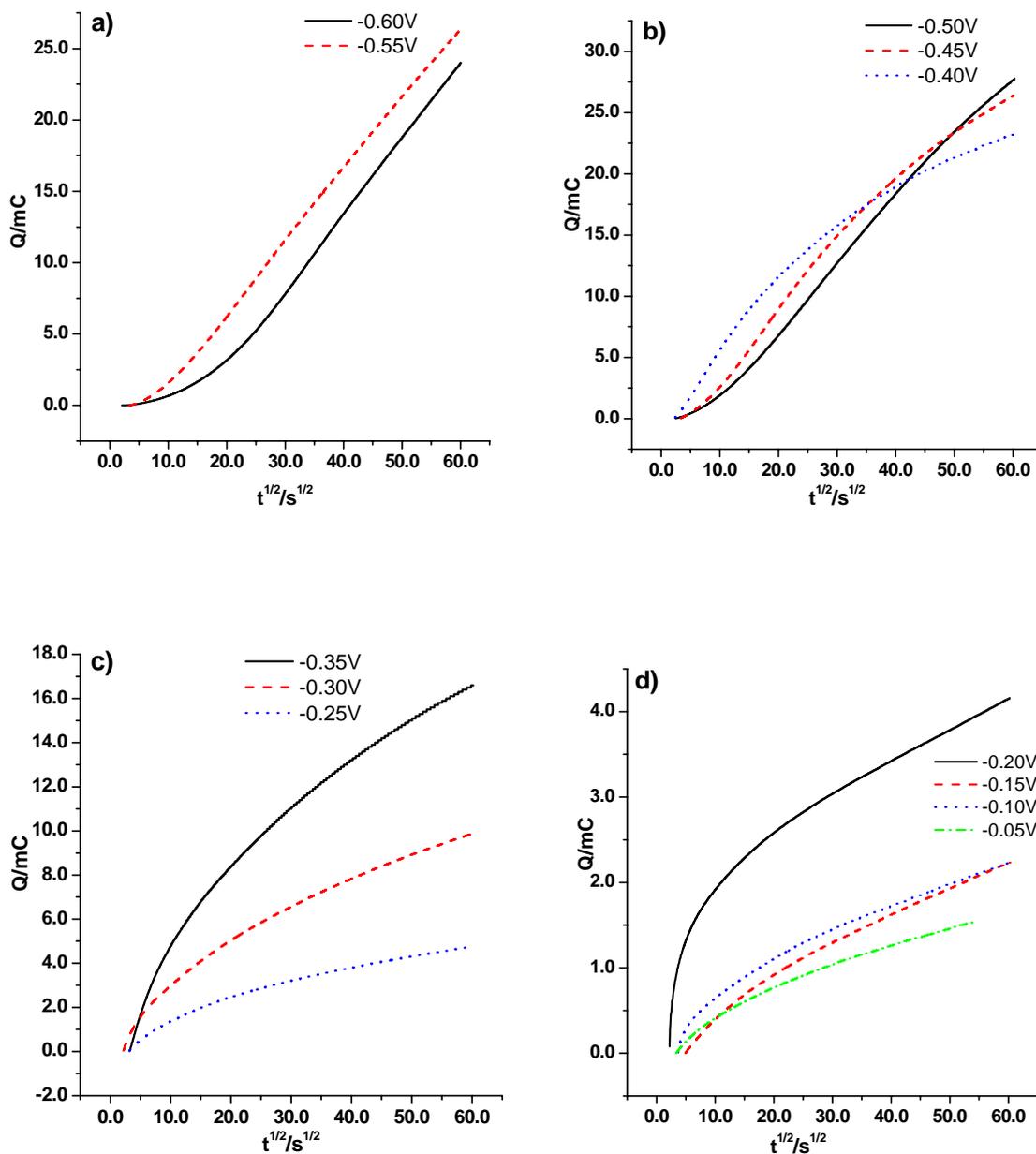


Fig 16. Curvas de  $Q$ , vs  $t^{1/2}$  del PPCNi, obtenidas de la figura 15.

### 3.7. Caracterización del PPCNi mediante EIS

En la Figura 17 se puede observar como los espectros de impedancia del material PPCNi muestra un componente de transporte de materia a bajas frecuencias. Este resultado es opuesto a los espectros de impedancia del electrodo de níquel policristalino, donde se observó un bucle capacitivo a bajas frecuencias en el rango de potencial de electrodisolución [53, 123]. Como se puede ver en esta figura, la componente aumenta

cuando el potencial aplicado se hace más anódico, se observa un componente de difusión pura, caracterizada por una cola con pendiente de 45 grados a bajas frecuencias. Este comportamiento se puede explicar sencillamente en base a las siguientes reacciones.



La reacción (33) representa la electrodisolución del níquel para formar Ni(II) sobre la superficie del electrodo, mientras que la reacción (34) es una simplificación de los procesos físico-químicos asociados al paso de los iones de níquel a la disolución electrolítica [45, 53, 123]. Tales como disolución y solubilización de la especie Ni(II) y el transporte del  $\text{Ni}^{2+}$  solvatado a través del medio acuoso. Desde un punto de vista cinético todos esos procesos están representados por la constante de velocidad aparente  $k_2$ . Esta aproximación es muy útil para obtener información acerca de los procesos de electrodisolución del níquel policristalino [123]. En caso que el proceso del electrodo de níquel policristalino (reacción 34) halla sido favorecido por el potencial electródico, esto indica que una componente de migración está asociada a los procesos de transporte [123]. Además, la carga positiva generada por la reacción (34) puede ser “balanceada” por los aniones suministrados por el electrolito que se difunden hacia la superficie del electrodo. En el caso del polvo de níquel disperso aleatoriamente en el composite grafito + polímero, se ha encontrado que los valores de  $k_2$  dependen del potencial. Si inicialmente se considera que  $k_2$  tiene un valor cercano a cero, entonces el proceso de transporte está claramente favorecido. Bajo esas condiciones, la capacitancia observada a bajas frecuencias en  $E_0 = -0.225\text{V vs Ag/AgCl/KCl(sat)}$  está relacionada con la electrogeneración de Ni(II) sobre la superficie del electrodo. Cuando el potencial de estabilización se hace mas positivo, el proceso de transporte es favorecido y, por lo tanto se observa un incremento en la componente de transporte en el espectro de impedancia. El hecho que no se halla observado un bucle capacitivo, como en el caso del níquel policristalino [123], se puede explicar si los valores de  $k_2$  son menores en todos los potenciales que los del níquel policristalino.

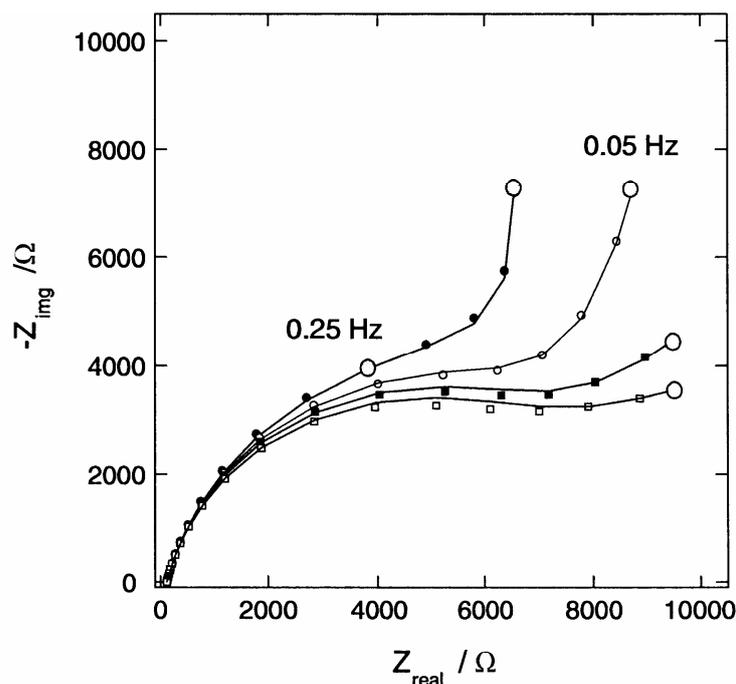


Fig 17. Espectros de Impedancia Electroquímica, a potenciales de estabilización:  $E_0 = -0.225\text{V}$  (círculos llenos),  $E_0 = -0.20\text{V}$  (círculos vacíos),  $E_0 = -0.175\text{V}$  (cuadros llenos) y  $E_0 = -0.15\text{V}$  (cuadros vacíos). Disolución electrolítica  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=2.7$ ,  $T=298\text{K}$ . Electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$ . Las líneas sólidas indican el ajuste al circuito equivalente adecuado.

Tabla XVI Elementos del circuito equivalente de la figura 18a y b ( $\sigma$  y C) usados para adecuar los espectros en las medidas de impedancia.  $Z_{\text{CPE}} = 1/A(j\omega)^n$ . En todos los casos el valor de la resistencia no compensada fue de  $R_u = 130\Omega$ .

E/V	$A_1/\mu\text{Fs}^{n-1}$	$n_1$	$R_{\text{tc}}/\Omega$	$A_2/\mu\text{Fs}^{n-1}$	$n_2$	$\sigma/\Omega\text{s}^{-1/2}$	C/ $\mu\text{F}$
-0.225	41	0.83	10440	190	1	$\infty$	200
-0.200	39	0.84	9460	397	0.88	11520	346
-0.175	39	0.84	8600	534	0.67	2480	347
-0.150	39	0.84	4600	493	0.50	1480	148
-0.125	38	0.84	6700	400	0.45	1500	0
-0.100	37	0.85	6500	298	0.45	1960	0

Los espectros de impedancia de la figura 17 se han hecho coincidir con el circuito equivalente de la Figura 18a. Aquí se observa una buena coincidencia entre los datos experimentales y los correspondientes a las curvas teóricas. En el potencial de estabilización  $E_0 = -0.225\text{V vs Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$  el exponente  $n_2$  del elemento  $\text{CPE}_2$  observado a bajas frecuencias, tiene un valor de uno, lo que es consistente con el comportamiento de una capacitancia pura. Los valores de  $n_2$  cambian de 1 (comportamiento puramente capacitivo) a 0.5 (comportamiento puramente difusivo) cuando el potencial de estabilización se hace más anódico. Los valores que resultan del procedimiento de ajuste al circuito de la figura 18a están en la Tabla XVI, a distintos

valores de potencial de estabilización. En todos los casos la resistencia de transferencia de carga  $R$  decrece a medida que el potencial de estabilización se hace más anódico como ocurre con el níquel policristalino [53] en este rango de potencial.

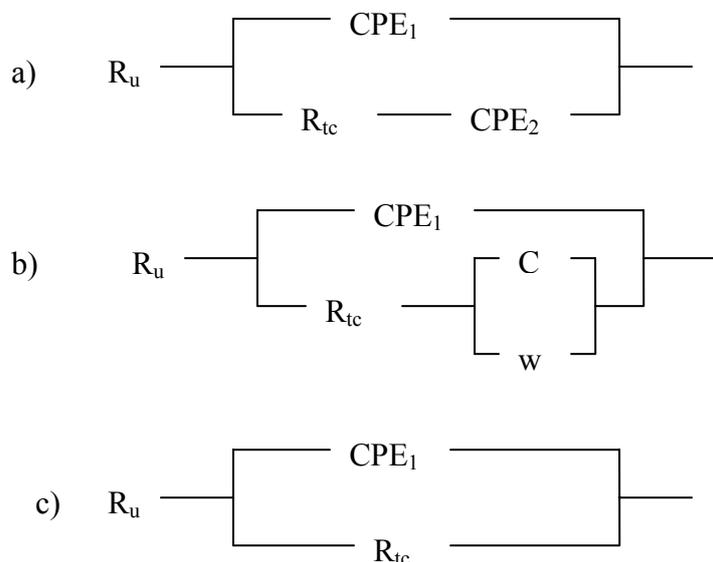


Fig 18. Circuitos equivalentes propuestos para los diagramas de Nyquist de la figura 17..

El circuito equivalente de la figura 18b también reproducen completamente las medidas de los espectros de impedancia. En este circuito equivalente, se presenta un arreglo  $C\#W$  a bajas frecuencias, en lugar del elemento  $CPE_2$ . Los valores para los exponentes del elemento  $CPE_2$  que resultan del ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 18 son en varios casos menores que 0.85 (Tabla XVI). Los elementos CPE son a menudo interpretados como asociados con la distribución de potencial y corriente sobre la superficie del electrodo y las morfologías de superficie fractal [124, 125]. Sin embargo es muy difícil establecer un significado físico convencional para valores de los exponentes del  $CPE_2$  menores que 0.85. Por ese motivo, se ha apuntado también al circuito equivalente de la figura 18b. Donde  $C$  representa la impedancia asociada a la generación de Ni(II) en la superficie del electrodo, mientras que  $W$  “impedancia de Warburg” representa la impedancia asociada al proceso de transporte. Cuando el potencial de estabilización se hace más anódico, el valor de la impedancia  $C$  decrece (entonces, la impedancia  $C$  asociada como  $1/j\omega C$  incrementa) y la impedancia de Warburg también decrece (Tabla XVI), indicando un aumento del transporte a potenciales

de estabilización mas anódicos. Este resultado es consistente con lo discutido anteriormente en el del circuito equivalente de la Figura 18a. Por lo tanto, el elemento CPE representa el proceso competitivo capacitivo/transporte asociado a las reacciones (33) y (34), respectivamente.

En ambos circuitos R es la resistencia de transferencia de carga, que es definida por la siguiente ecuación [126].

$$R_{tc} = \frac{1}{\left(\frac{\partial i_F}{\partial E}\right)_{ss}} \quad (35)$$

Donde el subíndice ss indica que la derivada parcial es evaluada a cada estado estacionario. Si se satisface la siguiente ecuación.

$$R_{tc} i_F = \frac{1}{b} \quad (36)$$

Donde b representa la constante de Tafel para los procesos de electrodisolución e  $i_F$  es la intensidad de corriente estacionaria. Esta constante se puede obtener de la grafica  $\ln(1/R)$  vs  $E_0$ , como se muestra en la Figura 19. En este caso,  $E_0$  representa el potencial de estabilización en cada espectro de impedancia registrado. Obteniéndose un valor de  $1/b = 4V^{-1}$ .

El circuito equivalente de la figura 18c reproduce muy bien los resultados experimentales. Se ha considerado A del elemento CPE en vez de un elemento capacitivo puro, para mejorar las medidas a alta frecuencia capacitiva. En todos los casos analizados los valores para el exponente de los elementos CPE fueron cercanos a 1 ( $n = 0.9$ ) indicando un comportamiento cerca al ideal (capacidad pura).  $R_{tc}$  Representa la resistencia de transferencia de carga en la interfase metal/película pasivas. Las contribuciones de la película pasiva no son consideradas en el circuito equivalente por que no están en el intervalo de frecuencia explorado [127].

En la grafica  $\ln(1/R_{tc})$  vs  $E_0$  (Figura 20), se observan dos zonas bien definidas, después de un mínimo de aproximadamente 0.4 V vs Ag/AgCl/KCl(sat), aparece una región lineal con pendiente de  $1/b = 5 V^{-1}$ . Este valor está cerca al obtenido previamente en

el rango de potencial de electrodisolución. Si se considera que la caída de potencial en la interfase metal/película pasiva, es la responsable de la transferencia de carga [128, 129], esto indica, que en el estado pasivo prácticamente todo el potencial aplicado existe como caída de potencial en la interfase metal/película pasiva. Esto se explica considerando las peculiaridades morfológicas del sistema: Islas pequeñas de níquel electroactivo están distribuidas sobre la superficie del electrodo y sus propiedades dieléctricas dependen del potencial aplicado. Estas islas se han pasivado en el rango pasivo de potencial y la película pasiva no-compactada es electrogenerada. En el caso del electrodo de níquel policristalino el espectro de impedancia registrado en el rango pasivo de potencial muestra un lazo de alta frecuencia asociado con la transferencia de carga en la interfase metal/película pasiva, seguido por una difusión de cola a bajas frecuencias, asociadas con el transporte de vacantes dentro de la capa pasiva [130]. La falta de esta difusión de cola en el caso del electrodo de composite es un indicativo de una capa pasiva no uniforme.

