

Electroquímica del Ni. III

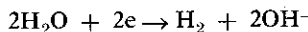
Desprendimiento de H₂ como reacción colateral a la deposición electroquímica del Ni a partir de soluciones amoniacaes

H. BARTELT, C. NÚÑEZ Y G. VIDAL

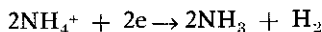
*Universidad de Humboldt, Berlín R.D.A. y Grupo de Electroquímica,
Dpto. de Química-Física, Universidad de La Habana, Cuba*

Recibido: 27 de febrero de 1978

ABSTRACT. The side reaction in the deposition of nickel from ammonia solutions has been studied. It was shown that the side reaction is not:



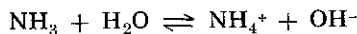
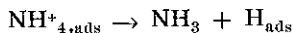
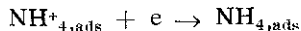
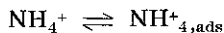
as is usual for alkaline solutions, but the discharge occurs throughout the reaction:



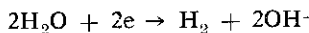
The approximate order of the reaction on sulfate ammonia was determined to 0.5. This was interpreted by the incomplete dissociation of this supporting electrolyte, which occurs in two steps, of which only the first has importance. The ammonia that is formed in the discharge reaction, reacts instantaneously forming ammonium ions. The reaction order for the ammonium ions and the ammonia are determined:

$$Z_{e,\text{NH}_4^+} \sim 1 \text{ and } Z_{e,\text{NH}_3} \sim 1$$

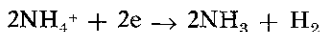
With this results we proposed the following mechanism for the side reaction:



RESUMEN. Se estudió la reacción colateral en la deposición del Ni en soluciones amoniacaes: el desprendimiento de hidrógeno. Esta reacción no ocurre a través de:



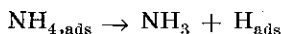
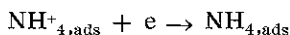
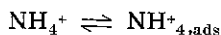
sino como descarga de los iones amonio:



El orden de aproximadamente 0.5 para el sulfato de amonio se ha interpretado como producto de la disociación parcial que sufre la sal. El amoniaco que se forma por la descarga del ion amonio se transforma posteriormente en el ion que le dio origen. Se determinaron los órdenes de reacción obteniéndose:

$$Z_{r,\text{NH}_4^+} \sim 1 \quad \text{y} \quad Z_{r,\text{NH}_3} \sim 1$$

Finalmente, a partir de estos valores se propuso un mecanismo para esta reacción colateral:



INTRODUCCION

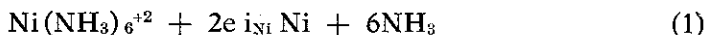
En una reacción electroquímica de aplicación industrial deben tenerse en cuenta 3 condiciones: alto rendimiento de la corriente con un consumo mínimo de energía, obtención de un producto muy puro y formación pequeña de productos colaterales.

El consumo de energía es mínimo para sobrevoltajes anódico y catódico pequeños, la densidad de corriente y su rendimiento son grandes. La supresión o control de las reacciones colaterales puede hacer disminuir considerablemente, también, el consumo de energía de la reacción principal.

Aplicando las leyes de la cinética electroquímica pueden determinarse los principales parámetros electroquímicos de una reacción técnicamente importante.

Para la determinación de la cinética de una reacción es preciso el conocimiento exacto de las reacciones totales que ocurren en los electrodos.

En la electrodeposición del Ni a partir de soluciones amoniacaes¹⁻³ tiene lugar como reacción principal, el siguiente proceso:

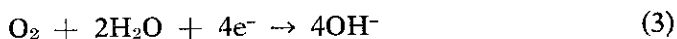


Inicialmente, supusimos como reacción colateral a $\text{pH} \sim 10$ la siguiente:



Esta reacción, según Bockris y Watson⁴ tiene lugar a $\text{pH} > 8$, independientemente de la concentración de los iones hidrógeno. Este resultado fue confirmado por Kaptsan y Jofa⁵.

