

DAVID MENDEZ SOARES

zilem

**TÉCNICAS ELÉTRICAS PARA
CARACTERIZAÇÃO DE
ELETRODOS EM CÉLULAS
ELETROQUÍMICAS**

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Elétrica

1990

Este exemplar corresponde
à redação final da Tese defendida
por: David Mundy Soares e
aprovada pela comissão julgadora
em 30 de maio de 1990.
Omar Teschke

Orientador:

Prof. Dr. Omar Teschke *Omar*

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Elétrica.

Maio de 1990.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que participaram deste trabalho e que de uma maneira direta ou indireta influenciaram para a realização do mesmo.

Especialmente agradeço a: Tito, mãe, Omar, Elke, Paulo, Mário, Juca, Zé Roberto, Luis, Maurício, Wilson, Bernardo, Richard, Kleinman, Galembeck, Chico, Anderson, e, Conceição pelo trabalho de formatação e datilografia.

*“Pois tudo está no alto, nada está embaixo.
Mas assim parece apenas para aqueles que
não tem o conhecimento”.*

Odes de Salomão, 34.

ÍNDICE

ABSTRACT	I
----------------	---

RESUMO.....	II
-------------	----

CAPÍTULO – 1

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

CAPÍTULO – 2

INTRODUÇÃO TEÓRICA	6
--------------------------	---

2.1 – Interface Eletrodo/Eletrólito	6
2.2 – Célula Eletroquímica	9
2.3 – Equação de Buttler-Volmer	13
2.4 – Curvas de Tafel.....	20
2.5 – A Equação de Nernst	23
2.6 – Bloqueio do Eletrodo por Elementos Adsorvidos	24
2.7 – Pseudo Capacidade	27
2.8 – Modelo Elétrico da Interface	32
Referências Bibliográficas do Capítulo 2.....	35

CAPÍTULO – 3

EXPERIMENTAL.....	36
-------------------	----

3.1- Célula Eletroquímica	36
3.1.1 - Célula Eletroquímica para Simular um Eletrolizador Real	36
3.1.2 - Célula de Testes	40

3.1.3 - Eletrodos de Referência	43
3.1.4 - Eletrólito	49
3.2 – Aparelhos e Técnicas Empregadas	49
3.1.2 - Limpeza do Eletrodo	49
3.2.2 - Eletrodeposição Contínua (<i>CC</i>)	51
3.2.3 - Eletrodeposição Pulsada de Eletrodos	52
3.2.4 - Potenciostato	55
Potenciostato e Galvenoplastia	56
Descrição do Circuito	59
3.2.5 - Fonte Pulsada para Galvanoplastia	65
Descrição do Aparelho	66
3.2.6 - Técnica Pulsada	72
3.2.7 - Caracterizador de Superfícies	72
Descrição dos Circuitos	76
3.2.8 - Caracterizador Sinusoidal	85
- Descrição do Circuito	86
3.2.9 - Caracterizador por Interrupção do Eletrodo de Prova (<i>CIEP</i>)	88
- Arranjo Experimental	89
- Circuito de Interrupção de Eletrodos	89
3.2.10 - Decaimento da Tensão da Interface Submetida a Pulsos de Corrente	93
Sistema Experimental	93
O Decaimento da Tensão da Interface	95
Referências Bibliográficas do Capítulo 3	100

CAPÍTULO – 4

RESULTADOS

4.1 – Eletrodeposição Pulsada de Níquel	103
4.1.1 - Eletrodeposição de Níquel em Malhas de Latão.	103
4.1.2 - Eletrodeposição Pulsada de Níquel em Ferro ...	113
4.2 – Caracterizadores de Eletrodos	116

4.2.1 - Caracterizador por Interrupção de Eletrodo de Prova	116
4.2.2 - Caracterizador Sinusoidal	118
4.3 - Medidas do Decaimento da Tensão Elétrica da Interface	120
Referências Bibliográficas do Capítulo 4	132

CAPÍTULO – 5

DISCUSSÃO

5.1 – Eletrodeposição Pulsada de Níquel	135
- Região Catódica e Eletrodeposição de Níquel	135
5.1.1 - Eletrodeposição Pulsada de Níquel em Malhas de Latão	140
5.1.2 - Eletrodeposição Pulsada de Níquel em Chapas de Ferro	143
5.2 – Caracterizadores de Eletrodos	145
Caracterizador por Interrupção de Eletrodo de Prova	145
Caracterizador Sinusoidal	146
5.3 – Método da Interrupção da Corrente e o Relaxamento da Tensão da Interface	147
5.4 – Mecanismos da <i>REH</i>	154
Referências Bibliográficas do Capítulo 5	167

CAPÍTULO – 6

CONCLUSÃO

APÊNDICE

ABSTRACT

In this work we developed a series of electronic equipments which generate current or potential waveshapes appropriated for the study of the several aspects of the eletrochemical processes. Detailed circuits and a description of the apparatus are presented, associated with its corresponding technique: (a) current interruption technique for carактерizing electrode interfaces; (b) pulsed current deposition technique, for a controlled metal film deposition; (c) narrow width current pulses technique for carактерizing the *EMF* decay of the eletrochemical processes.

Our measurements were in good agreement with those reported in the literature suggesting that the methods presented here are a new and convenient form of characterizing electrode processes.

The applications of narrow width pulses to an electrochemical cell simulating alkaline water electrolyzers, shows that the *REH* (Hydrongen Evolution reaction) kinetics is gradually modyified by the current. We propose that this is due to the variation of the density of state function of the polycrystal nickel surface due to a gradual absorption of the hydrogen, forming a nickel hydride.

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos uma série de equipamentos eletrônicos que geram formas de onda de corrente ou tensão apropriadas para o estudo e conhecimento dos diversos processos eletroquímicos. Apresentamos os circuitos elétricos detalhados juntamente com a descrição dos mesmos, das formas de onda de corrente e tensão empregadas e das técnicas em que se basearam: (a) interrupção da corrente para a caracterização da interface; (b) deposição com corrente pulsada para o controle dos filmes depositados; (c) aplicação de pulsos estreitos de corrente para a caracterização do decaimento temporal da ddp dos processos eletroquímicos.

As medidas obtidas estão em estreita concordância com os reportadas na literatura sugerindo que os métodos utilizados são uma nova e conveniente forma de caracterização de processos eletródicos.

A aplicação de pulsos estreitos de corrente à célula eletroquímica para eletrólise da água mostrou que a cinética da *REH* (Reação de Evolução de Hidrogênio) é gradualmente modificada pelos pulsos. Propomos que essa alteração é causada pela variação da função densidade de estados da superfície do policristal níquel devido à gradual absorção de hidrogênio, formando hidreto de níquel.

CAPÍTULO – 1

INTRODUÇÃO

Os eletrolizadores industriais empregados na produção de gás hidrogênio e oxigênio utilizam em geral eletrodos de ferro recobertos com níquel eletrodepositado.

Nestes eletrodos, em um meio alcalino, é feita a eletrólise da água. A performance dos eletrodos da célula eletroquímica, esta estreitamente ligada ao catalizador e à morfologia do depósito e é dada pelo traçado das curvas de corrente e diferença de potencial das respectivas interfaces eletrodo/eletrólito.

O objetivo deste trabalho é o estudo da interface metal/líquido em células eletroquímicas utilizando novas técnicas, que utilizam circuitos eletrônicos rápidos especialmente construídos e configurações especiais de eletrodos.

A físico-química da interface sólido/líquido será analisada em função da sua resposta à aplicação de pulsos elétricos rápidos, com intensidades e duração temporal controladas. Estas técnicas foram empregadas na galvanoplastia onde controlamos a morfologia e aderência dos filmes de níquel eletrodepositados e na caracterização da atividade eletrocatalítica de eletrodos.

Os equipamentos utilizados foram projetados e desenvolvidos no laboratório para atenderem aos requisitos impostos pelos sistemas eletroquímicos. Utilizamos amplificadores operacionais com laços de realimentação para controle, chaves analógicas e eletrônica convencional; nos circuitos de chaveamento de potência usamos chaves de estado sólido (*SCR's* e *TRIAC's*). Este procedimento permite o projeto de equipamento dedicado a caracterização da interface líquido/metal e pode fornecer resultados superiores aos obtidos com aparelhos comerciais de uso geral.

O trabalho foi dividido em 5 capítulos, sendo o capítulo 1 a introdução geral, onde é descrito o plano do trabalho. O capítulo 2 descreve de uma maneira objetiva as equações de Nernst, Butler - Volmer e os efeitos de intermediários adsorvidos no eletrodo. O capítulo 3 é uma descrição detalhada dos circuitos dos aparelhos desenvolvidos e das técnicas empregadas no mesmo e dos sistemas eletroquímicos estudados. O potenciostato de 10A, o caracterizador de eletrodos por interrupção de corrente, o caracterizador sinusoidal, a fonte pulsada para eletrodeposição, as células eletroquímicas, os eletrodos de referência com resposta rápida, as técnicas de interrupção da corrente e da queda temporal da tensão após a aplicação de pulsos de corrente são descritas neste capítulo. No capítulo 4 mostramos os resultados das medidas obtidas com os diversos aparelhos e técnicas, através de gráficos e fotografias. No capítulo 5 discutimos os resultados obtidos relativos ao desempenho dos aparelhos desenvolvidos e à sua aplicação na eletrodeposição pulsada de níquel. Também, com a ajuda dos dados obtidos no capítulo 4 relativos à evolução de H_2 formulamos e discutimos uma hipótese sobre o comportamento do eletrodo de níquel na reação de evolução de H_2 .

Finalizamos o trabalho mostrando as conclusões obtidas e com sugestões para o melhoramento das técnicas apresentadas. Cópias dos trabalhos publicados durante o desenvolvimento da tese estão no Apêndice.

CAPÍTULO – 2

INTRODUÇÃO TEÓRICA

Neste trabalho, desenvolvemos métodos elétricos como ferramenta para o estudo de sistemas eletroquímicos. A aplicação destes métodos requer um conhecimento dos princípios fundamentais de reações eletródicas e das propriedades elétricas da interface eletrodo/eletrólito. É objetivo deste capítulo introduzir os termos e os conceitos empregados na descrição das reações eletródicas na interface, assim como deduzir as principais equações da cinética eletroquímica envolvida.

2.1 – INTERFACE ELETRODO/ELETRÓLITO

Quando mergulharmos uma peça de metal (eletrodo) numa solução (eletrólito) estaremos provocando uma anisotropia na solução devido à interface assim formada. Devido à anisotropia, o alinhamento dos dipolos e a distribuição das cargas móveis será diferente na interface em relação ao que era na solução. Essa redistribuição dos íons e dos dipolos é responsável pela formação de uma *ddp* (diferença de potencial) na interface⁽¹⁾. Numa solução concentrada (*KOH* 30% em peso por exemplo) essa redistribuição se dará numa região muito próxima do eletrodo, cerca de 6 a 10 Å aproximadamente^(1,4), o que provocará uma alta intensidade

de campo elétrico pois as *ddps* da interface são geralmente de algumas centenas de milivolts. A Fig. 2.1 mostra duas configurações possíveis de interfaces em função da adsorção de íons na superfície. Na Fig.2.1-a temos a dupla camada elétrica. A primeira camada de moléculas sobre o eletrodo é constituída de dipolos de água adsorvidos. Sobre estes temos uma segunda camada constituída de cátions solvatados. A linha que une o centro destes cátions constitui o plano exterior de Helmholtz (*PEH* ou *OHP* = Outer Helmholtz Plane). Como vemos, temos o equivalente a um capacitor elétrico plano onde uma das placas é o eletrodo e a outra é o *PEH*. Devido à interface catódica não apresentar, em geral íons adsorvidos, a capacitância é determinada por moléculas d'água que solvatam o eletrodo e hidratam o íon, o qual devido a isso, pouca influência tem na capacidade^(2,4,5) que é da ordem de⁽⁵⁾ $16\mu F/cm^2$ nas condições normais de temperatura e pressão.

