

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

REACCIÓ $\text{Ni(II)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni(0)}$ EN SISTEMES
ELECTRÒDICS MULTICAPA

JUAN GREGORI GARCÍA

UNIVERSITAT DE VALENCIA
Servei de Publicacions
2006

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 29 de Juny de 2006 davant un tribunal format per:

- D. Enric Brillas Coso
- D. Pere Lluís Cabot Julià
- D. Claude Gabrielli
- D. Hubert Perrot
- D. Isidro Monzo Mansanet

Va ser dirigida per:

D. Francisco Vicente Pedrós

D. José Juan García Jareño

©Copyright: Servei de Publicacions
Juan Gregori García

Depòsit legal:

I.S.B.N.:978-84-370-6582-3

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



VNIVERSITAT E VALÈNCIA

Facultat de Química

Departament de Química Física

Reacció $\text{Ni(II)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni (0)}$ en sistemes
electròdics multicapa

Memòria presentada per a optar al grau de

Doctor per:

Juan Gregori García

A la memòria de mon pare

A ma mare

Agraïments

Les beques de col·laboració de la Universitat de València dins de projectes amb AUTOTRIM i SOLRAC, i després la beca FPU concedida pel Ministeri d'Educació i Ciència i Esports m'han permès la realització del Tercer Cicle i la tesi. Moltes Gràcies.

Vaig començar la meua aventura electroquímica el mateix dia que el meu estimat company i amic Jero. Junts hem passat per moltes etapes dins el grup, i junts les hem superades. Moltes gràcies Jero per la teua inestimable ajuda i amistat.

Al llarg d'aquests anys he tingut diversos companys de laboratori, com ara Josep, David, Pau i Faustino. A tots els estenc el meu agraïment, així com també a Maria Pilar Peña per la seua ajuda. També vull estendre el meu agraïment a tots els membres del Departament de Química-Física per la seva càlida acollida, tant professors i membres de secretaria i tècnics de laboratori, i per la seva ajuda.

Sempre he comptat amb el recolzament de la meua família, especialment de ma mare, ma tia i el meu estimat germà. A tots els estic molt agraït. De la meua estimada sempre he rebut ànim constant i suport incondicional: moltes gràcies “mi niña”. També vull agrair el seu recolzament a Teresa i Aina, i enviar-li un petó molt gran a Lydia.

Per últim, gràcies a la confiança dels meus directors de tesi, Francisco Vicente Pedrós i José Juan García Jareño he pogut realitzar el somni de la meua vida. No hi ha paraules per expressar, en aquest cas, el meu agraïment.

Moltes gràcies a tots.

Objectius i resum

Aquest treball, que porta per títol “Reacció $\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni (0)}$ en sistemes electròdics multicapa”, té com objectiu principal l’estudi del procés d’electrodissolució del níquel en medi àcid, encara que algunes consideracions sobre el procés contrari, el procés d’electrodipòsit, també han estat realitzades, amb l’objectiu de continuar una de les línies de investigació fa temps començada al Laboratori d’Electroquímica al Departament de Química-Física de la Universitat de València¹. Les tècniques emprades fonamentalment han estat l’espectroscòpia d’impedància electroquímica (EIS) i la microbalança electroquímica de quars (EQCM).

Al llarg de la lectura de la tesi, queda palès que el procés $\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni (0)}$ no és ni elemental ni reversible, ni que els sistemes multicapa estudiats estan constituïts per capes ben ordenades. L’electroquímica del níquel és ben complexa i de vegades els experiments semblen de incerta validesa, perquè es superposen a les pròpies reaccions electroquímiques fenòmens fisicoquímics, com canvis de fase, transport, precipitacions i dissolució, els quals introdueixen irreversibilitat electroquímica i molts dubtes en la comprensió del procés global.

És per això que s’ha intentat aprofundir amb ferramentes com la EQCM i EIS, que han aclarit, fins a cert punt, alguns dels problemes abordats.

En primer lloc s’ha analitzat la dissolució del níquel metàl·lic en medi àcid, per a després, considerant la formació d’una capa passiva, passar a estudiar sistemes termoplàstics amb una matriu conductora, així com el cas de polímers electrogenerats en medi àcid sobre níquel.

Pel que fa a l’anàlisi dels resultats d’EIS, ha estat centrat fonamentalment en l’obtenció de informació cinètica relativa al procés d’electrodissolució. En aquest sentit,

¹ La investigació desenvolupada en aquesta tesi ha estat finançada pels projectes CICyT-Mat/2000-011-P4 i CTQ 2004-08026/BQU.

s'han fet ús de ferramentes d'anàlisi prèviament desenvolupades al nostre grup, com la utilització dels anomenats punts singulars en el pla de Nyquist, o la relació entre paràmetres cinètics i el valor dels elements del circuit equivalent utilitzat en el procés d'ajust en cada cas. Pel que fa a l'anàlisi dels resultats de EQCM, aquest s'ha centrat en la utilització de la funció F_{dm}/dQ , la qual és una mesura de la proporció instantània entre la massa i càrrega d'una procés, amb l'objectiu de intentar esbrinar la natura dels intermedis de reacció que participen en el procés d'electrodissolució, així com intentar separar la contribució, a la corrent total, de les components de corrent associades als diferents processos que tenen lloc simultàniament a un mateix potencial.

L'estudi s'ha completat amb alguns experiments d'electropolimerització de Roig Neutre i Blau de Toluïdina sobre níquel policristal·lí, seguint la línia, ja fa temps encetada al nostre grup, d'estudi d'elèctrodes modificats per films, elèctrodes multicapa, així com amb l'estudi del comportament electroquímic de composites formats per la dispersió de partícules de níquel dins una matriu polimèrica carregada amb pols de grafit.

Índex

1. Introducció	1
1.1. Níquel: importància tecnològica i interacció amb els éssers vius.	1
1.2. Complexos de Ni(II) i Ni(I).	7
1.3. Electrodisolució del níquel en medi àcid.	10
1.4. Espectroscòpia d'impedància electroquímica.	12
1.5. Microbalança electroquímica de quars.	15
2. Materials i reactius utilitzats, i procediment experimental	17
2.1 Reactius i elèctrodes emprats.	17
2.2. Espectroscòpia d'impedància electroquímica.	18
2.3. Microbalança electroquímica de quars.	19
2.4. Electrodepòsits de níquel.	20
3. Resultats experimentals i discussió	23
3.1. Una aproximació microscòpica al procés de dissolució electroquímica del níquel policristal·lí en medi àcid.	23
3.2. Electrodisolució del níquel en medi àcid.	30
3.3. Electrodisolució del níquel en medi àcid: transició de l'estat actiu a l'estat passiu.	38
3.4. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de l'anió i de l'oxigen en dissolució.	42
3.5. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de l'ió clorur.	56
3.6. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de la concentració de l'ió clorur.	62
3.7. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de la concentració de l'ió clorur en la transició de l'estat actiu a l'estat passiu.	72
3.8. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de l'ió nitrat.	74
3.9. Electrodisolució del níquel en medi àcid: estudi per microbalança	80

electroquímica de quars.	
3.9.1. Transició de l'estat actiu al passiu.	80
3.9.2. Electrodisolució en absència de clorurs.	87
3.9.3. Electrodisolució en presència de clorurs.	90
3.10. Comportament anòdic del níquel en un medi àcid dèbil.	96
3.10.1. Estudi per espectroscòpia d'impedància electroquímica.	96
3.10.2. Estudi per microbalança electroquímica de quars.	104
3.11. Electropolimerització sobre níquel policristal·lí.	116
3.11.1 Introducció.	116
3.11.2. Estudi per voltamperometria cíclica.	116
3.11.2. Estudi per EQCM.	126
3.12. Estudi del comportament electroquímic d'un elèctrode composite obtingut a partir de partícules de Ni dispersades aleatòriament dins una matriu de grafit+polímer.	132
3.12.1. Introducció.	132
3.12.2. Resultats experimentals i discussió.	133
4. Conclusions	145
<i>Referències Bibliogràfiques</i>	149
<i>Llistat de símbols</i>	163

1. Introducció

1.1. Níquel: importància tecnològica i interacció amb els éssers vius.

El níquel és un element molt important des d'un punt de vista tant teòric com aplicat. La font natural de níquel es troba en explotacions mineres. El material obtingut es purifica i tracta metal·lúrgicament fins obtenir el metall níquel amb una puresa del 99.99% [1]. Després, els compostos més importants de níquel s'obtenen de la manera següent:

- L'òxid de níquel és el resultat de l'escalfament del níquel metall a temperatures superiors a 400 °C.
- El carbonat de níquel és el resultat de la reacció de pols de níquel amb monòxid de carboni a 50 °C.
- L'acetat de níquel és el resultat de la reacció de l'òxid de níquel amb l'àcid acètic.
- El clorur de níquel és el resultat de la reacció directa del níquel metall amb l'àcid clorhídric.

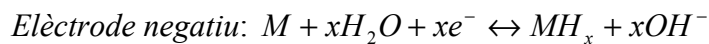
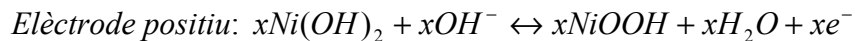
- El sulfat de níquel és el resultat de la dissolució de l'hidròxid o l'òxid de níquel en medi àcid sulfúric.

El níquel forma part de molts objectes d'ús quotidià com són clips, monedes, grapes, tisores...així com biomaterials, implants dentals, marcapassos... ja que el niquelat millora la resistència a la corrosió de la base d'acer. En general el níquel millora la resistència a la corrosió de molts aliatges dels quals forma part [2-4] i es usat en la fabricació d'acers inoxidable i superaliatges per a la indústria civil i aeroespacial [5-7]. A més, es utilitzat en la indústria joiera i en la fabricació de monedes, com les monedes de 1 i 2 euros [8]. Recentment, l'ús de la *metal·lúrgia de pols* millora les propietats dels aliatges de níquel utilitzats en la fabricació de: microsystemes per mitjà d'electrodipòsit [9], biomaterials [10] i elèctrodes negatius en bateries Níquel/Metall Hídrid (Ni/MH) [11]. En aquest darrer cas la capacitat de descàrrega de les bateries Ni/MH és millorada per mitjà d'un tractament àcid de la superfície. Cal remarcar que el dipòsit *electroless* de níquel juga un paper important en la moderna tecnologia metal·lúrgica per a la fabricació i miniaturització de components electrònics [12], així com en el desenvolupament de millors i més barates tecnologies de blindatge electromagnètic [13]. Entre les abundants aplicacions del níquel i dels compostos que d'ell s'obtenen hi ha dues que cal destacar per la seva importància: indústria de fonts d'alimentació i indústria catalítica.

Pel que respecta a la primera, el níquel o els seus compostos formen part tant de l'ànode com del càtode en moltes fonts d'alimentació comercials. Per exemple, l'hidròxid de níquel s'utilitza com ànode en les bateries alcalines recarregables [14-18]. En aquest camp, una considerable investigació es duta a terme per millorar la capacitat de descàrrega i el cicle de vida per mitjà de l'estabilització de la fase α -Ni(OH)₂ en la configuració electròdica, amb l'objectiu d'evitar la degradació de la bateria [14,17], ja

que aquest tipus d'hidròxid de níquel permet una transformació reversible amb la fase γ -NiOOH, la qual està associada amb expansions de volum i degradació de l'elèctrode d'hidròxid de níquel [17]. Una de les solucions més prometedores a aquest problema resulta de la utilització de nanopartícules de α -Ni(OH)₂ dispersades en una matriu de Ni(OH)₂ [17]. També, aliatges de níquel i composites del mateix són utilitzats com ànodes en bateries ió-liti [19-21]. En aquest cas aliatges de níquel-liti amb altres elements s'utilitzen com a càtodes [21].

La utilització de bateries de Níquel/Metall Híbrid (Ni/MH) és cada vegada més àmplia com a substitució de les bateries de Níquel/Cadmi en aplicacions per a vehicles elèctrics [22-27]. La modelització matemàtica d'aquestes bateries necessita considerar els aspectes termodinàmics, cinètics i de transport en els dos elèctrodes i en l'electròlit, així com els processos electroquímics als elèctrodes, amb l'objectiu de millorar el funcionament del sistema [23]:



Com a elèctrode negatiu es poden utilitzar distints aliatges de níquel per tal de millorar el cicle de vida i la capacitat de descàrrega de la bateria Ni/MH. La principal causa de degradació de les bateries Ni/MH en vehicles elèctrics està relacionada amb la degradació de l'elèctrode positiu afavorida i influenciada pels processos a l'elèctrode negatiu ja que l'oxidació del primer està relacionada amb la descàrrega d'hidrogen al segon [25]. És per això que es tendeix a la utilització d'aliatges de níquel amb gran capacitat d'absorció d'hidrogen com elèctrodes negatius [24,26].

Pel que respecta a l'aplicació del níquel en la indústria catalítica, aquesta està directament relacionada amb la tecnologia de fonts d'alimentació i de nanopartícules [28]. Aquest fet és degut a la necessitat del desenvolupament de nous catalitzadors més

barats que el platí per a l'oxidació de fuels orgànics en el desenvolupament de cel·les de combustible, les quals són prometedores fonts d'alimentació en diverses aplicacions [29]. S'ha trobat que partícules de níquel dispersades en una matriu de carboni presenten important activitat catalítica en l'oxidació de metanol [30,31]. La dispersió d'aquestes partícules té lloc per mitjà de tècniques d'electrodeposició a partir de sals de NiSO_4 [30]. Aquest nous materials també es poden utilitzar en altres tipus de bateries, com bateries ió-liti i bateries alcalines [32,33]. D'aquesta manera, la modelització matemàtica d'aquests nous sistemes és d'una gran importància ja que permet l'optimització del funcionament d'aquestes fonts de potència. Per exemple, els estudis teòrics mostren que la grandària de les partícules de níquel és un factor determinant en el bon funcionament del sistema, ja que s'ha de permetre la intercalació de les espècies presents a l'electròlit [32]. Així, la morfologia superficial és fonamental per a un òptim funcionament. És en aquest sentit que la fabricació de composites de níquel a partir de la dispersió en volum de partícules del metall dins una matriu polímer+grafit es presenta com una línia de investigació interessant per a recerques futures en el camp de les bateries. Dins d'aquest camp, grans superfícies electroactives així com morfologies fàcilment controlables es poden obtenir d'una manera barata [34].

Les principals aplicacions del níquel estan esquematitzades en la figura 1. Les principals sals de níquel, com són NiCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, són utilitzades en la indústria del niquelat, indústria tèxtil...[1]. Totes aquestes aplicacions contribueixen a la contaminació ambiental per níquel. El níquel natural forma part del 0.8-0.9 % de la crosta terrestre [1]. Les fonts naturals de níquel estan relacionades amb la indústria minera, però els residus de les aplicacions tecnològiques anteriorment esmentades així com de la manipulació del níquel són els responsables d'una creixent contaminació ambiental per níquel dels éssers vius. El níquel està present al sol (~20 mg·Kg), aire (<3

ng·m⁻³) i aigua (<12 µg·l) [1], i està directament relacionat amb molts problemes de salut humans com són reaccions al·lèrgiques i desenvolupaments de càncers. Per exemple, el nivell de níquel en pròstates malaltes de càncer és superior que el que es troba en pròstates benignes [35], o hi ha un risc més elevat de desenvolupar càncers respiratoris en treballadors de refineries de níquel [36,37]. Pel que respecta als problemes al·lèrgics, el níquel és directament responsable de dermatitis de contacte [8,38-40], així com de problemes asmàtics [41].

Tot això fa necessari l'establiment de llindars de toxicitat molt ben establerts [42]. El níquel present a l'aire, així com el níquel present als objectes d'ús quotidià es presenta com una font directa de contacte per a les persones que pateixen aquestes patologies. A més, es pot acumular en aliments que formen part de la cadena alimentària de l'home, com peixos [1] (encara que aquest aspecte no està encara clar i és objecte d'investigació recent [44]) i certes verdures [43]. El níquel és un dels ions metàl·lics més mòbils en el sol agrícola [43]. Però el fet que s'acumuli en certes plantes, com els espinacs [45], fa que disminueixi la seva mobilitat i la seva biodisponibilitat de manera que es redueix el risc de transferència cap als humans, i per tant el risc de contaminació per níquel [46].

El níquel interacciona amb els éssers vius a través d'inhalació, ingestió i absorció. L'estat d'oxidació Ni(II) és el més comú en els biosistemes [47,43]. Forces físiques i químiques constantment redistribueixen el níquel entre terra, aigua i aire. En el cas dels humans, la quantitat de níquel absorbida pel sistema intestinal depèn de les espècies de níquel de què es tracte [47]. La principal proteïna en sang responsable del transport de níquel és la albúmina. Tanmateix, el níquel no sol ser un metall acumulatiu en l'ésser humà i tendeix a excretar-se prou bé per via urinària.

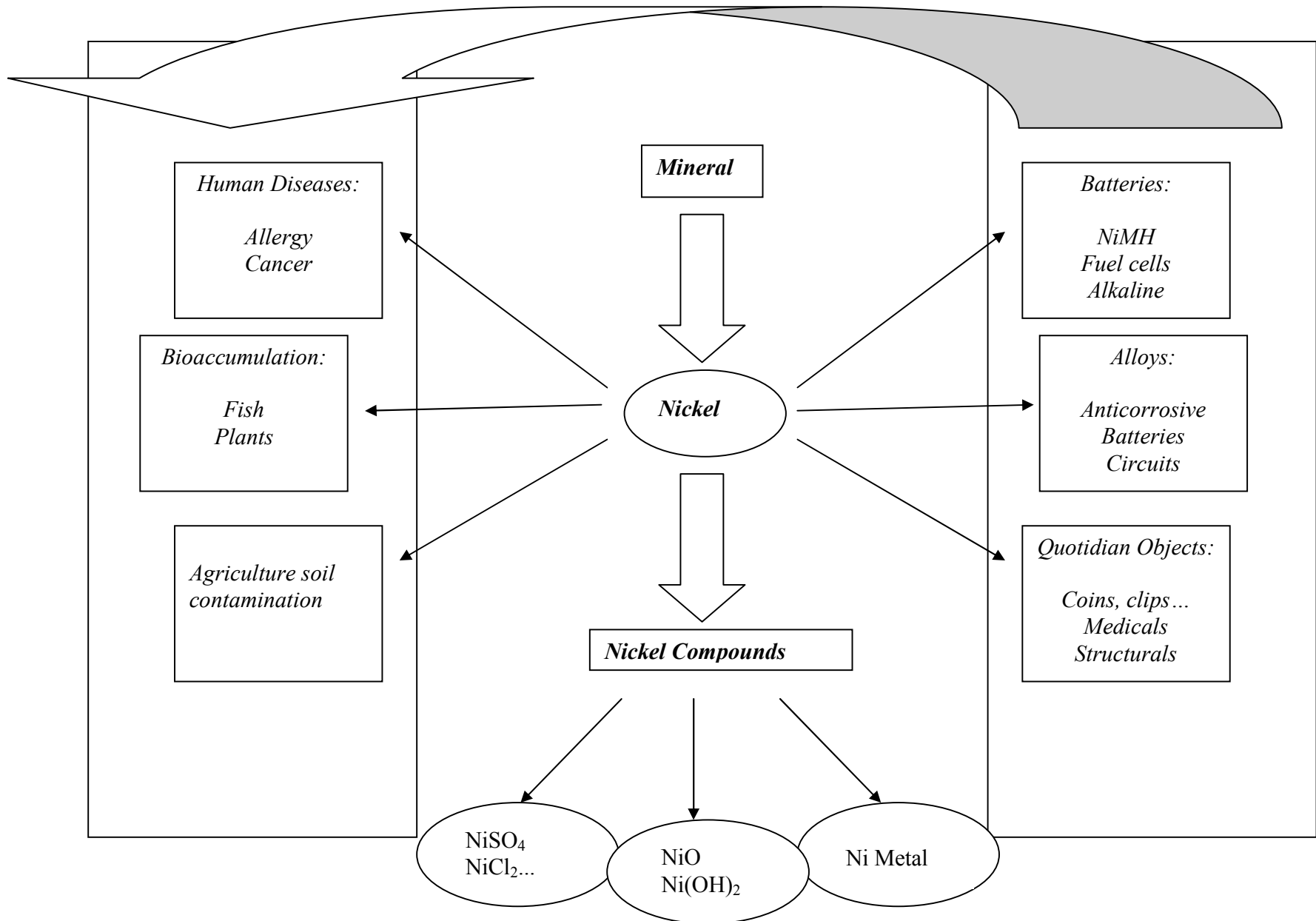


Figura 1. Principals aplicacions tecnològiques del níquel i interacció amb els éssers vius

Els compostos de níquel indueixen tumors en tots els llocs d'aplicació [47], però hi ha un major risc associat als compostos de níquel menys solubles. El mecanisme pel qual el níquel és el responsable del desenvolupament de tumors cel·lulars és encara una matèria d'important investigació [47,43]. Un dels mecanismes pel qual el níquel entra a l'interior de les cèl·lules és a través dels canals de calci, de manera que hi ha una interacció i acumulació al material genètic [48-51]. L'oxidació del Ni(II) a Ni(III) causa un dany sever al DNA, ja que els productes resultants d'aquesta reacció poden donar lloc a radicals d'oxigen que poden conduir a l'oxidació del DNA [51]. Pel que fa als problemes al·lèrgics, es pensa que el níquel és el responsable de l'activació de substàncies que afavoreixen les reaccions al·lèrgiques o, és el responsable del bloqueig del sistema immunològic davant d'una reacció al·lèrgica [47,43,52,53]. Una descoberta bastant preocupant està relacionada amb el fet que el níquel pot causar inestabilitat genètica la qual pot causar respostes retardades de dany cel·lular, inclús per a exposicions inferiors als límits toxicològics establerts [54].

Tots aquests fets fan necessari evitar el màxim possible la contaminació per níquel del medi ambient per mitjà del desenvolupament de mètodes de descontaminació, així com de nous inhibidors de la corrosió del níquel. Un millor coneixement del mecanisme de corrosió és llavors necessari. A més, també és de capital importància un coneixement més profund del procés de passivació així com de la composició, estructura, estabilitat i propietats de les capes passives del níquel.

1.2. Complexos de Ni(II) i Ni(I).

Hi ha algunes evidències de que complexos de Ni(II) participen en el procés d'electrodipòsit de níquel [55-57]. S'ha arribat a aquesta conclusió a partir de les mesures d'espectroscòpia d'impedància electroquímica realitzades per Wiart *et al.* [55] i

per Proud *et al.* [56]. Aquests complexos es formen per mitjà de la interacció del $\text{Ni}^{2+}(\text{aq.})$ amb els anions i molècules de dissolvent presents en la dissolució. L'estructura d'aquests complexos és interessant en el sentit que són insensibles a mesuraments per mitjà de microbalança electroquímica de quars, o mesuraments per microscòpia d'efecte túnel, segons Lachenwitzer *et al.* [58,59], molt probablement degut a una estructura tipus gel [57]. En condicions de voltamperometria cíclica, la formació i transformació d'aquests complexos tenen associades un pic catòdic en els primers estadis del procés, el qual és molt sensible al tipus d'anió present en la dissolució electrolítica [57-60]. En aquest interval de potencials les espècies de Ni(II) es transformen en espècies de Ni(I) fonamentals en el procés global de dipòsit [55,56].

Pel que respecta al procés d'electrodissolució del níquel, alguns autors consideren també una participació directa de complexos de Ni(II) en aquest procés [61-63]. Aquest fet està d'acord amb les idees de Sato *et al.*, els quals consideren el desenvolupament d'estructures interfacials durant el procés d'electrodissolució d'un metall, el canvi de propietats de les quals amb el potencial aplicat és el responsable de la transició a l'estat passiu del metall [64-66]. D'acord amb els resultats de les investigacions el·lipsomètriques desenvolupades per Bockris *et al.* [67] i per Reddy *et al.* [68,69], en l'interval de potencials corresponents a la transició de l'estat actiu a l'estat passiu del níquel, es produeix el creixement d'una pel·lícula superficial que pot arribar a assolir espessors de 6 nm durant el procés d'electrodissolució del metall en medi àcid sulfat. A més, és el canvi en les propietats d'aquesta capa, que ells anomenen pre-passiva, el responsable de la transició a l'estat passiu [67]. Aquest fet sembla en contradicció amb les mesures, per mitjà de microbalança electroquímica de quars, realitzades per Itagaki *et al.* en condicions potencioestàtiques en medi àcid sulfat [70]. Sols detecten una disminució de massa, més gran al augmentar el potencial

d'estabilització. Aquesta contradicció es pot resoldre si es considera que els complexos de Ni(II) electrogenerats durant el procés d'electrodissolució tenen una estructura no detectable per mitjà de mesures de microbalança degut a una estructura tipus gel, com ocorria en el procés d'electrodipòsit del níquel, i com ocorre en el procés d'electrodissolució del zinc en medi àcid més feble [71,72].

Les evidències d'una participació d'espècies de Ni(I) en el procés d'electrodissolució del níquel són escasses, però no nul·les. Les evidències existents estan relacionades amb l'activitat catalítica del Ni(I) en l'oxidació de molècules orgàniques, com el DMAB [73]. La formació de complexos d'òxid hidratats amb baix recobriment pot ser un mecanisme alternatiu per a l'explicació del comportament electrocatalític de metalls nobles i no nobles [74].

Però no obstant, és ben coneguda l'existència de complexos de Ni(II) i Ni(I) de caràcter organometàl·lic per la seva activitat catalítica, com per exemple, les hidrogenases [75], les quals mostren activitat catalítica en reaccions de gran importància tecnològica com és l'evolució i generació d'hidrogen [76,77]. En aquest procés participen distints complexos de Ni(I), Ni(II) i Ni(III) [77]. La química organometàl·lica del níquel és rica i variada. Intermedis de Ni(I) participen en distintes reaccions catalítiques [78-85]. Aquests complexos de Ni(I) es poden obtenir de la reducció de complexos de Ni(II) [86,87], però també a partir de l'oxidació directa de Ni(0) [88,89]. Moltes vegades hi ha una participació directa dels ions Cl^- i SO_4^{2-} en l'estabilització d'aquests complexos. Fins i tot hi ha hagut un intent de desenvolupament d'òxids de Ni(I) degut a les seves bones propietats catalítiques [90,91]. Aquests complexos de Ni(I) s'han estudiat per mitjà de diferents tècniques espectroscòpiques amb l'objectiu d'esbrinar la seva estructura i propietats electròniques [92-95]. A més, estudis teòrics basats en la mecànica quàntica s'han dut a terme en aquest sentit [96].

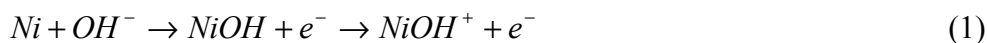
1.3. Electrodisolució del níquel en medi àcid.

Ja hem vist que des d'un punt de vista industrial el níquel és un metall important, ja que forma part de molts aliatges amb els què estan fets multitud d'objectes quotidians, així com de molts materials estructurals en construccions, ja que el níquel millora la resistència a la corrosió d'aquests [97-101]. És per això que ha estat l'objecte de molts treballs relacionats amb el seu comportament electroquímic [102-109], especialment en medi bàsic, ja que hem vist que els hidròxids i òxids de níquel i les seves reaccions redox són molt importants en el funcionament de bateries i en sistemes d'obtenció d'energia, entre d'altres aplicacions [110-112].

Pel que fa al procés d'electrodisolució del níquel en medi àcid, encara hi ha alguns punts que no estan clars degut a la forta tendència del níquel a passivar-se i, per tant, a la dificultat de poder separar, en la resposta electròdica global, el procés d'electrodisolució, de passivació o de dissolució química de la pròpia capa passiva [113]. Una de les causes d'aquesta falta de reproductibilitat dels resultats pot estar en el fet de l'estabilitat dels òxids/hidròxids de níquel formats per contacte amb l'atmosfera, i que aquests no siguin completament reduïbles en dissolucions de $\text{pH} > 3.5$ [114]. Aquest també pot ser el motiu de la bona resistència a la corrosió que presenta el níquel en condicions atmosfèriques. Per contra, en contacte amb un medi de $\text{pH} < 3.5$, la capa formada sobre la superfície es dissolt completament a circuit obert en un interval de temps relativament curt [114]. Altre factor que pot afectar a la falta de reproductibilitat dels resultats és la forta interacció entre el níquel i l'ió hidrogen [113].

És d'esperar que la tendència del níquel a passivar-se es vegi incrementada a pH àcids febles o en medi bàsic [115,116]. Però la presència d'ions agressius en el medi, com l'ió clorur, pot interferir en el procés de passivació [108,109,117,118].

El mecanisme proposat per Sato i Okamoto [119] per a l'electrodissolució del níquel en medi àcid ($\text{pH} < 3.5$) en condicions d'estat estacionari considera dues transferències mono-electròniques consecutives seguides pel procés de descomposició de les espècies de Ni(II) formades a la superfície electròdica (pas determinant de reacció):



Aquest resultat és consistent amb les mesures de microbalança electroquímica de quars realitzades per Itagaki *et al.* [70] en medi àcid. Igualment, Sato i Okamoto [120] consideren que la transició de l'estat actiu a l'estat passiu es realitza per un mecanisme de dissolució/precipitació, de manera que les espècies de NiOH^+ es transformen, al assolir una determinada concentració superficial, en espècies passivants que precipiten sobre l'elèctrode. Altres autors que consideren un mecanisme de dissolució/precipitació en la transició de l'estat actiu a l'estat passiu del níquel són Bockris *et al.* [67], basant-se en mesures el·lipsomètriques. Tanmateix hi ha discussions respecte a la interpretació dels resultats, i per tant no existeix un consens respecte al mecanisme de transició per al cas del níquel [121,122].

La major part dels autors consideren que el mecanisme definit per les equacions (1) i (2) constitueix l'estadi inicial en el procés d'electrodissolució del níquel [108,109,117], encara que altres autors com Jouanneau *et al.* [123] plantegen mecanismes més complexos on es considera directament el paper jugat pels anions del medi en el procés d'electrodissolució a través de reaccions competitives. Sembla ser que la presència d'anions agressius, com l'ió clorur, entra en competència amb els propis OH^- per l'ocupació dels llocs lliures sobre la superfície [118]. L'efecte dels ions clorurs dependrà de l'interval d'activitat d'aquests [64].

En condicions de voltamperometria cíclica, Arvia *et al.* [61,124] consideren que el procés d'electrodissolució del níquel, així com la transició de l'estat actiu a l'estat passiu transcorre de manera semblant al mecanisme considerat per Sato *et al.* [119], però amb certes modificacions per intentar explicar l'aparició d'un doble pic en els voltamperogrames obtinguts en determinades finestres de potencials. La presència de l'ió clorur té un doble efecte en el procés d'electrodissolució del níquel [124]: per una part retarda la transició a l'estat passiu, afavorint així el procés d'electrodissolució, i per altra part, pot causar un atac localitzat o "pitting" de la capa passiva electrogenerada durant l'escombrat anòdic. Aquest atac localitzat està caracteritzat en la corba voltamperomètrica per un cicle d'histèresi [125].

1.4. Espectroscòpia d'impedància electroquímica.

L'espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS) ha estat àmpliament utilitzada en l'estudi de la cinètica d'electrodissolució de metalls [126-134], així com en l'estudi de l'estat passiu [135-139] i en la caracterització d'elèctrodes modificats [140-144], entre moltes aplicacions. En aquesta tècnica, una pertorbació sinusoidal (de potencial o de corrent) de petita amplitud s'aplica sobre un determinat estat estacionari del sistema en estudi, de manera que la resposta (en corrent o en potencial) és també sinusoidal, amb la mateixa amplitud, però desfasada respecte de la pertorbació original [145,146]. Considerem una pertorbació de potencial al voltant d'un determinat estat estacionari corresponent a un procés d'electrodissolució d'un metall, per exemple, i que el procés no estat limitat per l'aportació de matèria per part de la dissolució a la superfície electròdica o a l'inrevés. La intensitat faradaica és una funció del potencial E , i de les concentracions superficials dels intermedis que participen en la reacció, Γ_i :

$$i_F = i_F(E, \Gamma_i) \quad (3)$$

de manera que, al ser la pertorbació de petita amplitud, la resposta estarà determinada amb prou precisió pel desenvolupament fins a primer ordre en sèrie de Taylor de la funció definida per l'equació (3):

$$\Delta i_F = \left(\frac{\partial i_F}{\partial E} \right)_{ee} \Delta E + \left(\frac{\partial i_F}{\partial \Gamma_i} \right)_{ee} \Delta \Gamma_i \quad (4)$$

on el subíndex *ee* fa referència a que les derivades parcials prenen el valor corresponent a l'estat estacionari considerat. A partir de l'equació (4) tenim que:

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial i_F}{\partial E} \right)_{ee} + \left(\frac{\partial i_F}{\partial \Gamma_i} \right)_{ee} \frac{\Delta \Gamma_i}{\Delta E} \quad (5)$$

on els termes $\frac{\Delta \Gamma_i}{\Delta E}$ estan relacionats amb la relaxació dels diferents intermedis de reacció (la concentració superficial dels quals és funció del potencial), i poden ser determinats a partir del desenvolupament en sèrie de Taylor fins a primer ordre en el pla de Laplace de les equacions que defineixen els balanços de massa a la superfície electròdica [145,146]:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = g(E, \Gamma_i) \quad (6)$$

i en el pla de Laplace:

$$j\omega\Delta\Gamma_i = \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{ee} \Delta E + \left(\frac{\partial g}{\partial \Gamma_i} \right)_{ee} \Delta \Gamma_i \quad (7)$$

Z_F és la impedància faradaica associada al procés d'electrodissolució. Si es considera la capacitat de doble capa, C_{dl} , independent de la impedància faradaica [147], la qual cosa equival a considerar el corrent de càrrega i descàrrega dels condensadors físics desenvolupats a la interfase, independent de la pròpia intensitat associada als processos faradaics, llavors la impedància electròdica total estarà definida per:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_F} + j\omega C_{dl} \quad (8)$$

a la que s'ha de sumar la resistència no compensada deguda a l'electròlit, contactes elèctrics, etc.

Experimentalment s'han trobat diversos bucles en el pla de Nyquist per als espectres corresponents a l'electrodissolució de diferents metalls d'importància industrial i tecnològica [128,131,133]. Sovint aquests bucles són bucles inductius definits en el quart quadrant [146] en la representació de Nyquist caracteritzats per una component imaginària positiva. Aquests bucles estan associats a la relaxació superficial dels diferents intermedis en el procés d'electrodissolució [146]. En el cas més senzill, es pot demostrar que l'aparició d'un bucle inductiu a baixes freqüències implica que

$\frac{di_F}{dE} > \left(\frac{\partial i_F}{\partial E} \right)_{\Gamma_j}$, mentre que en el cas contrari un bucle capacitiu es defineix a baixes

freqüències. És a dir, un bucle inductiu significa que la variació amb el potencial de la concentració superficial de l'intermedi de reacció, Γ_j , és tal que fa que la variació amb el potencial de la intensitat de corrent faradaica és més gran que quan Γ_j roman constant.

Diferents tècniques d'anàlisi han estat desenvolupades al llarg del temps amb l'objectiu d'obtenir informació cinètica del procés d'electrodissolució per mitjà d'espectroscòpia d'impedància electroquímica, com mètodes de simulació numèrica [128,129,133,134], ajust a circuits equivalents [136,139,147].... Els mètodes de simulació són costosos en temps a no ser que es disposi de bons valors inicials per als paràmetres cinètics determinats per altres tècniques de mesura. Els mètodes basats en l'ajust a circuits equivalents requereixen l'ús de programes d'ajust basats en complexos mètodes numèrics, i a més, és difícil donar un sentit físic als elements que formen part del circuit [147]. Un avanç en aquest aspecte resulta dels treballs de Armstrong *et al.* [132,148] i Cao *et al.* [149-151], en el sentit de relacionar els elements del circuit amb

paràmetres cinètics del procés d'electrodissolució. Els valors obtinguts per al paràmetres poden així constituir un excel·lent punt de partida en els mètodes de simulació. Un altre mètode d'anàlisi, desenvolupat en el nostre laboratori recentment, consisteix en determinar l'expressió, en termes de paràmetres cinètics, del valor de la transmitància i de la freqüència per a determinats punts característics o singulars fàcilment determinables de manera gràfica, i no sols en el pla de Nyquist, sinó també en la representació de Bode, per exemple [152-156].

1.5. Microbalança electroquímica de quars.

La microbalança electroquímica de quars (EQCM) permet mesurar simultàniament les variacions de massa i corrent produïdes en la superfície electròdica com a conseqüència dels processos electroquímics. La base física del funcionament està relacionada amb l'efecte piezoelèctric del quars sotmès a un camp elèctric oscil·lant [157]. A més, la freqüència de ressonància, sota determinades condicions, està directament relacionada de forma lineal amb les variacions de massa sobre la làmina de quars a través de l'equació de Sauerbrey [158].

En el darrers anys ha estat àmpliament utilitzada en estudis de corrosió de metalls [159-162], mecanismes d'electrodissolució [70,71], electrodipòsits de metalls [58,163,164], i electroactivitat de films polimèrics [143,144,165-167], entre d'altres aplicacions. Cal destacar, en els últims anys, per part de Landolt *et al.* [168-171], l'aplicació a l'estudi de la passivació de metalls, ja que l'anàlisi de les dades de microbalança permet determinar la fracció de creixement (fracció de càrrega dedicada al creixement) de la capa passiva, i d'aquesta manera contrastar els models teòrics existents sobre la cinètica de creixement de capes passives amb dades experimentals prou fiables.

Segons la llei de Faraday, la relació entre la variació de massa i la variació de càrrega corresponent a un procés electròdic es pot escriure com [71,157]:

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \sum_i \frac{MW_i}{n_i} \gamma_i \quad (9)$$

on el sumatori està estès a tots el processos i que es produeixen dins un interval de potencial determinat, MW_i representa la massa molecular de l'espècie que participa en el procés i que bescanvia n_i electrons, i γ_i és la fracció de corrent associada al procés i . L'anterior equació proporciona informació sobre la natura química de les espècies que participen en el procés i , a més de l'estequiometria, en un determinat interval de temps/potencial [157]. L'anàlisi de la relació massa/càrrega puntual proporciona la mateixa informació però a cada temps/potencial, d'acord amb l'equació [157]:

$$F \frac{dm}{dQ} = \sum_i \frac{MW_i}{n_i} \gamma_i \quad (10)$$

L'aplicació de l'anàlisi basat en la funció Fdm/dQ a l'estudi de l'electrodissolució del zinc en medi àcid feble ha permès establir la participació d'espècies de Zn(I) en el procés, i establir, d'aquesta manera, una relació més directa amb els resultats obtinguts per espectroscòpia d'impedància electroquímica [71,72,157].

2. Materials i reactius utilitzats, i procediment experimental

2.1 Reactius i elèctrodes emprats.

Els reactius utilitzats han estat els següents:

- K_2SO_4 (Probus, a.g.)
- H_2SO_4 (Merk, a.g.)
- KCl (Fluka, a.g.)
- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Scharlau, a.g.)
- Na_2SO_4 (Sigma, a.g.)
- H_3BO_3 (R.P. Normapur, a.g.)
- NH_4Cl (Panreac, a.g.)
- Neutral Red (Sigma, contingut monòmer >98%)
- Toluidine Blue (Fluka, per microscòpia)
- FeCl_3 (químicament pur)
- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Panreac, a.g.)
- HCl (R.P. Normapur 36%)

- KNO₃ (Scharlau, a.g.)
- HNO₃ (J.T. Baker, 70%)

Totes les dissolucions han estat realitzades amb aigua doblement desionitzada (MilliQ). Els elèctrodes de referència utilitzats han estat dos: Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ (sat.) (SSE) i Ag/AgCl/KCl (sat.). Els elèctrodes de níquel policristal·lí han estat realitzats a partir d'una làmina de níquel (99.9%, Johnson&Matthey). En alguns casos s'han utilitzat dipòsits de níquel com elèctrodes de treball. L'obtenció dels dipòsits de níquel està explicada a l'apartat 2.4. En tots els casos com a elèctrode auxiliar s'ha utilitzat una xarxa de platí amb una superfície geomètrica de $S = 5 \text{ cm}^2$. Els elèctrodes composite emprats han estat fabricats i subministrats per AIMPLAS (Institut Tecnològic del Plàstic) dins la col·laboració que es manté amb aquesta entitat. Aquests estan fets a partir de la dispersió de partícules de níquel dins una matriu de polímer (polipropilè (PP))+grafit amb proporcions en pes: 50% PP:40% grafit:10% pols de níquel [172].

2.2. Espectroscòpia d'impedància electroquímica.

En les mesures d'espectroscòpia d'impedància electroquímica el potencial ha estat controlat amb l'ajut d'un Potentiostat-Galvanostat 273A EG&G PAR i els espectres han estat enregistrats amb l'ajut d'un analitzador de freqüències Lock-in Amplifier 5210 EG&G PAR. Les mesures han estat realitzades en la major part dels casos dins l'interval de freqüències $[10^5, 5 \cdot 10^{-2}] \text{ Hz}$, i l'amplitud de la pertorbació harmònica de potencial ha estat de 5 mV r.m.s. Totes les mesures han estat realitzades sota condicions de temperatura controlada i fixa en el valor de $T = 298 \text{ K}$. També, en quasi tots els casos, a no ser que s'indiqui el contrari, les dissolucions utilitzades han estat desoxigenades durant 5 minuts amb Ar (Air Liquide) i l'atmosfera s'ha mantingut inert durant tot el temps que ha durat l'experiment. Cada potencial d'estabilització E_0

s'ha aplicat el temps necessari per assolir l'estat estacionari. El procés d'ajust dels espectres experimentals al circuit equivalent considerat en cada cas s'ha realitzat mitjançant un procés numèric no-lineal de mínims quadrats basat en l'algoritme de Marquardt per a l'optimització de funcions [173,174].

2.3. Microbalança electroquímica de quars.

En els experiments de microbalança electroquímica de quars els elèctrodes estan constituïts per una làmina de quars (Matel–Fordahl) connectada a un circuit ressonador per mitjà de dos dipòsits d'or. La freqüència de ressonància de l'elèctrode a l'aire és de 6 MHz. Una de les peces d'or actua com superfície elèctrica i és la que estarà amb contacte amb la dissolució. L'àrea efectiva de dipòsit és 0.196 cm^2 mentre que l'àrea elèctrica efectiva ha estat determinada per a cada cas amb l'ajut d'un scanner (Genius Color Page HR-6X). La microbalança és una UPR15/RT0100 (UPR del CNRS). Els canvis en la freqüència de ressonància del quars s'han mesurat amb un Fluke PM6685, i la intensitat de corrent en l'elèctrode auxiliar s'ha mesurat amb un multímetre Keithley PM2000. El potencial ha estat aplicat amb l'ajuda d'un potenciostat 263A EG&G PAR. Tot el sistema ha estat controlat mitjançant una targeta GPIB. La microbalança ha estat calibrada per mitjà d'un dipòsit galvanostàtic de Cu i la constant Sauerbrey determinada experimentalment és $9.50 \cdot 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{g}^{-1}$ [157]. En tots els casos l'espessor calculat dels dipòsits de níquel no excedeix de $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, i d'aquesta manera no s'esperen efectes no-lineals, de manera que la relació entre els canvis de massa en la superfície electròdica i els canvis en la freqüència de ressonància del quars estan donats per l'equació de Sauerbrey [158]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{E_y\rho}} \Delta m_e \quad (11)$$

on $\rho = 2.6056 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ és la densitat del quars, $A = 0.196 \text{ cm}^2$ és l'àrea de resonància, $E_y = 294.7\cdot 10^9 \text{ dyna}\cdot\text{cm}^{-2}$ és la constant de cisalla, i f_0 és la freqüència de resonància a l'aire.

En els experiments de voltamperometria utilitzant la microbalança electroquímica de quars la velocitat d'escombratge ha estat en tots els casos de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dins la finestra de potencial indicada en cada cas.

2.4. Electrodeposits de níquel.

El procés de creixement de dipòsits de níquel ha estat objecte de molts estudis relacionats amb la morfologia, efecte del substrat, medi..., per mitjà de diferents tècniques electroquímiques [175-183,55-57]. En aquest treball els dipòsits de níquel s'han realitzat de manera potencioestàtica sobre els elèctrodes d'or de la microbalança en un medi $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0.001 \text{ M NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 2.7$, $T = 298 \text{ K}$.

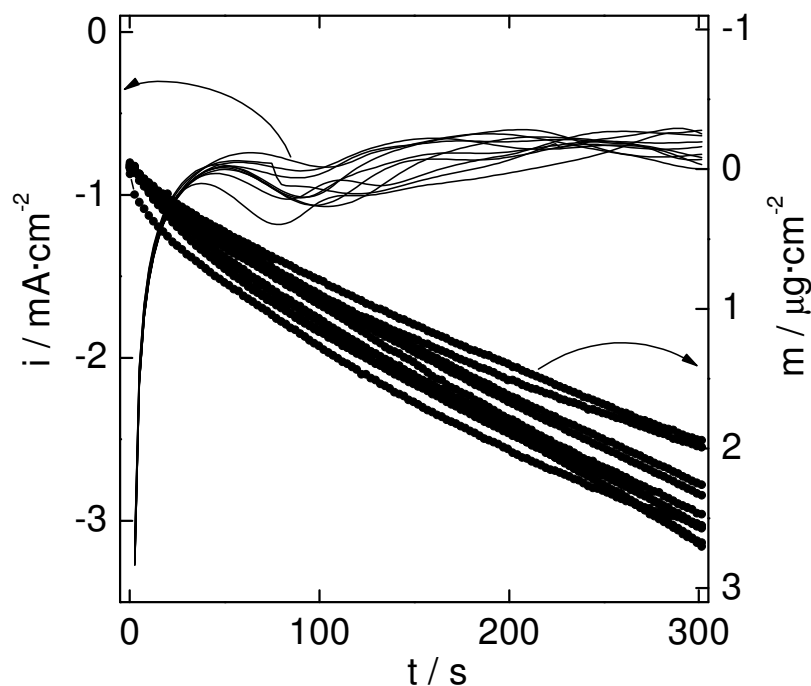


Figura 2. Variacions de massa i intensitat de corrent mesurades en el procés de dipòsit de níquel sobre l'elèctrode d'or. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0.001 \text{ M NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $\text{pH} = 2.7$, $T = 298 \text{ K}$.

Per a tal efecte un escaló de potencial, des del potencial de circuit obert fins al potencial $E = -1450 \text{ mV}$ (vs *SSE*), ha estat aplicat en sèries de 5 minuts cadascuna fins assolir l'espessor desitjat. L'electròlit ha estat prèviament desoxigenat amb Ar durant 5 minuts i totes les sèries han estat realitzades en condicions d'atmosfera inert. A més, entre sèrie i sèrie l'electròlit ha estat agitat durant 5 minuts amb el pas d'Ar.

En la figura 2 estan representades les variacions de massa i corrent mesurades per a cada sèrie. Les imatges de microscòpia electrònica corresponents al dipòsits obtinguts amb aquest procediment mostren dipòsits amb una morfologia regular.

3. Resultats experimentals i discussió

3.1. Una aproximació microscòpica al procés de dissolució electroquímica del níquel policristal·lí en medi àcid.

S'ha realitzat un estudi microscòpic per mitjà d'un microscopi d'efecte túnel (STM) sobre superfícies de níquel tractades voltamperomètricament en medi àcid tant en absència com en presència d'ió clorur. El tractament consisteix en una sèrie de ciclats voltamperomètrics successius. Els voltamperogrames obtinguts en ambdós casos s'han representat en la figura 3a, no presència d'ió clorur, i figura 3b, presència d'ió clorur. El voltamperograma de la figura 3a presenta un pic anòdic molt ben definit, pic II, el qual marca la transició de l'estat actiu a l'estat passiu. En la zona de passivitat, zona III en la figura 3a, el corrent manté un valor petit més o menys constant. Durant l'escombrada en sentit catòdic es defineix un pic, pic IV en la figura 3a, el qual representa la reducció dels productes d'oxidació del níquel, abans de que la descàrrega d'hidrogen esdevingui predominant en la zona V de la mateixa figura. És interessant observar que aquest darrer procés presenta intensitats de corrent més elevades amb el nombre de cicles.

