



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCION
DE DESPRENDIMIENTO DE HIDROGENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(Química Analítica)

P R E S E N T A :

Q. RAUL MARTIN ORTEGA BORGES

México, D. F.

1989.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Juan Genescá Llongeras
1er. Vocal: Dr. José Luz González Chávez
Secretario: M. en C. Alberto Rojas Hernández
Suplente: M. en C. Carlos Mauricio Castro A.
Suplente: M. en C. Alejandro Baeza Reyes.

Lugar donde se desarrolló el trabajo: Area de Electroquímica. UAM-Iztapalapa.

Sustentante:



Q. Raúl Martín Ortega Borges

Asesor



Dr. Yummy Meas Vong.

* Este trabajo tuvo apoyo económico de PRONAES (SEP) a través del proyecto intitulado " Electrodeposición de metales y de aleaciones "

* Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo económico brindado para realizar los estudios de Maestría por medio de su programa de becas .

Dedico este trabajo a mis amigos, con los que ha sido posible el diálogo, la confianza, la confianza . Los que me han dado compañía y los que me han permitido que yo les quite la soledad ; aquellos que fueron capaces (y por quienes yo fui capaz) de compartir la alegría, que es mucho más difícil de compartir que la pena ; a mis compañeros de trabajo, a los que toman en serio su vocación y se respetan lo suficiente como para admitir la discusión de su trabajo, a los que llevan una vida que es ejemplo de dedicación, de constancia, de encarnizamiento contra los obstáculos que todo trabajo propone; a los que son tan fecundos que su sola presencia, su solo contacto, enriquece .

No lo dedico a los que se sientan en la silla con respaldo de la pedantería, de la suficiencia, del dogmatismo . Los que, desde detrás de la nube de incienso que los cubre, dictaminan la inexistencia de los demás como si esta negación acrecentara el caudal de existencia propio . Ni a los que exigen una crítica constructiva, es decir , elogiosa . Ni a los que no toleran que se aumente un codo a la estatura de los demás porque sienten que se ha hecho a expensas de su propia estatura . Ni a los que se burlan de lo que no conocen, ni a los que se encierran en su torre de marfil de elegidos de un dios que, casualmente, encarna también en ellos .

Pero , especialmente lo dedico a David A., a Raúl y a Miguel Angel que me han dado las mejores cosas de mi vida .

RESUMEN

Se prepararon depósitos de Ni-Mo por electrodeposición a partir de baños a base de pirofosfatos en medio alcalino, sobre sustratos de acero de bajo contenido en carbón. Se determinaron las características de dichos depósitos con objeto de conocer sus propiedades electrocatalíticas por ser la finalidad de este trabajo desarrollar materiales de cátodo alternativos para el desprendimiento de hidrógeno en celdas electrolíticas. Se estudió el efecto de algunas variables como el efecto del tratamiento previo del sustrato, las condiciones de depósito y la composición del baño de depósito sobre la composición y actividad de los depósitos obtenidos.

El depósito evaluado que presenta mejores características permite obtener disminuciones de sobrevoltaje de cerca de 140 mV, con respecto al sustrato utilizado, en condiciones normales de operación.

ABSTRACT

Nickel-molybdenum coatings prepared by electrodeposition from alkaline-pyrophosphate bath on mild steel substrates have been evaluated with a view to employ them as electrocatalytic cathodes to generate hydrogen in electrolysis cells. The effects of substrate pretreatment procedure, plating's conditions and plating's bath composition on coating composition and coating activity were studied.

The most active and stable coating evaluated exhibited overvoltages of about 140 mV smaller than that of substrate under common operating conditions.

INDICE

	Página
Introducción-----	1
I.- LA REACCION DE DESPRENDIMIENTO DE HIDROGENO	
I.1.- Importancia de la reacción de desprendimiento de hidrógeno-----	2
I.2.- Características experimentales de la reacción de desprendimiento de hidrógeno-----	3
I.3.- Correlación entre propiedades del material de electrodo y actividad electrocatalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno-----	4
II.- LAS CELDAS DE PRODUCCION DE CLORO	
II.1.- Consideraciones generales-----	6
II.2.- Materiales usados como cátodos en las celdas de producción de cloro-----	7
II.2.1.- Materiales clásicos (usados habitualmente) -----	7
II.2.2.- Materiales alternativos-----	9
III.- MODELOS DE MECANISMOS PROPUESTOS PARA EL ELECTRODEPOSITO DE ALEACIONES Ni - Mo -----	13
IV.- ESTUDIO TERMODINAMICO DEL BAÑO EMPLEADO PARA OBTENER DEPOSITOS DE Ni - Mo -----	19
IV.1.- Diagramas de Pourbaix para el molibdeno -----	20
IV.2.- Diagramas de Pourbaix para el níquel	
IV.2.1.- Diagramas de Pourbaix para el níquel en ausencia de reactivos complejantes-----	22
IV.2.2.- Diagramas de Pourbaix para el níquel en presencia de pirofosfatos -----	23
V.- PARTE EXPERIMENTAL	
V.1.- Reactivos y equipo -----	37
V.2.- Sustrato utilizado -----	37
V.3.- Obtención de depósitos de Ni - Mo	
V.3.1.- Tratamiento previo del sustrato -----	38
V.3.2.- Baños de depósito utilizados -----	39
V.3.3.- Preparación de los depósitos -----	40
V.4.- Caracterización de los depósitos obtenidos	

	Página
V.4.1.- Curvas de polarización -----	41
V.4.2.- Análisis de los depósitos por microsonda electrónica -----	43
V.5.- Tratamiento con sosa -----	43
V.6.- Tratamiento térmico -----	43
VI.- RESULTADOS Y DISCUSION	
VI.1.- Influencia del tratamiento previo sobre las características del sustrato -----	45
VI.2.- Influencia del tratamiento previo del sustrato sobre las características electrocatalíticas de los depósitos -----	45
VI.3.- Efecto de la presencia de hidracina en el baño de depósito -----	48
VI.4.- Efecto de la composición del baño de depósito y de las condiciones de depósito en la morfología y composición de los depósitos -----	49
VI.5.- Efecto del tratamiento con sosa y del tratamiento térmico sobre las características de los depósitos -----	52
VI.6.- Actividad electrocatalítica de los depósitos -----	54
VI.6.1.- Influencia de las condiciones de depósito -----	54
VI.6.2.- Influencia del baño de depósito -----	54
VI.6.3.- Influencia del tratamiento con sosa y del tratamiento térmico-----	55
VI.7.- Comparación con respecto a un cátodo de hierro oxidado -----	55
VII.- CONCLUSIONES -----	70
BIBLIOGRAFIA -----	72

INTRODUCCION

Uno de los procesos electrolíticos industriales de mayor importancia es el de producción de cloro. Aproximadamente el 95% de la producción mundial de cloro se obtiene por dicho proceso y los coproductos obtenidos (sosa e hidrógeno) son de importancia en la industria química.

A raíz de la crisis energética, ha cobrado auge la modificación de los procesos electrolíticos clásicos con objeto de disminuir los consumos de energía. A este respecto, en los procesos de producción de cloro se han desarrollado trabajos con vistas a obtener materiales que permitan disminuir los sobrepotenciales de los procesos catódico y anódico involucrados y que están directamente relacionados con la energía consumida en el proceso.

En relación con el proceso anódico, se han logrado avances significativos con el desarrollo de los ánodos basados en óxido de rutenio; sin embargo, en lo que respecta al proceso catódico, aunque se han desarrollado gran cantidad de materiales, aún los procedimientos de obtención de dichos materiales se realiza de manera poco sistemática por lo que es difícil abordar la literatura correspondiente (principalmente patentes).

Una característica que hace interesante el estudio de materiales alternativos para los cátodos en las celdas de producción de cloro es la importancia de la reacción involucrada, en otros procesos industriales. Esta reacción, que es la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino, es por ejemplo, la reacción catódica que se lleva a cabo en las celdas de electrólisis de agua. Por tanto, el desarrollo de nuevos materiales para dicha reacción en las celdas de producción de cloro lleva la posibilidad intrínseca de mejorar la eficiencia de otros procesos electrolíticos.

Entre los materiales desarrollados, se ha encontrado que los depósitos de Ni-Mo presentan características que hacen que puedan ser considerados como materiales alternativos adecuados.

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones en las cuales es posible obtener depósitos de Ni-Mo que presenten mejores características electrocatalíticas que los materiales comúnmente empleados, además de justificar algunas de las condiciones utilizadas en la obtención de dichos depósitos.

I.- LA REACCION DE DESPRENDIMIENTO DE HIDROGENO

I.1.- Importancia de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

La reacción de desprendimiento de hidrógeno es la reacción electródica que ha sido más ampliamente estudiada. Ello se debe a la importancia que posee dicha reacción tanto desde el punto de vista práctico como fundamental.

Un conocimiento adecuado de los parámetros que gobiernan dicha reacción permite, en la práctica, controlar su velocidad dentro de intervalos relativamente amplios. Esto abre la posibilidad de mejorar las condiciones de operación de numerosos procesos y regular la participación de algunos fenómenos indeseables que implican el desprendimiento simultáneo de hidrógeno.

Así, las características de esta reacción, determinan en muchos casos el límite catódico de operación de los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en disolución acuosa, debido al desprendimiento de hidrógeno a partir de moléculas de agua.

La reacción por sí misma cobra importancia al considerarse el hidrógeno como una de las alternativas como combustible masivo para solucionar problemas de aprovisionamiento de energía en el futuro.

Por otra parte, las celdas de electrólisis de agua de alta capacidad, con membranas intercambiadoras de iones, y las baterías de las celdas de combustible de alta potencia, son aplicaciones recientes de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en nuevos desarrollos tecnológicos.

Esta reacción además desempeña un papel importante en la teoría de la corrosión de metales en medio ácido: su velocidad determina la extensión de la corrosión de un metal y por tanto su estabilidad.

Desde el punto de vista fundamental, su importancia radica en que es el prototipo de una reacción electródica: cualquier característica que presente una reacción electródica la puede presentar la reacción de desprendimiento de hidrógeno, por ejemplo:

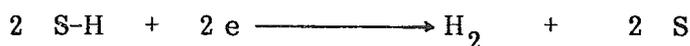
- transferencia de carga
- reacción que se lleva a cabo en pasos consecutivos
- formación de un intermediario adsorbido
- reducción de una especie iónica en disolución ácida y neutra en medio alcalino
- producto gaseoso
- sobre determinados electrodos es una reacción muy lenta y sobre otros es muy rápida.

Además, por ser una reacción que ocurre sobre un gran número de metales, permite estudiar la velocidad a que se desprende el hidrógeno sobre un número de electrocatalizadores que es mucho mayor que el que se podría utilizar para cualquier otra reacción.

I.2.- Características experimentales de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

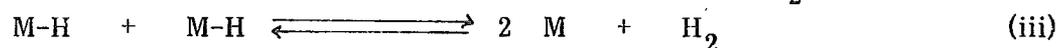
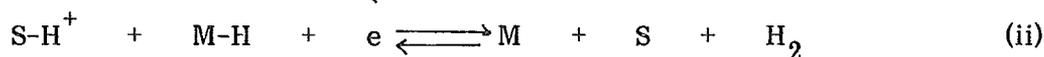
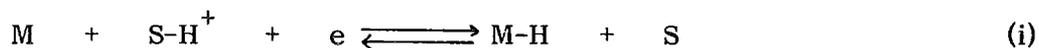
Los numerosos estudios efectuados para la reacción de desprendimiento de hidrógeno han permitido establecer los posibles mecanismos por los cuales puede tener lugar la formación de hidrógeno.

De manera general, la reacción de desprendimiento de hidrógeno se puede escribir de la siguiente manera:



En disolución acuosa, S representa una molécula de agua o un ion hidroxilo, en medio ácido y en medio alcalino respectivamente.

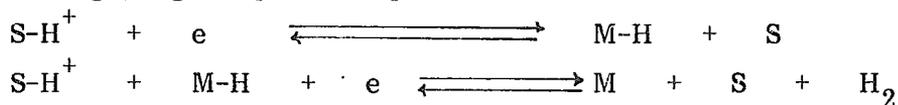
Las etapas involucradas en la formación de hidrógeno, se considera que pueden ser las siguientes (1):



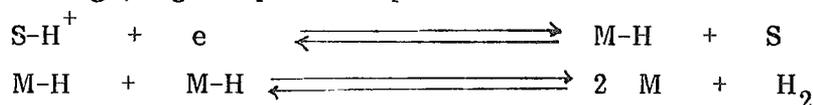
La reacción (i) se denomina reacción de descarga o reacción de Volmer; la reacción (ii), reacción ion-átomo o reacción de Horiuti-Heyrovsky y la reacción (iii), reacción de combinación o reacción de Tafel. La reacción (i) representa una reacción de transferencia electrónica en la que ocurre la formación de un intermediario adsorbido; la reacción (ii) es una reacción de transferencia de carga que involucra un intermediario previamente formado y la reacción (iii) es una reacción similar a las que ocurren en catálisis gaseosa.

Las tres etapas mencionadas (reacciones (i), (ii) y (iii)) pueden combinarse de dos maneras distintas que consisten en:

a) etapa de descarga, seguida por la etapa ion-átomo:



b) etapa de descarga, seguida por la etapa de combinación:



Estas dos secuencias, que constituyen los dos mecanismos actualmente aceptados para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, se conocen respectivamente como mecanismo de Volmer-Heyrovsky y mecanismo de Volmer-Tafel.

Experimentalmente se ha encontrado (2) que la velocidad de la reacción de desprendimiento de hidrógeno es media o baja cuando la etapa (i) es la etapa determinante de la velocidad del proceso global y es alta cuando las etapas (ii) o (iii) son las determinantes de la velocidad.

1.3.- Correlación entre propiedades del material de electrodo y actividad electrocatalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Para metales puros, la gran cantidad de datos cinéticos y de materiales investigados para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, ha permitido establecer correlaciones entre el comportamiento electrocatalítico para la reacción de desprendimiento de hidrógeno y las propiedades del material (particularmente aquéllas que dependen de sus características electrónicas) con objeto de poder establecer criterios que permitan saber cuál es el metal que presenta las mejores características para dicha reacción.

De esta manera, las correlaciones encontradas, por ejemplo, entre la energía de adsorción del hidrógeno o la función trabajo en función de la densidad de corriente de intercambio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, han permitido agrupar a los metales en dos grupos (3) :

- i) Metales de clase I (Pb, Hg, Tl, Cd) que exhiben sobrepotenciales elevados para dicha reacción y
- ii) Metales de clase II (Pt, Pd, Rh, Fe, Co, Ni, etc.) en los que la reacción es rápida o posee una velocidad intermedia.

En los metales de clase I, la etapa determinante de la velocidad para la reacción considerada depende de la facilidad con que el hidrógeno atómico puede adsorberse en el metal; en los metales de clase II, es la desorción del hidrógeno adsorbido la que determina la velocidad.

De acuerdo con las diferentes correlaciones obtenidas, se ha encontrado que los metales que presentan las mejores características electrocatalíticas para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, son los metales del grupo del Pt, lo que concuerda plenamente con las observaciones experimentales.

Para los materiales compuestos (compuestos intermetálicos, aleaciones, etc.), la principal dificultad que existe para justificar las propiedades que presentan para la reacción de despren-

dimiento de hidrógeno consiste en la determinación de sus propiedades electrónicas y las modificaciones que éstas pueden presentar al variar la composición (4).

Jaksić (5)(6) ha propuesto una teoría que permite predecir qué combinaciones de metales presentarán buenas características electrocatalíticas para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Utiliza la teoría de Brewer-Engel, que permite predecir la estructura electrónica de aleaciones y su estructura cristalina, y considera que los metales del lado izquierdo de la serie de transición, que poseen orbitales d vacíos o semilenos, al combinarse con los metales del lado derecho de la serie de transición, que poseen todos sus electrones d apareados y no disponibles para el enlace, dan lugar a materiales que poseen un pronunciado sinergismo en sus propiedades electrocatalíticas para la reacción de desprendimiento de hidrógeno que excede los efectos individuales de cada metal y se acerca al comportamiento reversible.

Predice que los sistemas que presentarán las mejores propiedades electrocatalíticas serán aquellos que posean alta simetría y mínima entropía; entre los materiales que cumplen con estas características se encuentran por ejemplo: MoCo_3 , WNi_3 , VNi_3 , MoNi_3 , HfPd_3 , ZrPt_3 y LaNi_5 .

II.- LAS CELDAS DE PRODUCCION DE CLORO

II.1.- Consideraciones generales.

La obtención de cloro por electrólisis de disoluciones salinas acuosas es uno de los procesos electrolíticos industriales de mayor importancia. Ello se debe al gran interés que presentan para la industria química los productos que se generan en este proceso: cloro, sosa e hidrógeno.

Las celdas utilizadas en este proceso pueden ser de tres tipos: de mercurio, de diafragma o de membrana.

Las celdas de mercurio fueron las celdas que se desarrollaron primero. Constan de un ánodo de grafito (generalmente) y de un lecho de mercurio que fluye continuamente y que funciona como cátodo.

En ellas, el proceso electrolítico global corresponde a:



La amalgama producida es posteriormente descompuesta para producir hidrógeno y sosa.

Las celdas de diafragma, al igual que las de membrana, utilizan como cátodos generalmente acero o níquel y como ánodos grafito o ánodos DSA (basados en recubrimientos de RuO_2).

En dichas celdas, el proceso electrolítico global corresponde a :



La diferencia fundamental que existe entre las celdas de diafragma y las de membrana es la manera por la cual se logra la separación de las disoluciones de los compartimientos catódico y anódico.

En las celdas de diafragma (desarrolladas pocos años después que las celdas de mercurio), esta separación se logra utilizando un diafragma de asbesto. En las celdas de membrana (desarrolladas en los años 70) se utilizan membranas ionoméricas (intercambiadoras de cationes) perfluoradas.

Debido a los problemas de contaminación causados por las celdas de mercurio, en la actualidad es cada vez más frecuente el uso de celdas de diafragma y de membrana para la obtención de cloro.

El voltaje de operación de las celdas depende del tipo de celda utilizada. Así, para las celdas de mercurio se tienen voltajes de operación típicos de 4.6 V (7) (dependiendo del ánodo utilizado), mientras que las celdas de diafragma y de membrana trabajan típicamente a 3.2 y 3.4 V (7) respectivamente. Comparando estos valores de voltajes de operación con los valores termodinámicos correspondientes, (aproximadamente 3.2 V para las celdas de mercurio y 2.2 V para las celdas de diafragma y de membrana en las que el proceso catódico es el mismo) (8) se encuentra que la diferencia entre ellos puede ser de 1.4 V para las celdas de mercurio y de hasta 1 V para los otros tipos de celdas.

Esta diferencia es debida a diferentes factores involucrados en el proceso de electrólisis y que pueden agruparse de la siguiente manera :

- a) sobrevoltaje catódico
- b) sobrevoltaje anódico
- c) caídas óhmicas

El sobrevoltaje anódico ha logrado disminuirse utilizando ánodos DSA en vez de ánodos de grafito (7) . El sobrevoltaje debido a las diferentes caídas óhmicas posibles (por el diafragma o membrana y por las características de la celda) pueden disminuirse modificando el diseño de la celda. El sobrevoltaje catódico en las celdas de mercurio depende del sobrepotencial para la formación de la amalgama de sodio; en las celdas de diafragma y de membrana, depende del sobrepotencial del desprendimiento de hidrógeno y, por lo tanto, del material utilizado como cátodo.

II.2.- Materiales utilizados como cátodos en las celdas de producción de cloro.

II.2.1.- Materiales clásicos (usados habitualmente).

Los materiales de cátodo más utilizados para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino (sea en las celdas de producción de cloro, de diafragma o de membrana, o en los procesos de electrólisis de agua) son el acero y el níquel. Aunque se sabe que son los metales del grupo del Pt los que presentan las mejores características electrocatalíticas para dicha reacción, su elevado precio impide su uso a nivel industrial.

En las celdas de diafragma el material usado comúnmente es acero con bajo contenido en carbón; este material presenta una combinación favorable de características que justifican su amplia utilización (8) : sobrepotencial medio para la reacción de desprendimiento de hidróge -

no, bajo costo, disponibilidad en una amplia variedad de formas estructurales y durabilidad.

Sin embargo, a pesar de ser considerado como un electrocatalizador relativamente bueno, el acero presenta un sobrevoltaje de entre 300 y 400 mV a una densidad de corriente de 2 KA/ m^2 , dependiendo del estado de su superficie. Además presenta problemas de desgaste después de períodos prolongados de uso.

Por otra parte, se ha observado que el acero puede perder actividad después de un período prolongado de uso o al ser dejado en circuito abierto. Algunos autores atribuyen esta pérdida de actividad a la formación de productos de corrosión:

- por ejemplo Fe_3O_4 o HFeO_2^- (que puede producir $\text{Fe}(\text{OH})_2$ cuando la celda se encuentra en funcionamiento, dependiendo de las condiciones de operación de la celda (9). Estas especies se considera que pueden formar sobre el cátodo una capa superficial durante la electrólisis que incrementa el sobrepotencial del electrodo.
- $\delta\text{-FeOOH}$, formado por oxidación al aire de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ o una capa no porosa y no conductora de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ combinada con magnetita (10) o disolución del acero para dar HFeO_2^- (11); los productos antes mencionados tienen posibilidad de formarse en condiciones de circuito abierto.

En las celdas de membrana, que requieren el uso de materiales más estables que el acero (12), se utiliza frecuentemente níquel como cátodo; este material es razonablemente estable en medio alcalino (mucho más que el acero) y es relativamente barato. Sin embargo, también presenta pérdidas de actividad con el tiempo (variaciones de hasta 200 mV en el potencial del cátodo) aunque es posible reactivar los cátodos por interrupción de corriente.

En este caso, la pérdida de actividad se atribuye principalmente a (13):

- adsorción de impurezas metálicas y/u orgánicas sobre la superficie del electrodo, bloqueando así los sitios activos para la reacción de desprendimiento de hidrógeno
- permeación de hidrógeno en el níquel, que, si bien evita la corrosión, conduce a un cambio en el mecanismo de evolución de hidrógeno (de un mecanismo de desorción electroquímica a un mecanismo con cinética controlada por la velocidad de desplazamiento de hidrógeno) y puede originar también el bloqueo de la superficie del electrodo; este efecto puede verse acentuado por la adsorción de impurezas.

Rommel (14), considerando los posibles fenómenos que pueden ocasionar la pérdida de ac-

tividad del níquel (disolución del cátodo, depósito de impurezas, reducción de Ni(OH)_2 y absorción de hidrógeno atómico) concluye que la absorción de hidrógeno es la principal causa de la pérdida de actividad. Considera que la absorción de hidrógeno puede llevar a relaciones atómicas H/Ni de hasta 0.7 .

Al irse incrementando gradualmente la concentración superficial de hidrógeno, se forma primero la fase α de hidruro de níquel la cual, al llegar la relación H/Ni a un valor de 0.03 , empieza a transformarse gradualmente en la fase β . Esta fase β actúa como una barrera para la difusión continua de hidrógeno y causa una expansión de hasta 5.5% en la red cristalina del níquel y el llenado de la banda d del níquel, con lo que disminuye su actividad electrocatalítica . Durante la permeación de hidrógeno, el sobrepotencial del níquel aumenta gradualmente y , al transformarse la fase α en β , ocurre un aumento brusco del potencial y una disminución de la corriente de permeación. El tiempo que tarda en producirse este fenómeno depende directamente del espesor del material.

II.2.2.- Materiales alternativos.

A pesar de los inconvenientes de los cátodos usuales , la industria mostró poco interés en reemplazarlos hasta mediados de los años setenta cuando los aumentos en el costo de la energía proporcionaron suficiente incentivo . Hasta ese entonces se consideraba por ejemplo que las propiedades mecánicas y el costo del acero hacían poco probable su desplazamiento como material base de los cátodos en las celdas industriales. Así, se empezaron a desarrollar métodos para obtener materiales de cátodo con el objetivo principal de disminuir el voltaje de operación de las celdas , i.e., materiales que presenten menores sobrepotenciales para la reacción de desprendimiento de hidrógeno que el acero y el níquel.

El objetivo perseguido puede alcanzarse aplicando a los cátodos a utilizar recubrimientos que pueden ser de dos tipos:

- a) recubrimientos a base de níquel que den lugar a superficies microporosas de alta área superficial, con lo que se incrementa el área activa de la superficie del material , disminuyendo así la densidad de corriente verdadera y
- b) recubrimientos con materiales que posean mejores características electrocatalíticas que las de los sustratos utilizados , sin haber modificación notable del área del sustrato después de haber sido recubierto.

Los recubrimientos del tipo a) se obtienen generalmente depositando sobre el material base de los electrodos una mezcla constituida por níquel y una especie química que posteriormente puede ser eluida y removida con facilidad (ya sea por disolución química o por anodización) como por ejemplo Al, Zn, S y Se (11)(13), dando diferentes tipos de Ni-Raney. Estos recubrimientos presentan el inconveniente de ser fácilmente oxidados al ser dejados en circuito abierto (la estructura esponjosa de los electrodos de este tipo es oxidada irreversiblemente en tales condiciones, precipitando Ni(OH)_2 con lo que disminuye la superficie activa (15)).