Na Fig. 2.1-b temos uma configuração de interface que ocorre quando ânions e alguns cátions grandes perdem a camada primária de solvatação á medida que se aproximam da interface e são adsorvidos na superfície do eletrodo⁽²⁾. O plano formado passando pelo centro desses íons constitui o plano interior de Helmholtz (*PIH*) e forma uma tripla camada elétrica cuja capacidade varia com o potencial elétrico e com o tipo de ânion adsorvido.

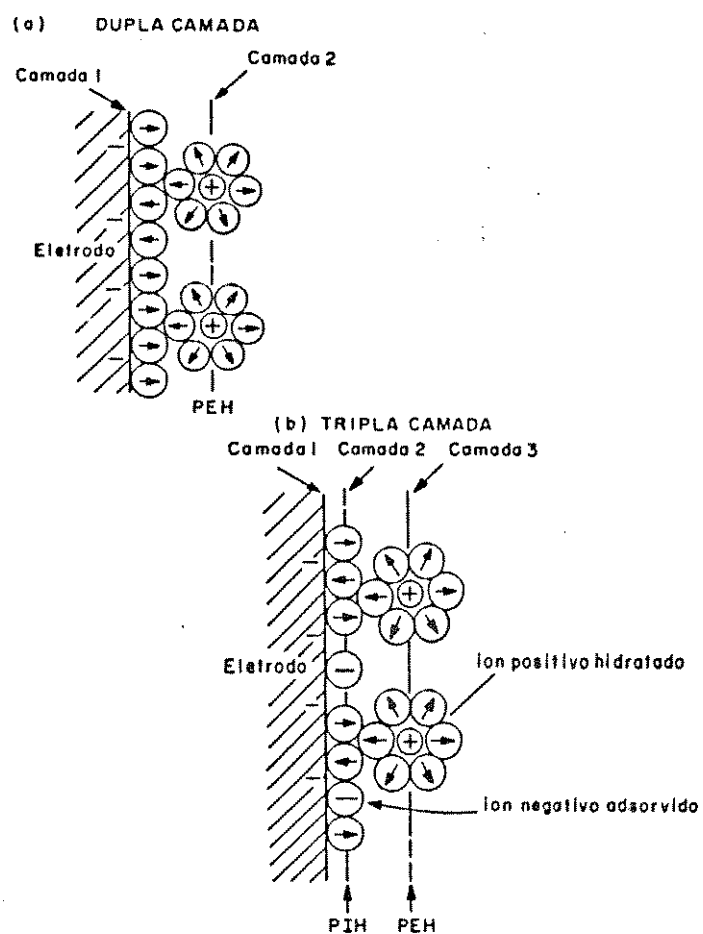


Fig. 2.1 – (a) dupla camada elétrica e *PEH*, (b) tripla camada elétrica e *PIH* (A camada difusa não é considerada)

2.2 – CÉLULA ELETROQUÍMICA

É quase impossível experimentalmente modificar ou medir as características de somente uma interface como a descrita no item 2.1. (Fig. 2.1). Para fazê-lo necessitamos inserir na solução um segundo eletrodo “medidor” ou “atuador” formando uma segunda interface. A este conjunto de duas interfaces chamamos de célula eletroquímica.

Na Fig. 2.2 mostramos um exemplo de uma célula eletroquímica constituída de um eletrodo de platina e outro de prata mergulhados numa solução 1N de ácido clorídrico. No eletrodo de platina temos ainda um borbulhamento de H_2 .

O ácido clorídrico HCl reage com a prata formando $AgCl$ que se deposita sobre o eletrodo de prata. A célula eletroquímica pode ser descrita abreviadamente pela seguinte expressão:

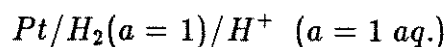


Nesta notação, a barra significa uma interface; H_2 em fase gasosa é borbulhado em Pt sólida. O íon H^+ e o íon Cl^- separados por vírgula, estão na mesma fase líquida, o composto $AgCl$ forma uma interface com a fase líquida e outra com o eletrodo de prata. O potencial da célula é definido como sendo a diferença de potencial medida entre o eletrodo da direita E_{dir} e o eletrodo da esquerda E_{esq} .

$$E_{cell} = E_{dir} - E_{esq}$$

No exemplo citado, E_{cell} seria a diferença do potencial elétrico entre o eletrodo de prata e o de platina.

No caso de querermos definir o potencial de um eletrodo relativo a uma referência, fazemos com que a célula da esquerda seja um eletrodo padrão cuja interface mantém uma *ddp* constante. A semicélula constituída pelo eletrodo de platina mergulhado em H_2SO_4 com atividade¹ $a = 1$ e borbulhado com H_2 a 1 atm:



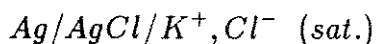
constitui o eletrodo padrão de referência de hidrogênio (SHE - Standard Hydrogen Electrode), cujo potencial é convencionado como sendo de *zero volts* nas condições normais de temperatura e pressão^(1,2,3).

O potencial termodinâmico de uma célula pode então ser dado em termos da diferença do potencial de seus eletrodos relativos ao *SHE* :

$$E_{cell} = (E_{dir} \times SHE) - (E_{esq} \times SHE)$$

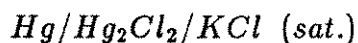
Como o *SHE* não é um eletrodo experimentalmente conveniente para trabalhar, utilizamos outros eletrodos de referência com *ddp* conhecidas relativamente ao *SHE*. Ex:

AgCl saturado:

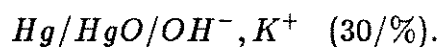


¹Atividade é definida como uma razão entre concentrações, sendo adimensional: $a = \frac{C_A}{C_0} \gamma_A$
Onde: C_A é a concentração do elemento A
 C_0 é a concentração padrão
 γ_A é o coeficiente de atividade de A na concentração C_A . (na concentração C_0 , $\gamma = 1$)

Calomelano saturado:



Mercúrio/óxido mercuroso:



O conjunto de dois eletrodos mergulhados num eletrólito constitui portanto um célula eletroquímica. Em geral temos uma *ddp* entre os eletrodos que se conectados produzirão uma corrente elétrica. Esta *ddp* é resultante da somatória das *ddp's* que ocorrem entre as diversas fases no caminho da corrente. O campo elétrico existente nas interfaces devido ao rearranjo de cargas, afeta a cinética das reações químicas⁽¹⁾, atuando na direção da transferência de cargas entre as fases. Por este motivo, o comportamento do potencial elétrico dos eletrodos em função da taxa de reação, é um fator importante na cinética das reações eletroquímicas.

Se permitirmos que uma corrente elétrica circule na célula pela conexão de uma resistência elétrica entre os eletrodos ou de uma fonte externa de corrente, o potencial elétrico das interfaces vai mudar em função desta corrente. (Também teremos uma mudança no potencial da célula devido à perda ôhmica no eletrólito ($R_{sol} \times I$)). A equação que relaciona a variação de potencial da interface com a corrente que a atravessa, é conhecida como a Equação de Butler-Volmer, descrita a seguir.

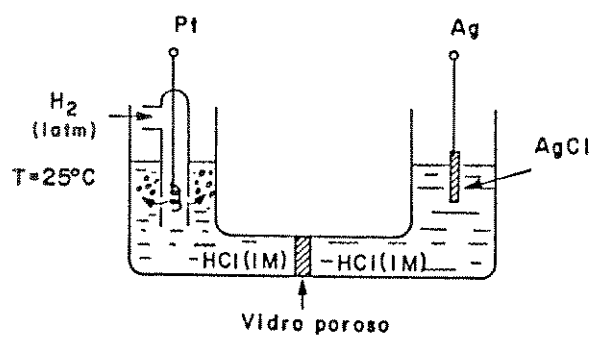
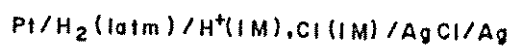


Fig. 2.2 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica onde o eletrodo da esquerda é Pt/H_2 e o da direita Ag/AgCl numa solução de HCl (1M).

2.3 – EQUAÇÃO DE BUTLER - VOLMER

Neste capítulo vamos deduzir a equação que descreve o comportamento da reação eletródica na interface, no que diz respeito à cinética, à tensão elétrica ddp e à concentração dos elementos envolvidos.

Consideremos o processo químico ocorrendo na interface catódica:



O = Íon no eletrólito (Oxidado)

R = Produto no eletrodo (Reduzido)

ne = número de elétrons

Representamos a concentração de reagentes a uma distância x do eletrodo em um tempo determinado t por: $C_o(x, t)$ e $C_R(x, t)$.

A velocidade $v = v_1 - v_{-1}$ onde (v_1 e v_{-1} são as velocidades direta e inversa de reação, Eq. (2.1)), fornece o número de moles de íons atravessando a interface por unidade de área; é a taxa de reação por unidade de área por segundo. A corrente total I circulando na célula eletroquímica é o número de cargas elétricas que atravessam a interface por segundo. Portanto:

$$I = n \cdot F \cdot v \cdot A \quad (2.2)$$

n = nº de eletróns.

v = taxa de variação por unidade de área (moles/cm².s⁻¹).

$F = 96484,6 \text{ Coul/Equiv.}$

$A = \text{área total do eletrodo.}$

Na Fig.2.3 representamos o perfil das curvas de energia livre em função da “coordenada de reação para a Eq. (2.1). (Chamamos de “coordenada de reação” o caminho que os reagentes fazem do eletrólito ao eletrodo). ΔG_1 , é a barreira de ativação que os reagentes tem que ultrapassar no sentido direto e ΔG_{-1} , é a barreira de ativação para a reação no sentido inverso.

A curva sólida na Fig.2.3 corresponde a uma tensão de “0” volts entre eletrodo e eletrólito em uma escala conveniente. Aumentando esta tensão para E volts mudamos a energia dos eletrons no eletrodo de $-nFE$. A curva correspondente aos elementos $O + ne$, Eq. (2.1), decresce de $-nFE$ conforme mostra a curva tracejada na Fig. 2.3. A energia livre de ativação no sentido direto ΔG_1 , aumentou de um fator αnFE e a energia livre de ativação no sentido inverso ΔG_{-1} , diminui de um fator $(1 - \alpha)nFE$.