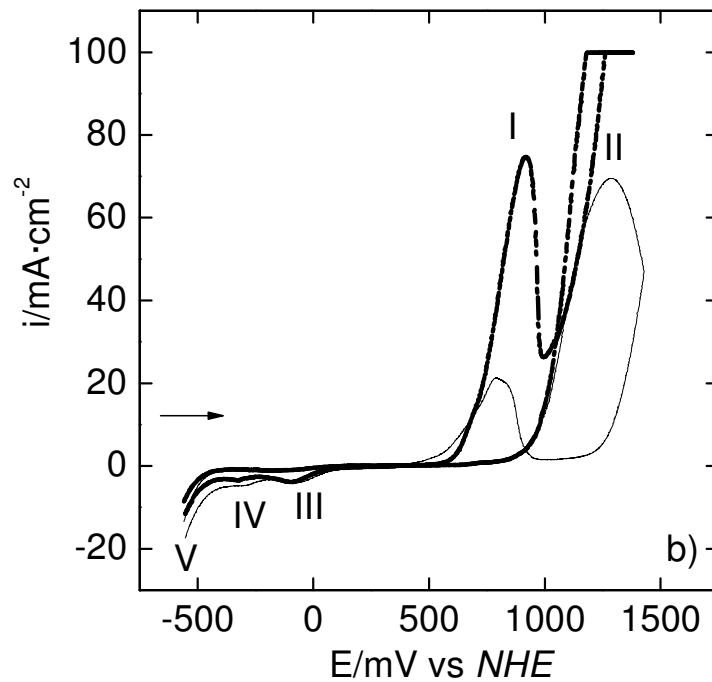
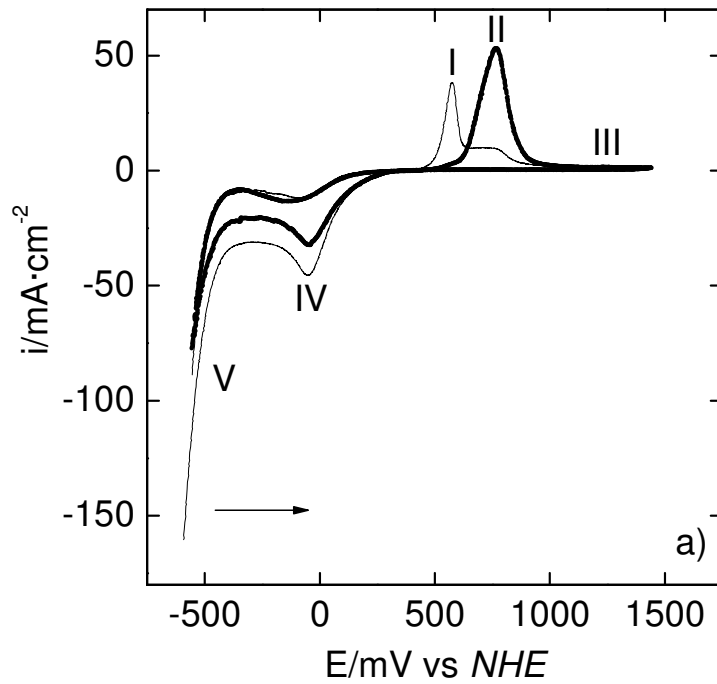


Figura 3. a) Voltamperogrames corresponents al primer cicle (línia grossa) i últim cicle (línia fina) per a un elèctrode de níquel policristal·lí en la finestra de potencial $[-0.60, 1.50]$ V vs NHE. Velocitat d'escombratge $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $0.25 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $\text{pH}=2.5$. $T = 298 \text{ K}$. b) En aquest cas les condicions han estat $0.25 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 0.1 M KCl . $\text{pH}=2.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Tanmateix, amb el nombre de cicles s'observa que el pic II es desdobla en dos, i un pic, anomenat I en la figura, esdevé predominant. A més la càrrega anòdica tancada sota ambdós pics tendeix a decreïxer amb el nombre de cicles. Aquest fet indica que, amb el nombre de cicles, la superfície de níquel tendeix a ser menys activa, la qual cosa pot estar relacionada amb la formació d'una pel·lícula anòdica sobre la superfície degut a una reducció poc efectiva dels productes d'oxidació en aquestes condicions experimentals [184]. Aquest fet també té lloc en presència de l'ió clorur en el medi àcid. Però ara no es produeix una multiplicitat en el pic anòdic tal com es pot veure en la figura 3b. A més, el cicle d'histèresi que s'observa en la zona II de la figura 3b indica que es produeix un atac localitzat o *pitting* de la capa passiva electrogenerada durant l'escombrat anòdic. Aquest atac localitzat es clarament visible a ull nu [125,184].

Les imatges de STM obtingudes sobre les superfícies de níquel després del tractament voltamperomètric estan representades en la figura 4b, per al cas de no-presència de l'ió clorur, i en la figura 4c, per al cas de presència de l'ió clorur. Aquestes imatges es comparen amb la imatge obtinguda sobre una mostra de níquel policristal·lí no tractada, figura 4a. Clarament s'observa que la presència de l'ió clorur en el medi àcid provoca una augment de la irregularitat superficial degut a l'atac localitzat. Per contra, quan l'ió clorur no està present el tractament voltamperomètric causa un augment de la regularitat, ja sigui per l'electrogeneració d'una pel·lícula sobre la superfície electròdica, o per l'atac generalitzat al que ha estat sotmès el níquel en aquestes condicions experimentals. Aquest augment de la regularitat també pot ser indicatiu d'un procés d'electrodissolució a través d'un film [185]. Aquestes observacions es veuen confirmades quantitativament per l'anàlisi estadística sobre les distribucions d'altures en la superfície electròdica.

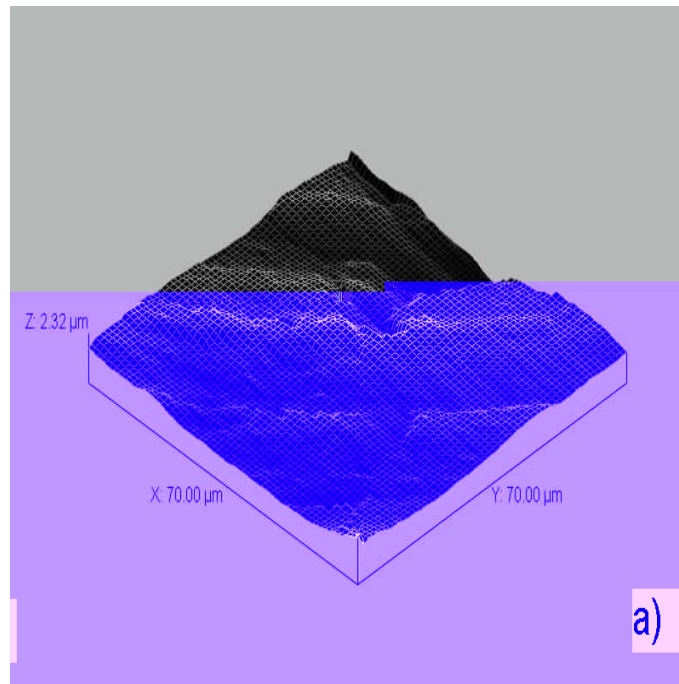


Figura 4a. Imatge de STM per a una superfície de níquel policristal·lí no tractada. Condicions de treball: corrent túnel 10 nA i voltatge bias 4.5 V.

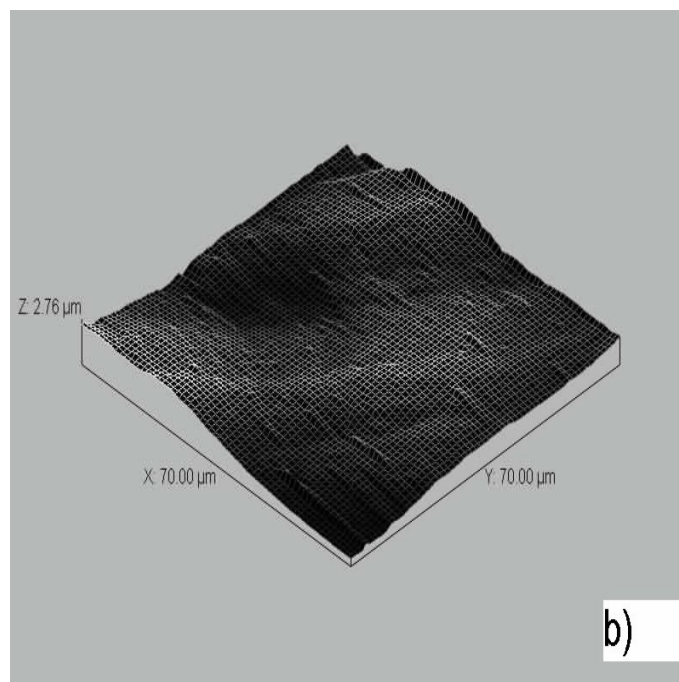


Figura 4b. Imatge de STM per a una superfície de níquel policristal·lí tractada voltamperomètricament en no-presència de l'ió clorur. Condicions de treball: corrent túnel 10 nA i voltatge bias 4.5 V.

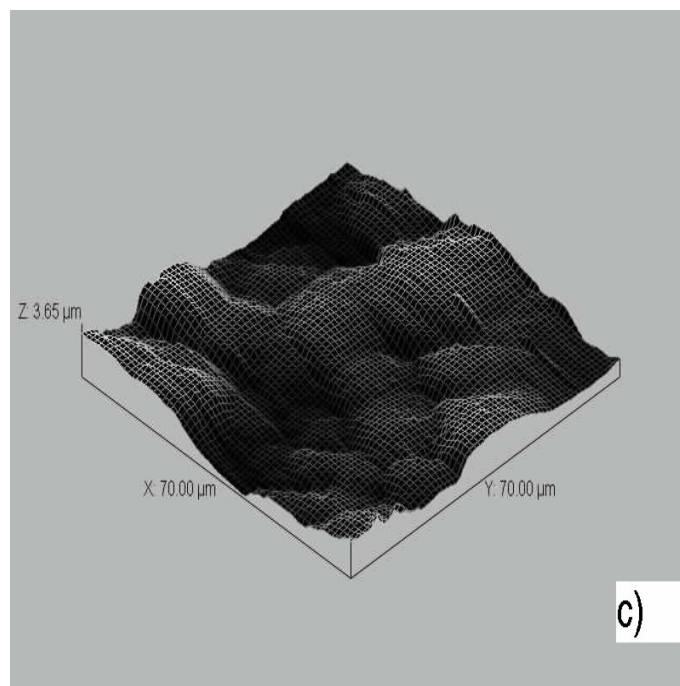


Figura 4c. Imatge de STM per a una superfície de níquel policristal·lí tractada voltamperomètricament en presència de l'ió clorur. Condicions de treball: corrent túnel 10 nA i voltatge bias 4.5 V.

Taula 1. Valors obtinguts per a l'altura mitjana i dispersió a partir de l'anàlisi estadístic de les distribucions d'altures sobre cada mostra. Els valors de la dimensió fractal han estat obtinguts pel mètode dels talls a partir del software de control de l'equip de STM.

Mostra	Altura mitjana / μm	χ / μm	Dimensió fractal
Níquel	1.7	0.5	2.6
No presència ió clorur	1.0	0.4	2.7
Presència ió clorur	2.5	0.7	2.6

En la taula 1 estan representats els valors per a l'altura mitjana i dispersió de les distribucions d'altures sobre la superfície de cada mostra obtingudes a partir de l'anàlisi estadístic de les imatges de STM. La presència de l'ió clorur causa un augment de la irregularitat superficial, mesurada per mitjà de la dispersió quadràtica mitjana χ , a més de causar un augment considerable en l'altura mitjana. Aquest fet està d'acord amb l'estudi de les imatges de microscòpia d'escombrat d'electrons (SEM) obtingudes sobre les mostres tractades en presència de l'ió clorur, una de les quals està representada a la figura 5. S'observa una distribució de forats de grandària variable, fins i tot, forats dins els mateixos forats.

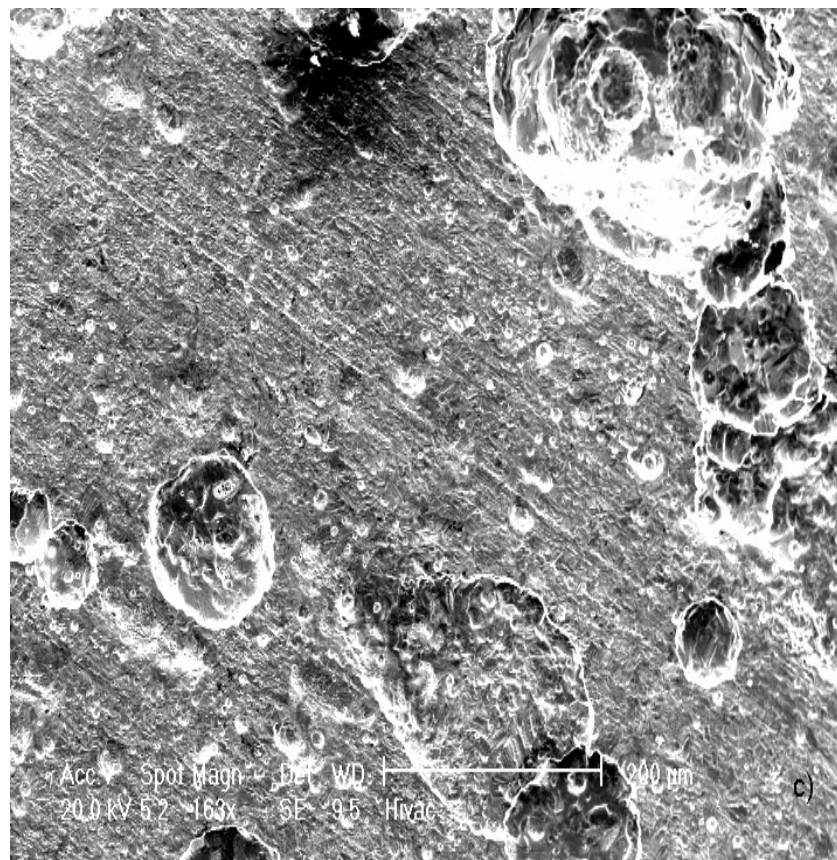


Figura 5. Imatge de microscòpia electrònica d'escombrat d'electrons per a una superfície de níquel ciclada successivament en medi àcid en presència de l'ió clorur.

Totes aquestes troballes experimentals són consistents amb el fet que, en el cas del níquel, l'electrodissolució de la superfície té lloc preferentment al llarg d'arestes situades sobre la superfície com a conseqüència del tractament mecànic del metall, mentre que l'atac localitzat té lloc preferentment en els defectes de gra que presenta l'estructura cristal·logràfica de la superfície del metall [185]. En el primer cas l'efecte del procés de dissolució tendeix a homogeneïtzar la superfície, mentre que en el segon cas el desenvolupament de forats n'és el resultat.

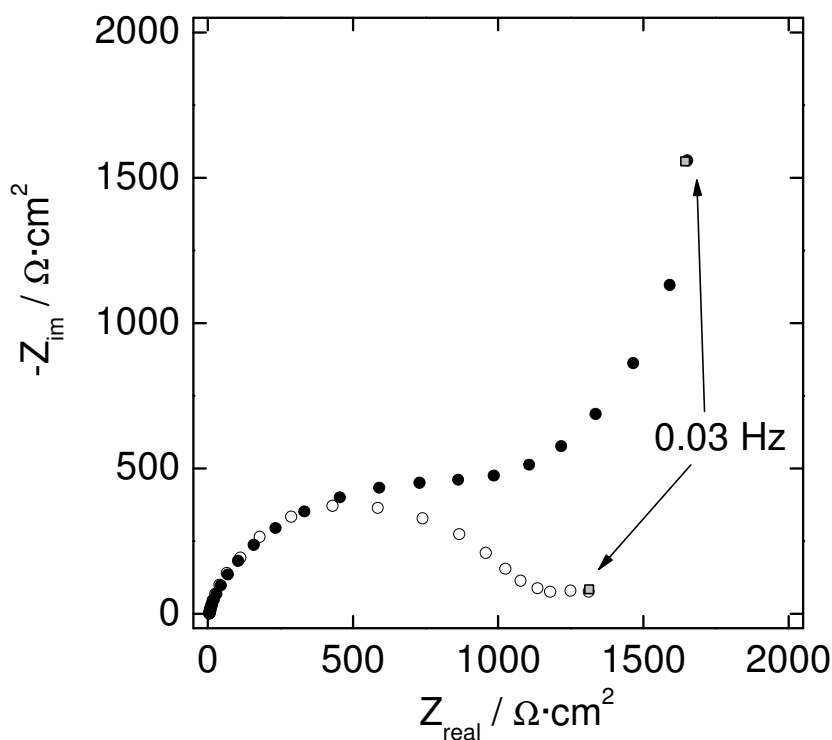


Figura 6. Espectres d'impedància electroquímica registrats per a un elèctrode de níquel policristal·lí prèviament ciclat en medi àcid. Cercles plens: 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 . Cercles buits: 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 , 0.1 M KCl. Potencial d'estabilització $E_0 = -0.1$ V vs NHE.

En la figura 6 estan representats els espectres d'espectroscòpia d'impedància electroquímica registrats a un potencial d'estabilització pròxim al potencial de corrosió, determinat voltamperomètricament, després dels ciclats successius en no-presència, cercles plens, i presència, cercles buits, de l'ió clorur en el medi àcid. En el primer cas

el tall capacitiu que s'observa a baixes freqüències és característic d'elèctrodes modificats amb films [141], mentre que en el segon cas el tall de difusió extremadament deprimat que s'observa a baixes freqüències és característic de superfícies electròdiques poroses [186]. Aquests resultats apunten cap al fet de que molt probablement és la formació d'una pel·lícula sobre la superfície de l'elèctrode la responsable de la observada pèrdua d'electroactivitat amb el nombre de cicles.

3.2. Electrodisolució del níquel en medi àcid.

En la figura 7 s'ha representat la corba voltamperomètrica obtinguda a una velocitat d'escombratge de $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ per a un elèctrode de níquel en un medi àcid de $\text{pH} = 2.7$.

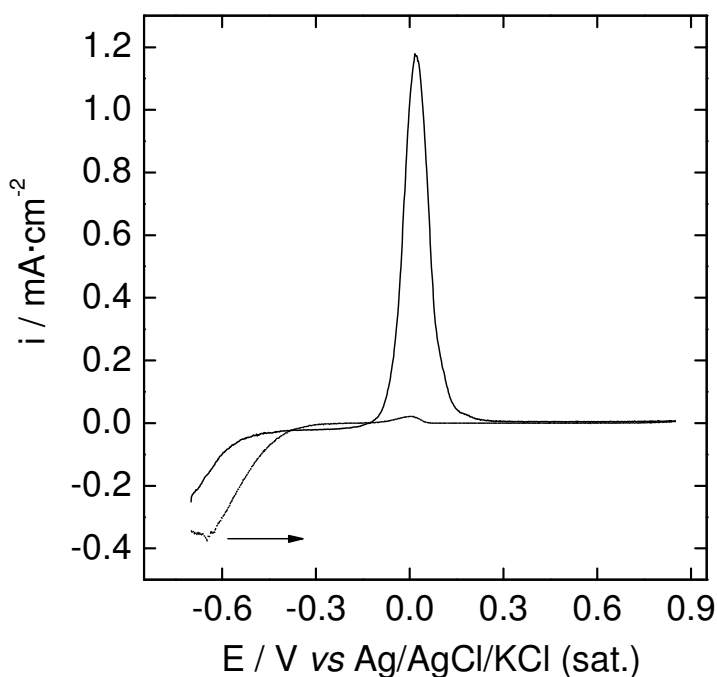


Figura 7. Corba voltamperomètrica per a un elèctrode de níquel policristal·lí en la finestra de potencials $[-0.7, 0.85] \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. Velocitat d'escombratge $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $\text{pH} = 2.7$. $T = 298 \text{ K}$.

S'observa la definició d'un pic anòdic a un potencial de pic $E_p = 0.016 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$, al qual correspon una densitat de corrent de pic de $i_p = 1.18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aquest pic anòdic marca la transició de l'estat actiu a l'estat passiu del níquel en aquestes condicions experimentals. Una sèrie d'espectres d'impedància electroquímica han estat enregistrats per a diferents potencials d'estabilització localitzats sobre la part creixent de la corba voltamperomètrica representada en la figura 7. Alguns d'aquests espectres experimentals s'han representat en la figura 8. Com es pot observar en la figura 8, a baixes freqüències es defineix un bucle capacitiu més o menys acabat segons el potencial aplicat.

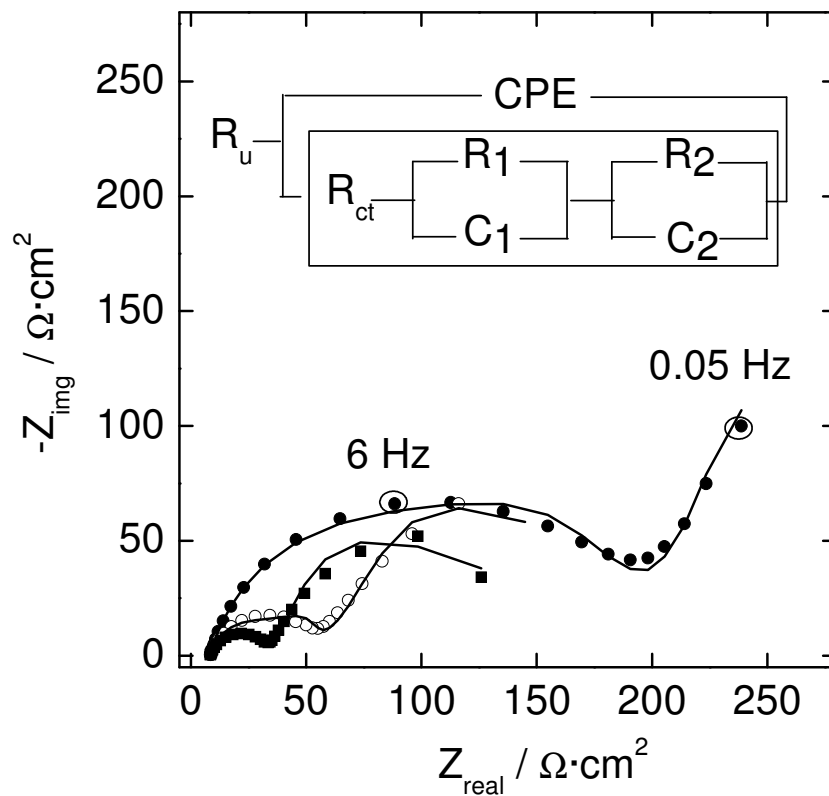
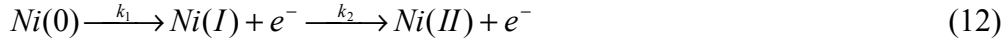


Figura 8. Espectres d'impedància electroquímica per a un elèctrode de níquel policristal·lí als potencials d'estabilització: $E_0 = -125 \text{ mV}$ (cercles plens), $E_0 = -50 \text{ mV}$ (cercles buits) i $E_0 = -25 \text{ mV}$ (quadrats plens). $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5\cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $\text{pH} = 2.7$. $T = 298 \text{ K}$. La línia contínua representa l'ajust al circuit equivalent de la part superior de la figura. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de $\text{Ag/AgCl/KCl (sat.)}$.

Els resultats obtinguts es poden interpretar considerant que el procés d'electrodissolució del níquel en medi àcid té lloc segons dues transferències mono-electròniques consecutives a través de la formació de les espècies intermèdies Ni(I) i Ni(II) [61,63,103,119,130,187]:



on el símbol *aq.* fa referència a espècies en dissolució. Es considera que les dues transferències mono-electròniques segueixen una cinètica de primer ordre respecte a la concentració de reactius, i que estan caracteritzades per les constants cinètiques k_1 i k_2 , les quals es considera que estan relacionades amb el potencial segons la llei de Butler-Volmer:

$$k_1 = k_{01} e^{b_1 E} \quad (14)$$

$$k_2 = k_{02} e^{b_2 E} \quad (15)$$

El procés caracteritzat per la constant cinètica k_3 representa la solubilització de l'espècie Ni(II) i conseqüent transport de les espècies Ni^{2+} al si de la dissolució [63]. Llavors la densitat de corrent faradaica associada al procés d'electrodissolució és:

$$i_F = nFS(k_1\Gamma_0 + k_2\Gamma_1) \quad (16)$$

on F és la constant de Faraday, S representa la superfície geomètrica de l'elèctrode, n és el nombre d'electrons posats en joc en cada transferència electrònica (en aquest cas $n = 1$) i Γ_0 i Γ_1 representen les concentracions superficials de les espècies Ni(0) i Ni(I) respectivament. En l'estat estacionari es compleix que:

$$k_1\Gamma_0 = k_2\Gamma_1 = k_3\Gamma_2 \rightarrow i_{F_{ee}} = 2FSk_1\Gamma_0 = 2FSk_2\Gamma_1 = 2FSk_3\Gamma_2 \quad (17)$$

on Γ_2 representa la concentració superficial de Ni(II). El balanç de massa aplicat a les espècies de Ni(I) i Ni(II) en la superfície electròica és:

$$\frac{d\Gamma_1}{dt} = k_1\Gamma_0 - k_2\Gamma_1 = r_1 - r_2 \quad (18)$$

$$\frac{d\Gamma_2}{dt} = k_2\Gamma_1 - k_3\Gamma_2 = r_2 - r_3 \quad (19)$$

on r_i representa la velocitat de reacció associada a cada pas elemental del mecanisme. Si s'aplica una petita pertorbació sinusoidal de potencial al voltant d'un determinat estat estacionari que correspon a un potencial d'estabilització E_0 , el desenvolupament en sèrie de Taylor de les equacions (16),(18), (19) escrites en el pla de Laplace és:

$$\frac{\Delta i_F}{SF} = \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} + \frac{\partial r_2}{\partial E}\right)\Delta E - \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0}\Delta\Gamma_2 + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} - \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0}\right)\Delta\Gamma_1 \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + p\right)\Delta\Gamma_1 = \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} - \frac{\partial r_2}{\partial E}\right)\Delta E - \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0}\Delta\Gamma_2 \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + p\right)\Delta\Gamma_1 = \frac{\partial r_2}{\partial E}\Delta E + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1}\Delta\Gamma_1 \quad (22)$$

on sols s'han considerat els termes de primer ordre ja que l'amplitud de la pertorbació és petita. En el sistema d'equacions (20)-(22), $p = j\omega$ representa la variable de Laplace. Dividint cada terme per Δi_F es defineix un sistema d'equacions per a $Z_F = \Delta E/\Delta i_F$, $\Delta\Gamma_1/\Delta i_F$ i $\Delta\Gamma_2/\Delta i_F$, el qual es pot fàcilment resoldre per mitjà de la regla de Kramer per a obtenir Z_F com [63]:

$$nFSZ_F = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} - \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ 0 & -\left(\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + p\right) & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ 0 & \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} & -\left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + p\right) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial r_1}{\partial E} + \frac{\partial r_2}{\partial E} & \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} - \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ \frac{\partial r_1}{\partial E} - \frac{\partial r_2}{\partial E} & -\left(\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + p\right) & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ \frac{\partial r_2}{\partial E} & \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} & -\left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + p\right) \end{vmatrix}} \quad (23)$$

Aquesta funció impedància faradaica és matemàticament equivalent a la impedància per al circuit equivalent de la figura 8:

$$Z_F = \frac{R_{ct} + R_1 + R_2 + (R_{ct}(R_1C_1 + R_2C_2) + R_1R_2(C_1 + C_2))j\omega - R_{ct}R_1R_2C_1C_2\omega^2}{1 + (R_1C_1 + R_2C_2)j\omega - R_1R_2C_1C_2\omega^2} \quad (24)$$

La comparació d'ambdues expressions ens permet definir un sistema d'equacions no lineal que relaciona els paràmetres cinètics amb els valors dels elements que constitueixen el circuit equivalent considerat de la figura 8:

$$\frac{\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + (\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1}) \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}}{2 \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}} = nFS(R_{ct} + R_1 + R_2) \quad (25)$$

$$\frac{\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}}{2 \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}} = nFS(R_{ct}(R_1C_1 + R_2C_2) + R_1R_2(C_1 + C_2)) \quad (26)$$

$$\frac{\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_2}{\partial E} + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}}{2 \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}} = R_1C_1 + R_2C_2 \quad (27)$$

$$\frac{\frac{\partial r_1}{\partial E} + \frac{\partial r_2}{\partial E}}{2 \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}} = R_1R_2C_1C_2 \quad (28)$$

$$\frac{1}{2 \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}} = nFSR_{ct}R_1R_2C_1C_2 \quad (29)$$

Aquest sistema d'equacions es pot simplificar amb l'objectiu de facilitar la seva resolució, considerant una sèrie d'hipòtesis simplificadores físicament raonables. Aquestes hipòtesis són la condició d'estat estacionari i que $k_1 \gg k_2, k_3$ [63]. Llavors el sistema d'equacions queda reduït a:

$$\frac{k_2 + k_3}{2k_1k_3b_2\Gamma_0} = nFS(R_{ct} + R_1 + R_2) \quad (30)$$

$$\frac{1}{2k_1k_3b_2\Gamma_0} = nFS(R_{ct}(R_1C_1 + R_2C_2) + R_1R_2(C_1 + C_2)) \quad (31)$$

$$\frac{1}{2k_3} = R_1C_1 + R_2C_2 \quad (32)$$

$$\frac{b_1 + b_2}{2k_1k_3b_2} = R_1R_2C_1C_2 \quad (33)$$

Amb l'objectiu d'obtenir informació cinètica sobre el procés d'electrodissolució del níquel en el medi àcid considerat, els espectres d'impedància experimentals s'han ajustat al circuit equivalent de la figura 8. R_U representa la resistència no compensada. S'ha obtingut un valor de $R_U = 6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ per a tots els potencials d'estabilització estudiats. La capacitat de doble capa s'ha representat com un element de fase constant (CPE) el qual considera les heterogeneïtats en la regió interfacial [188,189]. Els valors per als elements del circuit equivalent que resulten del procés d'ajust s'han representat en la taula 2 en funció del potencial d'estabilització.

La resolució del sistema d'equacions (30)-(33) ens permet obtenir valors per a les constants de velocitat k_1 , k_2 i k_3 , així com per a les concentracions superficials de Ni(I) i Ni(II), Γ_1 i Γ_2 respectivament. Aquests valors estan representats en la taula 3 en funció del potencial d'estabilització.

S'observa que la concentració de Ni(II) és superior a la concentració de Ni(I) en tot l'interval de potencials estudiat. A més, a mesura que el valor de la intensitat de corrent d'estat estacionari augmenta, també ho fa la concentració de Ni(II) a la superfície electròdica, mentre que la concentració de Ni(I) disminueix. Així sembla que es produeix una acumulació de Ni(II) a la superfície electròdica amb el potencial en aquestes condicions experimentals.

Taula 2. Valors per als elements del circuit equivalent de la figura 8 en funció del potencial d'estabilització que resulten de l'ajust dels espectres experimentals. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

E / V	n	A /	R _{ct} /	R ₁ /	C ₁ /	R ₂ /	C ₂ /
		F·cm ⁻² ·s ⁿ	Ω·cm ²	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	Ω·cm ²	F·cm ⁻²
-0.125	0.85	1.6·10 ⁻⁴	215	60	9.8·10 ⁻⁴	275	2.8·10 ⁻³
-0.100	0.85	1.9·10 ⁻⁴	150	45	8.7·10 ⁻⁴	260	2.0·10 ⁻³
-0.075	0.85	2.1·10 ⁻⁴	75	30	6.1·10 ⁻⁴	240	1.5·10 ⁻³
-0.050	0.85	1.5·10 ⁻⁴	35	15	5.9·10 ⁻⁴	125	1.3·10 ⁻³
-0.025	0.85	1.0·10 ⁻⁴	20	10	6.5·10 ⁻⁴	100	1.2·10 ⁻³

Taula 3. Valors obtinguts en funció del potencial d'estabilització per als paràmetres cinètics corresponents a l'electrodissolució del níquel en medi àcid. També estan representats els valors del corrent d'estat estacionari per a cada cas. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

E / V	i /	k ₁ /	k ₂ /	k ₃ /	Γ ₁ /	Γ ₂ /
	μA·cm ⁻²	s ⁻¹	s ⁻¹	s ⁻¹	mol·cm ⁻²	mol·cm ⁻²
-0.125	191	27	0.2	0.1	5.0·10 ⁻⁹	1.0·10 ⁻⁸
-0.100	274	45	0.4	0.1	3.7·10 ⁻⁹	1.5·10 ⁻⁸
-0.075	533	94	0.8	0.2	3.5·10 ⁻⁹	1.5·10 ⁻⁸
-0.050	1130	168	1.8	0.3	3.3·10 ⁻⁹	2.0·10 ⁻⁸
-0.025	2172	277	3.4	0.5	3.2·10 ⁻⁹	2.2·10 ⁻⁸

La dependència amb el potencial de les constants cinètiques obtingudes per a les dues transferències mono-electròniques segueix una relació de tipus Butler-Volmer, com es pot comprovar en la figura 9.

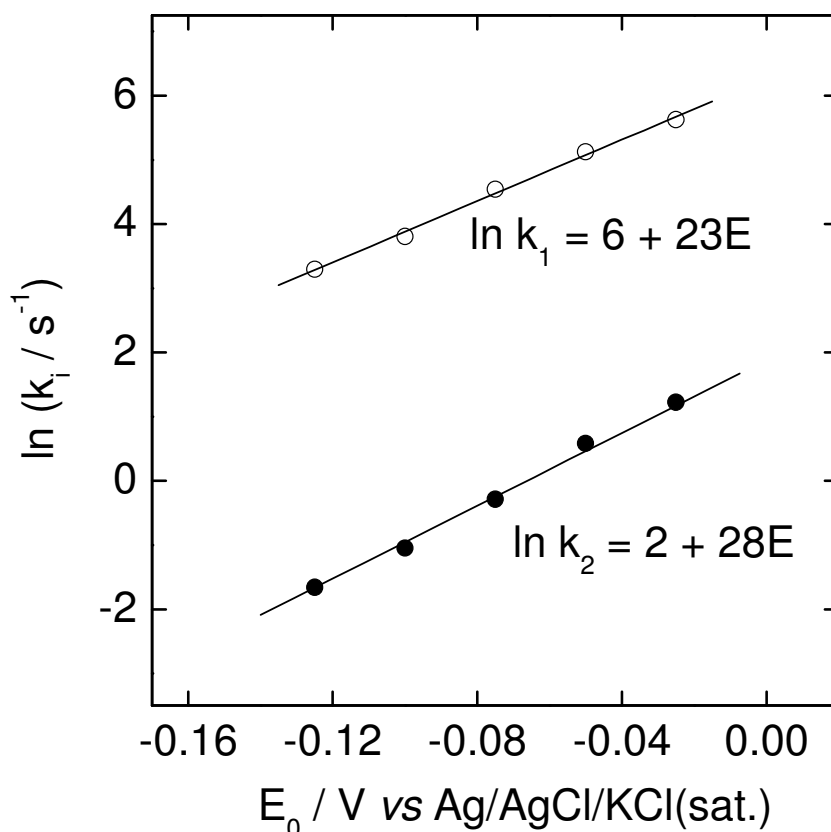


Figura 9. Representació del $\ln k_i$ front al potencial d'estabilització E_0 per al procés d'electrodissolució del níquel policristal·lí. 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 . pH = 2.7. T = 298 K.

En aquesta figura s'han representat el logaritme neperià de k_1 i k_2 en funció del potencial, la qual cosa ens permet obtenir els valors dels paràmetres b_i per ambdues transferències electròniques. S'ha obtingut un valor de $b_1 = 23 V^{-1}$ per a la primera mono-transferència i de $b_2 = 28 V^{-1}$ per a la segona. A més, en tot l'interval de potencials estudiat, es troba que $k_2 > k_3$.

3.3. Electrodisolució del níquel en medi àcid: transició de l'estat actiu a l'estat passiu.

Els espectres d'impedància enregistrats a potencials d'estabilització situats sobre la part descendent de la corba de polarització representada en la figura 10, que corresponen a un elèctrode de níquel policristal·lí en un medi àcid sulfat de $\text{pH} = 2.7$, mostren un bucle capacitiu a baixes freqüències, però en aquest cas, aquest bucle té associat una constant de temps negativa, com es pot veure en la figura 11. En la figura 11 s'ha representat l'espectre de impedàncies enregistrat al punt A de la corba de polarització de la figura 10.

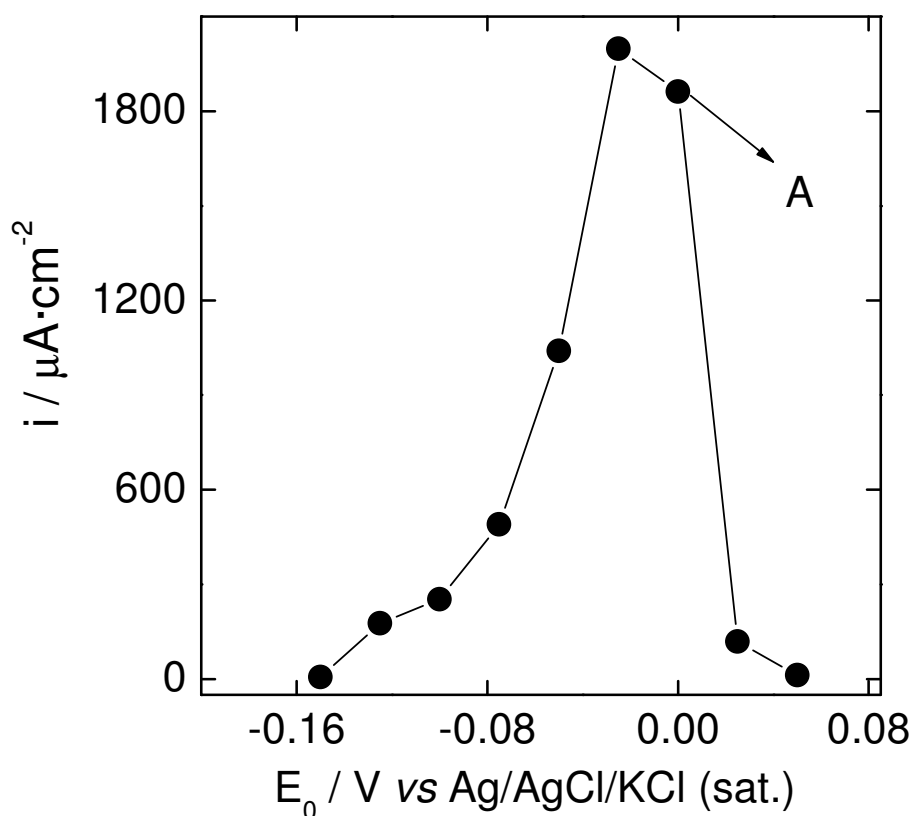


Figura 10. Corba de polarització per a un elèctrode de níquel policristal·lí. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $\text{pH} = 2.7$. $T = 298 \text{ K}$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.). Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts.

La forma que presenta l'espectre de impedàncies de la figura 11 enregistrat a un potencial d'estabilització corresponent a la transició de l'estat actiu a l'estat passiu per al níquel en aquestes condicions experimentals, així com el bucle capacitiu a baixes freqüències discutit a l'apartat anterior, ja han estat observats prèviament per altres autors [190] en el cas del níquel.

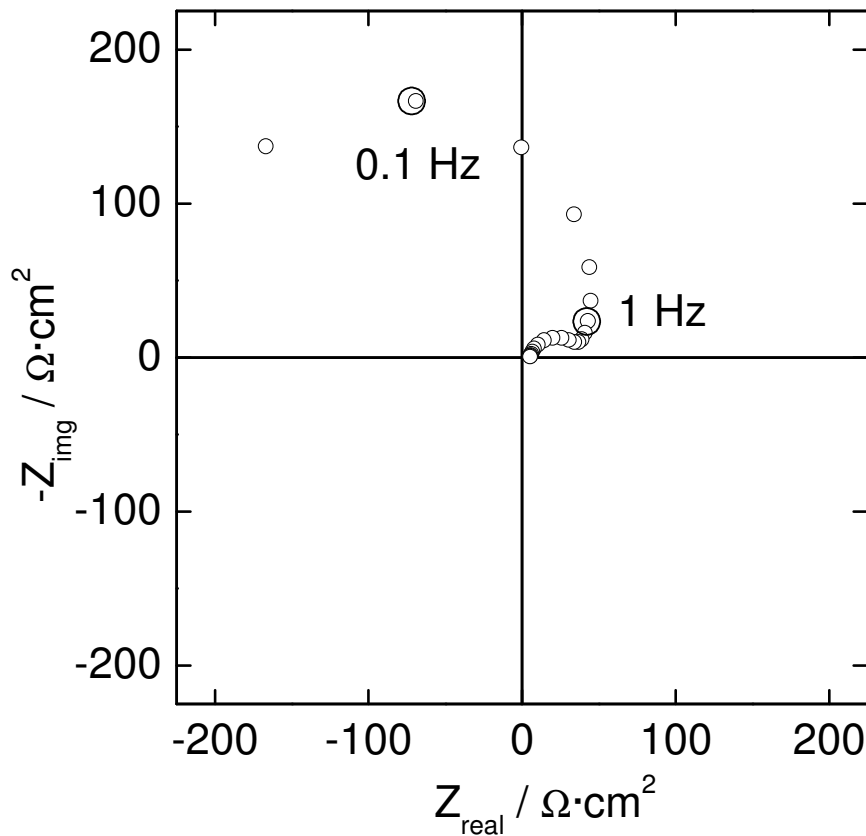


Figura 11. Espectre d'impedància electroquímica enregistrat al potencial d'estabilització $E_0 = 0 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$ (punt A en la corba de polarització de la figura 10).

Amb l'objectiu d'intentar una explicació quantitativa que expliqui l'aparició de la constant de temps negativa en aquest cas, es pot considerar que el mecanisme d'electrodissolució del níquel a potencials anòdics relativament elevats queda simplificat de la següent manera:





Ja hem vist a l'apartat anterior que l'electrodissolució del níquel en aquestes condicions experimentals resulta en una acumulació de Ni(II) en la superfície electròdica, és a dir, en un augment progressiu de la concentració superficial Γ_2 . Ara considerem que, a partir d'un determinat potencial, part d'aquest Ni(II) es transforma en una espècie passivant que bloqueja la superfície electròdica en una fracció θ [191,192], i a més que la fracció de superfície recoberta és proporcional a la concentració de Ni(II):

$$\theta = K\Gamma_2 \quad (36)$$

on la constant K té les dimensions adequades. Llavors la densitat de corrent mesurada en aquest cas és:

$$i = i_F(1 - \theta) \quad (37)$$

on:

$$i_F = 2FSk_1\Gamma_0 \quad (38)$$

és la intensitat de corrent associada al procés d'electrodissolució. A més, el balanç de massa aplicat a les espècies de Ni(II) en la superfície electròdica és:

$$\frac{d\Gamma_2}{dt} = k_1\Gamma_0 - k_3\Gamma_2 \quad (39)$$

Seguint un procediment similar al descrit a l'apartat anterior obtenim que:

$$2FSZ_F = \frac{1}{b_1k_1\Gamma_0} + \frac{k_1}{b_1k_1\Gamma_0} \frac{1}{k_3 + j\omega} \quad (40)$$

Z_F és la impedància faradaica per al procés d'electrodissolució del níquel considerant el mecanisme descrit per les equacions (34)-(35). A més:

$$\frac{\Delta\Gamma_2}{\Delta E} = \frac{k_1b_1\Gamma_0}{k_1 + k_3 + j\omega} \quad (41)$$

i calculant variacions en l'equació (37) tenim que:

$$\Delta i = \Delta i_F (1 - \theta) - i_F \Delta \theta \quad (42)$$

amb la qual cosa, la impedància $Z = \frac{\Delta E}{\Delta i}$ en aquest cas és igual a:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_F} (1 - \theta) - i_F \frac{\Delta \theta}{\Delta E} = \frac{1}{Z_F} (1 - \theta) - i_F K \frac{\Delta \theta_2}{\Delta E} \quad (43)$$

$$2FSZ = \frac{1}{(1 - \theta)k_1 b_1 \Gamma_0} + \frac{\left(k_1 + \frac{Kk_1 \Gamma_0}{(1 - \theta)} \right) / (k_1 b_1 \Gamma_0 (1 - \theta))}{\frac{k_3 (1 - 2\theta)}{1 - \theta} + j\omega} \quad (43')$$

La funció impedància definida per l'equació (43') presenta un valor mínim a baixes freqüències que està caracteritzat per una freqüència:

$$\omega^{Z_{Fimag} \text{ minimum}} = \pm \left(\frac{k_3 (1 - 2\theta)}{1 - \theta} \right) \quad (44)$$

D'acord amb l'equació (44) si $\theta > 0.5$ una constant de temps negativa s'observaria en l'espectre de impedàncies a baixes freqüències. És a dir, si més de la meitat de la superfície està recoberta per espècies passivants, llavors una constant de temps negativa s'observaria en l'espectre de impedàncies experimental a baixes freqüències. En l'espectre de la figura 11, si considerem un valor de $k_3 = 0.5 \text{ s}^{-1}$, considerant que $\omega^{Z_{Fimag} \text{ minimum}} = 0.63 \text{ s}^{-1}$, llavors $\theta = 0.69$. Les expressions per a la part real i imaginària de la funció impedància quan la component imaginària assoleix un valor mínim estan donades per:

$$FSZ_{Fimag}^{Z_{Fimag} \text{ minimum}} = \frac{\mp 1}{2k_1 \Gamma_0 b_1 (1 - \theta)} \frac{k_3 \theta + k_1 (1 - \theta)}{k_3 (1 - 2\theta)} \quad (45)$$

la qual sempre té un valor negatiu, i:

$$FSZ_{Freal}^{Z_{Fimag} \text{ minimum}} = \frac{1}{2} \frac{1}{k_1 \Gamma_0 b_1} \frac{(k_1 + k_3)}{k_3 (1 - 2\theta)} \quad (46)$$

la qual pot assolir valors negatius si $\theta > 0.5$, al igual que la resistència de polarització, definida com:

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_F = \frac{k_1 + k_3}{k_1 \Gamma_0 b_1 k_3 (1 - 2\theta)} \quad (47)$$

la qual és una mesura de la pendent de la corba de polarització en cada potencial. Un valor de R_p negatiu indica que estem en la part descendent de dita corba. Podem concloure llavors que la transició de l'estat actiu a l'estat passiu del níquel en aquestes condicions experimentals procedeix en dues etapes, una acumulació de Ni(II) a la superfície electròdica i, assolit un determinat valor, una progressiva transformació d'aquest Ni(II) no passivant en espècies passivants. Aquest resultat està d'acord amb les conclusions dels estudis el·lipsomètrics de Bockris *et al.* [67] i Reddy *et al.* [68,69].

3.4. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de l'anió i de l'oxigen en dissolució.

En la figura 12 s'han representat les corbes de polarització mesurades per a un elèctrode de níquel policristal·lí en medi àcid de pH = 2.7 per a les següents dissolucions electrolítiques: 0.245 M K₂SO₄, 0.005 M H₂SO₄, cercles plens (absència d'oxigen) i cercles buits (presència d'oxigen), i 0.490 M KNO₃, 0.01 M HNO₃, triangles plens (absència d'oxigen) i triangles buits (presència d'oxigen).

Com es pot veure a la figura 12, en el cas del medi àcid sulfat, la presència d'oxigen produeix una disminució considerable en els valors mesurats per a les intensitats de corrent d'estat estacionari, i a més, la transició de l'estat actiu a l'estat passiu es produeix a potencials més catòdics que quan la dissolució electrolítica ha estat prèviament desoxigenada passant Ar.

En el cas del medi àcid nítrat el comportament és diferent, i en aquest cas, les intensitats de corrent d'estat estacionari mesurades en presència d'oxigen són majors. Però la transició a l'estat passiu es produeix al mateix potencial d'estabilització en ambdós casos. A més, la intensitat de corrent mesurada en presència d'oxigen al potencial d'estabilització $E_0 = -0.150 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$ és clarament negativa indicant que el procés predominant és reductiu. S'observa que, en absència d'oxigen, les intensitats d'estat estacionari mesurades són majors en el medi àcid sulfat que en el medi àcid nítrat, mentre que en aquest darrer cas la transició a l'estat passiu es produeix a potencials d'estabilització més catòdics.

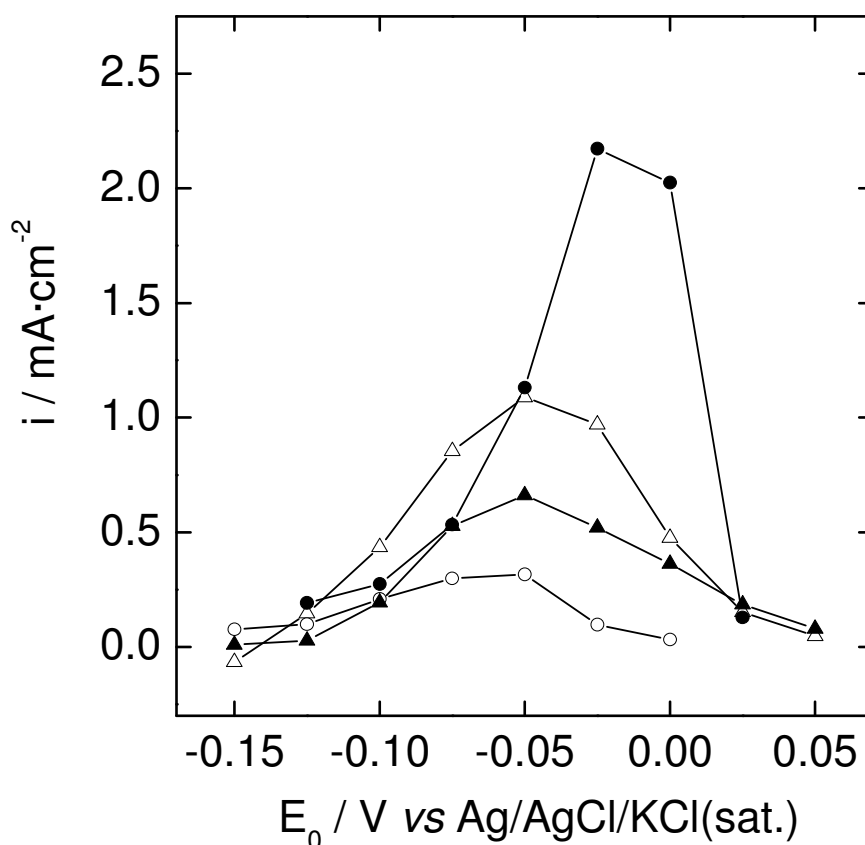


Figura 12. Corbes de polarització per a un elèctrode de níquel policristal·lí. pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K₂SO₄, 5·10⁻³ M H₂SO₄: cercles plens (absència d'oxigen), cercles buits (presència d'oxigen); 0.490 M KNO₃, 0.01 M HNO₃: triangles plens (absència d'oxigen), triangles buits (presència d'oxigen). Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.). Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts.

La presència d'oxigen o nitrats en el medi àcid tendeix a desplaçar el potencial de corrosió de la cel·la cap a valors més anòdics. Aquest efecte és més pronunciat en el medi àcid nítric en presència d'oxigen. En aquestes condicions experimentals hem de considerar la reducció del nítric i de l'oxigen dissolt [133,193,194]. El nítric i l'oxigen tenen tendència a ocupar els llocs actius sobre la superfície de níquel, i és per això que es necessiten majors potencials anòdics perquè el procés d'electrodissolució esdevinga dominant. A més, la reducció de l'ió nítric consumeix H^+ a la interfase electròica [194], de manera que aquests canvis locals de pH jugaran un paper important en el procés d'electrodissolució en aquest cas. Si considerem que el procés de reducció de l'oxigen segueix un mecanisme com el considerat per Wiart *et al.* en el cas de l'electrodissolució del zinc en medi àcid dèbil [133], llavors es produirà un increment en la concentració superficial de OH^- , la qual té associada dos efectes principals: un increment en les corrents d'electrodissolució per a potencials d'estabilització relativament poc anòdics [119], i un increment en l'estabilitat dels complexos de Ni(II) electrogenerats en el procés d'electrodissolució, d'acord amb l'equació (2). Com es pot veure a la figura 12, hi ha una combinació d'ambdós efectes en el cas de l'electrodissolució del níquel en el medi àcid nítric, en absència i presència d'oxigen a la dissolució, mentre que en el cas de l'electrodissolució del níquel en el medi àcid sulfat en presència d'oxigen, és el segon efecte el que predomina, de manera que la transició a l'estat passiu es produeix a potencials d'estabilització menys anòdics.