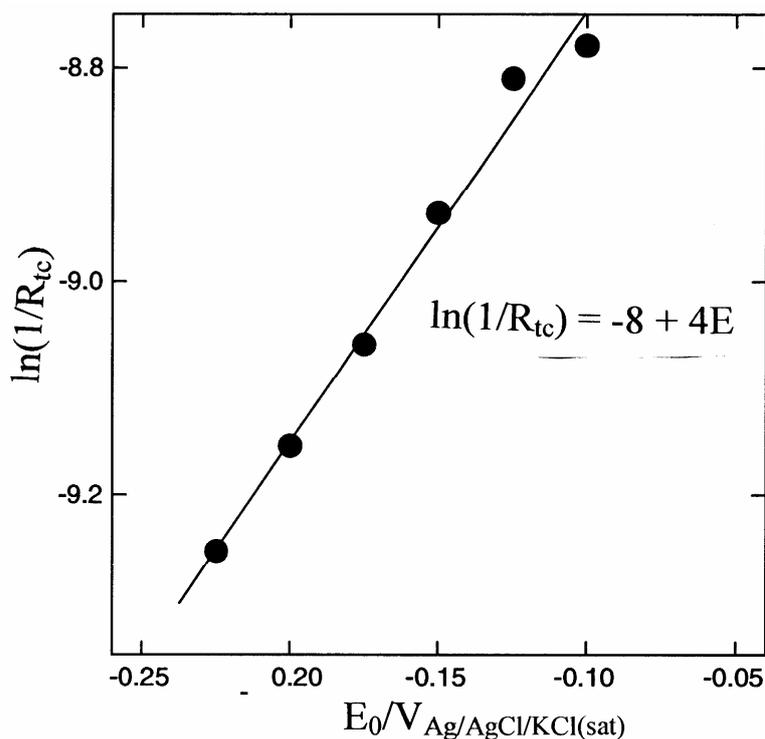


Fig 19. Representación de  $(1/R_{tc})$  vs  $E_0$  Los valores de  $R_{tc}$  fueron determinados de los espectros de impedancia de la figura 17, para el circuito equivalente de la figura 18a.

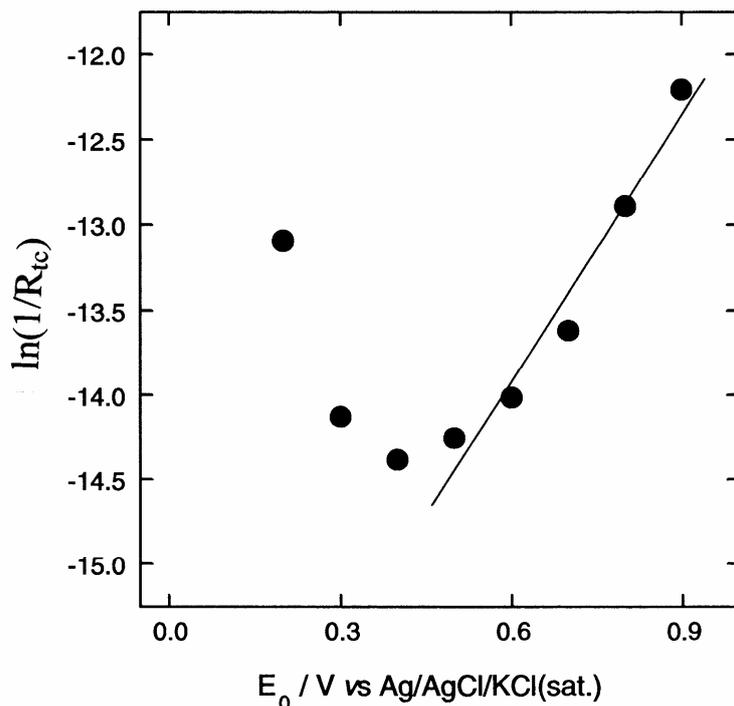
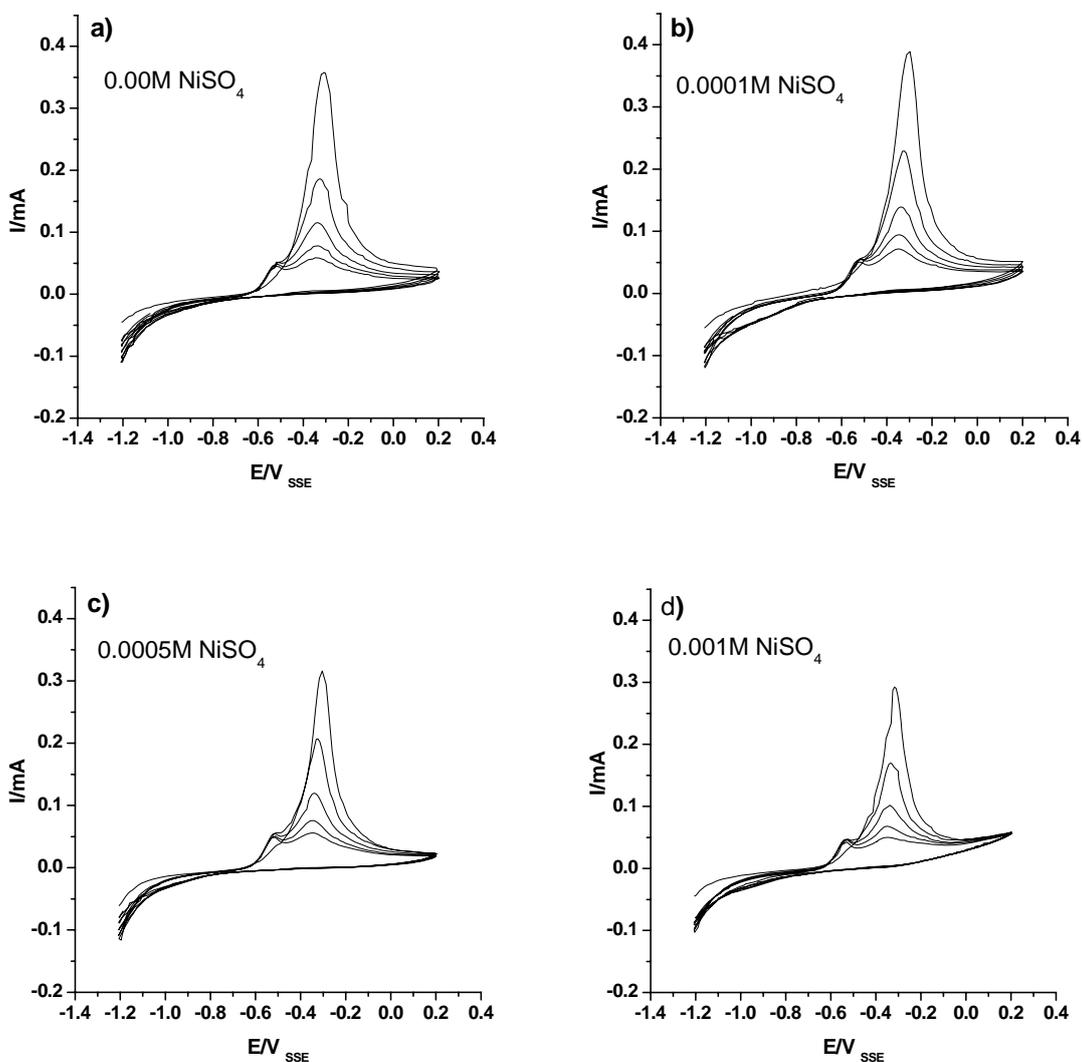


Fig 20. Representación de  $\ln(1/R_{tc})$  vs  $E_0$ . Los valores de  $R_{tc}$  fueron determinados del espectro de impedancia de la figura 17 para el circuito equivalente de la figura 18c.

Bajo condiciones de medidas de EIS, el comportamiento de la electrodisolución de polvos de níquel dispersos en grafito + matriz de polipropileno, está particularmente limitada por la difusión de aniones en el electrolito para neutralizar el exceso de cargas positivas electrogeneradas. El bajo rango de frecuencia de la medida del espectro de impedancia, puede considerarse como un elemento paralelo de la impedancia de Warburg y capacitiva, en vez del elemento CPE. Además, las medidas de la constante de Tafel bajo estas condiciones son menores que las medidas en los barridos voltamperométricos, contrario al comportamiento observado en electrodos de níquel policristalino. La determinación del paso de velocidad bajo condiciones de EIS para la electrodisolución es diferente en los dos casos. Este resultado es consistente con la etapa de transporte que es la controlante en el proceso de disolución del níquel en el caso del PPCNi

### 3.8. Efecto de la concentración de $\text{Ni}^{2+}$ sobre la electrodisolución del PPCNi

En las Figura 21a–h, se presentan los voltamperogramas en diversos rangos de potencial, en los cuales se observa que después del pico, en el primer ciclo una fuerte caída de la carga voltamperométrica, lo que indica que hay una pasivación casi total del electrodo. En el rango de potencial  $[-1.2 \text{ a } 0.2\text{V}]$  del segundo ciclo en adelante, aparece un pico adicional a potencial catódico que indica la estabilización de uno de los procesos de electrodisolución de níquel metálico debido a la formación de la capa pasiva. Teniendo en cuentas estudios anteriores [123], la reacción que se estabilizaría sería la formación de níquel monovalente en la interfase electrolito-metal debido a su posible absorción o adsorción sobre la capa de pasivado formada.



Continúa en la siguiente página.

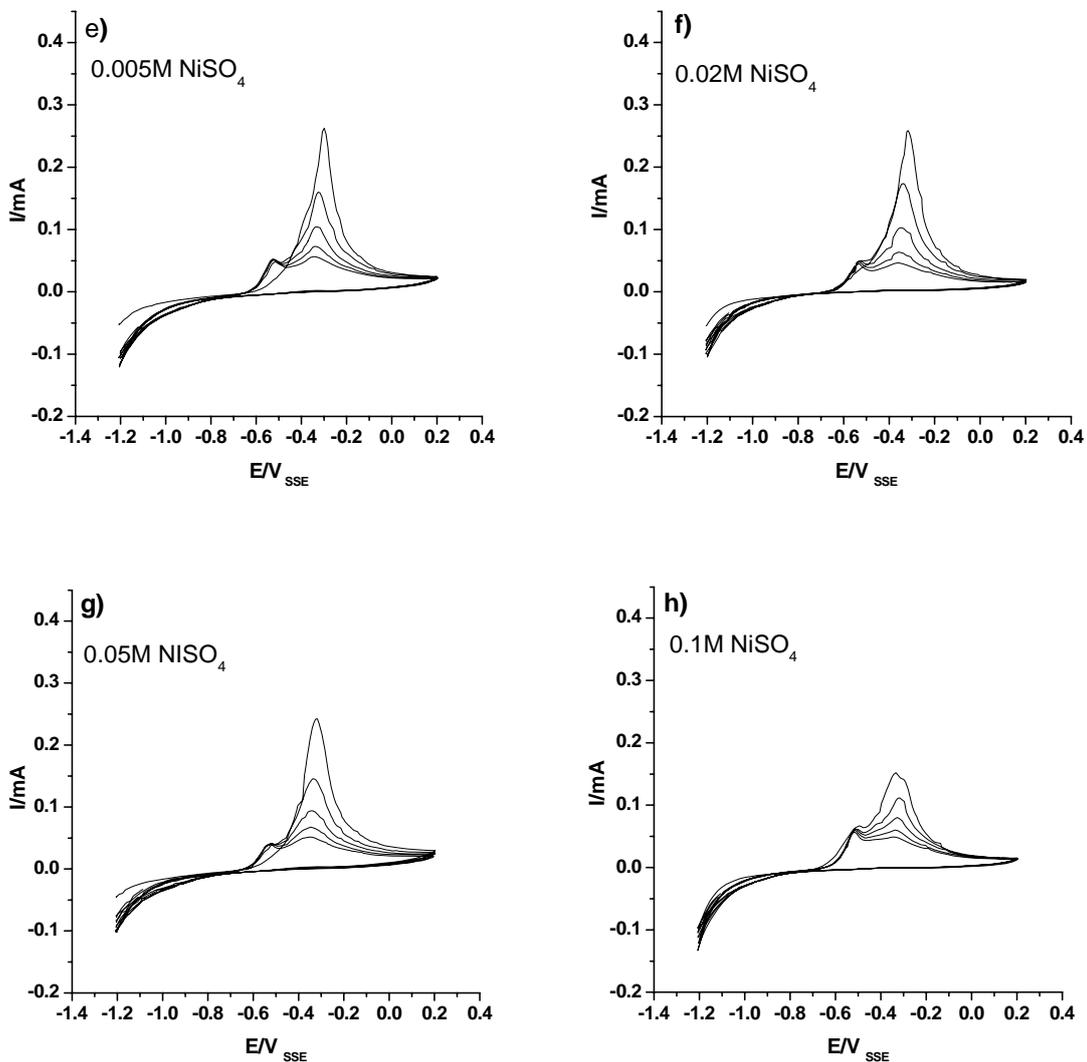


Fig 21. Voltamperogramas del electrodo PPCNi, con área geométrica de  $0.72\text{cm}^2$  para cinco ciclos a  $\nu=20\text{mV/s}$ ,  $T=298\text{K}$  y  $\text{pH}=2.0$ . Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia SSE.

En Figura 22 se representan las intensidades correspondientes al potencial de  $-1.2\text{V}$  en los distintos ciclos frente a la concentración de sulfato de níquel. En esta gráfica se observa claramente que el proceso de pasivación del níquel en PPCNi tiene lugar a través de una reacción química de precipitación. La intensidad de corriente de electrodisolución del material disminuye con el aumento de la concentración de níquel divalente. Si el proceso fuera únicamente electroquímico el proceso de electrodisolución no debería verse afectado por la concentración de níquel en la disolución.

De acuerdo a Arvía y colaboradores [45], el pico anódico del primer ciclo desciende con la concentración de agua en la disolución y aumenta con la velocidad de rotación del electrodo, lo que nos indica una dependencia de las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie y un control de difusión sobre la reacción electroquímica [45]. Se puede considerar, que este hecho está relacionado con la pasivación del níquel, ya que el agua es parte esencial en la formación de hidróxidos (ver ecuaciones 10 a 12) que cubren la superficie del electrodo [45].

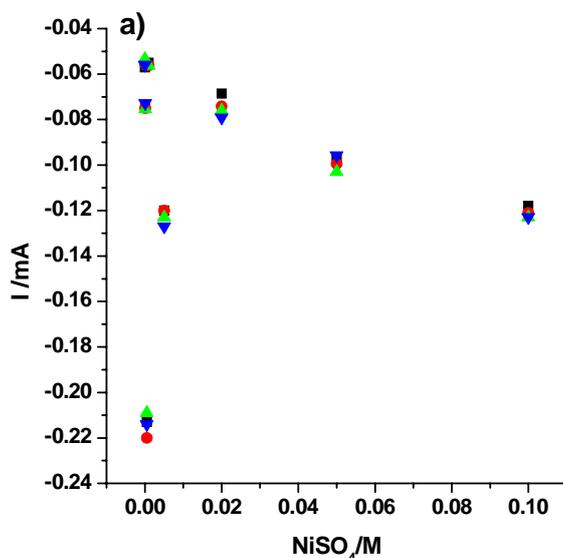


Fig 22. Representación de la intensidad de pico frente a la concentración del NiSO<sub>4</sub>/M, a los diversos ciclos experimentados. ■ Segundo ciclo, • tercer ciclo, ▲ cuarto ciclo y ▼ quinto ciclo.

### 3.9. Electrodeposición de níquel sobre PPC y PPCNi

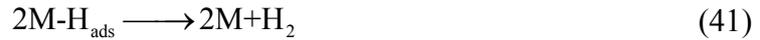
La electrodeposición del níquel es sensible a la presencia impurezas metálicas como: Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> y algunos compuestos orgánicos que contengan sulfuros. Todas estas impurezas incrementan la tendencia al picado o *pitting* y afectan la calidad del depósito como: brillo, color, uniformidad, fragilidad, y agrietamiento, entre otras [131, 132, 133, 134].