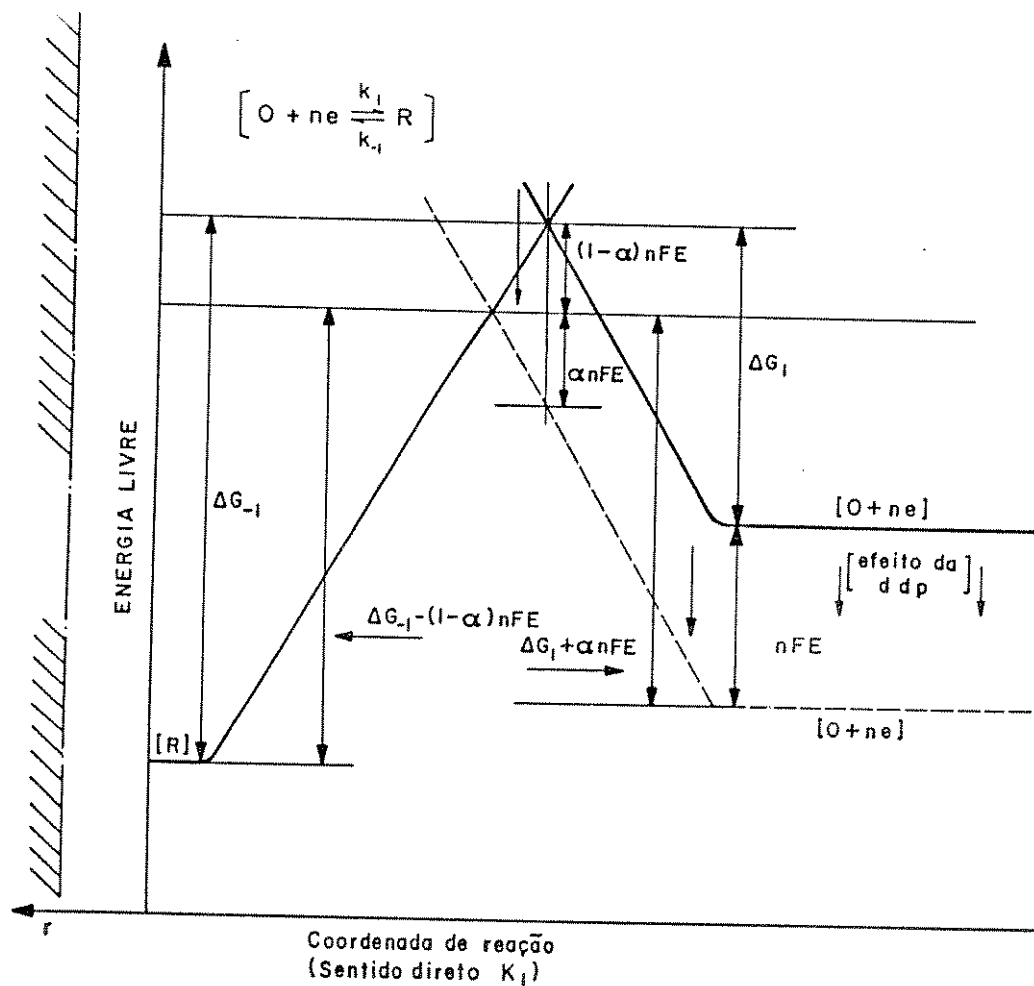


Fig. 2.3 - Representação dos efeitos de uma mudança do potencial de E_{volts} , nas energias livre de ativação para redução (ΔG_1), e oxidação (ΔG_{-1})

Para relacionar a corrente com a tensão da interface na reação da Eq. (2.1), escrevemos conforme Arrhenius a equação a constante de velocidade K :

$$K = B \cdot \exp(-\Delta G/RT) \quad (2.3)$$

O termo exponencial na Eq.(2.3) é a probabilidade da energia livre dos reagentes ultrapassarem a barreira de energia livre ΔG , na direção da reação. O termo B está relacionado com a frequência de tentativas, ou translação que atinjam a coordenada de reação em que se acha a barreira.

Considerando a Eq.(2.3) e a Fig. 2.3 as velocidades de reação no sentido direto v_1 e no sentido inverso v_{-1} podem ser escritas como:

$$v_1 = K_1 C_0(0,t) \exp \left[- (\Delta G_1 + \alpha nFE)/RT \right] \quad (2.4)$$

$$v_{-1} = K_{-1} C_R(0,t) \exp \left[- (\Delta G_{-1} - (1 - \alpha)nFE)/RT \right] \quad (2.5)$$

Da Eq.(2.2), utilizando as Eq.(2.4) e Eq.(2.5) escrevemos a expressão da corrente total I da célula.

$$I = nFA \left\{ K_1 C_0(0,t) \exp \left[- (\Delta G_1 + \alpha nFE)/RT \right] - K_{-1} C_R(0,t) \exp \left[- (\Delta G_{-1} - (1 - \alpha)nFE)/RT \right] \right\} \quad (2.6)$$

Na Eq. (2.6) acima a corrente catódica é considerada positiva, coincidindo com o sentido direto da reação da Eq. (2.1). Substituindo na Eq. (2.6) a tensão E por:

$$E = E_0 + \eta$$

onde E_0 é a tensão elétrica de equilíbrio quando $v_1 = v_{-1}$, escrevemos a Eq. (2.7):

$$I = I_0 \left\{ \exp(-\alpha n F \eta / RT) - \exp \left[(1 - \alpha) n F \eta / RT \right] \right\} \quad (2.7)$$

O termo I_0 é dado pelas equações abaixo:

$$I_0 = n F A K_1 C_0(0, t) \exp \left[- (\Delta G_1 + \alpha n F E_0) / RT \right] \quad (2.8)$$

e

$$I_0 = n F A K_{-1} C_R(0, t) \exp \left[- (\Delta G_1 - (1 - \alpha) n F E_0) / RT \right] \quad (2.9)$$

A Eq.(2.7) é conhecida como a Equação de Butler-Volmer, que relaciona a corrente na célula, I , com o sobre-potencial $\eta = E - E_0$. Em nosso caso para $\eta < 0$ temos corrente catódica positiva, no sentido direto da reação, Eq.(2.1). Para $\eta > 0$ a corrente é anódica e negativa. O termo I_0 é a corrente de troca. É a corrente anódica igual à catódica que ocorre na interface quando a corrente total I da célula é nula e a tensão da interface é $E = E_0$. A corrente de troca I_0 reflete as propriedades cinéticas intrínsecas do sistema estudado e varia com a reação e o material do eletrodo, por muitas ordens de magnitude⁽²⁾. O termo α na

Eq.(2.7) é conhecido como coeficiente de transferência e é um indicador da simetria da barreira de energia de ativação. Na Fig. 2.4 mostramos várias curvas de energia em função da coordenada de reação, para vários valores do coeficiente de simetria α .

A Equação de Butler-Volmer é importante na eletrocatalise pois descreve o comportamento da reação em sistemas que estão fora do equilíbrio, quando o sobrepotencial é diferente de zero.

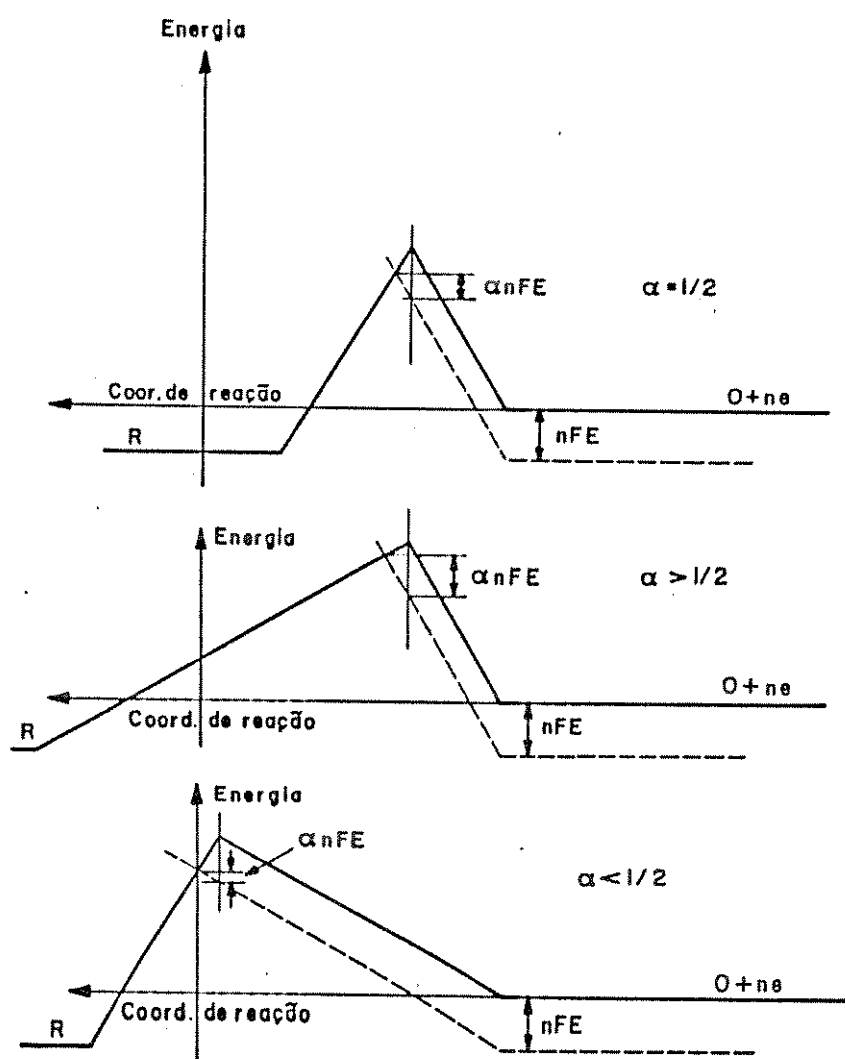


Fig. 2.4 – O coeficiente de transferência α como um indicador de simetria da barreira de energia da reação⁽¹⁾.

2.4 – CURVAS DE TAFEL

Na Eq. de Butler-Volmer, Eq.(2.7) se $|\eta| > (0,120/n \text{ volts})$, uma das exponenciais pode ser desprezada em relação à outra, dependendo da polaridade de η , resultando num erro menor que 1%(2). Utilizando a Eq. (2.7) e considerando que a densidade de corrente I é dada por: $i = I/A$ escrevemos para a corrente catódica da reação:

$$i = i_0 \exp \left[- \alpha n F \eta / RT \right] \quad (2.10)$$

Calculando η da Eq.(2.10) temos:

$$\eta = a + b \log i \quad (2.11)$$

Com a e b sendo calculados por:

$$a = 2,303 \frac{RT}{\alpha n F} \log i_0 \quad (2.12)$$

$$b = -2,303 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (2.13)$$

A Eq.(2.11) é conhecida como equação de Tafel⁽¹⁾.

Na Fig. 2.5 estão desenhados os dois ramos, anódico e catódico, para a reação da Eq.(2.1), com $n = 1$, $\alpha = 1/2$, $T = 298^0 K$ e $i_0 = 10^{-6} A/cm^2$.

No eixo das ordenadas colocamos $\log |i|$. No eixo das abscissas colocamos $-\eta$ à direita. Na Fig. 2.5 está indicado como se obtém o valor do

$\log i_0$. e da inclinação catódica e anódica. Os valores a e b são funções da atividade eletrocatalítica do eletrodo e da cinética química envolvida na reação estudada.

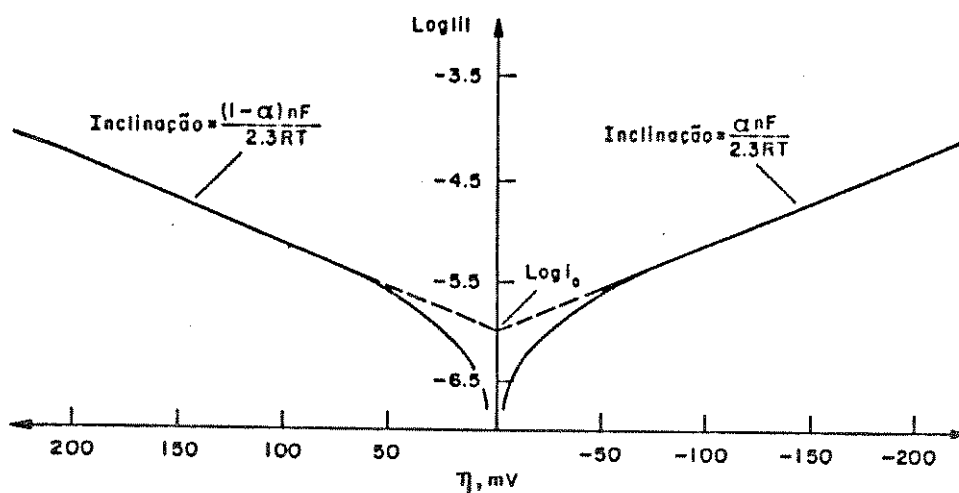


Fig. 2.5 – Curvas de Tafel para os “ramos” catódico e anódico da curva $i \times \eta$ para a reação $O + ne \rightleftharpoons R$ com $n = 1, \alpha = 1/2, T = 298 \text{ K}$ e $i_0 = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ⁽¹⁾.