Els espectres d'impedància mesurats per al procés d'electrodissolució del níquel al potencial d'estabilització $E_0 = -0.075 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$ s'han representat en la figura 13 en el cas d'un medi àcid sulfat (cercles oberts) i d'un medi àcid nítric (cercles plens) en absència d'oxigen. Com es pot observar a la figura 13, a baixes freqüències es

defineix un bucle capacitiu en ambdós casos, i això ocorre per a tots els potencials d'estabilització estudiats i a més en presència d'oxigen en la dissolució.

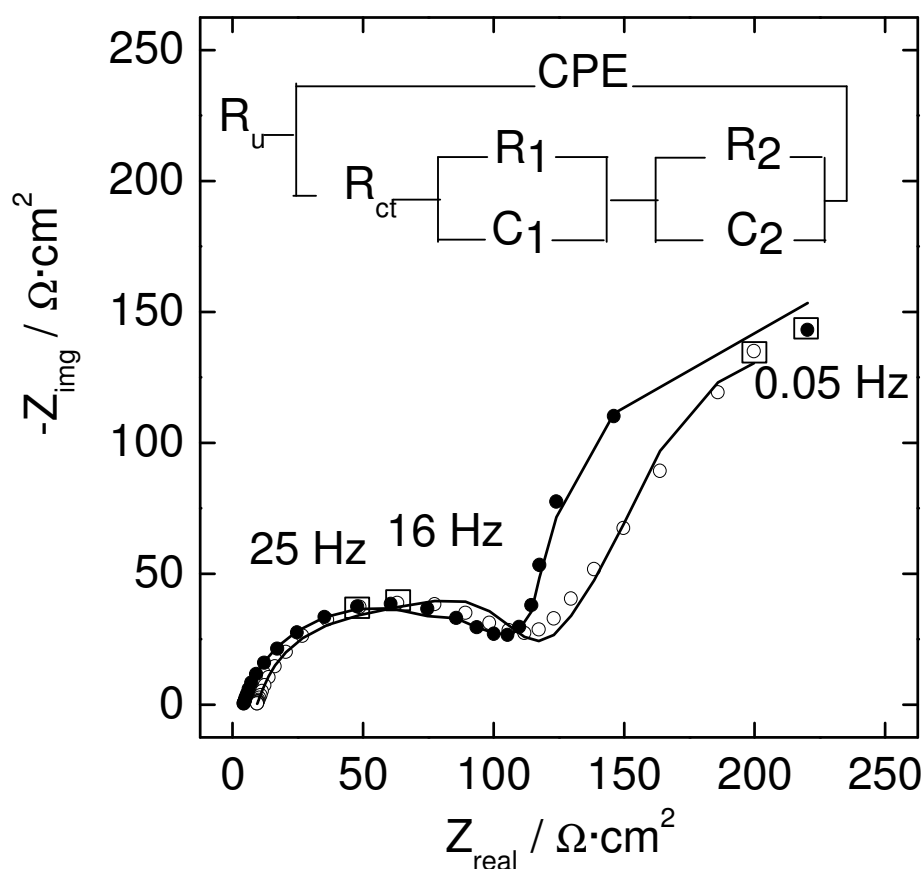


Figura 13. Espectres d'impedància electroquímica enregistrats per a un elèctrode de níquel al potencial d'estabilització $E_0 = -0.075 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. $\text{pH} = 2.7$. $T = 298 \text{ K}$. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (cercles buits), 0.490 M KNO_3 , 0.01 M HNO_3 (cercles plens). Absència d'oxigen. Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts.

Conseqüentment, els espectres d'impedància han estat ajustats al circuit equivalent de la figura 13 amb l'objectiu d'obtenir informació cinètica d'acord amb el procediment descrit a l'apartat anterior. Els valors per als elements del circuit que s'obtenen del procés d'ajust estan tabulats en les taules 4 i 5 per als medis àcid sulfat i àcid nítrat en absència d'oxigen, i en les taules 6 i 7 per als medis àcid sulfat i àcid nítrat en presència d'oxigen, en funció del potencial d'estabilització.

Taula 4. Valors per als elements del circuit equivalent que resulten de l'ajust dels espectres experimentals en el cas del medi àcid sulfat en absència d'oxigen en la dissolució. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.). En tots els casos $R_U = 6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. R_P representa la resistència de polarització.

E / V	n	A / F·cm ⁻² ·s ⁿ	R _{ct} / Ω·cm ²	R ₁ / Ω·cm ²	C ₁ / F·cm ⁻²	R ₂ / Ω·cm ²	C ₂ / F·cm ⁻²	R _p / Ω·cm ²
-0.125	0.85	1.6·10 ⁻⁴	215	60	9.8·10 ⁻⁴	275	2.8·10 ⁻³	550
-0.100	0.85	1.9·10 ⁻⁴	150	45	8.7·10 ⁻⁴	260	2.0·10 ⁻³	455
-0.075	0.85	2.1·10 ⁻⁴	75	30	6.1·10 ⁻⁴	240	1.5·10 ⁻³	345
-0.050	0.85	1.5·10 ⁻⁴	35	15	5.9·10 ⁻⁴	125	1.3·10 ⁻³	175
-0.025	0.85	1.0·10 ⁻⁴	20	10	6.5·10 ⁻⁴	100	1.2·10 ⁻³	130

Taula 5. Valors per als elements del circuit equivalent que resulten de l'ajust dels espectres experimentals en el cas del medi àcid nítrat en absència d'oxigen en la dissolució. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.). En tots els casos $R_U = 64 \Omega \cdot \text{cm}^2$. R_P representa la resistència de polarització.

E / V	n	A / F·cm ⁻² ·s ⁿ	R _{ct} / Ω·cm ²	R ₁ / Ω·cm ²	C ₁ / F·cm ⁻²	R ₂ / Ω·cm ²	C ₂ / F·cm ⁻²	R _p / Ω·cm ²
-0.125	0.87	4.2·10 ⁻⁵	1750	185	3.4·10 ⁻⁴	385	26·10 ⁻⁴	2320
-0.100	0.82	10·10 ⁻⁵	240	10	2.2·10 ⁻⁴	215	50·10 ⁻⁴	465
-0.075	0.79	15·10 ⁻⁵	105	6	4.8·10 ⁻⁴	310	50·10 ⁻⁴	420
-0.050	0.85	11·10 ⁻⁵	75	25	4.0·10 ⁻⁴	500	32·10 ⁻⁴	600

Taula 6. Valors per als elements del circuit equivalent que resulten de l'ajust dels espectres experimentals en el cas del medi àcid sulfat en presència d'oxigen en la dissolució. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.). En tots els casos $R_U = 6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. R_p representa la resistència de polarització.

E / V	n	A / F·cm⁻²·sⁿ	R_{ct} / Ω·cm²	R₁ / Ω·cm²	C₁ / F·cm⁻²	R₂ / Ω·cm²	C₂ / F·cm⁻²	R_p / Ω·cm²
-0.125	0.81	$2.8 \cdot 10^{-4}$	315	95	$4.0 \cdot 10^{-3}$	950	$18 \cdot 10^{-3}$	1360
-0.100	0.81	$2.8 \cdot 10^{-4}$	200	65	$5.4 \cdot 10^{-3}$	2700	$14 \cdot 10^{-3}$	2965
-0.075	0.81	$2.4 \cdot 10^{-4}$	135	50	$4.8 \cdot 10^{-3}$	10000	$8.0 \cdot 10^{-3}$	10185
-0.050	0.82	$2.2 \cdot 10^{-4}$	140	45	$4.2 \cdot 10^{-3}$	20000	$6.8 \cdot 10^{-3}$	20185

Taula 7. Valors per als elements del circuit equivalent que resulten de l'ajust dels espectres experimentals en el cas del medi àcid nítrat en presència d'oxigen en la dissolució. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.). En tots els casos $R_U = 46 \Omega \cdot \text{cm}^2$. R_p representa la resistència de polarització.

E / V	n	A / F·cm⁻²·sⁿ	R_{ct} / Ω·cm²	R₁ / Ω·cm²	C₁ / F·cm⁻²	R₂ / Ω·cm²	C₂ / F·cm⁻²	R_p / Ω·cm²
-0.125	0.85	$8.8 \cdot 10^{-5}$	255	45	$5.0 \cdot 10^{-4}$	150	$6.4 \cdot 10^{-3}$	450
-0.100	0.85	$11 \cdot 10^{-5}$	120	40	$6.0 \cdot 10^{-4}$	110	$8.2 \cdot 10^{-3}$	270
-0.075	0.85	$11 \cdot 10^{-5}$	68	25	$5.8 \cdot 10^{-4}$	93	$6.2 \cdot 10^{-3}$	185
-0.050	0.85	$12 \cdot 10^{-5}$	60	20	$8.0 \cdot 10^{-4}$	200	$5.4 \cdot 10^{-3}$	280

A més, estan representats els valors de les resistències de polarització en cada cas, l'evolució de les quals amb el potencial d'estabilització és consistent amb la forma de la corba de polarització corresponent.

Els valors obtinguts per als valors de les constants cinètiques k_1 i k_2 estan representats en la figura 14, per al medi àcid sulfat, i la figura 15, per al medi àcid nítrat, respectivament, en forma de plots $\ln k_i$ vs E_0 .

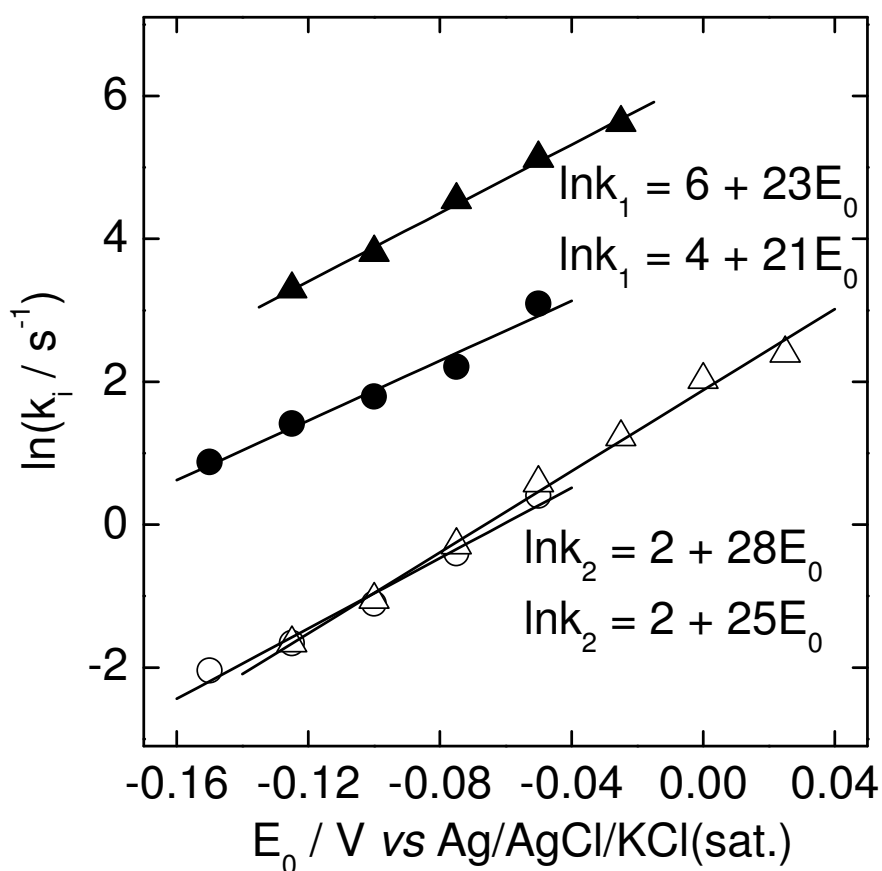


Figura 14. Representació de $\ln k_i$ vs E_0 . pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 . Absència d'oxigen (triangles). Presència d'oxigen (cercles).

Com es pot veure en les figures 14 i 15, la presència d'oxigen en la dissolució no modifica els valors de k_2 , mentre que els valors de k_1 sí es veuen afectats. Aquestes modificacions depenen de l'efecte predominant degut a la presència d'oxigen:

estabilització de les espècies de Ni(II) (medi àcid sulfat) o afavoriment de l'electrodissolució del níquel (medi àcid nítrat).

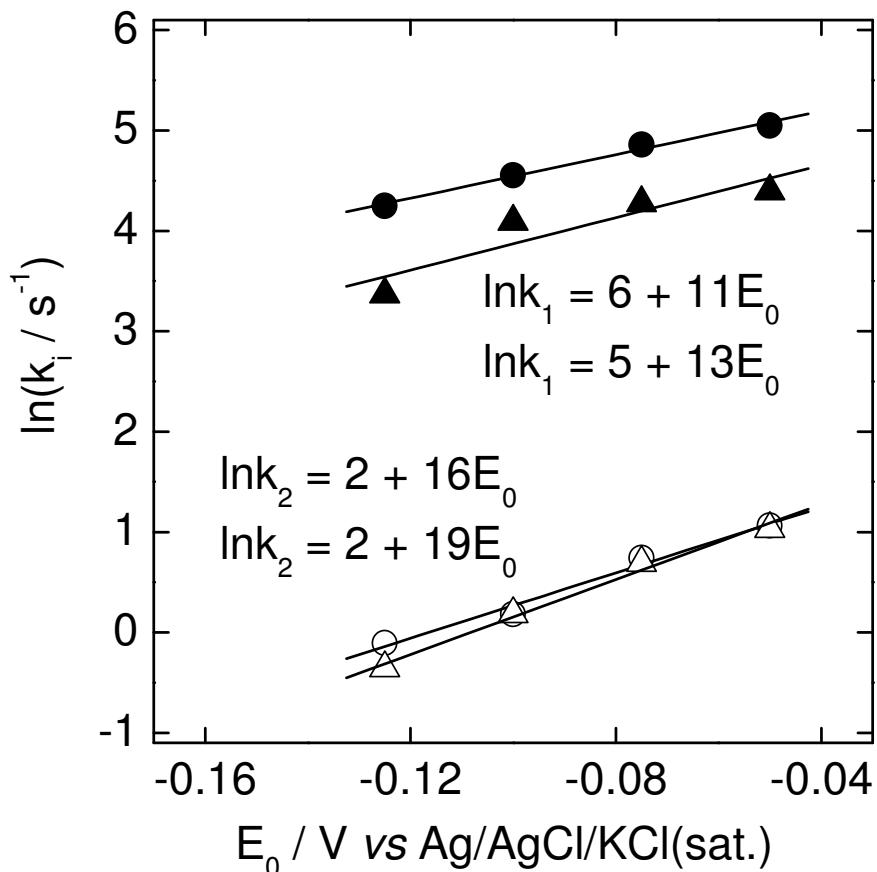


Figura 15. Representació de $\ln k_i$ vs E_0 . pH = 2.7. T = 298 K. 0.490 M KNO_3 , 0.01 M HNO_3 . Absència d'oxigen (triangles). Presència d'oxigen (cercles).

Els valors resultants per a k_3 i les concentracions superficials de Ni(I) i Ni(II) (Γ_1 i Γ_2 , respectivament) estan tabulats en les taules 8 i 9 en el cas del medi àcid sulfat en absència i presència d'oxigen, i en les taules 10 i 11 en el cas del medi àcid nítrat en absència i presència d'oxigen, respectivament.

En el cas del medi àcid sulfat (taules 8 i 9), els valors de Γ_1 tenen tendència a disminuir amb el potencial d'estabilització, mentre que els valors de Γ_2 augmenten. A més, els valors de k_3 són molt petits i no varien en el cas de presència d'oxigen en la

dissolució. Aquests fets, juntament amb els valors considerablement més grans de Γ_2 en la Taula 9 en presència d'oxigen, són consistents amb una major estabilitat de les espècies de Ni(II) electrogenerades en el procés d'electrodissolució.

Taula 8. Valors obtinguts per a k_3 i les concentracions superficials de Ni(I) i Ni(II) en funció del potencial d'estabilització. 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 . Absència d'oxigen. pH = 2.7. T = 298 K.

E / V	$k_3 /$ s^{-1}	$\Gamma_1 /$ $mol \cdot cm^{-2}$	$\Gamma_2 /$ $mol \cdot cm^{-2}$
-0.125	0.1	$5.0 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
-0.100	0.1	$3.7 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
-0.075	0.2	$3.5 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
-0.050	0.3	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
-0.025	0.5	$3.2 \cdot 10^{-9}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$

Taula 9. Valors obtinguts per a k_3 i les concentracions superficials de Ni(I) i Ni(II) en funció del potencial d'estabilització. 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 . Presència d'oxigen. pH = 2.7. T = 298 K.

E / V	$k_3 /$ s^{-1}	$\Gamma_1 /$ $mol \cdot cm^{-2}$	$\Gamma_2 /$ $mol \cdot cm^{-2}$
-0.125	0.03	$2.7 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$
-0.100	0.02	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$3.6 \cdot 10^{-8}$
-0.075	0.02	$2.3 \cdot 10^{-9}$	$5.2 \cdot 10^{-8}$
-0.050	0.03	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$5.5 \cdot 10^{-8}$

Taula 10. Valors obtinguts per a k_3 i les concentracions superficials de Ni(I) i Ni(II) en funció del potencial d'estabilització. 0.490 M KNO_3 , 0.01 M HNO_3 . Absència d'oxigen. pH = 2.7. T = 298 K.

E / V	$k_3 /$ s^{-1}	$\Gamma_1 /$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Gamma_2 /$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$
-0.125	0.3	$0.2\cdot 10^{-9}$	$0.3\cdot 10^{-9}$
-0.100	0.5	$0.8\cdot 10^{-9}$	$2.2\cdot 10^{-9}$
-0.075	0.5	$1.4\cdot 10^{-9}$	$8.8\cdot 10^{-9}$
-0.050	0.3	$1.2\cdot 10^{-9}$	$17\cdot 10^{-9}$

Taula 11. Valors obtinguts per a k_3 i les concentracions superficials de Ni(I) i Ni(II) en funció del potencial d'estabilització. 0.490 M KNO_3 , 0.01 M HNO_3 . Presència d'oxigen. pH = 2.7. T = 298 K.

E / V	k_3 / s^{-1}	$\Gamma_1 /$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Gamma_2 /$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$
-0.125	0.5	$0.8\cdot 10^{-9}$	$1.5\cdot 10^{-9}$
-0.100	0.5	$1.9\cdot 10^{-9}$	$4.3\cdot 10^{-9}$
-0.075	0.7	$2.1\cdot 10^{-9}$	$6.2\cdot 10^{-9}$
-0.050	0.5	$1.9\cdot 10^{-9}$	$11\cdot 10^{-9}$

En el cas del medi àcid nítrat (taules 10 i 11) els valors de Γ_1 són més petits que en el cas del medi àcid sulfat, degut a la presència dels productes resultants de la reducció del nítrat [193,194]. Els valors de Γ_2 , encara que més petits, també augmenten

amb el potencial d'estabilització. Els valors obtinguts per a k_3 són majors que en el cas del medi àcid sulfat.

Tots aquest resultats experimentals han estat analitzats i discutits en aquest apartat i els anteriors dins l'esquema conceptual desenvolupat per Sato *et al.* per tal d'explicar l'efecte dels anions en el procés de corrosió de metalls com el Fe, Pb, Ni... [64-66]. Tal com s'ha indicat en la introducció, en el cas del níquel, l'aplicació d'aquest marc conceptual està justificada pels treballs el·lipsomètrics de Bockris *et al.* [67] i Reddy *et al.* [68,69], i per mesures espectroscòpiques més recents [195,196]. Segons aquest esquema, el procés d'electrodissolució anòdica tendeix a acumular càrrega positiva a la interfase electròdica, la qual ha de ser balancejada pels anions presents en el medi. Així es desenvoluparan estructures interfacials les quals poden ésser selectives als cations o als anions depenent dels anions presents en el medi [64,65], de la seva càrrega, grandària, coeficients de transferència de massa i solubilitat de la respectiva sal. Els ions sulfat actuen com càrregues fixes negatives de manera que confereixen a l'estructura un caire selectiu als cations, mentre que en presència de l'ió nitrat l'estructura desenvolupada té un caire selectiu als anions [65]. Un esquema de l'estructura de la interfase electròdica durant el procés d'electrodissolució es pot veure representat en la figura 16.

En el primer cas, estructura interfacial selectiva als cations, els ions OH^- tendeixen a acumular-se a la interfase [65], de manera que els valors per a la concentració superficial de Ni(II) tendiran a ser més elevats i les espècies de Ni(II) més estables. En el segon cas, estructura interfacial selectiva als anions, són els protons els que tenen tendència a acumular-se a la interfase [65], i això explica perquè els valors de k_3 obtinguts en el medi àcid nitrat són més elevats, ja que l'acidificació de la interfase afavoriria la dissociació de les espècies de Ni(II). Les variacions de k_3 amb el potencial

poden ser explicades si es considera una component migratòria en el procés de transferència de massa [197].

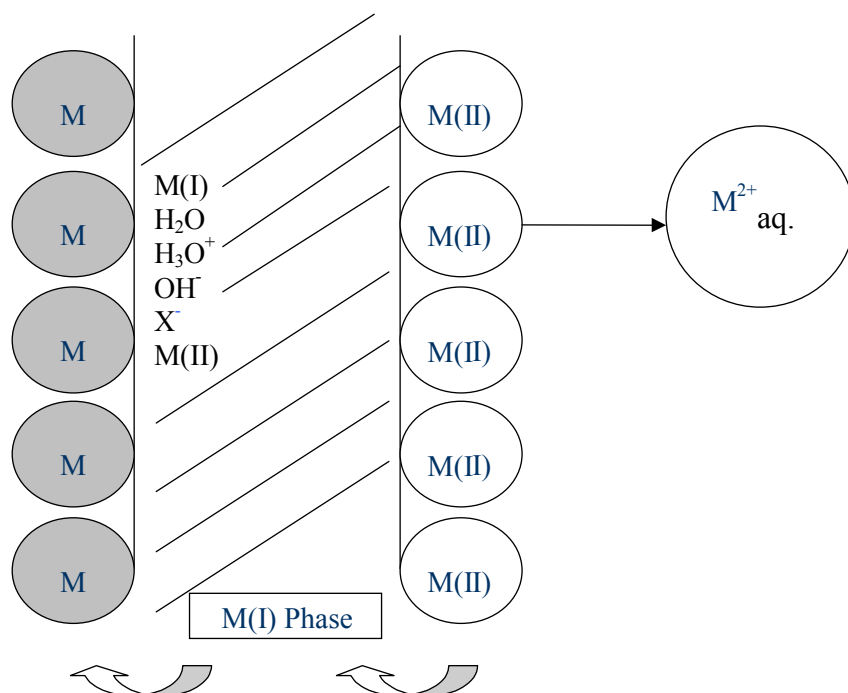


Figura 16. Representació esquemàtica de la interfase electròica durant el procés d'electrodissolució del metall.

El tipus d'estructura desenvolupada a la interfase té un paper fonamental en el procés de transició de l'estat actiu a l'estat passiu. El medi àcid sulfat afavoreix la formació d'una capa passiva a través d'un canvi en l'estructura interfacial, esdevenint aquesta de caire bipolar (selectiva als anions en la zona interna i selectiva als cations en la zona externa) [64,65]. D'acord amb estudis espectroscòpics recents [195,196], en el cas del níquel aquesta capa bipolar està formada inicialment per $\text{Ni}(\text{OH})_2$ més o menys hidratat el qual té tendència a deshidratar-se a potencials d'estabilització més anòdics fins generar una estructura bicapa per a la capa passiva sobre níquel [198,199]. Com hem vist a l'apartat anterior, en el cas del medi àcid sulfat en absència d'oxigen en el medi es definien constants de temps negatives en la zona de pendent negativa en la

corba de polarització per a valors del recobriment θ (fracció de superfície coberta) per espècies passivants superiors a 0.5. En el cas en què l'oxigen està present en el medi el comportament experimental és distint, tal com es pot observar en la figura 17. En la figura 17 està representat l'espectre de impedàncies enregistrat al potencial d'estabilització $E_0 = -0.025 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ en el cas del medi sulfat àcid en presència d'oxigen. Com es pot observar, no es defineix cap constant de temps negativa encara que la pendent de la corba de polarització en aquest punt és negativa. Aquest fet es pot explicar si es considera ja una estructura passivant perfectament desenvolupada en aquest interval de potencials [187]. A baixes freqüències s'observa una component difusiva, possiblement associada al transport d'espècies de caire iònic a través de la capa passiva [198].

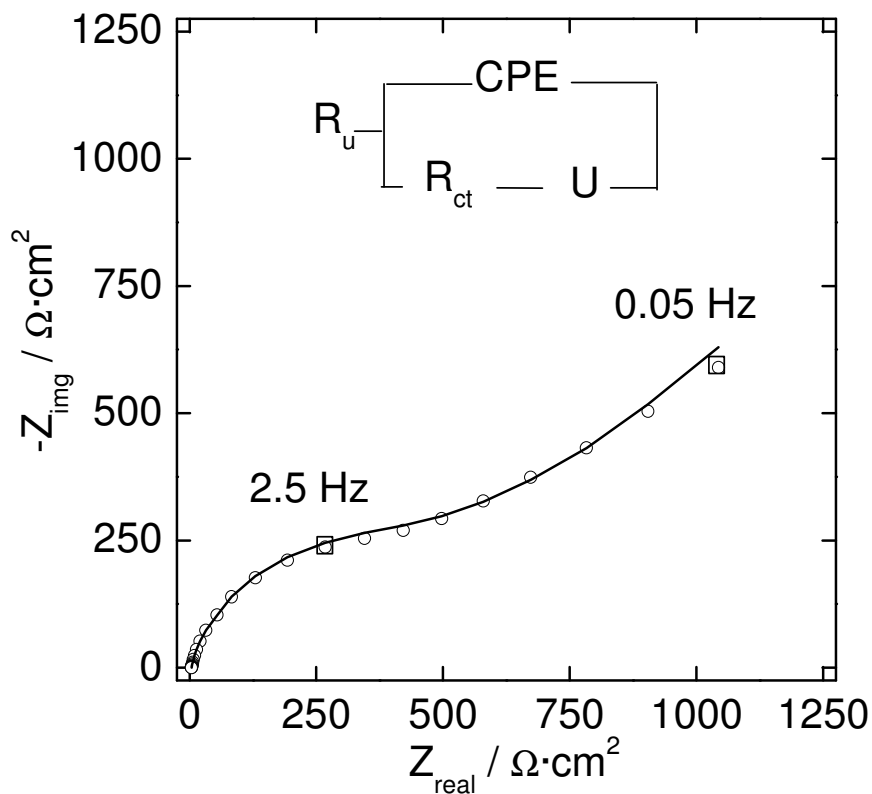


Figura 17. Espectre d'impedància electroquímica enregistrat per a un elèctrode de níquel al potencial d'estabilització $E_0 = -0.025 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 Presència d'oxigen.

L'espectre es pot ajustar bé al circuit equivalent de la figura 17 on l'element U representa un element de difusió a través d'una capa d'espessor finit, el qual té associat una impedància [200]:

$$Z_U = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega\tau}} \tanh \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega\tau}} \tanh(\sqrt{j\omega\tau}) \quad (48)$$

on la constant de temps τ està definida com $\tau = \delta^2/D$. D representa el coeficient de difusió de l'espècie transportada, i δ l'espessor de la capa de difusió. Si considerem un espessor de capa típic de l'ordre de $\delta = 1$ nm, llavors $D = 1.5 \cdot 10^{-20}$ cm²·s⁻¹ (per a l'espectre de la figura 17 s'ha mesurat que $\tau = 68$ s). Aquest valor per al coeficient de difusió és característic del transport d'espècies iòniques en l'interior de capes passives [198].

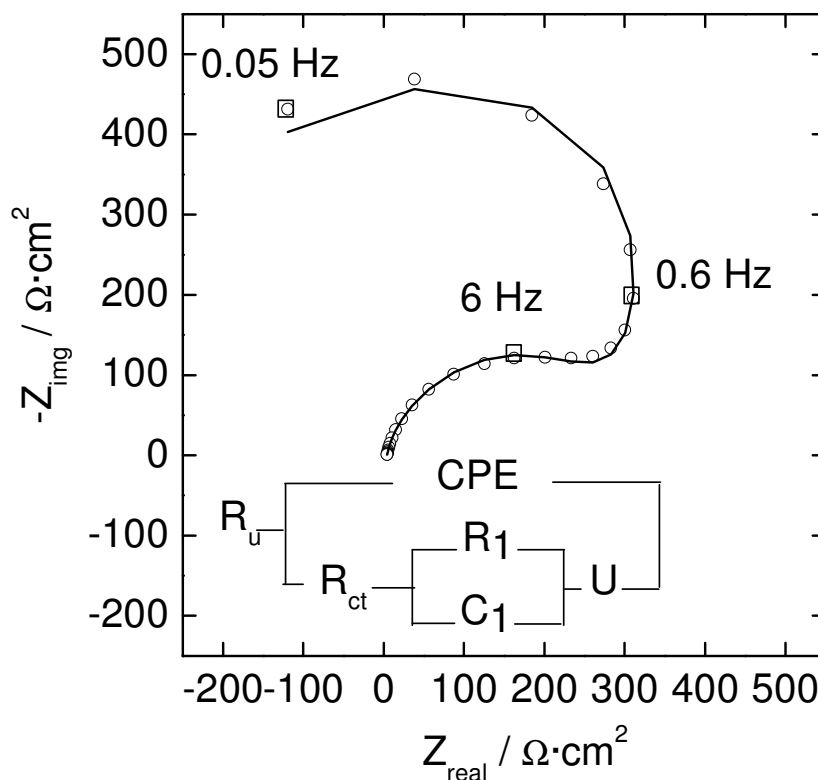


Figura 18. Espectre d'impedància electroquímica enregistrat per a un elèctrode de níquel al potencial d'estabilització $E_0 = 0.025$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.). pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M KNO₃, 0.01 M HNO₃. Absència d'oxigen.

Per contra, la presència de l'ió nitrat afavoreix la precipitació de dipòsits de sal sobre la superfície electròdica [65]. En la figura 18 s'ha representat l'espectre de impedàncies enregistrat al potencial d'estabilització $E_0 = 0.025 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}$ en el cas del medi nitrat àcid en absència d'oxigen. Com es pot observar a la figura 18, sí s'observa una constant de temps negativa a baixes freqüències, però a freqüències intermèdies està definit cert comportament difusiu. És per això que el circuit equivalent utilitzat en aquest cas és el de la figura 18. Però, contràriament al cas anterior, l'element difusiu té associat una constant de temps $\tau = 1.5 \text{ s}$, de manera que el procés de difusió és prou més ràpid que en el cas anterior. Aquesta difusió pot ser a través d'una capa porosa de sal precipitada sobre la superfície electròdica. Precipitació afavorida per l'ió nitrat. Així, sembla que hi ha una competència entre el procés de passivació a través de Ni(OH)_2 i la precipitació d'una capa porosa de sal. El mateix s'observa en el cas de presència d'oxigen en la dissolució en el medi àcid nitrat.

3.5. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de l'ió clorur.

En la figura 19 s'han representat alguns dels espectres d'impedància electroquímica corresponents al procés d'electrodisolució d'un elèctrode de níquel policristal·lí en un medi àcid de $\text{pH} = 2.7$ que conté 0.1 M de KCl . La component faradaica d'aquests espectres, tal i com està representada en la figura 20, defineix una sèrie de punts singulars caracteritzats per valors de la component imaginària i real de la impedància faradaica, així com freqüències característiques, les expressions matemàtiques de les quals estan donades en termes dels paràmetres cinètics del mecanisme d'electrodisolució considerat, definit per les equacions (12) i (13) a l'apartat 3.2 [152-156].

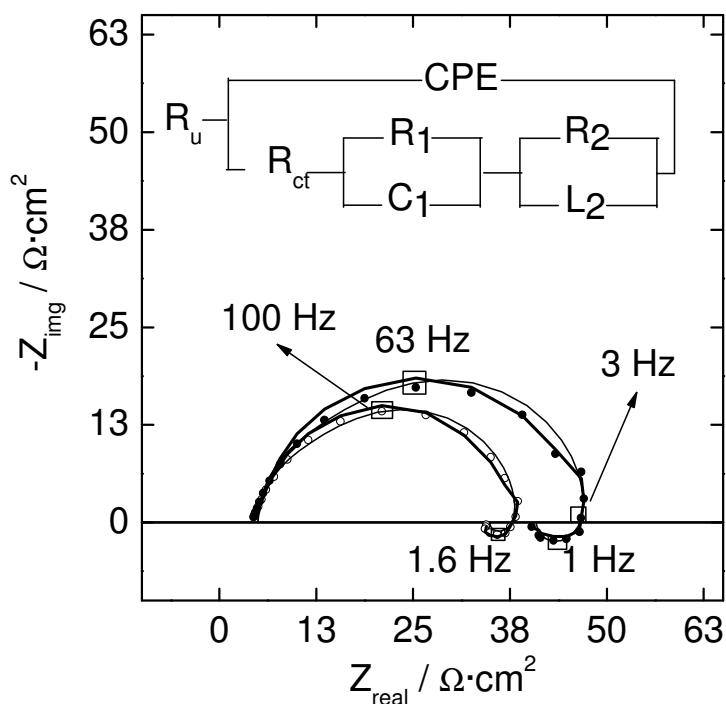


Figura 19. Espectres d'impedància electroquímica per a un elèctrode de níquel policristal·lí als potencials d'estabilització: $E_0 = -110$ mV (cercles plens) i $E_0 = -100$ mV (cercles buits). 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 , 0.1 M KCl . $pH = 2.7$. $T = 298$ K. La línia contínua grossa representa l'ajust al circuit equivalent de la part superior de la figura. La línia més prima representa espectres simulats a partir dels paràmetres cinètics de la taula 13.

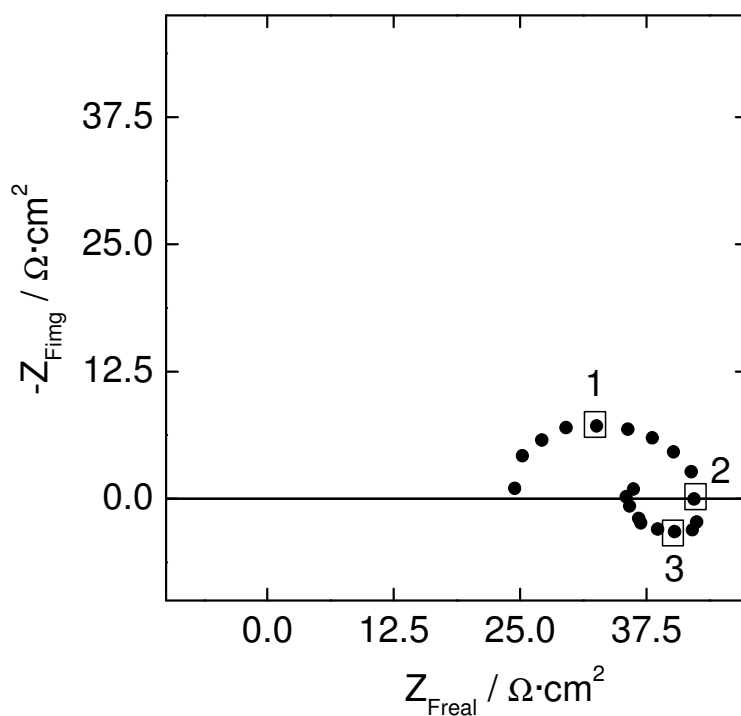


Figura 20. Component faradaica de l'espectre de impedàncies corresponent al potencial d'estabilització $E_0 = -100$ mV de la figura anterior.

Així, l'anàlisi cinètica basada en els anomenats punts singulars és aplicable en aquest cas. S'han triat com més adients els punts singulars assenyalats en la figura 20. Les expressions matemàtiques per a les components real i imaginària de la impedància faradaica, així com per a la freqüència per a la què la component imaginària assoleix un valor mínim, punt 1 en la figura 20, són [152,154]:

$$\omega^{Z_{Fimag} \text{ min imum}} = \frac{k_1}{1 + b_1/b_2} \quad (49)$$

$$nFSZ_{Fimag}^{Z_{Fimag} \text{ min imum}} = \frac{-b_1}{2k_1\Gamma_0 b_2 (b_1 + b_2)} \quad (50)$$

$$nFSZ_{Freal}^{Z_{Fimag} \text{ min imum}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k_1\Gamma_0 b_2} + \frac{1}{k_1\Gamma_0 (b_1 + b_2)} \right) \quad (51)$$

i per al punt en el què la component imaginària assoleix un valor màxim, punt 3 en la figura 20, són [152,154]:

$$\omega^{Z_{Fimag} \text{ max imum}} = 2k_3 \quad (52)$$

$$nFSZ_{Fimag}^{Z_{Fimag} \text{ max imum}} = \frac{(k_3 - k_2)}{4k_3 k_1 \Gamma_0 b_2} \quad (53)$$

$$nFSZ_{Freal}^{Z_{Fimag} \text{ max imum}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k_1\Gamma_0 b_2} + \frac{k_2 + k_3}{2k_1\Gamma_0 b_2 k_3} \right) \quad (54)$$

Per últim, el valor de la component real quan $Z_{Fimg} = 0$, punt 2 en la figura 20, està donat per l'expressió [152,154]:

$$nFSZ_{Freal}^{Z_{Fimg}=0} = \frac{1}{k_1\Gamma_0 b_2} \quad (55)$$

És interessant observar que l'equació (53) implica que si $k_3 > k_2$, el màxim de la component imaginària de la impedància faradaica estaria definit en el quart quadrant del diagrama de Nyquist, és a dir, un bucle inductiu es definiria a baixes freqüències,

mentre que si $k_3 < k_2$, aquest bucle seria capacitiu, ja que un segon mínim es definiria en el primer quadrant del diagrama de Nyquist.

Els valors que defineixen els anteriors punts singulars estan representats en la taula 12 en funció del potencial d'estabilització.

Taula 12. Dependència amb el potencial d'estabilització dels paràmetres que defineixen els punts singulars assenyalats en la figura 20. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

E / V	$\omega_{\min} /$ s^{-1}	$Z_{Fim}^{\min} /$ $\Omega \cdot cm^2$	$Z_{Freal}^{\min} /$ $\Omega \cdot cm^2$	$\omega_{\max} /$ s^{-1}	$Z_{Fim}^{\max} /$ $\Omega \cdot cm^2$	$Z_{Freal}^{\max} /$ $\Omega \cdot cm^2$	$Z_{Freal}^{Z_{Fim}=0} /$ $\Omega \cdot cm^2$
-0.135	157	-40	123	2.3	10	164	171
-0.125	251	-15	81	6.3	7	82	88
-0.110	396	-8	34	10	3	40	43
-0.100	628	-6	28	16	2	32	34

El sistema format per les equacions (49), (51), (52) i (54) és utilitzat en aquest cas per obtenir la informació cinètica relativa al mecanisme d'electrodissolució del níquel en medi àcid en presència de clorurs. Els valors obtinguts per a les constants de velocitat k_1 i k_2 , així com per a les concentracions superficials de Ni(I) i Ni(II), Γ_1 i Γ_2 respectivament, estan representats en la taula 13 en funció del potencial d'estabilització.

En aquest sistema i en aquestes condicions s'obté que $k_3 > k_2$ en tot l'interval de potencials estudiat. Segons l'equació (53) és aquest fet el que determina que un bucle inductiu es defineixi a baixes freqüències, mentre que en el cas en què l'ió clorur no estava present en el medi, s'obtenia que $k_3 < k_2$ i un bucle capacitiu s'observava en la figura 8 en el mateix interval de freqüències. A més, s'observa també que la concentració superficial de Ni(I) és més gran que la concentració superficial de Ni(II), i

a més a més, no s'observa una evolució clara d'aquesta última amb el potencial d'estabilització.

Taula 13. Dependència amb el potencial d'estabilització dels paràmetres cinètics, determinats a partir de l'anàlisi per punts singulars, per al procés d'electrodissolució de níquel en medi àcid en presència de 0.1 M KCl. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

E / V	i /	k ₁ /	k ₂ /	k ₃ /	Γ ₁ /	Γ ₂ /
	μA·cm ⁻²	s ⁻¹	s ⁻¹	s ⁻¹	mol·cm ⁻²	mol·cm ⁻²
-0.135	204	276	1.2	1.5	8.8·10 ⁻¹⁰	7.0·10 ⁻¹⁰
-0.125	354	441	2.0	3.2	9.2·10 ⁻¹⁰	5.8·10 ⁻¹⁰
-0.110	890	696	3.8	5.0	12·10 ⁻¹⁰	9.2·10 ⁻¹⁰
-0.100	1142	1105	6.3	8.0	9.4·10 ⁻¹⁰	8.4·10 ⁻¹⁰

Paral·lelament a l'anàlisi basada en els punts singulars, una anàlisi basada en l'ajust al circuit equivalent de la figura 19 s'ha dut a terme. Aquest circuit equivalent conté un element inductiu per tal de donar compte del bucle observat a baixes freqüències.

Taula 14. Valors per als elements del circuit equivalent que resulten de l'ajust dels espectres d'impedància de la figura 19. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

E / V	n	A /	R _{ct} /	R ₁ /	C ₁ /	R ₂ /	L ₂ /
		F·cm ⁻² ·s ⁿ	Ω·cm ²	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	Ω·cm ²	H·cm ⁻²
-0.135	0.95	4.0·10 ⁻⁵	100	45	2.2·10 ⁻⁴	23	10
-0.125	0.95	2.8·10 ⁻⁵	58	15	1.9·10 ⁻⁴	13	2
-0.110	0.95	4.4·10 ⁻⁵	23	14	1.6·10 ⁻⁴	6	0.5
-0.100	0.95	3.6·10 ⁻⁵	18	11	1.2·10 ⁻⁴	5	0.4

Els valors per als elements del circuit equivalent què resulten del procés d'ajust es presenten en la taula 14 en funció del potencial d'estabilització. Ara, però, el sistema d'equacions a resoldre és [63]:

$$\frac{k_2 + k_3}{2k_1k_3b_2\Gamma_0} = nFS(R_{ct} + R_1) \quad (56)$$

$$\frac{1}{2k_1k_3b_2\Gamma_0} = nFS \frac{(L_2(R_{ct} + R_1 + R_2) + R_{ct}R_1R_2C_1)}{R_2} \quad (57)$$

$$\frac{1}{2k_3} = \frac{R_2R_1C_1 + L_2}{R_2} \quad (58)$$

$$\frac{b_1 + b_2}{2k_1k_3b_2} = \frac{R_1C_1L_2}{R_2} \quad (59)$$

En ambdós casos, els valors obtinguts per a les constants cinètiques associades a ambdues transferències mono-electròniques segueixen una dependència de tipus Butler–Volmer amb el potencial.

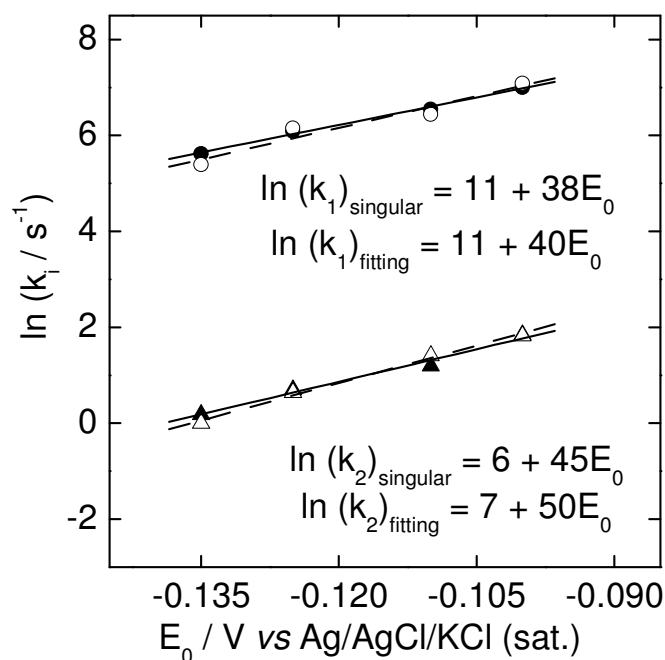


Figura 21. Representació del $\ln k_i$ front al potencial d'estabilització E_0 . Els símbols plens representen els valors obtinguts amb l'anàlisi basat en els punts singulars. Els símbols buits representen els valors obtinguts amb l'anàlisi basat en l'ajust al circuit equivalent de la figura 19. El mateix és pot dir per a les línies contínua i a traços respectivament.

Les constants cinètiques obtingudes per ambdós anàlisis estan representades en la figura 21 en forma de $\ln k_i$ vs E_0 . S'observa que hi ha una bona concordança entre els valors de b_1 i b_2 obtinguts per ambdós tipus d'anàlisi. Tant la forma dels espectres d'impedància com l'evolució dels paràmetres cinètiques per a l'electrodissolució del níquel en aquestes condicions experimentals són semblants al comportament del zinc en un medi àcid més feble [153-155]. Respecte al cas en que no hi ha clorur en el medi, les dues diferències més significatives estan relacionades amb la relació entre k_2 i k_3 , i a la diferent evolució de la concentració de Ni(II) en la superfície electròdica. Mentre que en absència de clorur el procés d'electrodissolució està limitat per la solubilització de les espècies de Ni(II) electrogenerades en el procés d'electrodissolució, en presència de l'ió clorur en el medi és la transformació de les espècies de Ni(I) en Ni(II) la que limita el procés, al menys en l'interval de potencials estudiat.

3.6. Electrodissolució del níquel en medi àcid: efecte de la concentració de l'ió clorur.

En la figura 22 estan representades les corbes de polarització mesurades per a un elèctrode de níquel policristal·lí en medi àcid sulfat per a diferents concentracions de l'ió clorur, $[Cl^-]$. També s'ha representat el cas en que $[Cl^-] = 0$ per comparar.

Com es pot veure a la figura 22, l'adició de clorurs en el medi causa l'aparició d'un muscle en la corba de polarització (anomenat com A en la figura 22), però aquest muscle tendeix a desplaçar-se cap a potencials més anòdics a mesura que augmenta la concentració de l'ió clorur. A més, el pic anòdic B es pràcticament comú per a tots els valors de $[Cl^-]$ considerats, inclosa $[Cl^-] = 0$. Aquest fet experimental i la forma de les corbes de polarització semblen indicar que en el procés d'electrodissolució del níquel en presència de clorur, molt probablement participen diversos camins de reacció, fins i tot

competitius entre sí, cadascun dels quals està associat amb la participació de distints anions [124].

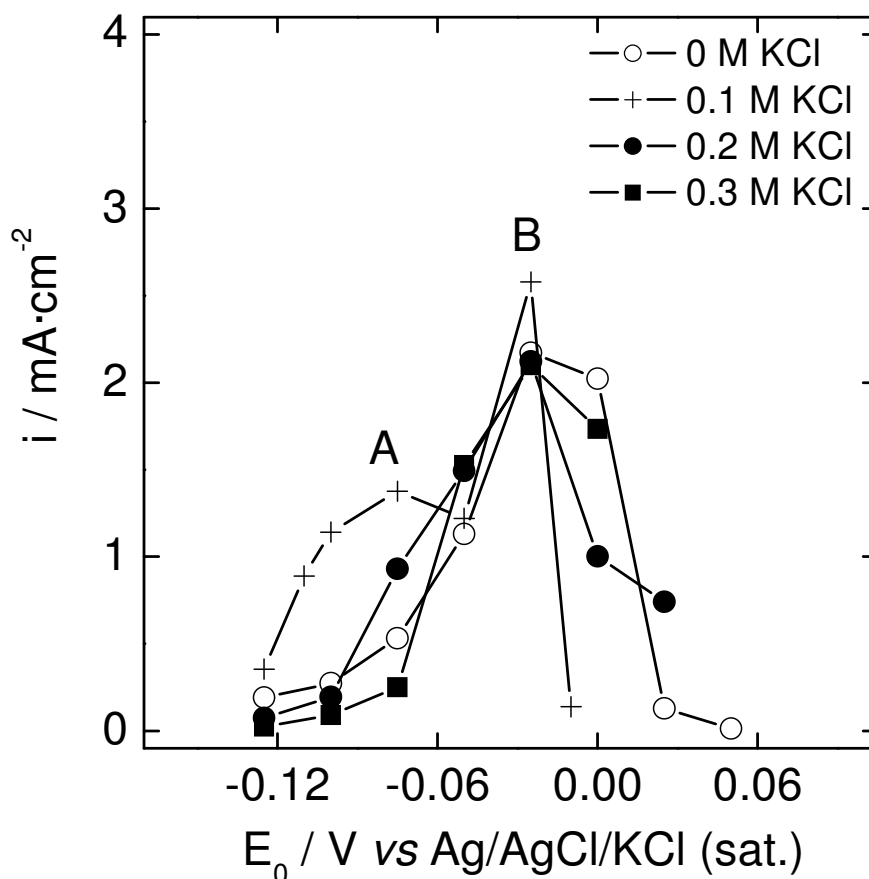


Figura 22. Corbes de polarització per a un elèctrode de níquel policristal·lí. pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K_2SO_4 , $5\cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 . $[\text{Cl}^-] = 0$ (cercles buits), 0.1 M (creus), 0.2 M (cercles plens) i 0.3 M (quadrats plens). Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.). Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts.

En la figura 23 s'ha representat el valor mesurat per al corrent d'estat estacionari en funció de la concentració de clorur per a potencials d'estabilització localitzats en l'interval de potencials corresponents al muscle A. En la figura 23 s'observa clarament que l'addició d'una petita quantitat de clorur al medi àcid incrementa considerablement els valors mesurats per a la corrent d'estat estacionari. Però també s'observa que hi ha un efecte inhibitor en el procés d'electrodissolució al incrementar-ne els valors de $[\text{Cl}^-]$.