Las técnicas más usadas para estudiar el mecanismo de electrodeposición del níquel metálico son: la cronoamperometría, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Mediante estas técnicas, se ha comprobado que el electrodeósito se ve afectado por la reacción de evolución de hidrógeno (HER), que

ocurre en el mismo rango de potencial que la reducción del níquel. De acuerdo a la literatura [102, 135, 136], se ha establecido el siguiente modelo para el mecanismo de reacciones:



Donde  $\text{X}^-$  se usa para representar un ligando, que puede ser un anión ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , o un  $\text{OH}^-$ ) y  $\text{NiX}_{\text{ads}}^-$  una especie de Ni adsorbida. A menudo se asume que la reacción (38) es la velocidad determinante. Paralelamente, tiene lugar la reacción de evolución de hidrógeno (HER) [137]:



La reacción (40) es un paso de adsorción, en el cual se forma el enlace químico Ni- $\text{H}_{\text{ads}}$ . La evolución de  $\text{H}_2$  puede implicar: la reacción de dos radicales protones (reacción 41) o la reacción electroquímica a través de un segundo protón, reacción (42). Cui and Lee [102] encontraron que, en soluciones acuosas neutras con cloruro, la presencia de oxígeno origina una capa poco conductora de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  debido a la reducción del oxígeno sobre la superficie del electrodo antes que el níquel se deposite, la cual inhibe la formación de la superficie activa del complejo  $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ , disminuyendo la nucleación y el crecimiento del níquel; mientras que en ausencia de oxígeno solo observaron un electrodepósito quebradizo.

Fleischmann y Saraby-Reintjes [138], han encontrado que en los electrodepósitos de níquel se forman dos fases  $\alpha$ -níquel y  $\beta$ -níquel que contienen hidrógeno incorporado, cuyas diferencias están en la relación Ni/H (la cual se obtiene de la relación de cargas bajos los picos de las disoluciones anódicas del  $\alpha$ -níquel y  $\beta$ -níquel en la voltamperometría cíclica) que afecta la estructura del depósito. El  $\alpha$ -níquel tiene una relación de 0.03 y obedece a la ley de nucleación progresiva y crecimiento tridimensional, mientras que en el  $\beta$ -níquel esta

relación está entre 0.6 a 1.0, y su crecimiento depende de la migración de protones hacia la superficie del electrodo y su formación se ve acelerada a pH bajos y altos potenciales negativos y desacelerada con el incremento de temperatura.

En el 1983 Scharrifker and Hills [139], propusieron dos modelos teóricos de mecanismos de nucleación de iones metálicos *Instantáneos* y *progresivos* (ecuaciones 43 y 45). El modelo de nucleación *Instantáneo* corresponde al crecimiento de núcleos, creados simultáneamente sobre un pequeño número de sitios activos con la misma velocidad de crecimiento. El modelo de nucleación *progresivo* corresponde con un crecimiento constante de núcleos activos de tamaño no uniforme y a una velocidad de crecimiento diferente.

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad \text{Nucleación instantánea} \quad (43)$$

$$k = (8\pi cM/d)^{1/2} \quad (44)$$

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-k\pi k'Dt/2)] \quad \text{Nucleación progresiva} \quad (45)$$

$$k' = \frac{4}{3} (8\pi cM/d)^{1/2} \quad (46)$$

donde I es la corriente de nucleación, z es el número de electrones transferidos, D el coeficiente de difusión de los iones metálicos, c la concentración del centros electroactivos, M el peso molecular del catión, d la densidad del depósito, F la constante de Faraday, N la densidad de nucleación ( $\text{cm}^{-2}$ ) y k la constante de la velocidad de nucleación ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Alternativamente, estos autores plantearon que las ecuaciones (43) y (45), se pueden presentar en forma adimensional representado  $I^2/I_m^2$  vs  $t/t_m$  donde  $I_m$  y  $t_m$  corresponde a la corriente máxima y el tiempo correspondiente a dicha corriente, respectivamente. De acuerdo a estos nuevos parámetros, los modelos quedan:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{modelo instantáneo} \quad (47)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{modelo progresivo} \quad (48)$$

En vista que las ecuaciones (43) y (45) solo pueden determinar un único parámetro cinético,  $N$  o  $k$ , respectivamente. Scharrifker and Mostany [140] dedujeron la siguiente expresión general de corriente-tiempo:

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp \left( -N\pi kD \left( t - \frac{(1 - \exp(-kt))}{k} \right) \right) \right] \quad (49)$$

En esta ecuación se pueden calcular simultáneamente los parámetros cinéticos  $N$  y  $k$  sin necesidad de conocer el mecanismo de nucleación. Para calcular estos parámetros se pueden emplear las siguientes ecuaciones no lineales:

$$\text{Ln} \left( 1 - \frac{I_m t_m^{1/2}}{a} \right) + x - \varphi \left( 1 - \exp \left( \frac{x}{\varphi} \right) \right) = 0 \quad (50)$$

$$\text{Ln} \left\{ 1 + 2x \left[ 1 - \exp \left( \frac{-x}{\varphi} \right) \right] \right\} - x + \varphi \left[ 1 - \exp \left( \frac{-x}{\varphi} \right) \right] = 0 \quad (51)$$

$$a = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (52)$$

Resolviendo el anterior sistema no lineal de ecuaciones obtenemos los parámetros  $x$ ,  $\varphi$  y  $a$ , de los cuales se pueden obtener los valores de  $N$  y  $k$ :

$$x = N\pi kDt_m \quad (53)$$

$$\varphi = \frac{N\pi kD}{k} \quad (54)$$

El coeficiente de difusión  $D$  fue determinado por la siguiente ecuación [140].

$$D = \frac{j_m^2 t_m}{0.2598(zFc)} \quad (55)$$

donde  $j_m$  corresponde a  $I_m$  dividida por el área del electrodo de trabajo.

### 3.9.1. Electrodeposición de níquel sobre PPC

En la Figura 23a-f. Se presentan las curvas de la voltamperometría cíclica realizada sobre el electrodo PPC en seis disoluciones de NiSO<sub>4</sub> a diferentes concentraciones, en las cuales se observa que la correspondiente a la concentración de 0.025M es la que presenta un pico más definido en la región catódica a -0.90V, el cual corresponde a la reducción de los iones de Ni<sup>2+</sup> según la ecuación (37). Aunque se ensayaron concentraciones mayores a 0.025M de NiSO<sub>4</sub>, cuyas gráficas no aparecen aquí, se comprobó que la concentración en mención fue la que presentó un pico catódico más definido. Por lo cual se escogió esta concentración para realizar los electrodepositos de Ni.



La cronoamperometría se usó como técnica electroquímica para el depósito de níquel y simultáneamente como un método apropiado para el estudio de los mecanismos de nucleación electroquímica. Inicialmente se burbujeó argón durante 10 minutos a circuito abierto. Luego se aplicó un potencial de reducción de -0.90V durante 2.5 minutos y seguidamente se cambió a uno de oxidación de 0.00V (Figura 24a), del que se obtienen los valores de la Tabla XVII. Estos valores indican que la carga obtenida durante el proceso anódico en la cronoamperometría es muy parecida a las cargas de oxidación obtenidas durante la voltamperometría cíclica (Figura 25b). En la tabla mencionada anteriormente, también se presenta el espesor y el número de capas del electrodeposito; los cuales fueron calculados de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$$Q_{\text{red}} - Q_{\text{ox}} = n_{\text{H}_2} \cdot 2F \quad (57)$$

$$n_{\text{Ni}} = Q_{\text{ox}} \cdot 2F \quad (58)$$

$$d = d_m - K(t - t_m) \quad (59)$$

$$V_{\text{Ni}} = m_{\text{Ni}}/d = (n_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}})/d \quad (60)$$

$$\delta = V_{\text{Ni}}/S \quad (61)$$

$$\text{número de capas} = \delta/\phi_{\text{atómico}} \quad (62)$$

donde  $n_{Ni}$  es el número de moles de Ni electrodepositados,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday,  $d$  es la densidad del níquel a una determinada temperatura,  $V_{Ni}$  es el volumen ocupado por las partículas de níquel,  $S$  el área del electrodo de trabajo,  $\delta$  el espesor de la capa de recubrimiento,  $d_m=7.81 \text{ g/cm}^3$ ,  $K=0.000726 \text{ g/cm}^3.C$ ,  $t_m=1455 \text{ C}$ ,  $\phi_{atomico}=2.48 \text{ \AA}$ ,  $M_{Ni}=58.70 \text{ g/mol}$ ; valores tomados de [141].

Para observar el tipo de nucleación dado durante el proceso de electrodeposición del níquel se hizo una comparación con los modelos teóricos propuesto por Scharrifker and Hills [140] los cuales fueron ajustados a la concentración de 0.025M, encontrándose que la nucleación del níquel sigue el modelo progresivo (Figura 24b) presentando una desviación a partir de  $t/t_m=2.0$ , comportamiento similar ha sido observado por otros autores [142, 143] sobre otros tipos de electrodos.

En la Tabla XVIII, se presentan el coeficiente de difusión ( $D$ ) para el  $Ni^{+2}$  calculado empleando las ecuaciones (50) a (55), y aplicando la ecuación de Cottrell's. Estos valores a pesar de haber sido calculados por métodos diferentes se observa que son del mismo orden y además concuerdan con los hallados por otros investigadores para níquel en medio ácido [144, 145]. Los valores de  $k$  y  $N$  presentados en esta misma tabla son típicos de una nucleación progresiva, la cual se caracteriza por tener valores muy pequeños de constante  $k$  y grandes  $N$  [146]. Este dato vendría a confirmar que el mecanismo de electrodeposición del níquel metálico en el PPC es el mismo que sobre un electrodo de níquel policristalino.

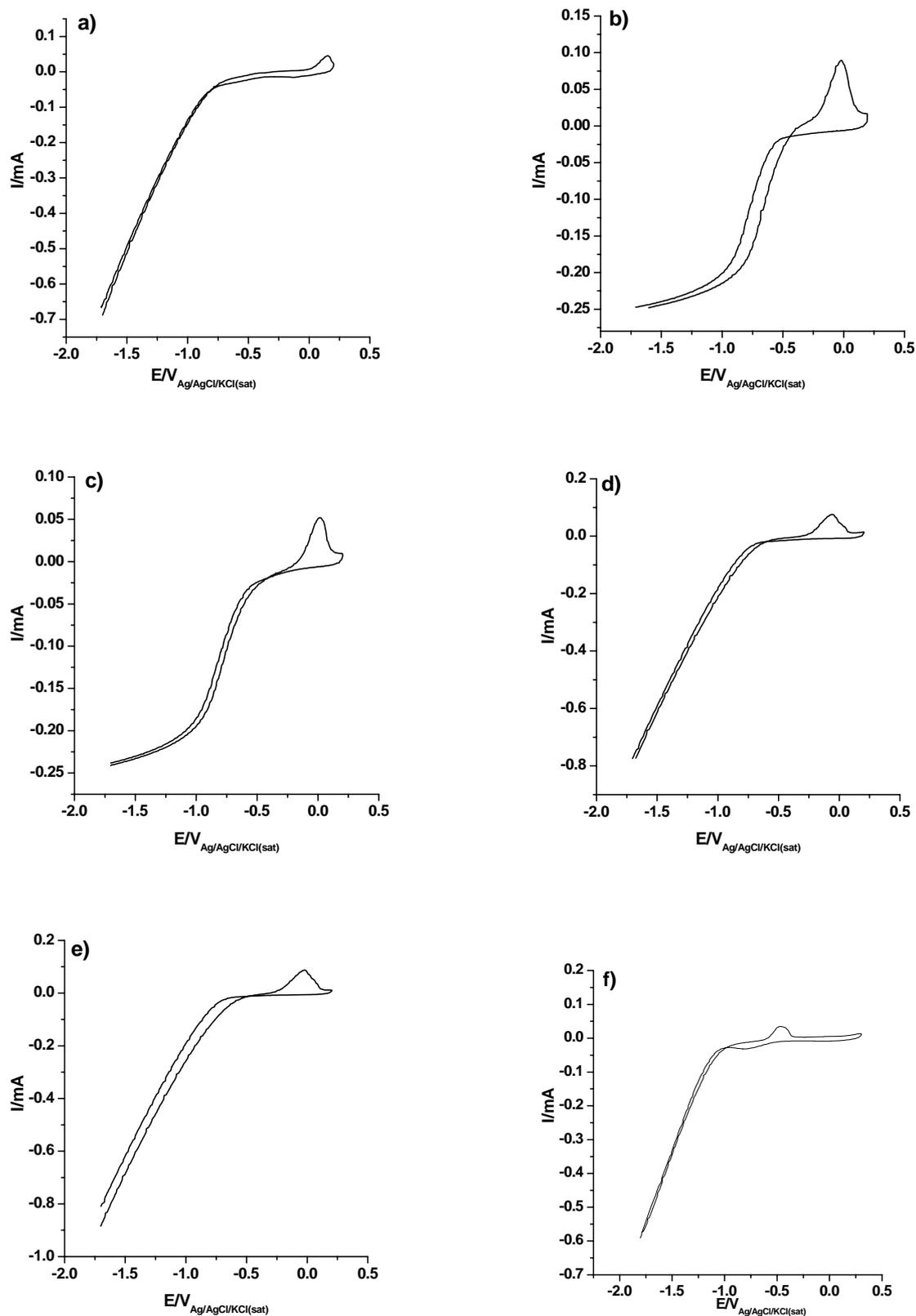


Fig 23. Voltamperometría cíclica del PPC, de área geométrica  $2.92\text{cm}^2$ .  $v= 20\text{mV/s}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $E_i = E_f = -1.7\text{V}$ ,  $E_\lambda = +0.2\text{V}$ , Con burbujeo de Ar al inicio durante 10 minutos a circuito abierto.  $\text{pH} = 3.0$  y concentraciones de: a)  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$  y luego esta misma concentración más  $0.0005$ ,  $0.001$ ,  $0.003$ ,  $0.005$ , y  $0.025\text{M NiSO}_4$  en b, c, d, e y f respectivamente. Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia  $\text{Ag/AgCl/KCl(sat)}$ .

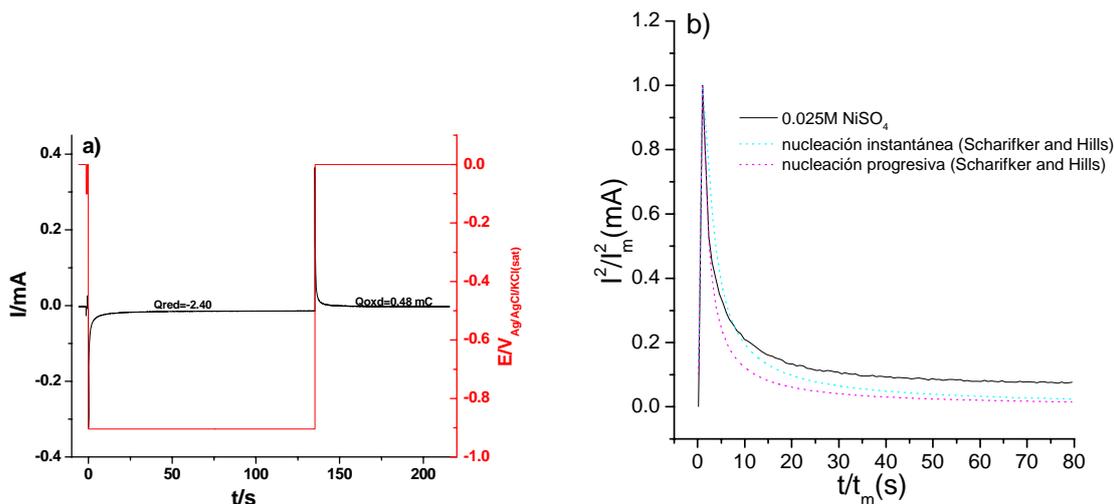


Fig 24. a) Cronoamperograma del PPC de área geométrica  $2.92\text{cm}^2$ ,  $T=298\text{K}$ , disolución electrolítica  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.025\text{M NiSO}_4$ , burbujando Ar a circuito abierto durante 10 minutos,  $\text{pH}=3.0$  y luego se aplicó  $E_{\text{red}}=-0.90\text{V}$  durante 2.5 minutos y seguidamente  $0.00\text{V}$ . b) curvas de nucleación. Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia  $\text{Ag/AgCl/KCl}(\text{sat})$ .