Otra reacción colateral posible es la reducción catódica del oxígeno según la ecuación total:



Cuya influencia en la electrodeposición del Ni ha sido discutida en un trabajo anterior².

De este modo la corriente catódica está compuesta de dos contribuciones parciales, la de la electrodeposición del Ni, i_{Ni} , y la del desprendimiento de hidrógeno, i_{H_2} , esto es:

$$i_c = i_{\text{Ni}} + i_{\text{H}_2} \quad (4)$$

Sólo la corriente catódica total, es decir, i_c puede medirse mediante el circuito externo a la celda; pero determinando por métodos químico-analíticos las cantidades de sustancia producidos en las reacciones parciales, puede mediante las leyes de Faraday, conocer las densidades de corriente parciales i_{Ni} e i_{H_2} .

Para nosotros resulta de especial interés el por ciento de la densidad de corriente total que concierne la electrodeposición del Ni, esto es su rendimiento R.

$$\frac{i_{\text{Ni}}}{i_c} \times 100 = R(\%) \quad (5)$$

Al aplicar esta ecuación suponemos que para este rango de sobrevoltaje tan alto, tanto la reacción principal como la colateral no pueden ocurrir inversamente, es decir, las reacciones inversas en las ecuaciones (1 y 2) son despreciables⁶.

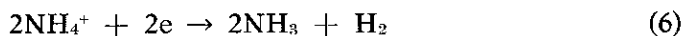
La reacción principal y colateral son en general independientes una de otra. Lo único en común que tienen estos dos procesos es que ambas ocurren al mismo potencial de electrodo.

De las investigaciones de Heusler⁷ y Heusler y Gaiser⁸ en Co y Ni es conocido que en el rango potencial entre $E = -1000$ y -1300 mV V. S. E.C.S. a $\text{pH} = 10$, la reacción de transferencia según la ecuación (1) es el paso determinante del proceso.

La velocidad de la transferencia depende del estado de la superficie del metal, que puede variar por adsorción de sustancias disueltas en el electrólito, así como con el potencial y con el tiempo⁸.

Nuestros estudios sobre la deposición electroquímica del Ni fueron realizados utilizando una corriente catódica de $i = 20$ mA/cm² en un rango de potenciales en que vale la ecuación de Tafel.

En trabajos anteriores ha sido reportado³ que la reacción colateral que acompaña este proceso, que consiste en el desprendimiento de hidrógeno, depende por una parte de la concentración de amoniaco y, por otra de la concentración del ion amonio y ocurre según la reacción neta siguiente:



Este resultado es diferente al reportado en la literatura para soluciones alcalinas (ecuación 2).

Para estudiar la reacción que representa la ecuación (6) en la deposición del Ni según ecuación (1) hemos investigado la dependencia de la primera con la concentración. Teniendo en cuenta nuestros resultados anteriores² debíamos esperar que la concentración del NH_3 influyera en la deposición del Ni. Para la determinación cuantitativa de la dependencia con las concentraciones de ambas sustancias es necesario determinar los órdenes de reacción respecto al amoniaco y al ion amonio.

Supongamos que las reacciones estudiadas, (la descarga de los iones amonio) en un cierto rango de concentración está determinada por el paso de transferencia, entonces se cumple, según Butler⁹, Erdey-Cruz y Volmer¹⁰ así como Frunkin¹¹ la siguiente expresión:

$$i' = k_+' \cdot C_r \cdot \exp \frac{(1 - \alpha)ZFE}{RT} - k_-' \cdot C_o \cdot \exp - \frac{\alpha ZFE}{RT} \quad (7)$$

El primer término de la ecuación describe la corriente parcial para la reacción anódica y el segundo corresponde al proceso catódico. Teniendo en cuenta que en nuestro caso el estudio se realiza, en la parte catódica, en la región de Tafel, entonces la corriente catódica podrá expresarse por la siguiente corriente parcial:

$$i_- = K' \cdot C_o \cdot \exp - \frac{\alpha ZFE}{RT} \quad (8)$$

donde C_o es la concentración de los iones amonio que se reducen en este proceso de electrodos según ecuación (6).