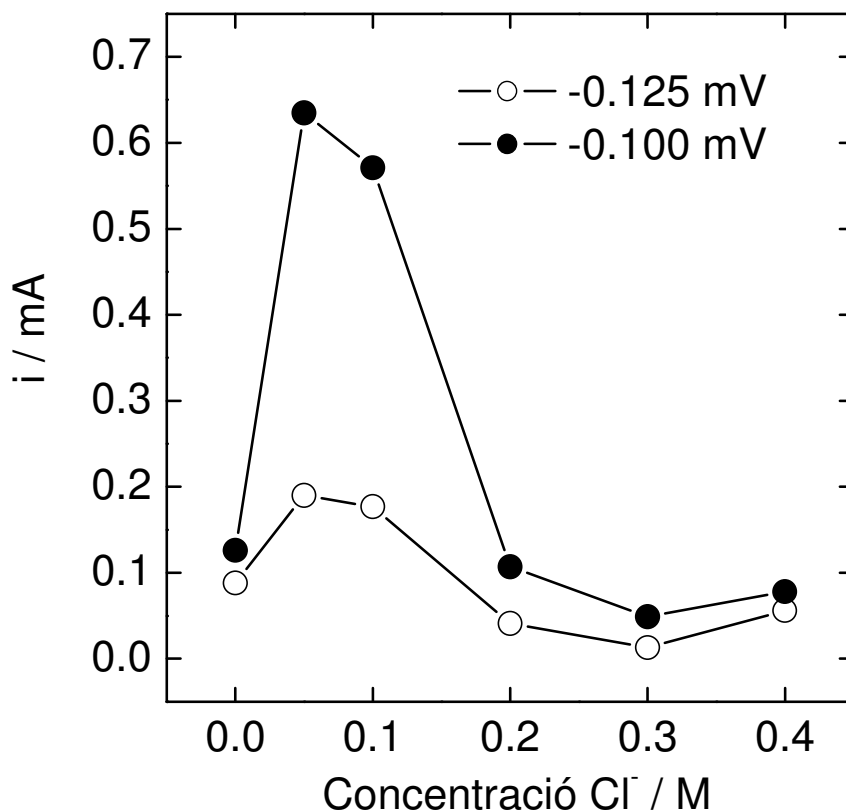
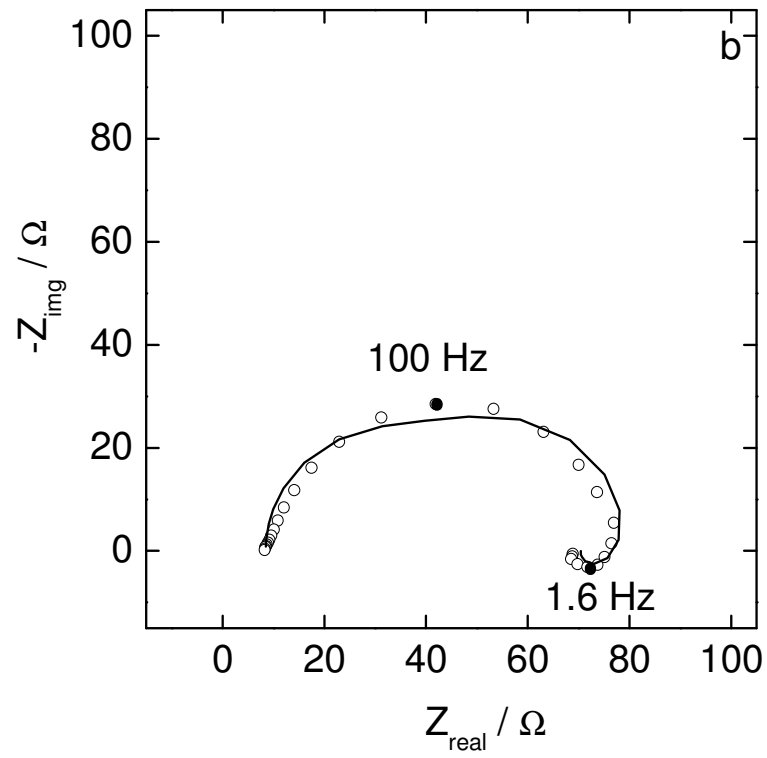
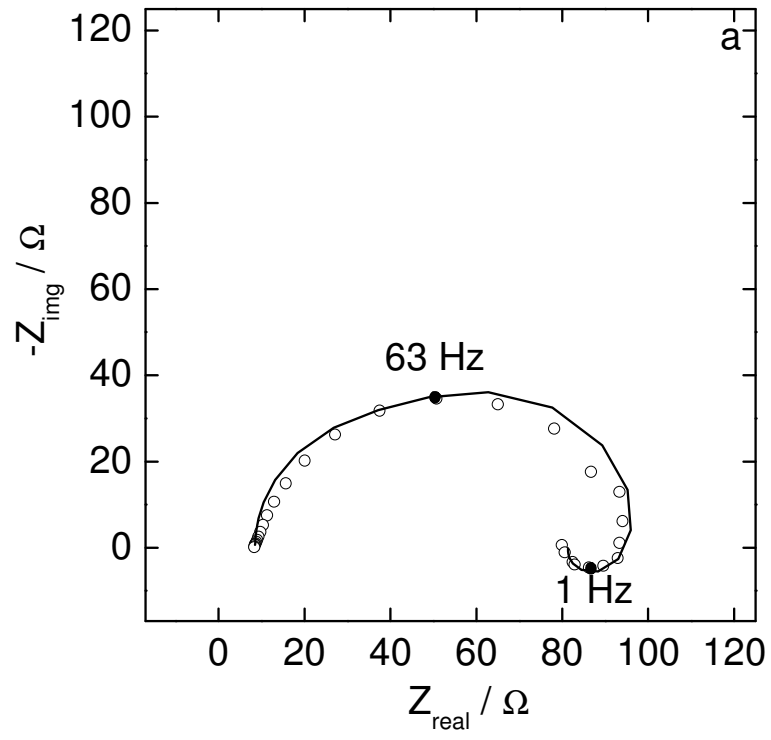


Figura 23. Efecte de la concentració de l'ió clorur en els valors mesurats per al corrent d'estat estacionari per a potencials d'estabilització localitzats sobre el muscle A en les corbes de polarització de la figura 22.

Aquest efecte inhibitor es pot explicar si es considera l'adsorció específica de l'ió clorur sobre els llocs actius de la superfície de níquel. Aquesta adsorció esdevindria inhibitora per a petites concentracions de Cl⁻. Però també s'ha de considerar l'efecte en l'estabilitat de les espècies de Ni(II) electrogenerades en el procés de dissolució per explicar l'increment considerable en els valors de corrent d'estat estacionari amb l'afegiment d'una petita quantitat de clorur. És possible que aquestes espècies de Ni(II) esdevinguen més estables amb la concentració de Cl⁻, a través de la precipitació d'una sal, per exemple, o l'estabilització de les propietats de la capa electrogenerada.

En la figura 24 s'han representat diversos espectres d'impedància electroquímica en el pla de Nyquist per a potencials d'estabilització situats al llarg de la corba de polarització corresponent a [Cl⁻] = 0.1 M.



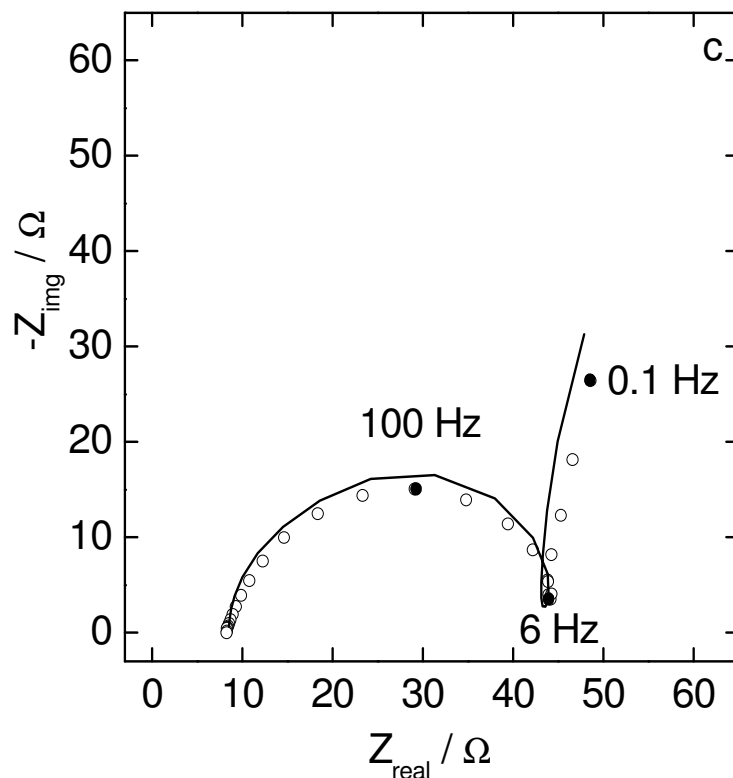


Figura 24. Espectres d'impedància electroquímica enregistrats als potencials d'estabilització $E_0 = -0.110$ V (figura 24a), -0.100 V (figura 24b) i -0.025 V (figura 24c) *vs* Ag/AgCl/KCl (sat.). pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 . Absència d'oxigen. Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts. $[Cl^-] = 0.1$ M.

Com es pot observar en la figura 24, per a potencials d'estabilització situats sobre el muscle A una constant de temps inductiva es defineix a baixes freqüències, mentre que per a potencials d'estabilització situats sobre el pic anòdic B de la figura 22, la constant de temps a baixes freqüències és capacitiva. El mateix ocorre per a les diferents concentracions d'ió clorur estudiades. Per exemple, en la figura 25 estan representats els espectres d'impedància enregistrats al potencial d'estabilització $E_0 = -0.100$ V *vs* Ag/AgCl/KCl (sat.) per a $[Cl^-] = 0.2$ i 0.3 M KCl. En aquest cas, el bucle inductiu definit a baixes freqüències esdevé més deprimat, menys ideal. Aquest efecte és més marcat a mesura que s'incrementa la concentració de l'ió clorur.

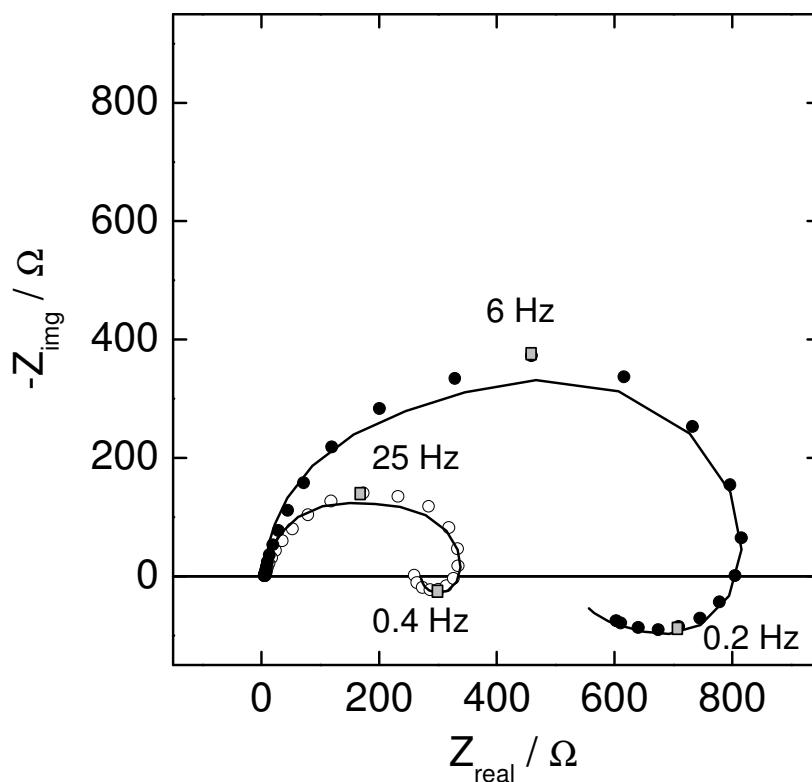
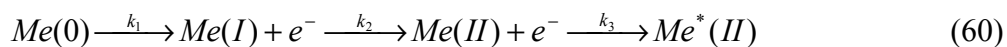


Figura 25. Espectres d'impedància electroquímica enregistrats al potencial d'estabilització $E_0 = -0.110 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. $\text{pH} = 2.7$. $T = 298 \text{ K}$. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Absència d'oxigen. Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts. $[\text{Cl}^-] = 0.2 \text{ M}$ (cercles buits), 0.3 M (cercles plens).

Amb l'objectiu d'introduir el procés competitiu dels diferents anions en la dissolució electroquímica del níquel, el següent mecanisme d'electrodissolució s'ha considerat:



Segons aquest esquema, el procés competitiu s'estableix en la formació de les diferents espècies de Ni(II) electrogenerades, representades de forma més genèrica com Me(II) i Me*(II). Seguint un procediment anàleg al descrit als apartats anteriors, la

funció impedància teòrica per al mecanisme definit per les equacions (60)-(62) pot determinar-se [63]. La intensitat faradaica està donada per l'equació:

$$\frac{i_F}{nFS} = r_1 + r_2 \quad (63)$$

on r_1 i r_2 són les velocitats de reacció associades a ambdues transferències mono-electròniques. n representa el nombre d'electrons involucrats en cada transferència electrònica (en aquest cas $n = 1$). Els balanços de massa per a les concentracions superficials de Ni(I), Ni(II) i Ni*(II), Γ_1 , Γ_2 i Γ_2^* , respectivament, es poden escriure com:

$$\frac{d\Gamma_1}{dt} = r_1 - r_2 \quad (64)$$

$$\frac{d\Gamma_2}{dt} = r_2 - r_3 - r_5 \quad (65)$$

$$\frac{d\Gamma_2^*}{dt} = r_3 - r_4 \quad (66)$$

i a més considerem que les concentracions superficials estan lligades a través d'una equació del tipus:

$$\Gamma_0 + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_2^* = \Gamma^0 \quad (67)$$

on Γ^0 és una constant que lliga el sumatori de les diferents concentracions superficials (Γ_0 representa la concentració superficial de Ni(0)). Seguint els mateixos passos descrits a l'apartat anterior (apartat 3.2), arribem a una expressió per a la funció impedància teòrica associada al mecanisme anteriorment considerat. Aquesta funció matemàtica està escrita de manera prou general en termes de derivades parcials, vàlida independentment de la relació intensitat/potencial considerada, la natura química dels intermedis de reacció o l'existència o no de interaccions entre ells. L'expressió matemàtica n'és la següent:

$$nFSZ_F = \frac{\begin{vmatrix} 1 & (\frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} - \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0}) & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ 0 & -(\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + p) & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ 0 & \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} & -(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} + p) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} & -(\frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + p) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\frac{\partial r_1}{\partial E} + \frac{\partial r_2}{\partial E}) & (\frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} - \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0}) & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ (\frac{\partial r_1}{\partial E} - \frac{\partial r_2}{\partial E}) & -(\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + p) & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} & -\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \\ (\frac{\partial r_2}{\partial E}) & \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} & -(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} + p) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} & -(\frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + p) \end{vmatrix}} \quad (68)$$

Però, a l'hora de calcular teòricament els espectres d'impedància les anteriors derivades parcials han de ser avaluades fent hipòtesis al respecte. Si considerem que la relació intensitat potencial és de tipus Butler-Volmer i que no hi ha interaccions entre els intermedis de reacció, i a més, considerant una cinètica de primer ordre respecte a la concentració de reactius, les anteriors derivades parcials esdevenen:

$$\frac{\partial r_1}{\partial E} = b_1 k_{01} \Gamma_0 e^{b_1 E} \quad (69)$$

$$\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} = k_{01} e^{b_1 E} \quad (70)$$

$$\frac{\partial r_2}{\partial E} = b_2 k_{02} \Gamma_1 e^{b_2 E} \quad (71)$$

$$\frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} = k_{02} e^{b_2 E} \quad (72)$$

$$\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} = k_{03} \quad (73)$$

$$\frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} = k_{04} \quad (74)$$

$$\frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} = k_{05} \quad (75)$$

de manera que els espectres d'impedància experimentals poden ser simulats fent el càlcul teòric corresponent. En les figures 24 i 25 s'han representat, junt als espectres experimentals, els espectres simulats en cada cas (línies contínues). El procés de

simulació s'ha dut a terme amb els paràmetres cinètics representats a les taules 15-17 per a les concentracions de clorur considerades.

Taula 15. Paràmetres cinètics utilitzats en el procés de simulació per a les següents condicions experimentals. 0.245 M K₂SO₄, 0.005 M H₂SO₄. pH = 2.7. T = 298 K. [Cl⁻] = 0.1 M.

E / V	k ₁ / s ⁻¹	k ₂ / s ⁻¹	k ₃ / s ⁻¹	k ₄ / s ⁻¹	k ₅ / s ⁻¹	Γ ₁ / mol·cm ⁻²
-0.135	115	1.6	2.5	3.0	3.5	0.9·10 ⁻⁹
-0.125	200	1.7	3.0	3.2	5.0	1.5·10 ⁻⁹
-0.110	400	4.0	5.0	5.0	8.0	1.4·10 ⁻⁹
-0.100	425	6.0	5.3	7.3	10.0	1.2·10 ⁻⁹
-0.075	920	25.0	5.1	0.005	28.0	0.5·10 ⁻⁹
-0.025	1600	50.0	5.1	0.4	55.0	0.3·10 ⁻⁹

Taula 16. Paràmetres cinètics utilitzats en el procés de simulació per a les següents condicions experimentals. 0.245 M K₂SO₄, 0.005 M H₂SO₄. pH = 2.7. T = 298 K. [Cl⁻] = 0.2 M.

E / V	k ₁ / s ⁻¹	k ₂ / s ⁻¹	k ₃ / s ⁻¹	k ₄ / s ⁻¹	k ₅ / s ⁻¹	Γ ₁ / mol·cm ⁻²
-0.125	70	0.7	2.0	1.1	2.0	0.9·10 ⁻⁹
-0.100	120	1.3	3.0	2.5	2.5	1.2·10 ⁻⁹
-0.075	335	3.1	4.5	4.5	5.0	2.0·10 ⁻⁹
-0.050	750	6.5	3.7	0.08	8.0	1.4·10 ⁻⁹
-0.025	1200	19.0	3.4	0.6	20.0	0.6·10 ⁻⁹

Taula 17. Paràmetres cinètics utilitzats en el procés de simulació per a les següents condicions experimentals. 0.245 M K₂SO₄, 0.005 M H₂SO₄. pH = 2.7. T = 298 K. [Cl⁻] = 0.3 M.

E / V	k₁ / s⁻¹	k₂ / s⁻¹	k₃ / s⁻¹	k₄ / s⁻¹	k₅ / s⁻¹	Γ₁ / mol·cm⁻²
-0.100	95	0.2	1.7	0.4	1.2	3.2·10 ⁻⁹
-0.075	170	0.7	4.0	1.7	4.0	2.2·10 ⁻⁹
-0.050	700	2.2	3.1	0.005	4.4	4.4·10 ⁻⁹
-0.025	910	3.5	2.0	0.15	6.0	3.6·10 ⁻⁹

Com es pot veure a les figures 24 i 25, hi ha una bona correlació entre corbes experimentals i simulades. Aquest fet, i el fet que la variació dels paràmetres cinètics considerats és prou plausible fa al mateix temps consistent el mecanisme d'electrodissolució considerat.

A les taules 15-17, es pot observar que l'increment en la concentració de l'ió clorur causa una disminució en els valors de les constants cinètiques considerades, fonamentalment en k₂. La disminució en els valors de k₄ i k₅ implica que les espècies de Ni(II) i Ni^{*}(II) esdevenen més estables amb la concentració de clorurs. Es pot observar que la relació k₂/k₃ esdevé més petita amb la concentració de clorurs. Aquesta evolució és paral·lela a l'observació d'un bucle inductiu a baixes freqüències cada vegada més deprimat. De fet el mateix s'observa en el cas de 0.1 M KCl en presència d'oxigen en la dissolució, tal com es pot veure en la figura 26. Es suposa que la presència d'oxigen en el medi produeix un augment en la concentració de OH⁻ en l'electròlit, tal com ja s'ha comentat a l'apartat 3.4. Podem considerar llavors aquest quocient com un indicador cinètic de bucles inductius deprimits.

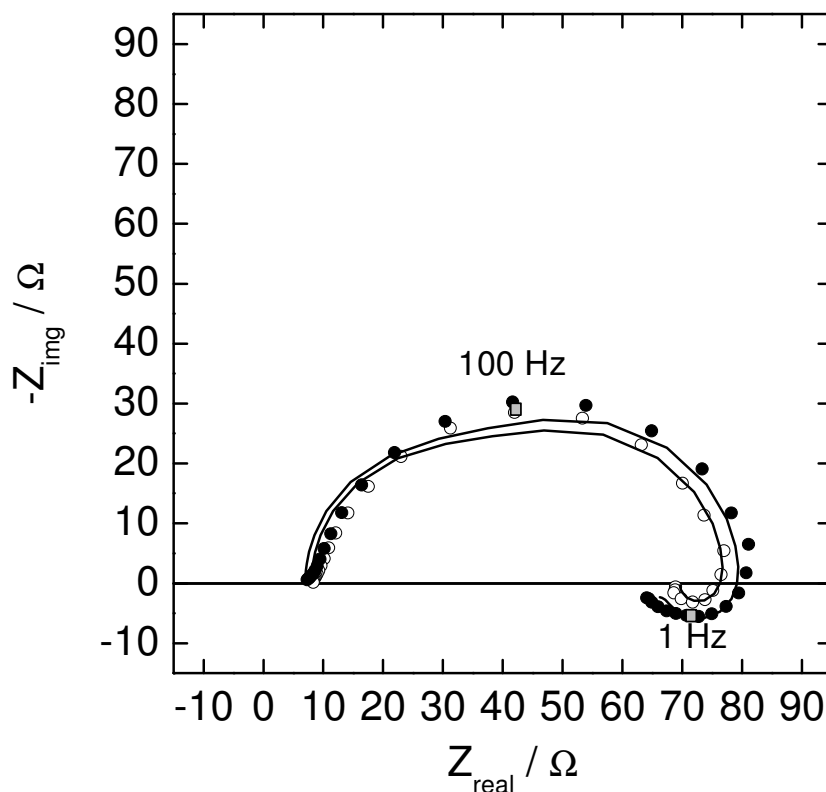


Figura 26. Espectre d'impedància electroquímica enregistrat al potencial d'estabilització $E_0 = -0.100$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.). pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 . Presència d'oxigen. $[Cl^-] = 0.1$ M (cercles buits). Per comparar també s'ha representat l'espectre enregistrat en absència d'oxigen (cercles plens). La línia continua correspon a l'espectre calculat amb els següents paràmetres cinètics: $k_1 = 500$ s $^{-1}$, $k_2 = 0.1$ s $^{-1}$, $k_3 = 2.5$ s $^{-1}$, $k_4 = 0.15$ s $^{-1}$ i $k_5 = 1$ s $^{-1}$. $\Gamma_1 = 3.5 \cdot 10^{-8}$ mol.

Aquesta depressió del bucle inductiu seria deguda a dues constants de temps inductives molt pròximes, cadascuna associada als diferents camins de d'electrodissolució del níquel. És a dir, en última instància, estaria causada per un procés competitiu en el mecanisme d'electrodissolució.

3.7. Electrodissolució del níquel en medi àcid: efecte de la concentració de l'ió clorur en la transició de l'estat actiu a l'estat passiu.

Diversos espectres d'impedància electroquímica has estat enregistrats per a potencials d'estabilització situats sobre la branca descendent de les corbes de

polarització de la figura 22 per a diferents concentracions de Cl^- . Alguns d'aquests espectres estan representats en la figura 27.

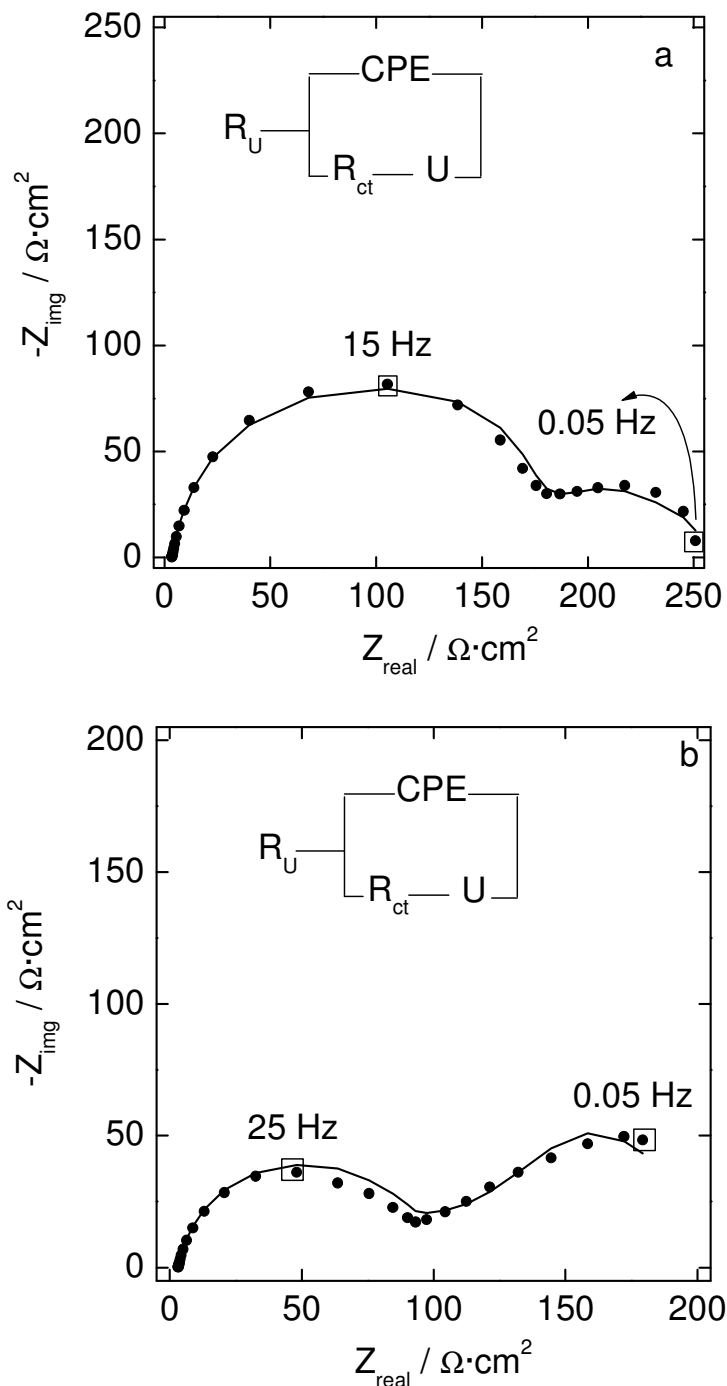


Figura 27. Espectres d'impedància electroquímica al potencial d'estabilització $E_0 = 0$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.). pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 . Absència d'oxigen. $[\text{Cl}^-] = 0.05$ M (figura 27a). $[\text{Cl}^-] = 0.2$ M (figura 27b). La línia continua correspon a l'ajust al circuit equivalent de la part superior en cada figura.

En la figura 27, a baixes freqüències no es defineix una constant de temps negativa, com ocorria en el cas $[Cl^-] = 0$, si no que, de manera semblant al cas del medi àcid nítrat, es defineix una component difusiva a través d'una capa d'espessor finit δ , representat per l'element U en el circuit equivalent de la figura 27. La impedància associada a aquest circuit està definida per l'equació (48). La presència de clorurs en el medi àcid afavoreix la precipitació de sals sobre la superfície electròdica [64,65]. En aquest cas, la precipitació de la sal interfereix amb el procés de passivació fins al punt que la precipitació esdevé predominant en aquestes condicions experimentals, i no s'observa la definició de cap constant de temps negativa.

3.8. Electrodisolució del níquel en medi àcid: efecte de l'ió nítrat.

En la figura 28 s'ha representat la corba de polarització mesurada per a un èlectrode de níquel policristal·lí en medi àcid sulfat en presència de 0.1 M KNO_3 . Els valors per al corrent d'estat estacionari defineixen un pic de transició a l'estat passiu més ample que en els casos anteriorment analitzats.

En aquest cas es poden distingir dues zones de potencial diferenciades pel tipus d'espectre de impedàncies obtingut en cada cas. Així, en l'interval de potencials $[-0.150, -0.100]$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.) els espectres d'impedància enregistrats són com el representat a la figura 29a, mentre que en l'interval de potencials $[-0.125, 0.05]$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.) la forma dels espectres d'impedància és més complexa, i en aparença contradictòria amb la corba de polarització enregistrada, ja que aparentment no coincideix el signe de la resistència de polarització determinada a partir dels espectres d'impedància i a partir de la pendent de la corba de polarització (figura 29b). Però, a molt baixes freqüències, la forma de les corbes experimentals sembla que tendeix a encerclar tot el pla complex, i així definir una resistència de polarització positiva

consistent amb la forma de la corba de polarització de la figura 28. Tots els espectres d'impedància es poden ajustar al circuit equivalent de la figura 30. Els valors per als elements del circuit equivalent estan representats en la taula 18 en funció del potencial d'estabilització.

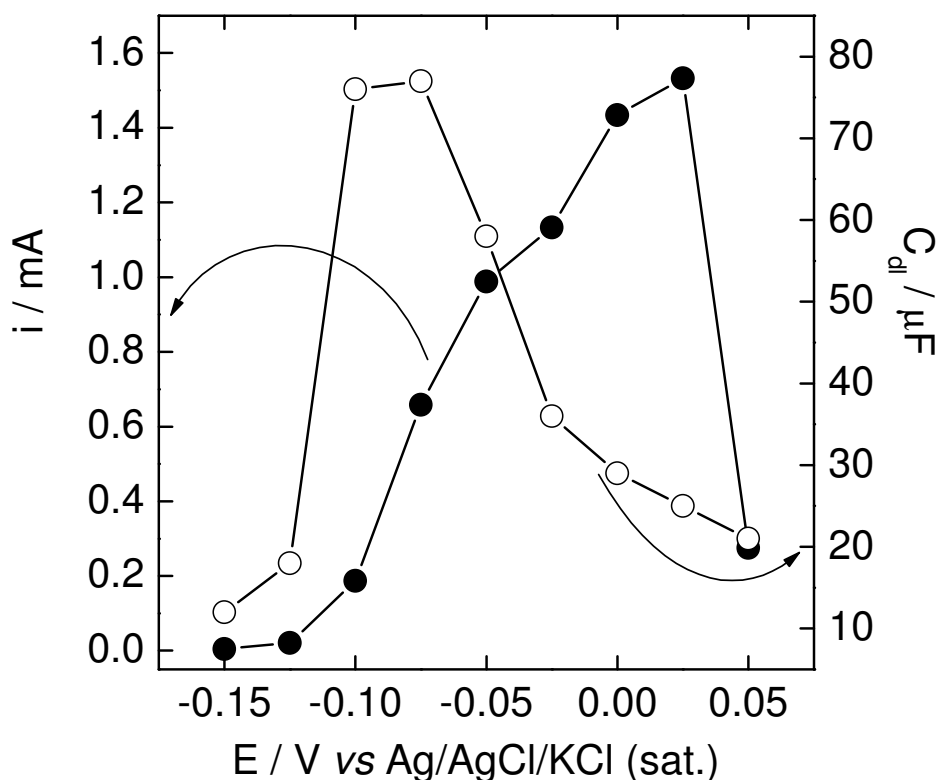


Figura 28. Corba de polarització per a un elèctrode de níquel policristal·lí. pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K₂SO₄, 5·10⁻³ M H₂SO₄, 0.1 M KNO₃. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.). Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts. També s'han representat els valors determinats per a la capacitat de doble capa en cada potencial d'estabilització (cercles buits).

És interessant observar que en l'interval de potencials [-0.125,0.050] V tant R₂ com C₃ tenen valors negatius. Seguint la mateixa línia de raonament que a l'apartat 3.6, la funció impedància per al circuit equivalent de la figura 30 és equivalent a la funció impedància definida per l'equació (68).

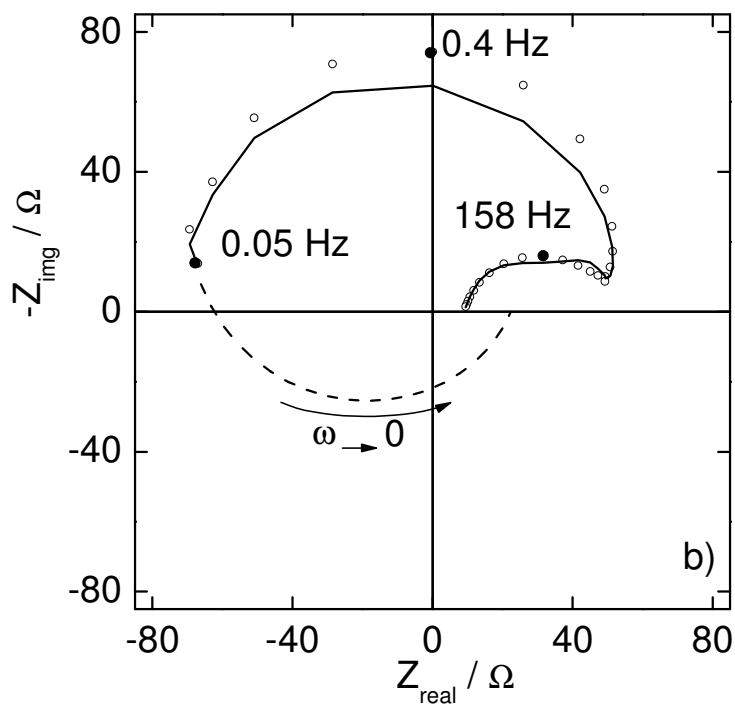
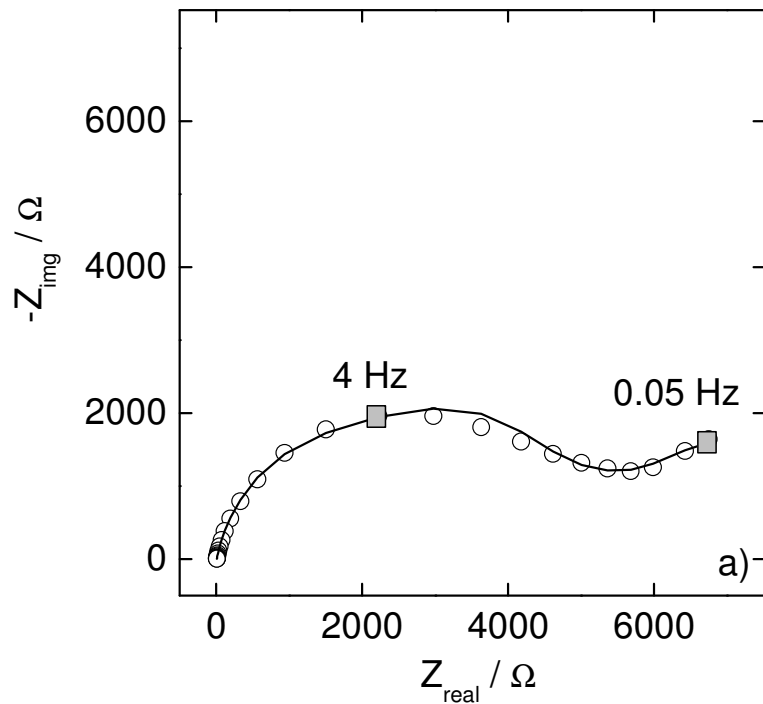


Figura 29. Espectres d'impedància electroquímica enregistrats per a un elèctrode de níquel als potencials d'estabilització $E_0 = -0.150$ V (figura 29a) i 0 V (figura 29b) vs Ag/AgCl/KCl (sat.). pH = 2.7. T = 298 K. 0.245 M K_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 , 0.1 M KNO_3 . Absència d'oxigen. Cada potencial d'estabilització ha estat aplicat durant 60 minuts.

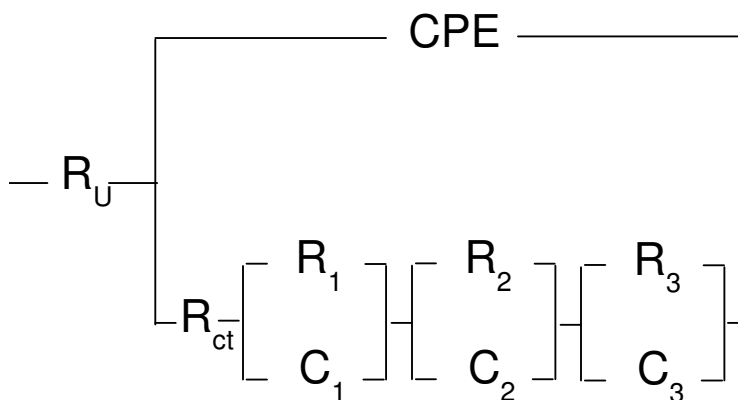


Figura 30. Circuit equivalent utilitzat en el procés d'ajust dels espectres d'impedància enregistrats en el medi àcid sulfat en presència de 0.1 M KNO₃.

Taula 18. Valors obtinguts per als elements del circuit equivalent de la figura 30 en funció del potencial d'estabilització, i que resulten del procés d'ajust. 0.245 M K₂SO₄, 0.005 M H₂SO₄, 0.1 M KNO₃. pH = 2.7. T = 298 K.

E / V	R_{ct} / Ω	R₁ / Ω	C₁ / F	R₂ / Ω	C₂ / F	R₃ / Ω	C₃ / F
-0.15	4300	1300	$4.5 \cdot 10^{-5}$	640	$1.2 \cdot 10^{-3}$	3000	$1.9 \cdot 10^{-3}$
-0.075	60	27	$2.6 \cdot 10^{-4}$	-285	$4.0 \cdot 10^{-3}$	210	$-5.1 \cdot 10^{-2}$
-0.050	40	22	$1.8 \cdot 10^{-4}$	-145	$3.9 \cdot 10^{-3}$	110	$-6.6 \cdot 10^{-1}$
-0.025	37	21	$1.8 \cdot 10^{-4}$	-160	$3.7 \cdot 10^{-3}$	110	$-5.0 \cdot 10^{-1}$
0	30	16	$1.8 \cdot 10^{-4}$	-135	$3.6 \cdot 10^{-3}$	100	$-5.0 \cdot 10^{-1}$
0.025	30	19	$1.4 \cdot 10^{-4}$	-120	$2.1 \cdot 10^{-3}$	80	$-4.0 \cdot 10^{-1}$

La relació existent entre paràmetres cinètics i els elements del circuit equivalent està determinada pel següent conjunt d'equacions:

$$\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) = \frac{(R_{ct} + R_1 + R_2 + R_3)}{(R_{ct} R_1 C_1 R_2 C_2 R_3 C_3)} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) = \\ & = \frac{(R_{ct}(R_1 C_1 + R_2 C_2 + R_3 C_3) + R_1 C_1 (R_2 + R_3) + R_2 C_2 (R_1 + R_3) + R_3 C_3 (R_1 + R_2))}{(R_{ct} R_1 C_1 R_2 C_2 R_3 C_3)} \end{aligned} \quad (77)$$

$$\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} = \frac{(R_{ct} R_1 C_1 (R_2 C_2 + R_3 C_3) + R_{ct} (R_2 C_2 R_3 C_3) + R_1 C_1 (R_3 R_2 C_2 + R_2 R_3 C_3) + R_1 R_2 C_2 R_3 C_3)}{(R_{ct} R_1 C_1 R_2 C_2 R_3 C_3)} \quad (78)$$

$$2 \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) = \frac{1}{nFS(R_{ct} R_1 C_1 R_2 C_2 R_3 C_3)} \quad (79)$$

$$\frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + 2 \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + 2 \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + \frac{\partial r_1}{\partial E} \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + \frac{\partial r_2}{\partial E} \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) = \frac{(R_1 C_1 + R_2 C_2 + R_3 C_3)}{nFS(R_{ct} R_1 C_1 R_2 C_2 R_3 C_3)} \quad (80)$$

$$\frac{\partial r_2}{\partial E} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0} + \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + 2 \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) + \frac{\partial r_1}{\partial E} \left(2 \frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1} + \frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*} + 2 \frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2} \right) = \frac{(R_1 C_1 (R_2 C_2 + R_3 C_3) + R_2 C_2 R_3 C_3)}{nFS(R_{ct} R_1 C_1 R_2 C_2 R_3 C_3)} \quad (81)$$

$$\frac{\partial r_2}{\partial E} + \frac{\partial r_1}{\partial E} = \frac{1}{nFSR_{ct}} \quad (82)$$

Aquestes equacions ens permeten la determinació dels paràmetres cinètics, els quals estan representats en la taula 19 en funció del potencial d'estabilització.

Taula 19. Paràmetres cinètics calculats per al procés d'electrodissolució del níquel en presència de nitrats en el medi àcid sulfat. 0.245 M K₂SO₄, 0.005 M H₂SO₄, 0.1 M KNO₃. pH = 2.7. T = 298 K.

E / V	$\frac{\partial r_1}{\partial \Gamma_0}$	$\frac{\partial r_2}{\partial \Gamma_1}$	$\frac{\partial r_3}{\partial \Gamma_2}$	$\frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*}$	$\frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2}$
-0.15	14	20	0.3	-0.2	-6
-0.075	130	150	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$-6.5 \cdot 10^{-4}$	-67
-0.050	262	263	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$-9.9 \cdot 10^{-5}$	-129
-0.025	300	270	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$-1.3 \cdot 10^{-4}$	-139
0	395	339	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$-1.1 \cdot 10^{-4}$	-179
0.025	522	447	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$-2.7 \cdot 10^{-4}$	-235

Observem a la taula 19 que $\frac{\partial r_4}{\partial \Gamma_2^*}$ i $\frac{\partial r_5}{\partial \Gamma_2}$ assoleixen valors negatius en tot

l'interval de potencials estudiats, però aquest valors esdevenen particularment negatius en l'interval de potencials [-0.125,0.050] V. Aquests valors negatius per a les anteriorment esmentades derivades parcials es poden explicar considerant una interacció tipus Frumkin entre els intermedis de Ni(II) i Ni^{*}(II). Aquesta interacció implicaria una multiplicitat d'estats estacionaris sota determinades condicions [201,202]. És a dir, la forma dels espectres d'impedància es pot explicar considerant les condicions d'estabilitat dels estats estacionaris assolits [203]. En aquest sentit és interessant observar que aquesta forma dels espectres d'impedància és freqüent en el cas d'oscil·lacions associades a bifurcacions de Hofst [203]. Sota condicions de comanda

potenciostàtica del sistema, les condicions d'estabilitat dels estats estacionaris es poden estudiar a través dels zeros de la funció impedància [204]. En el cas que la resistència no compensada és molt petita, com és el cas que ens ocupa, és suficient estudiar els zeros de la funció impedància faradaica [204]. En el cas de la figura 29b els zeros calculats de la impedància són (-727, -7.2 i -0.0009), tots negatius, i per tant l'estat estacionari assolit sota comanda potenciostàtica serà estable. En el cas de comanda galvanostàtica, l'estabilitat de l'estat estacionari està determinada pels pols de la funció impedància faradaica. En aquest cas són iguals a (-446, 0.03 i 4), és a dir, hi ha dos que són positius. Aquest fet indica que, en el cas de comanda galvanostàtica, l'estat estacionari que s'assoliria seria inestable. És a dir, aquesta forma de l'espectre de impedàncies és una conseqüència del fet que l'estat estacionari assolit pel sistema sota comanda potenciostàtica seria inestable sota comanda galvanostàtica.

3.9. Electrodisolució del níquel en medi àcid: estudi per microbalança electroquímica de quars.

3.9.1. Transició de l'estat actiu a l'estat passiu.

En la figura 31 s'han representat les variacions de corrent junt amb les variacions de massa mesurades sobre l'elèctrode de la microbalança en un experiment de dipòsit/dissolució de níquel en un medi àcid de pH = 3.7.

Entre els potencials [-1,-1.5] V vs SSE en l'escombrat catòdic i [-1.5,-1.25] V vs SSE en l'escombrat anòdic s'observa un augment de massa de $\Delta m_{\text{dep}} = 0.45 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aquest augment de massa està associat al creixement del dipòsit de níquel sobre la superfície d'or [161]. A més, l'augment de massa va acompanyat pel pic catòdic I. Durant l'escombrat anòdic, entre els potencials [-0.675,-0.2] V s'observa una disminució de massa de $\Delta m_{\text{diss}} = 0.33 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aquesta disminució de massa està

acompanyada pel pic anòdic II, és a dir, estarà relacionada amb el procés de dissolució del níquel prèviament dipositat [161]. És important observar que hi ha una diferència mesurable entre la massa dipositada i la massa dissolta igual a $\Delta m = \Delta m_{\text{dep}} - \Delta m_{\text{diss}} = 0.12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

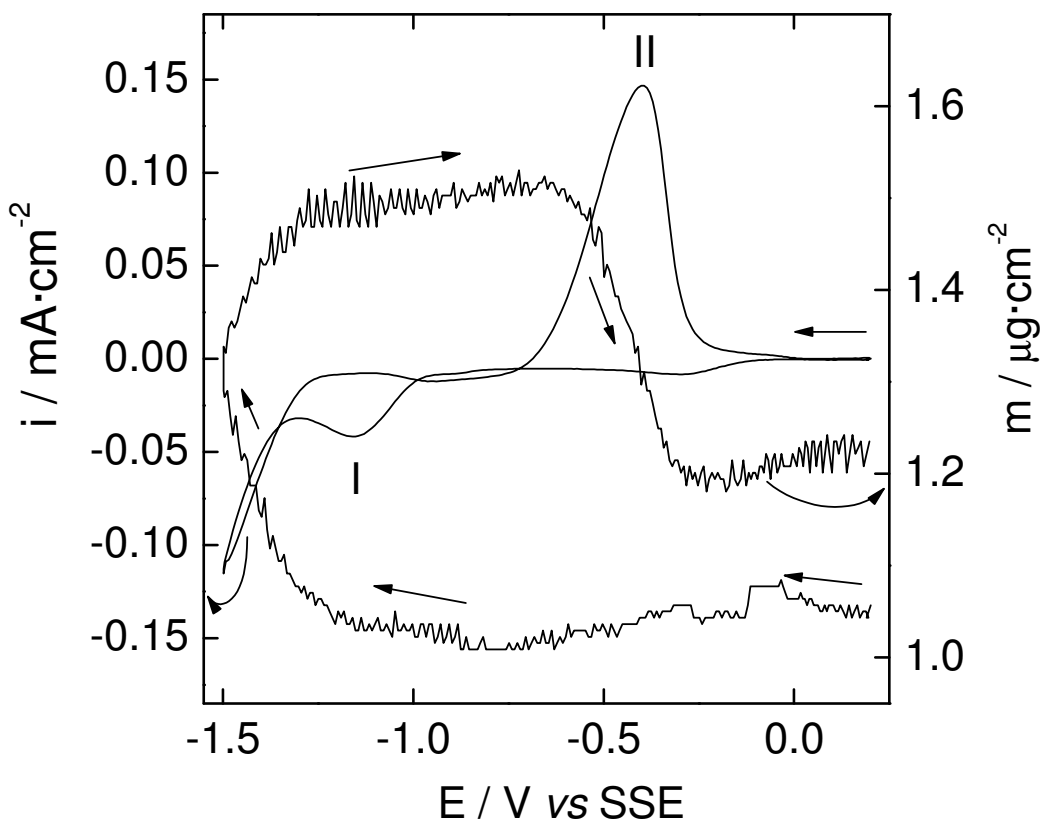
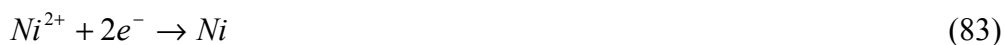


Figura 31. Variacions de massa i intensitat de corrent enregistrades sobre l'elèctrode de la microbalança en un experiment dipòsit/electrodissolució de níquel en la finestra de potencial [200,-1500] mV. Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 10^{-2} M H_3BO_3 , 10^{-4} M H_2SO_4 , 10^{-3} M $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $T = 298$ K. $\text{pH} = 3.7$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència SSE.

L'increment de massa observat durant el dipòsit té associat una càrrega $\Delta Q = 1.7$ $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ mesurada directament a partir de la corba voltamperomètrica. Llavors tenim que en aquest cas la relació massa/càrrega té un valor igual a $F\Delta m/\Delta Q = -26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, el qual és molt pròxim al valor teòric esperat ($F\Delta m/\Delta Q_{\text{teòric}} = -29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) per a un procés de dipòsit de níquel segons una reacció global:



Les petites discrepàncies observades entre ambdós valors es deuen a que, juntament amb el dipòsit de níquel es produeix la descàrrega d'hidrogen, la qual disminueix la eficiència del procés [205].

El procés de dissolució té associada una càrrega $\Delta Q = 1.6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ mesurada directament a partir de la corba voltamperomètrica. Llavors tenim que en aquest cas la relació massa/càrrega és $F\Delta m/\Delta Q = -20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la qual està allunyada del valor teòric esperat ($F\Delta m/\Delta Q_{\text{teòric}} = -29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) per a un procés d'electrodissolució segons:



Aquest resultat indica que, junt al procés de dissolució del níquel, altre procés electròdic que implica un guany de massa té lloc. L'explicació més senzilla és considerar que aquest procés és la passivació de part del dipòsit de níquel. Si considerem que la passivació esdevé segons un mecanisme global tal que:



llavors tenim que, a partir de la definició de $F\Delta m/\Delta Q$ podem escriure:

$$F \left. \frac{\Delta m}{\Delta Q} \right|_{\text{exp}} = \gamma_{\text{diss}} F \left. \frac{\Delta m}{\Delta Q} \right|_{\text{diss}} + \gamma_{\text{pass}} F \left. \frac{\Delta m}{\Delta Q} \right|_{\text{pass}} \quad (86)$$

on γ_{diss} i γ_{pass} fan referència a les fraccions de càrrega associades als processos de dissolució i passivació respectivament, i, a més, $F \left. \frac{\Delta m}{\Delta Q} \right|_{\text{diss}} = -29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F \left. \frac{\Delta m}{\Delta Q} \right|_{\text{pass}} = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A partir de l'equació (86) es pot determinar la fracció de càrrega associada al procés de passivació com $\Delta Q_{\text{pass}} = \gamma_{\text{pass}}\Delta Q = 0.3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aquesta fracció de càrrega tindrà associada un increment de massa $\Delta m_{\text{OH}^{-}} = 0.05 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ deguda al dipòsit de OH^{-} en el procés de passivació. Aquest increment de massa també es pot determinar a partir del valor de la diferència en massa mesurada experimentalment, Δm [60]. Tenim que $\Delta m = \Delta m_{\text{dep}} - \Delta m_{\text{diss}} = 0.12 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2} = m_{\text{Ni}} +$

Δm_{OH^-} , on m_{Ni} és la massa de níquel no dissolta. Aquesta és igual a $m_{\text{Ni}} = \Delta m_{\text{dep}} - \Delta m_{\text{Ni diss}} = 0.45 - 0.38 = 0.07 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, on $\Delta m_{\text{Ni diss}}$ representa la massa de níquel dissolt. Llavors obtenim que $\Delta m_{\text{OH}^-} = 0.05 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ el qual està en excel·lent acord amb el valor obtingut per l'anàlisi a partir de la relació massa/càrrega.