2.5 – A EQUAÇÃO DE NERNST

Uma das equações básica da polarografia⁽¹⁾ e da eletroquímica em sistemas em equilíbrio termodinâmico é a Equação de Nernst, que pode ser facilmente deduzida fazendo $\eta = 0$ na equação de Butler-Volmer e igualando as duas expressões para I_0 , Eq. (2.8) e Eq.(2.9). Isolando E_0 da igualdade escrevemos:

$$E_0 = E_{0p} + 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} \right] \quad (2.14)$$

E_0 é a tensão de Nernst no equilíbrio, para as concentrações de reagentes usadas. A tensão E_{0p} é a tensão de Nernst de equilíbrio termodinâmico para valores “padrão” de concentração e temperatura conforme convenção da *IUPAC* (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Um sistema eletroquímico que obedece à lei de Nernst para pequenos deslocamentos da densidade de corrente I é um sistema reversível ou Nernstiano. Nele as reações “redox” na interface são tão rápidas que os efeitos da eletroativação não alteram E_0 pois $i_0 \gg i$. Estes sistemas, com altos valores de i_0 ($i_0 \approx 1mA/cm^2$) podem ser utilizados para eletrodos de referência pois a tensão da interface independe da corrente i que a atravessa ($i \ll i_0$).

2.6 – BLOQUEIO DO ELETRODO POR ELEMENTOS ADSORVIDOS

A equação deduzida para os processos eletródicos na interface admitem uma superfície de eletrodo limpa, livre de qualquer contaminação ou produto de reação adsorvida. Na realidade isto nem sempre acontece. Temos que considerar a cobertura por elementos intermediários ou produtos da reação, já que estes elementos estreitam a área “ativa” do eletrodo alterando o comportamento eletrocatalítico do mesmo^(2,3), ou seja a relação $I \times E$ da interface.

Consideremos o esquema da reações abaixo Eq. (2.15) e Eq. (2.16) onde temos uma reação rápida de adsorção em um metal, seguido de uma reação lenta de desadsorção determinante da velocidade total, com formação de gás:



Seguida de:



onde:

A^+ = íon do gás no eletrólito.

Me^- = eletrón no metal, no sítio M

$MA_{ads.}$ = elemento intermediário adsorvido no sítio M

A_2 = molécula do gás A .

Na reação de adsorção de gases em sólidos, a velocidade de adsorção depende geralmente da energia de ativação de adsorção, diminui com o fator de cobertura (θ fração do eletrodo coberta por elementos adsorvidos) do eletrodo e aumenta rapidamente com a temperatura⁽³⁾.

Na Fig.2.6 representamos o comportamento genérico da variação da energia potencial de adsorção de um gás em metal.

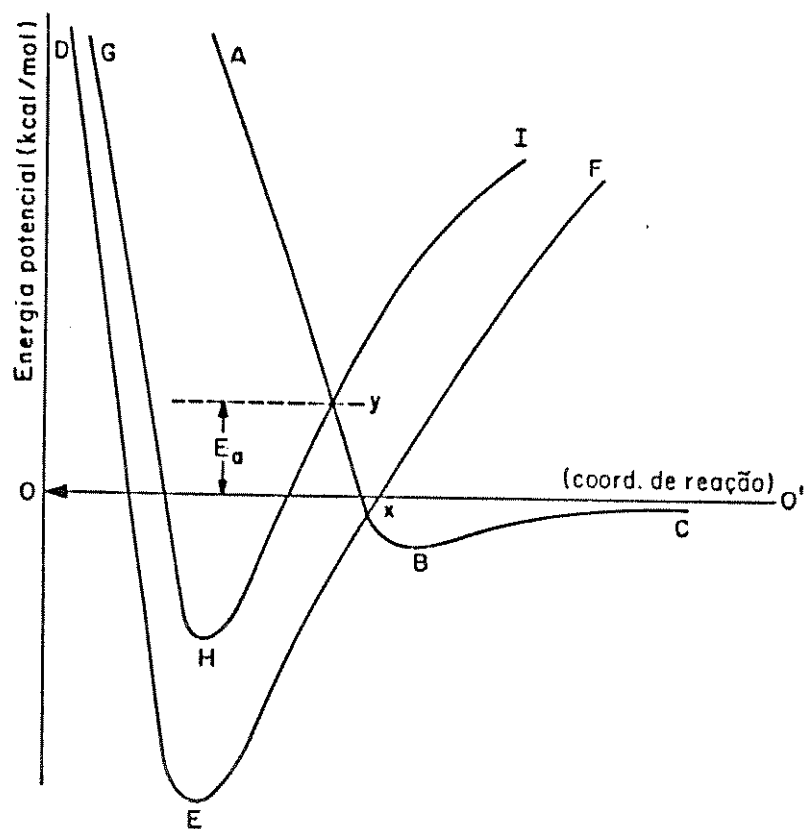


Fig. 2.6 – Curvas de adsorção de hidrogênio da fase gasosa para o metal. *ABC* - Energia potencial devida a forças de Van der Waals. *DEF* - curva de adsorção com calor de adsorção Q_0 . *GHI* - curva de adsorção com calor de adsorção Q_θ .

A curva ABC é a curva de energia potencial na adsorção por forças de Van der Waals. DEF é a curva de energia potencial na adsorção química dos átomos A . O ponto X de intersecção das curvas indica a altura da barreira de ativação do processo de adsorção a partir da fase gasosa. Para o caso do hidrogênio por exemplo, não há energia de ativação de adsorção na maioria dos metais⁽⁶⁾ (Fig. 2.6).

Considerando a adsorção de gás em solução aquosa, o gás adsorvido tem que competir com as moléculas de água adsorvidas. Portanto a cobertura θ de átomos A adsorvidos, será reduzida por um fator dependente dos valores relativos dos calores de adsorção da água e do gás⁽⁶⁾. Em geral à medida que a cobertura com átomos de gás aumenta, diminui o calor de adsorção e a curva DEF desloca-se verticalmente para cima de um fator $r\theta$ proporcional à cobertura θ sendo r a constante de proporcionalidade. Veja a curva GHI na Fig.2.6. Se o ponto de intersecção Y entre as curvas GHI e ABC , está acima de zero, temos uma energia de ativação E_a para quimisorção. A energia E_a irá aumentar ou diminuir em função da orientação dos dipolos de água^(6,8) e dos átomos do gás adsorvidos na superfície. Do exposto acima podemos escrever:

$$Q_\theta = Q_0 - r\theta \quad (2.17)$$

onde:

Q_θ, Q_0 = Calor de adsorção à cobertura θ e zero (Kcal/mol).

r = Constante (Kcal/mol).

Considerando a Fig.2.6 e as Eq.(2.4) e Eq.(2.5) escrevemos a velocidade

das reações direta e inversa para a Eq.(2.15):

$$v_1 = K_1(1 - \theta) \exp \left\{ - (\Delta G_1 + \alpha \theta r/2 + \alpha FE)/RT \right\} \quad (2.18)$$

$$v_{-1} = K_{-1}\theta \exp \left\{ - (\Delta G_{-1} - (1 - \alpha)\theta r/2 - (1 - \alpha)FE)/RT \right\} \quad (2.19)$$

K_1 , e K_{-1} são constantes de velocidade. E é a tensão elétrica entre o metal e a solução ($E = E_0 + \eta$); (ΔG_1 e ΔG_{-1}) são as energias de ativação no sentido direto e inverso para $E = \theta = zero$; α é o fator de simetria.

O termo $r\theta$ é a variação do calor de adsorção com a cobertura e o fator $1/2$ deve-se ao fato de que apenas um átomo A está envolvido na reação. As Eq. (2.17) e Eq. (2.18) além de serem muito úteis na interpretação das curvas de Tafel para vários processos eletroquímicos também explicam o comportamento “pseudo” capacitivo do eletrodo para reações da evolução de gás com intermediários adsorvidos, que é o caso da reação das Eq. (2.15) e Eq.(2.16).

2.7 – PSEUDO CAPACITÂNCIA

Consideremos por hipótese que a reação da Eq.(2.15) seja rápida e que a reação da Eq.(2.16) seja a etapa determinante da velocidade (Rate Determining Step – RDS). A aplicação de uma tensão elétrica negativa à interface (catódica) aumenta a concentração do intermediário adsorvido MA_{ads} na superfície do eletrodo expressa pelo fator de cobertura θ . A variação da cobertura θ com a tensão elétrica aplicada^(6.3) E , gera um comportamento capacitivo, de modo que se define uma pseudo-capacitância pela expressão abaixo⁽⁸⁾:

$$C_{ps} = \frac{dQ}{dE} = \sigma \frac{d\theta}{dE} \quad (2.20)$$

Na Eq. (2.20), C_{ps} é a pseudo-capacitância, σ é a carga elétrica Q necessária para cobrir 1cm^2 de eletrodo com uma monocamada de gás adsorvido⁽⁸⁾.

A denominação de pseudo capacitância deve-se ao fato de que esta não é uma capacitância real como por exemplo a capacitância da dupla camada C_{dl} onde as cargas elétricas carregam eletricamente a interface sem atravessa-la. Na pseudo-capacitância as cargas atravessam a interface para formar os elementos eletroativos adsorvidos na superfície, não constituindo uma polarização da interface mas uma camada de adsorção sobre a mesma. Como a reação da Eq. (2.16) é *RDS*, assumimos o equilíbrio da reação da Eq. (2.15) e igualamos as velocidades $v_1 = v_{-1}$ para esta reação. Desta igualdade calculamos a relação entre θ e E :

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left\{ \frac{\theta}{1 - \theta} \right\} + \frac{r\theta}{2F} + \text{const.} \quad (2.21)$$

Derivando a Eq. (2.21) calculamos a pseudo-capacitância:

$$C_{ps} = \frac{\sigma F}{RT} \cdot \left\{ \frac{\theta \cdot (1 - \theta)}{1 + r\theta(1 - \theta)/(2RT)} \right\} \quad (2.22)$$

A Fig. 2.7 mostra a variação de C_{ps} com " θ " conforme a Eq. (2.22).

Assumiu-se que $\sigma = 10^{15} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{coul./cm}^2$ (10^{15} é o nº típico de sítios ativos/ cm^2 em um eletrodo⁽⁸⁾).

Para $r = 0$ (isoterma de Langmuir) e $\theta = 0,5$ o valor da pseudo capacitância é máximo⁽⁸⁾:

$$C_{ps} = \frac{\sigma F}{4RT} \cong 1600\mu F/cm^2 \quad (2.23)$$

À medida que r aumenta (Isoterma de Temkim) a pseudo-capacitância vai ficando independente do fator de cobertura θ . Para $r > 20 RT$ C_{ps} praticamente não varia para $0,2 < \theta < 0,8$. Das Eq. (2.21) e Eq. (2.22) traçamos um gráfico⁽⁸⁾ mostrando a dependência de C_{ps} com a tensão da interface E , veja Fig. 2.8.