Se han desarrollado también otros tipos de recubrimientos que poseen estructuras microporosas de alta área superficial como son: níquel sinterizado impregnado con molibdato de cobalto o de hierro, diferentes tipos de boruros de níquel y negros de níquel (13).

Los depósitos del tipo b) se obtienen generalmente por tres métodos:

- i) aplicación sobre el sustrato de capas de una disolución o una mezcla de los compuestos a depositar, con posterior descomposición térmica y tratamiento térmico en una atmósfera gaseosa adecuada
- ii) por electrodeposición a partir de disoluciones, generalmente acuosas, de los compuestos de los elementos a depositar y
- iii) por electrodeposición in situ, añadiendo al catolito los compuestos de los elementos a depositar.

De ellos, los métodos más utilizados son los dos primeros ya que en el electrodeposición in situ existe la posibilidad de contaminar las disoluciones de los compartimientos de la celda.

Entre los principales recubrimientos del tipo b) que se han desarrollado, son de interés una variedad de depósitos de W y/o Mo con Ni, Fe y/o Co básicamente, por la gran actividad que muestran poseer. También se ha propuesto el recubrimiento de cátodos de níquel con depósitos a base de metales preciosos que pueden disminuir el sobrepotencial del sustrato hasta en 300 mV aunque esta ganancia puede perderse fácilmente por el depósito de hierro u otros metales sobre el recubrimiento y que pueden encontrarse a nivel de trazas en el catolito.

Algunos ejemplos de recubrimientos desarrollados que presentan buenas características

electrocatalíticas se muestran en la tabla II.1 .

Recubrimiento	Sustrato	Obtención	Sobrevoltaje * (mV)	Ref .
Ni - Co - S	Ni	b)i - b)ii	150 - 200	16
Oxido de un metal del grupo del Pt + metal alcalinotérreo	(1)	b)i - b)iii	150 - 200	17
Ni - Fe	Acero	b)ii	200 - 250	18
Fe ; Co	Acero	b)iii	100	19
Ni - W ; Co - W	Acero	Electroless	200	20
Ni Raney	Acero	a	20 - 200	21
Ni - S	Acero	a	180 - 250	22
Mo - Fe - Ni ; Pt ; Fe - Mo	Acero	b)iii	120 - 250	23
Ni - Al (Ni - Raney)	Acero	a	250 - 300	15
Ru	(2)	b)ii	200 - 330	24
Ni - Mo ; Ni - Mo - Fe	Acero	b)ii	300	25
Ni - Mo - Cd	Ni	b)ii	300	26
Ni - Mo - V	Cu	b)ii	280	27-28
Ni - Mo	Cu	b)ii	160 - 300	29
Ni - Raney + Cd	Ni	Inmersión	85	30
Co - Mo	Acero	b)ii	250	31
Ni - Mo	Acero; Ni	b)i	320	32-35
Mo-Co; Ni-Mo;W-Fe Ni-Mo-Co	Acero	b)ii	250 - 340	36
Ni-Al ; Co-Al	Acero	a	80 - 160	37
Ni - S	(3)	a	400	38

TABLA II.1

Notas correspondientes a la tabla II . 1 :

* Disminución del sobrevoltaje observada con respecto al sustrato o al material base del sustrato utilizado .

(1) Acero recubierto con níquel (2) Acero recubierto sucesivamente con capas de Ni, Pt, Rh y Co (3) Acero recubierto con Ni y posteriormente con Cu

En la tabla se muestra que los recubrimientos que presentan menores sobrevoltajes (i.e., mayores disminuciones de sobrevoltaje con respecto al sustrato) son los recubrimientos de Ni - Mo , Co - Mo y Ni - S , señalándose que los dos primeros son particularmente estables .

III.- MODELOS DE MECANISMOS PROPUESTOS PARA EL ELECTRODEPOSITO DE ALEACIONES Ni - Mo .

A pesar del enorme interés que presentan las aleaciones de Ni - Mo (por sus propiedades a altas temperaturas, su resistencia a la corrosión, su durabilidad y a su posible utilización como materiales de cátodo en procesos electrolíticos que involucran la reacción de desprendimiento de hidrógeno) y de la gran cantidad de trabajos publicados sobre el desarrollo de baños de interés práctico para obtenerlas, aún no existe una explicación teórica que describa de manera satisfactoria su mecanismo de depósito.

A este respecto, hay que considerar que el problema consiste en poder explicar porqué es necesaria la presencia de otro metal para lograr reducir el molibdeno al estado metálico. Si bien se ha informado la posibilidad de obtener depósitos de molibdeno metálico a partir de disoluciones acuosas de MoO_3 en medio ácido, parece que dichos depósitos contienen cantidades apreciables de otros metales (39) o bien que se trata de capas de compuestos insolubles de molibdeno en estados de oxidación comprendidos entre 0 y VI.

El molibdeno metálico no puede ser depositado a partir de un disolvente que contenga oxígeno en cualquier forma (40) ; de disoluciones acuosas solamente puede ser electrodepositado como aleación con metales del grupo del hierro y nunca como Mo puro debido, por una parte, a la gran sobretensión para el depósito de Mo sobre Mo y, por otra, a la relativamente baja sobretensión del hidrógeno sobre molibdeno (41)(42) .

Considerando lo anterior, se han propuesto algunos modelos de mecanismo de depósito para las aleaciones Ni - Mo , con base en los resultados obtenidos en el estudio de diversas aleaciones de metales del grupo del hierro (principalmente Fe y Ni) con Mo o W (debido a que, al igual que el Mo, éste solamente puede ser electrodepositado como aleación) .

Los modelos propuestos ponen énfasis en explicar el papel del metal codepositante y se presentan a continuación .

- Modelo de las capas alternadas (reducción catalítica) .

En este modelo (40)(43) se considera que la reducción de W es un proceso de reducción catalítica, tomando en cuenta principalmente los estudios polarográficos efectuados para diso -

luciones de Ni^{2+} y Co^{2+} (en los que se observa una onda catalítica en presencia de iones tungstato) y la estructura laminada observada para las aleaciones de W electrodepositadas, la cual parece indicar que el depósito se forma de capas alternadas del metal codepositado (M, sea Fe, Co o Ni) y de W .

Así, se postula que en el proceso de formación del depósito ocurre primeramente la siguiente reacción de reducción :



esta reacción continúa hasta que el sustrato se encuentra recubierto completamente por una capa delgada de M . A partir de entonces, ocurre la reducción de los iones tungstato : se considera que la capa de M reduce la energía de activación necesaria para que ocurra el depósito de W, i.e., cataliza la reducción del ion tungstato :



A continuación, cuando la capa catalizadora de M se encuentra completamente cubierta por una capa de W metálico, la reacción (ii) cesa y nuevamente se lleva a cabo la reacción (i) para dar una nueva superficie catalizadora. De esta manera, el ciclo se repite continuamente durante el proceso de electrodeposición y se depositan capas alternadas de M y W en la superficie del cátodo .

En este modelo se supone que la reacción (ii) no se lleva a cabo a menos que esté presente una superficie catalizadora de M . Sin embargo, no explica porqué las aleaciones electrodepositadas contienen oxígeno y no necesariamente explica la estructura laminada frecuentemente observada ya que ésta también puede observarse en depósitos de metales puros y por tanto no es necesariamente indicativa del depósito de capas alternadas de dos metales ; por otra parte , las capas alternadas observadas pueden corresponder a capas de aleación M - W con diferente composición (44) .

- Modelo de la capa de hidróxidos.

En este modelo se propone que durante la electrólisis de disoluciones de Mo(VI) y Ni(II) , se forma en el cátodo una capa de una mezcla de óxidos hidratados de Mo(III) y de Ni(II) (el que es

denominado en este modelo metal acarreador)(40) .

Se considera que es necesaria la presencia del hidróxido del metal acarreador para alterar la permeabilidad de la capa, de tal manera que los iones molibdato sean capaces de penetrarla y de descargarse sobre la superficie del cátodo. Al mismo tiempo dicha capa evita que los átomos de Mo recién formados se reoxiden por la acción química de los componentes del baño de depósito .

Entre las evidencias experimentales consideradas para soportar este modelo se encuentran las siguientes:

- la aleación de Mo no se forma a menos que haya evolución de hidrógeno, lo cual implica la generación de iones hidróxido en la superficie del cátodo
 - si la disolución se acidifica o si se añade al baño de depósito una cantidad suficiente de NaCN, de tal manera que se evite la precipitación del metal acarreador, no ocurre el depósito de la aleación .
- (estas evidencias corresponden al depósito de aleaciones de Ni - Mo a partir de un baño alcalino de pirofosfatos)

Este modelo no explica porqué los metales del grupo del hierro son los más efectivos para dar una capa de permeabilidad adecuada .

- Modelo del codepósito inducido.

En este modelo (40), propuesto por Brenner, se considera que el depósito de aleaciones de Mo es un ejemplo de codepósito inducido : el metal que no puede ser depositado por sí mismo (en este caso, el Mo) se define como metal reluctante y los metales que ayudan a que el codepósito se lleve a cabo, como metales inductores .

Según este modelo, la incapacidad de los metales reluctantes para depositarse individualmente no se debe a que posean un potencial de electrodo muy negativo sino a la falta de reactividad electroquímica de sus iones con los electrones del cátodo. Esto es difícil de probar debido a que los potenciales reversibles de los metales reluctantes no pueden medirse directamente debido a que éstos no establecen un equilibrio electroquímico con sus iones en disoluciones acuosas .

Para explicar el codepósito inducido, Brenner postula que el depósito del metal inductor causa una activación del ion reluctante, potencialmente depositable. Sugiere que esto es el resultado de una interacción con la cual la energía de polarización del metal inductor se transfiere, en el momento del depósito, a los iones del metal reluctante en vez de ser liberada como calor. Si el ion reluctante es activado de esta manera, toma su potencial normal de electrodo y se vuelve capaz de tomar electrones del cátodo y la energía transferida posteriormente aparece como calor .

Posteriormente se postuló que la energía de polarización se transfiere como una unidad y puede ayudar a la aceptación de solamente un electrón por el ion reluctante . Este postulado explica el contenido límite del metal reluctante en los depósitos, considerando que éste debe tender a un equivalente por cada equivalente de metal inductor. Sin embargo, por ejemplo en las aleaciones de Fe - Mo , es posible obtener contenidos mayores de Mo que los que se esperarían con base en dicho postulado. Los resultados son más congruentes si se considera que las especies que se reducen son Mo(III) y Fe(III). Así, se puede suponer que el hidrógeno reduce Mo(VI) a Mo(III), el cual es reducido electroquímicamente a Mo metálico ; una hipótesis alterna sería considerar que el hidrógeno también actúa como elemento inductor .

Esta teoría no explica porqué los metales del grupo del hierro son los más efectivos para provocar el codepósito inducido y porqué el depósito ocurre más eficientemente a elevadas temperaturas a las cuales la polarización es más baja .

- Modelo de la capa de óxidos .

Este modelo fue inicialmente propuesto (40)(45) para explicar el mecanismo de depósito de aleaciones de W . Se propone el depósito de una capa de tungsteno parcialmente reducido y su subsecuente reducción catalítica por hidrógeno en presencia de Fe, Co o Ni recién depositados .

Para las aleaciones de Mo, se propone que dicho proceso ocurre en las dos etapas siguientes (46) :



(n depende del metal, M, sea Fe, Co o Ni)

Se considera que los iones de los metales a depositar se depositan del mismo complejo activado y que el hidrógeno se genera simultáneamente con ellos. Debido a la reducción por etapas es posible la formación de Mo(OH)_3 , Mo(OH)_5 o MoO(OH)_3 .

Este modelo explica por tanto la presencia de óxidos, considerando la reducción incompleta de la capa de óxidos inicialmente formada y considera que la necesidad de la presencia de metales del grupo del hierro se debe a que son buenos catalizadores para la hidrogenación. Sin embargo, no explica porqué el contenido de Mo en la aleación es limitado.

- Modelo del complejo puente .

Este modelo propone que los elementos a depositar pueden satisfacer sus características coordinantes formando un enlace covalente con un par de electrones de los átomos superficiales del cátodo ; es decir, el ion del metal a depositar puede formar una entidad en la superficie del cátodo considerada como un "complejo puente" . Esta entidad se considera como un estado intermediario en el proceso de depósito el cual puede posteriormente ser reducido, dependiendo de la disponibilidad de electrones en el cátodo (47).

Así, se propone que, por ejemplo, en presencia de citratos y de amoníaco, la formación de depósitos de Ni-Mo ocurre en las siguientes etapas (48) :

i) disociación parcial del complejo metálico presente en disolución :



ii) migración del complejo aminado al cátodo y formación del complejo puente correspondiente:



iii) reducción del complejo puente :



(n puede valer 0, 1, 2 ó 3)

Se considera que el molibdato no interfiere en la formación del complejo puente del níquel y que la presencia de níquel es necesaria ya que actúa como catalizador. Se supone que el molibdato es capaz de formar también un complejo puente con el cátodo para ser reducido. La presencia de óxidos se atribuye a la reducción parcial del complejo puente del molibdato. No existen suficientes evidencias que soporten los postulados de este modelo.

Aunque ninguno de los modelos presentados puede ser considerado como completamente satisfactorio, a partir de las ideas que aportan pueden hacerse las siguientes afirmaciones :

- la reducción de Mo(VI) no ocurre en una sola etapa
- el hidrógeno formado durante el proceso de depósito tiene un papel clave en la formación de la aleación, pudiendo ser el agente reductor que permita la formación de Mo(0). Esto puede ser el motivo por el cual se efectúen estos depósitos a altas densidades de corriente en las que se tiene una alta velocidad de desprendimiento de hidrógeno.

IV.- ESTUDIO TERMODINAMICO DEL BAÑO EMPLEADO PARA OBTENER DEPOSITOS DE Ni - Mo .

La obtención de depósitos de metales puros y de aleaciones por medio de procesos electrolíticos se efectúa todavía de manera semiempírica a pesar de la gran cantidad de información que existe en la literatura técnica acerca de las condiciones experimentales necesarias para obtener un depósito con determinadas características, por ejemplo, de composición, espesor, rugosidad, resistencia mecánica y a la corrosión, etc.

Esto se debe principalmente a la complejidad intrínseca del proceso de depósito, por ser un fenómeno que involucra muchas variables, entre las que pueden citarse :

- las características del sustrato sobre el cual se efectuará el depósito (tratamiento previo, geometría, naturaleza, estado de la superficie, etc)
- las características del baño utilizado (propiedades del disolvente, naturaleza y concentración de los componentes de la disolución, etc.)
- las condiciones de depósito (potencial o densidad de corriente de depósito, características de la celda empleada : disposición de los electrodos, geometría, etc., condiciones de transporte de materia al electrodo, etc.)

La influencia de dichas variables sobre las características del depósito obtenido no ha sido completamente estudiada y es por eso que algunas se manejan aún de manera empírica.

Una de las variables más interesantes de estudiar es la influencia de la composición química del baño de depósito.

Conociendo las características químicas del baño (pH, concentración de complejantes, magnitud de la complejación, etc.) es posible, a partir de los diagramas de distribución y de zonas de predominio de especies, trazar los diagramas de Pourbaix para las especies a depositar. El análisis de estos diagramas permite, por ejemplo : conocer los grados de oxidación estables de un elemento en determinadas condiciones, evaluar el efecto que puede tener sobre el sistema químico (baño de depósito) un cambio en la concentración relativa de sus diferentes componentes, evaluar el papel que desempeña cada componente o determinar las condiciones experimentales en las que termodinámicamente sería posible lograr el depósito de una especie dada. Asimismo, pueden emplearse para realizar una explotación de resultados experimentales más acorde con la realidad.

Por lo anteriormente expuesto, se construyeron los diagramas de Pourbaix para el níquel y el molibdeno considerando las condiciones químicas y un intervalo de concentraciones que incluye aquéllas que se tienen en el baño de depósito utilizado como base para el depósito de aleaciones Ni-Mo en el presente trabajo. Hay que señalar que dichos diagramas no se encuentran disponibles en la literatura o bien, si se encuentran, están contruídos considerando equilibrios simplificados lo que hace que su dominio de aplicación sea limitado.

IV.1.- Diagramas de Pourbaix para el molibdeno.

Consideraciones generales.-

Si bien se conocen iones y compuestos que contienen molibdeno en estados de oxidación que van de -II a VI, en disolución acuosa (en ausencia de especies que puedan complejarlo o precipitarlo), el molibdeno solamente puede existir en los estados de oxidación 0, III, IV, V y VI. De ellos, considerando los grados de oxidación diferentes a cero, solamente el Mo(VI) es estable en un intervalo amplio de pH y de potencial y presenta además una química interesante por el tipo de equilibrios en que puede participar.

Así, para el Mo(VI) se encuentra que puede participar en equilibrios de formación de especies hidroxilo y oxocomplejas, solubles e insolubles (49).

Cuando el óxido de molibdeno (VI), MoO_3 , se disuelve en disoluciones acuosas alcalinas da origen a iones molibdato, MoO_4^{2-} ; cuando estas disoluciones se acidifican, en condiciones tales que no ocurra precipitación, se llevan a cabo reacciones de condensación que producen especies polinucleares llamadas isopolimolibdatos. De estas especies, han sido caracterizadas las siguientes (50): $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$, $\text{HMo}_3\text{O}_{11}^{3-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, especies de tipo $\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{-4+n}$ y $\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{-6+n}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, formas protonadas de estas dos últimas y aún iones más grandes involucrando 12 y 24 átomos de molibdeno con número variable de átomos de oxígeno y de hidrógeno por ion.

Sin embargo, se considera (50) que en medio ácido diluído las principales especies presentes son los iones hepta y octamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, respectivamente) y sus diferentes formas protonadas.

En disoluciones fuertemente ácidas ocurren reacciones de despolimerización que pueden conducir a la precipitación de compuestos de tipo $\text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (que se conocen con el nombre

genérico de ácido molíbdico) y a la formación de especies catiónicas como MoO_2^+ , HMoO_3^+ y $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_6^{2+}$.

Hay que señalar que, debido a la incertidumbre aún existente en la identificación de los isopolimolibdatos y a la falta de coeficientes de actividad adecuados para iones altamente cargados, todos los valores numéricos de constantes de equilibrio que involucran dichas especies son cuestionables.

Análisis de los diagramas.

Los diagramas para el molibdeno, considerando la posibilidad de formación de especies polinucleares, se muestran en las figuras IV.1, IV.2 y IV.3 (de ref.(51)).

A partir de ellos puede inferirse que, en disolución acuosa en ausencia de especies capaces de reaccionar con el molibdeno (complejantes diferentes de los iones OH^- , formadores de precipitados o de heteropoliácidos), pueden presentarse los estados de oxidación 0, III ó VI dependiendo del pH y del potencial de la disolución.

Para cada uno de dichos estados de oxidación, pueden hacerse las siguientes observaciones a partir de los diagramas mostrados:

- Mo(0). El Mo(0) es estable en un amplio intervalo de potencial cuya magnitud depende de la concentración analítica del molibdeno en disolución.
- Mo(III). El molibdeno con grado de oxidación III se presenta únicamente como ion libre, Mo^{3+} , y a pHs ácidos (por ejemplo de $0 \leq \text{pH} \leq 2.8$ para una concentración analítica de molibdeno igual a 1 M), observándose que a medida que disminuye la concentración analítica de molibdeno en disolución, aumenta el intervalo de pH en que dicha especie es estable. Para valores de pH mayores a los considerados en el intervalo de estabilidad de dicha especie, se observa su dismutación para generar Mo(VI) y Mo(0).

Por otra parte, el intervalo de potencial en que dicha especie es estable disminuye a medida que el pH aumenta y aumenta al disminuir la concentración analítica de molibdeno.

- Mo(VI). Para este estado de oxidación se observa que a concentraciones bajas (por ejemplo concentraciones iguales a 10^{-4} ó 10^{-6} M) pueden presentarse únicamente los equilibrios ácido-base simples que involucran la especie MoO_4^{2-} (i.e., para las concentraciones mencionadas, dependiendo del pH, el Mo(VI) puede existir en una de las tres formas siguientes: H_2MoO_4 , HMoO_4^- o MoO_4^{2-}); se observa que de ellas únicamente la especie

HMoO_4^- presenta una zona de predominio muy limitada (menor a una unidad de pH) .

A concentraciones mayores a las que se tienen a $\text{pMo} = 3.8$, se observa que en el intervalo de pH comprendido entre 0 y 6 , es posible la formación de MoO_3 y de diferentes tipos de heptamolibdatos : $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

Por tanto puede concluirse que la química del Mo(VI) se complica a medida que la concentración aumenta, a pHs ácidos . Esto podría ser uno de los elementos que justifiquen que la obtención de depósitos de Mo(0) con otros metales , a partir de disoluciones de Mo(VI) , se realice preferentemente a pHs alcalinos.

Cabe señalar que si bien existen en la literatura los diagramas de Pourbaix para el molibdeno (52) (los cuales se muestran en las figuras IV.4 y IV.5) , estos diagramas presentan la limitación de no considerar la formación de isopolimolibdatos, lo que hace que la información que proporcionan deba tomarse con reservas, toda vez que la existencia de dichas especies ha sido confirmada.

Es importante hacer notar que a partir de los diagramas mostrados en las figuras IV.1 y IV.2, se observa que el Mo(0) no es termodinámicamente estable en disolución acuosa y por otra parte, que la reducción de disoluciones alcalinas de Mo(VI) conduce primero a la descarga de hidrógeno, antes de la formación de Mo(0) .

IV.2.- Diagramas de Pourbaix para el níquel.

IV.2.1.- Diagramas de Pourbaix para el níquel en ausencia de reactivos complejantes.

Consideraciones generales.

El estado de oxidación II es el más importante para el níquel en disolución acuosa. En este estado de oxidación, el níquel es capaz de participar en reacciones de hidrólisis que conducen a la formación de complejos hidroxilo mononucleares, $\text{Ni}(\text{OH})_n^{2-n}$ ($n = 1, \dots, 4$) ; asimismo, puede formar especies polinucleares como $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ y $\text{Ni}_2(\text{OH})_2^{3+}$ antes que ocurra la precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Análisis de los diagramas.

Los diagramas de Pourbaix para el níquel, en ausencia de reactivos complejantes se muestran en las figuras IV.6 y IV.7 (de ref.(51)).

A partir de ellos puede observarse que, en las condiciones enunciadas, el níquel puede existir en los estados de oxidación 0, II ó IV .

El Ni(II) se puede encontrar generalmente bajo la forma de ion libre o como compuesto insoluble, Ni(OH)_2 . A concentraciones bajas, puede encontrarse bajo la forma Ni(OH)_4^{2-} , a pH suficientemente alcalino.

A concentraciones elevadas, las especies predominantes son Ni^{2+} , $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ y Ni(OH)_2 , dependiendo del pH de la disolución. La zona de existencia de $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ se amplía a medida que la concentración aumenta pero aún a concentraciones elevadas (por ejemplo 1 M) su zona de existencia es estrecha (para una concentración igual a 1 M , de alrededor de 0.4 unidades de pH) .

Los diagramas encontrados en la literatura (52) se muestran en las figuras IV.8 y IV.9 . La principal limitación que presentan es no considerar la posibilidad de formación de complejos hidroxilo mono y polinucleares. Según estos diagramas, el Ni(II) se encontraría principalmente bajo las formas de Ni^{2+} y Ni(OH)_2 insoluble y sólo a concentraciones menores o iguales a 10^{-4} M , a pH elevado, empezaría a ser importante la formación de HNiO_2^- (que sería equivalente a Ni(OH)_3^- , según el equilibrio : $\text{HNiO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3^-$, que de acuerdo con los diagramas mostrados primeramente, no tiene posibilidad de existencia) .

IV.2.2.- Diagramas de Pourbaix para el níquel en presencia de pirofosfatos.

Considerando la posibilidad que tiene el Ni(II) de formar complejos con los pirofosfatos (53)(54), se trazaron los diagramas de Pourbaix para el níquel a concentraciones diversas tanto de níquel total en disolución como de pirofosfato libre total . Los diagramas obtenidos se muestran en las figuras IV.10, IV.11 y IV.12 .

Comparándolos con los diagramas de las figuras IV.6 y IV.7 , pueden hacerse las siguientes observaciones :

- a concentraciones elevadas de Ni(II), en presencia de pirofosfatos, se observa que no es posible la existencia de $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$
- la zona de existencia de Ni(II) como especie soluble se ve aumentada debido a la presencia de los pirofosfatos . Con ello disminuye por tanto la existencia de Ni(OH)_2 insoluble, desplazándose dicha zona a pHs más elevados .

Considerando los diagramas obtenidos, que abarcan el intervalo de concentraciones habitual de los baños de depósito de aleaciones Ni - Mo , puede observarse que en el intervalo de pH comprendido entre pH = 8.0 y pH = 9.5 , el Ni(II) se encuentra en forma de especie soluble, $\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ y $\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{4-}$ dependiendo de la concentración de níquel y de pirofosfato en disolución (dicho intervalo de pH es el usual para los baños de depósito considerados).

El hecho de que en esas condiciones el Ni(II) se encuentre en forma de especie soluble , permite tener un mejor control en el proceso de obtención de los depósitos de Ni - Mo .