L'anterior anàlisi basada en la relació massa/càrrega calculada en un interval de potencial es pot completar amb l'anàlisi basada en la relació massa/càrrega calculada localment, o anàlisi de la funció F_{dm}/dQ [71,157], tant per al procés de creixement del dipòsit, com per al procés d'oxidació. Així, en la figura 32 estan representats els valors calculats per a la funció F_{dm}/dQ en ambdós intervals de potencial.

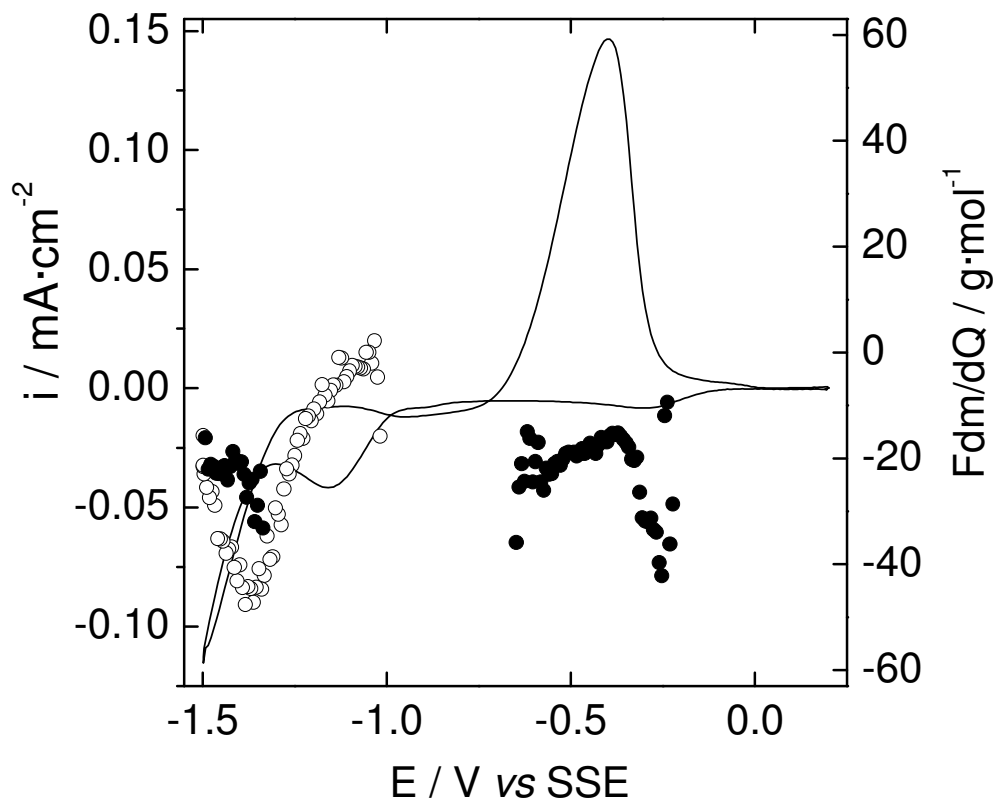


Figura 32. Valors calculats per a la relació massa/càrrega puntual, funció F_{dm}/dQ , corresponents al procés de creixement del dipòsit de níquel (cercles buits i plens) i al procés d'oxidació (cercles plens). Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 10^{-2} M H_3BO_3 , 10^{-4} M H_2SO_4 , 10^{-3} M $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $T = 298$ K. $\text{pH} = 3.7$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència SSE. Cercles buits (escombrat catòdic); cercles plens (escombrat anòdic).

És interessant observar que en la zona de potencials corresponents al pic catòdic I el valor de la funció F_{dm}/dQ és quasi nul. Aquest valor ràpidament augmenta (en valor absolut) fins a un valor pròxim a $-50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ una vegada superat el pic. Després, a mesura que el potencial es fa més catòdic disminueix fins a un valor pròxim a $-20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, i una vegada començat l'escombrat anòdic manté eixe valor més o menys constant. Una possible interpretació del comportament descrit implicaria que el pic catòdic està relacionat amb un procés el qual no implica canvis de massa, al menys inicialment. Aquest procés molt probablement correspon a la formació d'un precursor per a l'electrodeposició de níquel [55], el qual es trobaria en una fase que no ressonaria amb l'elèctrode de la microbalança [58,63]. Estem parlant de compostos de Ni(I) i Ni(II), que segons la bibliografia actuen com a tals precursors [55]. Aquesta interpretació és consistent amb d'altres, basades en treballs sobre dipòsits de níquel realitzats amb microbalança i STM [58,59]. Una fase similar de Zn(I) s'ha considerat en el procés de dissolució del zinc també estudiat per microbalança al nostre grup [71,157]. Així inicialment tindriem els processos:



els quals no implicarien canvis de massa mesurables. D'aquesta manera, a partir del moment en què entra en joc la segona transferència electrònica es produirà un augment de massa mesurable sobre la superfície d'or:



el qual produiria una disminució (en valor absolut) del valor mesurat de F_{dm}/dQ a mesura que la segona transferència guanya importància.

En la zona de potencials corresponents al pic anòdic II, el valor inicial de F_{dm}/dQ pròxim a $-30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ indica que és el procés d'electrodissolució el dominant en

aquest interval de potencials. Tanmateix, la disminució observada (en valor absolut) per als valors de F_{dm}/dQ a mesura que el potencial esdevé més anòdic indica que el procés de passivació augmenta en importància amb el potencial aplicat.

Aquesta anàlisi de la transició de l'estat actiu a l'estat passiu del níquel a partir de les mesures de microbalança en condicions de dipòsit/dissolució pot ésser completat amb una anàlisi quantitativa de la corba $-dm/dt$ vs E [60]. Hem dit que en la regió del pic anòdic I tenen lloc dos processos simultanis i en certa manera competius, l'electrodissolució i la passivació del dipòsit de níquel:



de manera que la densitat de corrent mesurada serà igual a:

$$\frac{i_F}{2F} = k_1\Gamma_0 + k_2\Gamma_0 \quad (92)$$

on Γ_0 representa la concentració de llocs lliures, àtoms de níquel, sobre el dipòsit de níquel, i k_1 i k_2 són les constants cinètiques per al procés d'electrodissolució i passivació respectivament, les quals obeeixen una dependència amb el potencial del tipus Butler-Volmer, $k_i = k_{0i}e^{b_i E}$. En un experiment de voltamperometria $E = \phi_0 + vt$, on ϕ_0 és el potencial inicial, i v la velocitat d'escombratge, el balanç de massa per a la concentració de llocs lliures sobre la superfície ve donat per la següent equació diferencial:

$$\frac{d\Gamma_0}{dt} = -k_2\Gamma_0 \quad (93)$$

la solució de la qual és:

$$\Gamma_0 = \Gamma_0^0 e^{\frac{-1}{b_2 v} k_2} \quad (94)$$

considerant que el potencial inicial ϕ_0 és suficientment negatiu com per a que $e^{-b_2 \phi_0} = 0$.

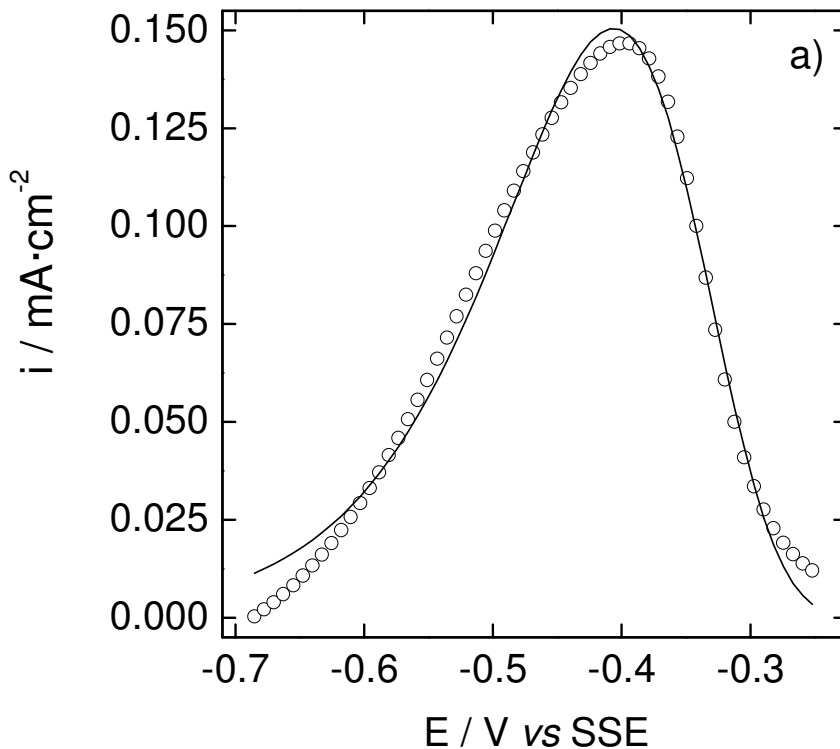
Llavors podem escriure que:

$$\frac{i_F}{2F} = k_1\Gamma_0 + k_2\Gamma_0 = (k_1 + k_2)\Gamma_0 e^{\frac{-1}{b_2}k_2} \quad (95)$$

on Γ^0 representa concentració màxima de llocs lliures sobre el dipòsit de níquel. En tots els càlculs següents el valor de Γ^0 s'ha fixat al valor calculat a partir de la densitat del níquel, $\Gamma^0 = 3.7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. A més a més:

$$\frac{-dm}{dt} = (-2M_{OH}k_2 + M_{Ni}k_1)\Gamma_0 = (-2M_{OH}k_2 + M_{Ni}k_1)\Gamma_0 e^{\frac{-1}{b_2}k_2} \quad (96)$$

considerant que és l'OH l'espècie que participa en el procés de passivació. En la figura 33 estan comparades les corbes experimentals per a la densitat de corrent i la derivada temporal de la massa que corresponen al pic anòdic II de la figura 31, amb les corbes que resulten del procés d'ajust a les expressions teòriques (95), figura 33a, i (96), figura 33b, respectivament.



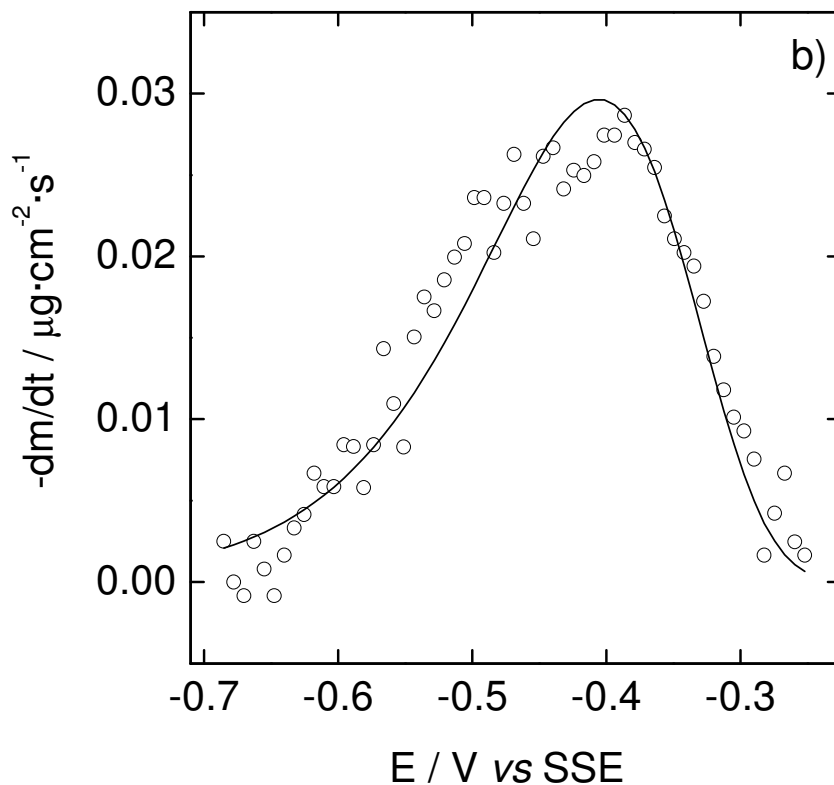


Figura 33a. Ajust de la corba experimental de densitat de corrent corresponent al pic anòdic II de la figura 31 a l'equació (95). **Figura 33b.** Ajust de la corba experimental de la derivada temporal de la massa corresponent al pic anòdic II de la figura 31 a l'equació (96).

Del procés d'ajust es poden obtenir paràmetres cinètics importants, com ara $b_1 = 13 \text{ V}^{-1}$, $b_2 = 12 \text{ V}^{-1}$, a més de paràmetres gravimètrics, com ara $M_{\text{OH}^-} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Ni}} = 68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, comparant els factors pre-exponencials obtinguts de l'ajust a les equacions (95) i (96). El valor determinat per a M_{OH^-} està en bon acord amb l'esperat teòricament, mentre que hi ha certa discrepància entre el valor determinat per a M_{Ni} i el valor teòric.

3.9.2. Electrodisolució en absència de clorurs.

En la figura 34 s'han representat les variacions de intensitat de corrent junt amb les variacions de massa mesurades sobre l'elèctrode de la microbalança en un

experiment de dipòsit/dissolució de níquel en un medi àcid de pH = 2.7 en absència de l'ió clorur.

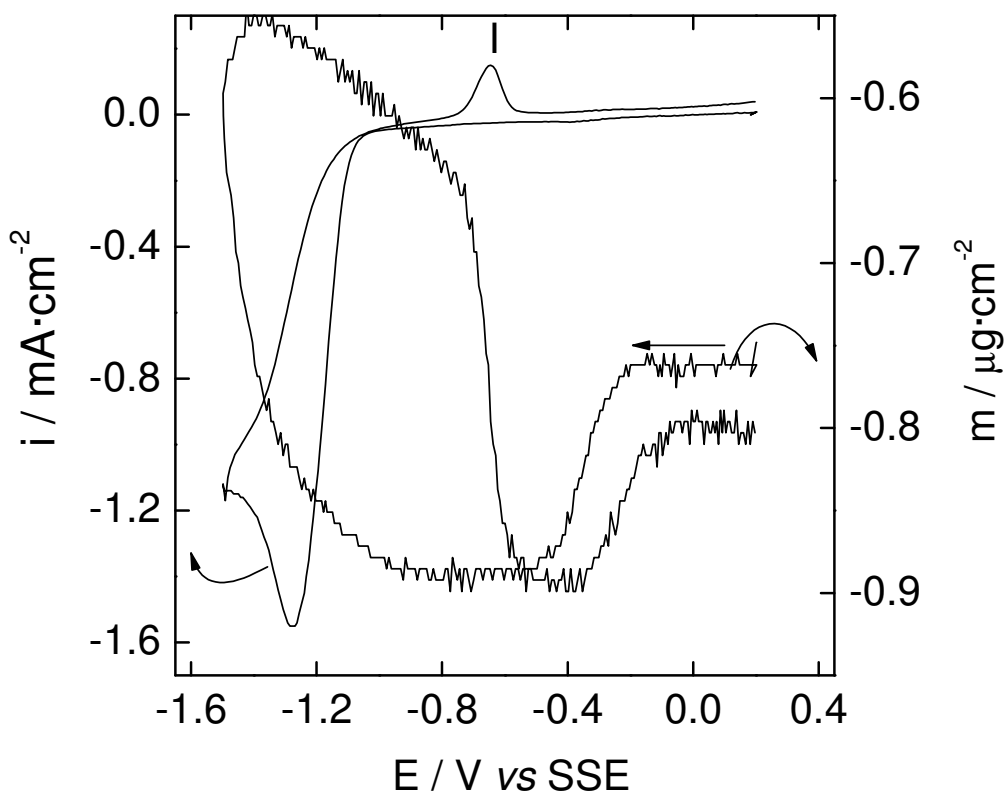


Figura 34. Variacions de massa i intensitat enregistrades sobre l'elèctrode de la microbalança en un experiment de dipòsit/electrodissolució de níquel en la finestra de potencial [0.2,-1.5] V. Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 , 10^{-3} M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. T = 298 K. pH = 2.7. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència SSE.

L'augment de massa mesurat entre els potencials [-0.8,-1.5] V vs SSE en l'escombrat catòdic, de valor $\Delta m_{dep} = 0.34 \mu g \cdot cm^{-2}$, correspon al procés de dipòsit de níquel, però en aquest cas l'eficiència del procés ha disminuït considerablement, ja que la component majoritària a la càrrega catòdica està associada a la descàrrega d'hidrogen, afavorida en aquest cas per la disminució del pH [205]. Durant l'escombrat anòdic, entre els potencials [-0.8,-0.5] V vs SSE s'observa una disminució de massa de $\Delta m_{diss} = 0.23 \mu g \cdot cm^{-2}$ que està acompanyada pel pic anòdic I, és a dir, estarà relacionada

amb el procés de dissolució del níquel prèviament dipositat [161]. Aquesta disminució de massa té associada una variació de càrrega de $\Delta Q = 0.7 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, de manera que la relació massa/càrrega en aquest cas és $F\Delta m/\Delta Q = -34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor molt pròxim al teòricament esperat de $F\Delta m/\Delta Q_{\text{teòric}} = -29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ per a un procés de dissolució segons l'equació (90). Com es pot observar en la figura 34, no hi ha una diferència entre la massa dipositada i la massa dissolta, la qual cosa significa que el procés de passivació no es produeix en aquest cas [63].

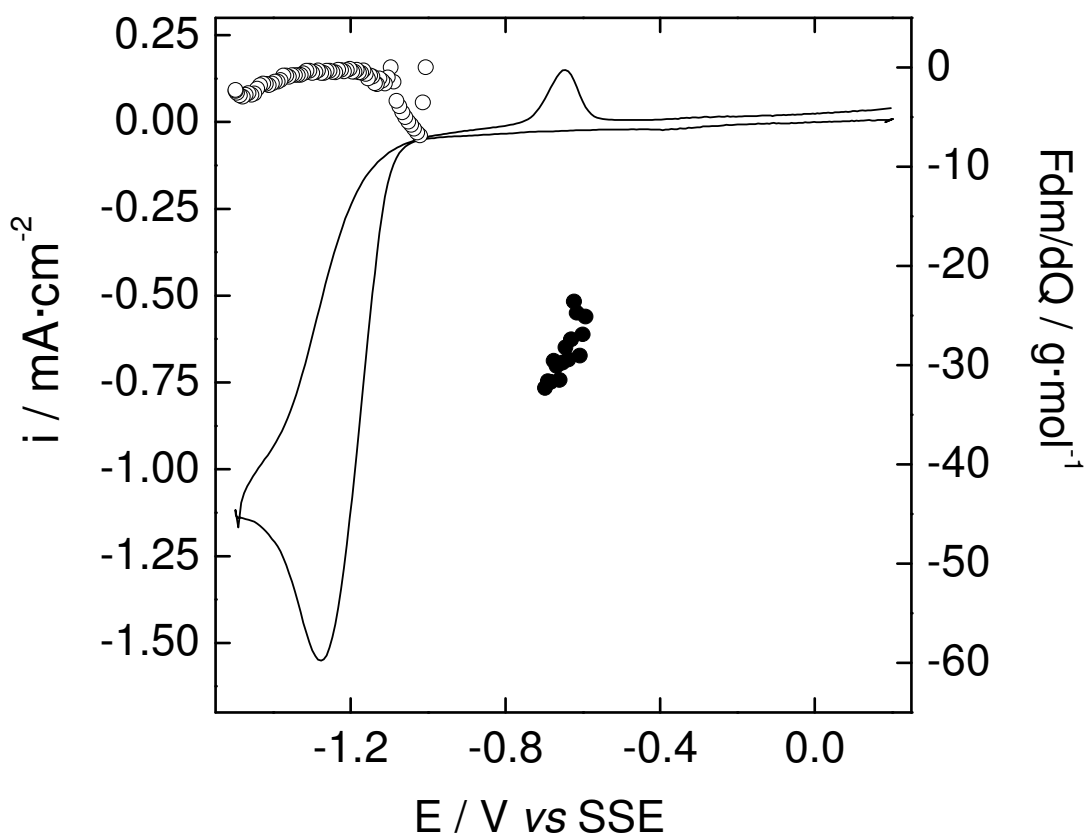


Figura 35. Valors calculats per a la relació massa/càrrega puntual, funció Fdm/dQ , corresponents al procés de dipòsit (cerques buits) i al procés d'electrodissolució (cerques plens). Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 , 10^{-3} M $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 2.7$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència SSE.

En la figura 35 està representada la funció Fdm/dQ junt amb la corba voltamperomètrica. En l'interval de potencials corresponents al creixement del dipòsit

de níquel assoleix un valor pròxim a zero, indicant que és la descàrrega d'hidrogen el procés dominant en eixa zona de potencials. En l'interval de potencials corresponents al pic d'electrodissolució, un valor pròxim a $-30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ és mesurat per a tots els potencials, la qual cosa indica que el procés de passivació no es dona en aquestes condicions experimentals en tot l'interval d'electrodissolució, encara que s'observa certa evolució en els valors de F_{dm}/dQ , però tots estan molt pròxims a $-30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.9.3. Electrodissolució en presència de clorurs.

En la figura 36 s'han representat les variacions de intensitat junt amb les variacions de massa mesurades sobre l'elèctrode de la microbalança en un experiment de dipòsit/dissolució de níquel en un medi àcid de $\text{pH} = 2.7$ que conté 0.1 M KCl .

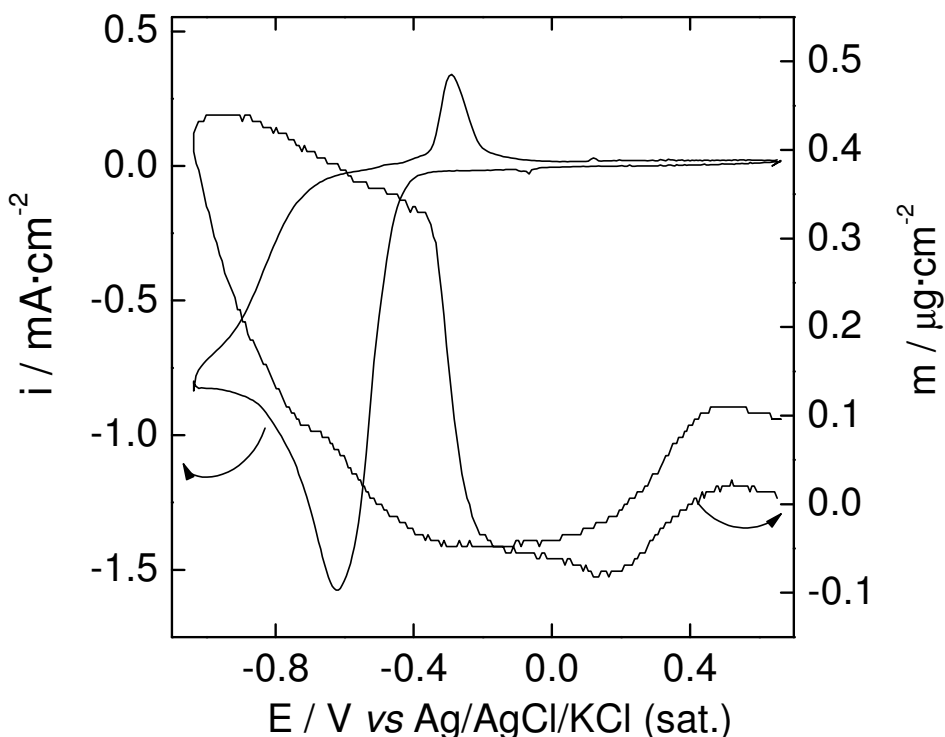


Figura 36. Variacions de massa i intensitat de corrent enregistrades sobre l'elèctrode de la microbalança en un experiment de dipòsit/electrodissolució de níquel en la finestra de potencial $[0.66, -1.04] \text{ V}$. Velocitat d'escombratge 20 mV/s . $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 0.1 M KCl , $10^{-3} \text{ M NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 2.7$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència $\text{Ag/AgCl/KCl (sat.)}$.

L'eficiència del procés de dipòsit és encara menor que en el cas anterior, ja que la component associada a la descàrrega d'hidrogen és encara major. Tanmateix, l'augment de massa mesurat entre els potencials [-0.34,-1.04] V en l'escombrat catòdic, de valor $\Delta m_{\text{dep}} = 0.48 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, correspon al creixement d'un dipòsit de níquel. Durant l'escombrat anòdic, entre els potencials [-0.485,-0.09] V, s'observa una disminució de massa de $\Delta m_{\text{diss}} = 0.4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ que està acompanyada pel pic anòdic I, és a dir, estarà relacionada amb el procés de dissolució del níquel prèviament dipositat [161]. Aquesta disminució de massa té associada una variació de càrrega $\Delta Q = 1.6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, de manera que la relació massa/càrrega en aquest cas és $F\Delta m/\Delta Q = -24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor molt pròxim al teòricament esperat de $F\Delta m/\Delta Q_{\text{teòric}} = -29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ per a un procés de dissolució d'acord amb l'equació (90). Com es pot observar en la figura 36, en aquest cas no hi ha una diferència entre la massa dipositada i la massa dissolta, la qual cosa significa que el procés de passivació no es produeix.

La funció Fdm/dQ , en la regió de potencials corresponents al pic anòdic d'electrodissolució del dipòsit de níquel, sí mostra variacions clares amb el potencial, tal i com es pot veure en la figura 37. A l'inici del pic, el valor mesurat per a Fdm/dQ és pròxim a $-50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, el qual disminueix (en valor absolut) a mesura que el potencial esdevé més anòdic. Així, dues zones de variació ben distinta són clarament visibles en la figura 37: la primera està definida fins al potencial de pic, mentre que la segona està definida en la branca decreixent de la intensitat de corrent mesurada, fins que s'assoleix un valor pròxim a $-15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ cap a la base del pic. Aquesta evolució dels valors que assolix la funció Fdm/dQ és semblant al comportament del zinc, encara que en un medi àcid més dèbil [71,157].

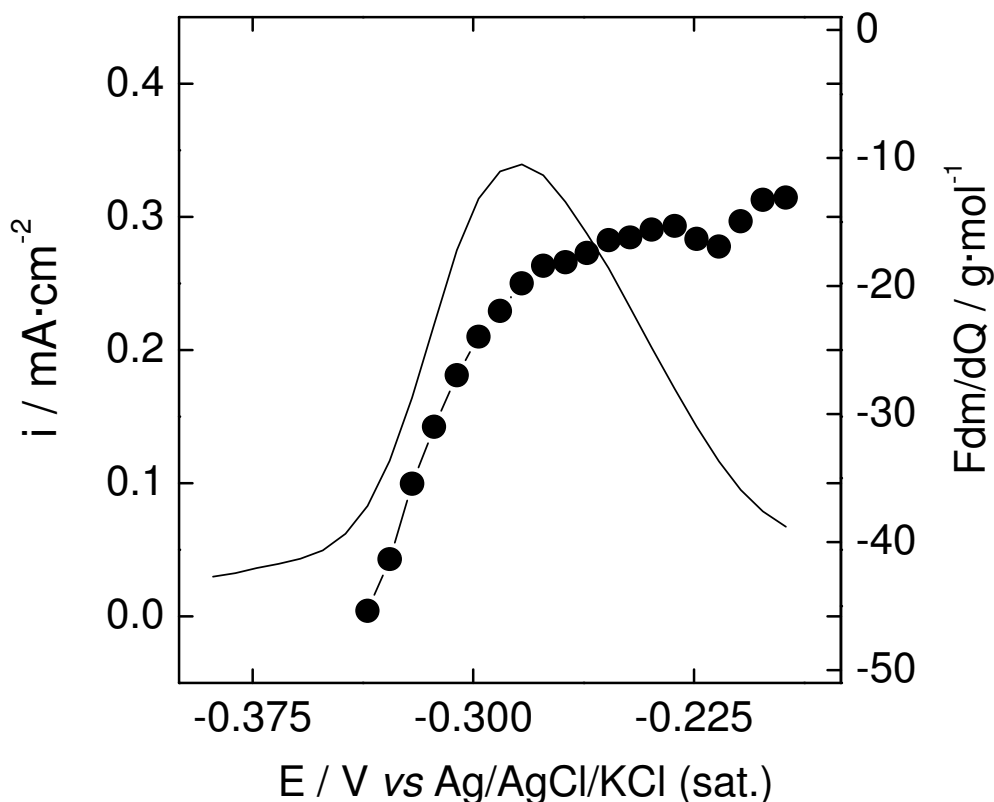


Figura 37. Valors calculats per a la relació massa/càrrega puntual, funció F_{dm}/dQ , corresponents al procés d'electrodissolució d'un dipòsit de níquel. Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 , 0.1 M KCl, 10^{-3} M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. $T = 298$ K. $pH = 2.7$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

Una possible interpretació del comportament observat per a la funció F_{dm}/dQ pot ser feta considerant un procés d'electrodissolució per al níquel segons dues transferències mono-electròniques consecutives [71], al igual que en l'estudi per espectroscòpia d'impedància electroquímica realitzat a l'apartat 3.5:



La primera transferència genera una nova fase de Ni(I) la qual no ressona amb l'elèctrode de la microbalança [71,157]. Així la segona mono-transferència no tindrà associada un canvi mesurable de massa. Aquest mecanisme d'electrodissolució

considerat és justament l'invers del mecanisme de dipòsit considerat en l'apartat 3.9.1.

Segons la definició de la funció Fdm/dQ , tenim que:

$$F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_{\text{exp}} = \gamma_1 F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_1 + \gamma_2 F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_2 \quad (99)$$

Ja que $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$, on γ_1 i γ_2 són les fraccions de càrrega associades per a la primera i segona mono-transferències electròniques, i considerant que la segona transferència electrònica no té associada una variació mesurable de massa, podem escriure que:

$$F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_{\text{exp}} = \gamma_1 F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_1 = (1 - \gamma_2) F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_1 \quad (100)$$

L'equació (100) implica que, a mesura que augmenta el corrent degut a la segona transferència electrònica, es produirà una disminució (en valor absolut) en el valor mesurat per a Fdm/dQ , tal i com s'observa experimentalment. A més, aquesta equació ens permet calcular fàcilment i de manera puntual el valor de la intensitat per a cadascuna de les transferències electròniques, i així deconvolucionar el pic anòdic en cadascuna de les seves components, tal i com estan representades en la figura 38.

Aquesta corba és important a l'hora de plantejar un balanç de massa per a la concentració de Ni(I) electrogenerada, ja que és la primera mono-transferència la que genera Ni(I), i la segona mono-transferència la que el destrueix, de manera que [72]:

$$\Gamma_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{F} \quad (101)$$

on Q_1 i Q_2 representen les càrregues associades a la primera i segona transferència electrònica, respectivament. L'anterior càlcul es pot fer puntualment, és a dir, per a cada potencial. En la figura 39 està representada l'evolució amb el potencial de la concentració de Ni(I). El valor de Q_1 s'ha de corregir per la diferència entre el màxim de càrrega per a ambdues transferències electròniques, la qual té el seu origen en el fet

de que la primera mono-transferència ja es produeix a potencials on la càrrega global és reductiva [72].

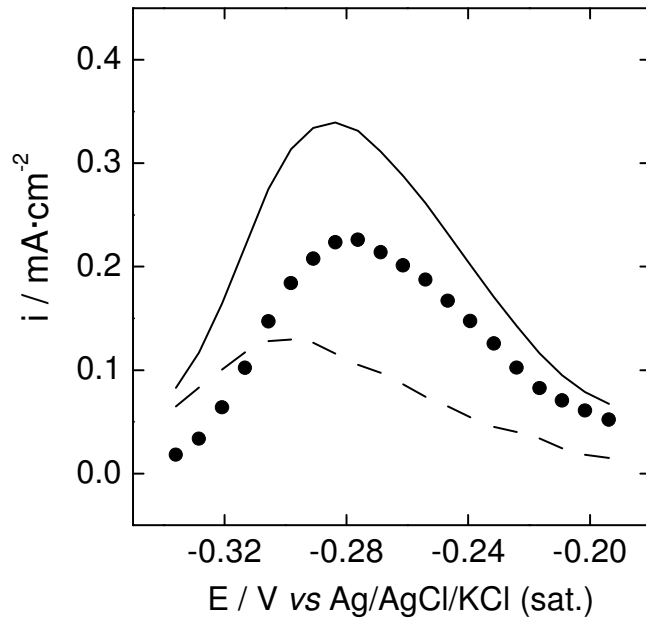


Figura 38. Intensitats associades a la primera (línia discontinua) i segona (cercles plens) mono-transferències electròniques en el procés d'electrodissolució de níquel en presència de l'ió clorur en el medi.

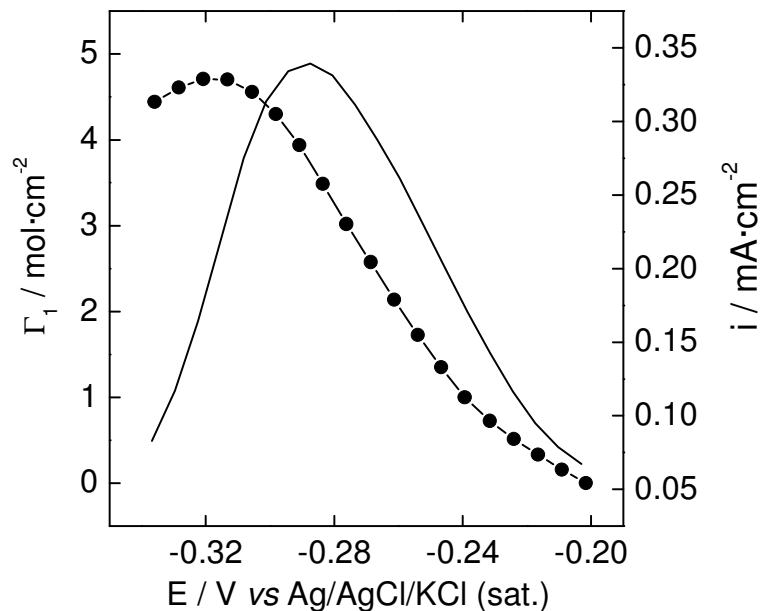


Figura 39. Variació amb el potencial de la concentració de Ni(I), Γ_1 , calculada a partir de l'equació (101) per a l'electrodissolució de níquel en medi àcid en presència de clorurs.

Inicialment hi ha un petit increment en la concentració de Ni(I) que ràpidament tendeix a decreixer amb el potencial. Així, sembla que el procés de dissolució estarà limitat pel pas de Ni(I) a Ni(II), almenys inicialment. Si comparem aquest resultat amb el que s'observava per al comportament de la funció F_{dm}/dQ en el cas de la no-presència de l'ió clorur (apartat 3.9.2), sembla que en aquell cas el procés d'electrodissolució estava limitat pel pas de Ni(II) a Ni^{2+} . Aquests resultats són consistents amb els resultats de l'anàlisi per impedància electroquímica realitzats a l'apartat 3.5 i 3.6, ja que s'observa la mateixa evolució per a Γ_1 . A més els valors per a Γ_1 que s'obtenen són semblants en els dos casos. Per últim tenim que:

$$k_2 = \frac{i_2 \Gamma_1}{FS} \quad (102)$$

En la figura 40 estan representats els valors per a la constant cinètica k_2 calculats a cada potencial a partir de l'equació (102). S'observen dues zones lineals en la representació de $\ln k_2$ vs E. El punt en el que es produeix el canvi en la pendent coincideix amb el punt en el que es produeix un canvi en la variació dels valors de F_{dm}/dQ . Aquest fet pot indicar un canvi en el mecanisme, o, al menys, un mecanisme global més complex, partint com a base de les equacions (97) i (98), i tal com s'ha considerat en l'apartat 3.5 per tal d'incloure la competència entre els anions en el procés d'electrodissolució. En el primer tram lineal tenim un valor de $b_2 = 57 \text{ V}^{-1}$ pròxim al valor determinat per impedàncies quan hi havia ió clorur en el medi àcid. Al segon tram lineal li correspon un valor de $b_2 = 20 \text{ V}^{-1}$, el qual és pròxim al valor determinat per impedàncies quan no hi havia ió clorur en el medi. És a dir, a partir d'un determinat potencial, l'efecte de la competència dels anions en el procés d'electrodissolució del níquel en presència de clorur en el medi àcid és evident a través de canvis en els valors de les constants cinètiques involucrades en el procés.

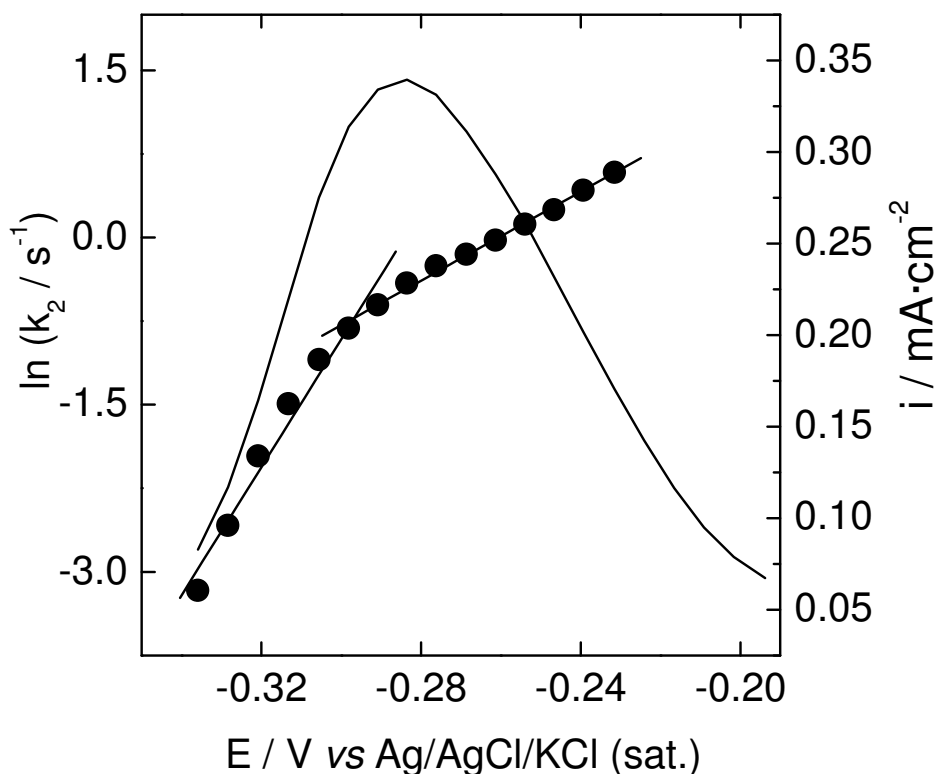


Figura 40. Variació amb el potencial de la constant cinètica associada a la segona mono-transferència electrònica calculada a partir de l'equació (102) per a l'electrodissolució de níquel en medi àcid en presència de clorurs.

Aquest resultat és consistent amb l'anàlisi voltamperomètric realitzat per Arvia i col·laboradors [124] per al comportament del níquel en presència de l'ió clorur. Ells plantegen diversos camins paral·lels d'electrodissolució, amb una diferent participació de l'ió clorur en cadascun d'ells.

3.10. Comportament anòdic del níquel en un medi àcid dèbil.

3.10.1. Estudi per espectroscòpia d'impedància electroquímica.

La voltamperometria cíclica realitzada a baixa velocitat d'escombratge és molt útil, ja que d'una manera senzilla permet definir les diferents regions anòdiques relacionades amb la transició de l'estat actiu a l'estat passiu, o amb el fenomen de la

passivitat, per exemple. Així, en la figura 41 està representat el voltamperograma registrat a una velocitat d'escombratge de $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ per a un elèctrode de níquel policristal·lí en un medi àcid feble de pH aproximadament igual a 5.

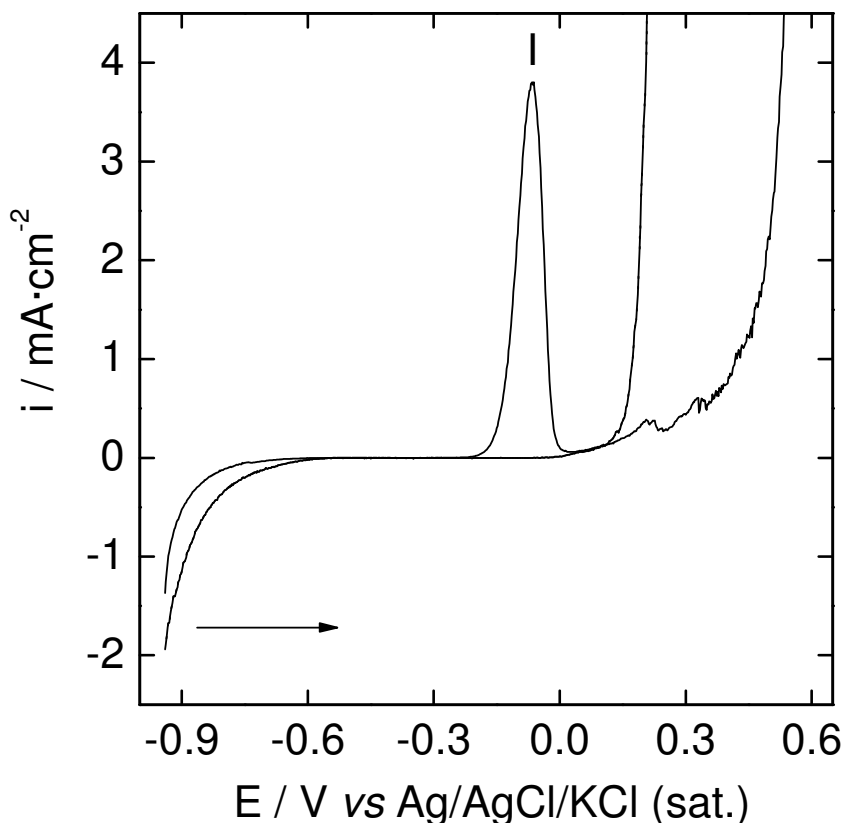


Figura 41. Corba voltamperomètrica per a un elèctrode de níquel policristal·lí en la finestra de potencials $[-0.94, 0.86] \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. Velocitat d'escombratge $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0.26 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, $1.33 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. $\text{pH} = 5.1$. $T = 298 \text{ K}$.

El pic anòdic I marca la transició de l'estat actiu al passiu, i en la regió de passivitat a la dreta del pic, un augment bruscat i considerable en el corrent indica que en aquest cas un atac per picat s'ha produït relacionat amb la presència de l'ió clorur en el medi àcid feble [125,184]. De fet, una vegada finalitzat el cicle, una distribució de forats és clarament visible sobre la superfície electròdica.

Una sèrie d'espectres d'impedància han estat enregistrats per a diferents potencials d'estabilització situats al llarg de la part anòdica de la corba

voltamperomètrica de la figura 41. En la figura 42 estan representats els espectres experimentals corresponents als potencials d'estabilització $E_0 = -0.175$ V i $E_0 = -0.15$ V, respectivament.

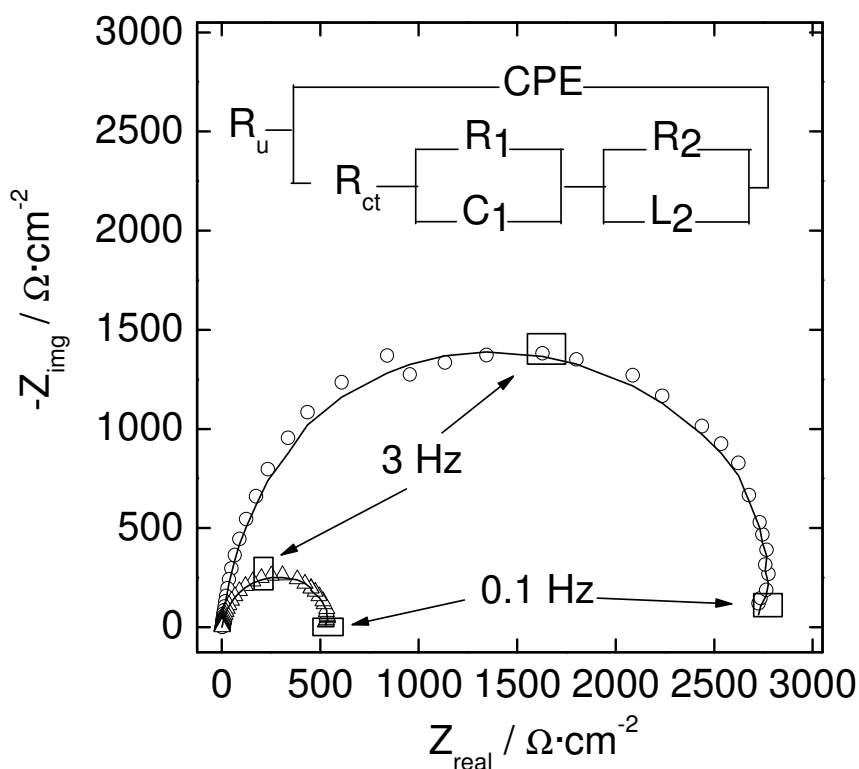


Figura 42. Espectres d'impedància electroquímica per a un elèctrode de níquel policristal·lí als potencials d'estabilització: $E_0 = -175$ mV (cercles buits) i $E_0 = -150$ mV (triangles buits). 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . $pH = 5.1$. $T = 298$ K. La línia contínua representa l'ajust al circuit equivalent de la part superior de la figura. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de $Ag/AgCl/KCl$ (sat.). $E_0 = -175$ mV; $A = 16 \mu F \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$, $n = 0.9$, $R_u = 2 \Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = 225 \Omega \cdot cm^2$, $R_1 = 2575 \Omega \cdot cm^2$, $C_1 = 0.4 \mu F \cdot cm^{-2}$, $R_2 = 275 \Omega \cdot cm^2$, $L_2 = 63 H \cdot cm^{-2}$. $E_0 = -150$ mV; $A = 28 \mu F \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$, $n = 0.9$, $R_u = 2 \Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = 100 \Omega \cdot cm^2$, $R_1 = 435 \Omega \cdot cm^2$, $C_1 = 0.5 \mu F \cdot cm^{-2}$, $R_2 = 40 \Omega \cdot cm^2$, $L_2 = 5 H \cdot cm^{-2}$.

A baixes freqüències es defineix un comportament inductiu en la figura 42, característic d'un procés d'electrodissolució, semblant al que presenta el zinc en el mateix medi [153,154]. Considerem el mecanisme d'electrodissolució de l'apartat 3.2. En conseqüència el circuit equivalent de la figura 42 és pot utilitzar en el procés d'ajust.

A mesura que el potencial d'estabilització esdevé més anòdic els valors mesurats de la impedància i de la resistència de transferència de càrrega decreixen.

A partir del potencial d'estabilització $E_0 = -0.125$ V la forma i evolució dels espectres d'impedància canvia.