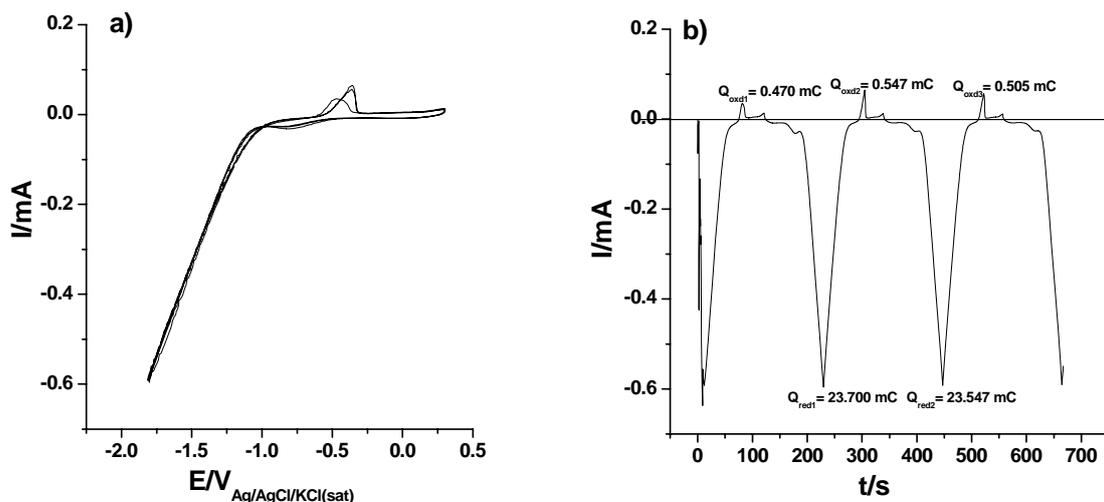


Fig 25. a) VC del PPC de área geométrica  $2.91\text{cm}^2$ ,  $v=20\text{mV/s}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $E_i = E_f = -1.7\text{V}$ ,  $E_\lambda = +0.5\text{V}$ , Con burbujeo de argón al inicio durante 10 minutos a circuito abierto.  $\text{pH} = 3$  y concentraciones de: a)  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.025\text{M NiSO}_4$ . b) Cargas catódicas y anódicas en los diferentes ciclos. Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia  $\text{Ag/AgCl/KCl}(\text{sat})$ .

Tabla XVII. Moles de níquel electrodepositados durante el proceso electrolítico del electrodo PPC, sin burbujeo de argón inicialmente sobre la disolución electrolítica.

E/V	$\text{NiSO}_4/\text{M}$	$Q_{\text{red}}/\text{mC}$	$Q_{\text{ox}}/\text{mC}$	$n_{\text{Ni}} \cdot 10^7$ /mol	$n_{\text{H}_2} \cdot 10^8$ /mol	$\delta \cdot 10^7$ cm	número de capas
-0.90 y 0.00	0.025	-2.4	0.5	1.0	2.5	5.7	0.3

Tabla XVIII. Valores obtenidos de  $D$ ,  $N$  y  $k$  en el electrodo PPC.

NiSO <sub>4</sub> /M	D·10 <sup>5</sup> /cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> (Ec. 56)	D·10 <sup>5</sup> /cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> (Ec. Cottrell's)	N·10 <sup>-6</sup> /cm <sup>-2</sup>	k·10 <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup>
0.025	1.55	2.74	4.27	1.27

### 3.9.2. Electrodeposición de níquel sobre PPCNi

En las Figura 26 a 29, se presentan los croamperogramas realizados a diferentes concentraciones de NiSO<sub>4</sub> sobre el electrodo PPCNi; primero, aplicando potencial de oxidación durante 3 minutos y, seguidamente, aplicando un potencial de reducción. Luego, se invirtió el proceso. En la Tabla XIX, se tabulan los datos extraídos de estas curvas, en las que se observa que las cargas electrodepositadas sobre el electrodo PPCNi disminuyen conforme decrece la concentración de níquel en la disolución electrolítica, sin embargo se observa que electrodeposición de níquel tiene también lugar en el blanco, lo que nos estaría indicando la disolución química del níquel presente en el electrodo

En tabla XIX, se observa que el número de moles de hidrógeno que evolucionan durante los procesos a diferentes concentraciones, es mayor a medida que disminuye la concentración de la disolución; por que al disminuir los iones metálicos en la disolución, el número de sitios activos que se forman sobre la superficie del electrodo serán menor quedando así sitios libres donde el hidrógeno puede evolucionar.

En la Tabla XX, se presentan los datos extraídos de las graficas Ln(I) vs Ln(t), en la que I es la máxima intensidad alcanzada en las cronoamperometrías a cada concentración. Primero para la etapa de reducción y, luego, para la oxidación. Se puede ver que las pendientes tienen valores muy cercanos a 0.5, por lo que se puede decir que los procesos para las diferentes concentraciones están controlados por difusión.

Para estudiar el tipo de nucleación presente durante el electrodeposición a diferentes concentraciones en este tipo de electrodos, se utilizó el mismo modelo usado en el electrodo de PPC, cuyos resultados se muestran en las graficas de la Figura 30; donde se aprecia que las curvas correspondientes a las concentraciones de 0.005, 0.010 y 0.025M de NiSO<sub>4</sub> se ajustan al modelo de nucleación progresiva hasta el valor de t/t<sub>m</sub>=2.0 como se había observado en el primer composite.

Los coeficientes de difusión para el Ni<sup>2+</sup> se presentan en la Tabla XXI, los cuales fueron calculados con los mismos procedimientos empleados en el PPC; en los que se observa una tendencia descendente de estos con respecto a la concentración del ion níquel en la disolución, la cual es menos notoria en los calculados por la ecuación de Cottrell's.

Esta variación puede ser por que la capa que forma en la interfase electrodo-disolución durante el proceso, aumenta su viscosidad a medida que aumenta la concentración en el electrolito, lo que origina mayor oposición al flujo iones de  $\text{Ni}^{+2}$  hacia la superficie del electrodo. En cuanto a los valores de  $N$  y  $k$  se observa que son característicos de una nucleación progresiva, lo que confirma lo hallado mediante la figura 30.  $N$  aumenta con la concentración de níquel divalente debido a que es un parámetro que depende de dicha concentración, mientras que  $k$  permanece invariable porque corresponde a la constante cinética del proceso.

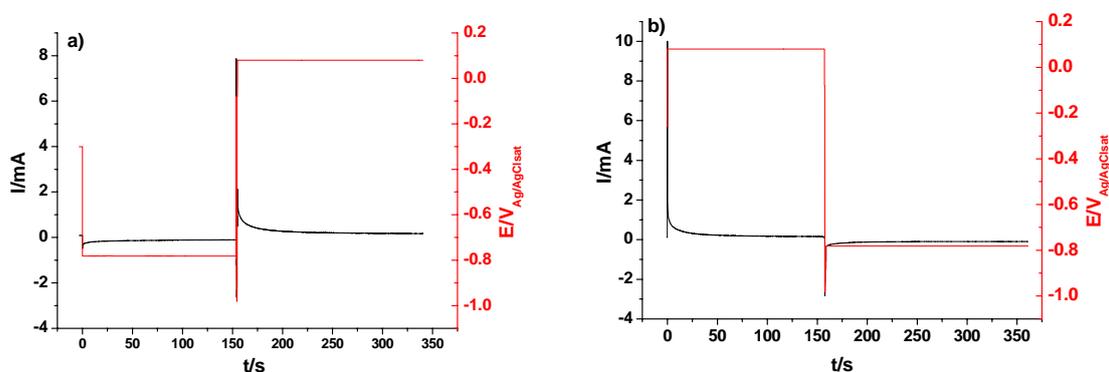


Fig 26. Cronoamperograma del PPCNi de área geométrica  $2.92\text{cm}^2$ ,  $T=298\text{K}$ , disolución  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$  de  $\text{pH}= 3.0$ : a)  $E_{red} = -0.78\text{V}$  durante 2.5 minutos y seguidamente  $E_{ox} = +0.08\text{V}$ . b)  $E_{ox} = +0.08\text{V}$  durante 2.5 minutos y seguidamente  $E_{red} = -0.78\text{V}$ . Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$ .

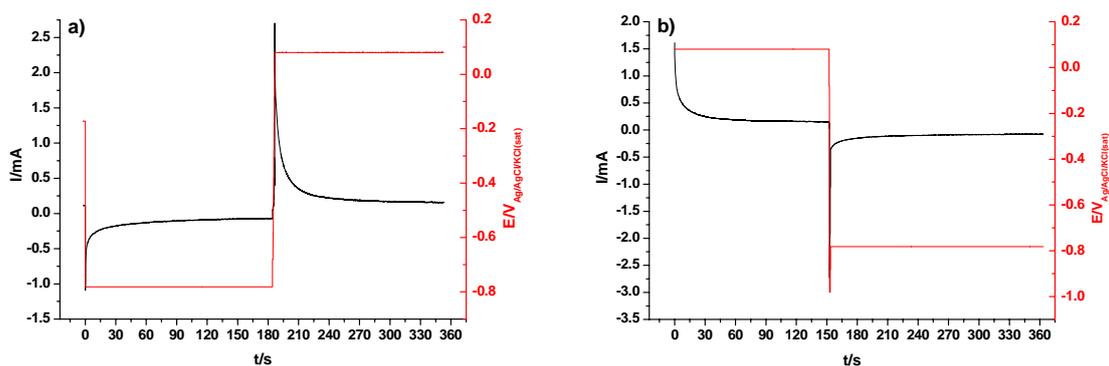


Fig 27. Cronoamperograma del PPCNi, de área geométrica  $2.14\text{cm}^2$ ,  $T=298\text{K}$ , disolución de  $0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.245\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.005\text{M NiSO}_4$  de  $\text{pH}= 3.0$ : a)  $E_{red} = -0.78\text{V}$  durante 2.5 minutos y seguidamente  $E_{ox} = +0.08\text{V}$ . b)  $E_{ox} = +0.08\text{V}$  durante 2.5 minutos y seguidamente  $E_{red} = -0.78\text{V}$ . Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$ .

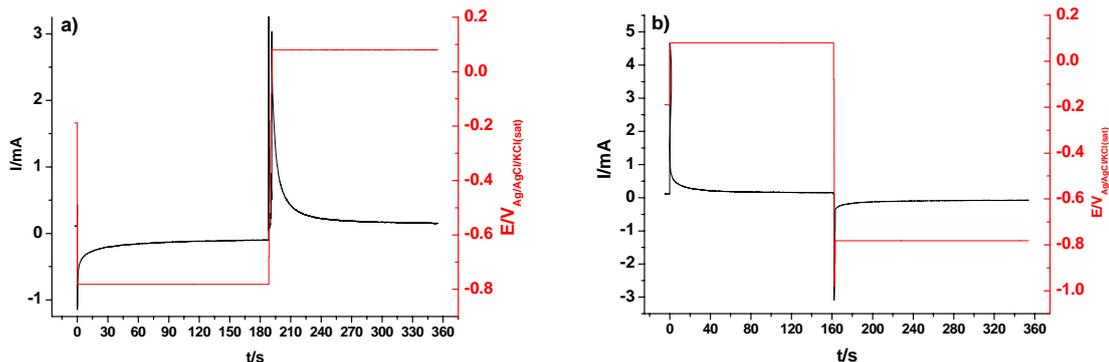


Fig 28. Cronoamperograma del PPCNi, de área geométrica 2.16cm<sup>2</sup>, T=298K, disolución de 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.010M NiSO<sub>4</sub> de pH= 3.0: a) Ered = -0.78V durante 3.0 minutos y seguidamente Eox = +0.08V. b) Eox = +0.08V durante 3.0 minutos y seguidamente Ered = -0.78V. Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl(sat).

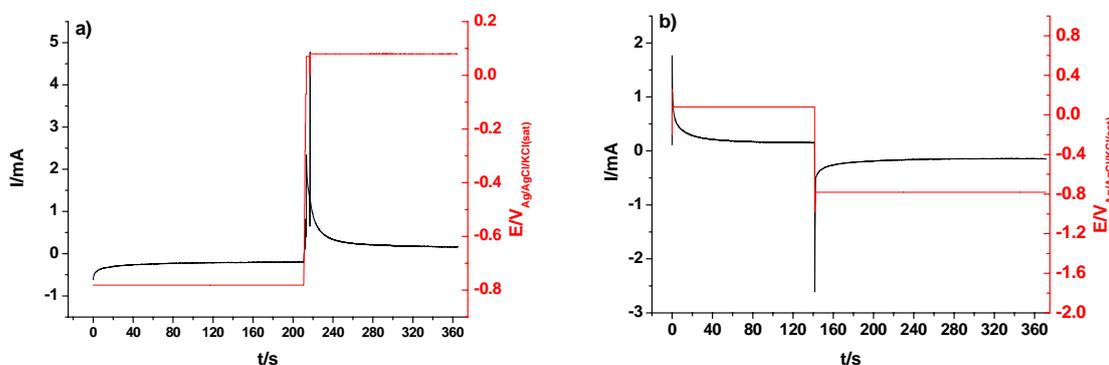


Fig 29. Cronoamperograma del PPCNi, de área geométrica 2.15cm<sup>2</sup>, T=298K, disolución de 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.245M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.025M NiSO<sub>4</sub> de pH= 3.0: a) Ered = -0.78V durante 3.0 minutos y seguidamente Eox = +0.08V. b) Eox = +0.08V durante 3.0 minutos y seguidamente Ered = -0.78V. Todos los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl(sat).

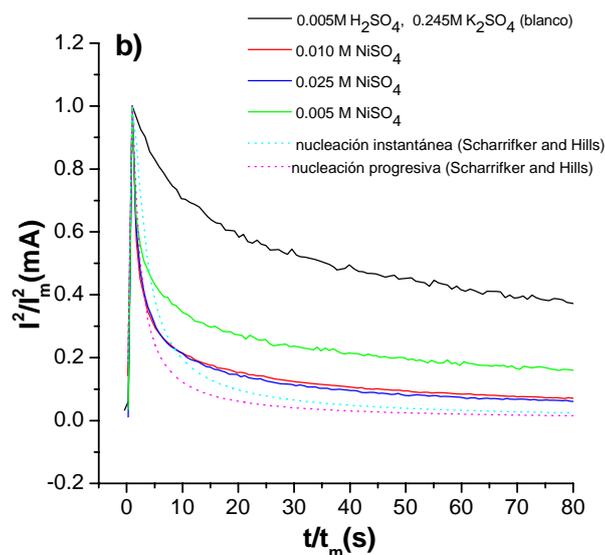


Fig 30. Curvas de nucleación del PPCNi a diferentes concentraciones de NiSO<sub>4</sub>.

Tabla XIX. Moles de níquel electrodepositados durante el proceso electródico del electrodo PPCNi. Con burbujeo de Ar inicialmente sobre la disolución electródica.

E/V	NiSO <sub>4</sub> /M	Q <sub>red</sub> /mC	Q <sub>ox</sub> /mC	n <sub>Ni</sub> ·10 <sup>7</sup> /mol	n <sub>H<sub>2</sub></sub> ·10 <sup>8</sup> /mol	δ·10 <sup>7</sup> /cm	número de capas
-0.78 y 0.08	Blanco	38.20	20.67	1.1	9.1	3.3	13
0.08 y -0.78	Blanco	38.95	24.45	1.3	7.5	3.9	16
-0.78 y 0.08	0.005	40.23	23.48	1.2	8.7	3.8	15
0.08 y -0.78	0.005	37.43	23.10	1.2	7.4	3.7	15
-0.78 y 0.08	0.010	45.70	29.43	1.5	8.4	4.7	19
0.08 y -0.78	0.010	40.04	25.70	1.3	7.4	3.3	13
-0.78 y 0.08	0.025	50.13	38.50	2.0	6.0	7.0	25
0.08 y -0.78	0.025	40.76	30.95	1.6	5.1	4.9	20

Tabla XX. Valores de las pendientes de acuerdo de las gráficas de Ln(I) vs Ln(t) a diferentes concentraciones de acuerdo a la ecuación de Cottrell's. Donde a es la ordenada en el origen, m la pendiente de la recta y r el parámetro de regresión lineal.