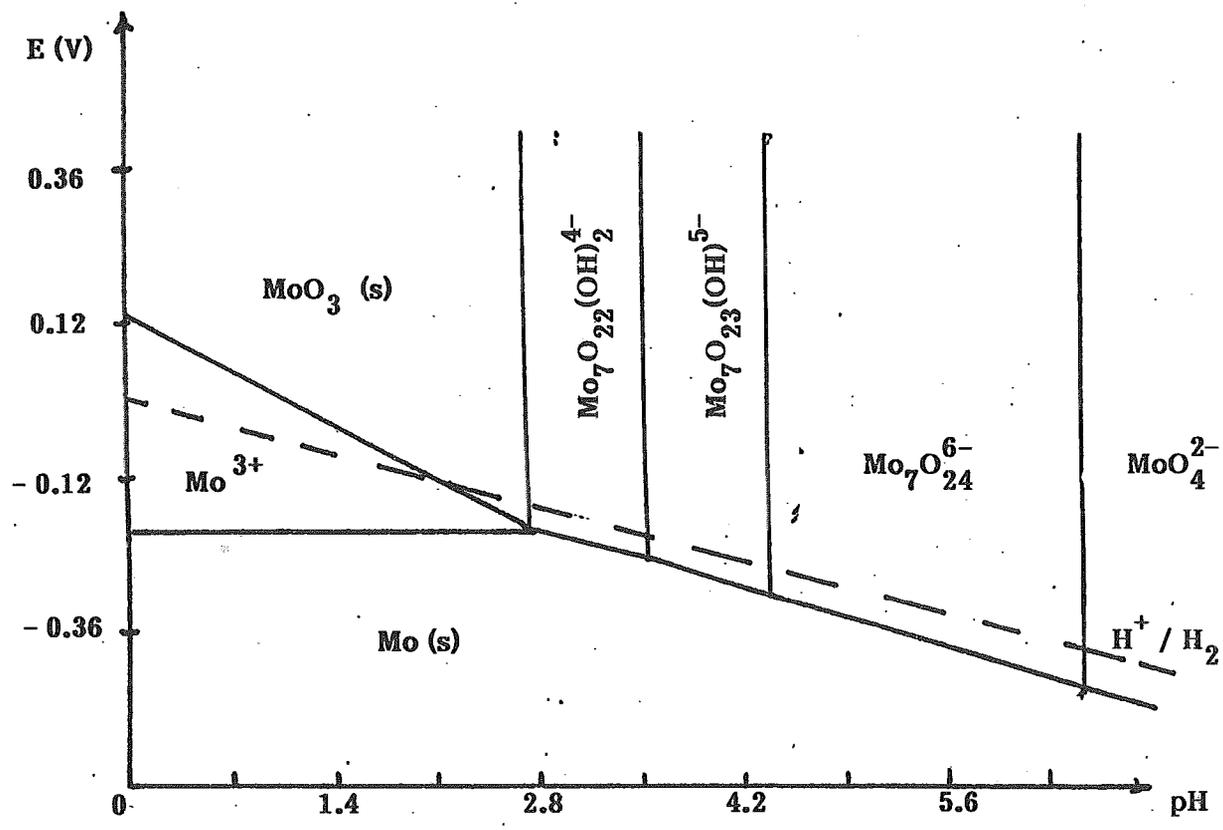


Figura IV . 1.- Diagrama de Pourbaix para el molibdeno .
(C = 1.0 M)

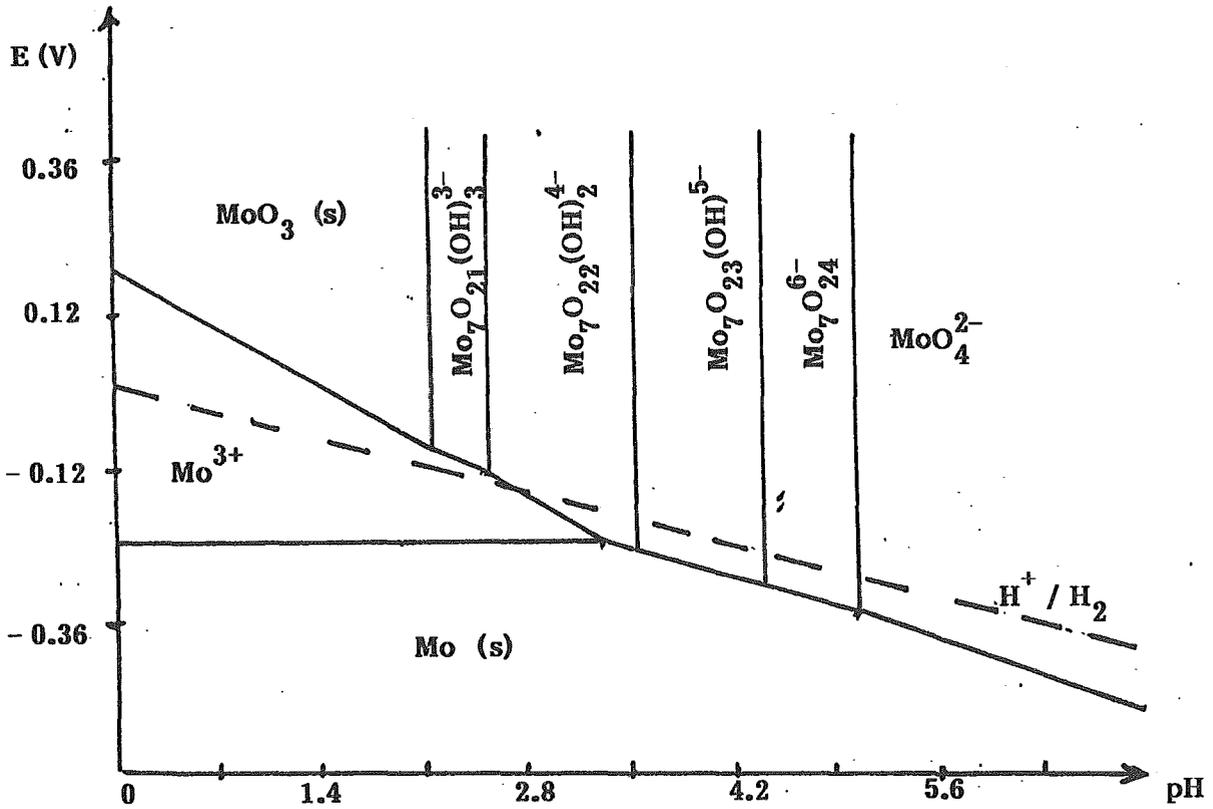


Figura IV.2.- Diagrama de Pourbaix para el molibdeno .
($C = 10^{-2} M$)

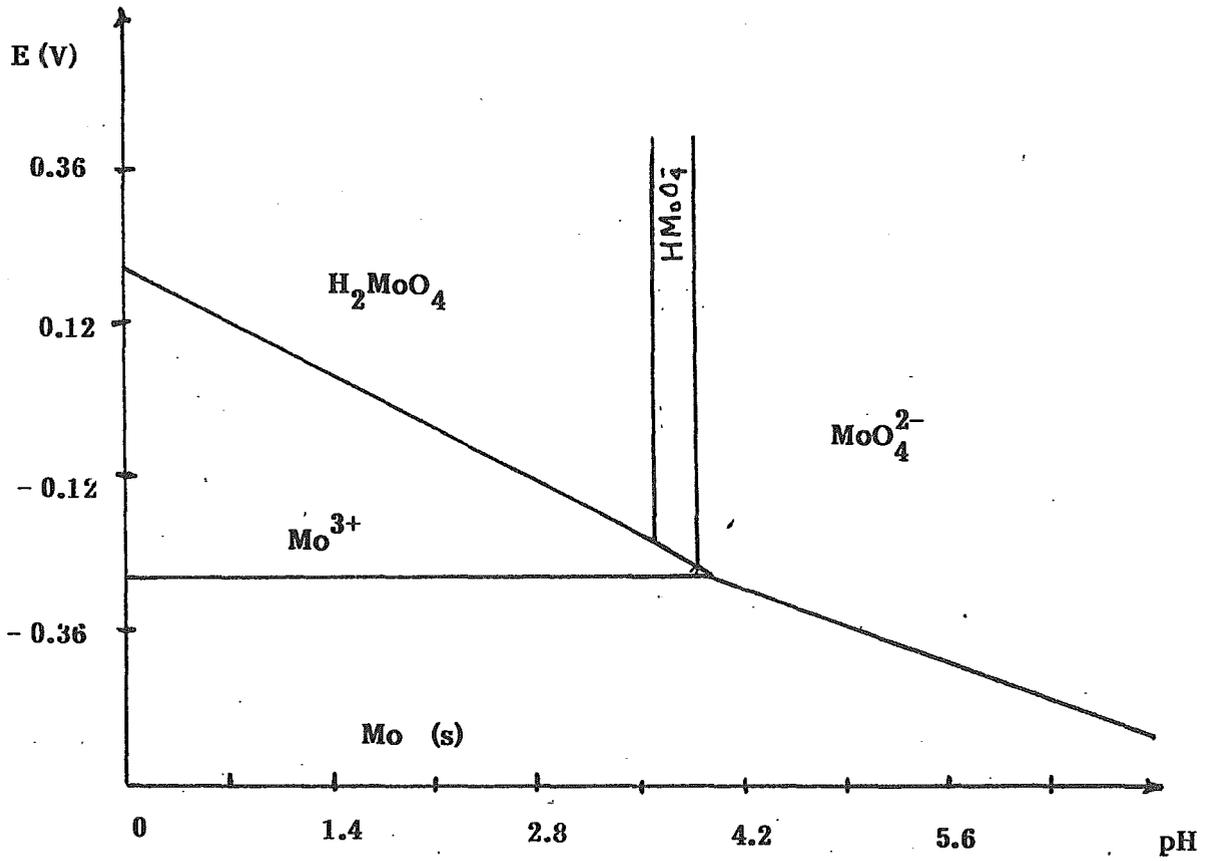


Figura IV . 3.- Diagrama de Pourbaix para el molibdeno .

($C = 10^{-4}$ M)

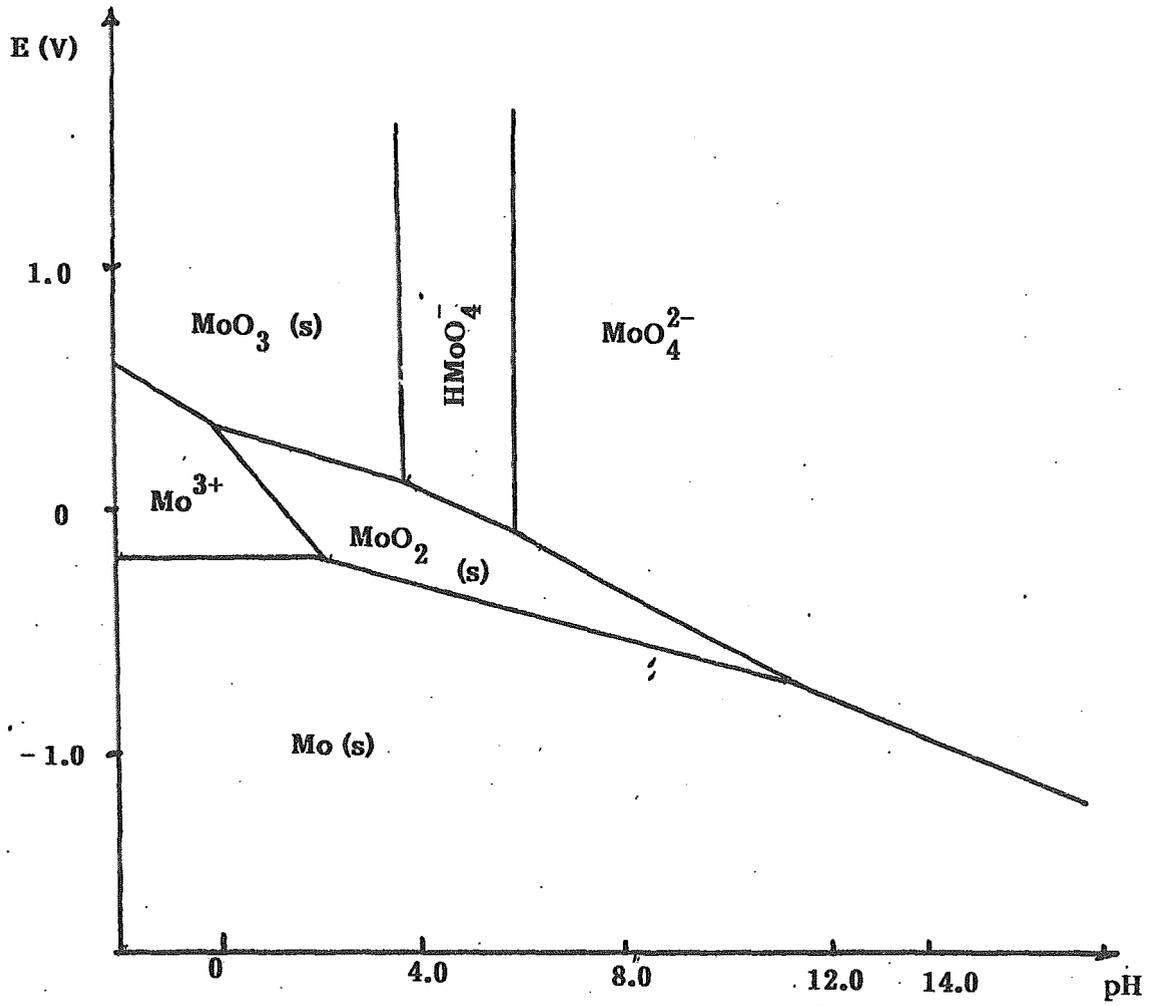


Figura IV . 4.- Diagrama de Pourbaix para el molibdeno
($C = 1.0 M$) (de ref. (52)).

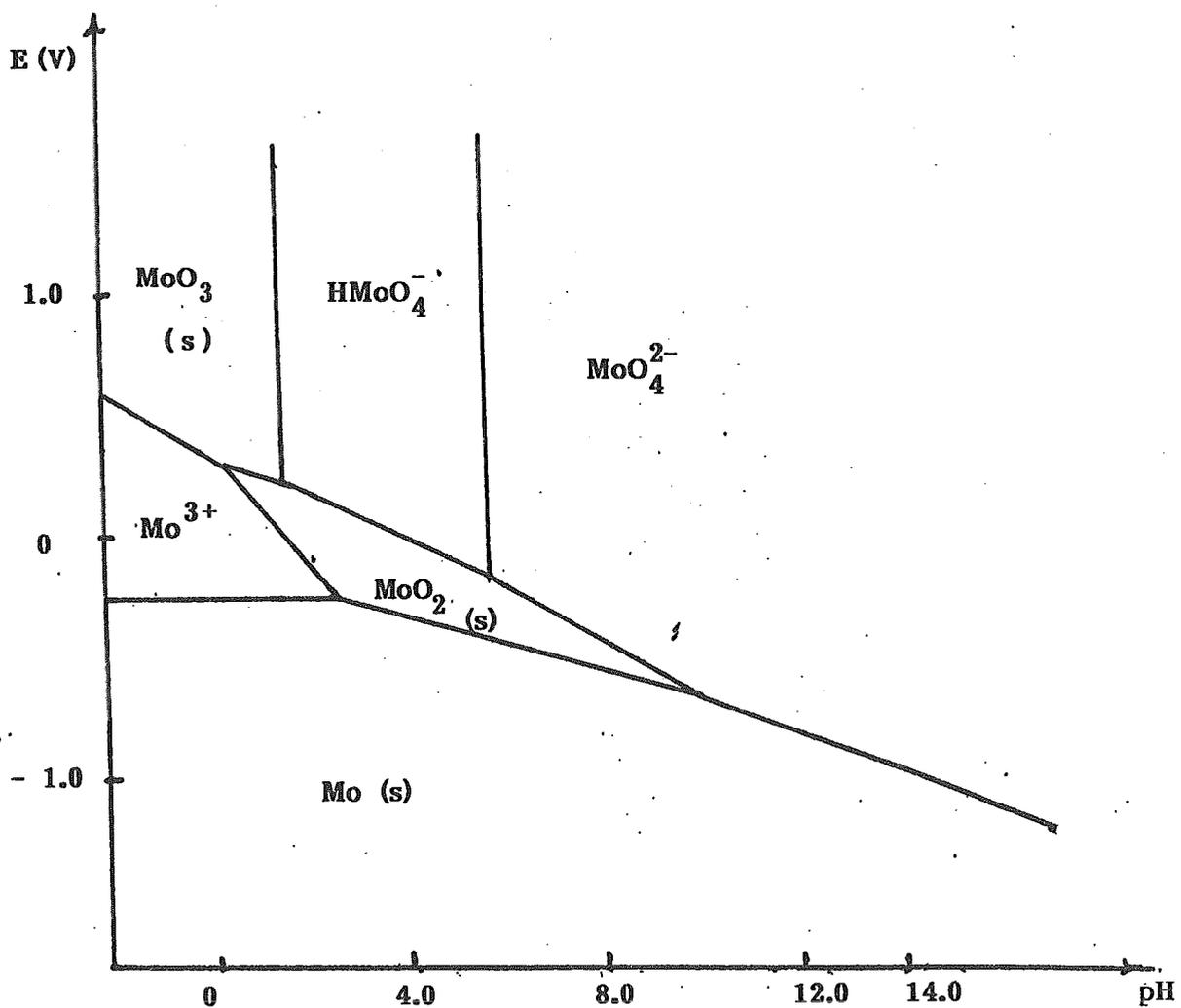


Figura IV . 5.- Diagrama de Pourbaix para el molibdeno .
 ($C = 10^{-2}$ M) (de ref. (52))

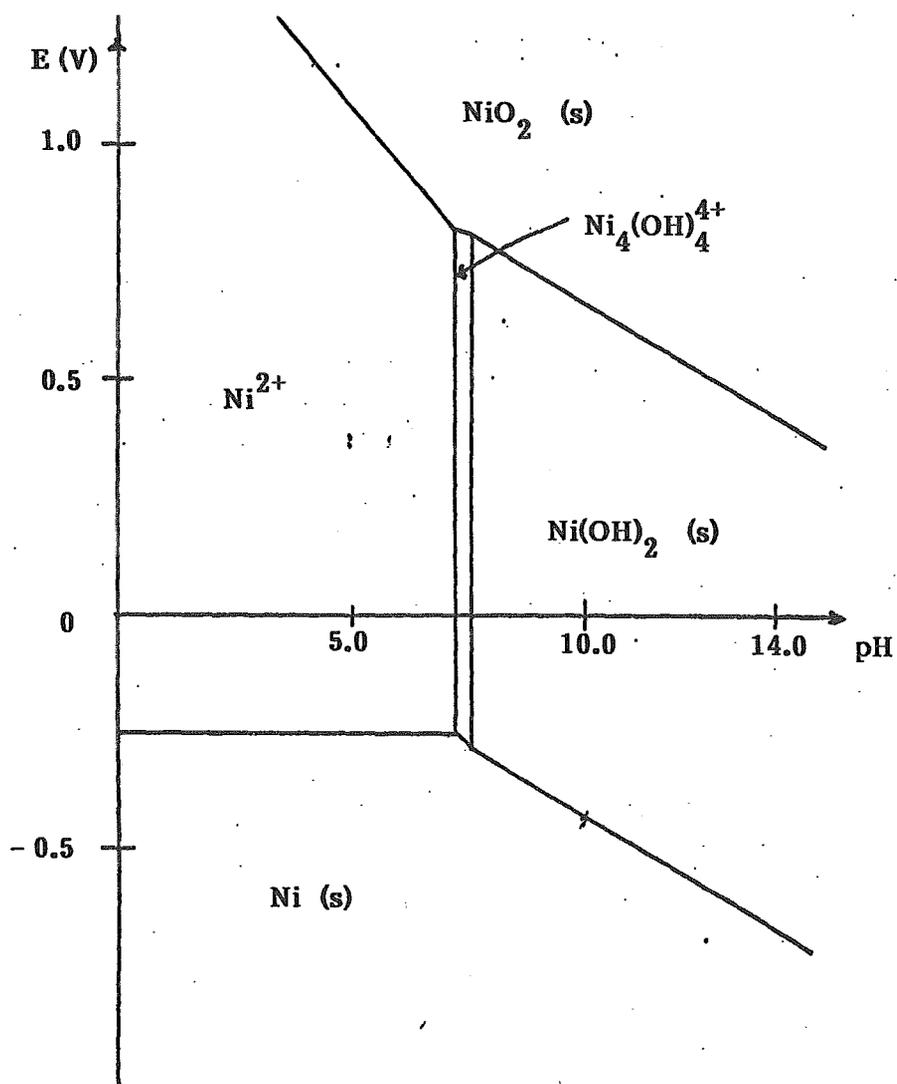


Figura IV . 6.- Diagrama de Pourbaix para el níquel
($C = 1.0 M$)

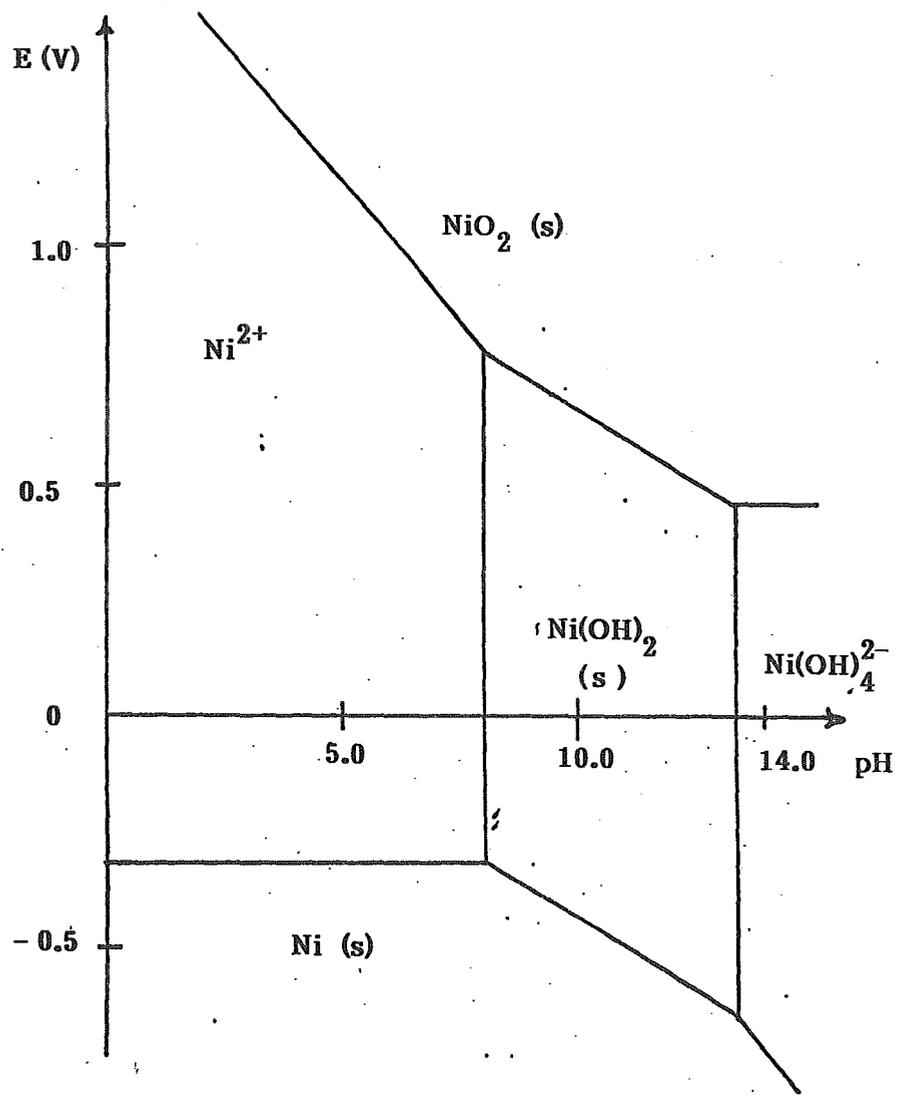


Figura IV. 7.- Diagrama de Pourbaix para el níquel
($C = 10^{-2}$ M)