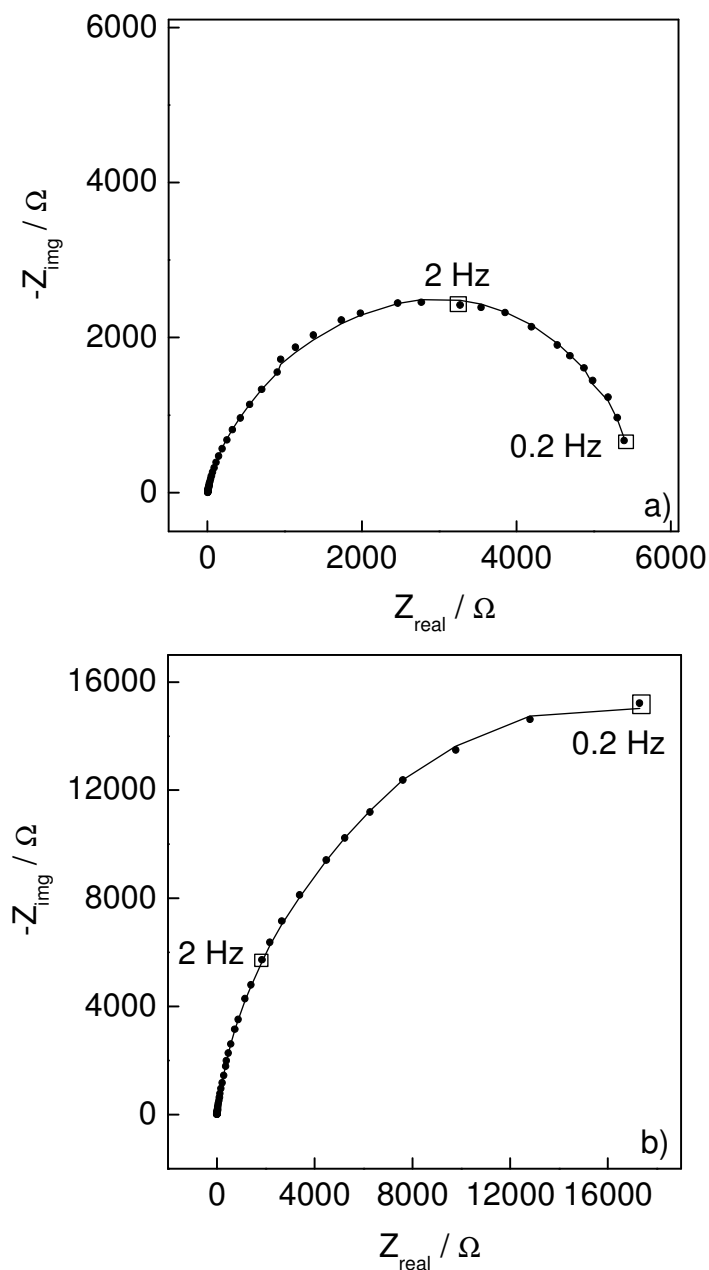


Figura 43. Espectres d'impedància electroquímica enregistrats als potencials d'estabilització $E_0 = -100$ mV (figura 43a) i $E_0 = -50$ mV (figura 43b). 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. T = 298 K. La línia contínua representa l'ajust al circuit equivalent de la figura 44. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

En la figura 43 estan representats alguns dels espectres experimentals enregistrats per a potencials d'estabilització dins l'interval $[-0.125,0]$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.). S'observa que el límit de baixes freqüències de la impedància augmenta, mentre que el corrent d'estat estacionari disminueix, a mesura que el potencial d'estabilització esdevé més anòdic. És a dir, estem en la part decreixent de la corba de polarització, però no s'observen experimentalment constants de temps negatives en els espectres d'impedància, com ocorria en un medi de pH més àcid (apartat 3.3). Per intentar explicar aquest comportament experimental considerarem el següent model senzill: en aquestes condicions experimentals i dins l'interval de potencials estudiats, la superfície de níquel es troba recoberta d'una capa passiva tridimensional, de forma que la caiguda de potencial entre el metall i la dissolució, determinada pel potencial d'estabilització E_0 , es pot descompondre en tres components ben definides, la caiguda de potencial en la interfase metall/film passivant, $\phi_{m/f}$, la caiguda de potencial en el film passivant, ϕ_f , i la caiguda de potencial en la interfase film passivant/dissolució, $\phi_{f/s}$ [148,206]:

$$\phi = E_0 - \phi_{ref} = \phi_{m/f} + \phi_f + \phi_{f/s} \quad (103)$$

La densitat de corrent faradaica està determinada per la caiguda de potencial a la interfase metall/film passivant:

$$i = i_{01} e^{b_1 \phi_{m/f}} \quad (104)$$

Igualment considerem que l'espessor de la capa passiva augmenta amb el potencial d'estabilització. A partir de l'equació (103), la impedància estarà donada per la següent expressió [148,206]:

$$Z = Z_{m/f} + Z_{film} + Z_{f/s} \quad (105)$$

on $Z_{m/f}$ representa la impedància a la interfase metall/film, Z_f representa la impedància del film passivant i $Z_{f/s}$ representa la impedància de la interfase film/dissolució. Si

considerem que la impedància associada a la capa passiva correspon a una capacitat en paral·lel amb una resistència (associats ambdós elements a les propietats dielèctriques de la capa passiva), i que l'espessor δ del film passiu és d'uns quants nanòmetres, considerant un model de condensador de plaques plano-paral·leles [139,148], i els valors per a la resistivitat i constant dielèctrica de l'hidròxid de níquel [137], llavors la freqüència per a la qual es definiria la impedància del film seria de l'ordre de 10^5 Hz, la qual està fora de l'interval de freqüències explorat en aquest treball. És per això que el circuit equivalent utilitzat en l'ajust dels espectres d'impedància experimentals és el representat en la figura 44.

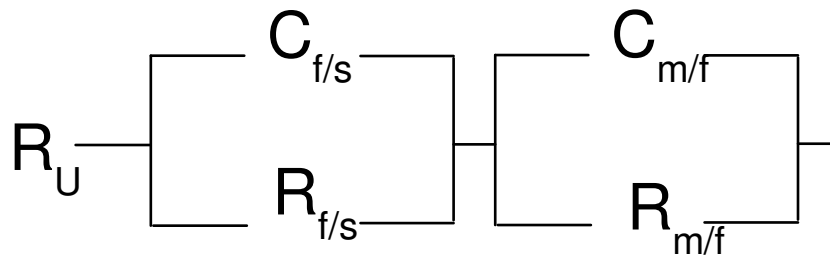


Figura 44. Circuit equivalent utilitzat en el procés d'ajust dels espectres d'impedància electroquímica enregistrats dins l'interval de potencials [-0.125,0] V. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

S'ha considerat el cas senzill en què $Z_{m/f}$ i $Z_{f/s}$ es podem representar com una combinació en paral·lel d'una resistència i una capacitat. La capacitat en la interfase film/dissolució s'ha considerat com un element de fase constant per considerar contribucions no-ideals en aquesta interfase [188,189]. Els valors obtinguts del procés d'ajust per a cada element del circuit equivalent estan representats en la taula 20 en funció del potencial d'estabilització. La constant de temps a altes freqüències està

relacionada amb la impedància en la interfase film/dissolució [206]. S'observa que la capacitat tendeix a augmentar clarament, mentre que s'observa un lleuger augment de la resistència en aquesta interfase. Aquest darrer fet pot estar degut a que en aquestes condicions experimentals aquesta interfase és poc polaritzable [207,208].

Taula 20. Valors per als elements del circuit equivalent en funció del potencial d'estabilització, que resulten de l'ajust dels espectres experimentals de la figura 43 al circuit de la figura 44. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

E_0 / mV	$i / \mu\text{A}$	$A / \mu\text{F}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$	n	$R_{f/s} / \Omega$	$C_{m/f} / \mu\text{F}$	$R_{m/f} / \Omega$
-125	31	33	0.82	820	18	2100
-100	14	39	0.84	1000	20	4500
-75	6	56	0.83	1500	21	10600
-50	2	67	0.84	2600	20	29000
-25	1	83	0.83	2000	17	61000

La constant de temps a baixes freqüències estaria relacionada amb la transferència de càrrega en la interfase metall/film [206], la qual és directament responsable de la densitat de corrent mesurada, d'acord amb l'equació (104). La resistència de transferència de càrrega clarament augmenta amb el potencial, mentre que la capacitat en aquesta interfase no canvia. Segons la definició de resistència de transferència de càrrega, s'ha de complir que:

$$\frac{1}{R_{m/f}} = \left(\frac{\partial i}{\partial \phi_{m/f}} \right)_{\text{steadystate}} = b_1 i \quad (106)$$

A partir del valor obtingut per a $R_{m/f}$ a cada potencial d'estabilització, el valor de b_1 pot ser calculat, i s'obté $b_1 = 17 \text{ V}^{-1}$.

Segons l'equació (104) la densitat de corrent mesurada estaria determinada per la caiguda de potencial en la interfase metall/film. Pot ocórrer que aquesta caiguda de potencial disminueixi al augmentar el potencial d'estabilització, amb la qual cosa també ho faria la densitat de corrent mesurada. És per això que no es defineixen constants de temps negatives en l'espectre de impedàncies tal i com s'observa experimentalment. Podem fer una estimació de la variació en la caiguda de potencial en la interfase metall/film al passar d'un potencial d'estabilització a un altre:

$$\frac{\ln i_2}{\ln i_1} = e^{b_1 \Delta \phi_{m/f}} \rightarrow \Delta \phi_{m/f} = \frac{\ln i_2 - \ln i_1}{b_1} \quad (107)$$

i a partir d'aquests valors obtinguts fer una estimació de l'increment en l'espessor del film, $\Delta \delta$ al passar d'un potencial d'estabilització a un altre, considerant que en aquest cas la interfase film/dissolució és poc polaritzable:

$$\Delta \delta = \frac{\Delta \phi - \Delta \phi_{m/f}}{\varepsilon} \quad (108)$$

on ε representa el camp elèctric a l'interior del film considerat constant i igual a $1 \cdot 10^6$ V/cm [208,209]. Els valors obtinguts per a $\Delta \phi_{m/f}$ i $\Delta \delta$ estan representats en la taula 21 en funció del potencial d'estabilització.

Taula 21. Estimació de la variació de la caiguda de potencial a la interfase metall/film passivant, $\Delta \phi_{m/f}$, i de l'increment en l'espessor del film al passar d'un potencial d'estabilització a un altre. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

$\Delta E_0 / \text{mV}$	$\Delta \phi_{m/f} / \text{mV}$	$\Delta \delta / \text{nm}$
-125 → -100	-47	0.7
-100 → -75	-47	0.7
-75 → -50	-65	0.9
-50 → -25	-41	0.7

És a dir, a diferència del que li ocorria al zinc en el mateix medi [153,154], el níquel presenta un interval de potencials d'electrodissolució molt estret, i ràpidament passa a passivar-se, de manera que en la regió de transició de l'estat actiu a l'estat passiu la superfície electròdica ja es troba recoberta per un capa passiva que augmenta el seu gruix amb el potencial d'estabilització, i que provoca una disminució de la caiguda de potencial en la interfase metall/capa passiva.

3.10.2. Estudi per microbalança electroquímica de quars.

En la figura 45 estan representats els ciclats voltamperomètrics successius per a un dipòsit de níquel, junt amb les variacions de massa mesurades en cada cicle en un medi àcid feble de pH = 5.1.

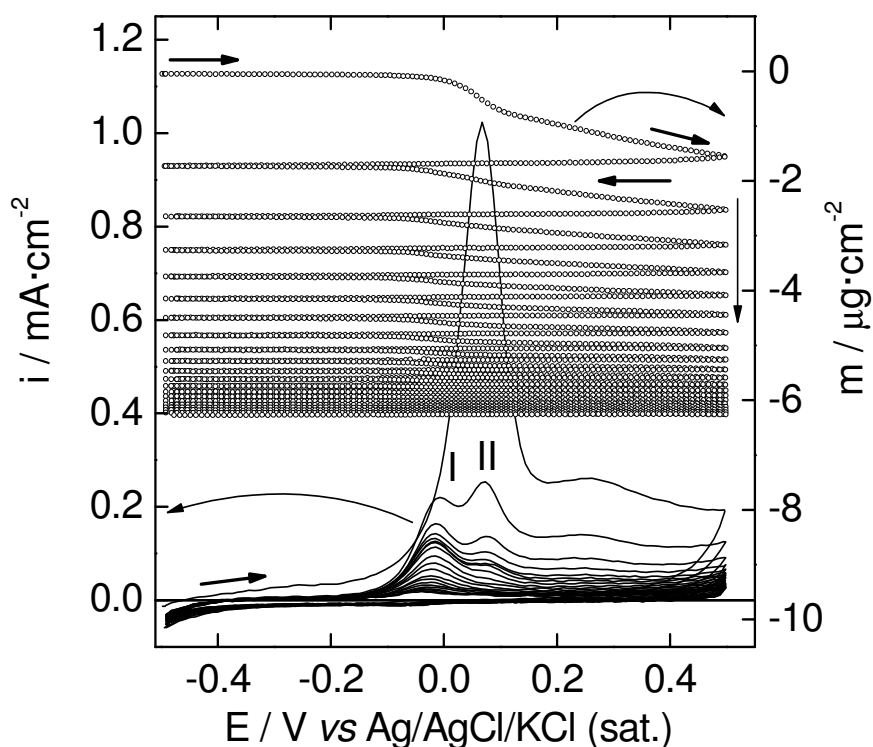


Figura 45. Variacions de massa i intensitat registrades sobre l'elèctrode de la microbalança per un dipòsit de níquel en els ciclats voltamperomètrics successius dins la finestra de potencial [-0.5,0.5] V. Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.32 M H₃BO₃, 0.26 M NH₄Cl, 1.33 M Na₂SO₄. pH = 5.1. T = 298 K. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència de Ag/AgCl/KCl (sat.).

Amb el nombre de cicles es produeix una pèrdua contínua de massa fins que les variacions de massa esdevenen menyspreables. Aquest comportament va acompanyat d'una pèrdua contínua amb el nombre de cicles en l'electroactivitat anòdica (mesurada a partir de la càrrega anòdica consumida) fins que s'assoleix un estat bastant estacionari. En la taula 22 estan representats, en funció del nombre de cicles, els valors mesurats dels increments negatius de massa, i de la càrrega corresponents a l'interval de potencials anòdics. Experimentalment s'observa que tant la càrrega com les variacions de massa implicades en els processos catòdics són menyspreables comparades amb les observades en els processos anòdics.

Taula 22. Valors mesurats, en funció del nombre de cicles, per a les variacions de massa i càrrega en l'interval de potencials anòdics, així com per a la relació $F \Delta m / \Delta Q$. 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. T = 298 K.

Cicle	$\Delta Q /$ $mC \cdot cm^{-2}$	$\Delta m /$ $\mu g \cdot cm^{-2}$	$F \Delta m / \Delta Q /$ $g \cdot mol^{-1}$
1	10.8	-1.6	-14
2	5.0	-0.9	-17
3	3.3	-0.6	-16
5	2.3	-0.4	-15
10	1.3	-0.2	-11
15	0.7	-0.07	-10
20	0.4	-0.03	-6

Considerant que la massa inicial del dipòsit de níquel és $m_{Ni} = 23.7 \mu g \cdot cm^{-2}$, i que la pèrdua de massa total després dels vint cicles voltamperomètrics és $\Delta m = 6.2 \mu g \cdot cm^{-2}$, els fets experimentals anteriorment descrits podem explicar-se considerant que

es produeix una passivació progressiva del dipòsit de níquel en les presents condicions experimentals. A més, la càrrega anòdica total és $\Delta Q = 39.4 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, a la qual correspondria un equivalent en massa de $\Delta m_{\text{equivalent}} = 11.8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, considerant que la reacció de cada àtom de níquel involucra dos electrons. En la taula 22 també estan representats els valors de la relació massa/càrrega calculats en la zona anòdica per a cada cicle. Per als cinc primers cicles el valor de $F\Delta m/\Delta Q$ quasi no varia, però és a partir del cinquè cicle que tendeix a disminuir (en valor absolut) amb el nombre de cicles. Per al primer cicle el valor de $F\Delta m/\Delta Q = -14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ està lluny del valor esperat per a un procés d'electrodissolució que impliqui la pèrdua d'un àtom de níquel per cada dos electrons bescanviats, $F\Delta m/\Delta Q_{\text{dissolució}} = -29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aquesta discrepància es pot explicar considerant que un procés paral·lel té lloc junt a la pròpia electrodissolució; aquest procés és la passivació [199,210]. L'anàlisi de la funció Fdm/dQ ens pot ajudar a determinar la importància relativa de cada procés en cadascun dels potencials aplicats. Aquesta funció està representada per al primer cicle en la figura 46 en la regió de potencials anòdics. Com es pot observar en aquesta figura en tot l'interval de potencials explorat el valor de la funció és més o menys constant, al voltant de $-16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, excepte en la regió del pic. Ací, el valor inicial de $-16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ disminueix fins a $-12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i després augmenta fins a un valor de $-16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Però en cap moment en la regió del pic s'obté un valor pròxim al corresponent a un procés de dissolució pur. És a dir, molt prompte, en la regió anòdica, el níquel comença a passivar-se. Aquest resultat està d'acord amb l'anàlisi d'espectroscòpia de impedància desenvolupat a l'apartat anterior. Els valors de la funció Fdm/dQ ens permeten determinar fàcilment la component de la intensitat de corrent associada al procés de passivació del dipòsit de níquel en aquestes condicions experimentals.

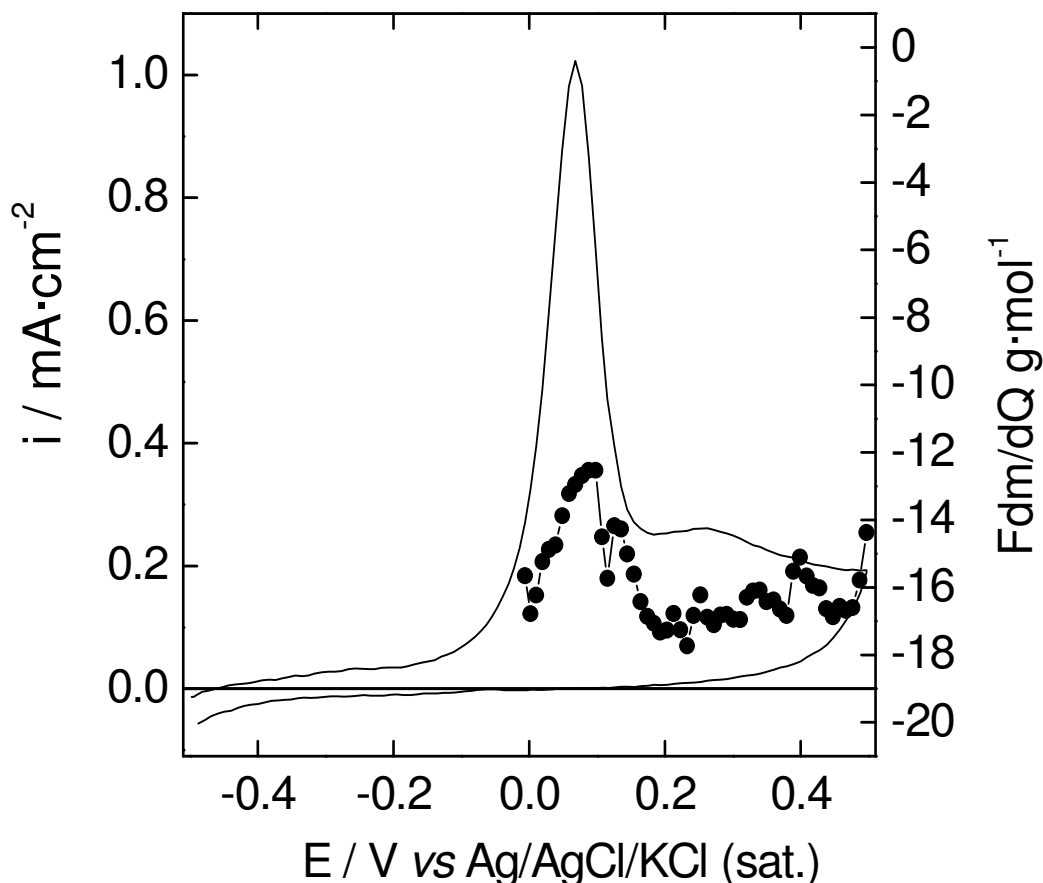


Figura 46. Valors calculats per a la relació massa/càrrega puntual, funció F_{dm}/dQ , corresponents a l'interval de potencials anòdics per al primer cicle. Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. T = 298 K. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

En tots els càlculs següents considerem que la passivació té lloc segons el procés:



A partir dels valors determinats per a la intensitat associada al procés de passivació es poden calcular els valors de la càrrega de passivació per a cada potencial, i així seguir els canvis amb el potencial de l'espessor de capa passiva electrogenerada, δ , tal i com estan representats en la figura 47. Els valors que s'obtenen per a l'espessor de

la capa passiva són del mateix ordre que els determinats per impedàncies a l'apartat anterior.

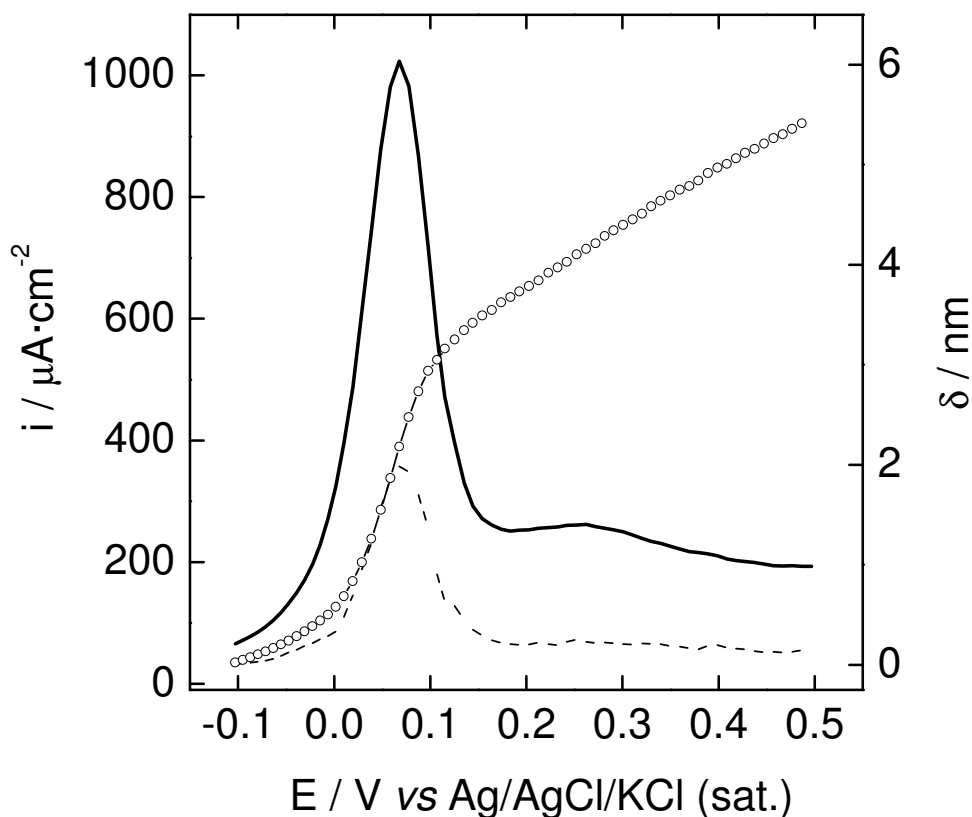


Figura 47. Valors calculats per a la intensitat de passivació, línia discontinua, i l'espessor de la capa passiva, cercles, corresponents al primer cicle voltamperomètric. Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. T = 298 K. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

Així, després del primer cicle, la superfície electròdica estarà recoberta d'una capa passiva d'espessor aproximadament $\delta = 6$ nm, de manera que, durant els següents ciclats voltamperomètrics la situació física correspondria a l'esquematitzada en la figura 48 [168-171,199]. En aquesta figura la superfície metàl·lica està ja recoberta per una capa passiva tridimensional. En les interfases definides en la figura 48 tenen lloc processos molt importants per a la dinàmica de la pròpia capa.

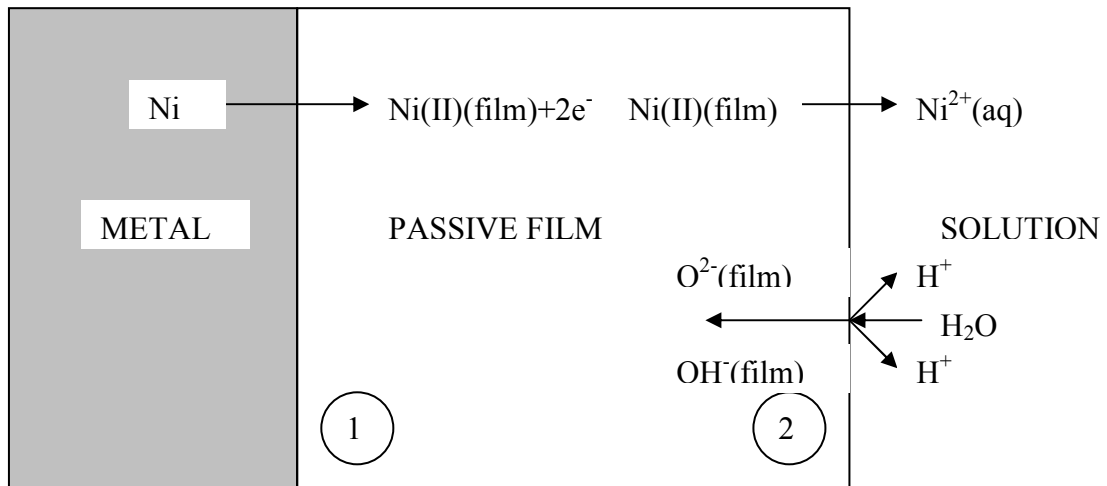
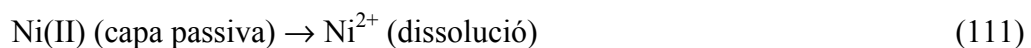


Figura 48. Representació del sistema físic constituït per la superfície metàl·lica recoberta per una capa passiva. **1** representa la interfase metall/film passiu, i **2** representa la interfase film passiu/dissolució.

Aquest model físic ens permet fer un balanç de massa en cadascuna de les interfases que es defineixen, interfase metall/film, interfase **1**, i interfase film/dissolució, interfase **2**. A la interfase **1**, interfase metall/film passiu, el següent procés tindrà lloc:



pel qual es produeix la injecció de cations metàl·lics dins la capa passiva. Aquest procés és el responsable de la variació de càrrega ΔQ mesurada, la qual té associada un equivalent en massa $\Delta m_1 = \frac{M}{nF} \Delta Q$, on en aquest cas, $n = 2$ és el nombre d'electrons implicats, i $M = 59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ és la massa atòmica del níquel. És important adonar-se que Δm_1 no és una quantitat directament mesurable en aquest cas. En la interfase **2**, interfase film passiu/dissolució, es produeix una dissolució no oxidant d'àtoms de níquel segons el procés:



el qual implica una pèrdua de massa Δm_2 . A més, en aquesta interfase ocorre la interacció dels anions del medi amb la capa passiva:



la qual implica un guany de massa Δm_0 . Així, la variació de massa mesurada directament serà igual a:

$$\Delta m = \Delta m_2 + \Delta m_0 \quad (113)$$

la qual pot ser positiva, si $\Delta m_2 < \Delta m_0$, o negativa, si $\Delta m_2 > \Delta m_0$, com és el cas que ens ocupa. A més, la variació de massa que experimenta el film serà:

$$\Delta m_{film} = \Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_0 \quad (114)$$

Si considerem que la capa passiva està formada per $\text{Ni}(\text{OH})_2$, llavors s'ha de complir la següent relació:

$$\frac{\Delta m_0}{M_0} = \frac{2}{M} (\Delta m_1 + \Delta m_2) \quad (115)$$

imposada per l'estequiometria del film passiu, on M_0 és la massa molecular del OH^- . A partir de les equacions (113) i (115) escrites en forma diferencial, arribem a la següent equació:

$$dm = \frac{2M_0}{M} dm_1 + \left(1 + \frac{2M_0}{M}\right) dm_2 \quad (116)$$

i llavors:

$$F \frac{dm}{dQ} = F \frac{2M_0}{M} \frac{dm_1}{dQ} + \frac{M}{n} \left(1 + \frac{2M_0}{M}\right) \frac{dm_2}{dm_1} \quad (117)$$

d'on tenim que:

$$\left| \frac{dm_2}{dm_1} \right| = \frac{\frac{2M_0}{M} F \frac{dm_1}{dQ} - F \frac{dm}{dQ}}{\frac{M}{n} \left(1 + \frac{2M_0}{M}\right)} \quad (118)$$

Aquest quocient dm_2/dm_1 és una mesura de la quantitat de níquel que passa a la dissolució comparada amb la quantitat de níquel que entra dins el film, de manera que $1 - dm_2/dm_1$ és una mesura de la fracció de massa de níquel gastada en el creixement del

film. dm_2/dm_1 pot assolir valors entre 0 i 1, que són els valors límit que presenta l'equació (118) quan $Fdm/dQ = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i quan $Fdm/dQ = -29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivament. El valor del quocient dm_2/dm_1 pot ser fàcilment calculat per a cada potencial a partir dels valors de la funció Fdm/dQ . En la figura 49 estan representats els valors calculats de la funció Fdm/dQ corresponents a l'interval de potencials anòdics per al segon cicle.

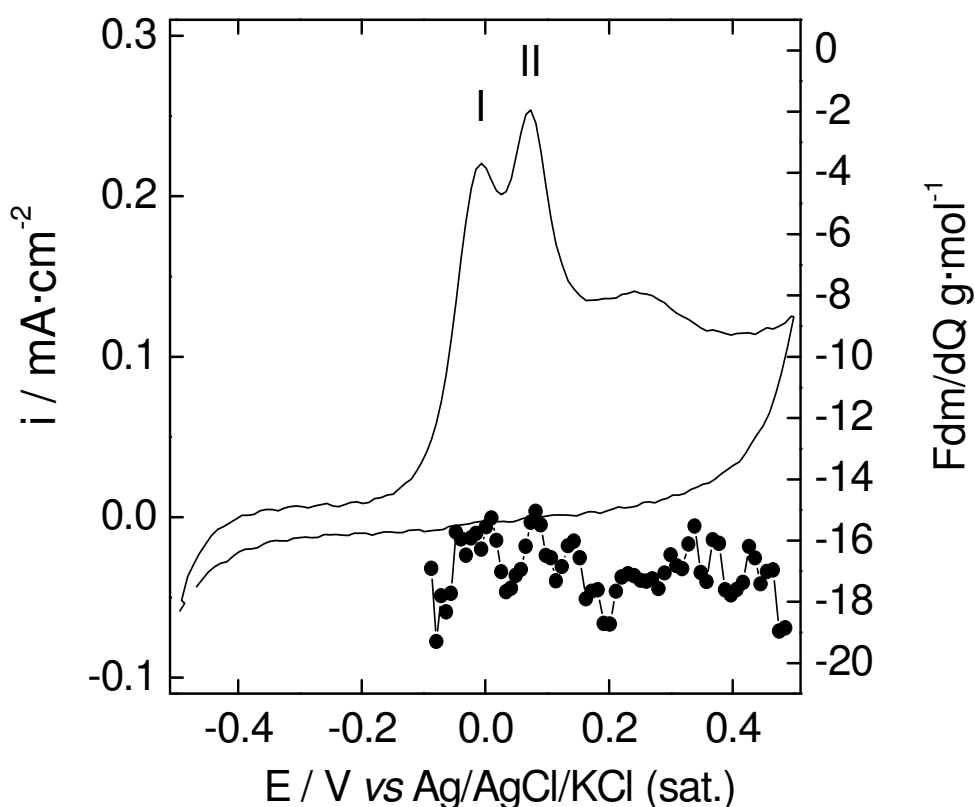


Figura 49. Valors calculats per a la relació massa/càrrega puntual, funció Fdm/dQ , corresponents a l'interval de potencials anòdics per al segon cicle. Velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. T = 298 K. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

El valor més o menys constant al voltant de $-17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'aquesta funció implica que la fracció de níquel dissolta va a romandre constant en tot l'interval de potencials, així com la fracció de níquel que roman dins el film. A més, el valor obtingut de

$\left| \frac{dm_2}{dm_1} \right| = 0.7$ indica que un creixement continu del film es produeix al llarg de

l'escombrat anòdic, però que la major part de la càrrega involucrada en el procés global es consumeix en el pas de níquel a la dissolució. Eixe fet implica que l'eficàcia de passivació és baixa en aquestes condicions experimentals. Aquesta troballa està d'acord amb els estudis d'altres autors per al cas de la passivació del níquel en condicions experimentals semblants [210,211].

És interessant adonar-se que la presència de la capa passiva electrogenerada en el primer cicle provoca l'aparició d'un segon pic anòdic, de manera que amb el nombre de cicles, el pic anòdic I de la figura 49 esdevé predominant front al pic anòdic II. Però amb el nombre de cicles la diferència entre els potencials de pic roman constant. Aquesta diferència està relacionada amb la variació d'energia lliure associada als processos que tenen lloc en cada pic, segons:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{peakII} - \Delta G^0_{peakI} \approx -2F\Delta E_p = -17kJ \cdot mol^{-1} \quad (119)$$

La diferència mesurada entre les energies lliures coincideix amb la diferència entre les energies lliures de formació $\Delta_f G^0$ del NiO (-211.10 kJ·mol⁻¹) i del NiOH⁺ (-227.2 kJ·mol⁻¹) [212], la qual cosa sembla apuntar a que l'estructura de la capa passiva amb el nombre de cicles esdevé dual, amb una capa interna més cristal·lina formada per una estructura semblant al NiO, i una capa externa més amorfa formada per Ni(OH)₂ molt hidratat (que es formaria a partir del NiOH⁺), en acord amb el que diu la bibliografia [195,196,208,213]. A partir de la càrrega associada al procés de passivació tancada sota el primer pic, és pot fer una estimació de la variació d'espessor de la capa interna amb el nombre de cicles. Aquests valors estan representats en la taula 23, junt als valors calculats per a la càrrega anòdica, la variació de massa global Δm , i la

variació de massa del film, Δm_{film} . Aquestes magnituds estan relacionades a través de l'equació:

$$\Delta m_{\text{film}} = \Delta m + \frac{M}{nF} \Delta Q \quad (120)$$

i l'espessor del film es pot calcular com:

$$\Delta \delta_{\text{film}} = \frac{\Delta m_{\text{film}}}{\rho_{\text{film}}} \quad (121)$$

on ρ_{film} representa la densitat del film.

Taula 23. Valors mesurats, en funció del nombre de cicles, per a les variacions de massa i càrrega, variacions de massa del film, Δm_{film} , i variacions del espessor del film, $\Delta \delta$, corresponents al pic anòdic I. 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. T = 298 K.

Cicle	Δm (pic I) / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	ΔQ (pic I) / $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$	Δm_{film} (pic I) / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta \delta$ (pic I) / nm
1	-	-	-	-
2	-0.24	1.46	0.21	0.31
3	-0.17	0.99	0.13	0.19
5	-0.16	0.90	0.12	0.18
10	-0.10	0.63	0.09	0.13
15	-0.04	0.28	0.05	0.07
20	-0.01	0.16	0.04	0.07

Com es pot veure a la taula 23, l'espessor de la capa interna de la capa passiva és d'uns pocs nanòmetres, en acord amb el que diu la bibliografia [195,196,213]. Segons l'equació (116) podem escriure que:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\gamma M_0}{M} \frac{dm_1}{dt} + \left(1 + \frac{\gamma M_0}{M}\right) \frac{dm_2}{dt} = \frac{\gamma M_0}{nF} i + \left(1 + \frac{\gamma M_0}{M}\right) \frac{dm_2}{dt} \quad (122)$$

on s'ha considerat que:

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{M}{nF} \frac{dQ}{dt} = \frac{M}{nF} i \quad (123)$$

de manera que:

$$\frac{dm_2}{dt} = \frac{\frac{dm}{dt} - \frac{\gamma M_0}{nF} i}{\left(1 + \frac{\gamma M_0}{M}\right)} \quad (124)$$

Aquesta derivada és una mesura de la velocitat de pèrdua de massa en la interfase film passiu/dissolució. En la taula 24 s'han representat els valors determinats per a $-dm/dt$, dm_1/dt i $-dm_2/dt$ en funció del nombre de cicles per als potencials $E_1 = -14$ mV i $E_2 = 270$ mV.

Taula 24. Valors calculats per a $-dm/dt$, dm_1/dt i $-dm_2/dt$ als potencials anòdics $E_1 = -14$ mV i $E_2 = 270$ mV, en funció del nombre de cicles. 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. T = 298 K.

Cycle	$\left. \frac{-dm}{dt} \right _{E_1}$ /	$\left. \frac{dm_1}{dt} \right _{E_1}$ /	$\left. \frac{-dm_2}{dt} \right _{E_1}$ /	$\left. \frac{-dm}{dt} \right _{E_2}$ /	$\left. \frac{dm_1}{dt} \right _{E_2}$ /	$\left. \frac{-dm_2}{dt} \right _{E_2}$ /
	$\mu g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	$\mu g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	$\mu g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	$\mu g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	$\mu g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	$\mu g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$
2	0.037	0.067	0.048	0.025	0.043	0.031
3	0.027	0.049	0.035	0.015	0.028	0.019
4	0.024	0.043	0.031	0.014	0.021	0.014
5	0.022	0.040	0.029	0.012	0.016	0.012
6	0.020	0.040	0.027	0.005	0.015	0.009
7	0.020	0.037	0.026	0.004	0.012	0.007
8	0.020	0.034	0.025	0.004	0.011	0.007
9	0.013	0.028	0.018	0.003	0.009	0.005
10	0.012	0.024	0.016	0.003	0.008	0.005

Aquests valors s'han calculat a partir de la corba experimental $\frac{-dm}{dt}$ vs E, tal

com està representada en la figura 50 per al segon cicle.

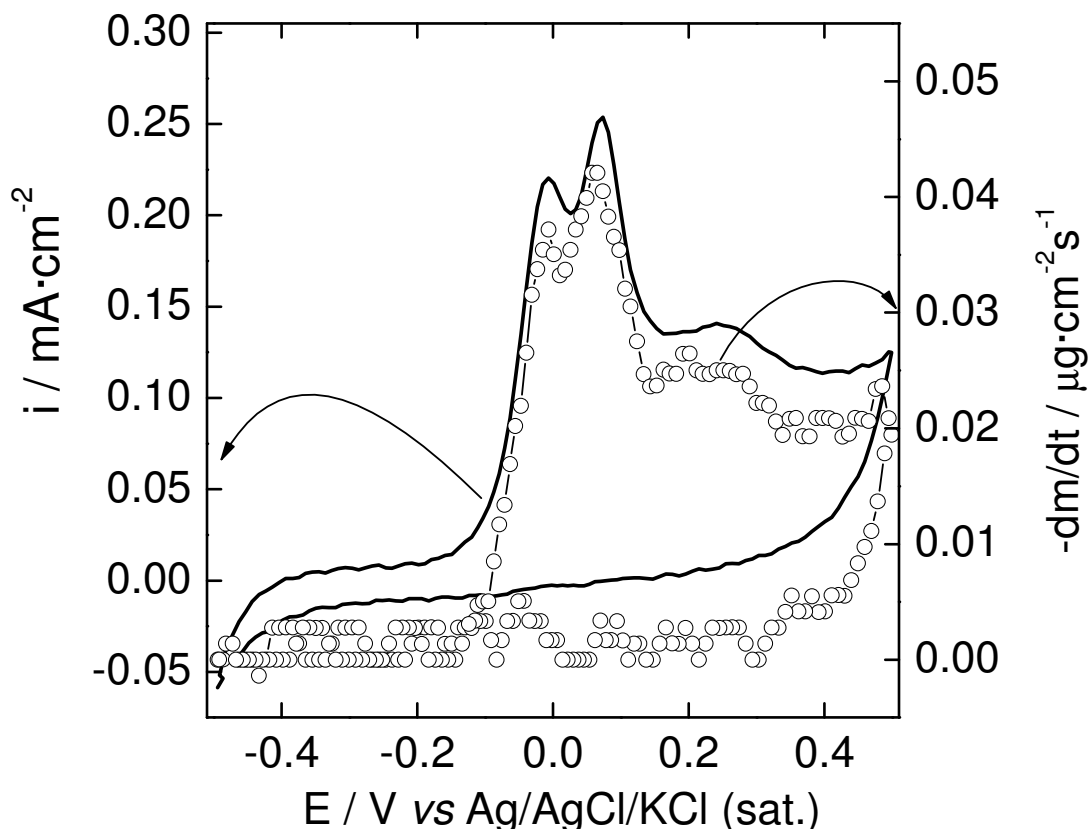


Figura 50. Corba experimental corresponent a la velocitat de variació de massa, $\frac{-dm}{dt}$.
 0.32 M H₃BO₃, 0.26 M NH₄Cl, 1.33 M Na₂SO₄. pH = 5.1. T = 298 K. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

Tal i com es pot veure a la taula 24, els valors determinats disminueixen amb el nombre de cicles, la qual cosa implica que la capa passiva esdevé més protectora en tot l'interval de potencials estudiat. Processos d'envelliment de la capa durant els ciclats successius són els responsables d'aquesta troballa experimental. Un estudi més profund requeriria la utilització de tècniques espectroscòpiques que permeteren l'anàlisi *in situ* dels canvis de composició de la capa.

3.11. Electropolimerització sobre níquel policristal·lí.

3.11.1 Introducció.

La corrosió de metalls i aliatges estructurals és la responsable de considerables despeses en les economies dels països desenvolupats [214,215]. És el fenomen de la passivitat el què permet utilitzar-los en situacions pràctiques [208]. Però l'eficiència protectora de les capes passives electrogenerades depèn de molts factors difícils de controlar en moltes aplicacions pràctiques. A més, com ja hem vist en els apartats precedents, les capes passives no impedeixen completament el pas d'ions metàl·lics al medi exterior [199,210-211]. Aquest és el motiu de que existeixi una considerable recerca en el camp de nous recobriments anticorrosius per a metalls com l'alumini, ferro, níquel, acers...[216-219]. En aquest sentit, l'ús de recobriments de caire polimèric ha esdevingut una de les àrees de recerca més actives en els últims anys [220-222]. En els últims anys, han estat sintetitzats un nou grup de polímers electroactius derivats de monòmers de phenazines i phenotiazines [223-226]. Aquests nous films polimèrics mostren una bona estabilitat i propietats prometedores en el camp electroanalític.

Seguint una de les línies de investigació ja fa temps encetades en el nostre grup [140,227], en aquest apartat es presenten els resultats obtinguts per mitjà de voltamperometria cíclica en la polimerització de Roig Neutre i Blau de Toluïdina sobre níquel policristal·lí, i els resultats obtinguts per mitjà de microbalança electroquímica de quars en la polimerització de Roig Neutre sobre dipòsit de níquel.

3.11.2. Estudi per voltamperometria cíclica.

L'electropolimerització de Roig Neutre (RN) i Blau de Toluïdina (BT) sobre níquel policristal·lí s'ha realitzat en medi àcid de pH = 2.7 per mitjà de ciclats

voltamperomètriques successius en la finestra de potencial [-1.8,0.9] V vs SSE a una velocitat d'escombratge de 20 mV·s⁻¹. Algunes de les corbes voltamperomètriques obtingudes en la polimerització del RN estan representades en la figura 51.

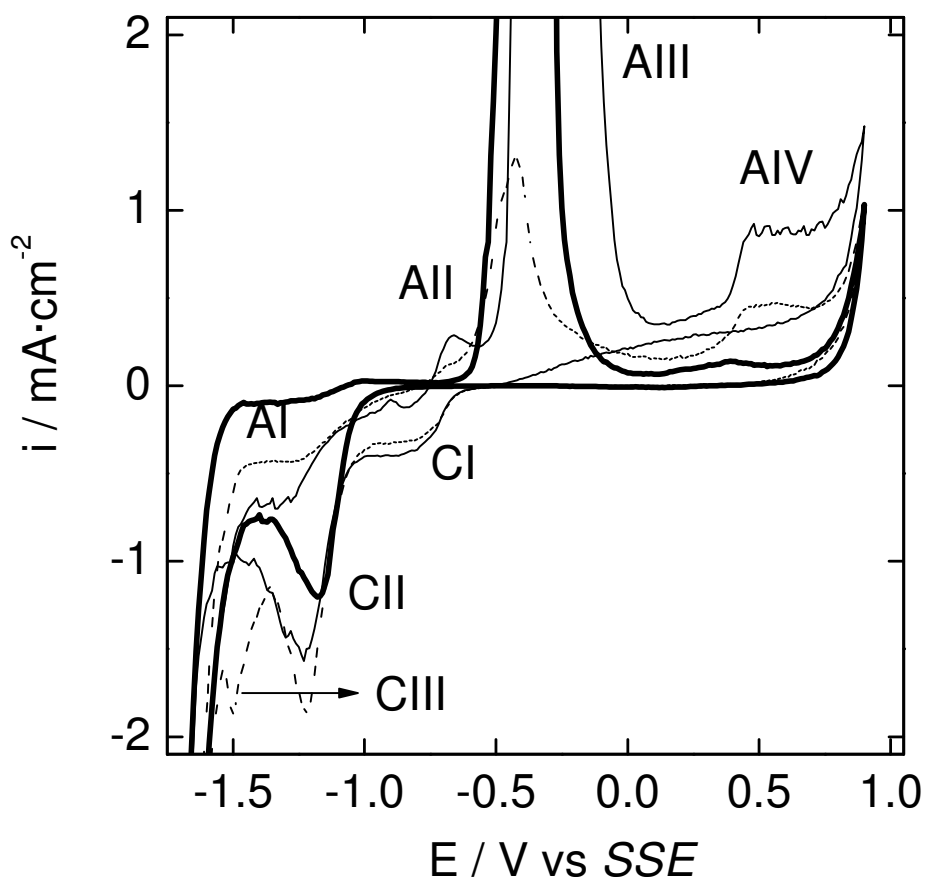


Figura 51. Primer (línia fina contínua) i cinquè (línia fina discontinua) cicle voltamperomètric per a la polimerització de RN sobre níquel. La línia grossa correspon al primer cicle voltamperomètric per a un elèctrode de níquel policristal·lí en un medi que no conté monòmer. [-1.8,0.9] V, velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.245 M K₂SO₄, 0.005 M H₂SO₄, 0.005 M NR. pH = 2.7. T = 298 K. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència SSE.

Per a comparar, també s'ha representat la corba corresponent a un elèctrode de níquel en absència de monòmer en la dissolució (línia grossa en la figura 51). Per al primer cicle (línia prima en la figura 51), un plateau de corrent denotat com AI, i dos pics anòdics, pic AII i pic AIII, són clarament visibles durant l'escombrat anòdic. Finalment, en la regió de potencials més anòdics, pròxims a la descàrrega d'oxigen, es

defineix un altre plateau de corrent denotat com AIV. Durant l'escombrat catòdic, es defineixen dos pics, pic CI i pic CII. Però amb el nombre de cicles s'observa l'aparició d'un tercer pic, pic CIII en la figura 51, el qual es desplaça cap a potencials catòdics i augmenta la seva intensitat amb el nombre de cicles, fins que finalment es solapa amb el corrent degut a la descàrrega d'hidrogen (línia puntejada en la figura 51). En el plateau de corrent AIV, es produeix l'oxidació del monòmer RN, pas previ a l'electropolimerització, en la que es forma un radical catió seguit d'un procés químic que resulta en la formació de poli(Roig Neutre) (PRN) [140,223,228]. Aquest procés és irreversible, i és per això que no té associat un pic catòdic durant l'escombrat invers. El pic anòdic AIII correspon a l'oxidació del níquel i la reducció dels productes d'oxidació es produeix al pic catòdic CII [184,227]. S'observa que la càrrega tancada sota el pic AIII decreix amb el nombre de cicles. Aquests valors estan representats en la figura 52 en funció del nombre de cicles (diamants plens). També estan representats en aquesta figura els valors obtinguts per a un elèctrode de níquel en una dissolució lliure de monòmer (cercles buits). S'observa que per al primer cicle, la càrrega sota el pic d'oxidació en el procés de polimerització de RN és superior a la corresponent al níquel en la dissolució lliure de monòmer. Aquest fet pot ser indicatiu de que el RN interfereix en el procés de passivació del níquel, retardant-lo, i és per això que es necessita més càrrega anòdica al respecte. A partir del segon cicle, es produeix una contínua disminució en la càrrega d'oxidació, i sempre la càrrega mesurada és menor que la corresponent al níquel en absència de monòmer. Així, sembla que el PRN sobre la superfície de níquel policristal·lí afecta al procés d'oxidació del níquel. Aquest efecte és més acusat al augmentar la quantitat de polímer sobre la superfície electròdica [227].

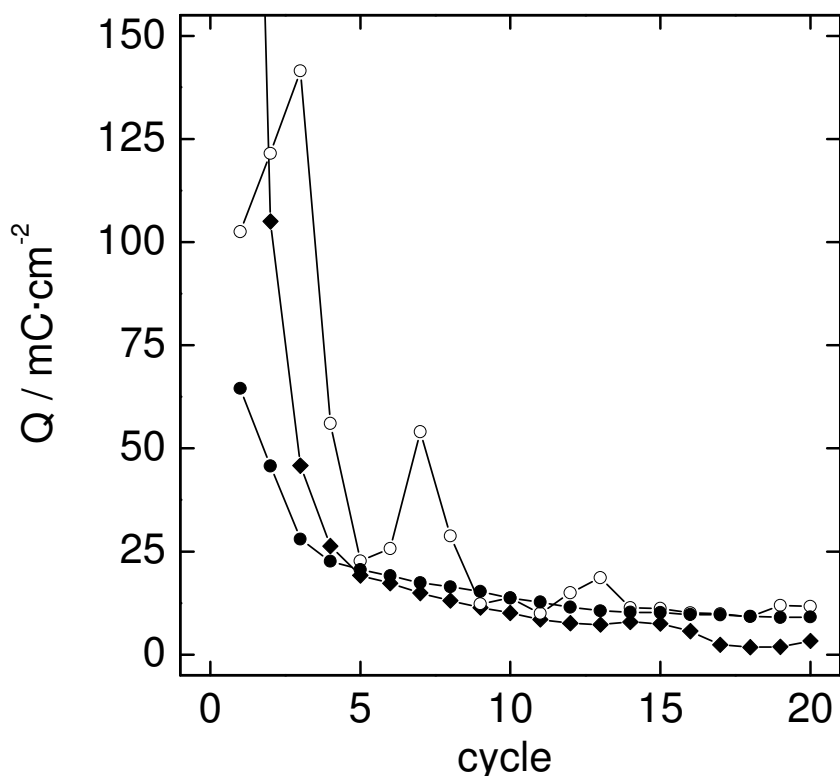


Figura 52. Variació amb el nombre de cicles de la càrrega sota el pic corresponent a l'oxidació del níquel en el procés d'electropolimerització de RN (diamants plens) i BT (cercles plens). També s'ha representat, per comparar, la variació amb el nombre de cicles de la càrrega sota el pic corresponent a l'oxidació del níquel en els ciclats voltamperomètrics successius en el mateix medi àcid però en absència de monòmer (cercles buits). 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 , 0.005 M de monòmer. pH = 2.7. T = 298 K.

Com es pot veure en la figura 51, la intensitat associada al parell redox AII/CI decreix amb el nombre de cicles. Segons la bibliografia existent sobre el tema, aquest parell redox està associat a la oxidació/reducció del monòmer en dissolució [225]. També s'observa que la intensitat del pic catòdic III augmenta amb el nombre de cicles, i a més, el seu potencial de pic es desplaça vers potencials més catòdics. Aquest pic podria estar associat a la reducció del polímer electrogenerat en l'escombrat anòdic, però sembla que no té associat un pic d'oxidació. Tanmateix, el plateau de corrent AI tendeix cap a valors menys negatius. Aquest plateau de corrent podria estar associat a dos processos oposats, descàrrega d'hidrogen i oxidació del polímer, de manera que al

augmentar la quantitat de polímer sobre la superfície desplaçaria la càrrega global cap a valors menys negatius [227].

En la figura 53 estan representats el primer i cinquè cicles voltamperomètrics corresponents a l'electropolimerització de Blau de Toluïdina sobre níquel policristal·lí. També s'ha representat, per comparar, el primer cicle corresponent als ciclats successius de níquel policristal·lí en el mateix medi però lliure de monòmer.