Cuando las sustancias S_r y S_o se encuentran en un equilibrio que se establece antes de la reacción electroquímica con otras sustancias S_j que no toman parte directamente en esta reacción podemos expresar C_o y C_r según Vetter^{12,13} como:

$$C_o = K_o \cdot C_j^{z_{o,j}} \cdot C_i^{z_{o,i}} \quad (9a)$$

$$C_r = K_r \cdot C_j^{z_{r,j}} \cdot C_i^{z_{r,i}} \quad (9b)$$

donde K_o y K_r son las constantes de equilibrio, $Z_{o,j}$ y $Z_{r,j}$ son los órdenes de reacción electroquímica anódica y catódica respectivamente.

Sustituyendo (9a y 9b) en (8) se obtiene para la reacción de transferencia y su dependencia de la concentración en el cátodo:

$$i_- = K \cdot K_o \cdot C_j^{z_{o,j}} \cdot C_i^{z_{o,i}} \cdot \exp - \frac{-\alpha ZFE}{RT} \quad (10a)$$

y para el ánodo:

$$i_+ = k_+ \cdot K_r \cdot C_j^{z_{r,j}} \cdot C_i^{z_{r,i}} \exp \frac{(1 - \alpha)ZFE}{RT} \quad (10b)$$

Según estas ecuaciones se puede determinar para cualquier sustancia S_j su orden de reacción anódico y catódico. Este puede tomar valores como 1 ó 0 en dependencia de si la sustancia toma o no parte en la reacción electrodica.

Aplicando logaritmo y derivando parcialmente respecto a las diferentes concentraciones de la ecuación (10) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \log i_-}{\log C_j} \right) C_{k,E} = Z_{o,j} \quad (11a)$$

$$\left(\frac{\partial \log i_+}{\log C_j} \right) C_{k,E} = Z_{r,j} \quad (11b)$$

Es decir, podemos determinar el orden de reacción respecto a una especie dada, estudiando la variación de i al variar su concentración cuando se mantienen constante todas las demás concentraciones y el potencial del electrodo.

En este trabajo con el auxilio de las ecuaciones (11a y 11b) comprobaremos si el NH_3 y el NH_4^+ toman parte en las reacciones del electrodo y determinaremos las órdenes de reacción respecto a ellos.

PARTE EXPERIMENTAL

El equipo y el método empleados para las mediciones han sido ya descritos en publicaciones precedentes^{2,3}.

En trabajos anteriores^{2,3} se concluyeron cuestiones primordiales:

1. La reacción colateral (6) debía ser investigada cuantitativamente. Según nuestros resultados esta reacción consume aproximadamente un 20% de la corriente total. Para separar i_{Ni} e i_{H_2} procederemos de la forma siguiente: determinaremos coulométricamente el Ni depositado y de la diferencia con la carga total que ha circulado y el tiempo de deposición, se calcula la densidad de corriente para la reacción colateral (6) según las ecuaciones (4 y 5).
2. La concentración de los iones hexamino níquel II se mantuvo constante en todos los experimentos en un valor de 0.2 M y con lo que se

mantuvo constante la concentración de amoniaco libre. Las concentraciones de iones amonio, se variaron mediante la adición de sulfato de amonio en un rango de 0.2 hasta 2N. La fuerza iónica no se mantuvo constante. Según Bjerrum¹⁴ la constante de estabilidad de no mantener constante la fuerza iónica consiste en que la actividad de los iones de níquel y amonio varía.