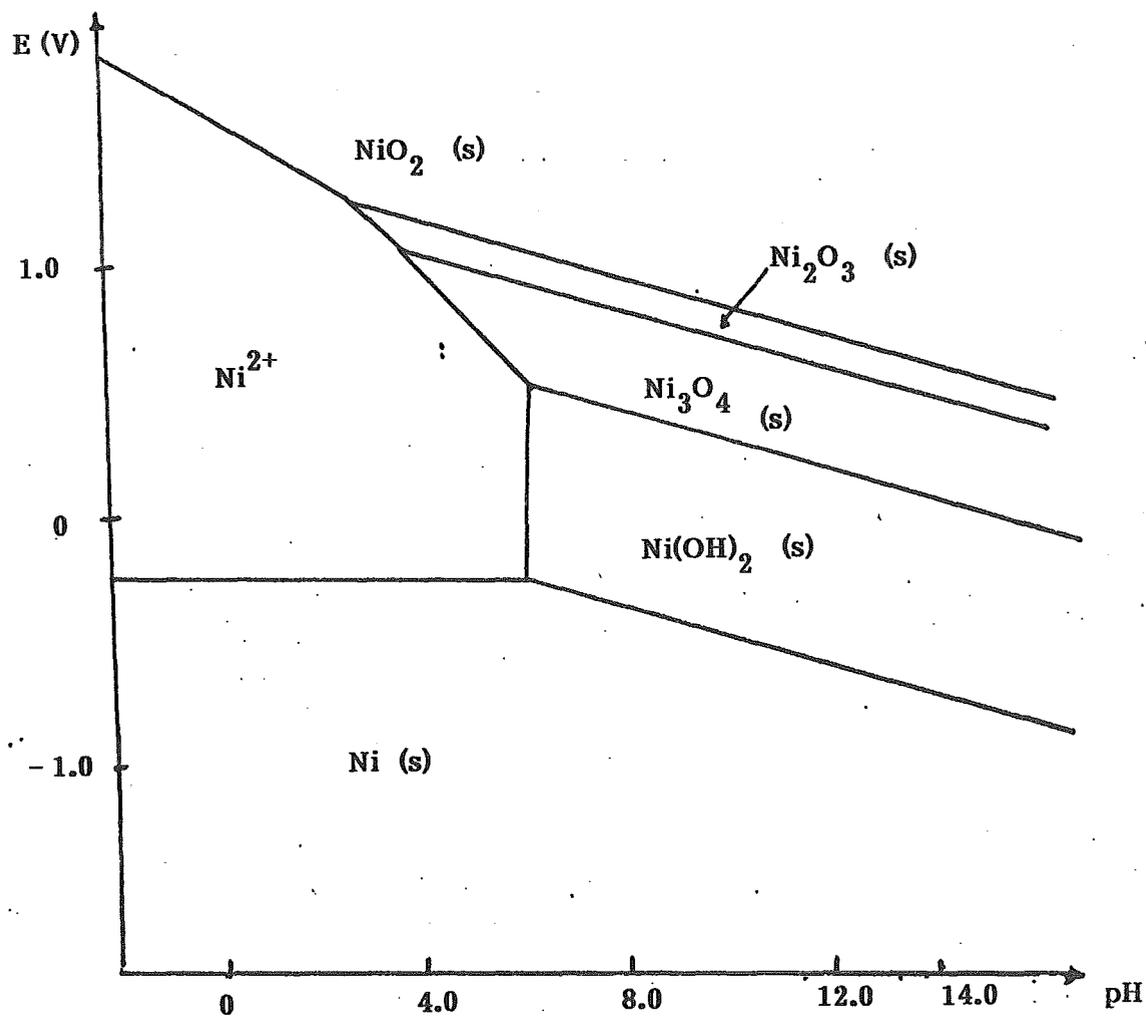


Figura IV . 8.- Diagrama de Pourbaix para el níquel
($C = 1.0 \text{ M}$) (de ref. (52))

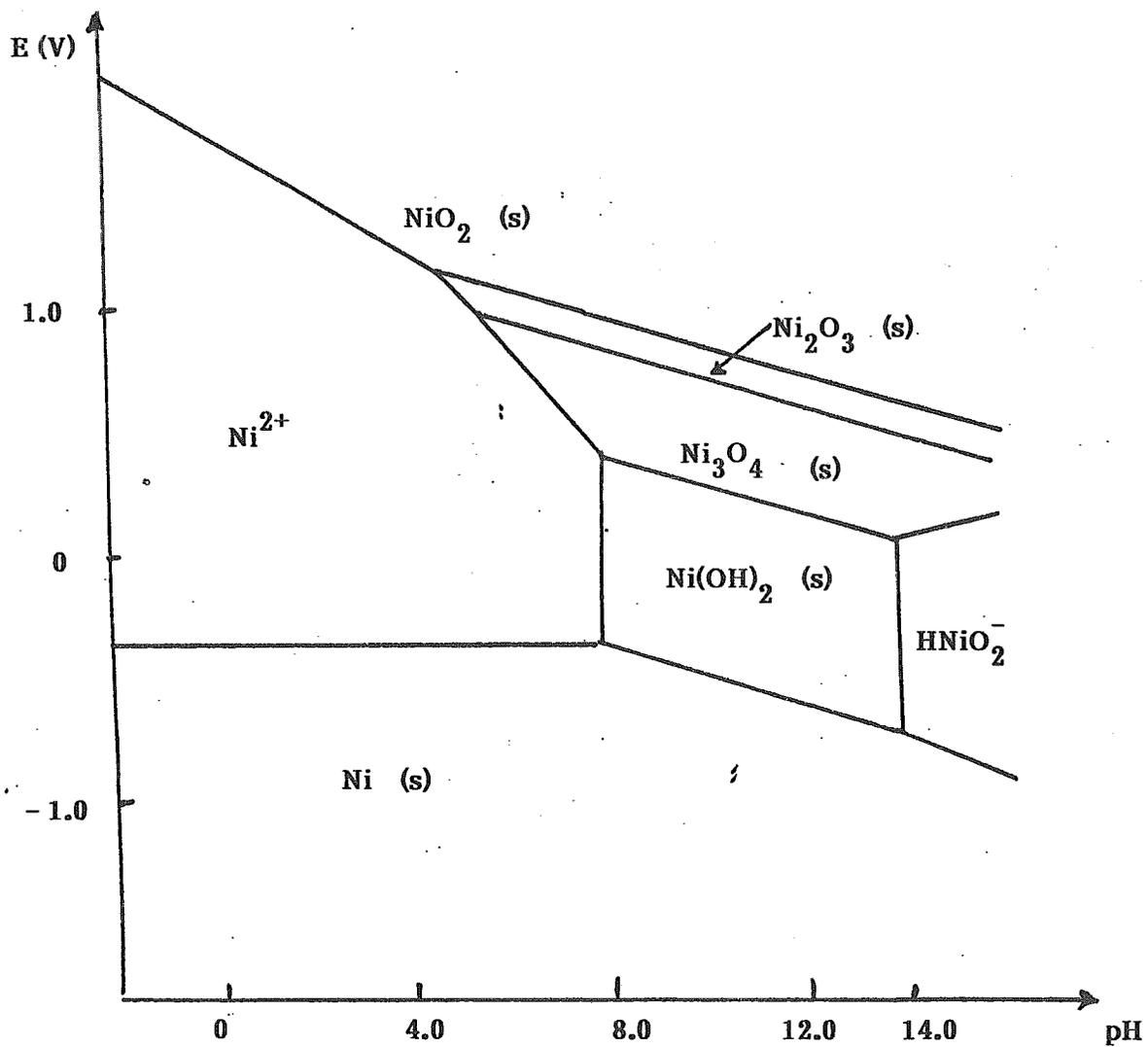


Figura IV . 9.- Diagrama de Pourbaix para el níquel .
 ($C = 10^{-4}$ M) (de ref. (52))

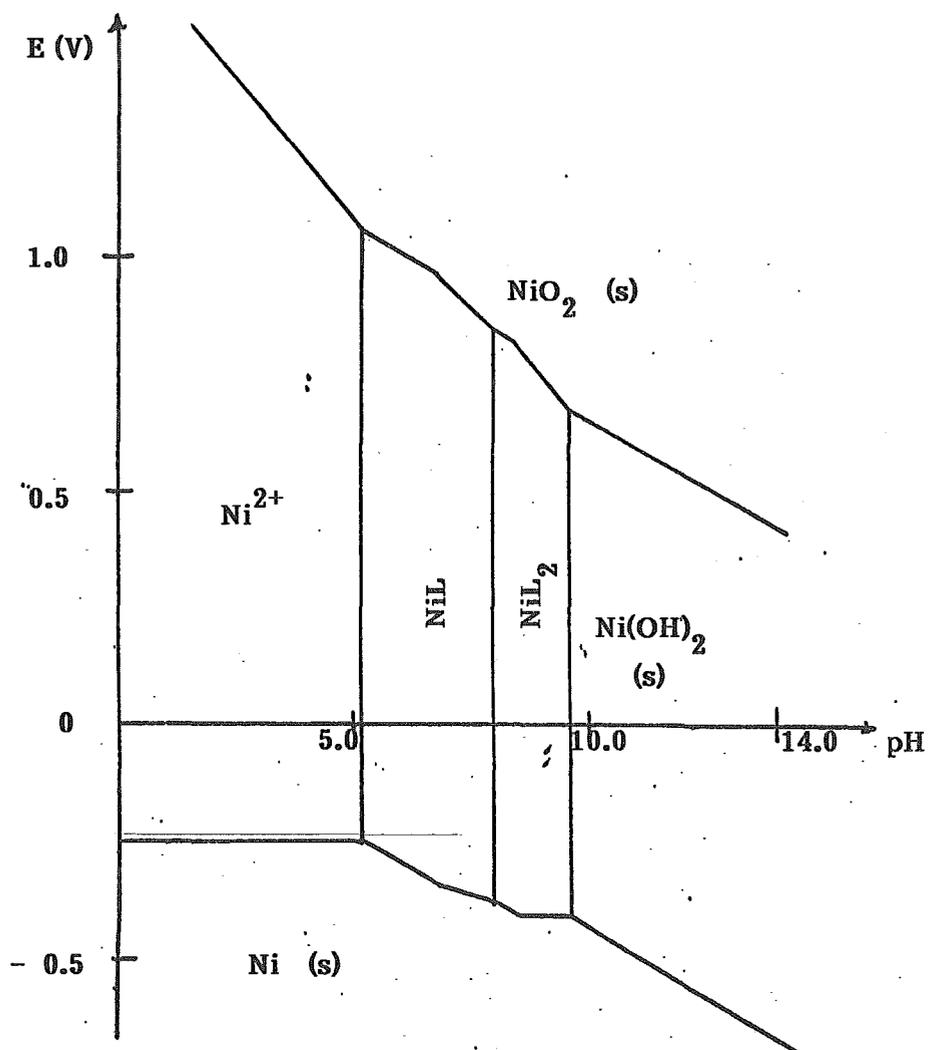


Figura IV . 10.- Diagrama de Pourbaix para el níquel en presencia de pirofosfatos (L) .
 ($C_{Ni} = 1.0$; $pL = 1.0$)

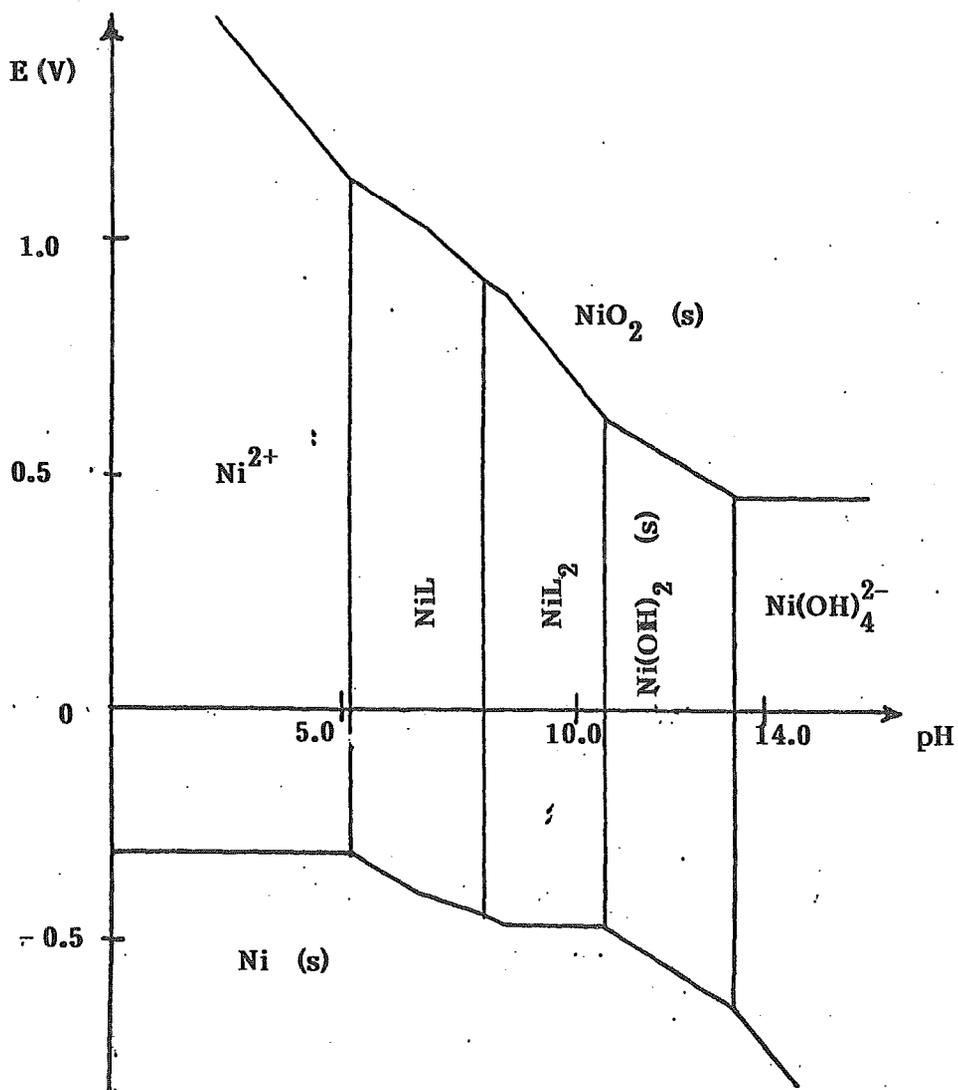


Figura IV . 11.- Diagrama de Pourbaix para el níquel en presencia de pirofosfatos (L) .
 ($C_{Ni} = 10^{-2}$ M : pL = 1.0)

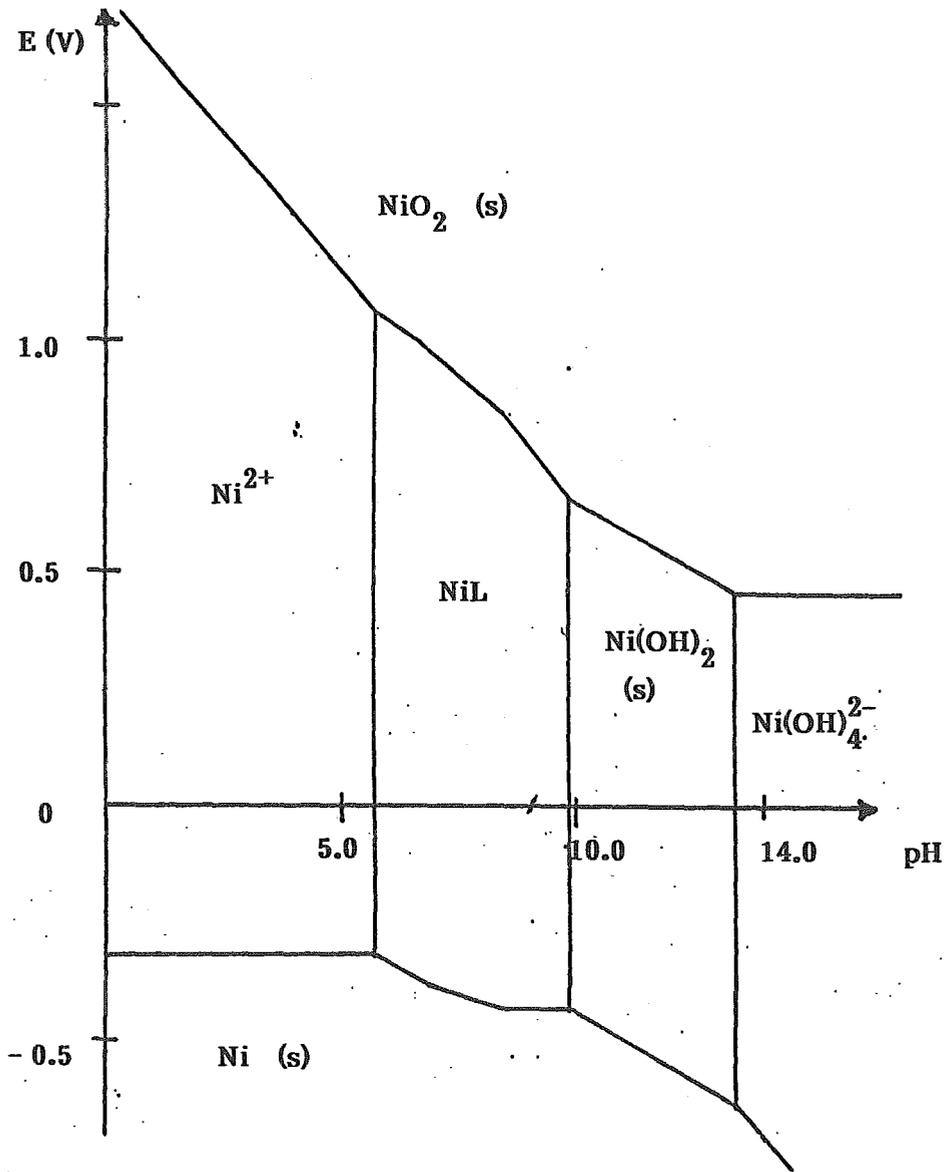


Figura IV . 12.- Diagrama de Pourbaix para el níquel en presencia de pirofosfatos (L) .
 ($C_{Ni} = 10^{-2} M$; $pL = 2.0$)

V.- PARTE EXPERIMENTAL

V.1.- Reactivos y equipo

V.1.1.- Reactivos

Hidróxido de sodio R.A. (Merck)
Sulfato de hidracina R.A. (Merck)
Bicarbonato de sodio R.A. (J.T. Backer)
Pirofosfato de sodio R.A. (J. T. Backer)
Cloruro de níquel R.A. (J. T. Backer)
Molibdato de sodio R.A. (J. T. Backer)
Tiocianato de potasio R.A. (Merck)
Sulfato de cadmio R.A. (Merck)
Acido clorhídrico concentrado (J. T. Backer)
Acido nítrico concentrado (J. T. Backer)

V.1.2.- Equipo

Agitador magnético.
Baño de agua termostataado modelo Polytemp Polyscience
Potenciostato tipo PRT 20 -2X Tacussel acoplado a una resistencia externa
Milivoltímetro Hewlett- Packard modelo 3478 A

V.2.- Sustrato utilizado

Con base en la revisión bibliográfica efectuada, se encontró que los depósitos de Ni - Mo presentan buenas propiedades electrocatalíticas para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en las celdas de producción de cloro .

Estos depósitos pueden obtenerse utilizando como sustrato acero, níquel o cobre, habiéndose observado (27) que los mejores resultados se obtienen al usar cobre tanto desde el punto de vista electrocatalítico como de adherencia.

Debido a que el objetivo principal de este trabajo es modificar las propiedades electrocatalíticas de los cátodos de acero actualmente empleados, se utilizaron como sustratos alambres de acero de bajo contenido en carbón (AISI 1006) obtenidos a partir de una malla de acero de un cátodo comercial.

V.3.- Obtención de depósitos de Ni - Mo

V.3.1.- Tratamiento previo del sustrato .

Antes de efectuar los depósitos es necesario que la superficie del sustrato se limpie y se active con el fin de obtener depósitos adecuados (principalmente homogéneos y adherentes). El tratamiento a elegir para lograr lo anterior depende de la forma en que se obtendrá el depósito, sea por electrodeposición o por descomposición térmica .

Para este trabajo, en el que se obtendrán los depósitos por electrodeposición, los objetivos principales del tratamiento son : eliminar la capa de óxidos y las grasas presentes en la superficie de los sustratos y obtener una superficie con una rugosidad adecuada, tal que el depósito sea homogéneo y tenga buena adherencia .

Estos objetivos se cumplieron empleando un proceso de limpieza que involucraba un tratamiento con ácidos.

El proceso de limpieza utilizado consta de las siguientes etapas :

- 1) lavado con detergente
- 2) enjuague
- 3) lijado
- 4) enjuague
- 5) inmersión en hexano
- 6) secado en estufa
- 7) inmersión en una disolución ácida
- 8) enjuague y secado

(todos los enjuagues se realizaron utilizando agua destilada)

Las primeras cuatro etapas de este proceso tienen por objeto eliminar la capa superficial de óxidos del sustrato .

La inmersión en hexano permite la eliminación de las grasas orgánicas y con la inmersión en una disolución ácida se completa la eliminación de óxidos y se crea una superficie rugosa.

Según el ácido utilizado en la etapa 7) se obtienen superficies de rugosidad diferente lo cual implica que el depósito a obtener tenga características diferentes .

De acuerdo con lo que se informa en la literatura (22), los ácidos comúnmente utilizados en esta etapa son : H_2SO_4 , HCl , HNO_3 y $H_2C_2O_4$.

Kuo (27) usando H_2SO_4 , encuentra que los depósitos pueden desprenderse después de un cierto período de uso. Hall (36) y Harang (22), usando respectivamente HCl y HNO_3 , obtienen resultados satisfactorios .

Experimentalmente, utilizando ambos tipos de tratamiento, se encontró que las condiciones de tratamiento necesarias para obtener los resultados deseados (obtención de una superficie porosa), dependen de la magnitud de la oxidación del sustrato .

V.3.2.- Baños de depósito utilizados .

En la literatura se encuentra que existen varios tipos de baños a partir de los cuales es posible obtener depósitos de Ni - Mo . Estos baños pueden agruparse en dos categorías :

- a) baños de Ni(II) y Mo(VI) a base de pirofosfatos
- b) " " " " " " " " " citratos y amoniaco

Debido a que los baños de la categoría b) presentan como inconveniente la necesidad de seguir un control muy estricto del baño por la evaporación del amoniaco en las condiciones de depósito, se decidió trabajar con baños del tipo a) que no presentan este inconveniente .

Para los diferentes baños utilizados, se tomó como base el baño propuesto por Stachurski (26) para obtener depósitos de Ni - Mo - Cd con buenas propiedades electrocatalíticas .

Se prepararon seis diferentes tipos de baños con objeto de determinar la influencia de la presencia de determinadas especies sobre las características físicas y electrocatalíticas de los depósitos .

La composición de cada baño utilizado se detalla a continuación :

Baño 0 :	
pirofosfato de sodio	57.98 g / l
bicarbonato de sodio	74.77 g / l

y las sales de Ni(II) y Mo(VI) en concentraciones tales que se tenga una relación molar Ni : Mo de 2 : 1 .

Baño	1	:		
Idem baño	0	+	sulfato de hidracina	3.25 g / l
Baño	2	:		
Idem baño	1	+	tiocianato de potasio	2×10^{-4} M
Baño	3	:		
Idem baño	1	+	sulfato de cadmio	3×10^{-4} M
Baño	4	:		
Idem baño	3	+	tiocianato de potasio	2×10^{-4} M
Baño	5	:		
Idem baño	4	+	NaCl	74.8 g / l

V.3.3.- Preparación de los depósitos

Para la preparación de los depósitos se utilizaron los sustratos previamente tratados, delimitando el área del sustrato sobre la que se quería depositar, para trabajar siempre con sustratos de área geométrica igual y así poder después comparar las actividades electrocatalíticas de cada depósito obtenido. Así, se delimitó el área del sustrato utilizando cinta de teflón para aislar la porción del alambre sobre la cual no se quiere depositar. El área geométrica de los sustratos empleada fue de 0.36 cm^2 y de 0.24 cm^2 .

Todos los depósitos se obtuvieron galvanostáticamente, para poder después extrapolar a nivel industrial las condiciones óptimas determinadas, ya que a nivel industrial solamente es posible obtener los depósitos operando galvanostáticamente.

Las condiciones de operación (intensidad de corriente impuesta para un área dada de sustrato y tiempo de depósito) se variaron de tal manera que la cantidad de electricidad involucrada en el proceso de depósito fuese constante y se pudiera evaluar el efecto del cambio en la magnitud de dichas variables sobre las características del depósito obtenido, para poder realizar la comparación entre depósitos.

Todos los depósitos se obtuvieron después de haber desoxigenado la disolución a utilizar por burbujeo de nitrógeno y se mantuvo una corriente de nitrógeno sobre la superficie de la disolución durante el depósito. El régimen de agitación fue el mismo para todos los depósitos obtenidos. Como electrodo auxiliar se utilizó grafito.

Todos los depósitos se realizaron a temperatura ambiente, considerando, a partir del trabajo de Hovey (41), que para el tipo de baño utilizado, el efecto de la temperatura es mínimo en un intervalo comprendido entre 28 y 70 ° C .

V.4.- Caracterización de los depósitos obtenidos .

V.4.1.- Curvas de polarización .

Se sabe que el tratamiento previo del sustrato, las características del baño de depósito y las condiciones en que se lleva a cabo el proceso de depósito, son factores que influyen sobre las características del material obtenido. Además de obtener depósitos con buenas características de homogeneidad y adherencia, el interés en este trabajo es principalmente obtener un depósito catalítico para la reacción de desprendimiento de hidrógeno .

La evaluación de las características electrocatalíticas de los depósitos se hizo a partir del trazado de las curvas de polarización para la reacción de interés .

La celda utilizada para el trazo de las curvas I - V se diseñó considerando que debe existir una separación entre los compartimientos catódico y anódico debido a que cada uno de ellos contiene disoluciones diferentes : en el compartimiento catódico se utiliza una disolución de NaOH al 20 % y NaCl al 10 % y en el anódico, una disolución de NaCl al 30 % , ajustada a pH = 2.0 por adición de HCl . El uso de las disoluciones anteriormente mencionadas permite tener condiciones similares a las de operación de una celda industrial .