Para o caso de $r = 0$ (Isoterma de Langmuir), a pseudo-capacitância só tem valores significativos para $E < 240 mV$ e varia acentuadamente com E . Para $r \neq 0$ (Isoterma de Temkin) e aumentando, a pseudo-capacitância vai tornando-se independente da tensão E . Para valores de r grandes, $r \approx 20RT$ a pseudo-capacitância independe de E ⁽⁸⁾. (E varia entre 200 e 900 mV no exemplo da Fig. 2.8).

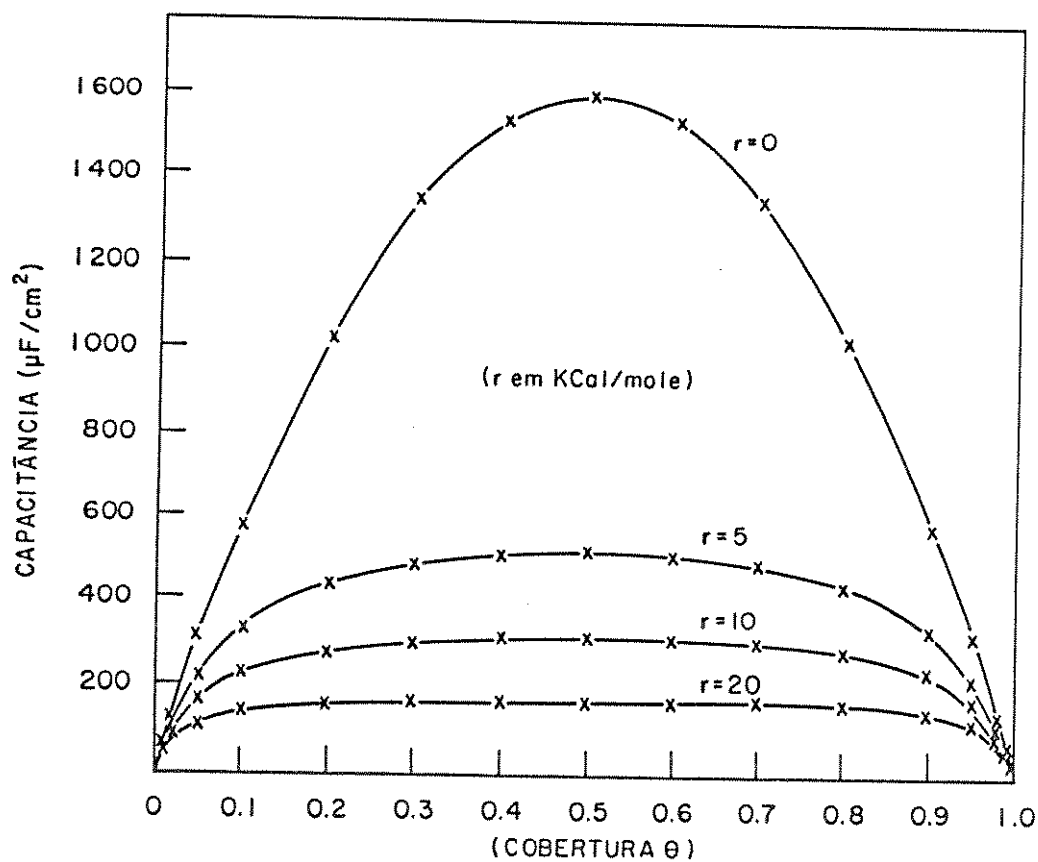


Fig. 2.7 - Variação da pseudo-capacitância C_p com a cobertura θ do eletrodo para $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Coul./cm}^2$ ($r = 0$ condição de Langmuir; $r \neq 0$ condição de Temkin).

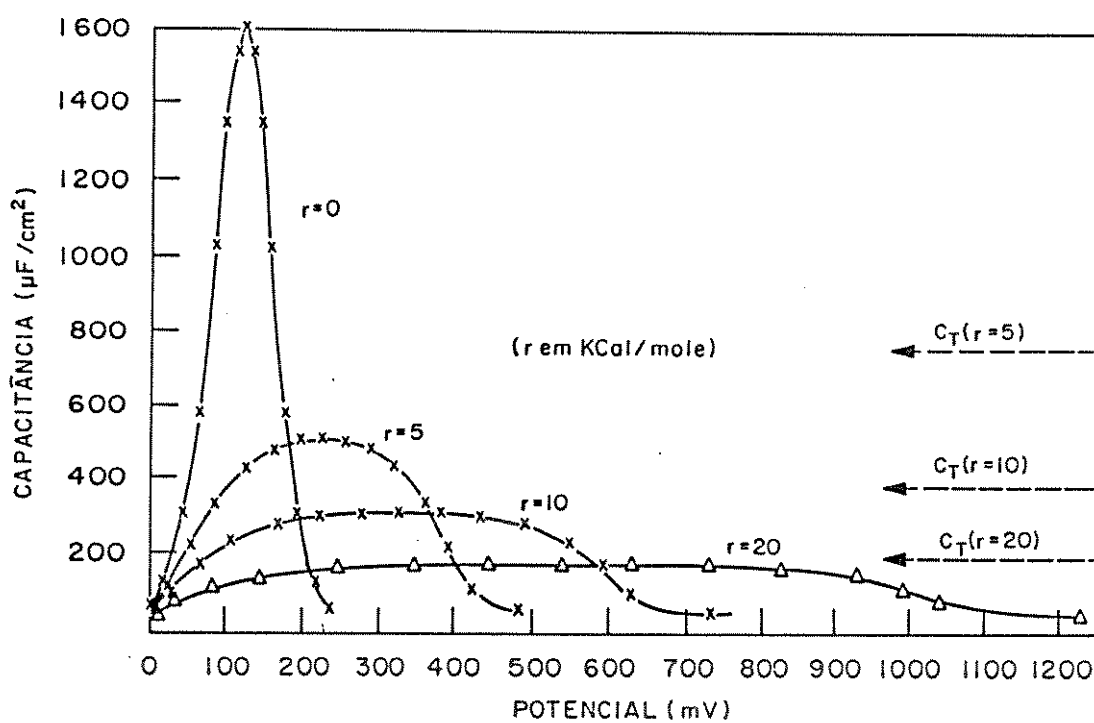


Fig. 2.8 - Variação da pseudo-capacitância com o sobrepotencial de ativação η para as condições de Langmuir ($r = 0$) e Temkin ($r \neq 0$).

2.8 – MODELO ELÉTRICO DA INTERFACE

Para tratar os processos eletroquímicos que ocorrem numa interface eletrodo/eletrólito, vamos propor um modelo elétrico aproximado para a interface, semelhante ao utilizado por A. J. Bard⁽¹⁾, utilizando elementos de circuito elétrico como capacitores, diodos, resistências, etc, Fig.2.9. O objetivo é facilitar o tratamento matemático envolvido. Para representar as reações eletroquímicas descritas pelos ramos exponenciais na Equação de Butler-Volmer, empregamos dois “diodos modificados” em oposição de fase.

As equações $I \times E$ de uma junção semicondutora $p-n$ são semelhantes às equações de uma junção metal/solução a menos do fator de simetria α que no diodo semicondutor não existe⁽²⁾. Portanto a equação para a corrente direta do “diodo modificado” da Fig. (2.9) é definida como:

$$I = I_0 e^{\alpha \eta / V_T}$$

onde

I_0 = corrente de troca

$$V_T = \frac{RT}{F} = 25mV (298^0 K)$$

α = fator de simetria

$$\eta = E - E_0$$

Para representar o potencial de equilíbrio da reação, quando $\eta = 0$, empregamos uma fonte de tensão ideal E_0 em série com os diodos. Seu valor é dado pela concentração dos reagentes junto ao eletrodo conforme

descrito pela equação de Nernst item 2.4.

Para representar efeitos capacitivos dos fenômenos de polarização elétrica da interface como carregamento da dupla camada e pseudo-capacitância, utilizamos um capacitor C em paralelo com a fonte e os diodos. O capacitor C representa a soma da capacitância da dupla camada com a pseudo-capacitância:

$$C = C_{dl} + C_{ps}$$

Em série com estes elementos foi colocada uma resistência R para levar em conta a componente resistiva do eletrólito devida à distância física entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e a qualquer filme resistivo no eletrodo de trabalho.

O modelo elétrico da Fig.2.9 responde pelo comportamento $I \times E$ da interface, em regime de funcionamento contínuo ou em regime de transientes de corrente ou tensão. Ele é muito útil para análise dos métodos de caracterização dos eletrodos através da interrupção da corrente, descrito no capítulo seguinte, pois representa a interface nos seus aspectos dinâmico e estático.

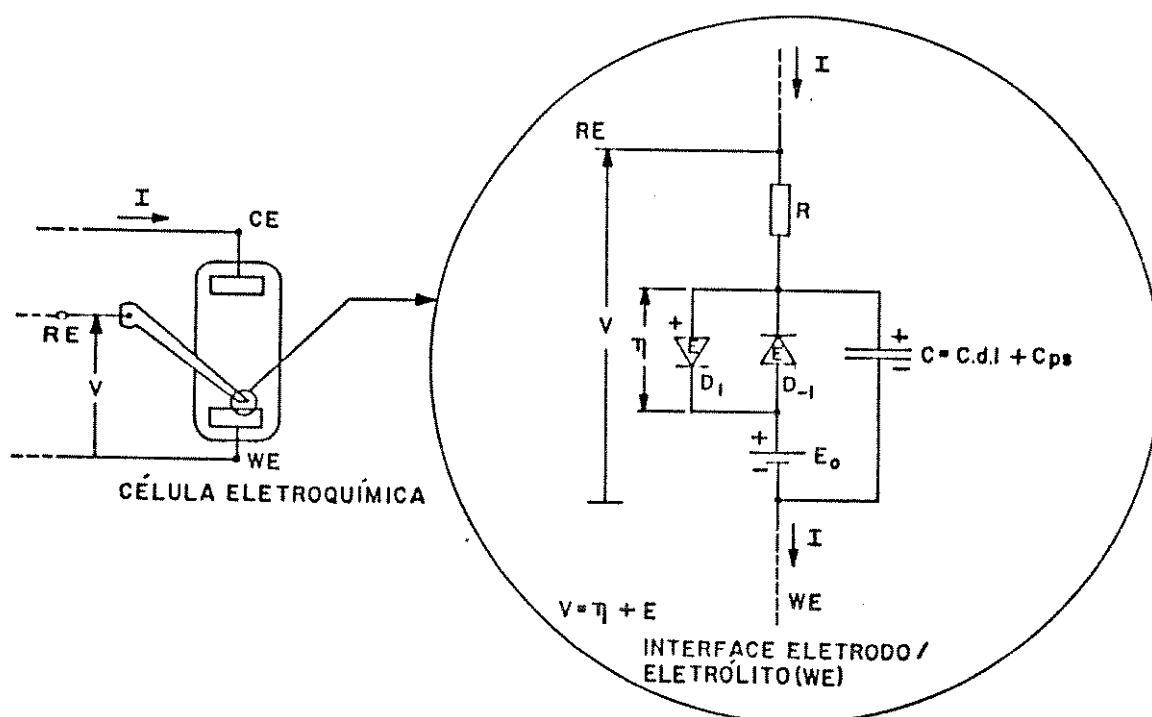


Fig. 2.9 - Modelo elétrico da interface eletrodo /eletrólito:

D_1, D_{-1} - ramos das exponenciais catódica e anódica

C = soma das capacitâncias $C_{ps} + C_{dl} = C$

R = resistência do eletrólito e do filme.

E_0 = tensão de Nernst. WE = eletrodo de trabalho.