Las concentraciones de NH₃ libre en las distintas mediciones fue de 1, 2, 4, 6 y 8N.

3. Una complicación más es la exigencia de la constancia del potencial según la ecuación (11). El electrodo de níquel en soluciones amoniales posee un potencial de reposo y no de equilibrio. Nosotros hemos depositado el Ni a una densidad de corriente constante, $i_c = 20$ mA/cm² en un rango en que se observa una buena deposición del Ni, así como una buena constancia del potencial también.

RESULTADOS Y DISCUSION

Efecto de la variación de la concentración de los iones NH₄⁺

Para determinar la dependencia con la concentración de esta especie se mantuvo constante la concentración de sulfato de níquel y de amoniaco y se adicionó una cantidad creciente de sulfato de amonio.

En la Fig. 1 se representa la densidad de corriente i_{H_2} , de la reacción colateral en función de la concentración de sulfato de amonio.

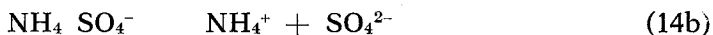
Del aumento de la densidad de corriente con la concentración de iones amonio, se puede inferir que estos iones suministran el H(I) para la descarga, que ocurriría según:



De la Fig. 1, utilizando la ecuación (11) puede determinarse el orden de reacción respecto a la concentración del sulfato de amonio obteniéndose:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{(NH_4)_2SO_4}} \right)_{C_{NH_3}, E} = Z_{(NH_4)_2SO_4} = 0.45 \pm 0.02 \quad (13)$$

El valor del orden encontrado es explicable por la disociación en pasos que sufre el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, es decir:



Suponiendo que la disociación ocurre sólo hasta el primer paso se explica perfectamente el orden de reacción obtenido para los iones amonio que es aproximadamente:

$$Z_c, \text{NH}_4^+ = 1$$

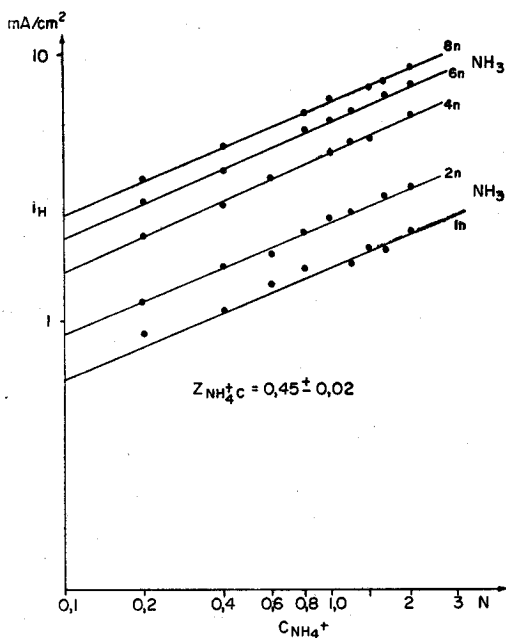


Fig. 1. Corriente parcial de hidrógeno en función de la concentración del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ manteniendo constante la concentración del NH_3 .

Efecto de la variación de la concentración de NH_3

De la Fig. 1 puede, asimismo, determinarse el orden de reacción con respecto al NH_3 : obteniéndose la densidad de corriente a una concentración constante de sulfato de amonio, (en nuestro caso 1N en $(NH_4)_2SO_4$) se puede obtener el orden de la pendiente de la recta $\log i - \log C_{NH_3}$ obtenida:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{NH_3}} \right)_{C_{NH_4^+}} = Z_{NH_3} = 0.78 \quad (15)$$

Este valor difiere bastante de 1, la que puede explicarse teniendo en cuenta que se han empleado las concentraciones analíticas y no las actividades correspondientes que sería lo indicado para concentraciones tan altas. Este efecto hace que el valor obtenido sea aceptable.