E/V	NiSO <sub>4</sub> /M	a	m	r
-0.78 y 0.08	Blanco	-0.67	-0.42	0.993
-0.78 y 0.08	0.005	-0.39	-0.39	0.994
-0.78 y 0.08	0.010	-0.34	-0.38	0.988
-0.78 y 0.08	0.025	-1.13	-0.36	0.991

Tabla XXI. Parámetros del PPCNi con burbujeo de Ar.

NiSO <sub>4</sub> /M	D·10 <sup>5</sup> /cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> (Ec. 56)	D·10 <sup>5</sup> /cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> (Ec. Cottrell's)	N·10 <sup>-5</sup> /cm <sup>-2</sup>	k·10 <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup>
0.005	4.40	4.78	1.53	1.28
0.010	4.12	4.68	3.78	1.14
0.025	3.98	4.19	8.50	1.21

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. El PPCNi

En los apartados anteriores se han mostrado resultados de electrodos preparados por extrusión de un composite modelo del tipo *termoplástico+grafito+metal*. Fundamentalmente, se ha analizado la disolución anódica del metal en medio ácido mediante técnicas electroquímicas. Su buena percolación eléctrica, la *procesabilidad*, su relativa baja densidad y otras propiedades físicas hacen de este tipo de materiales composite un prometedor sustituto del metal en algunas de sus múltiples aplicaciones tecnológicas.

Ya que la inclusión de cargas y aditivos en los materiales poliméricos comerciales es un recurso tecnológico frecuentemente utilizado en la Industria, la inclusión aleatoria de cargas conductoras de la electricidad, como pueden ser metales en polvo, de grafito, negro de humo, etc., no requiere de utillajes distintos a los que ya se están utilizando. Esto hace de los materiales “Composite” de este tipo, un campo de investigación tecnológica de gran actualidad, pues los productos fabricados, a partir de materias primas y tecnologías ya comercializadas [96, 147, 148, 149], permite obtener una gran diversidad de productos de aplicaciones diversas en sectores diferentes.

Estos materiales se utilizan como electrodos en celdas, como adhesivos intermetálicos, en pinturas anticorrosión, en pinturas antirradar, en dispositivos anticontaminación electromagnética, en materiales poliméricos anti-carga estática, etc. Temas, todos ellos, de gran importancia tecnológica, sobre los que existe una abundante bibliografía.

Este tipo de materiales puede poseer características mecánicas y térmicas de los materiales poliméricos y, a su vez, aproximarse a las propiedades eléctricas y electroquímicas de la carga conductora. Todas las propiedades y prestaciones, dependen de la composición y de la geometría final del sistema.

Obviamente, la composición puede ser controlada con cierta facilidad y depende de un buen proceso de dispersión y, en todo caso, se puede medir el contenido de la carga mediante técnicas tales como la *termogravimetría*. No obstante, si se emplean polvos micrométricos (o manométricos), su manipulación en el proceso de dispersión requiere de un protocolo adecuado, habida cuenta de la volatilidad de los polvos y de su peligroso impacto medioambiental.

La percolación eléctrica a través de clusters posee, para una composición predeterminada, su propia geometría tridimensional. También, las propias superficies del material *composite*, poseen su morfología característica. En todo caso y, en general, la cantidad y la distribución de tamaños y de formas de las partículas conductoras dispersas, son determinantes de las propiedades eléctricas y electroquímicas del sistema [150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157]. En todo caso, la “Teoría de Percolación” es útil para entender los distintos regímenes de conducción electrónica de un material del tipo aislante/conductor de una determinada composición.

Relacionar la composición y la geometría del sistema con las prestaciones del material es uno de los retos científicos en los que las técnicas electroquímicas aportan una gran información [53, 158, 159].

En líneas generales, las partículas en el interior de la matriz, contribuyen en gran medida a las propiedades eléctricas del material. Las partículas en el exterior son las primeras en ser susceptibles de ser oxidadas electroquímicamente en medio ácido. Quizás, aunque la técnica de impedancia electroquímica (EIS) sea la que ofrece más información sobre el interior y la superficie del material utilizado como electrodo, la voltamperometría cíclica da una información más rápida y fácil de interpretar. De hecho, es posible modelizar ambas contribuciones desde la perspectiva de los circuitos equivalentes, si ya se tienen mecánicos cinéticos propuestos a partir de estudios voltamperométricos. Mediante procedimientos de ajuste o de simulación se puede caracterizar los procesos superficiales electrodicos y, también, los procesos no *faradaicos* del interior del material. Así, la disolución anódica de las partículas superficiales, la evolución de hidrógeno, el comportamiento electroquímico de las capas pasivas, son cinéticamente evaluables mediante esta técnica basada en la corriente alterna.

Si la respuesta de impedancias recoge la respuesta global del electrodo en un medio y en unas determinadas condiciones experimentales, es de prever que el comportamiento superficial del material sea el de un *multi-electrodo* en el que existe una distribución puntual de la perturbación en la interfase electrodo/disolución. A pesar de esto, la cinética

y la disolución anódica se pueden considerar que obedece a los mismos esquemas de reactivos que los metales, dejando a parte la contribución de la porosidad y de la rugosidad de las superficies.

Alternativamente a la modelización mediante circuitos eléctricos constituidos por elementos pasivos, es factible *modelizar* los procesos electroquímicos mediante una secuencia de etapas físicas y químicas acopladas a las transferencias electrónicas. Esta perspectiva requiere de la propuesta inicial de una impedancia faradaica teórica que corresponda al mecanismo electródico supuesto [160, 161]. Pero, al igual que sucede en el caso de trabajar con circuitos equivalentes, la técnica de impedancias es particularmente útil si el esquema cinético ya está soportado por otras técnicas experimentales. Al respecto, la información electroquímica del comportamiento de los metales es de referencia necesaria para entender el comportamiento de éstos en el composite.

Recientemente, mediante la microbalanza electroquímica de cuarzo (EQCM) se ha podido profundizar en los procesos de disolución de metales tecnológicos como es el Ni mediante el análisis instantáneo de la relación masa-carga [162, 163, 164], de los que existe también abundante información bibliográfica obtenida mediante otras técnicas. Pero mediante esta técnica no es factible (hasta el momento) estudiar el PPCNi.

Respecto al papel del grafito en el composite PPCNi, es conocido que sobre el carbono se pueden formar enlaces ceto-enólicos en medios acuosos. No obstante, el carácter electroquímico del composite es característico del metal. Las pequeñas láminas de grafito proporcionan excelentes propiedades mecánicas debidas a la cohesión interna del material y especialmente una baja densidad respecto a los metales. También ayudan a que la mezcla sea más homogénea, pues los polvos de los metales tienden a distribuirse afectados por la gravedad en el proceso de fabricación del material composite.

Es interesante destacar que los depósitos electroquímicos del propio metal sobre los composite se producen sobre toda la superficie del mismo, ya que el grafito es, como el Ni, un conductor electrónico. En este trabajo, además de investigar la disolución anódica, se han analizado el depósito *potenciostático* del Ni sobre la superficie del composite PPCNi y se ha comprobado que el composite se recubre de Ni, lo cual aumenta las posibilidades del propio material.

Se ha caracterizado electroquímicamente un material composite que presenta ciertas ventajas respecto al metal puro: i) más fácil mecanizado y moldeado, ii) menor densidad, iii) menor corrosión. No obstante, aunque es factible el reciclado, como en el caso de residuos de Ni metálicos la utilización de cargas micrométricas, requiere de un

seguimiento específico de las piezas transformadas, dado el peligro medioambiental que suponen para la manipulación del plástico. En todo caso, se ha visto que las técnicas electroquímicas convencionales son de gran utilidad para el diseño y caracterización de estos materiales, así como para predecir su corrosión e impacto ambiental. Estos materiales composite siempre presentan una mayor resistencia eléctrica (menor conductividad) que los propios metales. Esta resistencia eléctrica depende también, en la práctica, de los posibles tratamientos que hayan sido sometidas las partículas comerciales conductoras para protegerse frente a la oxidación por el oxígeno atmosférico.

Obviamente, otra característica de estos materiales composite es que su heterogeneidad superficial afecta en gran medida a las etapas de difusión en el proceso de disolución, lo que puede ser caracterizado mediante técnicas electroquímicas. Por ejemplo, el espectro de impedancia del composite PPCNi 50:40:10 presenta una componente difusional a frecuencias bajas que no muestra el metal en el mismo rango de potenciales.

#### **4.2. Efecto de la temperatura sobre la electrodisolución del Ni**

Las curvas de polarización de la evolución de hidrógeno y oxígeno, así como las de un gran número de otros sistemas, han proporcionado un rico compendio del significado del coeficiente de transferencia electrónico tal y como se desprende de las referencias citadas en el apartado 3.4. En muchos de estos trabajos, el concepto microscópico de la doble capa, o la cinética de los procesos que tienen lugar en esta región interfacial, fueron excesivamente simplificados hasta llegar a interpretaciones contrarias o confusas de magnitudes cinéticas de las reacciones electroquímicas. Con frecuencia, la falta de una información precisa sobre el efecto de la composición local en la transferencia de electrones, y de los otros procesos físico-químicos acoplados, es responsable de incertidumbres en la aplicación de los modelos teóricos para un gran número de sistemas y, en particular, en la predicción de la prevención del fenómeno de corrosión a partir de la medida de las pendientes de Tafel. Este es el caso de la disolución anódica de níquel en medio ácido. Aparentemente, esto es debido en primer lugar a la formación de la capa pasiva de  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre la superficie de níquel, tal y como se ha demostrado recientemente por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), Microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM), microscópicos y técnicas espectroscópicas se ha interpretado teniendo en cuenta la formación de esta capa pasiva más o menos hidratada

en cuyo interior se estabilizan, los estados de oxidación Ni(I) y Ni(II). Desde este punto de vista, se sugiere una fase reactiva colocada entre el níquel y la disolución de manera similar que la observada en la disolución anódica de otros metales. La naturaleza química de esta fase depende de manera determinante del potencial aplicado y de la composición de la disolución. En otras palabras, se considera que la disolución anódica se lleva a cabo a través de una fase parecida un gel, que se forma, incluso a bajos pH y potenciales catódicos. A potenciales más anódicos o pHs altos se desarrollan capas pasivas más estables. Entonces, se puede considerar que el sistema evoluciona desde ser un electrodo de primer tipo Ni/Ni<sup>2+</sup>, donde la existencia de una doble capa puede ser postulada en la interfase metal/disolución, al de un electrodo no ideal de segundo tipo Ni/Ni(OH)<sub>2</sub>/OH<sub>aq</sub><sup>-</sup>, en el que una capa pasiva de Ni(OH)<sub>2</sub> se coloca sobre la superficie de níquel. Entre estas dos situaciones límite se postula una fase parecida a un gel que se forma sobre cada partícula de la superficie del composite, como es esquematiza en la Figura 31.

Hay un gran número de artículos en la literatura [9, 45, 47, 48, 49, 53] sobre la disolución anódica y pasivación de níquel, y del efecto que causa el medio y, en particular, los aniones. Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre la disolución del electrodo de níquel metálico no está estudiado de una forma precisa, ya que las magnitudes aparentes de activación calculadas sólo son útiles para establecer comparaciones semi-cuantitativas puesto que no se alcanza un buen estado estacionario. Sin embargo, sobre el composite PPCNi se han obtenido resultados repetitivos con una mayor validez cuantitativa, como se pueden apreciar en las Figura 32 y 33 (ver anexo tablas III y IV) donde se representa los ciclos voltamperometricos a las temperaturas de 283 a 323K con y sin burbujeado de Ar a través la disolución electródica. Se observa que en el primer ciclo voltamperométrico y los demás ciclos sucesivos del voltamperograma muestran uno picos anódicos bien definidos y reproducibles asociados con la oxidación del níquel. De esta manera, el efecto de la formación de la capa pasiva de Ni(OH)<sub>2</sub> en la superficie de níquel es mínima. Entonces, las herramientas electroquímicas resultan ser útiles para obtener información sobre la cinética de la disolución anódica de níquel y, de esta forma, para caracterizar también, obviamente, el material conductor termoplástico.

A partir del segundo ciclo, un nuevo pico anódico se registra a un potencial más catódico, si el potencial inicial catódico es lo suficientemente bajo como para permitir la reducción de la capa pasiva electrogenerada durante el barrido anódico. Este hecho pone en evidencia que el comportamiento electroquímico de la muestra de composite PPCNi depende en gran medida de la historia precedente de la superficie del electrodo. Además, el

oxígeno presente en la disolución acuosa de ácido juega un papel importante en el proceso de oxidación de níquel según se desprende de los valores de las energías de activación tipo Arrhenius que figuran en la Tabla XXII.

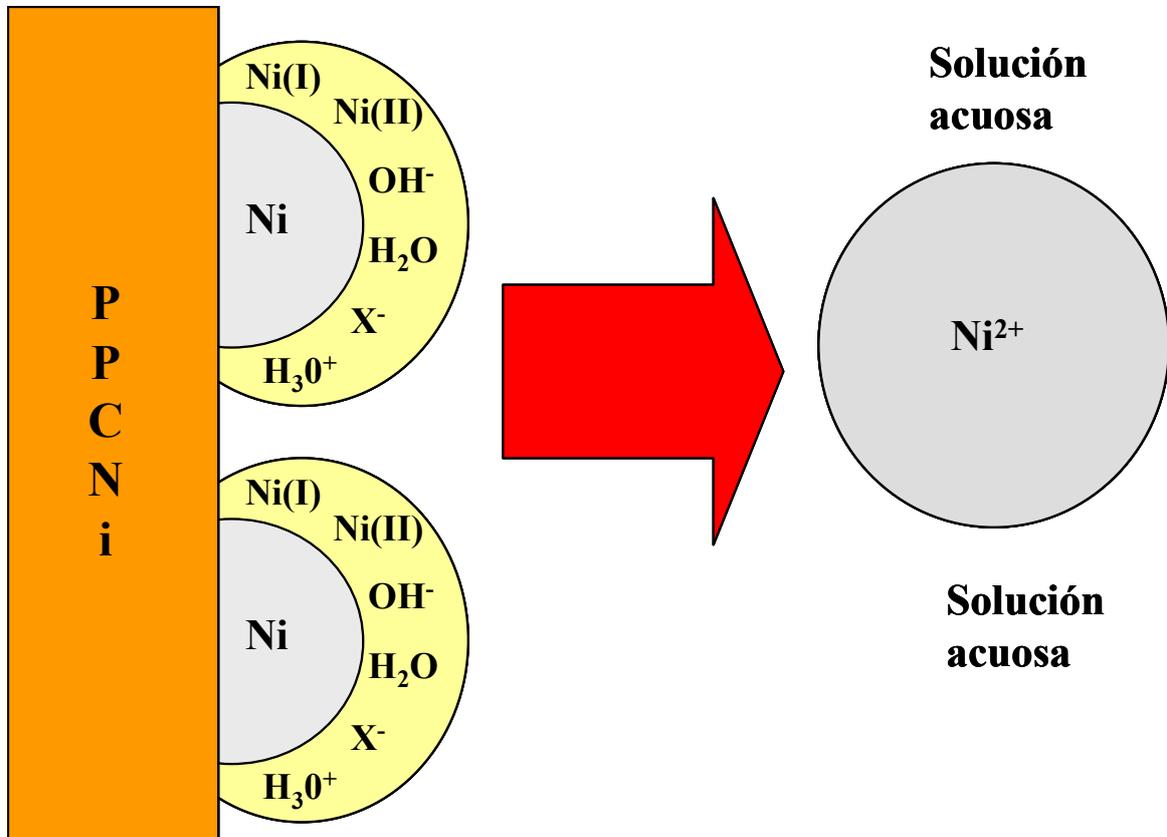


Fig 31. Representación esquemática del proceso electroquímico de la disolución y pasivación de las partículas superficiales de níquel en electrodo PPCNi.