CE = eletrodo de controle.

RE = eletrodo de referência.

I = corrente aplicada à célula.

V = ddp entre RE e WE .

η = sobrepotencial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 2

1. A. J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Ed. John Wiley & Sons, Chap. 1,2,3, N.Y., USA, (1980).
2. J. O. M. Bockris, A.K.N. Reddy. "Modern Electrochemistry," Ed. Plenum Press, Chap. 4,7,8,9,10, N.Y., USA, (1974).
3. L. G. Austin, "The Electrochemical Theory of Fuel Cells", Ed. Carl Berger, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. Jersey, (1968).
4. B. E. Conway, "Determination of Mechanisms of Electrode Reactions Involving Adsorbed Species", Physical Chemistry Series one, Vol. 6, Ed. J. O. M. Bockris, Butterworths London, (1973).
5. A. J. Applebay, J. O. M. Bockris, R. K. Sen & B. E. Conway, "The Quantum Mechanical Model for Electronic Charge Transfer at Interfaces", Physical Chemistry Series one, Vol. 6, Ed. J. O. M. Bockris, Butterworths London, (1973).
6. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., Vol. 98, nº 9, Sept. pg.343. (1951).
7. J. G. N. Thomas, Trans. Faraday Soc., Vol. 5, 1603 (1951).
8. H. Taub, D. Schilling, "Digital Integrated Electronics", McGraw-Hill, Kogakusha, Ltda, (1977).
9. S. Srinivasan, E. Gileadi, "Electrochemical Techniques in Fuel Cell Research", Handbook of Fuel Cell Technology, Ed. Carl Berger, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. Jersey, (1968).

CAPÍTULO – 3

EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevemos os equipamentos utilizados como: células eletroquímicas, elétrodos de referência, aparelhos de eletrodeposição pulsada, aparelhos de caracterização de eletrodos, técnicas de utilização dos mesmos e, técnicas de laboratório empregadas. Estes equipamentos e técnicas são utilizados na caracterização de eletrodos e em estudos de galvanoplastia.

3.1 – CÉLULA ELETROQUÍMICA

3.1.1. – CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA SIMULAR UM ELETROLIZADOR REAL

A célula eletroquímica descrita neste capítulo foi projetada para simular o comportamento em condições de trabalho de eletrolizadores onde temos formação de bolhas e altas densidades de corrente⁽¹⁾.

Na Fig.3.1 mostramos o desenho da vista lateral da célula onde pode-se observar os detalhes da localização dos eletrodos, da membrana separadora de gases e da posição do capilar de Luggin (capilar de vidro que conecta o eletrodo de referência à célula eletroquímica, posicionado frente

ao eletrodo de trabalho).

A célula consiste de uma estrutura cilíndrica de *PTFE* (teflon) com tres unidades “plug-in” para o suporte dos eletrodos e da membrana separadora. Os “plug-in” ajustam-se em entalhes existentes no corpo da célula ficando rigidamente fixados à ela. A área dos eletrodos depende do tipo de “plug-in” utilizado, sendo geralmente de 10cm^2 , com uma distância entre os mesmos de 4cm . Na Fig. 3.2 temos uma outra vista em corte lateral mostrando a posição relativa dos elementos da célula e o detalhe de um eletrodo em seu suporte.

A circulação do eletrólito é feita através de furos existentes no corpo do eletrolizador; durante o funcionamento a circulação do líquido devido à convecção térmica e à formação de bolhas faz com que o eletrólito esteja sempre em movimento homogeneizando com isto a concentração dos reagentes. A célula é imersa num banho térmico que assegura o controle da temperatura através de um termostato eletrônico.

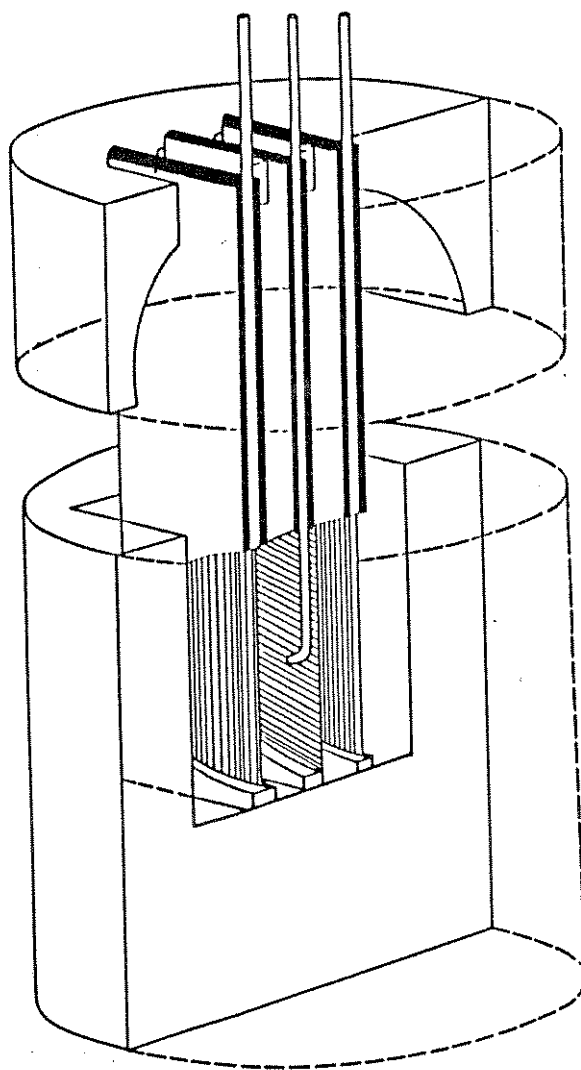


Fig. 3.1 – Célula eletroquímica para simular um eletrolizador industrial. Vista em corte lateral mostrando os tres “plug-ins” e o capilar de Luggin.

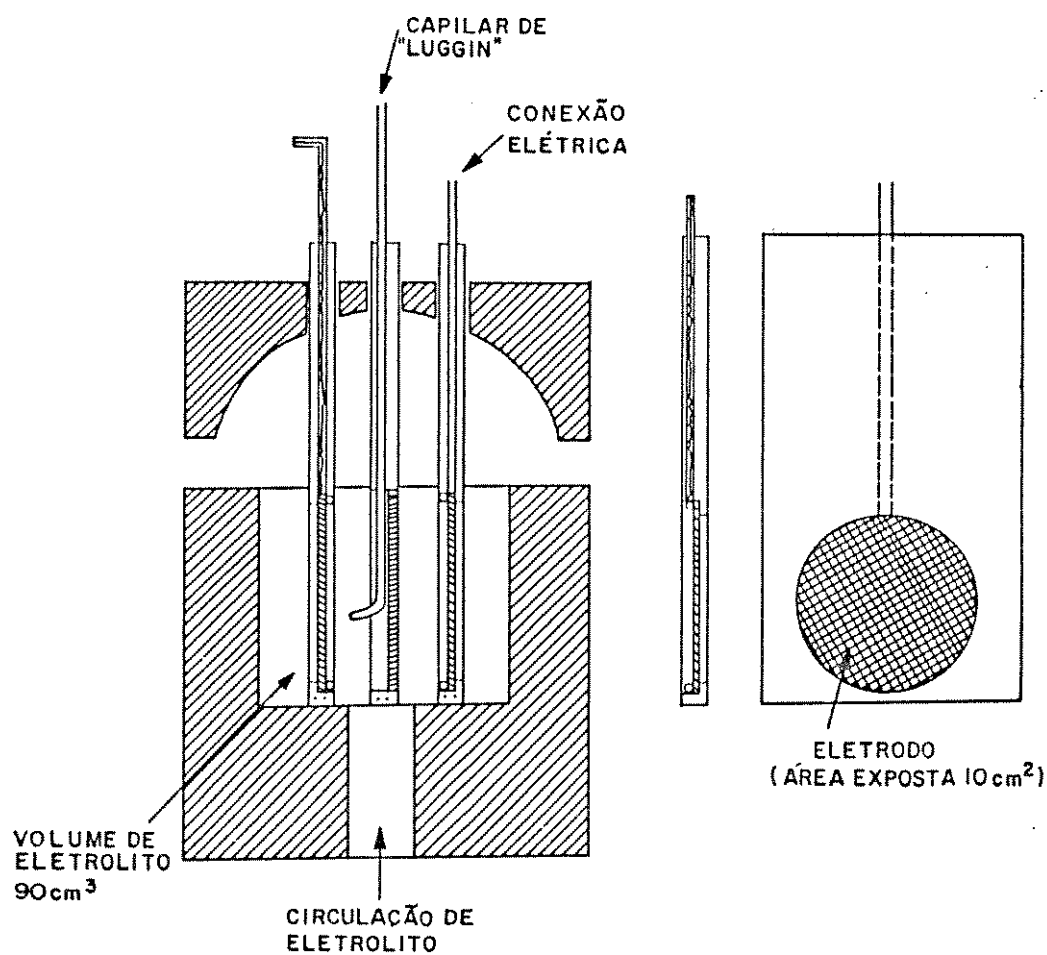


Fig. 3.2 – Célula eletroquímica para simular um eletrolizador industrial. Vista em corte mostrando a posição relativa dos elementos e detalhe do eletrodo.

3.1.2 – CÉLULA DE TESTES

Para medir a perda ôhmica no eletrólito e em óxidos na superfície dos eletrodos, e a influência das bolhas de gás na perda RI , projetamos e construímos uma célula cuja distribuição de campo elétrico é constante em seu interior (para uma corrente constante). A célula, como a descrita em 3.1.1, é constituída de *PTFE* (Teflon) sendo que os eletrodos estão colocados em encaixes existentes na mesma conforme mostram as Fig. 3.3 e Fig. 3.4.

A distância entre os eletrodos é de 2.6 cm com área plana exposta de 3.3cm^2 , cada. A célula contém uma membrana separadora que evita a passagem dos gases H_2 ou O_2 nos eletrodos complementares, o que afetaria os processos eletródicos.

Devido à geometria da célula, a densidade de corrente mantém-se constante ao longo do eixo ânodo/cátodo, (Fig.3.5). Uma tampa de vidro confina o eletrólito ao volume entre eletrodos. A circulação do eletrólito na célula é feita através de furos existentes no corpo da mesma; um agitador magnético dentro do banho térmico causa a movimentação do líquido, e um termostato mantém a temperatura constante. Os eletrodos utilizados nesta célula tem o formato de prismas retangulares de $1 \times 1 \times 3.3\text{cm}^3$. Um bastidor de *PTFE* suporta o eletrodo e permite a fixação na célula (Fig. 3.4). O contato elétrico é feito através de fios de aço inox de 3mm de diâmetro rosqueados em furos existentes nos eletrodos, assegurando uma excelente conexão elétrica e tornando fácil a troca dos mesmos.

Deslocando o eletrodo de referência ao longo do eixo da célula desde o cátodo (ânodo) em $x = 0$ até uma distância x no meio da célula, com o auxílio de um micrômetro, podemos plotar a variação do potencial elétrico

com a distância ao eletrodo. Deste modo obtemos a resistência ôhmica do eletrólito. Associando-se esta técnica com a de interrupção da corrente na célula consegue-se separar os efeitos ôhmicos no eletrólito e no eletrodo⁽²⁾.