La separación física entre los dos compartimientos se logra utilizando una membrana intercambiadora de cationes perfluorada (Nafion) que garantiza el contacto eléctrico entre las disoluciones de cada compartimiento, impide el flujo de disoluciones de un compartimiento al otro y además impide la contaminación del compartimiento anódico por iones OH^- , que causarían efectos indeseables en el desprendimiento de cloro .

Un esquema de la celda utilizada se muestra en la figura V.1 .

Antes del trazo de las curvas intensidad - potencial (I - V), es necesario activar la membrana cuando ésta se encuentra nueva : esto se logra llenando los dos compartimientos con la disolución correspondiente y esperando 24 horas (que es el tiempo recomendado (9)) para que la membrana alcance el equilibrio .

Previo al trazo de las curvas I - V se saturó la disolución del compartimiento catódico con hidrógeno ya que experimentos previos mostraron que de esta manera es posible obtener resultados reproducibles .

Las curvas I - V se trazaron galvanostáticamente, disminuyendo gradualmente la densidad de corriente aplicada . El intervalo de corrientes considerado va de 100 mA a 3 mA , para un electrodo de área igual a 0.24 cm^2 . Para cada densidad de corriente impuesta, se determinó la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (sustrato + depósito) y un electrodo de calomel saturado, a temperatura ambiente . Se efectuó la lectura de potencial un minuto después de haber impuesto la densidad de corriente . No se consideró necesario esperar un tiempo mayor para efectuar la lectura de potencial ya que se observó que la medida tomada de esta manera no presentaba variaciones a tiempos mayores de un minuto en la mayor parte del intervalo estudiado ; solamente a densidades de corriente bajas (en general para corrientes aplicadas menores a 5 mA) se observa que el potencial medido depende del tiempo .

Es recomendable efectuar el trazo de las curvas I - V comenzando a corrientes elevadas ya que de esta manera se favorece la rápida formación de un hidruro de níquel de estructura tridimensional, involucrado en el mecanismo de desprendimiento de hidrógeno sobre electrodos del mismo tipo que los estudiados (35) ; además, esto favorece también la estabilización del potencial del electrodo de trabajo .

El intervalo de corriente estudiado (considerando el área geométrica de los electrodos empleados) comprende las densidades de corriente comúnmente utilizadas a nivel industrial .

Durante el trazo de las curvas I - V la temperatura se mantuvo en $80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, controlando la temperatura con ayuda de un baño de agua termostatado que hacía fluir, a través de las paredes dobles de los compartimientos utilizados, agua a temperatura tal que en el interior de ellos se tuviera la temperatura deseada .

V.4.2.- Análisis de los depósitos por microsonda electrónica .

Con objeto de determinar la morfología y la composición de los depósitos obtenidos , se realizó el análisis por microsonda electrónica, ya que esta técnica presenta la ventaja de poder proporcionar simultáneamente dichas informaciones .

Los análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de Metalurgia del edificio D de la facultad de Química de la UNAM, utilizando una microsonda JEOL modelo JSM 35 CF .

Se efectuaron los análisis en diferentes zonas del depósito obtenido (punta, parte media y frontera con la parte aislada) con objeto de determinar la composición en cada una de estas zonas y concluir sobre la homogeneidad del depósito, ya que se sabe, por ejemplo, que las densidades de corriente son más elevadas en la punta del alambre (46)(56) y ello puede causar diferencias en composición en dicha zona .

V.5.- Tratamiento con sosa .

Stachurski (26)(55) informa que es posible incrementar la actividad electrocatalítica de los depósitos de Ni - Mo - Cd por medio de un tratamiento que consiste en sumergir los depósitos en una disolución de sosa por un tiempo dado, determinado por la temperatura a la cual se lleva a cabo el tratamiento .

Este tratamiento implica una disolución de Mo del depósito, lo que origina microrugosidades o microporos que aumentan la superficie activa del depósito .

Este tratamiento se llevó a cabo sobre los depósitos obtenidos a partir de los baños 3, 4 y 5 , utilizando una disolución de sosa al 20 % durante 200 horas a temperatura ambiente .

V.6.- Tratamiento térmico .

Al igual que el tratamiento con sosa, el tratamiento térmico de los depósitos después de haber sido tratados con sosa, puede mejorar la actividad electrocatalítica de los depósitos .

Este tratamiento se realizó para uno de los depósitos obtenidos a partir del baño 4 después de haber sido tratado con sosa, calentando el electrodo en un horno a 120 °C por dos horas, en atmósfera de aire .

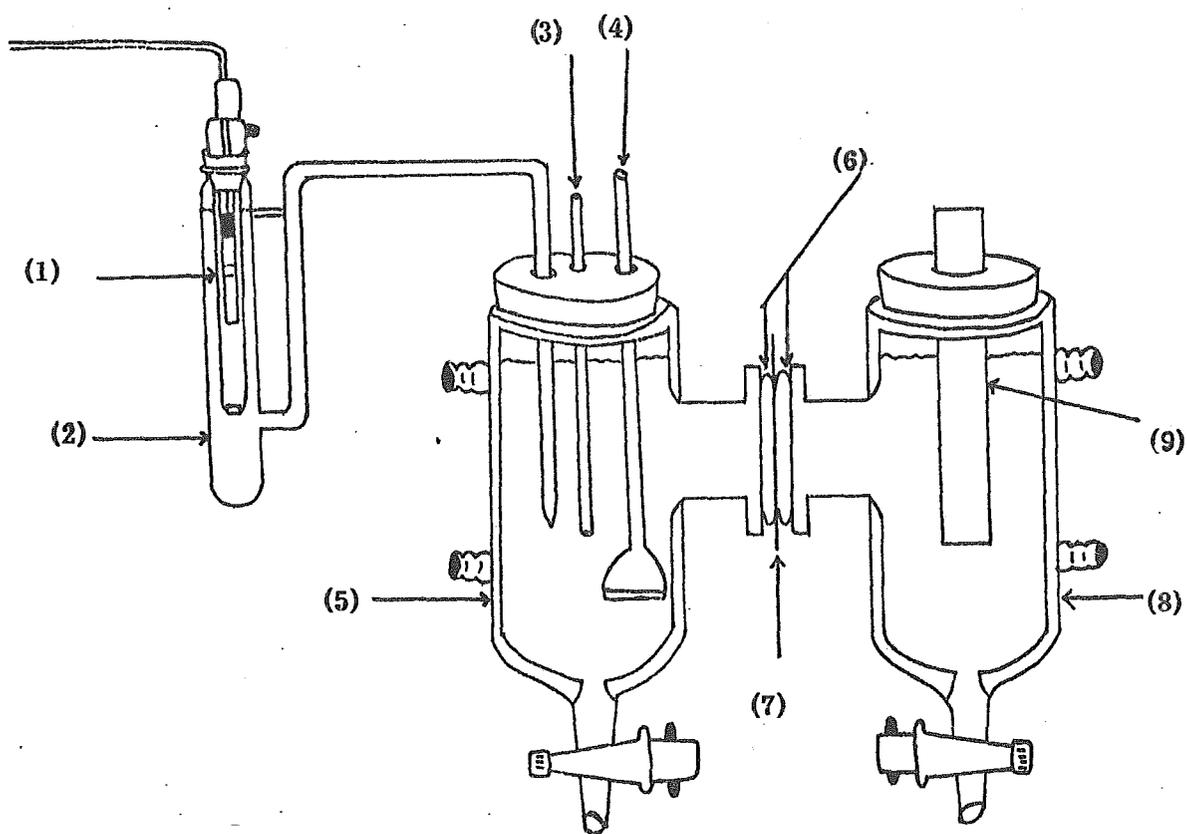


Figura V. 1.- Esquema de la celda utilizada para el trazo de las curvas I - V para la reacción de desprendimiento de hidrógeno .

- (1) Electrodo de referencia (2) Compartimiento con disolución saturada de KCl (3) Electrodo de trabajo (4) Burbujeador (5) Compartimiento catódico con disolución de NaCl y NaOH (6) Juntas " O Ring " (7) Membrana Nafion (8) Compartimiento anódico con disolución de NaCl (9) Electrodo auxiliar (titanio)

VI.- RESULTADOS Y DISCUSION

VI.1.- Influencia del tratamiento previo sobre las características del sustrato .

Los dos diferentes tratamientos empleados para el sustrato, previos a la obtención de los depósitos, dieron lugar a superficies de rugosidades diferentes . Las principales diferencias observadas entre los resultados de dichos tratamientos son las siguientes :

- los sustratos tratados con HCl presentan un color gris claro y se observa visualmente al microscopio que presentan un aspecto rugoso con poros pequeños, aunque de las observaciones efectuadas no se puede determinar su profundidad por lo que no se puede diferenciar si se trata de poros o de picaduras, ya que el tratamiento con HCl conlleva la posibilidad de formación de picaduras en el acero .
- los sustratos tratados con HNO_3 presentan un color gris oscuro, son rugosos y los poros observados son mayores que los obtenidos con HCl ; además se observa que con este tratamiento la superficie del sustrato se desgasta notablemente .

VI.2.- Influencia del tratamiento previo del sustrato sobre las características electrocatalíticas de los depósitos .

Con el fin de determinar si el tratamiento previo del sustrato influye sobre las propiedades del depósito obtenido, se obtuvieron depósitos en condiciones idénticas pero empleando sustratos que habían recibido previamente tratamiento con alguno de los dos ácidos utilizados para este efecto .

Las condiciones de obtención de los depósitos estudiados se muestran en la tabla VI.1 .

Electrodo	Baño de depósito	Tratamiento previo	Condiciones de depósito	
			t(min)	I(mA)
2	1	HNO_3	90	- 2.0
3	1	HCl	90	- 2.0
7	1	HCl	6	- 30.0
8	1	HNO_3	6	- 30.0
nimo 3	1	HCl	30	- 24.5
1	1	HNO_3	30	- 24.5

- El tiempo de tratamiento fue en todos los casos el mismo
- El área geométrica de los sustratos empleados en los depósitos nimo 3 y 1 fue de 0.24 cm^2 ; para el resto de los depósitos fue de 0.36 cm^2 .

TABLA VI . 1

Se trazaron las curvas I - V para la reacción de desprendimiento de hidrógeno utilizando los depósitos 2, 3, 7 y 8. Las curvas obtenidas se muestran en la figura VI.1 (*).

En ellas puede observarse que a altas densidades de corriente impuesta, los depósitos obtenidos utilizando sustratos previamente tratados con HCl muestran mejores propiedades electrocatalíticas; sin embargo, a densidades de corriente bajas, que comprenden el intervalo de densidades de corriente usual de trabajo en una celda industrial, los sobrepotenciales medidos son prácticamente independientes del tratamiento previo.

El análisis por microsonda electrónica de los depósitos nimo 3 y 1 arroja los siguientes resultados de composición:

Electrodo	% Ni	% Mo
nimo 3	50	50
1	42.8	57.2

Puede observarse que el depósito cuyo sustrato había sido previamente tratado con HNO_3 posee un contenido más alto de molibdeno, lo que podría influir en la resistencia del depósito ya que, al encontrarse en operación, la disolución de molibdeno del depósito puede crear sitios en que se descubra el sustrato. La presencia de partes descubiertas del sustrato puede favorecer la corrosión ya que, como el níquel es más noble que el acero, la presencia de un agente corrosivo provocaría la formación de una pila con ataque del ánodo que en este caso sería el acero lo que podría provocar que el depósito se desprenda (57).

La disolución del molibdeno antes mencionada ocurre en todos los depósitos de Ni - Mo; de acuerdo con algunos autores, el molibdeno que se disuelve puede ser:

- Mo no aleado, el cual se oxida fácilmente a MoO_2 que se disuelve en medio alcalino (25), o
- MoO_3 presente como depósito de oclusión, cuya presencia ha sido puesta en evidencia por análisis de difracción de rayos X (34) y que de acuerdo con los diagramas de Pourbaix para el molibdeno (mostrados en la sección IV.1) se disuelve en medio alcalino para dar MoO_4^{2-} .

Considerando los resultados observados se eligió el tratamiento con HCl como el adecuado para preparar el sustrato para el depósito; este tratamiento presenta además la ventaja de no

(*) Todas las figuras y fotografías a que se hará mención, se muestran al final de este capítulo.

desgastar apreciablemente el sustrato tratado . El desgaste del sustrato con el tratamiento con HNO_3 puede ser de magnitud considerable cuando el sustrato se encuentra muy oxidado y ocasionaría una disminución apreciable de la superficie geométrica de los cátodos .

Por otra parte, el tratamiento con HCl , al proporcionar superficies homogéneas con poros pequeños, asegura que los depósitos a obtener sean más homogéneos .

Para determinar la necesidad del tratamiento ácido para los sustratos cuya capa de óxidos podía ser eliminada en el proceso de limpieza durante la etapa de lijado, se efectuaron los depósitos que se muestran a continuación en la tabla VI . 2 .

Electrodo	Tratamiento previo	Baño de depósito	Condiciones de depósito	
			t(min)	I(mA)
1 B	lijado	1	30	- 24.5
nimo 3	HCl	1	30	- 24.5
1 A	lijado	1	60	-12.25
nimo 1	HCl	1	60	-12.25

- El tiempo de tratamiento previo, cuando se utilizó HCl , fue el mismo .
- El área de los sustratos empleados fue de 0.24 cm^2 en todos los casos .

TABLA VI . 2

Se trazaron las curvas I - V para la reacción de desprendimiento de hidrógeno empleando los electrodos mencionados ; las curvas obtenidas se muestran en la figura VI . 2 .

El análisis por microsonda electrónica muestra que todos los depósitos considerados tienen aproximadamente la misma composición (50 % Ni y 50 % Mo en peso) .

A partir de las curvas I - V obtenidas y de los resultados del análisis por microsonda puede observarse que, si bien el tratamiento previo parece no influir sobre la composición de los depósitos, los electrodos no tratados con ácido presentan un sobrepotencial mayor para la reac-

ción de desprendimiento de hidrógeno (entre 30 y 35 mV mayor) que el observado para los electrodos tratados .

Cabe señalar que los depósitos obtenidos sobre sustratos previamente tratados con HCl muestran una diferencia en composición de una zona a otra de 2 % en peso al máximo, mientras que para los obtenidos usando sustratos no tratados esta diferencia va de 2 a 9 % . Por tanto, podría pensarse que los depósitos cuyos sustratos han sido previamente tratados, son más homogéneos en composición aunque, por las características de la técnica, esta diferencia no es suficientemente significativa .

Con base en los resultados obtenidos, se recomienda el tratamiento con HCl aún para los sustratos cuya capa de óxidos pueda ser eliminada en las etapas previas a la del tratamiento ácido durante el proceso de limpieza .

VI.3.- Efecto de la presencia de hidracina en el baño de depósito .

Para determinar el efecto de la presencia de hidracina en el baño de depósito sobre las características de los depósitos, se prepararon los siguientes depósitos :

Electrodo	Tratamiento previo	Baño de depósito	Condiciones de depósito		Composición	
			I(mA)	t(min)	% Ni	% Mo
4	HCl	0	- 18	10	26	74
5	HCl	1	- 18	10	41	59

(tiempo de tratamiento idéntico para los sustratos de ambos depósitos; área de los sustratos : 0.36 cm^2)

Se observó que durante la obtención del depósito utilizando el baño 0 , ocurre la formación de un compuesto negro insoluble en el ánodo, que corresponde a un óxido de níquel con grado de oxidación superior a II (41) y que dicho baño se descompone durante el proceso de depósito .

El análisis por microsonda mostró que el depósito obtenido a partir del baño 0 presenta un aspecto menos rugoso que el obtenido empleando el baño 1 y se observan zonas oscuras con un contenido en molibdeno (cerca a 80 %) mayor que el observado en las zonas regulares

del depósito. Los depósitos obtenidos empleando el baño 1 presentan menor variación en composición de una zona a otra.

Midiendo el potencial del ánodo durante el depósito, se encontró que en el baño 1 dicho potencial es aproximadamente 250 mV menor que el medido en el baño 0. Esta disminución en el potencial del ánodo en el baño 1 puede explicarse considerando que la hidracina puede actuar como un depolarizador anódico (58), oxidándose preferentemente en el ánodo y evitando así la oxidación de Ni(II) que conduciría a un empobrecimiento adicional en níquel del baño de depósito.

Considerando lo anterior, todos los depósitos obtenidos posteriormente se obtuvieron utilizando baños que contienen hidracina.

VI.4.- Efecto de la composición del baño de depósito y de las condiciones de depósito en la morfología y composición de los depósitos.

Para determinar la influencia de la composición del baño de depósito (presencia de SCN^- , Cd^{2+} y NaCl) y de las condiciones de depósito, se prepararon diferentes depósitos empleando los baños señalados en V. 3. 2.

A partir del análisis por microsonda electrónica de los depósitos obtenidos fue posible determinar la composición y la morfología de ellos. Las condiciones de obtención y los resultados de composición para los depósitos se muestran en la tabla VI. 3.

Electrodo (*)	Baño utilizado	Condiciones de depósito		Composición promedio		Observaciones
		I(mA)	t(min)	% Ni	% Mo	
1 D	1	- 245	3	76.6	23.4	
nimo 4	1	- 105	7	60.5	39.5	
nimo 2	1	- 49	15	52	48	
nimo 3	1	- 24.5	30	50	50	
nimo 1	1	- 12.25	60	50	50	
1 C	1	- 4.9	150	97.5	2.5	
1 D'	1	- 245	3	100	0	(I)

TABLA VI. 3 (continúa)

Electrodo (*)	Baño utilizado	Condiciones de depósito		Composición promedio		Observaciones
		I(mA)	t(min)	% Ni	% Mo	
nimo 3'	1	- 24.5	30	50.5	49.5	(I)
nimos 3	2	- 24.5	30	80	20	
nimoc 2	3	- 49	15	40.4	47.5	12.1 % Cd
nimocs 1	4	- 12.25	60	76.1	22.9	1 % Cd
nimocscl 1	5	- 12.25	60	70.7	29.3	(II)
nimocs 2	4	- 49	15	71.5	27.3	1.2 % Cd
nimocs 3	4	- 24.5	30	79.3	20.7	(II)

(*) El tratamiento previo del sustrato fue en todos los casos utilizando HCl

(I) Estos depósitos se obtuvieron empleando un baño que había sido usado para obtener un depósito en iguales condiciones

(II) Si el contenido de una especie es menor a 1 %, el analizador indica 0 %

TABLA VI. 3 (continuación)

A partir de los resultados mostrados y de las fotografías obtenidas para depósitos característicos, pueden hacerse las siguientes observaciones :

A) influencia sobre la composición

- a partir del baño 1 es posible, trabajando en un intervalo de tiempo de depósito comprendido entre 15 y 60 minutos, obtener depósitos de composición aproximadamente constante (50 % Ni y 50 % Mo) . Se observa que para tiempos de depósito menores (3 y 7 minutos) , el contenido en níquel aumenta ; además, para tiempos de depósito iguales a 3 minutos, el depósito obtenido no es adherente y parte de él sedimenta en el fondo de la celda como un polvo
- utilizando el mismo baño (baño 1) para obtener varios depósitos sucesivos, se observa que a altas densidades de corriente el segundo depósito (electrodo 1 D') muestra una diferencia en composición muy grande con respecto al primer depósito (1 D) . Para depósitos obtenidos a - 24.5 mA y 15 minutos (electrodos nimo 3 y nimo 3'), se observa que la composición es prácticamente constante de un depósito a otro ; esto representa una ventaja desde el punto de vista práctico ya que de esta manera es posible utilizar una misma disolución para obtener varios depósitos

- los depósitos obtenidos a partir de los baños 1 y 2 (electrodos nimo y nimos) muestran poca variación en composición de una zona a otra (resultados no mostrados), con lo que puede concluirse que en esas condiciones es posible obtener depósitos homogéneos
- el depósito nimoc 2 presenta variaciones en composición de una zona a otra que pueden ser de hasta 18 %
- los depósitos obtenidos de los baños 4 y 5 muestran variaciones en composición de una zona a otra hasta de 10 %. La composición de los depósitos obtenidos del baño 4 se puede considerar como prácticamente independiente de las condiciones de depósito, considerando las variaciones en composición por zonas observadas
- de los resultados de composición obtenidos para los depósitos nimos 3, nimo 3, nimoc 2 y nimocs 2, puede inferirse que el tiocianato presente en los baños 2 y 4 fija una mayor relación Ni / Mo en el depósito (80 % Ni, 20 % Mo). Este efecto es similar al que se observa con los depósitos de aleaciones Ni - W, en los cuales la presencia de SCN^- inhibe el depósito de W, incrementándose por lo tanto el contenido de Ni en los depósitos (59)(60)

B) influencia sobre la morfología

- el segundo depósito obtenido a partir de un mismo baño a altas densidades de corriente (baño 1, electrodo 1 D') es un depósito muy rugoso que no recubre completamente el sustrato; trabajando a bajas densidades de corriente, no hay cambios apreciables en la morfología de los depósitos obtenidos a partir de un mismo baño sucesivamente
- el depósito obtenido a partir del baño 3 (electrodo nimoc 2) muestra una superficie muy irregular, observándose regiones en donde el depósito está fracturado y con orificios con diámetros de entre 4 y 6
- la superficie de los depósitos obtenidos empleando el baño 4, (fotografías 1 y 2) es rugosa y se observa la presencia de esferas independientes pequeñas cuyo análisis muestra que son más ricas en Cd que el resto de la superficie. Este tipo de esferas también se observa en los depósitos obtenidos del baño 3, por lo que puede admitirse que la presencia de Cd^{2+} en el baño de depósito es la responsable de la formación de estas esferas. En los depósitos obtenidos a partir del baño 5 también se observa la presencia de estas esferas; estos depósitos presentan una estructura más rugosa que la observada para los depósitos obtenidos del baño 4 (fotografías 3 y 4)
- las fotografías tomadas a la superficie de los depósitos obtenidos a partir de los baños 1 y 2 (fotografías 5, 6 y 7) muestran que el baño 2 proporciona depósitos formados por glóbulos más pequeños y superficies más rugosas, por comparación con los depósitos

obtenidos a partir del baño 1 . El aspecto que muestra la superficie de los depósitos obtenidos a partir del baño 1 es similar al de los depósitos obtenidos a partir del baño 4 aunque los glóbulos observados en los depósitos del baño 1 son más pequeños . A partir de las diferencias observadas entre los depósitos obtenidos de los baños 1 y 2 , puede considerarse que la presencia de SCN^- modifica el tipo de crecimiento del depósito, con lo que modifica su morfología . El hecho de que pequeñas cantidades de tiocianato presentes en el baño de depósito modifiquen notablemente la morfología (y además la composición) de los depósitos, parece indicar que el papel del tiocianato , al igual que en los depósitos sencillos de níquel (61) , es esencialmente modificar los sitios de incorporación , en la red cristalina del depósito , de los iones níquel ; se propone que esta modificación es debida a la adsorción de los iones SCN^- en las caras cristalinas que limitan el hábito del depósito , con lo que se bloquean ciertos sitios , disminuyéndose además la velocidad de depósito del níquel . Por otra parte , la presencia de SCN^- puede también modificar la velocidad de desprendimiento de hidrógeno (62) que tiene lugar simultáneamente en la formación de depósitos de níquel (63)(64) . Tomando en cuenta los modelos propuestos para la formación de depósitos de Ni - Mo (sección III) puede considerarse que el depósito de Mo está fuertemente influenciado por las velocidades de desprendimiento de hidrógeno y de depósito de níquel , por lo que una modificación en éstas modificaría las características de los depósitos .

VI.5.- Efecto del tratamiento con sosa y del tratamiento térmico sobre las características de depósitos .

En la tabla VI . 4 se muestran los resultados obtenidos del análisis de los depósitos obtenidos utilizando diferentes condiciones después de haber sido tratados con sosa y con calor . Con objeto de hacer fácilmente la comparación entre los electrodos tratados y sin tratar , se muestran también las características de los electrodos no tratados .

Electrodo	Baño de depósito	Condiciones de obtención		Tratamiento del depósito	Composición		
		- I (mA)	t (min)		% Ni	% Mo	% Cd
nimoc 1	3	12.25	60	sosa	--	--	-- (I)
nimocs 1	4	12.25	60	ninguno	76.1	22.9	1.0
nimocs 1T	4	12.25	60	sosa	97.1	2.9	
nimocscl 1	5	12.25	60	ninguno	70.7	29.3	
nimocscl 1T	5	12.25	60	sosa	84.8	15.2	

TABLE VI . 4 (continúa)

(I) Pérdida del depósito después del tratamiento .

Electrodo	Baño de depósito	Condiciones de obtención		Tratamiento del depósito	Composición		
		-I (mA)	t (min)		% Ni	% Mo	% Cd
nimocs 2	4	49	15	ninguno	71.5	27.3	1.2
nimocs 2T	4	49	15	sosa	70.2	29.8	
nimocs 2TQ	4	49	15	sosa + calor	72.8	27.2	
nimocs 3	4	24.5	30	ninguno	79.3	20.7	
nimocs 3T	4	24.5	30	sosa	82.2	17.8	

TABLA VI. 4 (continuación)

Se observa que, en general, el tratamiento con sosa provoca incrementos en el contenido de Ni de los depósitos obtenidos de los baños 4 y 5. Estos incrementos son de entre 2 y 3% (incrementos que no pueden ser considerados como significativos) cuando los depósitos se obtuvieron a densidades de corriente iguales a -49 ó -24.5 mA. Para los depósitos obtenidos a -12.25 mA, el incremento es de aproximadamente 21% (baño 4) y de 14% (baño 5).