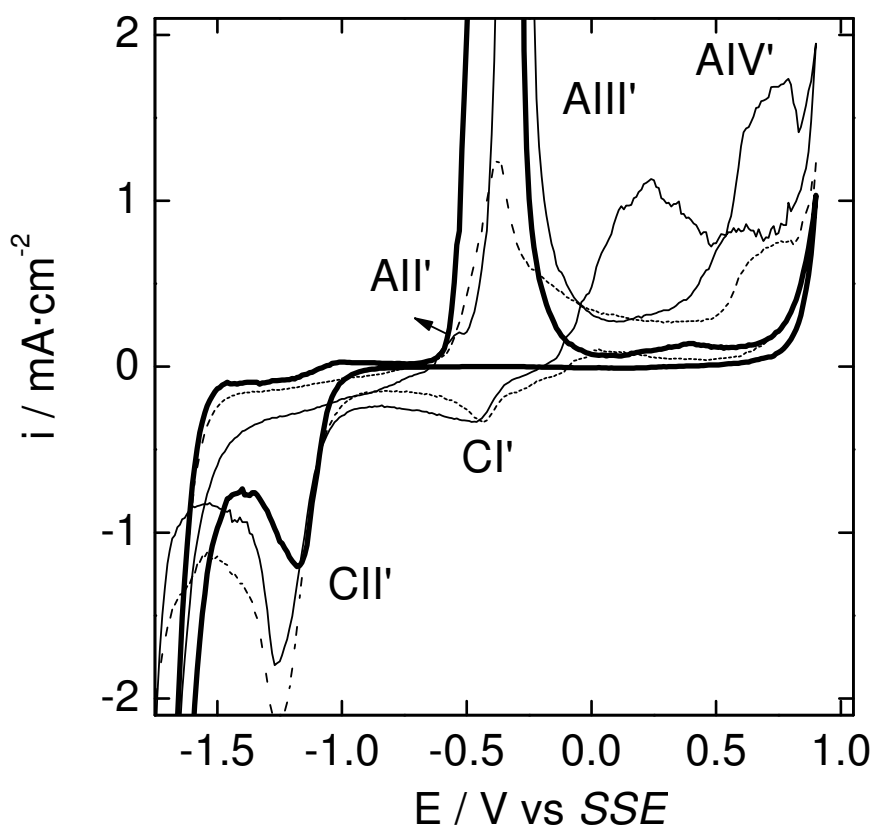


Figura 53. Primer (línia fina contínua) i cinquè (línia fina discontinua) cicle voltamperomètric per a la polimerització de BT sobre níquel. La línia grossa correspon al primer cicle voltamperomètric per a un elèctrode de níquel policristal·lí en un medi que no conté monòmer. [-1.8,0.9] V, velocitat d'escombratge 20 mV/s. 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 , 0.005 M TB. pH = 2.7. T = 298 K. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència SSE.

El cicle de histèresi que s'observa en l'escombrat de tornada en el primer cicle de la figura 53 està relacionat amb la presència, en aquest cas, de l'ió clorur en el medi. És a dir, la capa de poli(Blau de Toluïdina), PBT, electrogenerada inicialment no evita

l'atac per pitting de la capa passiva sobre níquel. Com es pot observar en la figura 53, en aquest cas l'oxidació/reducció del monòmer té lloc aproximadament al mateix interval de potencials (sobre -0.4 V vs SSE) que l'oxidació del níquel policristal·lí. Aquests processos tenen associat el parell redox AlI'/Cl' , el qual es troba una mica emmascarat pel pic d'oxidació del níquel. També la intensitat associada al procés de reducció dels productes d'oxidació del níquel és major que la observada en els voltamperogrames corresponents a la polimerització del RN. A més, aquesta intensitat tendeix a augmentar de manera clara amb el nombre de cicles. Una diferència important s'observa en l'evolució de la càrrega sota el pic d'oxidació del níquel. Com es pot observar en la figura 52, inicialment la càrrega té un valor prou menor que el mesurat en una dissolució lliure de monòmer. Això pot indicar que la interacció entre el BT i el níquel és més forta que entre el RN i el níquel, i aquesta interacció interfereix en el procés d'oxidació.

En els dos casos, després d'una sèrie de ciclats voltamperomètrics successius, s'obté una superfície homogèniament colorada. A més, els polímers així electrogenerats mostren una bona adhesió, i són resistents a proves mecàniques com la raspadura amb una punta metàl·lica.

Amb l'objectiu d'estudiar l'efecte del substrat en el procés de polimerització del Blau de Toluïdina, aquesta s'ha realitzat sobre superfícies de níquel sotmeses a diferents tractaments electroquímics (níquel passivat, NP, i níquel prèviament ciclat, NPC) i l'atenció ha estat fixada en l'evolució amb el nombre de cicles de la càrrega sota el pic d'oxidació del níquel, en cada cas, tal i com està representada en la figura 54. La concentració de monòmer en aquest cas ha estat reduïda a 0.0005 M, amb l'objectiu de minimitzar l'efecte de l'ió clorur observat per a concentracions majors.

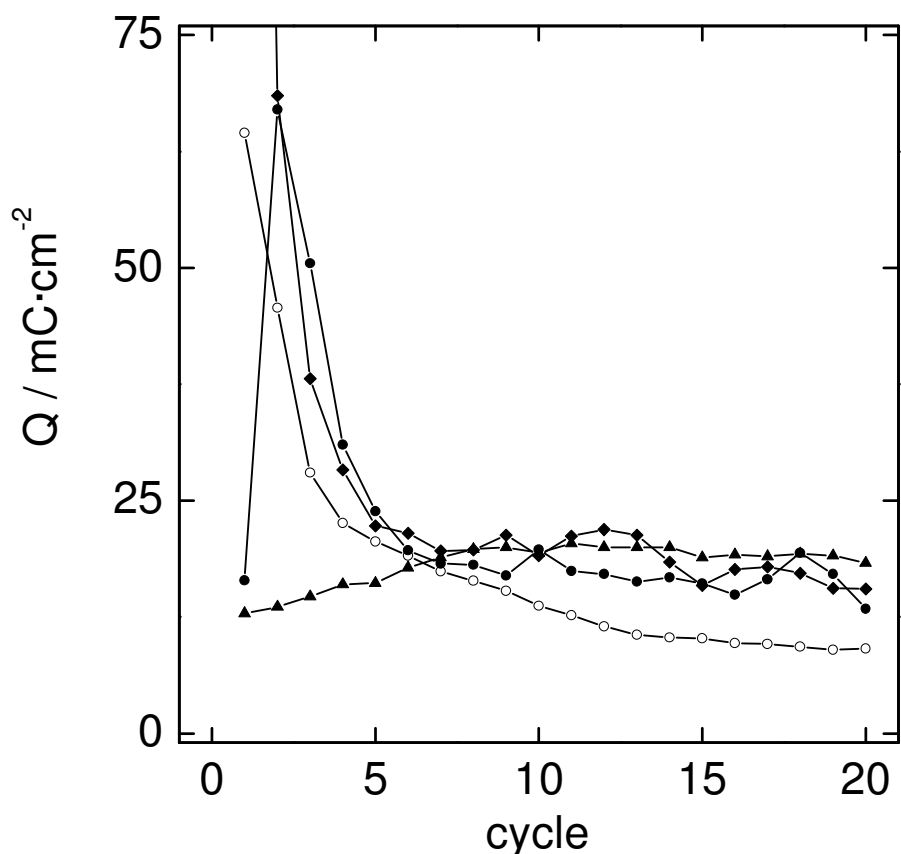


Figura 54. Variació amb el nombre de cicles de la càrrega sota el pic corresponent a l'oxidació del níquel en el procés d'electropolimerització de BT sobre níquel passivat (diamants plens) i níquel prèviament ciclats (triangles plens). També s'han representat, per comparar, els valors per als processos de polimerització sobre níquel policristal·lí per a les concentracions de monòmer 0.005 M (cercles buits) i 0.0005 M (cercles plens). 0.245 M K_2SO_4 , 0.005 M H_2SO_4 , 0.005 M BT. pH = 2.7. T = 298 K.

Com es pot veure a la figura 54, la càrrega mesurada sota el pic d'oxidació en el cas d'una superfície de níquel prèviament passivada és considerablement major que la mesurada per a l'elèctrode de níquel prèviament ciclats o la mesurada en el procés de polimerització sobre níquel policristal·lí no sotmès a cap tractament electroquímic previ. Així, sembla que el BT, a més de interferir en el procés de passivació, interacciona amb la capa passiva electrogenerada de manera que indueix una recuperació de l'electroactivitat anòdica del níquel. Per a l'elèctrode prèviament ciclats, aquest fet no es produeix, molt probablement degut al caràcter amorf o de tipus gel de la capa formada sobre la superfície electròdica després dels ciclats successius. També s'observa que la

càrrega mesurada és una funció de la concentració de monòmer, i que, per a concentracions relativament petites d'aquest, la càrrega és major que la mesurada al realitzar els ciclats en una dissolució lliure de monòmer. Aquest fet sembla indicar que a la interfase capa passiva/polímer es forma una estructura de tipus composite on l'hidròxid de níquel s'incorpora dins la xarxa del polímer, de manera que pot actuar com centres redox [217]. Aquest fet pot explicar perquè la intensitat del pic catòdic CII o CII' és major en el procés de polimerització que en el ciclats en una dissolució lliure de monòmer. Aquesta contribució addicional a la càrrega de reducció pot estar deguda a la reducció del Ni(II) incorporat a l'estructura polimèrica, de manera que sembla que la capacitat per incorporar ions níquel és major per al poli(Blau de Toluïdina) que per al poli(Roig Neutre).

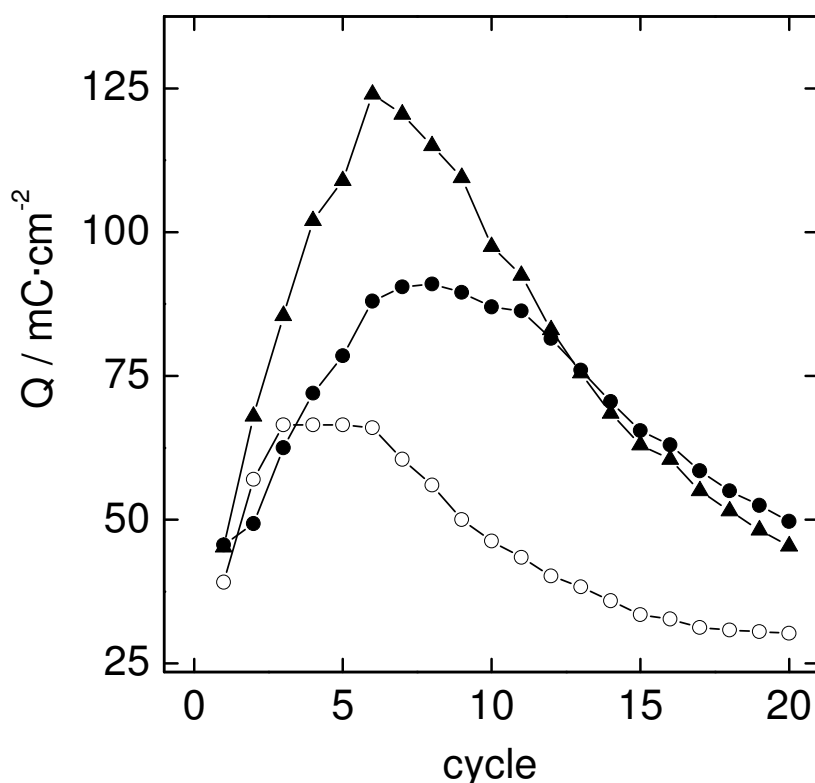


Figura 55. Càrrega anòdica mesurada per al poli(Blau de Toluïdina) sobre níquel policristal·lí (cercles buits), níquel passivat (triangles plens) i níquel prèviament ciclat (cercles plens) en ciclats successius en una dissolució lliure de monòmer. Velocitat d'escombratge $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5\cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 2.7$.

L'estabilitat del polímer electrogenerat sobre els diferents substrats s'ha estudiat en condicions de voltamperometria en una dissolució lliure de monòmer tenint molta cura per evitar la degradació del film deguda a la descàrrega d'hidrogen. La càrrega anòdica sota el pic d'oxidació del níquel s'ha representat en la figura 55 en funció del nombre de cicles. Experimentalment s'observa que la càrrega augmenta o roman constant fins que el film polimèric es trenca, i llavors comença a disminuir amb el nombre de cicles. Així resulta que el film més estable és el polimeritzat sobre níquel prèviament ciclat, però els valors majors mesurats per a la càrrega anòdica corresponen al film polimeritzat sobre níquel prèviament passivat. També es pot observar a la figura 55 que una vegada trencat el film polimèric, el valor de la càrrega anòdica és major que el mesurat per a un elèctrode de níquel en una dissolució lliure de monòmer. Aquest fet està d'acord amb la hipòtesi prèviament considerada relativa al fet de que el procés de polimerització interfereix amb el procés de passivació i que part del film polimèric roman sobre la superfície electròdica formant una estructura tipus composite amb la capa passiva.

S'han realitzat una sèrie de voltamperogrames a diferents velocitats d'escombrat en una dissolució lliure de monòmer per a poli(Blau de Toluïdina) sobre níquel prèviament passivat i níquel prèviament ciclat. En les figures 56 i 57 s'han representat el logaritme de la intensitat de pic anòdic front al logaritme de la velocitat d'escombratge, i la intensitat de pic anòdic front al potencial de pic anòdic, respectivament.

En el cas de la figura 56, el pendent de la recta de regressió és pròxima a 1 en els dos casos. Aquest fet és consistent amb un procés anòdic limitat per la transferència de càrrega, molt probablement a la interfase níquel/capa passiva. Un pendent d'1 entre $\log i_{pa}$ i $\log v$ també pot indicar l'existència d'un procés controlat per l'adsorció del

monòmer de Blau de Toluïdina o del seu polímer. El fet de que existeixi una relació lineal entre la intensitat de pic i el potencial de pic en la figura 57 sembla indicar una component òhmica en el procés electròdic.

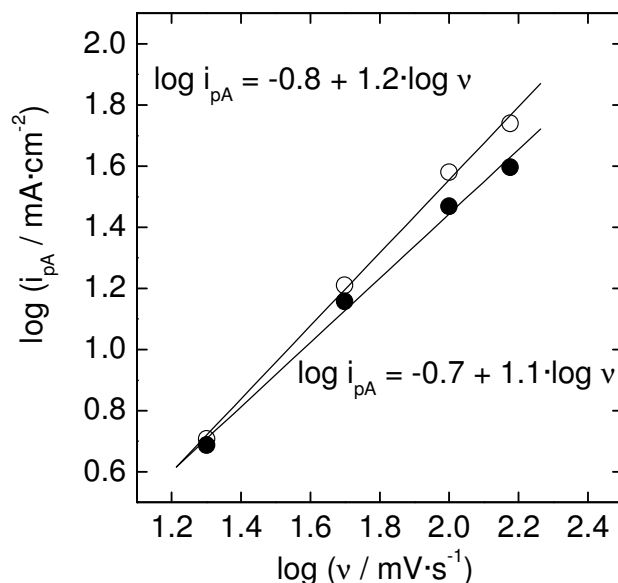


Figura 56. Representació del logaritme decimal de la intensitat de pic anòdic front al logaritme decimal de la velocitat d'escombratge per a poli(Blau de Toluïdina) sobre níquel passivat (cercles buits) i sobre níquel prèviament ciclat (cercles plens).

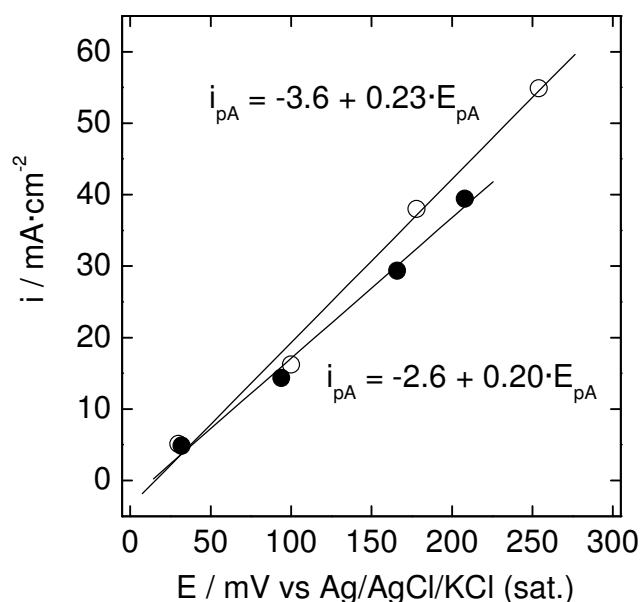


Figura 57. Intensitat de pic anòdic front al potencial de pic anòdic per a poli(Blau de Toluïdina) sobre níquel passivat (cercles buits) i sobre níquel prèviament ciclat (cercles plens). Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

3.11.2. Estudi per EQCM.

La polimerització del roig neutre (RN) requereix la formació d'un radical catí, el qual és el precursor del polímer [223,229,230]. És per això que la polimerització de RN s'ha realitzat per mitjà de ciclats voltamperomètrics successius en la finestra de potencial $0.5 \text{ V} \rightarrow 1.15 \text{ V} \rightarrow -1.24 \text{ V} \rightarrow 0.5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl/KCl (sat.) en una dissolució que conté 0.0005 M de monòmer. En la figura 58 s'han representat les variacions d'intensitat i massa enregistrades en el procés de polimerització sobre dipòsit de níquel prèviament passivat.

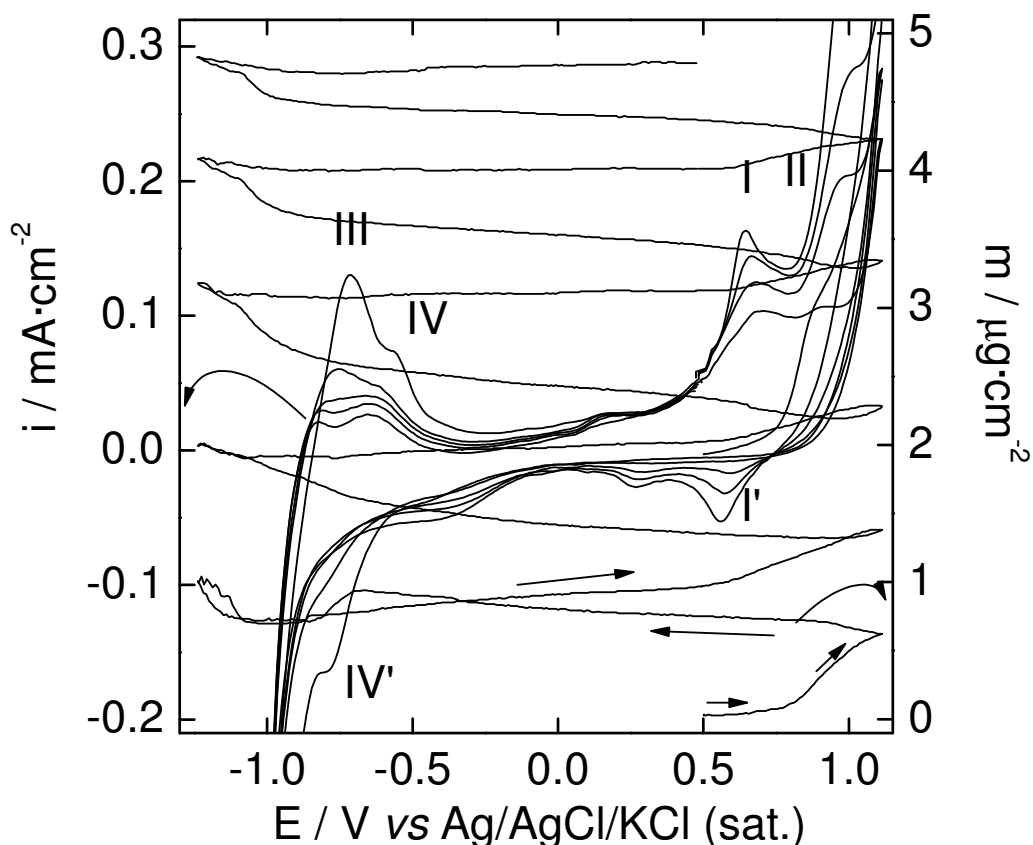


Figura 58. Ciclats voltamperomètrics i variacions de massa mesurades en el procés de polimerització de RN sobre dipòsit de níquel. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M RN}$. $[0.5, 1.15] \text{ V}$, $[1.15, -1.24] \text{ V}$, $[-1.24, 0.5] \text{ V}$. Velocitat d'escombratge 20 mV/s . $\text{pH} = 5.6$. $T = 298 \text{ K}$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

Per al primer cicle s'observa una augment de massa de $0.59 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 0.5 V i 1.15 V , però a partir del segon cicle es defineix un bucle en la mateixa regió de potencials. Aquesta resposta es pot comparar amb l'obtinguda per a un dipòsit de níquel prèviament passivat en una dissolució lliure de monòmer, tal com està representada en la figura 59.

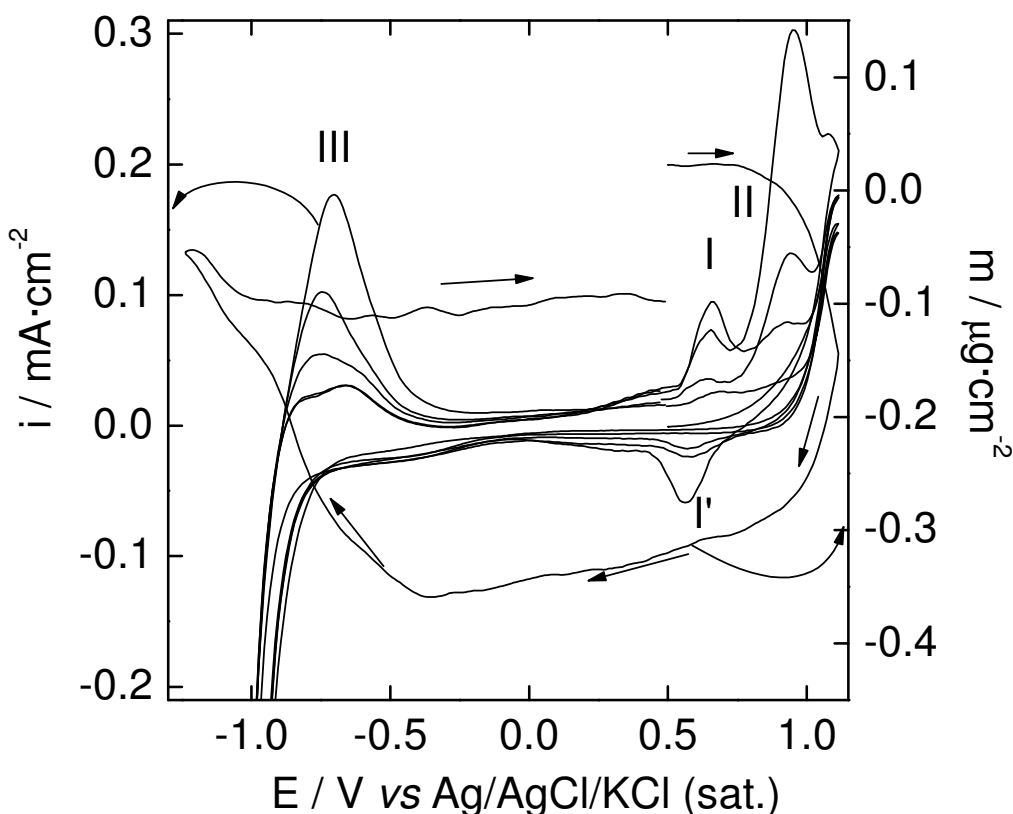


Figura 59. Ciclats voltamperomètrics i variacions de massa mesurades per a un dipòsit de níquel. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$. $[0.5, 1.15] \text{ V}$, $[1.15, -1.24] \text{ V}$, $[-1.24, 0.5] \text{ V}$. Velocitat d'escombratge 20 mV/s . $\text{pH} = 5.6$. $T = 298 \text{ K}$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència $\text{Ag/AgCl/KCl (sat.)}$.

En la mateixa regió de potencials que abans s'observa ara una disminució de massa de $0.17 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, la qual està associada a la dissolució transpassiva del níquel [107]. Així, el bucle definit en la figura 58 es degut a la superposició de dos processos oposats, l'electropolimerització de RN, la qual implica un augment de massa, i la

dissolució transpassiva de níquel, la qual implica una disminució de massa. En els dos casos, figura 58 i figura 59, a partir del segon cicle el parell redox I/I' sobre 0.6 V vs Ag/AgCl/KCl (sat.) associat a l'oxidació/reducció Ni(II)/Ni(III) s'observa clarament, com també l'aparició d'un pic anòdic II molt probablement relacionat amb la formació d'algun intermediari en la descàrrega d'oxigen [231]. El pic anòdic III entre els potencials $-1.24 \text{ V} \rightarrow 0.5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl/KCl (sat.) està relacionat amb l'oxidació del níquel.

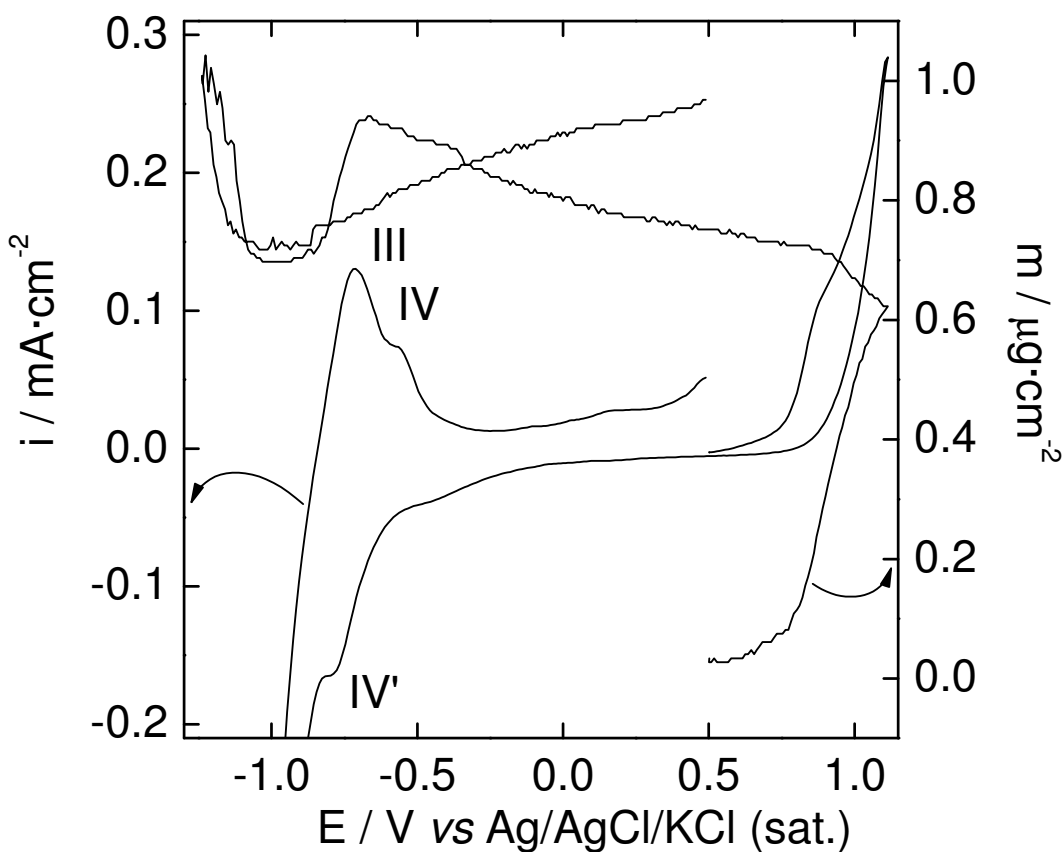


Figura 60. Primer cicle en el procés de polimerització de RN sobre dipòsit de níquel. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M RN}$. $[0.5, 1.15] \text{ V}$, $[1.15, -1.24] \text{ V}$, $[-1.24, 0.5] \text{ V}$. Velocitat d'escombratge 20 mV/s . $\text{pH} = 5.6$. $T = 298 \text{ K}$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

En la figura 60 estan representades les variacions de corrent i massa per al primer cicle en el procés de polimerització. L'augment de massa prèviament comentat

és degut al procés de polimerització. Durant l'escombrat catòdic la massa encara continua augmentat fins arribar al pic catòdic IV' a $-0.8\text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. Aquest pic catòdic té associada una disminució de massa. Durant l'escombrat anòdic de tornada s'observa un augment de massa durant l'oxidació del níquel, la qual inclou un pic anòdic IV. El parell redox IV/IV' no s'observa en els ciclats en una dissolució lliure de monòmer. Així, aquest parell redox estarà relacionat amb el polímer electrogenerat [227,228]. La intensitat d'aquest parell redox decreix amb el nombre de cicles, de manera que sembla que es produeix una pèrdua progressiva en l'electroactivitat del polímer electrogenerat. Aquesta pèrdua pot estar originada per diverses causes, com canvis en l'estructura del polímer amb el nombre de cicles, o una oxidació incompleta del film prèviament reduït.

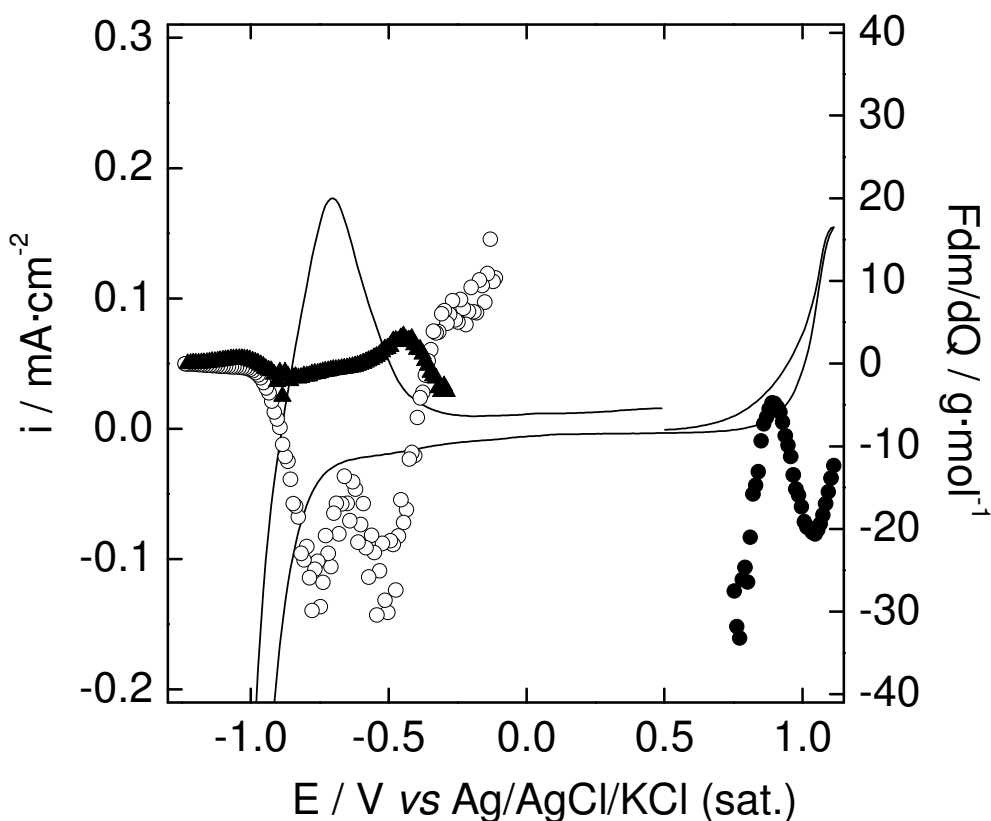


Figura 61. Corba voltamperomètrica i relació massa/càrrega puntual durant el primer cicle per a un dipòsit de níquel. $0.245\text{ M K}_2\text{SO}_4$. $[0.5, 1.15]\text{ V}$, $[1.15, -1.24]\text{ V}$, $[-1.24, 0.5]\text{ V}$. Velocitat d'escombratge 20 mV/s . $\text{pH} = 5.6$. $T = 298\text{ K}$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència $\text{Ag/AgCl/KCl (sat.)}$.

L'augment de massa observada en l'interval de potencials corresponents al pic anòdic IV està associada a la injecció d'anions dins el film per preservar la condició d'electroneutralitat en el procés d'oxidació. La reducció de massa en l'interval de potencials corresponents al pic catòdic IV' està associada a la ejecció d'anions fora del film per preservar la condició d'electroneutralitat en el procés de reducció [229,230].

En la figura 61 està representada la funció F_{dm}/dQ calculada durant al primer cicle per a un dipòsit de níquel prèviament passivat en una dissolució lliure de monòmer. Es pot observar que en la regió de potencials on es produeix la dissolució transpassiva del níquel, a 0.75 V vs Ag/AgCl/KCl (sat.) s'obté un valor pròxim a $-30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, el qual indica que en aquesta regió de potencials es produeix l'ejecció de Ni^{2+} a la dissolució. Aquest valor decreix (en valor absolut) fins assolir un valor de $-5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ degut a l'oxidació del Ni(II) a Ni(III), i després augmenta (en valor absolut) fins a un valor pròxim a $-20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, el qual és consistent amb l'ejecció de Ni^{3+} a la dissolució en aquesta regió de potencials. Finalment, la disminució en els valors de la funció F_{dm}/dQ està relacionada amb el començament de la descàrrega d'oxigen. En la figura 59, durant l'escombrat catòdic s'observa una disminució de massa fins assolir el potencial $-0.375 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. En la figura 61, el valor pròxim a $15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ per a la funció F_{dm}/dQ assolit al potencial $-0.37 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$ és consistent amb un procés de reducció:



En la figura 59, l'augment de massa posterior podria estar relacionat amb la reducció dels productes resultants de la dissolució transpassiva. De fet, els valors de la funció F_{dm}/dQ en la figura 61 augmenten (en valor absolut) fins assolir valors pròxims a $-30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ característics d'un procés de reducció:



En l'interval de potencials corresponents a la descàrrega d'hidrogen es mesura un valor pròxim a zero per a la funció Fdm/dQ . Aquest valor pròxim a zero també es mesura durant el procés d'oxidació del níquel durant l'escombrat anòdic de tornada. Així, aquesta troballa experimental és consistent amb el fet de que el 63 % de la càrrega anòdica sota el pic d'oxidació es consumeix en el creixement del film passiu, si considerem que aquest està format per $Ni(OH)_2$.

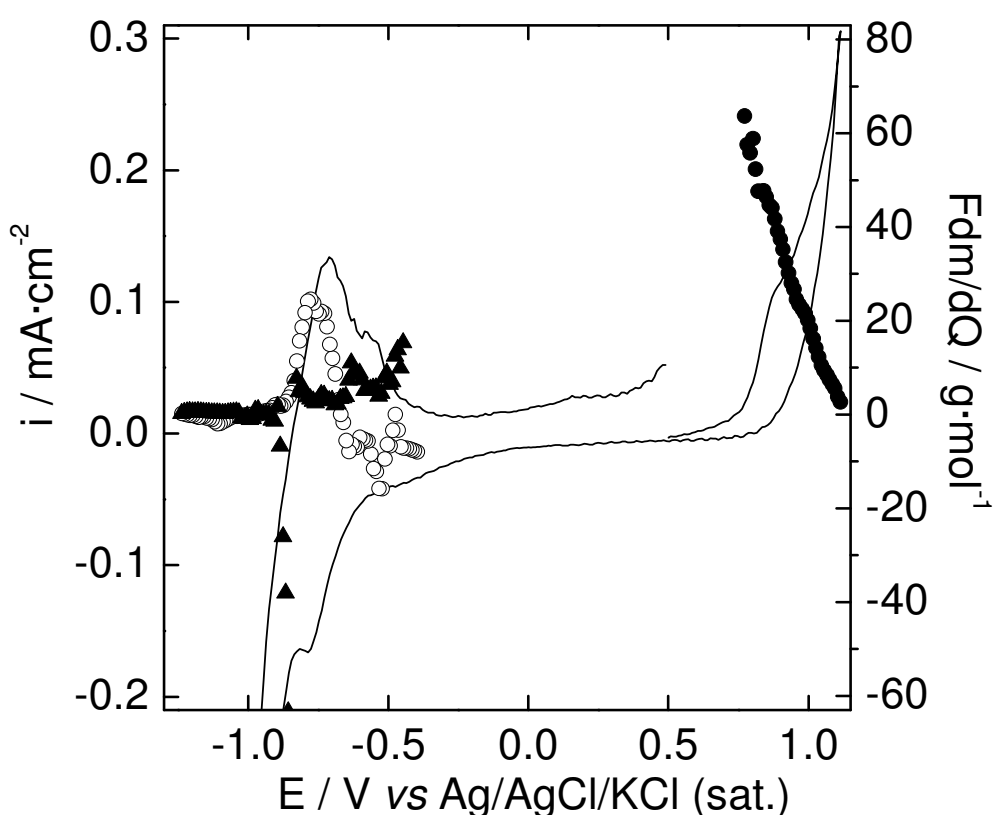


Figura 62. Corba voltamperomètrica i relació massa/càrrega puntual en el procés de polimerització sobre dipòsit de níquel. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M RN}$. $[0.5, 1.15] \text{ V}$, $[1.15, -1.24] \text{ V}$, $[-1.24, 0.5] \text{ V}$. Velocitat d'escombratge 20 mV/s . $\text{pH} = 5.6$. $T = 298 \text{ K}$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència $\text{Ag/AgCl/KCl (sat.)}$.

Els valors per a la funció Fdm/dQ calculats durant el procés de polimerització estan representats en la figura 62 per al primer cicle voltamperomètric. Així s'observa un valor experimental de $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ al potencial $0.8 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$. Aquest valor està lluny del valor teòric esperat en el procés de polimerització [229]. La

discrepància és deguda a l'ocurrència simultània de dos processos oposats, com són la dissolució transpassiva del níquel i l'electropolimerització del RN, com ja ha estat indicat abans. En la regió de potencials corresponents al pic catòdic IV' s'obté un valor experimental de $20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, el qual és consistent amb una participació dels OH^- en el procés de reducció del film polimèric. El valor obtingut en la regió de potencials corresponents al pic d'oxidació del níquel ($4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) indica que en aquest cas el 75% de la càrrega anòdica és consumida en el creixement de la capa passiva, o que la proporció de níquel que passa a la dissolució disminueix. Aquesta troballa experimental és una prova directa de que la presència del PRN millora les propietats protectores de la capa passiva sobre níquel, com ja ha estat prèviament observat en medi més àcid en l'apartat 3.11.1 [227]. No es pot descartar que el film polimèric absorbeixi ions Ni^{2+} com ja ha estat considerat en el cas d'altres recobriments polimèrics sobre níquel [232]. Aquests ions Ni^{2+} poden actuar com centres redox.

3.12. Estudi del comportament electroquímic d'un elèctrode composite obtingut a partir de partícules de Ni dispersades aleatòriament dins una matriu de grafit+polímer.

3.12.1. Introducció.

L'ús de composites a base de partícules conductores dispersades dins una matriu polimèrica està ben establert en la indústria electrònica per aconseguir materials antiestàtics, per evitar interferències electromagnètiques i de radiofreqüència, i en la fabricació de cintes magnètiques [233,234]. Aquests materials han estat estudiats per ser utilitzats en diverses aplicacions: des de detectors electromagnètics a biosensors [235-237]. A més, els materials composites a base de partícules metàl·liques dins una matriu polimèrica han estat àmpliament estudiats amb l'objectiu de formar part d'estructures de

baixa densitat. Des d'un punt de vista fonamental el comportament electroquímich d'aquests materials mostra tant interessants propietats teòriques com experimentals [238-240].

L'objectiu d'aquest apartat és l'estudi electroquímich d'un elèctrode composite de Ni dispersat aleatòriament en una matriu de grafit+polímer (PPCNi), de manera que els resultats obtinguts s'han comparat amb els resultats obtinguts per a un elèctrode de níquel policristal·lí. El percentatge en pes de Ni és del 10%. La matriu polimèrica és de polipropilè.

3.12.2. Resultats experimentals i discussió.

En la figura 63 s'ha representat la corba voltamperomètrica enregistrada per al PPCNi a una velocitat d'escombratge de $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en el mateix medi àcid de $\text{pH} = 2.7$ de la figura 7 corresponent a un elèctrode de níquel policristal·lí (NiE).

En la figura 63 es defineix un pic anòdic al què correspon un potencial de pic $E_p = -10 \text{ mV vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$ i una densitat de corrent de pic $i_p = 72 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. També es pot observar la presència d'un muscle en el pic anòdic, el qual no està definit per al cas del NiE. En el cas del PPCNi la transició de l'estat actiu a l'estat passiu es produeix a un potencial menys anòdic que el corresponent al NiE. La relació entre les càrregues anòdiques entre NCE/NE és de 0.13. Aquest valor és major que el valor esperat de 0.05, calculat a partir de la fracció en volum de níquel en el PPCNi [238]. És a dir, hi ha un guany en l'electroactivitat del PPCNi, relacionat amb les particularitats morfològiques de la superfície electròdica.

En la figura 64 s'han representat alguns dels espectres d'impedància electroquímica enregistrats a potencials d'estabilització als quals es correspon una intensitat de corrent neta positiva.

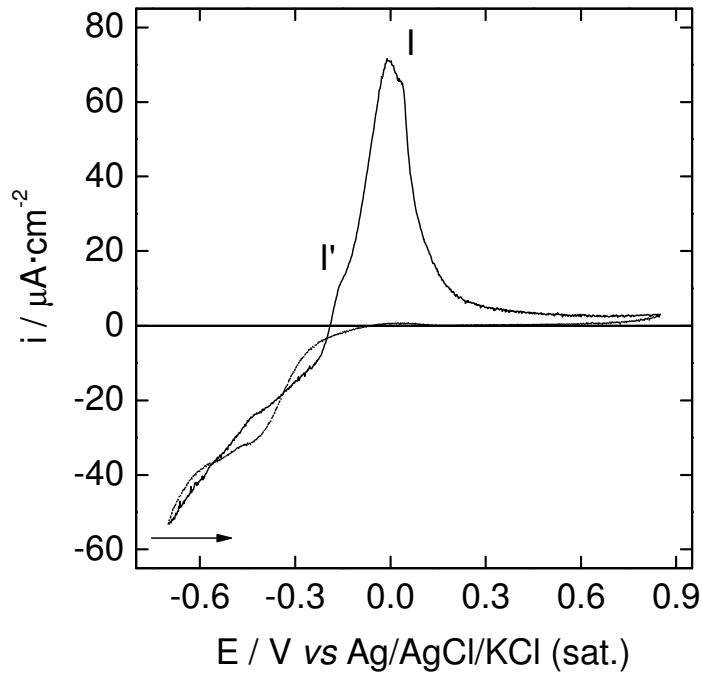


Figura 63. Corba voltamperomètrica registrada a una velocitat d'escombratge de $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ per a un elèctrode de composite de Ni + pols de grafit en una matriu polimèrica. $[-0.7, 0.85] \text{ V}$. $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 2.7$. $T = 298 \text{ K}$.

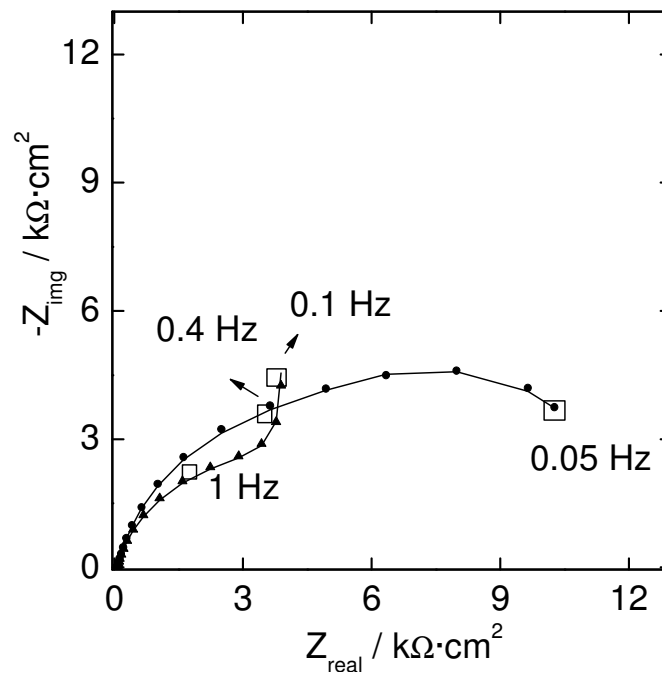


Figura 64. Espectres d'impedància experimentals registrats per a un elèctrode de composite de Ni + pols de grafit en una matriu polimèrica als potencials d'estabilització $E_0 = -0.25 \text{ V}$ (cercles plens) i $E_0 = -0.225 \text{ V}$ (triangles plens). La línia continua representa l'ajust al circuit equivalent considerat en cada cas. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$. $E_0 = -0.25$: $A = 63 \text{ μF}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n-1}$, $n = 0.84$, $R_u = 68 \text{ Ω}\cdot\text{cm}^2$, $R = 9850 \text{ Ω}\cdot\text{cm}^2$, $R_1 = 3300 \text{ Ω}\cdot\text{cm}^2$, $C_1 = 470 \text{ μF}\cdot\text{cm}^2$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

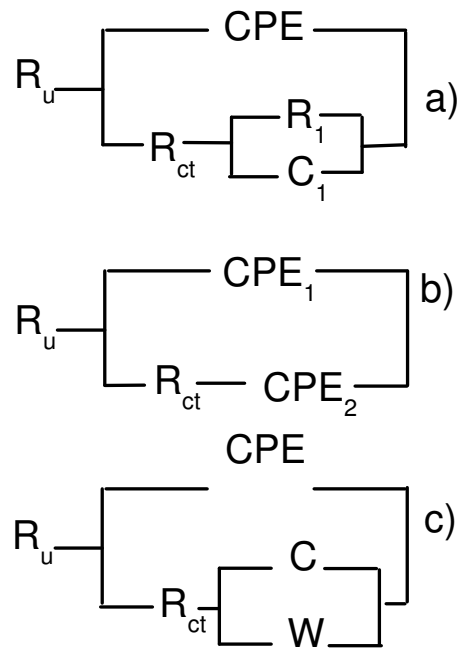


Figura 65. Diferents circuits equivalents utilitzats en el procés d'ajust dels espectres d'impedància electroquímica enregistrats per a un PPCNi. $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$

En la figura 65 s'han representat els circuits equivalents utilitzats en el procés d'ajust. R_U representa la resistència no compensada, i en tots els casos s'ha mesurat un valor de $R_U = 60 \Omega \cdot \text{cm}^2$. L'espectre corresponent al potencial d'estabilització $E_0 = -0.25 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$ (cercles plens) en la figura 64 s'ha ajustat al circuit equivalent de la figura 65a. Però a partir del potencial d'estabilització $E_0 = -0.225 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.)}$ (triangles plens) s'observa un canvi en la forma dels espectres representats en el pla de Nyquist, de manera que es dibuixa un comportament capacitiu a baixes freqüències, característic de films electrodepositats on es pot desenvolupar una acumulació de càrrega [141]. El circuit equivalent utilitzat en el procés d'ajust en aquest cas és el de la figura 65b. A mesura que el potencial d'estabilització esdevé més anòdic, el pendent del tall capacitiu disminueix de manera que es defineix una major component difusiva. Així, l'exponent n_2 de l'element CPE_2 evoluciona des d'un valor igual a 1 fins

a un valor igual a 0.5. És interessant observar que el circuit equivalent de la figura 65c reproduïx igual de bé els espectres experimentals. En aquest circuit equivalent s'ha utilitzat una associació en paral·lel d'un element capacitiu, C, i un element difusiu, W. En la taula 25 estan representats els valors resultants per als elements dels circuits equivalents de les figures 65b i 65c, en funció del potencial d'estabilització.

Taula 25. Valors per als elements passius dels circuits equivalents de les figures 64b i 64c en funció del potencial d'estabilització. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.). $Z_{CPE} = 1/A(j\omega)^n$

E / V	A ₁ / μF·s ⁿ⁻¹	n ₁	R / Ω	A ₂ / μF·s ⁿ⁻¹	n ₂	σ / Ω·s ^{-1/2}	C / μF
-0.225	41	0.83	10440	190	1	∞	200
-0.200	39	0.84	9460	379	0.88	11520	346
-0.175	39	0.84	8600	534	0.67	2480	347
-0.150	39	0.84	7600	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

S'observa que el valor del paràmetre σ, associat a l'element difusiu W, decreix, així com el valor de la capacitat C, amb el potencial d'estabilització. Aquest comportament és consistent amb un procés difusiu afavorit pel potencial. R_{ct} representa la resistència de transferència de càrrega, la qual disminueix amb el potencial d'estabilització, d'acord amb un augment en el corrent d'estat estacionari mesurat.

Passem ara a estudiar l'efecte del pH en el comportament electroquímic de l'elèctrode de composite de níquel.

En la figura 66 s'ha representat la corba voltamperomètrica enregistrada per al PPCNi a una velocitat d'escombratge de $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el mateix medi àcid de $\text{pH} = 5.1$ de la figura 41 corresponent a l'elèctrode de níquel policristal·lí (NiE).