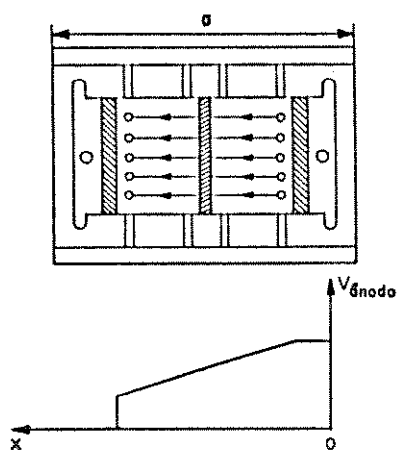
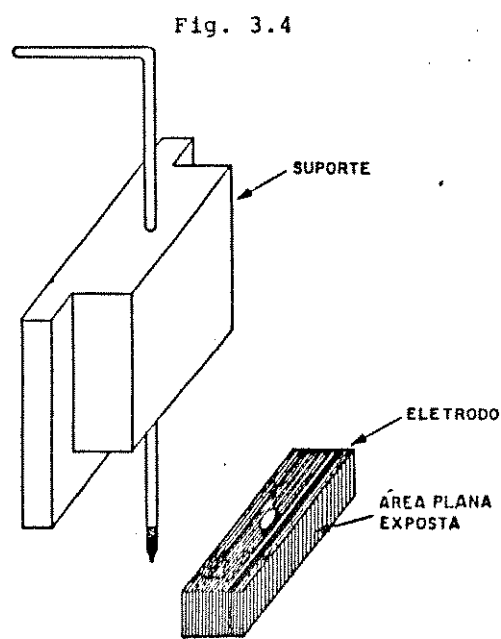
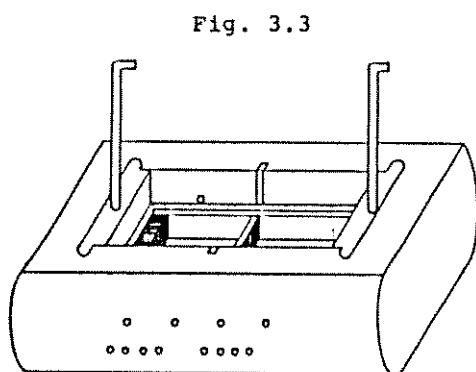


Fig. 3.5

Fig. 3.3 – Célula de testes. Distância entre os eletrodos $2,6\text{cm}$.
Área da cada eletrodo $3,3\text{cm}^2$.

Fig. 3.4 – Detalhe do suporte do eletrodo da célula de testes. A montagem tem por objetivo facilitar a troca de eletrodos.

Fig. 3.5 – A queda de potencial é linear ao longo do eixo x da célula.

3.1.3 – ELETRODOS DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência usado na medida de potencial do eletrodo é o *mercúrio/óxido de mercúrio/solução alcalina*, ($Hg/HgO/OH^-$) por ser o mais conveniente para medições em meio alcalino⁽³⁾. Na Fig. 3.6 mostramos um desenho deste eletrodo associado a uma mangueira acoplada a um capilar de Luggin. Este capilar permite a medição do potencial junto ao eletrodo minimizando desta maneira a perda ôhmica no eletrólito^(4.5) devida à distância física entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Nas situações em que a medida de um transiente de potencial elétrico é feita, é importante utilizarmos um eletrodo rápido que consiga acompanhar as variações temporais deste potencial. Neste caso utilizamos como eletrodo de referência um fio de platina platinizado (platina eletrodepositada) envolvido em vidro com uma secção transversal de $1mm^2$ conforme mostra a Fig. 3.7. A razão pela qual este eletrodo é mais rápido, pode ser deduzida das Fig. 3.8 e Fig. 3.9. Na Fig. 3.8 mostramos a resposta temporal de um eletrodo de referência ($Hg/HgO/OH^-$) a um pulso de corrente aplicado à célula simulada pelas resistências do eletrólito R_u e R_s entre o RE e WE e entre o RE e CE respectivamente (RE = eletrodo de referência, WE = eletrodo de trabalho, CE = eletrodo de controle). Na Fig. 3.9 mostramos a resposta do eletrodo de fio de platina. As constantes de tempo de cada montagem dependem do produto da capacitância de entrada C_i do amplificador pela soma das resistências associadas a cada eletrodo^(4.5). Desse modo temos para o $Hg/HgO/OH^-$ uma constante de tempo: $\tau \cong (R_c + R_p + R_u)C_i$ onde $R_p \cong 0$ é a resistência do RE , e R_c é a resistência do capilar.

Para o fio de platina a única resistência é a do eletrólito da célula,

portanto; $\tau = R_u \times C_i$ que é muito menor que a constante de tempo do eletrodo $Hg/HgO/OH^-$.

É importante observar que o eletrodo de platina não mede potenciais contínuos devido a que o mesmo se polariza alterando lentamente seu potencial. Apenas sinais *AC* (Corrente Alternada) podem ser medidos com este eletrodo, (frequência $> 10Hz$). O eletrodo de $Hg/HgO/OH^-$ aumenta de um fator de 10 ou mais sua velocidade quando, através de um capacitor acoplamos os sinais dos eletrodos⁽²⁾.

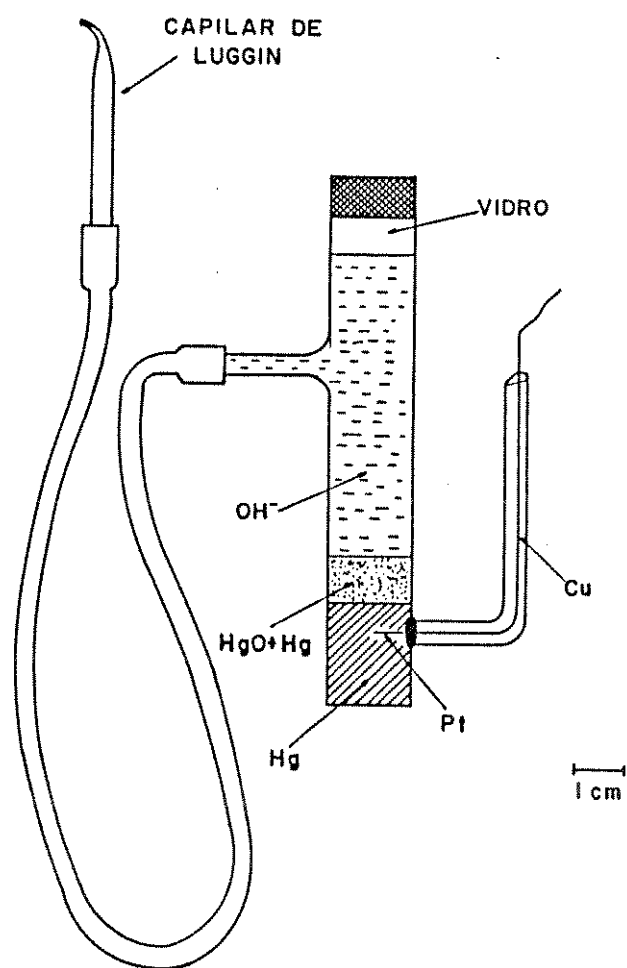


Fig. 3.6 – Eletrodo de referência ($\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$) acoplado a uma mangueira conectada ao capilar de Luggin.

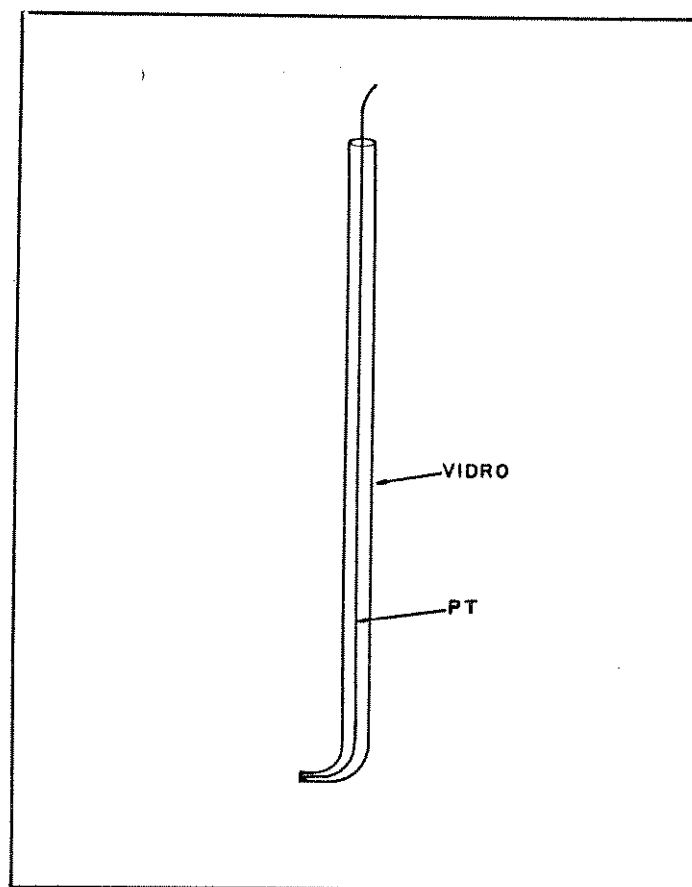


Fig. 3.7 - Eletrodo de fio de platina platinizado. É usado para medidas de transientes de voltagem.

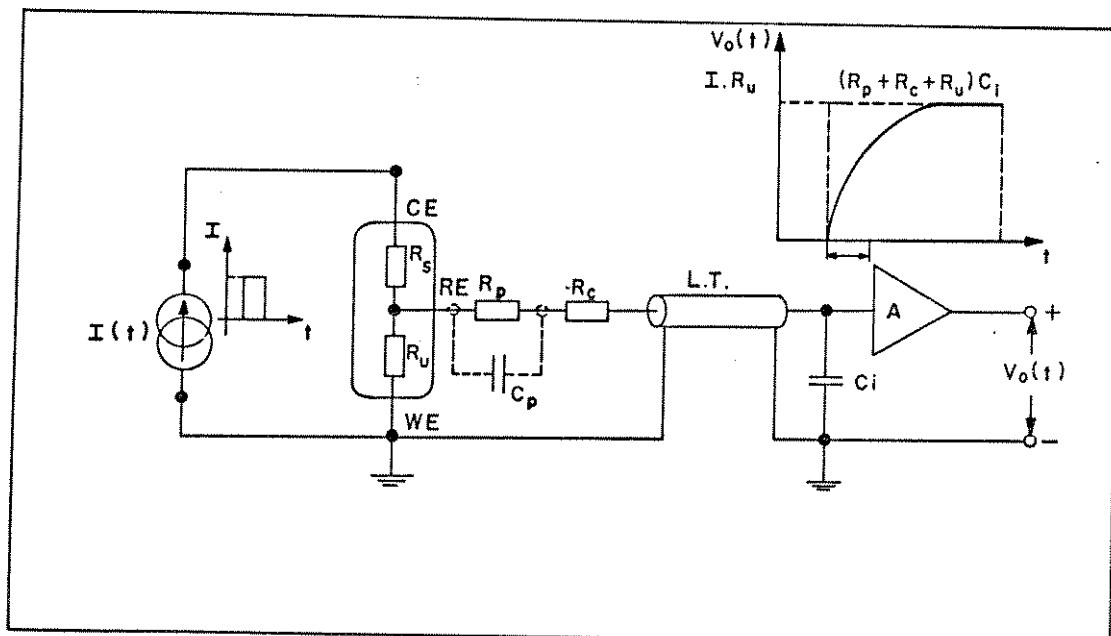


Fig. 3.8 – Circuito e resposta temporal de um eletrodo de referência Hg/HgO a um pulso de corrente na célula.
 $R_p + R_c$ = Resist. do RE. e do capilar.
 C_i = capacitância de entrada do amplificador.