Así hemos demostrado la influencia de los iones amonio y del amoniaco en el desprendimiento de hidrógeno que ocurre como reacción colateral en la deposición del níquel.

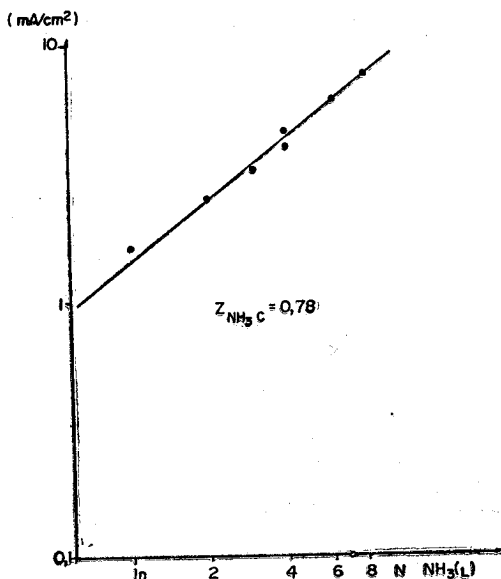


Fig. 2. Corriente parcial de hidrógeno en función de la concentración del NH_3 , manteniendo constante la concentración del $(NH_4)_2SO_4$, 1N.

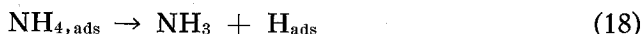
Proponemos el siguiente mecanismo de reacción¹⁵:



después estos iones adsorbidos se descargan en la superficie del electrodo de Ni según:



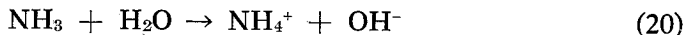
esta es la reacción de transferencia donde se forma un complejo inestable, el cual se descompone según:



La recombinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos en metales del grupo del Fe en soluciones alcalinas es un proceso lento¹⁶:



La molécula de amoniaco formada según la reacción (18) reacciona rápidamente según:



Transformándose otra vez en iones amonio que reaccionan según la ecuación (16).

REFERENCIAS

1. ERIKSRUD E. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60, 41, 1975.
2. BARTELT H., NUÑEZ C. Y VIDAL G. *Revista Cenic, Ciencias Físicas*, 9, 11, 1978.
3. BARTELT H., NUÑEZ C. Y VIDAL G. *Revista Cenic, Ciencias Físicas*, 9, 125, 1978.
4. BOCKRIS J. AND WATSON R. *J. Chim. Phys.*, 49, 70, 1952.
5. KAPTSAN O. AND JOFA S. *Zhur. Fiz. Chim. (RUS)* 26, 193, 1952.
6. KORTÜM G. *Treatise on Electrochemistry* (tomado de la edición 1963) Ed. Revolucionaria, Cuba, 1972.

7. HEUSLER K. E. *Z. Elektrochem.*, *71*, 620, 1967.
8. HEUSLER K. E. AND GAISER L. *Electrochim. Acta*, *13*, 59, 1968.
9. BUTLER J. *Trans. Faraday. Soc.*, *19*, 729, 1924.
10. ERDEY-CRUZ T. AND VOLMER M. *Z. Phys. Chem., A* *150*, 203, 1930.
11. FRUNKIN A. N. *Z. Phys. Chem., A* *164*, 121, 1933.
12. VETTER K. J. *Elektrochemiseke. Kinetik*. Springer-Verlag. Berlin Göttinger Heidelberg, 1961.
13. VETTER K. J. *Trans. Symp. Electrode Processes* Wiley, New York, 47, 1961.
14. BJERRUM J. *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son Copenhage, 1941.
15. ERDEY-CRUZ T. *Kinetic der Elektrodenprozesse* Akadémia Kiado Budapest, 219, 1975.
16. WEINIGER J. L. AND BREIER M. *J. Elektroden Soc.*, *111*, 707, 1964.