Los depósitos obtenidos en ausencia de SCN^- pero en presencia de Cd^{2+} , (baño 3) no son resistentes al tratamiento con sosa lo que parece indicar que en presencia de Cd, el SCN^- influye sobre la adherencia del depósito.

No se observan cambios apreciables en cuanto al aspecto de la superficie del depósito, después del tratamiento con sosa para los depósitos obtenidos a partir del baño 4. (fotografías 8 y 9)

El tratamiento con calor después del tratamiento con sosa parece no tener efectos adicionales a los obtenidos con el tratamiento con sosa ni sobre la composición ni sobre el aspecto de la superficie de los depósitos. (fotografía 10)

Los depósitos de Ni - Mo obtenidos de los baños 1 y 2 tratados con sosa por períodos prolongados de tiempo (>200 horas) no muestran pérdidas aparentes del depósito después de dicho tratamiento. Para estos depósitos, la disolución de parte del molibdeno del depósito (causante de los incrementos de % Ni en algunos depósitos del baño 4) parece no afectar las propiedades de adherencia del depósito.

VI.6.- Actividad electrocatalítica de los depósitos .

La actividad electrocatalítica se midió con respecto a la reacción de desprendimiento de hidrógeno . A partir de los resultados obtenidos, puede determinarse la influencia de las diversas variables manejadas sobre la influencia de los depósitos .

VI.6.1.- Influencia de las condiciones de depósito .

Se trazaron las curvas $I - V$ para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre depósitos obtenidos utilizando baños de depósito iguales pero modificando las condiciones (I y t) de depósito .

A partir de las curvas $I - V$ obtenidas, se trazaron las gráficas $E = f(\log I)$ que se muestran en las figuras VI . 3 a VI . 6 .

De las gráficas mostradas pueden hacerse las siguientes observaciones :

- para los depósitos obtenidos a partir del baño 1 , se observa que los que presentan mejor actividad electrocatalítica (menor sobrepotencial a una densidad de corriente aplicada dada) son los obtenidos a densidades de corriente superiores a -12.25 mA . El potencial que presentan es del orden de -1.175 V a 2 KA / m² (densidad de trabajo habitual de las celdas industriales) . (figura VI . 3) .
- para los depósitos obtenidos del baño 2 , los mejores resultados se observan para los depósitos obtenidos a corrientes superiores a -12.25 mA . El potencial que presentan a 2 KA / m² es del orden de -1.190 V . (figura VI . 4) .
- para los depósitos obtenidos del baño 3 , la mejor actividad se observa para depósitos obtenidos a corrientes mayores a -24.5 mA . El potencial que presentan en las condiciones mencionadas es de -1.195 V . (figura VI . 5) .
- igualmente, para depósitos obtenidos del baño 4 se observa que la mejor actividad la presentan los depósitos obtenidos a densidades de corriente mayores a -24.5 mA . (figura VI . 6) . El potencial observado es de -1.195 V a 2 KA / m² .

VI.6.2.- Influencia del baño de depósito .

En las figuras VI . 7 a VI . 10 se muestran las curvas $E = f(\log I)$ obtenidas a partir de las curvas $I - V$ para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre depósitos obtenidos empleando diferentes baños de depósito pero manteniendo constantes las condiciones de depósito .

A partir de ellas puede observarse que, en todas las condiciones de depósito estudiadas, el

baño que permite obtener depósitos con las mejores propiedades electrocatalíticas es el baño 1 ; el orden de actividad observado varía en forma decreciente según :

$$\text{baño 1} > \text{baño 3} > \text{baño 2} > \text{baño 4}$$

VI.6.3.- Influencia del tratamiento con sosa y del tratamiento térmico .

En las figuras VI . 11 a VI . 13 se muestran las curvas $E = f(\log I)$ obtenidas a partir de las curvas $I - V$ para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre depósitos que habían sido tratados con sosa o que habían recibido tratamiento térmico posterior al tratamiento con sosa ; para efectos de comparación, se muestran también las curvas correspondientes a los depósitos sin tratar .

Se observan pocas diferencias en actividad después de los tratamientos ; se considera que el tratamiento con sosa puede omitirse porque además el efecto perseguido con él (activación de los cátodos) puede obtenerse cuando el depósito está siendo utilizado .

VI.7.- Comparación con respecto a un cátodo de hierro oxidado .

Para determinar la disminución en sobrepotencial que se puede tener con los depósitos obtenidos, es necesario comparar su actividad con la observada para un cátodo común . Esta comparación se realizó trazando una curva $I - V$ para la reacción de desprendimiento de hidrógeno utilizando un alambre de acero oxidado con un área igual a la de los depósitos a comparar . Los depósitos elegidos para hacer la comparación fueron los depósitos nimo 2 y nimos 2 considerando que son algunos de los que presentan las mejores propiedades tanto electrocatalíticas como de adherencia y estabilidad .

En la figura VI . 14 se muestran las gráficas $E = f(\log I)$ de los depósitos comparados y del alambre de acero . Se puede ver a partir de ellas que, utilizando los depósitos comparados, se obtienen disminuciones del potencial del cátodo de 147 mV (electrodo nimo 2) y de 140 mV (electrodo nimos 2) .

A partir de las curvas $E = f(\log I)$ puede observarse que los depósitos obtenidos presentan dos pendientes de Tafel de magnitud diferente (esto sin considerar los puntos correspondientes a bajos valores de $\log I$, los cuales dependen marcadamente del tiempo) .

Las magnitudes de dichas pendientes de Tafel, obtenidas para los electrodos que presentan

as mejores características , se presentan en la tabla VI . 5 .

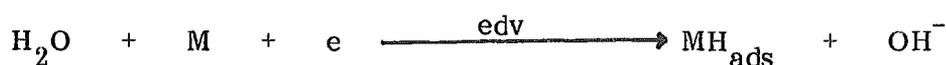
Electrodo	Pendiente de Tafel zona de altas den - sidades de corrien - te (mV / dec)	Pendiente de Tafel zona de bajas den - sidades de corrien - te (mV / dec)
nimo 1	142.0	75.6
nimo 2	145.4	71.5
nimos 1	168.0	91.8
nimos 2	153.0	86.8

TABLA VI . 5

Este cambio en magnitud de las pendientes de Tafel al incrementarse el potencial se atribuye a un cambio del mecanismo (cuando se involucran dos etapas consecutivas) de reacción .

Para el caso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, el sentido de cambio de pendientes observado (mayor pendiente a altas densidades de corriente) se atribuye a (65) :

- que a altos sobrepotenciales, la etapa determinante de la velocidad del proceso es la etapa de descarga primaria



- que la etapa de desorción sea la determinante de la velocidad del proceso global cuando el grado de recubrimiento tiende a 1 ($\theta_{\text{H}} \longrightarrow 1$) con lo que sería independiente del potencial a altas densidades de corriente .

El hecho de que a bajos valores de corriente el potencial medido sea dependiente del tiempo, ha sido tomado como evidencia para apoyar que en la etapa de descarga se lleva a cabo la formación de un hidruro tridimensional de níquel y que es el responsable del aumento de actividad observado (55) .

A partir del análisis de la superficie de los depósitos (fotografías mostradas) puede considerarse que la disminución en sobrepotencial de los depósitos obtenidos no puede atribuirse a que posean un factor de rugosidad alto ya que no presentan una estructura sinterizada microporosa (esponjosa, que es la que presentan los depósitos con factor de rugosidad alto) . Por tanto, este aumento en actividad (por comparación con el acero) es atribuible más a una modificación de características electrónicas que a modificación de características geométricas, aunque Kenjo (66) considera que el efecto es debido a la posibilidad de formación de microporos por la presencia del molibdeno .

Los depósitos obtenidos se pueden considerar como aleaciones de Ni - Mo y no como code - pósitos tomando en cuenta que el Ni y el Mo independientes dan sobrepotenciales mayores que el acero para la reacción de desprendimiento de hidrógeno .

Influencia tratamiento sustrato

Curvas I-V

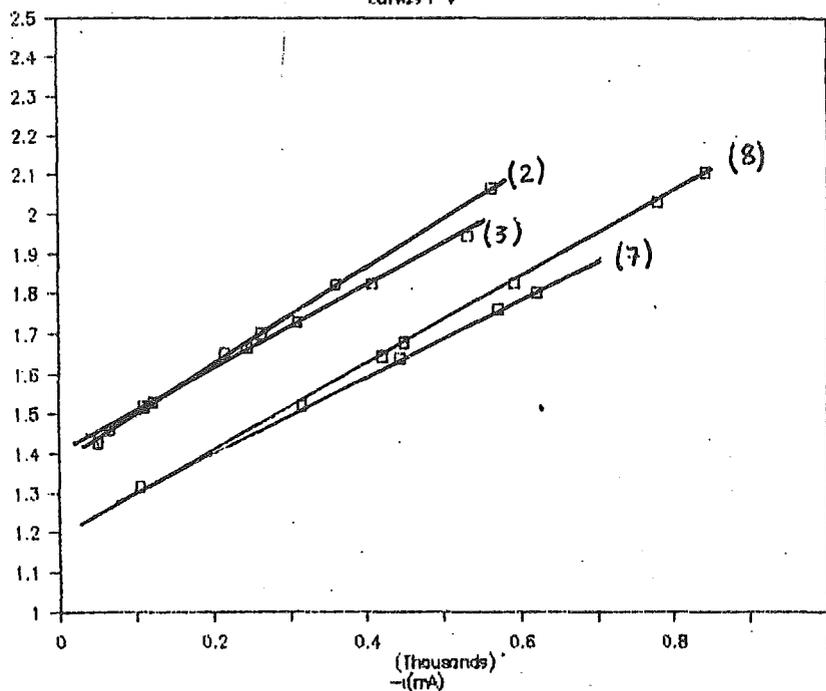


Figura VI. 1
Influencia del tratamiento del sustrato.

Curvas I - V

(2) Electrodo 2 (3) Electrodo 3 (7) Electrodo 7 (8) Electrodo 8

Influencia tratamiento sustrato

Curvas I-V

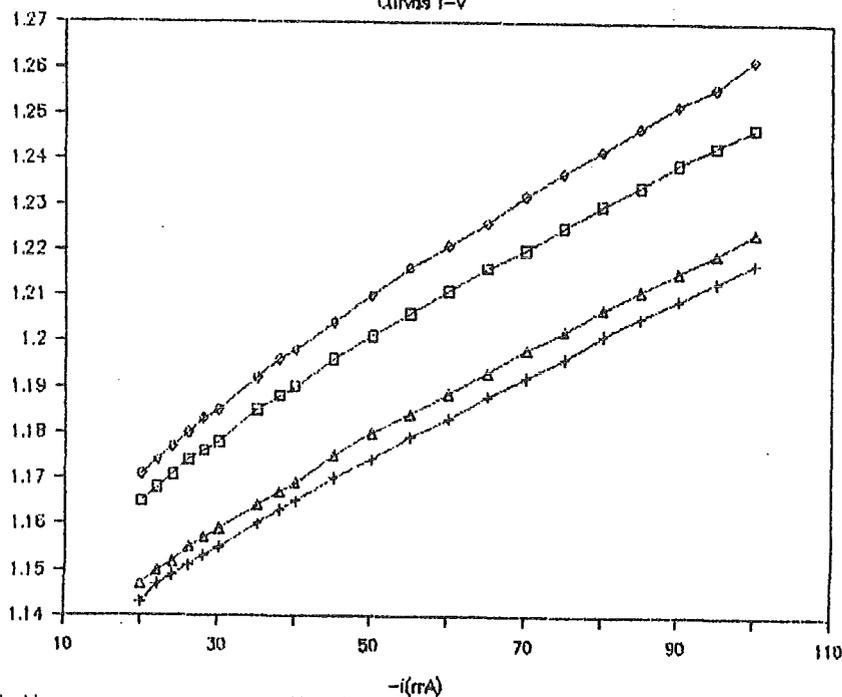


Figura VI. 2
Influencia del tratamiento del sustrato

Curvas I - V

Electrodo 1A + Niro 1 Electrodo 1B Δ Niro 3

Depositos de Ni-Mo
(Mismo baño, I y T diferentes)

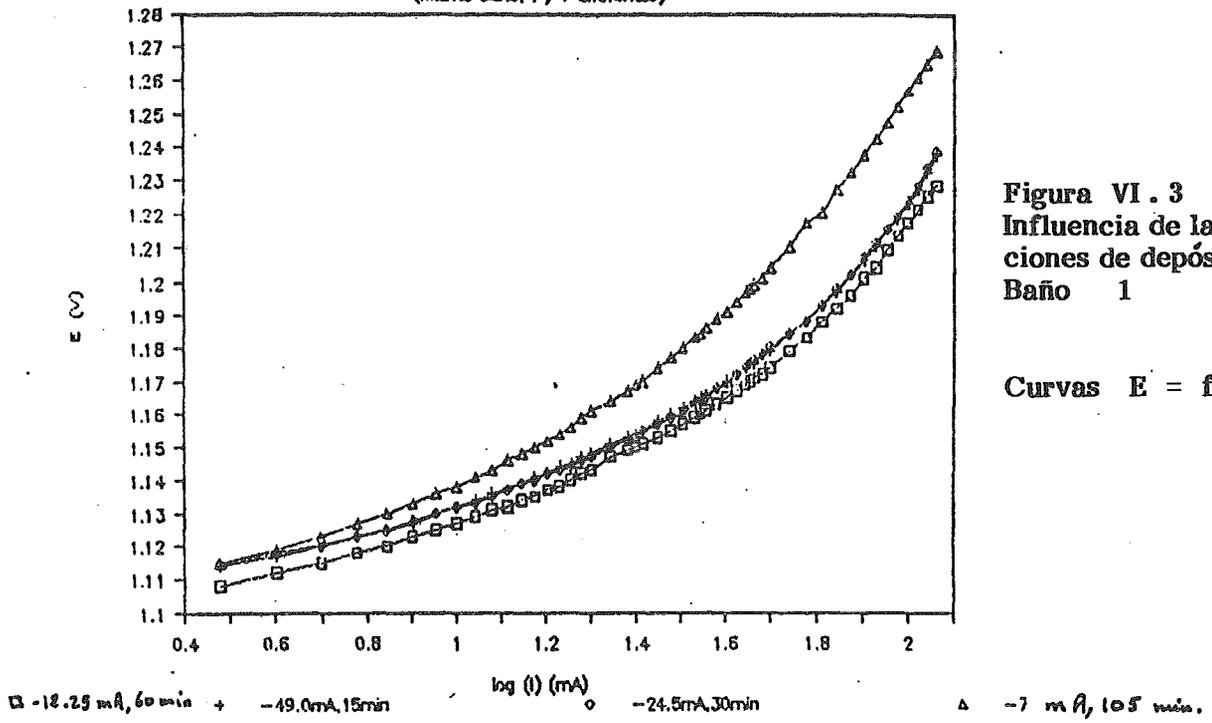


Figura VI.3
Influencia de las condiciones de depósito.
Baño 1

Curvas $E = f(\log I)$

Depositos de Ni-Mo -SCN
(Mismo baño, I y T diferentes).

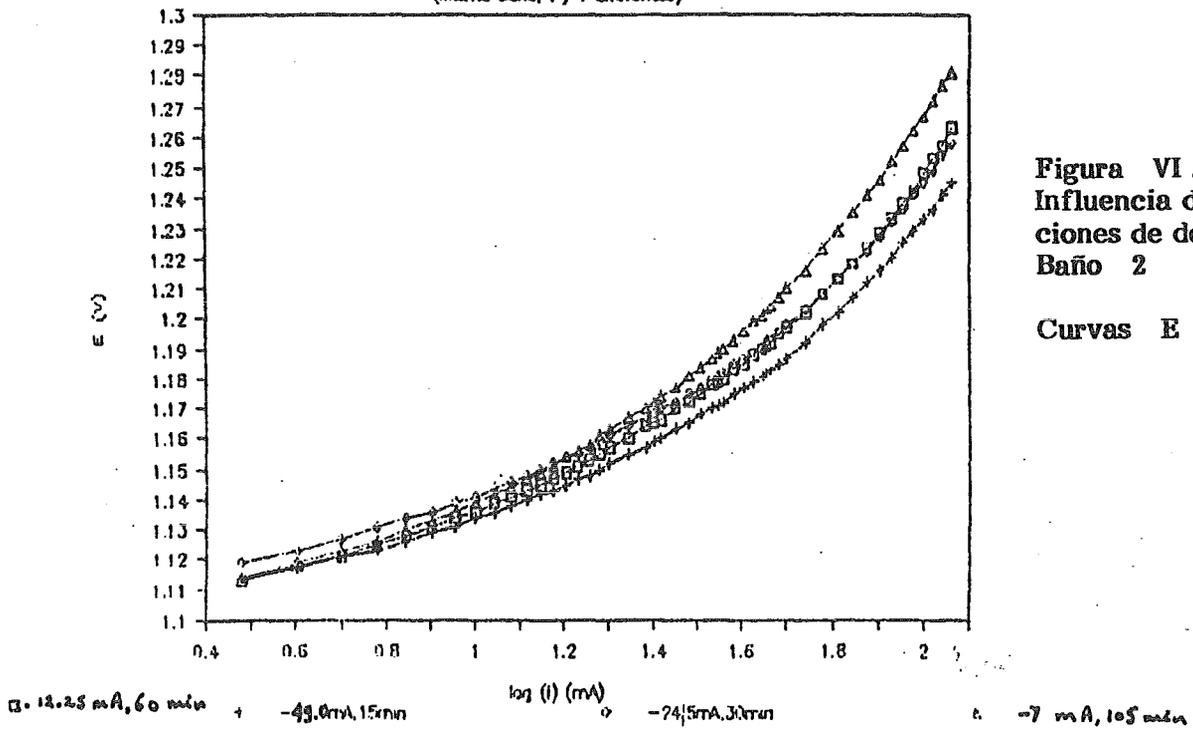
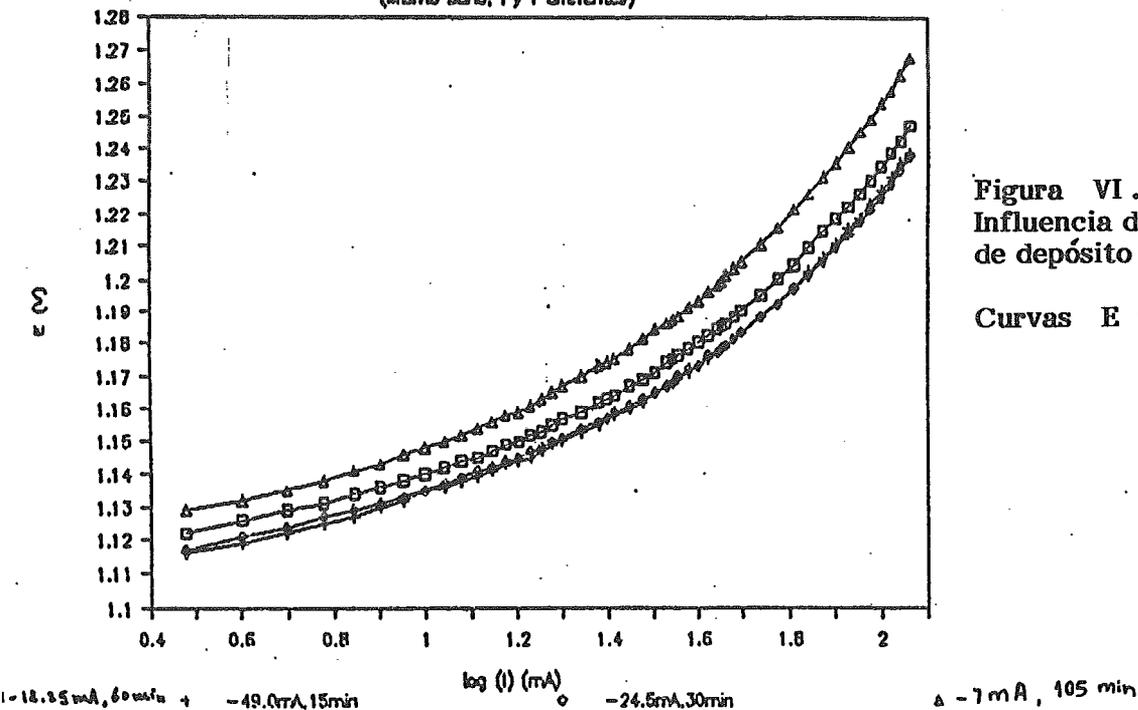


Figura VI.4
Influencia de las condiciones de depósito.
Baño 2

Curvas $E = f(\log I)$

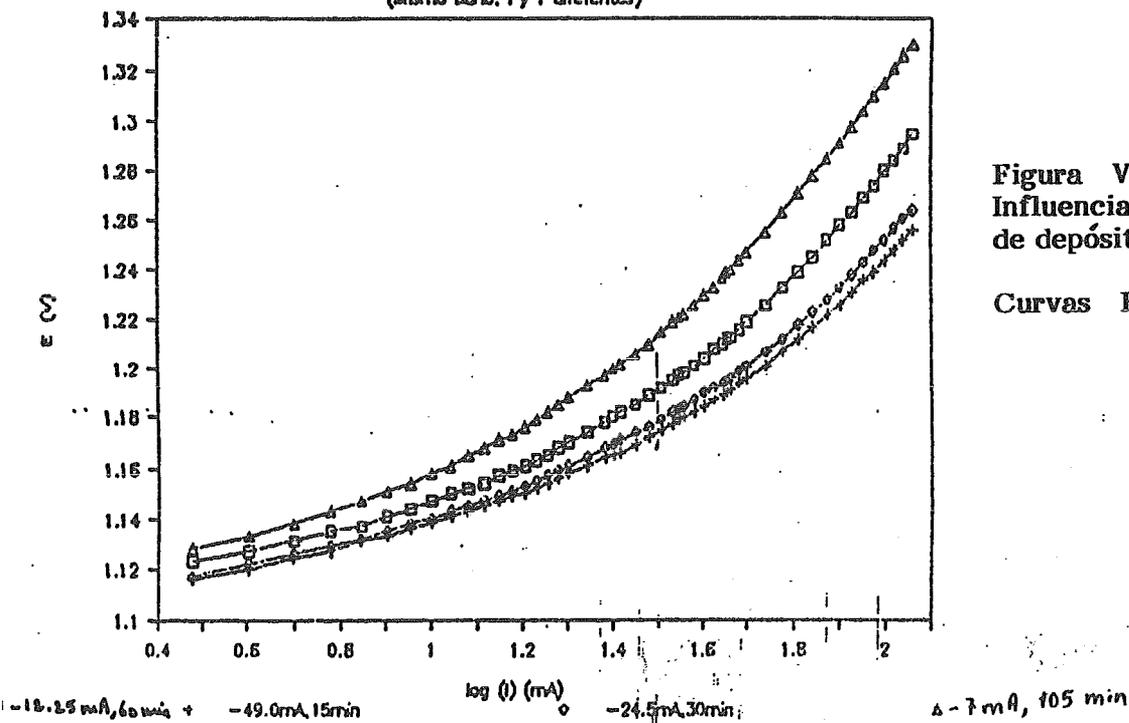
Depositos de Ni-Mo -Cd

(Mismo baño, I y T diferentes)



Depositos de Ni-Mo -Cd-SCN

(Mismo baño, I y T diferentes)



Depositos Ni-Mo (3)

Efecto baño (-24.5mA, 30min)

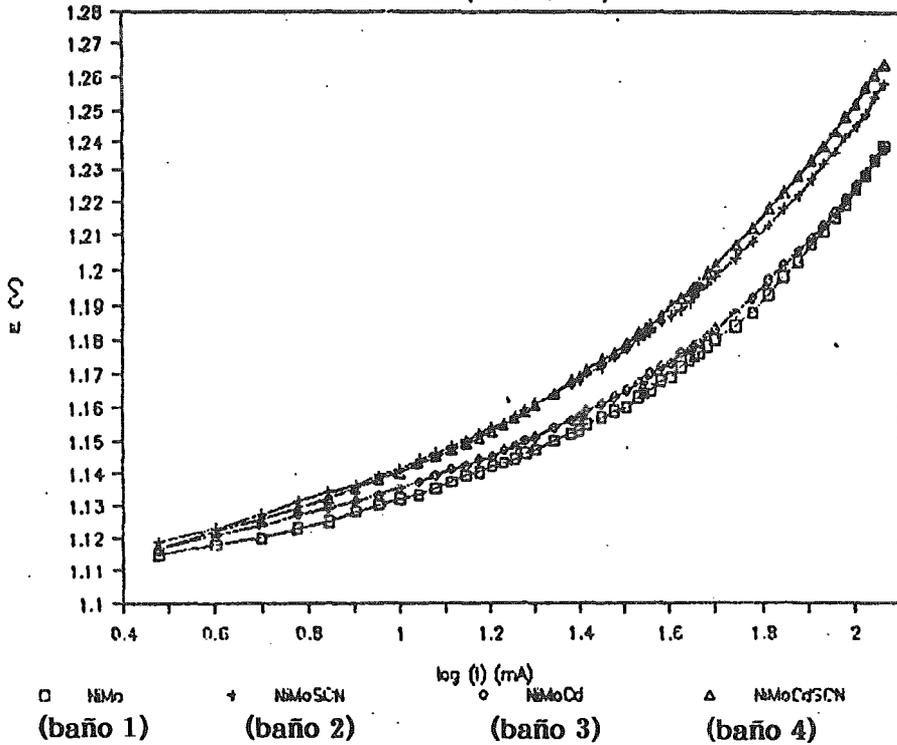


Figura VI. 7
Influencia del baño de depósito

Curvas $E = f(\log I)$

Depositos Ni-Mo (6)