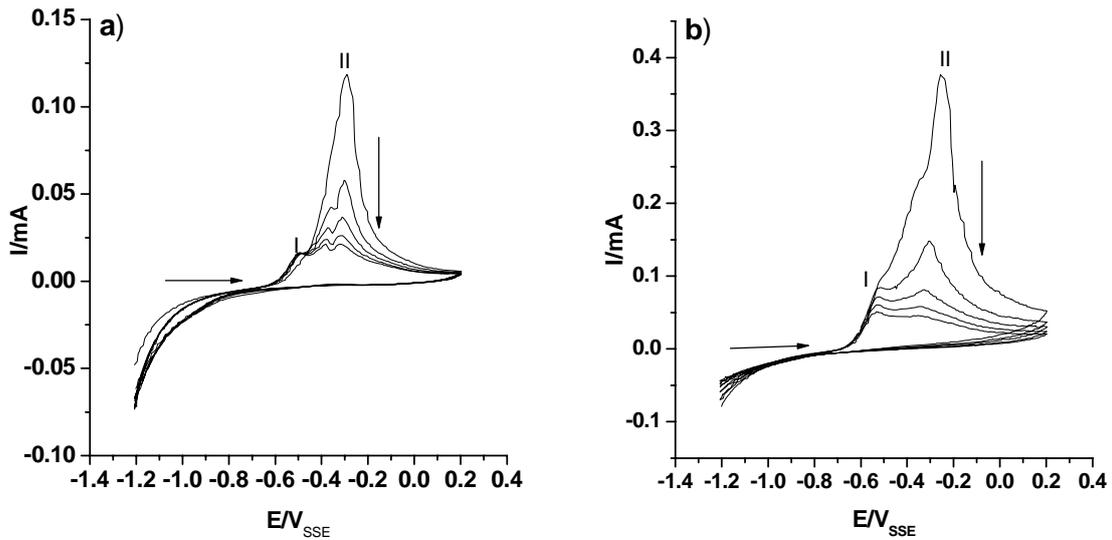


Fig 32. VC a 20mV/s, disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  con  $\text{pH}=2.00$ ,  $E_0 = -1.2\text{V}$ ,  $E_i = E_f = -1.2\text{V}$ ,  $E_\lambda = +0.2$  vs SSE, con burbujeo de Ar sobre la disolución durante 10 minutos: a)  $T=283\text{K}$  b)  $T=323\text{K}$ . Con área geométrica del PPCNi  $1.73\text{cm}^2$  → Sentido del barrido, ↓ sentido en que aumentan los ciclos.

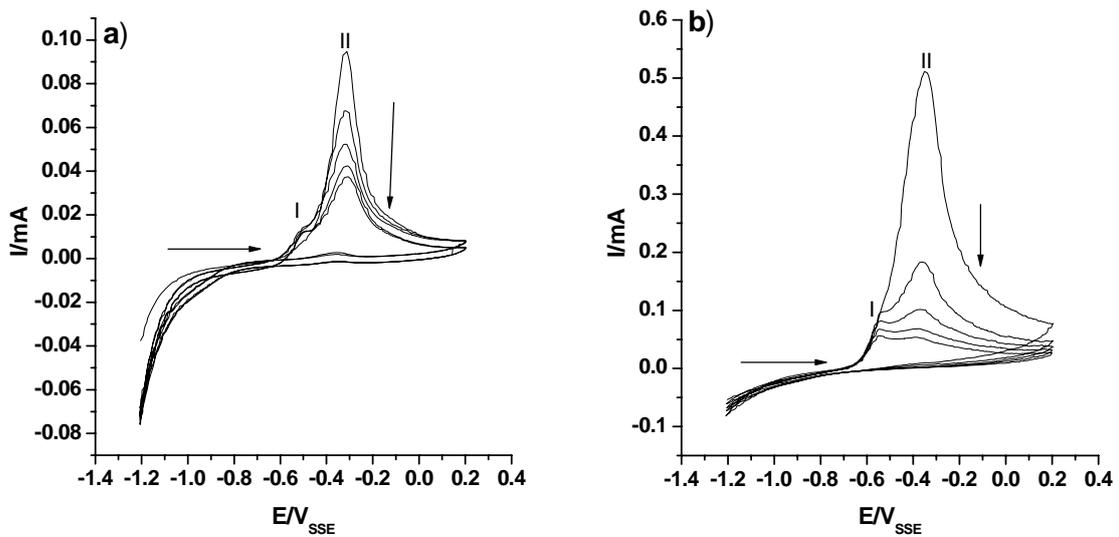


Fig 33. VC a 20mV/s, disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  con  $\text{pH}=2.00$ ,  $E_0 = -1.2\text{V}$ ,  $E_i = E_f = -1.2\text{V}$ ,  $E_\lambda = +0.2$  vs SSE, con  $\text{O}_2$  disuelto en la disolución a)  $T=283\text{K}$  b)  $T=323\text{K}$ . Con área geométrica del PPCNi  $1.79\text{cm}^2$  → Sentido del barrido, ↓ sentido en que aumentan los ciclos.

$$\ln(I_\eta) = \ln(A) - \frac{(E_A)_\eta}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (63)$$

Tabla XXII. Energías de activación de Arrhenius calculadas en los potenciales de pico anódicos de los voltamperogramas obtenidos en las condiciones de la figura 32 y 33 en el rango de temperaturas desde 283 a 323 K.

ciclos	$E_{Arrh,Ep1}/kJ\cdot mol^{-1}$ burbujeando Ar	$E_{Arrh,Ep1}/kJ\cdot mol^{-1}$ con O <sub>2</sub> disuelto	$E_{Arrh,Ep2}/kJ\cdot mol^{-1}$ burbujeando Ar	$E_{Arrh,Ep2}/kJ\cdot mol^{-1}$ con O <sub>2</sub> disuelto
1°	-	-	24	34
2°	29	48	17	22
3°	25	39	14	17
4°	24	36	15	15
5°	23	33	16	14

Observando esta tabla se desprende que la presencia de oxígeno implica un mayor sobrepotencial por lo tanto se dificulta el proceso de disolución del níquel, ya que oxígeno participa en el proceso de pasivado. De acuerdo con los valores de las energías activación el pico I podría estar asociado a un proceso de oxidación controlado por etapa química. Por otra parte, como se ha indicado anteriormente, la ocurrencia de este proceso de oxidación necesita la reducción previa del Ni(II) electrogenado anodinamente durante el barrido anódico. Sin embargo, los relativos bajos valores de  $E_{Arrh,Ep2}$  asociados al pico II reflejan que el proceso de oxidación en este rango de potencial esta aparentemente controlado por una etapa de transporte. De hecho, esta conclusión se ve confirmada por medios de los experimentos voltamperométricos a diferentes velocidades de barrido tal y como se ha comentado en apartados anteriores.

De estudios previos [123] se dice que pico I parece corresponder a la transferencia mono-electrónica y el pico II es cuando se dan las dos transferencias mono-electrónicas consecutivas. Por lo tanto como la energía activación es la misma en los dos procesos se puede decir que la primera reacción mono-electrónica es la etapa determinante en el mecanismo de la electrodisolución del níquel.

Tabla XXIII. Dependencia de la energía de activación de Arrhenius del sobrepotencial obtenida del 5° ciclo, en las mismas condiciones de la tabla anterior.

$\eta/V$	$E_{Arrh,E}/kJ\cdot mol^{-1}$ con Ar	$\eta/V$	$E_{Arrh,E}/kJ\cdot mol^{-1}$ con O <sub>2</sub>
0.250	19.5	0.371	11.6
0.254	19.8	0.376	12.0
0.258	20.3	0.382	12.2
0.262	21.0	0.387	12.6
0.266	21.9	0.392	12.8
0.270	22.5	0.398	13.0
0.274	22.8	0.403	13.6
0.278	23.2	0.408	14.4
0.282	23.4	0.414	14.5

En la Tabla XXIII figuran las energías de Arrhenius a cada sobrepotencial, calculadas a partir de la ecuación (63) en la que se muestra la dependencia del sobrepotencial de la  $E_{Arrh,E}$ . En esta tabla se observa que cuando aumenta el sobrepotencial se incrementa la energía de activación. El aumento de sobrepotencial debe implicar un aumento de la velocidad de electrodisolución del níquel. Sin embargo, la energía de activación de este proceso aumenta -se impide el proceso-, por lo que se puede concluir que un proceso extra impide la electrodisolución del níquel en estas condiciones experimentales. Este proceso debe de ser la pasivación del electrodo de composite, lo que confirma los resultados anteriores.

### 4.3. Caracterización electroquímica de la superficie electroactiva del PPCNi

En la Tabla IX se observa que las cargas anódicas aumentan con la disminución del pH y la velocidad de barrido. Como en la superficie del electrodo ocurren simultáneamente dos procesos que son: la disolución y pasivación del Ni en el PPCNi; si ocurre un aumento en la carga implica que el primer proceso prevalece sobre el segundo. En esta tabla se presentan los valores del área electroactiva calculados de acuerdo a la ecuación (64), en los que se observa un incremento inicial hasta un máximo y luego un descenso con la disminución de la velocidad de barrido, de acuerdo con estos valores el área electroactiva del PPCNi es mayor que la que le correspondería debida al porcentaje de níquel presente en el composite (10% en peso). Como las partículas de níquel en el composite están separadas unas de otras por el polímero, entonces la capa pasiva que se forma sobre cada una de ellas cuando ocurre la pasivación solo afecta la parte frontal de esta, permitiéndole que el resto de la partícula siga reaccionando lo que permite obtener un área electroactiva mayor de la esperada.

$$\frac{Q_{PPC\text{Ni}}}{Q_{\text{Ni}}} = \frac{S_{PPC\text{Ni}}}{S_{\text{Ni}}} \quad (64)$$

En la Figura 34, se señalan los procesos que ocurren durante el ciclado, los cuales se pueden representar mediante las reacciones (65) a (67) donde la carga global obtenida durante el ciclado será la suma de las que se obtengan en las reacciones de transferencia y precipitación química.

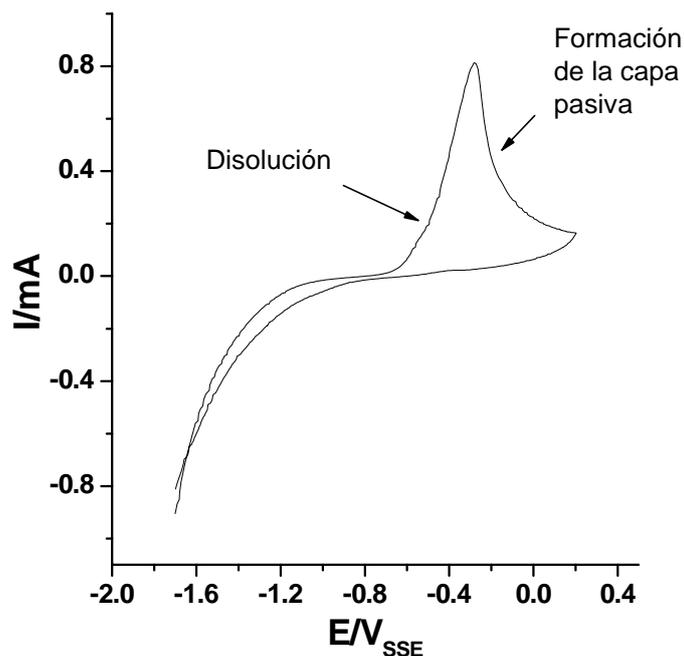
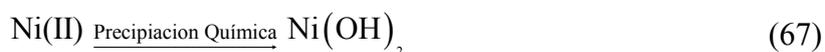


Fig 34. Voltamperograma cíclico del PPCNi en la cual se señalan las zonas donde ocurren las reacciones durante el proceso electroquímico.



De acuerdo a Pajkossy [165, 166] en cronoamperometrias las medidas de corriente controladas por difusión son proporcionales al tiempo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I(t) = \sigma_F t^{-m} \quad (68)$$

Donde  $\sigma_F$  es un factor de proporcionalidad y  $m$  es el parámetro fractal.

De forma similar, en voltamperometría cíclica la corriente de pico se ha relacionado en algunos casos con el parámetro  $m$  [167,168]:

$$I_p \propto \nu^m \quad (69)$$

Tomado logaritmos a ambos lados de las ecuaciones anteriores y graficando se obtienen líneas rectas y de las pendientes (m) se puede obtener la dimensión fractal para ambas técnicas mediante la siguiente ecuación [167, 169].

$$m=(D_f-1)/2 \quad (70)$$

En la Tabla XXIV y XXV, se presentan los datos de la dimensión fractal calculada a partir de la ecuación anterior para voltamperometría cíclica y cronoamperometrias, respectivamente.

Tabla XXIV. Datos de  $I_p$  vs  $v$  ajustados a la ecuación  $\ln(I_p)=a+m \cdot \ln(v)$  a diferentes valores de pH.

pH	$D_f(\text{Ni})$	$D_f(\text{PPCNi})$
1.70	1.83	1.79
2.00	1.86	1.82
2.80	1.85	1.82

Tabla XXV. Datos de  $I(t)$  vs  $t$  ajustados a la ecuación  $\ln(I)=a-m \cdot \ln(t)$  a diferentes concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$ .

Con burbujeo de Ar		
$\text{NiSO}_4/\text{M}$	m	$D_f$
0.0000	0.417	1.83
0.0050	0.430	1.86
0.0010	0.410	1.82
0.0250	0.390	1.78
Sin burbujeo de Ar		
0.0000	0.404	1.81
0.0050	0.423	1.85
0.0010	0.405	1.81
0.0250	0.387	1.77

La dimensión fractal calculada por el tratamiento de imágenes microscópicas no es coincidente con la obtenida a través del análisis de la dependencia de corrientes de disolución con el tiempo, debido a que en el primer caso se ha caracterizado toda el área del electrodo mientras en la segunda el electrodo está pasivado y solo se ha caracterizado el área electroactiva. Sin embargo, son del mismo orden las obtenidas a partir de los voltamperogramas de disolución y de las cronoamperometrias de depósito. Esto se

entiende en base a que la superficie electroquímica es diferente a la superficie geométrica debido a la existencia de centros electroquímicamente inactivos.

El hecho de que  $D_f$  calculada por estas técnicas electroquímicas sea inferior a 2, es propio de superficies electroquímicamente heterogéneas que presentan regiones activas e inactivas [165, 170, 171], lo que en este caso corrobora la existencia del fenómeno de pasivación. La disminución de la dimensión fractal con el aumento de la concentración de níquel inicial en la disolución (tabla XXV) es consistente con que el proceso de pasivado que tiene lugar a través de la precipitación de  $\text{Ni(OH)}_2$  como se ha comentado anteriormente.

En la Tabla XXIV se observa que los valores de  $D_f$  son similares para el Ni y el PPCNi lo que probablemente significa que, a pesar de tener menos área electroactiva el composite, también resulta estar menos afectada por el fenómeno de pasivación. Aquí también se observa que los valores de dimensión a los diferentes pH experimentados se mantienen constantes dentro del rango  $1 < D_f < 2$ . Estos valores indican que la capa pasiva de  $(\text{Ni(OH)}_2)_{\text{aq}}$  que se forma sobre la superficie del electrodo en la que también se encuentran los iones:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Ni(I)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se interceptan con la superficie del electrodo (intercepción de dos fractales) permitiendo que solo haya flujo sobre este en la dirección x, entonces de acuerdo a ecuación (71)  $d_{f2} = 0$  y  $d_E = 1$ .

$$D_f = d_{f1} + d_{f2} - d_E \quad (71)$$

donde  $D_f$  es la dimensión fractal del objeto resultante de la intercepción de los objetos fractales  $F_1$  y  $F_2$  con dimensiones  $d_{f1}$  y  $d_{f2}$  embebidos en el espacio  $d_E$ -dimensional. Como quiera que las ni las superficies electrónicas, ni la región interfacial son sólidos fractales, con independencia de futuras interpretaciones, los parámetros  $m$  y  $D_f$  son de interés empírico para el análisis de estas superficies.