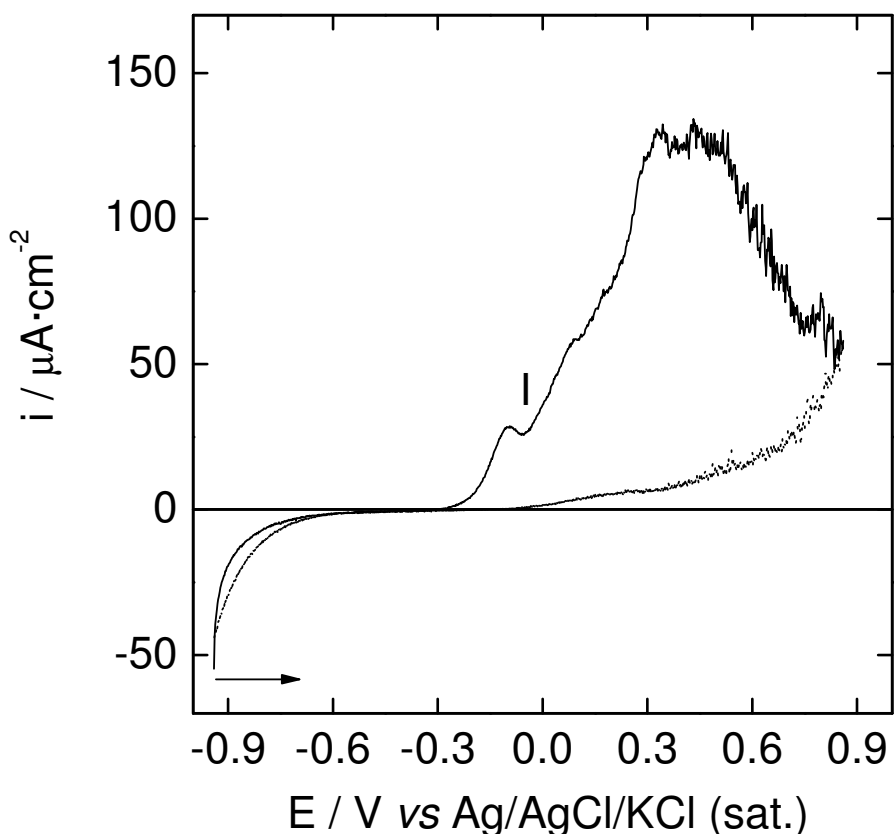


Figura 66. Corba voltamperomètrica registrada a una velocitat d'escombratge de $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ per a un elèctrode de composite de Ni + pols de grafit en una matriu polimèrica. $[-0.94, 0.86] \text{ V}$. $0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0.26 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, $1.33 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. $\text{pH} = 5.1$. $T = 298 \text{ K}$. Tots els potencials estan referits respecte a l'elèctrode de referència Ag/AgCl/KCl (sat.).

Igual que per a l'elèctrode de níquel policristal·lí, el pic anòdic, pic I, marca la transició d l'estat actiu a l'estat passiu. Però, en la regió de passivitat es produeix un bruscat augment en els valors de la densitat de corrent, el qual està relacionat amb la presència de clorurs en el medi [125,184]. Tanmateix, en el cas del PPCNi no es defineix un cicle d'histèresi com ocorria en el cas del NiE. La diferència entre els

potencials de pic indica, al igual que en el medi anterior de pH = 2.7, que la transició de l'estat actiu al passiu ocorre abans.

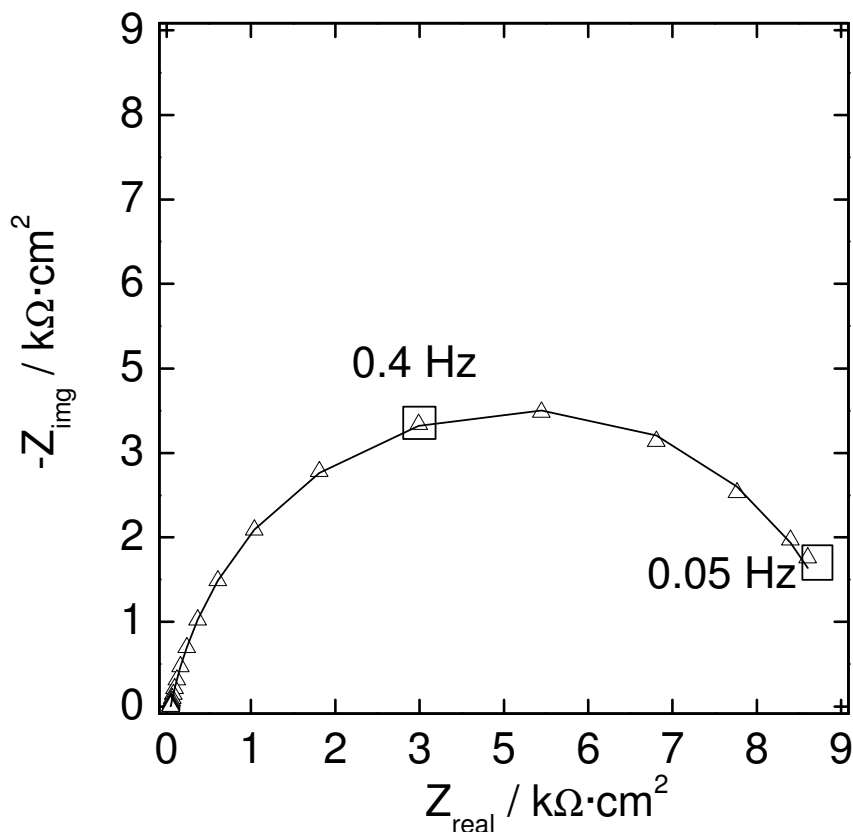
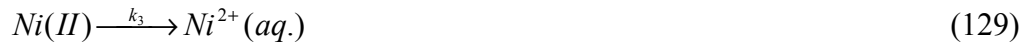


Figura 67. Espectre de impedàncies enregistrat al potencial d'estabilització $E_0 = -0.15$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.) per a un PPCNi. La línia contínua representa l'ajust al circuit equivalent de la figura 8. $A = 47 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n-1}$, $n = 0.9$, $R_u = 60 \Omega\cdot\text{cm}^2$, $R = 150 \Omega\cdot\text{cm}^2$, $R_1 = 10600 \Omega\cdot\text{cm}^2$, $C_1 = 10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, $R_2 = 590 \Omega\cdot\text{cm}^2$, $C_2 = 20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. 0.32 M H_3BO_3 , 0.26 M NH_4Cl , 1.33 M Na_2SO_4 . pH = 5.1. $T = 298$ K.

En la figura 67 està representat l'espectre de impedàncies enregistrat al potencial d'estabilització $E_0 = -0.15$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.). En aquest cas no es defineix un bucle inductiu a baixes freqüències, com es podia observar en la figura 42. Aquest fet implica que ara, en el procés d'electrodissolució, $k_3 < k_2$. Així, sembla que l'elèctrode de Ni dispersat aleatòriament en una matriu de grafit+polímer és menys sensible a la presència de clorurs en el medi.

Hem vist, al llarg dels apartats anteriors, que podem considerar que el procés d'electrodissolució del níquel en medi àcid sulfat obeeix al següent esquema:



on l'excés de càrrega positiva generada pel procés (128) i, fonamentalment, l'excés generat pel procés (129) ha de ser neutralitzada per una aportació d'anions per part del medi. En el cas de l'elèctrode de níquel policristal·lí no hi ha dificultat per part d'aquests anions per accedir a tots els llocs de la superfície electròdica, i d'aquesta manera l'electrodissolució en absència de clorurs en el medi està limitada pel procés (129). Però en el cas del PPCNi s'observa certa limitació per difusió en el procés d'electrodissolució, indicant certa dificultat per part dels anions a accedir a tots els llocs de la superfície electròdica. A més sembla que el transport dels anions cap a la superfície electròdica està assistit pel potencial. A mesura que el potencial d'estabilització esdevé més anòdic decreix la component capacitiva de la impedància a baixes freqüències. Aquesta component capacitiva podria estar associada al film de Ni(II) electrogenerat en el procés d'electrodissolució. També s'ha de considerar l'efecte de les partícules de grafit en aquest cas, les quals poden actuar com a barrera elèctrica.

Des de el punt de vista del circuit equivalent utilitzat en el procés d'ajust tenim que, en el cas del circuit de la figura 65b:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^n} = \frac{1}{Aj\omega(j\omega)^{n-1}} \quad (130)$$

i per a la combinació C#W del circuit de la figura 65c, tenim que:

$$Z_{C\#W} = \frac{1}{j\omega(C + \frac{(j\omega)^{-1/2}}{\sigma})} \quad (131)$$

de manera que si comparem les equacions (130) i (131) arribem a:

$$A\omega^{n-1}(\cos\left[(n-1)\frac{\pi}{2}\right] + j\sin\left[(n-1)\frac{\pi}{2}\right]) = C + \frac{\omega^{-1/2}}{\sigma}(\cos\frac{-\pi}{4} + j\sin\frac{-\pi}{4}) \quad (132)$$

i llavors:

$$A\omega^{n-1}\cos\left[(n-1)\frac{\pi}{2}\right] = C + \frac{\omega^{-1/2}}{\sigma\sqrt{2}} \quad (133)$$

$$A\omega^{n-1}\sin\left[(n-1)\frac{\pi}{2}\right] = -\frac{\omega^{-1/2}}{\sigma\sqrt{2}} \quad (134)$$

El quocient (134)/(133) ens permet obtenir la relació existent entre l'exponent n de la impedància de l'element CPE i els paràmetres C i σ associats a la composició en paral·lel de C i W ($C\#W$):

$$\operatorname{tg}\left[(1-n)\frac{\pi}{2}\right] = \frac{1}{1+\sqrt{2}\omega^{1/2}\sigma C} \rightarrow (1-n)\frac{\pi}{2} = \operatorname{arctg}\left[\frac{1}{1+\sqrt{2}\omega^{1/2}\sigma C}\right] \quad (135)$$

És interessant analitzar els casos límit $n \rightarrow 1$ i $n \rightarrow 0.5$. Per a una freqüència $\omega = 0.1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, per exemple, si $n \rightarrow 1$ (comportament purament capacitiu) llavors $\sigma \rightarrow \infty$ (ja que és físicament plausible considerar un valor finit per a C , encara que petit). Si $n \rightarrow 0.5$ (comportament purament difusiu), llavors $C \rightarrow 0$, si σ assoleix un valor petit. Sols és necessari considerar que la impedància associada a l'element C és molt més gran que l'associada a l'element W . A partir de l'equació (135) obtenim que:

$$A = \frac{\omega^{1/2-n}}{\sigma\sqrt{2}} \frac{1}{\sin\left[(1-n)\frac{\pi}{2}\right]} = \frac{\omega^{1/2-n}}{\sigma\sqrt{2}} \frac{1}{\sin\left[\operatorname{arctg}\left[\frac{1}{1+\sqrt{2}\omega^{1/2}\sigma C}\right]\right]} \quad (136)$$

la qual defineix el paràmetre A de l'element CPE en termes dels paràmetres C i σ associats a la combinació $C\#W$. Per a valors elevats de σ tenim que $\sin(\operatorname{arctg}x) \approx x$ on

$$x = \frac{1}{1+\sqrt{2}\omega^{1/2}\sigma C}, \text{ i llavors:}$$

$$A \approx \frac{\omega^{1/2-n}}{\sigma\sqrt{2}} \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{2}\omega^{1/2}\sigma C}} = \frac{\sqrt{2}\omega^{1-n}\sigma C}{\sigma\sqrt{2}} = C\omega^{1-n} \quad (137)$$

de manera que per al valor de $n = 1$ considerat implícitament, els valors de A defineixen els valors de la capacitat C . Per a valors petits de σ tenim que $\sin(\arctg x) \approx 1$:

$$A \approx \frac{\omega^{1/2-n}}{\sigma\sqrt{2}} \quad (138)$$

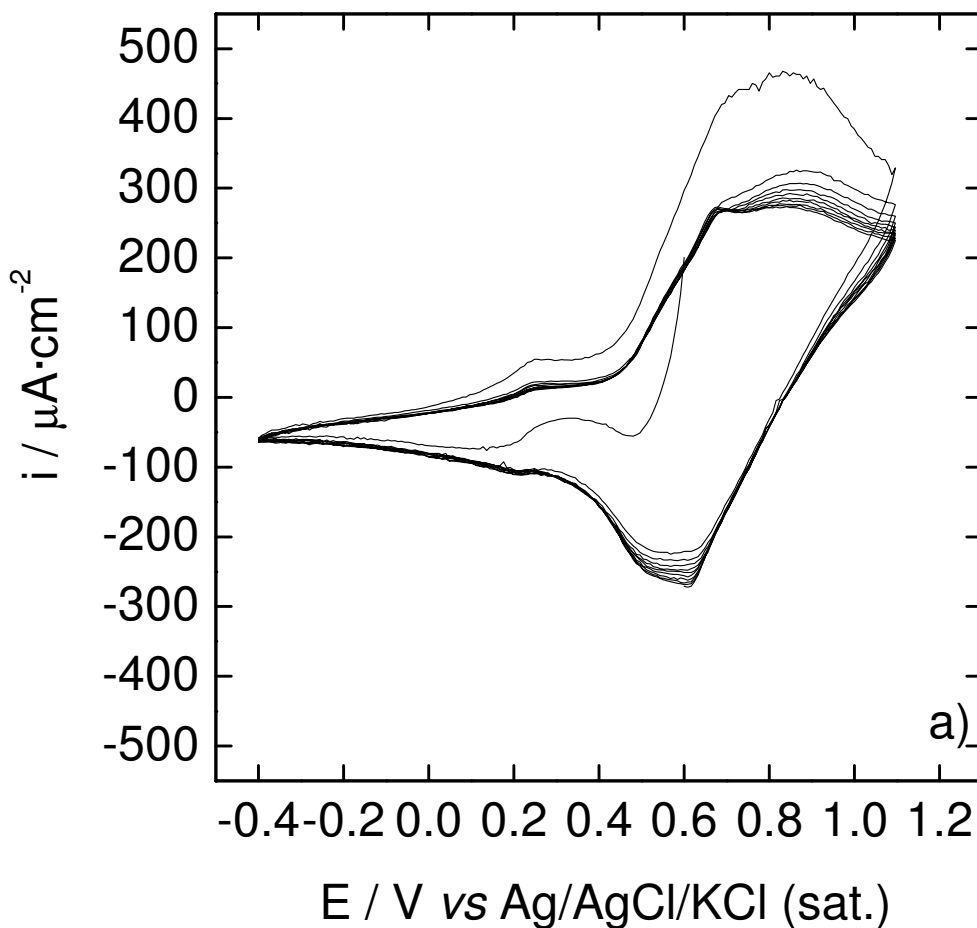
i en aquest cas A defineix els valors de σ , ja que s'ha considerat implícitament que $n = 0.5$.

Finalment sols queda comentar que l'espectre de impedàncies de la figura 64, registrat al potencial d'estabilització $E_0 = -0.25$ V vs Ag/AgCl/KCl (sat.), s'ha ajustat al circuit equivalent de la figura 65a, de manera que la constant de temps a baixes freqüències molt probablement correspon a la formació de Ni(I) en el procés d'electrodissolució. Aquest resultat és consistent amb l'aparició del muscle en el voltamperograma de la figura 63, el qual correspondria a la formació de Ni(I). Aquest comportament és semblant al del zinc en un medi àcid més feble [71].

A continuació es presenten els resultats obtinguts de la polimerització de blau de Prussia (BP) sobre l'elèctrode NiE i l'elèctrode PPCNi. La polimerització s'ha realitzat aplicant una corrent constant de valor $i_c = -40 \mu\text{A cm}^{-2}$ durant 60 s en un medi 0.02 M FeCl_3 (químicament pur), 0.02 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Panreac, a.g.), i 0.01 M HCl (R.P. Normapur 36%) (Panreac, a.g.). Com a contraelèctrode durant el procés de deposició s'ha utilitzat una malla de platí i l'elèctrode de referència utilitzat ha estat el de Ag/AgCl/KCl (sat.). Els dipòsits així obtinguts han estat caracteritzats voltamperomètricament en la finestra de potencial composta [0.6,-0.4] V, [-0.4,1.1] V i [1.1,0.6] V durant 10 cicles a una velocitat d'escombratge de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, utilitzant com a

dissolució de treball un medi 0.5 M KNO_3 (Scharlau, a.g.) amb un pH de 2.4 ajustat amb l'ajuda de HNO_3 (J.T. Baker, 70%).

En la figura 68 estan representats els voltamperogrames obtinguts per a l'elèctrode PPCNi, figura 68a, i per a l'elèctrode NiE, figura 68b. En el cas de l'elèctrode PPCNi es defineixen tres parells redox en 240/190 mV, 690/545 mV i 860/600 mV, respectivament. En el cas de l'elèctrode NiE, sols el parell redox en 640/560 mV està ben definit en la figura 68b.



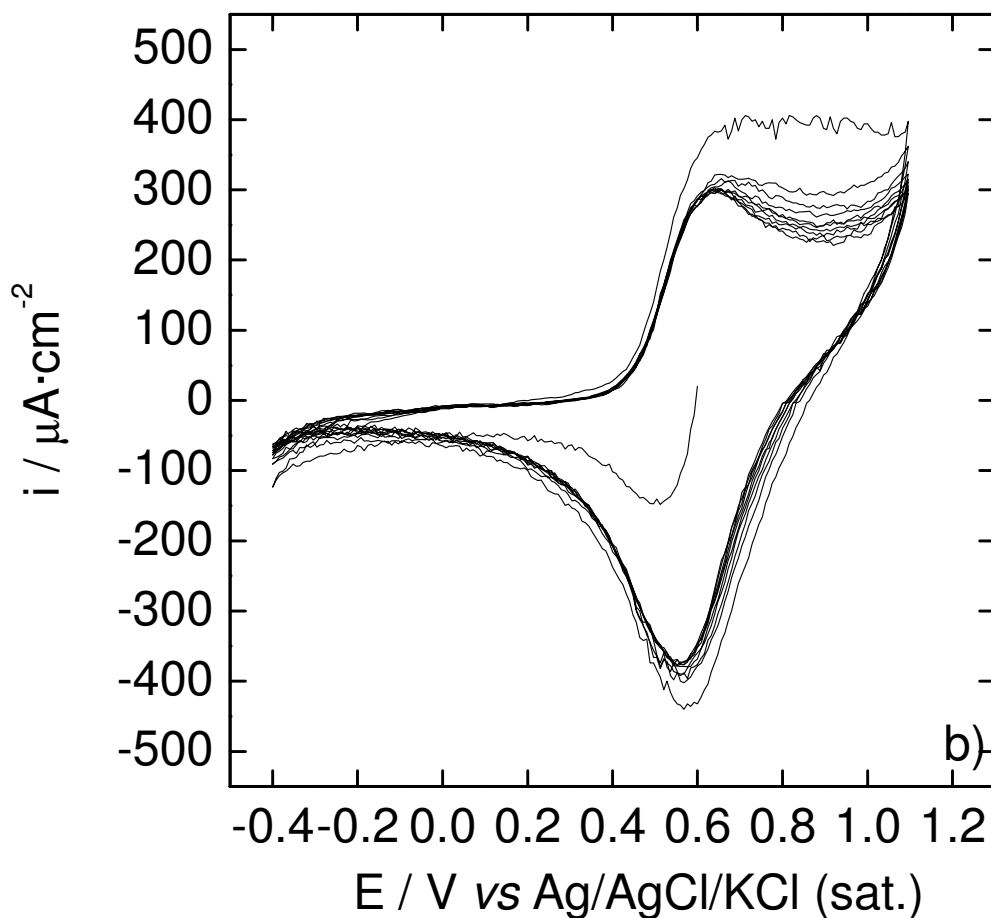


Figura 68. Voltamperogrames enregistrats per al polímer Blau de Prússia (BP) sobre un elèctrode PPCNi, figura 68a, i sobre un elèctrode NiE, figura 68b. [0.6,-0.4] V, [-0.4,1.1] V, [1.1,0.6] V. $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 0.5 M KNO_3 . $\text{pH} = 2.4$. $T = 298 \text{ K}$.

La comparació dels resultats posa de manifest que el parell redox 690/545 mV en el cas de l'elèctrode PPCNi és el mateix que el parell redox observat per a l'elèctrode NiE. Les petites diferències observades en el potencials de pic estan relacionades amb la caiguda de potencial en el primer cas. Per acabar indicar que després de 30 cicles successius de potencial el dipòsit de BP roman sobre la superfície electròica i no s'observa degradació aparent.

4. Conclusions

Després de tot allò exposat als apartats anteriors, podem extraure les següents conclusions:

1- El mecanisme d'electrodissolució del níquel en un medi àcid sulfat de pH = 2.7 és consistent amb dues mono-transferències electròniques consecutives seguides d'un procés de dissolució/transport de les espècies de Ni(II) formades, de manera que la constant cinètica associada a aquest darrer procés és la que té el valor més petit (Apartat 3.2). En absència de l'ió clorur en el medi àcid el procés d'electrodissolució resulta en una acumulació d'espècies de Ni(II) a la superfície electròdica, la qual cosa genera una estructura de tipus gel no passivant (Apartat 3.2). La transició de l'estat actiu a l'estat passiu està determinada per la progressiva transformació d'aquesta estructura no passivant en una capa passivant (Apartat 3.3). La presència d'oxigen en el medi afavoreix la transició a l'estat passiu en aquestes condicions experimentals (Apartat 3.4).

2- En medi àcid nítrat el mateix mecanisme d'electrodissolució és aplicable, ja que el comportament observat és el mateix. Però, en la transició de l'estat actiu a l'estat passiu la precipitació d'una sal interfereix en el procés de formació de la capa passiva anteriorment esmentat (Apartat 3.4).

3- Quan l'ió clorur està present en el medi àcid és la constant cinètica associada a la segona transferència electrònica la que assoleix els valors més petits, i no es produeix, en aquest cas, cap acumulació de Ni(II) a la superfície electròdica en el procés d'electrodissolució (Apartat 3.5). Els espectres obtinguts en aquest darrer cas en tot l'interval de potencials anòdics es poden interpretar mitjançant un mecanisme on s'estableix una competència per a la formació d'espècies de Ni(II) a la superfície electròdica (Apartat 3.6). Una de les manifestacions d'aquesta competència en el procés d'electrodissolució és a través de la depressió dels loops inductius a baixes freqüències a l'augmentar la concentració d'ió clorur en el medi (Apartat 3.6). En l'interval de potencials corresponents a la transició de l'estat actiu a l'estat passiu la precipitació d'una sal és predominant en presència d'ió clorur en el medi (Apartat 3.7). Aquesta precipitació té com a conseqüència un procés d'electrodissolució del níquel limitat pel transport a través d'una capa d'espessor finit (Apartat 3.7).

4- En el cas d'afegir l'ió nítrat en el medi àcid sulfat, la forma dels espectres d'impedància, obtinguts sota comanda potencioestàtica, reflexa la possible existència d'instabilitats dinàmiques del sistema electroquímic en el cas en el que aquest fora controlat sota comanda galvanostàtica (Apartat 3.8).

5- Les mesures de microbalança posen de manifest que, en un medi lleugerament menys àcid de $\text{pH} = 3.7$, el procés de passivació quasi ja procedeix de manera simultània al procés d'electrodissolució (Apartat 3.9.1). Les mateixes mesures en el medi àcid sulfat de $\text{pH} = 2.7$ mostren que el procés d'electrodissolució del níquel en aquestes condicions experimentals està limitat pel pas de Ni(II) a Ni^{2+} en la dissolució (Apartat 3.9.2). En presència de clorurs en el medi és el pas de Ni(I) a Ni(II) el que limita el procés d'electrodissolució (Apartat 3.9.3).

6- En un medi àcid feble de $\text{pH} = 5.1$ l'interval de potencials per als què es produeix electrodissolució és molt estret, de manera que ràpidament la superfície electròdica esdevé passiva. En aquest cas un film passivant ja recobreix la superfície electròdica en la transició de l'estat actiu al passiu, de manera que el procés d'oxidació està limitat per la transferència de càrrega a la interfase metall/capa passiva (Apartat 3.10.1). Les mesures de microbalança en el mateix medi àcid dèbil mostren que en les ciclats successius es produeix un increment en l'espessor del film passiu electrogenerat en les condicions experimentals estudiades. L'anàlisi de la funció F_{dm}/dQ permet determinar d'una manera senzilla la fracció de càrrega utilitzada en el creixement del film, i s'observa que l'eficiència en el procés de passivació és petita en aquest cas. Els resultats obtinguts són consistents amb una estructura bicapa per a la pel·lícula passivant, on la capa més interna esdevé més protectora amb el nombre de cicles malgrat el fet que el seu espessor es considerablement més prim que el de la capa més externa (Apartat 3.10.2).

7- Polímers com el poli(Roig Neutre) o el poli(Blau de Toluïdina) es poden electrogenerar sobre níquel policristal·lí, així com sobre níquel prèviament passivat i níquel prèviament ciclat. Els polímers obtinguts no són del tot estables en els ciclats successius, però disminueixen la quantitat de Ni^{2+} que passa a la dissolució en el procés d'oxidació del níquel (Apartat 3.11.1). La polimerització de roig neutre sobre dipòsit de níquel prèviament passivat és possible, encara que el polímer així electrogenerat és poc electroactiu. Les mesures de microbalança indiquen que el procés de polimerització competeix amb la dissolució transpassiva del níquel. En el procés de dissolució transpassiva del níquel molt probablement es produeix el pas de Ni^{3+} a la dissolució (Apartat 3.11.1).

8- El procés d'electrodissolució d'un elèctrode fet a partir de partícules de Ni dispersades aleatòriament dins una matriu de grafit+polímer presenta diferències respecte al comportament del níquel policristal·lí. A baixes freqüències s'observa certa limitació per difusió en el procés d'electrodissolució. Aquest elèctrodes són menys sensibles a la presència de clorur en el medi. El blau de Prússia dipositat mostra multiplicitat en la seva resposta voltamperomètrica quan es compara amb el dipositat sobre níquel policristal·lí. Els films obtinguts són prou estables durant successius ciclats voltamperomètrics (Apartat 3.12.2).

Referències Bibliogràfiques

- [1] M. Bisson, N. Houeix, G. Gay, B. Jolibois, G. Lacroix, J.P. Lefevre, H. Magaud, A. Morin, S. Tissot, G. Gillet, A. Pichard, in “Nickel et ses Dérivés”, Technical Report (2005).
- [2] B. Sczygiel, M. Kolodziej, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4188.
- [3] W. A. Badawy, K.M. Ismail, A.M. Fathi, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3603.
- [4] A. Igual-Muñoz, J. Garcia-Anton, J.L. Guiñon, V. Perez-Herranz, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 957.
- [5] A. Elsayy, H. Soda, A. Mclean, *Mater. Corros.* 56 (2005) 669.
- [6] P. Crook, *Mater. Corros.* 56 (2005) 606.
- [7] L.A. Dobrzanski, Z. Brytan, M.A. Grande, M. Rosso, E.J. Pallavicini, J. Mater. Process. Technol. 162-163 (2005) 286.
- [8] F.O. Nestle, H. Speidel, M.O. Speidel, *Nature* 419 (2002) 132.
- [9] N.Y.C. Yang, T.J. Headley, J.J. Kelly, J.M. Hruby, *Scr. Mater.* 51 (2004) 761.
- [10] 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, M. Epple, *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 613.
- [11] K. Yanagimoto, K. Majima, S. Sunada, T. Sawada, *J. Alloy. Compd.* 377 (2004) 174.
- [12] T. Kobayashi, J. Ishibashi, S. Mononobe, M. Ohtsu, H. Honma, *J. Electrochem. Soc* 147 (2002) 1046.
- [13] S.-S. Tzeng, F.-Y. Chang, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* A302 (2001) 258.
- [14] B. Liu, H. Yuan, Y. Zang, *Int. J. Hydrog. Energy* 29 (2004) 453.
- [15] Y. Zhao, Z. Zhu, Q.-K. Zhuang, *J. Solid State Electrochem.* (2005) *in press*.

- [16] M. Casas-Cabanas, J.C. Hernandez, V. Gil, M.L. Soria, M.R. Palacin, *J. Power Sources* 134 (2004) 298.
- [17] J. Pan, Y. Sun, P. Wan, Z. Wang, X. Liu, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 857.
- [18] J.R.C. Salgado, M.H.S. Andrade, J.C.P. Silva, J. Tonholo, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1997.
- [19] Q.F. Dong, C.Z. Wu, M.G. Jin, Z.C. Huang, M.S. Zheng, J.K. You, Z.G. Lin, *Solid State Ionics* 167 (2004) 49.
- [20] Z. Li, C. Wang, X. Ma, L. Yuan, J. Sun, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 36.
- [21] G. Parentzis, E. Horopanitis, I. Samaras, S. Kokku, L. Papadimitriou, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2003) 51.
- [22] Y. Wu, *Int. J. Hydrog. Energy* 29 (2004) 749.
- [23] A. Ledvskikh, E. Verbitskiy, A. Ayeb, P.H.L. Notten, *J. Alloy. Compd.* 356-357 (2003) 742.
- [24] N. Cui, J.L. Luo, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3973.
- [25] K. Shinyama, T. Nohuna, M. Takee, K. Ishiwa, *J. Power Sources* 141 (2005) 193.
- [26] F. Feng, D.O. Northwood, *Int. J. Hydrog. Energy* 29 (2004) 955.
- [27] J. Lu, J.P. Tu, W.K. Zhang, J.B. Wu, H.M. Wu, B. Zhang, *J. Power Sources* 132 (2004) 282.
- [28] F. Raimondi, G.G. Scherer, R. Kotz, A. Wokaum, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2190.
- [29] V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova, A.M. Skundin, *Russ. J. Electrochem.* 39 (2003) 1027.
- [30] M.A. Abdel-Rahim, R.M. Andel-Hameed, M.W. Khalil, *J. Power Sources* 134 (2004) 160.

- [31] M.A. Abdel-Rahim, R.M. Andel-Hameed, M.W. Khalil, *J. Power Sources* 135 (2004) 42.
- [32] V.R. Subramanian, P. Yu, B.N. Popov, R.E. White, *J. Power Sources* 96 (2001) 396.
- [33] C.-C. Hu, C.-Y. Cheng, *J. Power Sources* 111 (2002) 137.
- [34] X. Cao, J. Wei, Y. Luo, Z. Zhou, Y. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* 25 (2000) 643.
- [35] M. Yaman, D. Atici, S. Bakirdere, I. Akdeniz, *J. Med. Chem.* 48 (2005) 630.
- [36] T. Soraban and S. P. Willians, *Occup. Environ. Med.*, 62 (2005) 80.
- [37] S. K. Seilkop, A.R. Oller, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 37 (2003) 173.
- [38] S. Seiderani, F. Giusti, G. Pellacani, A.R. Antelmi, C. Foti, D. Bonamonte, F. Ayala, G. Balato, A. Cristaudo, L. Stingeni, P. Lisi, *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* 19 (2005) 449.
- [39] D. Bonamonte, C. Foti, A.R. Antelmi, A.M. Biscozzi, E. Di Naro, M. Fanelli, G. Loverro, G. Angelini, *Contact Dermatitis* 52 (2005) 309.
- [40] V. Bataille, *J. Invest. Dermatol.* 123 (2004) XXIV.
- [41] V. Spinelli, S. Boniface, M.P. Lechucher-Michel, D. Vervloet, A. Magnan, *Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin.* 45 (2005) 103.
- [42] L.A. Fischer, T. Menne, J.D. Johansen, *Contact Dermatitis* 52 (2005) 57.
- [43] S.J. Murch, K. Haq, H.P. Vashanta-Rupasinghe, P.K. Saxena, *Environ. Exp. Bot.* 49 (2003) 251.
- [44] N. Barlas, *Environ. Toxicol.* 14 (1999) 367.
- [45] E. Denkhaus, K. Salnikow, *Crit. Rev. Oncol./Hematol.* 42 (2002) 35.
- [46] D.E.D. Kadem, O. Rached, A. Krika, Z. Gheribi-Aoulmi, *Environmetrics* 15 (2005) 447.
- [47] M. Valko, H. Morris, M.T.D. Cronin, *Curr. Med. Chem.* 12 (2005) 1161.

- [48] Y. Liu, E. Sletten, J. Inorg. Biochem. 93 (2003) 190.
- [49] W. Bal, K.S. Kasprzak, Toxicol. Lett. 127 (2002) 55.
- [50] W. Hu, Z. Feng, M.-S. Tang, Carcinogenesis 25 (2004) 455.
- [51] C.-Y. Chen, Y.-F. Wang, W.-R. Huang, Y.-T. Huang, Toxicol. Appl. Pharmacol. 189 (2003) 153.
- [52] H.-J. Thierse, K. Gamerdinger, C. Junkes, N. Guerreiro, H.U. Weltzien, Toxicology 209 (2005) 101.
- [53] K. Heiss, C. Juntas, N. Guerreiro, M. Swamy, M.M. Camacho-Carvajal, W.W.A. Schamel, I.D. Haidl, D. Wild, H.U. Weltzien, H.-J. Thierse, Proteomics 5 (2005) 3614.
- [54] N. Coen, C. Mothersill, M. Kadhim, E.G. Wright, J. Pathol. 195 (2001) 293.
- [55] R. Wiart, Electrochim. Acta 35 (1990) 1587.
- [56] W.G. Proud, C. Muller, Electrochim. Acta 38 (1993) 405.
- [57] A.G. Muñoz, D.R. Salinas, J.B. Bessone, Thin Solid Films 429 (2003) 119.
- [58] A. Lachenwitzer, S. Morin, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 3351.
- [59] A. Lachenwitzer, PhD Thesis, University of Ulm, 2000.
- [60] J. Gregori, J.J. Garcia-Jareño, D. Jiménez-Romero, F. Vicente, in: "Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers", Eds. P. Marcus, V. Maurice, Elsevier, to be published.
- [61] M.R. Barbosa, S.G. Real, J.R. Vilche, A.J. Arvía, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 1077.
- [62] C.F. Zinola, A.M. Castro-Luna, Corros. Science 37 (1995) 1919.
- [63] J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, J. Solid State Electr. 9 (2005) 83.
- [64] N. Sato, Corrosion 45 (1989) 354.

- [65] N. Sato, *Electrochim. Acta* 41(1996) 1525.
- [66] M. Sakashita, N. Sato, *J. Electroanal. Chem.* 62 (1975) 127.
- [67] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, B. Rao, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1133.
- [68] A.K.N. Reddy, B. Rao, J.O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2246.
- [69] A.K.N. Reddy, B. Rao, *Canadian Journal of Chemistry* 47 (1969) 2687.
- [70] M. Itagaki, H. Nakazawa, K. Watanabe, K. Noda, *Corros. Sci.* 39 (1997) 901.
- [71] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.* 558 (2003) 25.
- [72] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 903.
- [73] L.D. Burke, B.H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2496.
- [74] L.D. Burke, L.M. Kinsella, A.M. O'Connell, *Russ. J. Electrochem.* 40 (2004) 1289.
- [75] A. Volbeda, J.C. Fontecilla-Camps, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1609.
- [76] D.J. Evans, C.J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 268.
- [77] P.M. Vignais, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1677.
- [78] P. Vanalabhpatana, D.G. Peters, J.A. Karty, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 300.
- [79] A.A. Isse, M.G. Ferlin, A. Gennaro, *J. Electroanal. Chem.* 541 (2003) 93.
- [80] C. Amatore, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2819.
- [81] C. Amatore, A. Jutand, *J. Electroanal. Chem.* 306 (1991) 141.
- [82] A. Gennaro, A.A. Isse, F. Maran, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 124.
- [83] G. Bontempelli, S. Daniele, G. Schiavon, M. Fiorani, *Transition Met. Chem.* 12 (1996) 292.
- [84] E. Duñach, A.P. Esteves, M.J. Medeiros, S. Olivero, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 7935.
- [85] T.J. Anderson, G.D. Jones, D.A. Vacic, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8100.

- [86] B.K. Sweeny, D.G. Peters, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 712.
- [87] L. Gomes, E. Pereira, B. De Castro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1373.
- [88] G.M. Ferrence, E. Simon-Manso, B.K. Breedlove, L. Meeuwenberg, C.P. Kubiak, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1071.
- [89] K.D. Kitiachvili, D.J. Mindiola, G.L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10554.
- [90] M.A. Hayward, M.A. Green, M.J. Rosseinsky, J. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8843.
- [91] M.A. Hayward, M.J. Rosseinsky, *Solid State Sci.* 5 (2003) 839.
- [92] M.W. Renner, L.R. Furenid, K.M. Barkigia, A. Forman, H.-K. Shim, D.J. Simpson, K.M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6891.
- [93] L.R. Furenid, M.W. Renner, K.M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1634.
- [94] A.A. Davydov, M. Kantcheva, M. Chepotko, *Catal. Lett.* 83 (2002) 97.
- [95] M. Valente, C. Freire, B. de Castro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1557.
- [96] T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6375.
- [97] E.M.A. Martini, S.T. Amaral, I.L. Müller, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2097.
- [98] P. Marcus, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 109.
- [99] A. Gildenpfennig, U. Gramberg, G. Hohlneicher, *Corros. Sci.* 45 (2003) 575.
- [100] A.J. Arvía, D. Posadas, in: A.J. Bard (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcell Dekker, New York, 1975, vol 3, p.211.
- [101] N. Sato, G. Okamoto, in: J.O. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager (Eds.), *Electrochemical Materials Science*, Plenum Press, New York, 1981, vol. 4, p. 193.
- [102] S.G. Real, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *Corros. Sci.* 20 (1980) 563.

- [103] M.R. Barbosa, J.A. Bastos, J.J. Gacia-Jareño, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 957.
- [104] B. MacDougall, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1152.
- [105] B. MacDougall, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1783.
- [106] B. MacDougall, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 191.
- [107] M. Keddam, H. Takenouti, N. Yu, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2561.
- [108] G.T. Burstein, G.A. Wright, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 95.
- [109] G.T. Burstein, G.A. Wright, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 311.
- [110] S.G. Kim, S.P. Yoon, J. Han, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3081.
- [111] V. Rashkova, S. Kitova, I. Konstantinov, T. Vitanov, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1555.
- [112] X. Wang, H. Luo, H. Yang, P.J. Sebastian, S.A. Gamboa *Int. J. Hydrogen Energ.* 29 (2004) 967.
- [113] M. Keddam, in: P. Marcus, J. Oudar (Eds), *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Marcell Dekker, New York, 2002, p. 97.
- [114] B. MacDougall, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 383.
- [115] C.V. D'Alkaine, M.A. Santanna, *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 5.
- [116] C.V. D'Alkaine, M.A. Santanna, *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 13.
- [117] A. Jouanneau, M.C. Petit, *J. Chim. Phys.* 73 (1976) 82.
- [118] A. Jouanneau, M.C. Petit, *J. Chim. Phys.* 73 (1976) 878.
- [119] N. Sato, G. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 897.
- [120] N. Sato, G. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 605.
- [121] R.D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem.* 28 (1970) 221.
- [122] A.K.N. Reddy, *J. Electroanal. Chem.* 28 (1970) 217.

- [123] A. Jouanneau, M. Keddam, M.C. Petit, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 287.
- [124] S.G. Real, M.R. Barbosa, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1696.
- [125] M. Zamin, M.B. Ives, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1141.
- [126] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, *Corros. Sci.* 15 (1975) 155.
- [127] D. Vanmaekelbergh, B.H. Ern , *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2488.
- [128] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 257.
- [129] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 266.
- [130] S. Sanchez, G.S. Picard, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2035.
- [131] L. P ter, J. Arai, H. Akahoshi, *J. Electroanal. Chem.* 582 (2000) 125.
- [132] R.D. Armstrong, R.E. Firman, H.R. Thirsk, *Faraday Discuss.* 56 (1973) 44.
- [133] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 509.
- [134] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3409.
- [135] E. Sikora, D.D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 69.
- [136] S. Gudic, J. Radosevic, M. Kliskic, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1027.
- [137] S. Maximovitch, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2761.
- [138] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1187.
- [139] M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7406.
- [140] D. Benito, J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.* 446 (1998) 47.
- [141] J.J. García-Jareño, J.J. Navarro, A.F. Roig, H. Scholl, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1113.

- [142] J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, D. Benito, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 235.
- [143] C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3182.
- [144] C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3192.
- [145] C. Gabrielli, in *Identification of Electrochemical Processes by frequency Response Analysis*, Solartron Instrumentation Group, Farnborough (1983).
- [146] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, in *Cinétique Électrochimique, Collection Méthodes*, Hermann, Paris (1996).
- [145] I. Epelboin, M. Keddám, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1052.
- [146] I. Epelboin, M. Keddám, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 117.
- [147] F. Berthier, J.P. Diard, R. Michel, *J. Electroanal. Chem.* 510 (2001) 1.
- [148] R.D Armstrong, K. Edmonson, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 937.
- [149] C.N. Cao, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 831.
- [150] C.N. Cao, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 837.
- [151] H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 145.
- [152] J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, M. Keddám, F. Vicente, *J Phys. Chem. B* 109 (2005) 4584.
- [153] J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, M. Keddám, F. Vicente, *J Phys. Chem. B* 109 (2005) 4593.
- [154] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 722.

- [155] J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, *Appl. Surf. Sci.* 238 (2004) 449.
- [156] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 235.
- [157] D. Giménez, J.J. García-Jareño, F. Vicente, in *Materiales y Procesos Electrónicos I*, INSDE, València, 2002, p. 65.
- [158] G. Sauerbrey, *Z. Physik* 155 (1959) 206.
- [159] R. Schumacher, A. Muller, W. Stoeckel, *J. Electroanal. Chem.* 219 (1987) 311.
- [160] R. Schumacher, J.G. Gordon, O.R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.* 216 (1987) 127.
- [161] S. Bourkane, C. Gabrielli, M. Keddou, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1081.
- [162] C. Chandler, J.B. Ju, R. Atanasoski, W.H. Smyrl, *Corrosion* 47 (1991) 179.
- [163] A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7424.
- [164] R. Schumacher, J.J. Pesek, O.R. Melroy, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4338.
- [165] R. Borjas, D.A. Buttry, *J. Electroanal. Chem.* 280 (1990) 73.
- [166] W. Kutner, K. Doblhofer, *J. Electroanal. Chem.* 326 (1992) 139.
- [167] W. Kutner, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1109.
- [168] P. Schmutz, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 899.
- [169] M.G. Vergé, C.O.A. Olsson, D. Landolt, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2583.
- [170] D. Hamm, C.O.A. Olsson, D. Landolt, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1009.
- [171] C.O.A. Olsson, D. Hamm, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4093.
- [172] J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Negrete, M.P. Peña, C. Sanz, J. Subiela, F. Vicente, *J. Appl. Electrochem.* (2006) en prensa.
- [173] J.R. Macdonald, *Solid State Ionics* 58 (1992) 97.

- [174] F. Vicente F, J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, in *Procesos Electrónicos del NAFIÓN y del Azul de Prusia sobre electrodo transparente de óxido de indio-estaño: un modelo de electrodo multicapa*, Ed. Moliner-40, Burjassot (2000).
- [175] E. Brillas, J. Rambla, J. Casado, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1367.
- [176] J. Rambla, E. Brillas, J. Casado, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1211.
- [177] A.G. Muñoz, D.R. Salinas, *J. Electroanal. Chem.* 547 (2003) 115.
- [178] D.E. Hall, *Plat. Surf. Finish.* 70 (1983) 59.
- [179] A.B. Velichenko, J. Portillo, M. Sarret, C. Müller, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3377.
- [180] T. Mimani, S.M. Mayanna, N. Munichandraiah, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 339.
- [181] J. Ji, W.C. Cooper, D.B. Dresinger, E. Peters, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 642.
- [182] H.S. Karayannis, G. Patermarakis, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1079.
- [183] W.G. Proud, E. Gomez, E. Sarret, E. Valles, C. Muller, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 770.
- [184] J. Gregori, J. Agrisuelas, D. Gimenez, M.P. Peña, J.J. Garcia-Jareño, F. Vicente, *Rev. Metal.* 39 (2003) 346.
- [185] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 1255.
- [186] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2109.
- [187] J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, *J. Solid State Electr.* (2005) *in press*.
- [188] Z. Kerner, T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 139.
- [189] Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* 46 (1998) 207.

- [190] R.D. Armstrong, M. Henderson, J. Electroanal. Chem. 39 (1972) 222.
- [191] C. Cachet, B. Saidani, R. Wiart, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 644.
- [192] P. Chenebault, D. Vallin, J. Thevenin, R. Wiart, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 413.
- [193] S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal, J. Mater. Eng. Perform. 13 (2004) 784.
- [194] A.G. Muñoz, J.W. Schultze, Electrochim. Acta 49 (2004) 293.
- [195] M. Nakamura, N. Ikemiya, A. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Ito, J. Electroanal. Chem. 566 (2004) 385.
- [196] J. Scherer, B.M. Ocko, O.M. Magnussen, Electrochim. Acta 48 (2003) 1169.
- [197] J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, *Proceedings 17^{ème} Forum Sur les Impedances Electrochimiques*, (2005) 215.
- [198] D.D. Macdonald, S.I. Smedley, Electrochim. Acta 35 (1990) 1949.
- [199] F. Vicente, J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, J. Solid State Electr. 9 (2005) 684.
- [200] M. Metikos-Hukovic, S. Omanovic, J. Electroanal. Chem. 445 (1998) 191.
- [201] F. Berthier, J. -P. Diard, C. Montella and I. Volovik, J. Electroanal. Chem. 402 (1996) 29.
- [202] A. Sadkowsky, Electrochim. Acta 49 (2004) 2259.
- [203] M. T. M. Koper, J. Electroanal. Chem. 409 (1996) 175.
- [204] M. Naito, N. Tanaka, H. Okamoto, J. Chem. Phys. 111 (1999) 9908.
- [205] K.-D. Song, K.B. Kim, S.H. Han, H.K. Lee, Electrochem. Commun. 5 (2003) 460.
- [206] C. Clerc, D.D. Landolt, Electrochim. Acta 33 (1988) 859.
- [207] D.D. Macdonald, S.R. Biaggio, H. Song, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 170.
- [208] D.D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 3434.

- [209] D.D. Macdonald, R.Y. Liang, B.G. Pound, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2981.
- [210] B. Macdougall, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 789.
- [211] B. Macdougall B, D.F. Mitchell, M.J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2895.
- [212] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corros. Sci.* 39 (1997) 969.
- [213] P. Marcus, J. Oudar, I. Olefjord, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 4 (1979) 63.
- [214] D.E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 73.
- [215] D.D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 951.
- [216] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4251.
- [217] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1257.
- [218] S.B. Saidman, *J. Electroanal. Chem.* 534 (2002) 39.
- [219] T. Zalewska, A. Lisowska-Oleksiak, S. Biallazor, V. Jasulaitiene, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4031.
- [220] D.E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 85.
- [221] T.D. Nguyen, M. Keddami, H. Takenouti, *Electrochem. Solid St.* 6 (2003) B25.
- [222] B. Trachli, M. Keddami, H. Takenouti, A. Srhiri, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 17.
- [223] J.M. Bauldreay, M.D. Archer, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1515.
- [224] A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, E.E. Karyakina, S.D. Varfolomeyev, A.K. Yatsimirsky, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 32 (1993) 35.
- [225] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H.L. Schmidt *Electroanalysis* 11 (1999) 149.
- [226] G. Inzelt, E. Csahok, *Electroanalysis* 11 (1999) 744.
- [227] F. Vicente, J.J. Garcia-Jareno, D. Benito, J. Agrisuelas, *J. New Mat. Electr. Sys.* 6 (2003) 67.

- [228] D.D. Schlereth, A.A. Karyakin, *J. Electroanal. Chem.* 395 (1995) 221.
- [229] D. Benito, C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4038.
- [230] D. Benito, C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 613.
- [231] M. Cappadonia, J. Divisek, T. Von der Heyden, U. Stimming, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1559.
- [232] I. Marawi, A. Khaskelis, A. Galal, J.F. Rubinson, R.P. Popat, H.B. Boerio, H.B. Mark Jr., *J. Electroanal. Chem.* 434 (1997) 61.
- [233] J. Delmonte in *Metal-Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, p. 163.
- [234] H.S. Katz and J.V. Milewski (Eds.), *Handbook of Fillers for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, p. 20.
- [235] J. T. Long, S.G. Weber, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2309.
- [236] K.M. Korfhage, K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1514.
- [237] D.E. Tallman, S.L. Petersen, *Electroanalysis* 2 (1990) 499.
- [238] J. Navarro-Laboulais, J. Trijueque, J.J. García-Jareño, D. Benito, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 173.
- [239] Patent P-9200764 .“Procedimiento para preparar electrodos moldeables y materiales conductores a base de níquel en una matriz de resina epoxídica”. Universitat de València. F. Vicente, C. Monleón, E. Martínez, M.M. Dávila (1992).
- [240] L. Beaunier, M. Keddám, J.J. García-Jareño, F. Vicente, J. Navarro-Laboulais, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 159.

Llistat de Símbols

NHE → Elèctrode de referència normal de hidrogen

SSE → Elèctrode de referència de Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ (sat.)

i_F → Intensitat de corrent faradaica

i → Intensitat de corrent

E → Potencial aplicat

Γ_i → Concentració superficial de l'intermedi de reacció i

Z_F → Impedància Faradaica

C_{dl} → Capacitat de doble capa

γ_i → Fracció de corrent/càrrega associada al procés i

S → Superfície geomètrica

F → Constant de Faraday

E_0 → Potencial d'estabilització al què es registra cada espectre de impedàncies

χ → Dispersió quadràtica mitjana

k_i → Constant de velocitat per al procés i

k_{0i} → Factor pre-exponencial per a la constant de velocitat k_i

b_i → Paràmetre de Tafel per a la transferència electrònica i

n → Nombre d'electrons posats en joc en cada transferència electrònica

Γ_0 → Concentració superficial de Ni(0)

Γ_1 → Concentració superficial de Ni(I)

Γ_2 → Concentració superficial de Ni(II)

i_{Fee} → Intensitat de corrent faradaica d'estat estacionari

r_i → velocitat de reacció per al procés i

R_U → Resistència no compensada

R_{ct} → Resistència de transferència de càrrega

R_p → Resistència de polarització

C → Capacitat

L → Element Inductiu

θ → Fracció de superfície recoberta per espècies passivants

K → Constant de proporcionalitat entre θ i Γ_2

Z → Impedància electròdica global

Z_U → Impedància de difusió a través d'una capa d'espessor finit

δ → Espessor de la capa de difusió/capa passiva
 τ → Constant de temps
 D → Coeficient de difusió
 U → Element de difusió en el circuit equivalent
 Me/M → Fase metàlica
 Δm → Variacions de massa sobre l'elèctrode de la microbalança
 ΔQ → Variacions de càrrega sobre l'elèctrode de la microbalança
 m → Massa
 Q → Càrrega
 v → Velocitat d'escombratge
 ϕ_0 → Potencial inicial en un experiment de voltamperometria
 $\phi_{m/f}$ → Caiguda de potencial en la interfase metall/film passiu
 ϕ_f → Caiguda de potencial en el film passiu
 $\phi_{f/s}$ → Caiguda de potencial en la interfase film passiu/dissolució
 $Z_{m/f}$ → Impedància en la interfase metall/film passiu
 Z_f → Impedància en el film passiu
 $Z_{f/s}$ → Impedància en la interfase film passiu/dissolució
 ϵ → Camp elèctric a l'interior del fim passiu
 A → Factor pre-exponencial de l'element CPE
 n → Paràmetre exponencial de l'element CPE
 W → Warburg
 σ → Paràmetre del Warburg
 ω → Freqüència en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$