Efecto baño (-7.0mA, 105min)

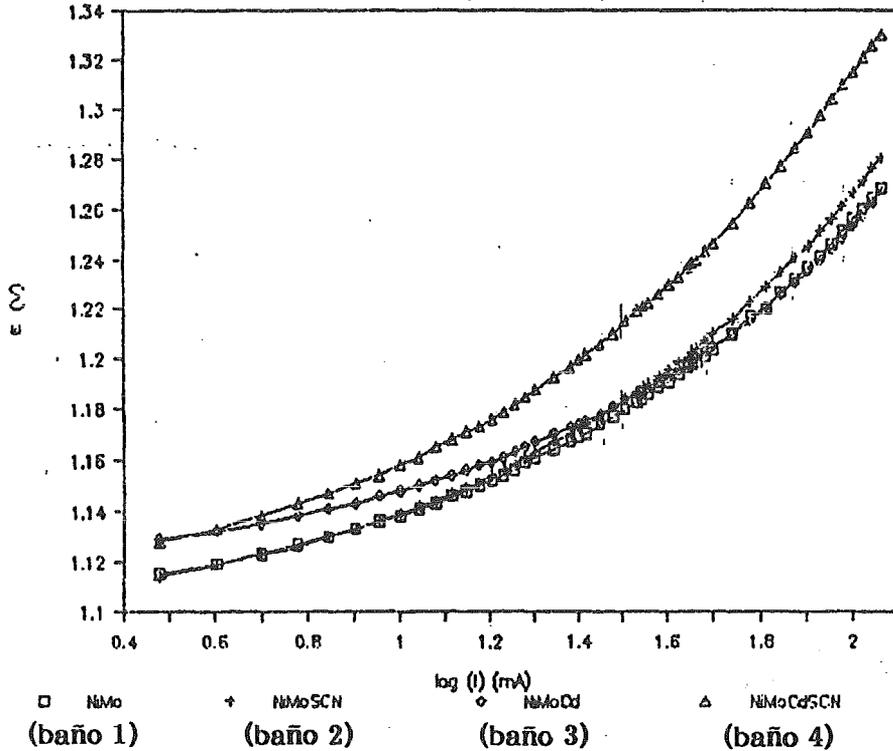


Figura VI. 8
Influencia del baño de depósito

Curvas $E = f(\log I)$

Depositos de Ni-Mo (1)

Efecto bano (-12.25mA, 60min)

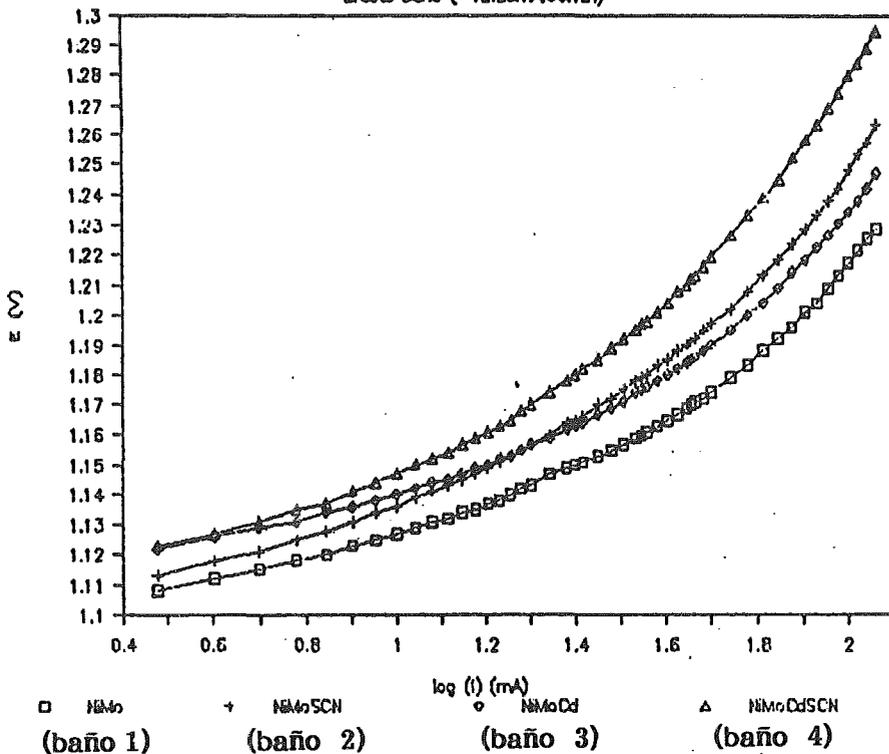


Figura VI . 9
Influencia del baño de depósito

Curvas $E = f(\log I)$

Depositos Ni-Mo (2)

Efecto bano (-49.0mA, 15min)

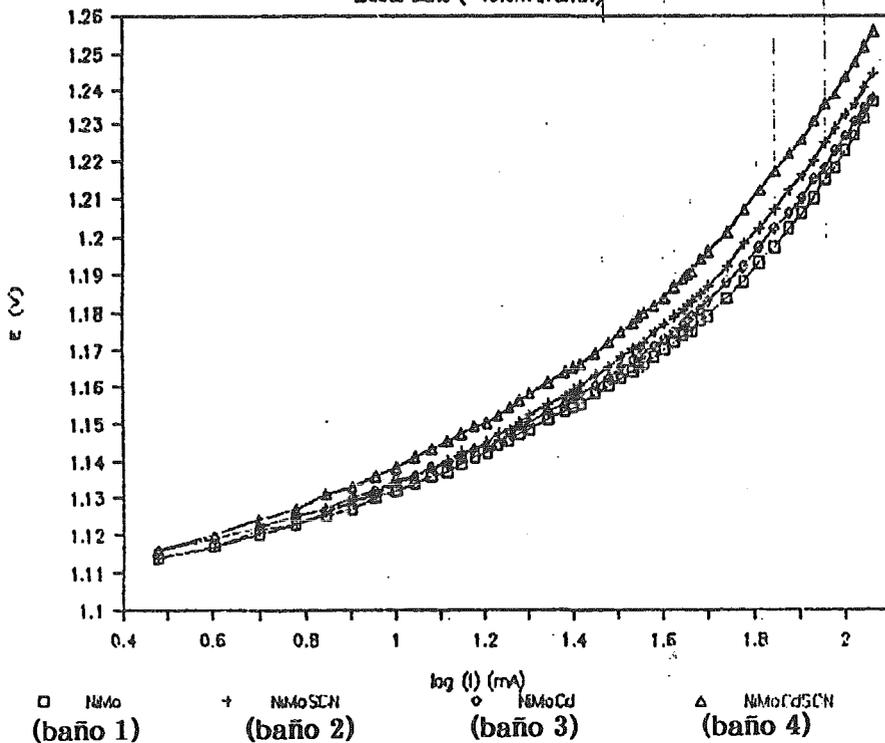


Figura VI . 10
Influencia del baño de depósito

Curvas $E = f(\log I)$

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO EN NaOH

(BAÑO 4, $I = 12.25$ mA)

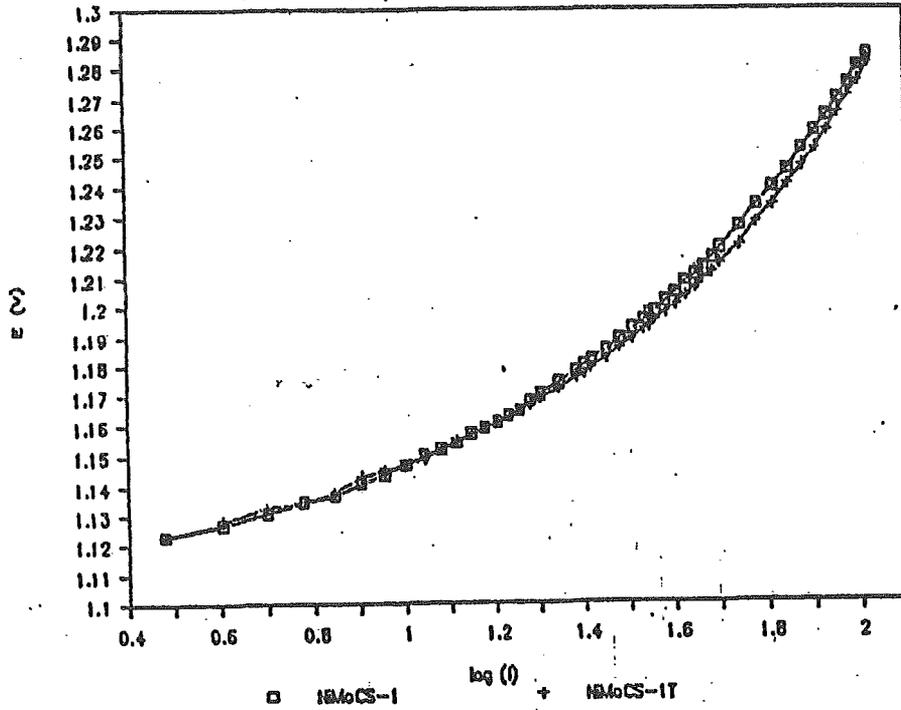


Figura VI. 11
Influencia del tratamiento con sosa

Curvas $E = f(\log I)$

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO EN NaOH

(BAÑO 4, $I = 49$ mA)

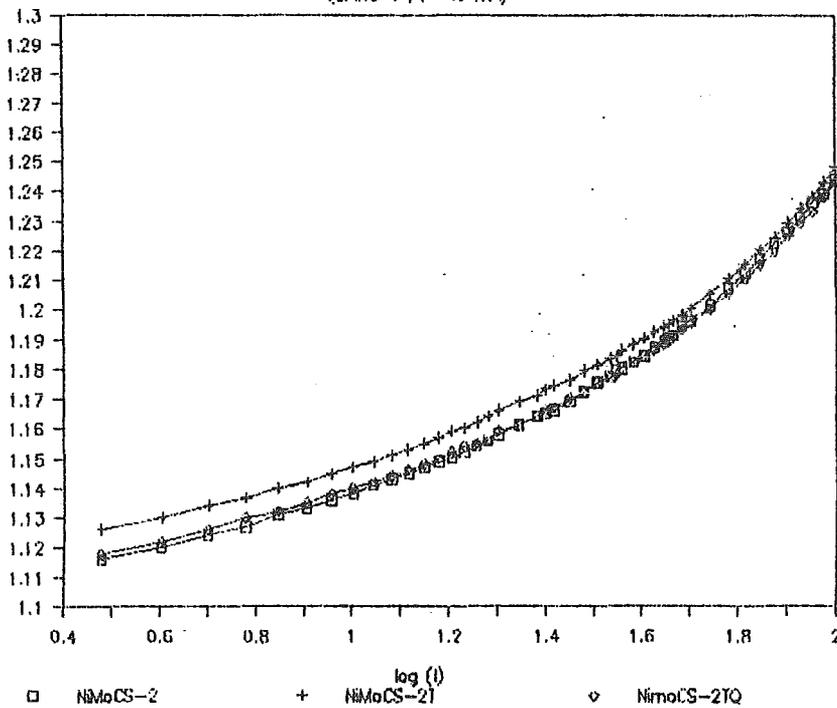


Figura VI. 12
Influencia del tratamiento con sosa

Curvas $E = f(\log I)$

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO EN NiOH

(BAWO 4, $I = 24.5 \text{ mA}$)

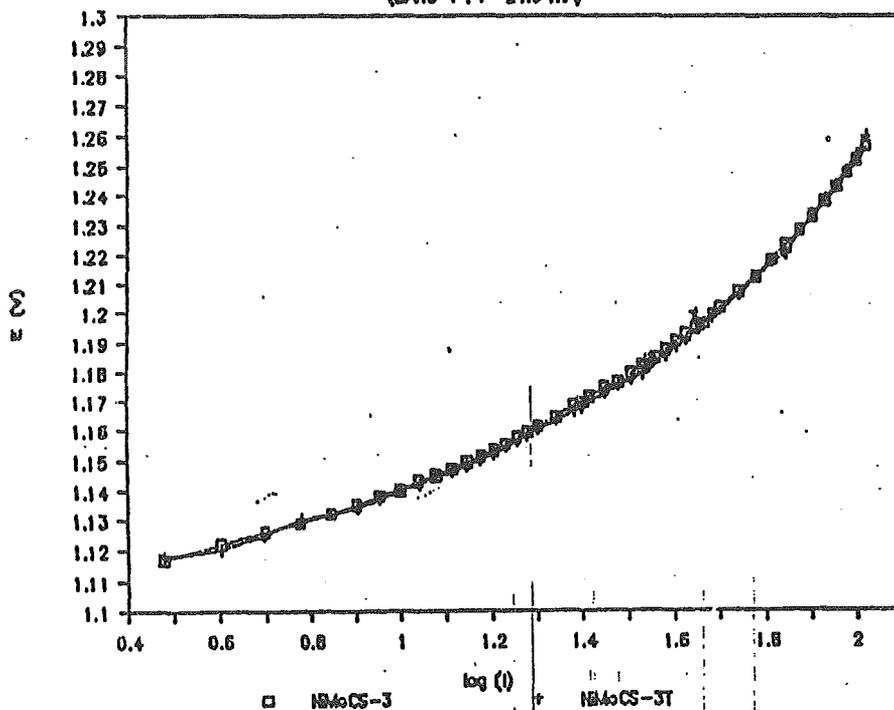


Figura VI. 13
Influencia del trata-
miento con sosa

Curvas
 $E = f(\log I)$

COMPARACION Fe con NiMo y NiMoSCN

($I=49 \text{ mA}$ y $T=15 \text{ min.}$)

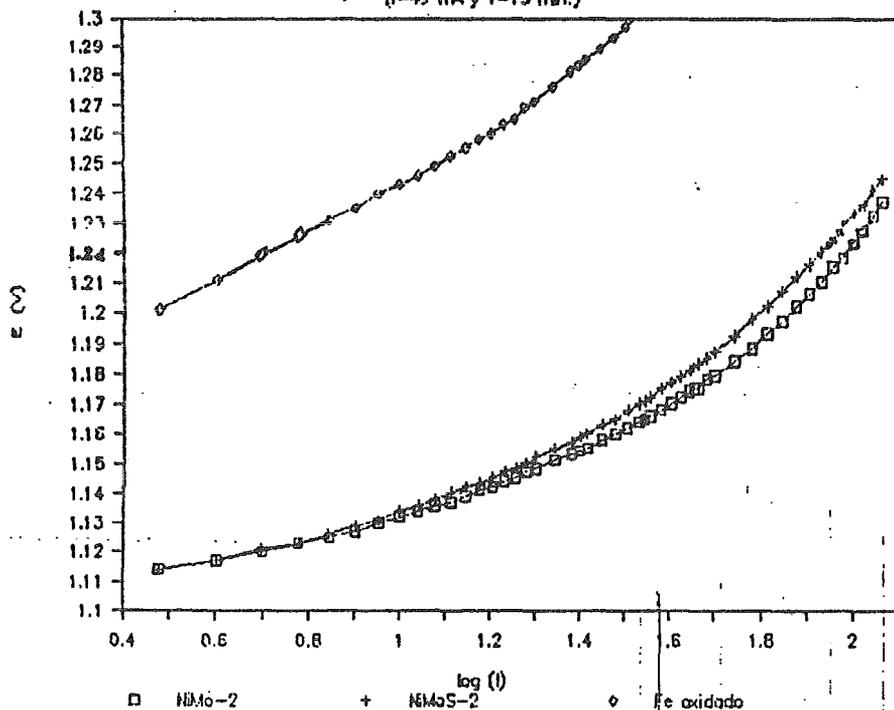
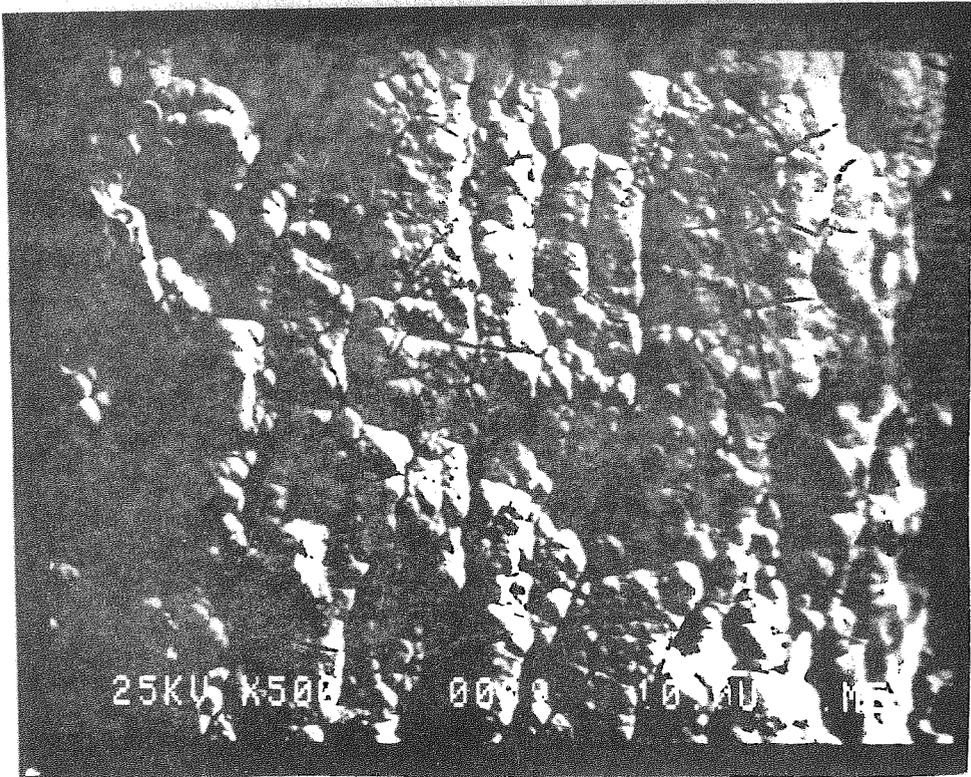
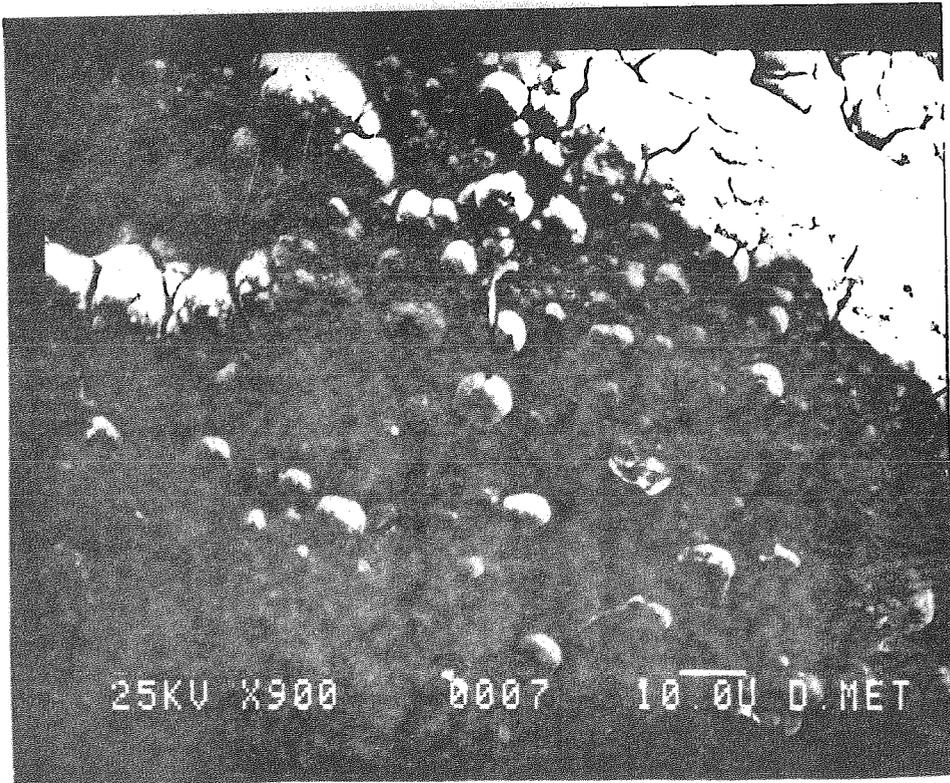


Figura VI. 14
Comparación de depósitos
con el sustrato utilizado .

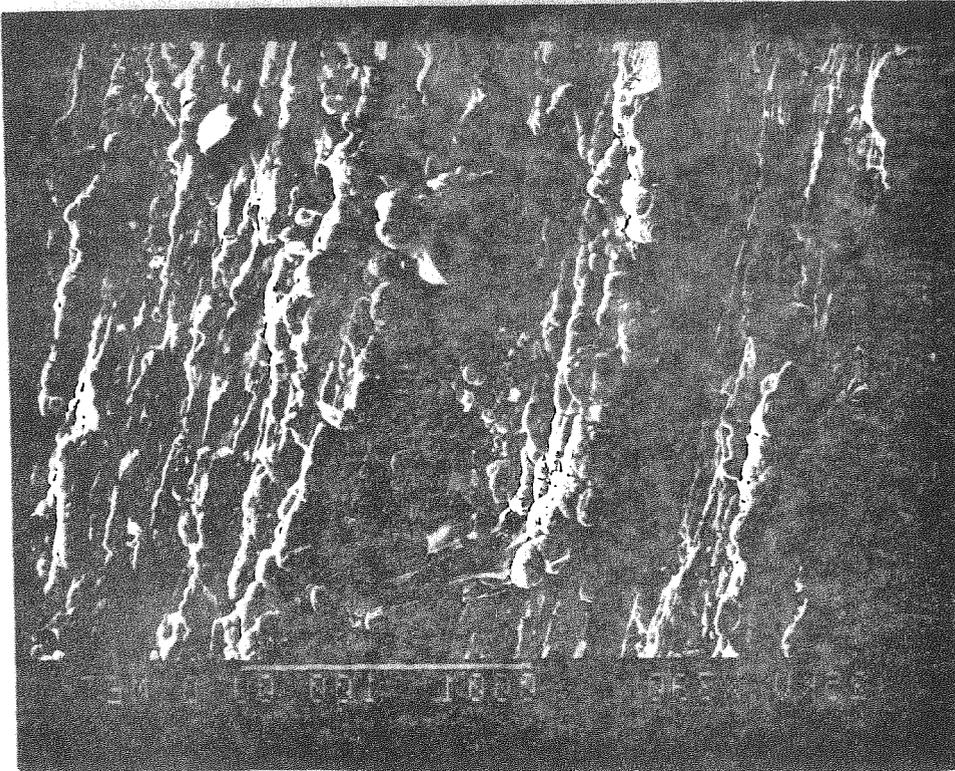
Curvas $E = f(\log I)$



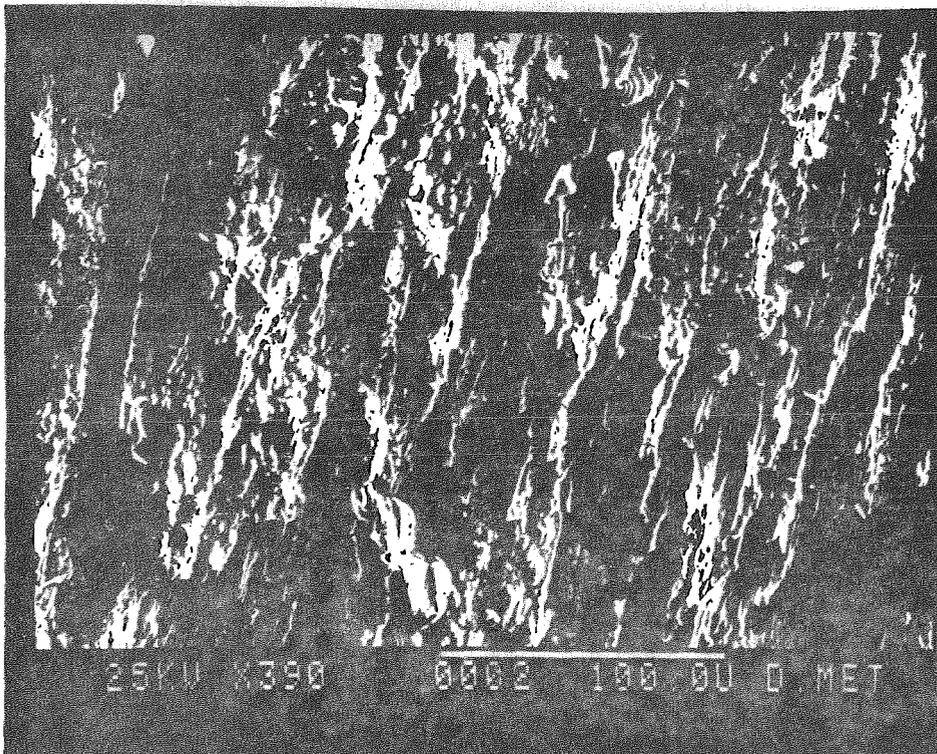
Fotografía 1.- Depósito nimocs 3



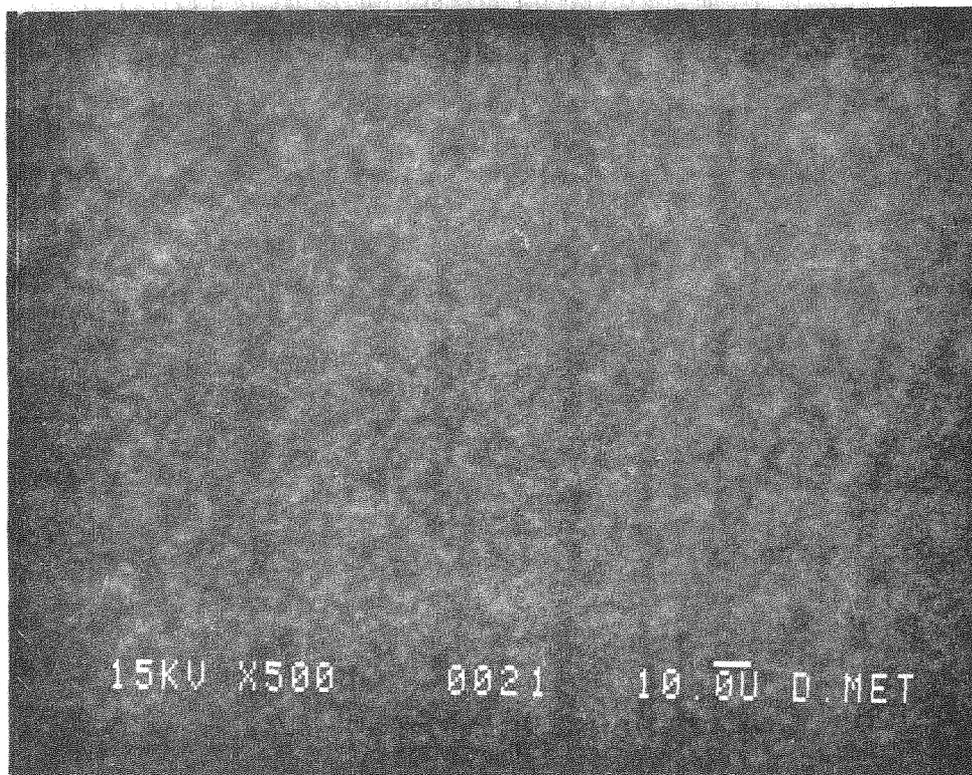
Fotografía 2.- Depósito nimocs 2
(región cercana a los glóbulos)