## 5. CONCLUSIONES:

Del estudio realizado las conclusiones se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) Las técnicas electroquímicas permiten caracterizar probetas de este material como electrodos, tanto a nivel superficial como de su naturaleza eléctrica.
- 2) La presencia de un 10% en peso de níquel en una matriz de polipropileno grafito aumenta la conductividad de dicha matriz en un 50%.
- 3) La recuperación de los electrodos mediante lijado de la superficie electroactiva del PPCNi es superior a la observada en el níquel policristalino.
- 4) La nucleación electroquímica del níquel metálico sobre los electrodos PPC y PPCNi es de tipo progresivo.
- 5) La disolución anódica de las partículas de níquel en el PPCNi se lleva a cabo mediante dos transferencias monoelectrónicas consecutivas. Los estados de oxidación Ni(I) y Ni(II), junto con las especies  $\text{OH}^-$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , forman una fase en la región interfacial, cuyo grado de concentración depende del potencial aplicado.
- 6) El PPCNi sufre un proceso de pasivado menor que el níquel policristalino. Estando la capa pasiva formada por  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y su mecanismo de pasivación tiene lugar a través de una precipitación química. El oxígeno molecular facilita esta pasivación del PPCNi.
- 7) El comportamiento electroquímico del composite PPCNi es muy similar al del níquel policristalino. Sin embargo, este composite presenta una mayor estabilidad electroquímica y por consiguiente reproducibilidad de las medidas, lo que facilita la modelización de las reacciones electroquímicas del níquel. Debido a sus mejores propiedades mecánicas y eléctricas, se puede pensar que, en un futuro, el PPCNi puede reemplazar al níquel policristalino en algunas de sus múltiples aplicaciones.

**ANEXOS:**

Tabla IA. Parámetros del electrodo Ni extraídos de la. Área geométrica del electrodo  $0.75\text{cm}^2$ .

pH	$v/mV.s^{-1}$	$E_{eq}/V$	$pH_f$	$\kappa_{inicial}(S/m)$	$\kappa_{ifinal}(S/m)$
1.70	60	-0.658	1.72	47	47.2
	40	-0.710	1.72	47.0	47.0
	20	-0.683	1.72	47.0	47.2
	10	-0.692	1.74	47.0	47.1
	5	-0.742	1.72	47.0	46.4
	1	-0.716	1.72	47.0	47.1
2.00	60	-0.781	2.02	45.5	43
	40	-0.790	2.02	45.5	43.5
	20	-0.774	2.02	45.5	44.5
	10	-0.752	2.02	45.5	45.0
	5	-0.728	2.02	45.5	45
	1	-0.709	2.02	45.5	45
2.80	60	-0.888	2.82	44.6	42.6
	40	-0.806	2.82	44.6	42.6
	20	-0.807	2.82	44.6	43.2
	10	-0.750	2.82	44.6	43.9
	5	-0.767	2.82	44.6	44.0
	1	-0.670	2.83	44.6	44.9

Tabla IIA Parámetros del electrodo PPCNi extraídos de la. Área geométrica del electrodo  $1.62\text{cm}^2$ .

pH	$v/mV.s^{-1}$	$E_{eq}/V$	$pH_f$	$\kappa_{inicial}/mS$	$\kappa_{ifinal}/mS$
1.70	60	-0.741	1.77	47.0	47.1
	40	-0.707	1.77	47.0	46.9
	20	-0.704	1.75	47.0	46.8
	10	-0.939	1.72	47.0	46.8
	5	-0.672	1.72	47.0	47.4
	1	-0.682	1.74	47.0	47.2
2.00	60	-0.761	2.04	45.5	45.6
	40	-0.740	2.04	45.5	45.6
	20	-0.725	2.04	45.5	45.4
	10	-0.718	2.06	45.5	45.6
	5	-0.712	2.04	45.5	45.6
	1	-0.678	2.04	45.5	46.0
2.80	60	-0.777	2.84	44.6	45
	40	-0.747	2.84	44.6	44.8
	20	-0.873	2.84	44.6	44.7
	10	-0.708	2.85	44.6	44.7
	5	-0.720	2.85	44.6	44.6
	1	-0.601	2.85	44.6	45.4

Tabla IIIA. Datos de voltamperometría cíclica del electrodo PPCNi de área 0.4 cm<sup>2</sup>, con “flujo de O<sub>2</sub>”, disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2.00 y 20 mV/s.

T/K	Ciclos	E <sub>eq</sub> (i=0)/V	E <sub>pa1</sub> /V	I <sub>pa1</sub> /mA	E <sub>pa2</sub> /V	I <sub>pa2</sub> /mA
10	1	-0.616			-0.312	0.094
	2	-0.614			-0.318	0.067
	3	-0.619	-0.501	0.014	-0.321	0.052
	4	-0.573	-0.497	0.012	-0.310	0.042
	5	-0.582	-0.507	0.011	-0.306	0.037
15	1	-0.591			-0.312	0.123
	2	-0.602	-0.501	0.016	-0.316	0.072
	3	-0.599	-0.509	0.016	-0.321	0.051
	4	-0.601	-0.495	0.017	-0.321	0.039
	5	-0.599	-0.495	0.017	-0.319	0.031
20	1	-0.602			-0.321	0.214
	2	-0.621	-0.518	0.025	-0.322	0.118
	3	-0.631	-0.519	0.026	-0.324	0.072
	4	-0.622	-0.504	0.027	-0.319	0.050
	5	-0.624	-0.507	0.027	-0.322	0.039
25	1	-0.678			-0.333	0.028
	2	-0.675	-0.520	0.037	-0.337	0.141
	3	-0.673	-0.522	0.036	-0.341	0.078
	4	-0.677	-0.525	0.036	-0.341	0.054
	5	-0.691	-0.527	0.035	-0.342	0.043
30	1	-0.634			-0.338	0.304
	2	-0.638	-0.521	0.041	-0.345	0.138
	3	-0.680	-0.533	0.041	-0.336	0.079
	4	-0.685	-0.535	0.039	-0.354	0.057
	5	-0.687	-0.539	0.037	-0.350	0.045
35	1	-0.647			-0.334	0.444
	2	-0.647	-0.530	0.065	-0.346	0.204
	3	-0.655	-0.535	0.062	-0.352	0.110
	4	-0.657	-0.537	0.058	-0.356	0.074
	5	-0.661	-0.539	0.053	-0.358	0.056
40	1	-0.676			-0.348	0.465
	2	-0.669	-0.529	0.090	-0.353	0.205
	3	-0.682	-0.543	0.082	-0.359	0.117
	4	-0.674	-0.543	0.074	-0.349	0.086
	5	-0.677	-0.548	0.066	-0.365	0.069
45	1	-0.689			-0.344	0.533
	2	-0.684	-0.536	0.111	-0.359	0.213
	3	-0.687	-0.540	0.099	-0.368	0.125
	4	-0.690	-0.544	0.089	-0.372	0.091
	5	-0.692	-0.544	0.078	-0.364	0.071
50	1	-0.711			-0.350	0.541
	2	-0.697	-0.537	0.137	-0.365	0.183
	3	-0.697	-0.538	0.081	-0.366	0.102
	4	-0.697	-0.529	0.066	-0.377	0.068
	5	-0.692	-0.547	0.056	-0.367	0.052

Tabla IVA. Datos de voltamperometría cíclica del electrodo PPCNi, de área 0.4 cm<sup>2</sup>, con flujo de Ar, disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH= 2.00 y 20 mV/s.

T/K	Ciclos	E <sub>eq</sub> (i=0)/V	E <sub>pa1</sub> /V	I <sub>pa1</sub> /mA	E <sub>pa2</sub> /V	I <sub>pa2</sub> /mA
10	1	-0.565			-0.290	0.118
	2	-0.588	-0.500	0.014	-0.302	0.057
	3	-0.612	-0.484	0.016	-0.312	0.036
	4	-0.627	-0.490	0.016	-0.313	0.026
	5	-0.635	-0.502	0.016	-0.320	0.021
15	1	-0.644	-0.505	0.105	-0.311	0.126
	2	-0.647	-0.504	0.022	-0.311	0.058
	3	-0.651	-0.513	0.021	-0.329	0.039
	4	-0.658	-0.515	0.020	-0.335	0.030
	5	-0.663	-0.516	0.019	-0.334	0.025
20	1	-0.667	-0.524	0.019	-0.309	0.163
	2	-0.663	-0.511	0.030	-0.334	0.093
	3	-0.675	-0.516	0.0300	-0.336	0.059
	4	-0.675	-0.519	0.029	-0.344	0.042
	5	-0.686	-0.520	0.028	-0.345	0.033
25	1	-0.640	-0.512	0.036	-0.300	0.230
	2	-0.633	-0.516	0.038	-0.3195	0.112
	3	-0.629	-0.520	0.037	-0.325	0.067
	4	-0.637	-0.523	0.036	-0.330	0.046
	5	-0.639	-0.524	0.034	-0.350	0.035
30	1	-0.668	-0.532	0.035	-0.307	0.236
	2	-0.672	-0.533	0.036	-0.340	0.103
	3	-0.683	-0.537	0.033	-0.338	0.055
	4	-0.682	-0.547	0.031	-0.3541	0.038
	5	-0.701	-0.540	0.031	-0.371	0.031
35	1	-0.653	-0.530	0.041	-0.294	0.245
	2	-0.681	-0.539	0.037	-0.325	0.110
	3	-0.690	-0.539	0.035	-0.328	0.070
	4	-0.699	-0.543	0.033	-0.339	0.047
	5	-0.695	-0.542	0.032	-0.335	0.035
40	1	-0.674	-0.539	0.055	-0.300	0.323
	2	-0.702	-0.537	0.059	-0.335	0.014
	3	-0.711	-0.543	0.056	-0.349	0.086
	4	-0.717	-0.541	0.052	-0.365	0.062
	5	-0.722	-0.540	0.049	-0.386	0.049
45	1	-0.678	-0.525	0.082	-0.270	0.367
	2	-0.678	-0.543	0.062	-0.309	0.117
	3	-0.679	-0.545	0.056	-0.336	0.065
	4	-0.674	-0.549	0.054	-0.402	0.055
	5	-0.673	-0.550	0.049	-0.396	0.054
50	1	-0.689	-0.514	0.095	-0.256	0.377
	2	-0.690	-0.514	0.084	-0.302	0.148
	3	-0.697	-0.520	0.071	-0.329	0.082
	4	-0.688	-0.528	0.060	-0.348	0.058
	5	-0.682	-0.533	0.050	-0.348	0.045

## 5. BIBLIGRAFIA

---

- 1) M. Bisson, N. Houeix, G. Gay, B. Jolibois, G. Lacroix, J.P. Lefevre, H. Magaud, A. Morin, S. Tissot, G. Gillet and A. Pichard., in “*Nickel et ses Dérivés*”, *Technical Report* (2005)
- 2) B. Sczygiel and M. Kolodziej., *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4188-4195.
- 3) W.A. Badawy, K.M. Ismail and A.M. Fathi., *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3603-3608.
- 4) A. Igual-Muñoz, J. Garcia-Anton, J.L. Guiñon and V. Perez-Herranz., *Electrochimica Acta* 50 (2004) 957-966.
- 5) E.M.A. Martini, S.T. Amaral and I.L. Muller., *Corrosion Science* 46 (2004) 2097-2115.
- 6) P. Marcus., *Electrochimica Acta* 43 (1998) 109-118.
- 7) J. Gregori, J. Agrisuelas, D. Jiménez, M.P. Peña, J.J. Garcia-Jareño and F Vicente; *Rev. Metal.* 39 (2003) 346-356.
- 8) J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, J. Gregori, D. Giménez-Romero, R. González, M.P. Peña and F. Vicente., *Rev. Metal. Vol. Extr* (2005) 265-268.
- 9) S.G. Real, M.R Barbosa, J.R.Vilche and A.J. Arvía., *J. Electrochemical Society* 137 (1990) 1696-170.
- 10) A. Elsaywy, H. Soda and A. Mclean., *Materials and Corrosion* 56 (2005) 669-677.
- 11) P. Crook., *Materials and Corrosion* 56 (2005) 606-610.
- 12) L.A. Dobrzanski, Z. Brytan, M.A. Grande, M. Rosso and E.J. Pallavicini., *J. Materials Processing Technology* 162-163 (2005) 286-292.
- 13) L. Krone, J. Mentz, M. Bram, H.P. Buchkremer, D.Stover, M. Wagner, G. Eggeler, D. Christ, S. Reese, D. Bogdanski, M. Koller, S.A. Esenwein, G. Muhr, O. Prymak and M. Epple., *Advance Engineering Materials* 7 (2005) 613-619.
- 14) K. Nakaoka, J. Ueyama and K. Ogura., *J. Electroanalytical Chemistry* 571 (2004) 93-99.
- 15) B. Sasi, K.G. Gopchandran, P.K. Manoj, P. Koshy, P. Prabhakara Rao and V.K. Vaidyan., *Vacuum* 68 (2003) 149-154.
- 16) W. Watanabe and T. Tikuoka., *J. Applied Electrochemistry* 25 (1195) 219-228.
- 17) D. Tuomi., *J. Electrochemical Society* 112 (1965) 1-12.

- 
- 18) P.C. Milner, V.B. Thomas "Advances in electrochemistry Engineering" C.W. Tobias, editor, Vol. 1. By J. Willey, 1967, New York.
  - 19) <http://www.ni-cd.net/accusphp/theorie/nickel/chmie.php>.
  - 20) B. Liu, H. Yuan and Y. Zang., *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 453-458.
  - 21) M. Casas-Cabanas, J.C. Hernandez, V. Gil, M.L. Soria and M.R. Palacin., *J. Power Sources* 134 (2004) 298-305.
  - 22) J. Pan, Y. Sun, P. Wan, Z. Wang and X. Liu., *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 857-862.
  - 23) J.R.C. Salgado, M.H.S. Andrade, J.C.P. Silva and J. Tonholo., *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1997-2004
  - 24) F. Raimondi, G.G. Scherer, R. Kotz and A. Wokaum, *Angew., Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2190.
  - 25) V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova and A.M. Skundin., *Russian J. of Electrochemistry* 39 (2003) 919-934.
  - 26) M. Yaman, D. Atici, S. Bakirdere and I. Akdeniz., *J. of Medicinal Chemistry* 48 (2005) 630-634.
  - 27) T. Soraban and S.P. Willians., *Occup. Environ. Med* 62 (2005) 80-89.
  - 28) V. Spinelli, S. Boniface, M.P. Lechucher-Michel, D. Vervloet and A. Magnan., *Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin* 45 (2005) 103-110.
  - 29) L.A. Fischer, T. Menne and J.D. Johansen., *Contact Dermatitis* 52 (2005) 57-64
  - 30) S.J. Murch, K. Haq, H.P. Vashanta-Rupasinghe and P.K. Saxena., *Environ. Exp. Bot* 49 (2003) 251-262.
  - 31) Revista Investigación y Ciencia. Temas 29 pag 24-31. *Edición Española de Scientific American*.
  - 32) P.A. Christensen and A. Hamnett. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. Kluwer Academia Publishers 1994.
  - 33) J. Wang., *Analytical Electrochemistry* Willey-VCH 2001, pag 46-47.
  - 34) J. Scheerer, B.M. Ocko and O.M. Magnussen., *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1169-1191.
  - 35) J.L. Bubendorff, L. Cagnon, V. Costa-Keiling, J.P. Bucher and P. allongue., *Surface Science* 384 (1997) L836-L843.