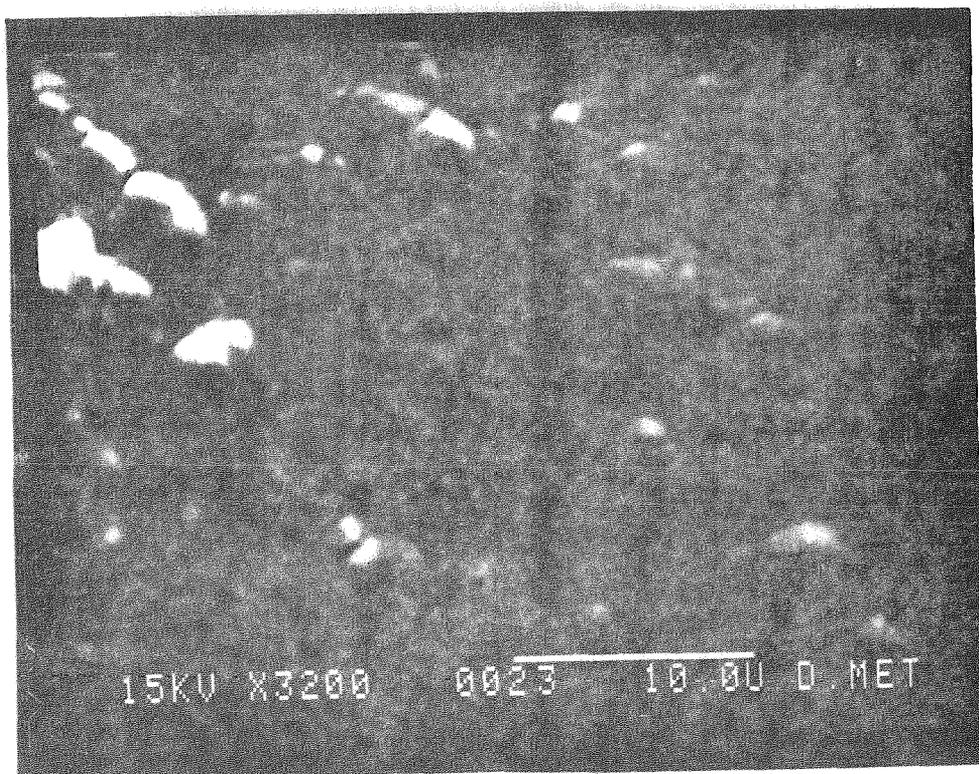
**Fotografía 3.- Depósito nimocscl 1
(punta)**



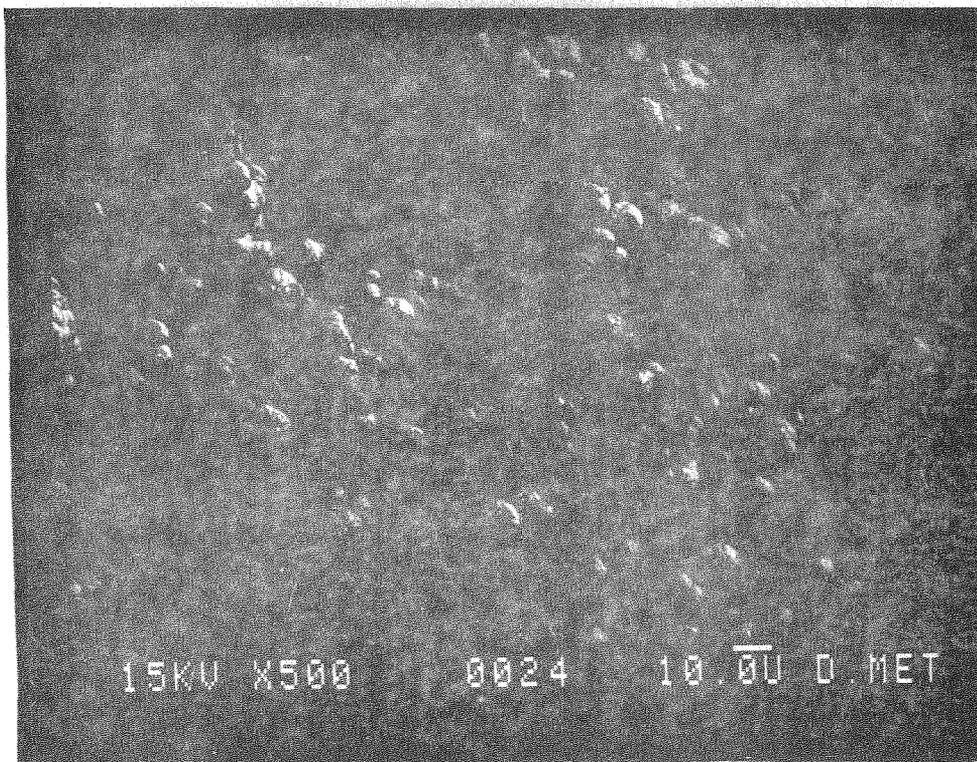
**Fotografía 4.- Depósito nimocscl 1
(centro)**



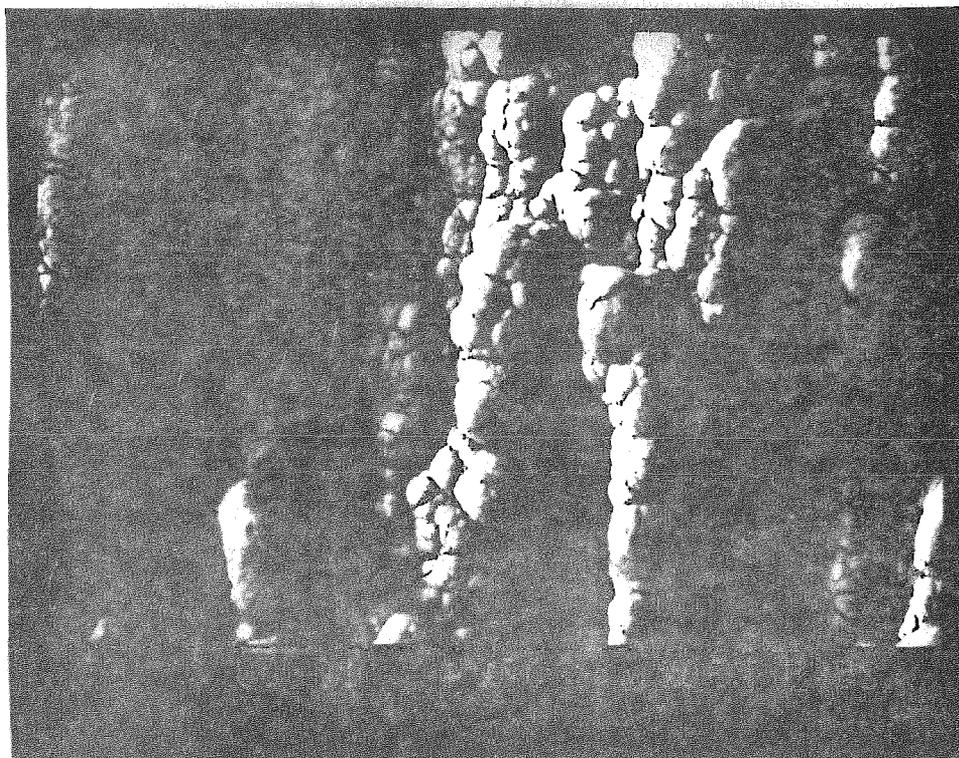
Fotografía 5.- Depósito nimo 1
(parte media)



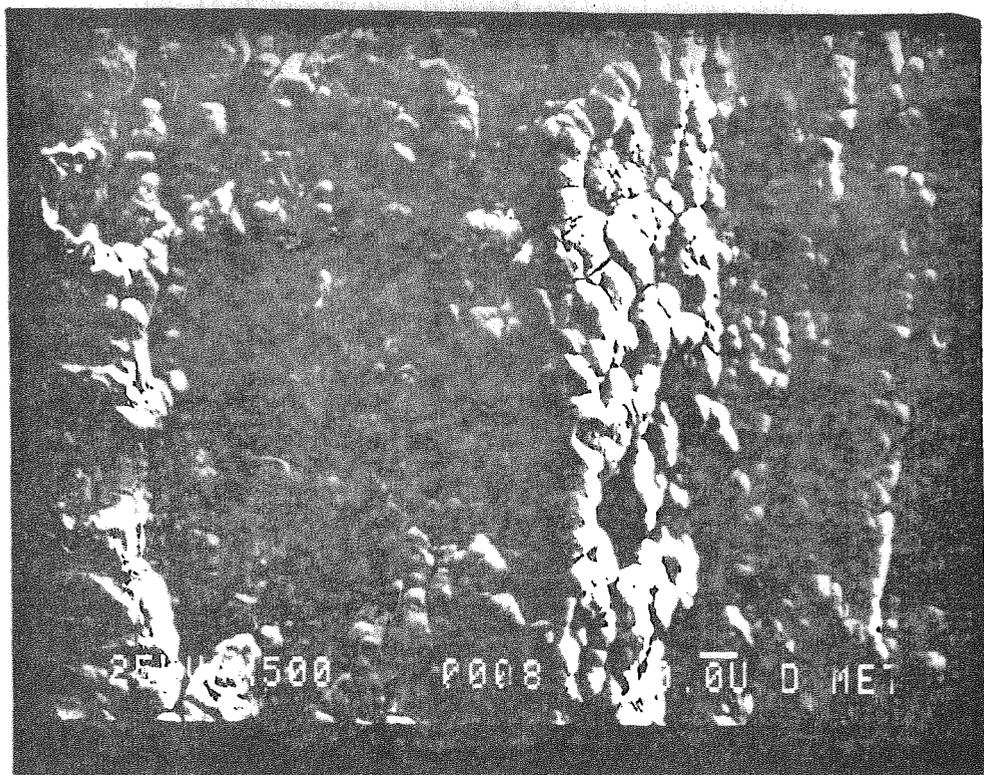
Fotografía 6.- Depósito nimo 1
(parte media mayor aumento)



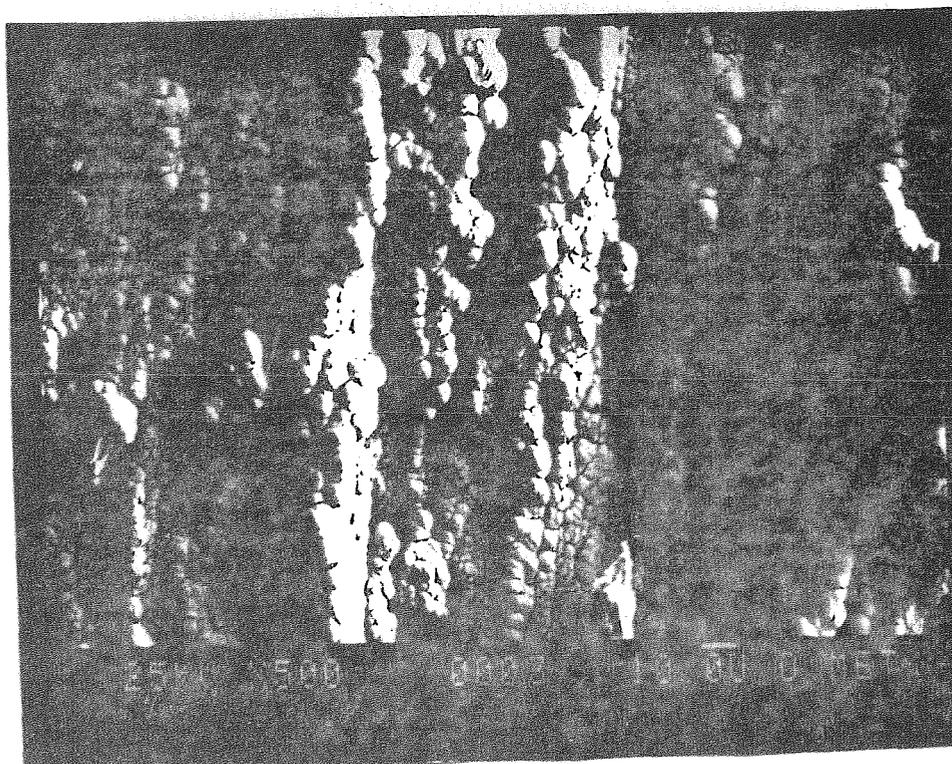
**Fotografía 7.- Depósito nimos 3
(parte media)**



**Fotografía 8.- Depósito nimocs 2T
(parte media)**



Fotografía 9.- Depósito nimocs 3T
(parte media)



Fotografía 10.- Depósito nimocs 2TQ
(parte media)

VII.- CONCLUSIONES .

Los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo permiten llegar a las siguientes conclusiones :

- * utilizando un baño de depósito a base de pirofosfatos, bicarbonatos e hidracina es posible obtener depósitos de Ni - Mo que muestran tener sobrepotenciales hasta 140 mV menores que los que se tienen utilizando acero .
- * estos depósitos son considerados como aleaciones de Ni - Mo y no como codepósitos tomando en cuenta la actividad electrocatalítica que presentan, la cual es mayor que la observada para el acero y por tanto mayor que la que posean el Ni y el Mo que se sabe tienen una actividad electrocatalítica menor que el acero para la reacción de desprendimiento de hidrógeno .
- * los depósitos obtenidos a partir de los baños 1 y 2 (baño 1 a base de pirofosfatos, bicarbonatos, hidracina y baño 2 conteniendo adicionalmente SCN^-) son los que presentan las mejores propiedades electrocatalíticas ; además presentan resistencia al tratamiento con sosa y son homogéneos lo que reduce la posibilidad de que en ellos existan zonas en las que pueda favorecerse la corrosión . Por ello podrían ser considerados como materiales alternativos en las celdas que involucren la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino .
- * la presencia de hidracina en los baños de depósito evita la formación de óxidos de níquel con grado de oxidación mayor a II , con lo que se evita que la concentración de Ni(II) en el baño de depósito decrezca demasiado de un depósito a otro y por lo tanto es posible utilizar un mismo baño para obtener varios depósitos trabajando en un intervalo de corrientes comprendido entre - 12.25 y - 49.0 mA (para un área igual a 0.24 cm^2) .
- * trabajando en un intervalo de corriente comprendido entre - 12.25 y - 49.0 mA , es posible obtener depósitos de Ni - Mo con aproximadamente la misma composición (50 % Ni , 50 % Mo) y la misma actividad electrocatalítica .
- * la presencia de SCN en los baños de depósito, además de fijar la composición del depósito, modifica la morfología e influye sobre la adherencia del depósito .

- * los depósitos obtenidos de baños que contienen Cd^{2+} , no resisten el tratamiento con sosa, lo que hace que se descarten como posibles materiales alternativos a pesar de presentar características electrocatalíticas adecuadas. La resistencia de estos depósitos al tratamiento con sosa puede mejorarse añadiendo SCN^- al baño de depósito pero con ello se disminuye su actividad electrocatalítica.
- * el tratamiento previo de los sustratos con HCl proporciona un sustrato que permite obtener depósitos con buenas características de adherencia en general, además de no desgastar apreciablemente la superficie; este tratamiento es por lo tanto recomendado para los cátodos cuya actividad se quiera mejorar por aplicación de recubrimientos de Ni - Mo a obtener por electrodeposición.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Costa, J.M. Fundamentos de Electróica. Ed. Alhambra, S.A. Madrid (1981)
- (2) Fiori, G. and Mari, C.M. Int. J. Hydrogen Energy 12 [3] 159-164 (1987)
- (3) Dotson, R.L. CHEMTECH 54-61 (1978)
- (4) Brooman, E.W. and Kuhn, A.T. J. Electroanal. Chem. 49, 325-353 (1974)
- (5) Jaksic, M.M. Int. J. Hydrogen Energy 12 [11] 727-752 (1987)
- (6) Jaksic, M.M. Electrochim. Acta 29 [11] 1539-1550 (1984)
- (7) Brooks, W.N. Chemistry in Britain 1095-1098 (1986)
- (8) Caldwell, D.L. in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. B.E. Conway et al (eds) Vol. 2 Chap. 2 Plenum Press. N.Y. (1981)
- (9) Chandran, R.R. and Chin, D.T. Electrochim. Acta 31 [1] 39-50 (1986)
- (10) Micka, K. and Rousar, I. Electrochim Acta 29 [10] 1411-1417 (1984)
- (11) Tilak, B.V. and Weinberg, N.L. AIChE Symp. Ser. 77 [204] 60-74 (1981)
- (12) Jackson, C. and Kelhan, S.F. Chemistry and Industry 397-402 (1984)
- (13) Tilak, B.V. et al in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. B.E. Conway et al (eds) Vol. 2 Chap. 1 Plenum Press. N.Y. (1981)
- (14) Rommal, H.E.G. and Morgan, P.J. J. Electrochem. Soc. 135 [2] 343-346 (1988)
- (15) Endoh, E. et al Int. Hydrogen Energy 13 [4] 207-213 (1988)
- (16) Tseung, A. Ch.Ch. and Mo Man M. Ch. British Pat. 1556452 (1979)
- (17) Hoekje, H.H. et al U.S. Pat. 3 990 957 (1976)
- (18) González, E.R. et al Int. J. Hydrogen Energy 9 [8] 689-693 (1984)
- (19) Martinson, A. and Johnson, H.B. U.S. Pat. 4 105 516 (1978)
- (20) Carlin, W.W. U.S. Pat. 4 010 085 (1977)
- (21) Kawasaki, K. and Takeshita, T. U.S. Pat. 4 170 536 (1979)
- (22) Harang, H. et al U.S. Pat. 4 171 247 (1979)
- (23) Kuo, H.C. et al U.S. Pat. 4 160 704 (1979)
- (24) Gokhale, S.D. U.S. Pat. 3 974 058 (1976)
- (25) Arul Raj, I. and Venkatesan V.K. Int. J. Hydrogen Energy 13 [9] 215-223 (1988)
- (26) Stachurski, J.Z.O. U.S. Pat. 4 354 915 (1982)
- (27) Kuo, H.C. U.S. Pat. 4 105 531 (1978)
- (28) Kuo, H.C. U.S. Pat. 4 033 837 (1977)
- (29) Kuo, H.C. U.S. Pat. 4 162 204 (1979)

- (30) Koravin, N.V. et al *Sov. Electrochem.* 14 [10] 1366-1369 (1978)
- (31) Spasojevic, M. et al *J. Appl. Electrochem.* 14, 265-266 (1984)
- (32) Brown, D.E. et al *Int. J. Hydrogen Energy* 7 [5] 405-410 (1982)
- (33) Brown, D.E. et al *Chemistry and Industry* 50-54 (1984)
- (34) Brown, D.E. et al *Electrochim. Acta* 29 [11] 1551-1556 (1984)
- (35) Brown, D.E. et al *Proc. Symp. Electrocatalysis. Vol. 82.2 Pag. 145-154. Electrochem. Soc.* (1982)
- (36) Hall, J.R. et al *U.S. Pat.* 3 291 714 (1966)
- (37) Brannan, J.R. *U.S. Pat.* 4 024 044 (1977)
- (38) Matsuura, S. et al *U.S. Pat.* 4 190 514 (1980)
- (39) Blum, W. and Hagaboom, G.B. *Principles of electroplating and electroforming.* Mc. Graw Hill Co. Inc. N.Y. (1958).
- (40) Case, L.O. and Krohn, A. *J. Electrochem. Soc.* 105 [9] 512-520 (1958)
- (41) Hovey, N.W. et al *J. Electrochem. Soc.* 110 [5] 362-366 (1963)
- (42) Lyons, E.H. Jr. *J. Electrochem. Soc.* 101 [7] 363-375 (1954)
- (43) Holt, M.L. and Vaaler, L.E. *J. Electrochem. Soc.* 94, [2] 50-58 (1948)
- (44) Nee, C.C. et al *J. Electrochem. Soc.* 135 [5] 1100-1103 (1988)
- (45) Clark, W.E. and Lietzke, M.H. *J. Electrochem. Soc.* 99 [6] 245-249 (1952)
- (46) Ernst, D.W. and Holt, M.L. *J. Electrochem. Soc.* 105 [11] 686-692 (1952)
- (47) Lyons, E.H. Jr. *J. Electrochem. Soc.* 101 [7] 376-381 (1954)
- (48) Ernst, D.W. et al *J. Electrochem Soc.* 102 [8] 461-469 (1955)
- (49) Baes, C.F. and Mesmer, R.E. *Hydrolysis of cations.* Wiley Interscience. N.Y. 1976
- (50) Dellien, I. et al *Chem. Rev.* 76 [3] 283-310 (1976)
- (51) Rojas, A. y González, I. *Informe PROIDES- SEP* (1988)
- (52) Pourbaix, M. *Atlas d' Equilibres Electrochimiques.* Gauthier-Villars. Paris (1963)
- (53) Rinbom, A. *Formación de Complejos en Química Analítica.* Ed. Alhambra, S.A. Madrid (1979)
- (54) Lurie, J. *Handbook of Analytical Chemistry.* MIR Publishers. Moscow (1975)
- (55) Conway, B.E. et al *J. Electrochem. Soc.* 130 [9] 1825-1836 (1983)
- (56) Hing, C.J.H. *AICHE Symp. Ser.* 77 [204] 46-59 (1981)
- (57) Béranger, G. et Dabosi. F. (Eds) *Corrosion et protection des metaux.* Editions du CNRS. Paris (1981)
- (58) Lingane, J.J. and Jones, S.L. *Anal. Chem.* 23 [12] 1798-1806 (1951)
- (59) Campbell, F. and Von Fraunhofer, J.A. *Surf. Tech.* 5, 345-367 (1977)
- (60) Sallo, J.S. and Fisher, R.D. *J. Electrochem. Soc.* 107 [9] 277-280 (1960)

- (61) Costavaras, Th. Ap. et al J. Electrochem. Soc. 120 [7] 867-874 (1973)
- (62) Harrison, J.A. and Thirsk, H.R. en Electroanalytical Chemistry. A.J. Bard (ed)
Vol. 5 Marcel Dekker. N.Y. (1970)
- (63) Dorsch, R.K. Electroanal Chem. 21, 495-508 (1969)
- (64) Britton, H.S. Hydrogen Ions. Their determination and importance in pure and industrial chemistry. Vol II. D.Van Nostrand Co. London (1956) 4Th. Ed.
- (65) Conway, B.E. et al Int. J. Hydrogen Energy 12 [9] 607-621 (1987)
- (66) Kenjo, T. Electrochim. Acta 33 [1] 41-46 (1988)