- 
- 36) A. Czerwinski, M. Dmochowska, M. Graden, M. Kopczyk, G. Wojcik, G. Mlynarek, J. Kolata and J.M. Skowronski., *J. Power Source* 77 (1999) 8-33.
  - 37) X. Luan, M. Li-Ying, H. Ke, W. Zhi-Tao, X. Qi-Kun, X. Xu-Dong and L. Woon-Ming., *Surface Science* 600 (2006) 3072-3078.
  - 38) L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand and E. Gileadi., *Applied Surface Science* 200 (2002) 1-14.
  - 39) P. Pouloupoulos, J. Lindner, M. Farle and K. Baberschke., *Surface Science* 437 (1999) 277-284.
  - 40) W.A. Hofer, G. Ritz, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Vargas, J. Redinger and R. Podloucky., *Surface Science* 405 (1998) L514-L519.
  - 41) W.A. Hofer and J. Redinger., *Surface Science* 447 (2000) 51-61.
  - 42) B.B. Mandelbrot and J.R Wallis., *Water Resources Research* 5 (1969) 967-988.
  - 43) J.M. Williams and Thomas P. Beebe, Jr., *J. Physics Chemistry* 97 (1993) 6255-6260.
  - 44) A.V. Noskov, N.A. Bagrovskaya, L.E. Shmukler and S.A. Lilin., *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5009-5012.
  - 45) M.R Barbosa, S.G. Real, J.R.Vilche and A.J. Arvía., *J. Electrochemical Society* 135 (1988) 1077-1085.
  - 46) S.G. Real, M.R Barbosa, J.R.Vilche and A.J. Arvía., *J. Electrochemical Society* 137 (1990) 1696-1702.
  - 47) B. MacDougll and M. Cohen., *J. Electrochemical Society* 122 (1975) 383-385.
  - 48) B. MacDougll and M. Cohen., *J. Electrochemical Society* 123 (1976) 1783-1789.
  - 49) R. Schrebler, J.J. Gardiazabal, R. Córdova y H. Gómez., *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* 35 (1990) 177-186.
  - 50) J.R.Vilche and A.J. Arvía., *J. Corrosion Science* 18 (1978) 563-572.
  - 51) J.R. Vilche and A.J Arvía., *J. Electrochemical Society* 123 (1976) 1061-1063.
  - 52) B. MacDougll and M. Cohen., *J. Electrochemical Society* 126 (1979) 919-925.
  - 53) M.R Barbosa, J. A. Bastos, J. J. García-Jareño and F. Vicente., *Electrochimica Acta* 44 (1998) 957-965.
  - 54) J.R Galvele., "Corrosión", 1979: By the Secretariat of the Organization of American States, Washington, D,C.
  - 55) J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Vicente., *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4062-4072.
  - 56) J. Gregori, D. Giménez-Romero, J. García-Jareño, A. Roig, F. Vicente., *J. Electrochemical Society* 154 (2007) C371-C377.

- 
- 57) J. Gregori, J.J. García-Jareño, M. Keddami, F. Vicente., *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7903-7909.
- 58) J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente., *Electrochimica Acta* 52 (2006) 658-664.
- 59) J. Gregori, J. J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente., *J. Electrochemical Society* 153 (2006) B206-B212.
- 60) J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Vicente., *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 683-687.
- 61) J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente., *J. Solid State Electrochemistry*.10 (2006) 920-928.
- 62) D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente., *J. Electrochemical Society*. 153 (2006) J32-J39.
- 63) F. Vicente, J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero., *J. Solid State Electrochemistry* 9 (2005) 684-690
- 64) D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente., *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 903-907.
- 65) J.J. García, D. Giménez, F. Vicente., *J. Appl. Surface Sci.* 238 (2004) 449-456.
- 66) D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente., *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 148-152.
- 67) D. Giménez, J.J. García-Jareño, F. Vicente., *J. Electroanalytical Chemistry* 572 (2004) 235-247.
- 68) J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente., *J. Solid State Electrochemistry* 9 (2005) 83-90.
- 69) M.M. Dávila Jiménez and M.P. Elizalde Gonzales., Aplicación de electrodos Composites metal-polímero en electrocatálisis. El Cid editor. Buenos Aires, abril 2005
- 70) Y. Agari, A. Ueda and S. Nagai., *J. Applied Polymer Science* 42 (1991) 1665-1669.
- 71) H.S. Gokturk, T.J. Fiske and D.M. Kaylon., *J. Applied Polymer Science* 50 (1993) 1891-1901.
- 72) R.D. Sudduth., *J. Applied Polymer Science* 50 (1993) 123-147.
- 73) S. Kirkpatrick., *Reviews of Modern Physics* 45 (1973) 574-588.
- 74) G. Grimmet., Percoation. Springer-Verlag. New York 1989.

- 
- 75) Procesos electródicos de materiales compuestos del tipo níquel+resina epoxídica”. F. Vicente, M.R. Barbosa, J.A. Bastos., Ed. Gómez Coll S.L. ISBN 84.699-4177-1. Burjassot (2001).
  - 76) Electroodos del tipo *Polímero Aislante+Polvo Conductor*. Fundamentos teóricos”. En *Materiales y Procesos Electródicos II*. Capítulo 15, 179-288 (2003) INSDE, Valencia.
  - 77) Javier Navarro-Laboulais:”Estudios mediante electroodos compuestos de sistemas de posible interés para la construcción de dispositivos electroquímicos”. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1998).
  - 78) Juan Antonio Bastos Segura: “Comportamiento electroquímico del Níquel en una matriz de resina epoxídica. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (2001).
  - 79) Josep Subiela Valls:”Aplicabilidad del puente LCR para la caracterización de sistemas basados en la dispersión partículas conductoras dispersas en matrices poliméricas”. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (2006).
  - 80) L.N. Klatt, D.R. Connel, R.E. Adams, I.L. Honingberg and J.C. Prince., *Analytical Chemistry* 47 (1975) 2470-2472.
  - 81) J.E. Anderson, D.E. Tallman, D.J. Chesney and J.L. Anderson., *Analytical Chemistry* 50 (1978) 1051-1056.
  - 82) D.E. Weisshaar and, D.E Tallman., *Analytical Chemistry* 55 (1983) 1146-1151.
  - 83) D.E. Tallman and S.L. Petersen., *Electroanalysis* 2 (1990) 499-510.
  - 84) J. Wang and N. Naser., *Analytical Chemistry Acta* 316 (1995) 253-259.
  - 85) S.M. Lipka, G.L Cahen Jr, G.E. Stoner and L.L. Scribner Jr., *Electrochimica Acta* 33 (1988) 753-760.
  - 86) S.M. Lipka, G.L Cahen Jr, G.E. Stoner, L.L. Scribner Jr and E. Gileadi., *J. Electrochemical Society* 135 (1988) 368-672.
  - 87) J.M. Pernaut and G. Goulart., *J. Power Sources* 55 (1995) 93-96.
  - 88) S. Sunde., *J. Electrochemical Society* 142 (1995) L50-L52.
  - 89) J.B. Montgomery and J.E. Anderson., *Analytical Chemistry* 67 (1995) 3087-3091.
  - 90) J.E. Anderson, D.E. Tallman, D.J. Chesney and J.L. Anderson., *Analytical Chemistry* 50 (1978) 1051-1056.
  - 91) Z.A. Hamid and I.M. Ghayad., *Materials Letters* 53 (2002) 238-243.

- 
- 92) M. Dávila, M.P. Elizalde, González, M.A. Pérez and R. Silva., *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1307-1316.
- 93) M. González, M.P. Elizalde, L. Baños, G. Poillerat and M.M. Dávila., *Electrochimica Acta* 45 (1999) 1741-750.
- 94) M.M. Dávila, M.P. Elizalde, M. González and R. Silva., *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4187-4193.
- 95) M.M. Davila, M.P. Elizalde and R. Silva., *J. Materials Science* 32 (1997) 3705-3712.
- 96) M.M. Davila, A. Roig, F. Vicente, E. Martinez and H. Scoll., *J. Materials Science* 13 (1994) 602-606.
- 97) E. Navarro-Flores and S. Omanovic., *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 242 (2005) 182-194.
- 98) J. J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, A. Sanmatías, F. Vicente., *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1045-1052.
- 99) David R Lide., CRC Handbook of Chemistry and Physics. Editorial. Advisory. Borrad. New York October 2003.
- 100) Y. –B Wang, R. –K Yuan and M. Willander., *Applied Physics A*: 63 (1996) 481-486.
- 101) F. Said, N Souissi, A. Dermaj, N. Hajjaji, E. Triki and A. Srhiri., *Materials and Corrosion* 56 (2005) 619-623.
- 102) E. Kirowa-Eisner, M. Schwarz, M. Rosenblum and E. Gileadi., *J. Electroanalytical Chemistry* 381(1995) 29-37.
- 103) C.Q. Cui and J.Y. Lee., *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1653-1662.
- 104) J. Trijueque, J.J Garcia-Jareño, J. Navarro-Laboulais, A. Sanmatías and F. Vicente., *Electrochimica Acta* 45 (1999) 789-795.
- 105) J. Navarro-Laboulais, J. Trijueque, J.J Garcia-Jareño, and F. Vicente., *J. Electroanalytical Chemistry* 379 (1994) 159-163.
- 106) J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Negrete, M.P. Peña, C. Sanz, J. Subiela and F. Vicente., *J. Applied Electrochemistry* 37 (2007) 241-248.
- 107) M.A.V. Devanathan., *Electrochimica Acta* 17 (1972) 1683-1697.
- 108) B.E. Conway, Modern Aspects of Electrochemistry Vol 16. Plenum Press. New York 1985.
- 109) W. Schmickler., *J. Electroanalytical Chemistry* 284 (1990) 269-277.
- 110) E. Gileadi., *J. Electrochemical Society* 134 (1987) 117-120
- 111) E. Gileadi., *J. Electrochemical Society* 137 (1990) 3870-3872.

- 
- 112) E. Kirowa-Eisner, M. Rosenblum, M. Schwarz and E. Gileadi., *J. Electroanalytical Chemistry* 410 (1996) 189-197.
- 113) L.B. Kriksunov., *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2553-2555.
- 114) J.O'M. Bockris and Gochev., *J. Electroanalytical Chemistry* 214 (1986) 655-674.
- 115) V.M. Tsionskii, L.I. Krishatalik and L.B. Kriksunov., *Electrochimica Acta* 33 (1987) 623-630.
- 116) L.B. Kriksunov., *Electrochimica Acta* 28 (1992) 629-636.
- 117) L.B. Kriksunov, L.V. Bunakova, S.E. Zabusova and L.I. Krishtalik., *Electrochimica Acta* 39 (1994) 137-142.
- 118) B.E. Conway and E. Gileadi., *Trans Faraday* 58 (1962) 2493-2509.
- 119) D.D. Macdonald., *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York 1981.
- 120) M. Opallo and A. Prokopowicz., *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 737-740.
- 121) A.V. Noskov, N.A. Bagrovskaya, L.E. Shmukler and S.A. Lilin., *Surface & Coatings Technology*. 200 (2006) 5009-5012.
- 122) F.C. Anson., *Analytical Chemistry* 38 (1966) 54-57.
- 123) J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez and F. Vicente., *J. Solid State Electrochemistry* 9 (2005) 83-90.
- 124) Z. Kerner and T. Pajkossy., *J. Electroanalytical Chemistry* 448 (1998) 139-142.
- 125) Kerner and T. Pajkossy., *Electrochimica Acta* 46 (1998) 207-211.
- 126) M. Keddam, O.R. Mattos and H. Takenouti., *J. Electrochemical Society* 128 (1981) 257-266.
- 127) C. Cerc and D. Landolt., *Electrochimica Acta* 33 (1988) 859-871.
- 128) C.V. DAlkaline and M.A. Santana., *J. Electroanalytical Chemistry* 457 (1998) 13-21.
- 129) D.D. Macdonald, S.R Biaggio and H. Song., *J. Electrochemical Society* 139 (1992) 170-177.
- 130) D.D. Macdonald, R.Y. Liang and B.G. Pound., *J. Electrochemical Society* 134 (1987) 2981-2986.
- 131) S.K. Gogia and S.C. Das., *Metallurgical Transactions B* 19 (1988) 823-830.
- 132) S.K. Gogia and S.C. Das., *J. Applied Electrochemistry* 21 (1991) 64-72.
- 133) B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, G.T. Hefter and D.M. Muir., *J. Applied Electrochemistry* 31 (2001) 573-577.

- 
- 134) U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, P. Singh and S.C. Das., *Minerals Engineering* 15 (2002) 531-537.
- 135) A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann., *Electrochimica Acta* 29 (1995) 557-566.
- 136) P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gundel and V. Costa., *Surface Science* 557 (2004) 41-56.
- 137) J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York 1970.
- 138) M. Fleischmann and A. Saraby-Reintjes., *Electrochimica Acta* 29 (1984) 69-75.
- 139) B. Scharifker and Graham Hills., *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879-889.
- 140) B.R. Scharifker and J Mostany., *J. Electroanalytical Chemistry* 177 (1984) 13-23.
- 141) D.R Lide., *Handbook of Chemistry and Physics*, Pag. 773. Editorial Advisory Board. New York 2005.
- 142) A.N. Correia, S.A.S. Machado and L.A. Avaca., *J. Electroanalytical Chemistry* 488 (2000) 110-116.
- 143) D. Grujicic and B. Pesic., *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2678-2690.
- 144) Z. Petrovic, M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac and S. Omanovic., *Thin Solid Films* 531 (2006) 193-200.
- 145) A.G. Muñoz, D.R. Salinas and J.B. Bessone., *Thin Solid Films* 429 (2003) 119-128.
- 146) S. Omanovic, and M. Metikos-Hukovic., *Thin Solid Films* 458 (2004) 52-62.
- 147) M.M. Davila, A. Roig, F. Vicente, E. Martinez and H. Scoll. *J. Materials Science* 13 (1994) 602-606.
- 148) J. Subiela, J.J. García-Jareño, J. Gregori, J. Agrisuelas , J.M. Martí and F. Vicente., *Progress in Organic Coatings* 57 (2006)110-114.
- 149) J.R. Subiela, J. López, R. Balart, J.J. García-Jareño and F. Vicente., *J. Materials Science* 41 (2006) 6396-6402.
- 150) J. Navarro, A.Roig, P. Noguera, F. Vicente, J. Vilaplana and J. López., *J. Materials Science* 29 (1994) 4604-4610.
- 151) J.J. García-Jareño, F. Vicente and J. Navarro-Laboulais., *J. Electroanalytical Chemistry* 566 (2004) 159-167.
- 152) J. Navarro-Laboulais, J. Trijueque, J.J. Garcia-Jareño, F. Vicente., *J. Electroanalytical Chemistry* 422 (1997) 91-97
- 153) J. Navarro-Laboulais, J. Trijueque, J. J. Garcia-Jareño, D. Benito, F. Vicente., *J. Electroanalytical Chemistry* 444 (1998) 173-186.

- 
- 154) J. Navarro-Laboulais, J.J. García-Jareño and F. Vicente., *J. Electroanalytical Chemistry* 536 (2002) 11-18.
- 155) J. Trijueque, J.J. García-Jareño, J. Navarro Laboulais and F. Vicente., *Electrochimica Acta* 45 (1999) 789-795.
- 156) J. Navarro, J. Trijueque, J.J. García-Jareño, D. Benito and F. Vicente., *J. Electroanalytical Chemistry* 443 (1998) 41-48
- 157) J. Navarro-Laboulais, J. Trijueque, F. Vicente and H. Scholl., *J. Electroanalytical Chemistry* 379 (1994) 159-163.
- 158) “Procesos electroquímicos de materiales compuestos del tipo níquel+resina epoxídica”. F. Vicente, M.R. Barbosa, J.A. Bastos and E. Gómez Coll S.L. ISBN 84.699-4177-1. Burjassot (2001).
- 159) “Electrodos del tipo Polímero Aislante+Polvo Conductor. Fundamentos teóricos”. En *Materiales y Procesos Electroquímicos II*. Capítulo 15, 179-288 (2003). Ed. INSDE, Valencia.
- 160) D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño and F. Vicente., *J. Physics Chemistry B* 109 (2005) 4593-4598.
- 161) J. Gregori, J.J. García-Jareño and F. Vicente., *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4062-4072.
- 162) D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot and F. Vicente., *J. Electrochemical Society* 153 (2006) J32-J39
- 163) J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero and F. Vicente., *J. Electrochemical Society* 153 (2006) B206-B212.
- 164) “Estudio del electrodeposición y electrodisolución de cinc mediante microbalanza de cuarzo”. D. Giménez, J. J. García-Jareño and F. Vicente. En “*Materiales y Procesos Electroquímicos I*. Capítulo 3. Ed. INSDE, ISSN 84-607-5360-3. Valencia (2002).
- 165) T. Pajkossy and L. Nyikos., *Electrochimica Acta* 34 (1989) 171-180.
- 166) T. Pajkossy., *J. Electroanalytical chemistry* 300 (1991) 1-11.
- 167) M. Stromme, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist., *Solid State Communications* 96 (1995) 151-154.
- 168) M. Stromme, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist., *Physics Rev B* 52 (1995) 14192-14197.
- 169) T. Pajkossy., *J. Electroanalytical Chemistry* 300 (1991) 1-11.
- 170) T. Pajkossy and L. Nyikos., *Electrochimica Acta* 34 (1989) 181-186.

---

171) A.V. Noskov, N.A. Bagrovskaya, L.E. Shmukler and S.A. Lilin., *Surface Coatings and Technology* 200 (2006) 5000-5012.