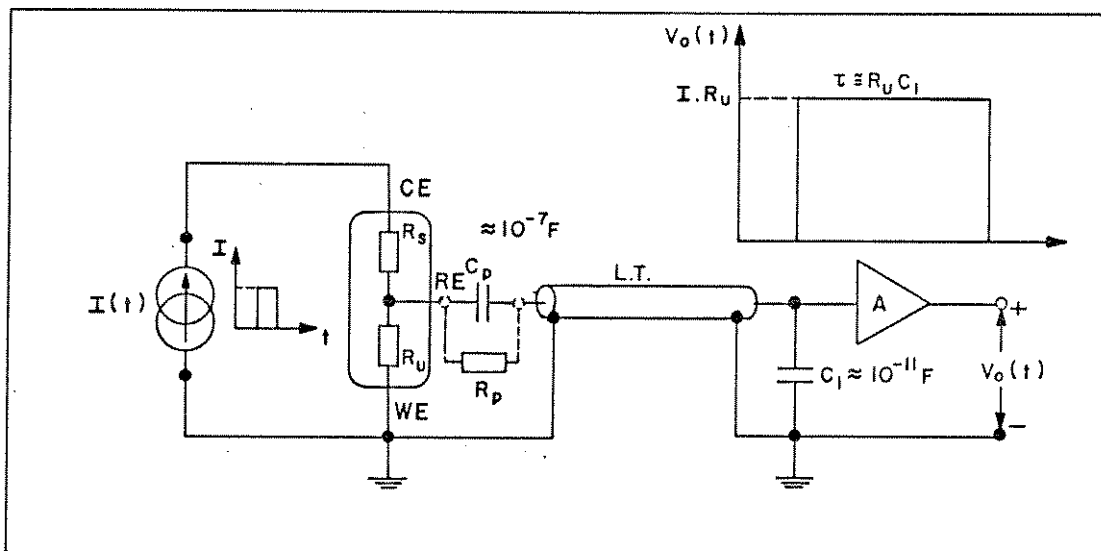


Fig. 3.9 – Circuito e resposta temporal de um eletrodo de platina platinizado a um pulso de corrente na célula.
 R_u, R_s - Resistências do eletrólito.
 C_i - capacitância do amplificador.
 C_p - capacitância do RE.

3.1.4 – ELETRÓLITO

Os eletrólitos usados neste trabalho foram de dois tipos. Nas experiências de eletrólise da água o eletrólito usado, foi KOH 30% (hidróxido de potássio a 30% em peso). Nas experiências de galvanoplastia utilizamos a solução de Watts⁽⁶⁾ para a eletrodeposição de níquel:

300 g/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (PA)

54 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (PA)

30 g/l H_3BO_3 (PA)

Concentração de Ni^{++} : $C_b = 1,3310^{-3} mol/cm^3$

3.2 – APARELHOS E TÉCNICAS EMPREGADAS

Neste capítulo descrevemos as técnicas e os diversos aparelhos desenvolvidos com o objetivo de eletrodepositar e caracterizar os eletrodos em eletrolizadores.

3.2.1 – LIMPEZA DO ELETRODO

Um dos pontos essenciais para a execução de uma medida em eletroquímica é que os eletrodos tenham uma superfície limpa, isenta de impurezas: óleos, graxas, ferrugens e produtos de oxidação.

Procede-se então a uma sequência de operações de limpeza e tratamento químico repetida para cada peça estudada, para uniformizar as amostras e permitir que apenas as variáveis em estudo exerçam influência nos resultados obtidos.

A rotina de limpeza e preparação do eletrodo é a seguinte:

1 - Limpeza e Desengraxamento

A peça é inicialmente lavada em água corrente abundante, mergulhada em solução detergente e esfregada com esponja plástica. O objetivo é remover óleos, graxas e sujeiras. A peça é em seguida lavada em água corrente abundante, e enxaguada com água destilada⁽⁶⁾.

2 - Decapagem Eletrolítica

A peça é decapada anodicamente numa solução de H_2SO_4 10% a 40 graus célsius de temperatura, a uma densidade de corrente de 500 mA/cm^2 por tres minutos. O contra eletrodo é constituído de uma peça de chumbo. O objetivo é remover ferrugem, impurezas depositadas, e obter uma superfície metalicamente limpa⁽⁶⁾.

3 - Ativação Eletrolítica

Invertendo a polaridade da fonte faz-se passar a mesma corrente em sentido catódico por meio minuto. O objetivo é ativar a superfície eliminando os filmes de óxidos metálicos, deixando-a limpa e ativa. O filme de óxido volta a se formar caso o eletrodo seja exposto ao ar ou a soluções contendo O_2 . Por este motivo deve-se reduzir ao mínimo o intervalo de tempo em que o mesmo fica exposto.

A peça é rapidamente lavada em água corrente abundante, enxaguada com água destilada e segue imediatamente para o processo de niquelação

se for o caso. A sequência de procedimentos acima foi usada em quase todas as experiências para a preparação de eletrodos.

Na eletrodeposição de níquel em malhas de latão, sub-item 4.1.1 alteramos este procedimento fazendo uma limpeza sem a eletroerosão ou eletroativação dos eletrodos. Os substratos usados foram retirados da mesma grade de latão e passaram pelo seguinte processo de limpeza⁽²⁾:

- (a) A peça é lavada numa solução em água corrente abundante, enxaguada em água destilada.
- (b) seca, pesada e colocada em metanol.
- (c) lavada num banho alcalino (KOH , 10%) por 5 segundos, ($25^{\circ}C$).
- (d) enxaguada em água destilada
- (e) lavada num banho ácido (H_2SO_4 5%) por 5 segundos ($25^{\circ}C$).
- (f) enxaguada em água destilada.

O processo de limpeza foi alterado para permitir maior precisão na determinação da massa de níquel eletrodepositada.

3.2.2 – ELETRODEPOSIÇÃO CONTÍNUA (CC)

Os eletrodos das células eletroquímicas descritas no item 3.1 são limpos conforme o processo descrito no subitem 3.2.1 e niquelados por vinte minutos num banho de Watts a $40^{\circ}C$ de temperatura, $pH4$, a uma densidade de corrente de $20mA/cm^2$ em um becker de pyrex. O anôdo consiste de uma peça de níquel poroso de $8 \times 4 \times 1cm^3$. Um agitador magnético providencia a circulação suave do eletrólito. Após a niquelação os eletrodos

são lavados em água corrente abundante, enxaguados em água destilada e colocados na célula.

3.2.3 – ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE ELETRODOS

A eletrodeposição de níquel com corrente contínua (*CC*), produz depósitos porosos, nem sempre regulares. A depleção de íons junto ao cátodo e a irregularidade do substrato acentuada pelo fato de que a maior incidência de íons ocorre nos pontos mais salientes da superfície, contribuem para este efeito^(11,12).

A aplicação periódica de pulsos catódicos de eletrodeposição seguidos de pulsos anódicos de dissolução, pode alterar a morfologia e a aderência do filme depositado relativamente ao processo *CC*⁽¹³⁾. Esta “técnica” permite controlar as propriedades mecânicas, a estrutura metalográfica e as propriedades eletrocatalíticas do filme⁽¹²⁾. Na Fig. 3.10 mostramos a forma de onda da corrente pulsada, e os respectivos parâmetros que a caracterizam:

I_1 Amplitude do pulso de corrente catódico

I_{-1} Amplitude do pulso de corrente anódico

t_1 Duração do pulso catódico

t_{-1} Duração do pulso anódico

A corrente média I_{Av} pode ser calculada da onda pulsada como:

$$I_{Av} = (I_1 t_1 - I_{-1} t_{-1}) / (t_1 + t_{-1})$$

A componente alternada AC da densidade de corrente pulsada é dada por:

$$i_1 = (I_1 - I_{Av})/A \quad i_{-1} = (I_{-1} - I_{Av})/A$$

onde A é a área do eletrodo e i_1 e i_{-1} são as densidades de correntes (AC) catódica e anódica.

O mesmo arranjo experimental usado para a eletrodeposição contínua é usado para eletrodeposição pulsada: os eletrodos são limpos conforme descrito no subitem 3.2.1, niquelados com corrente pulsada num banho de Watts $pH4$, $40^{\circ}C$ de temperatura, em um bequer de pyrex, com agitação do eletrólito. Após a niquelação os eletrodos são lavados em água corrente abundante, enxaguados em água destilada e colocados na célula.

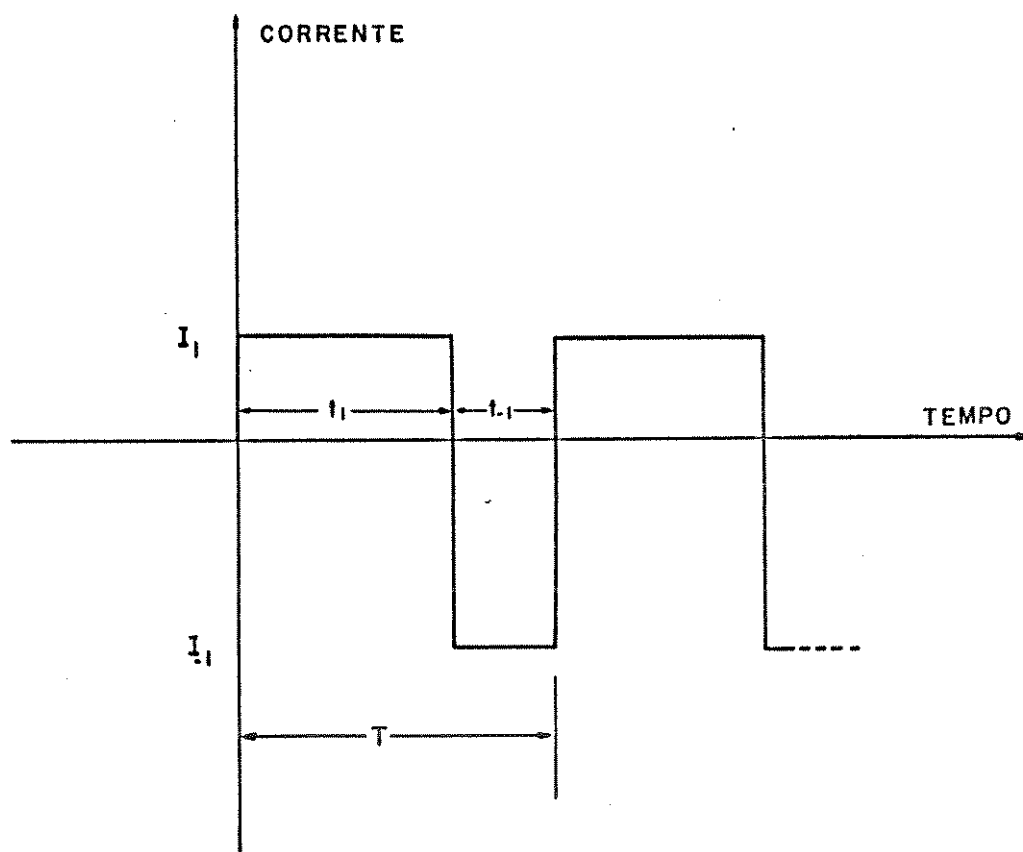


Fig. 3.10 – Forma da onda de corrente pulsada.

I_1, t_1 , corrente e tempo de eletrodeposição

I_{-1}, t_{-1} , corrente e tempo de eletrodissolução

$T = t_1 + t_{-1}$, Período da onda.

3.2.4 – POTENCIOSTATO

Um dos objetivos principais da eletroquímica é conhecer a relação entre a tensão elétrica de uma interface E e a corrente que a atravessa. O potenciostato é um circuito de controle que atende a este objetivo^(4,5). Na Fig. 3.11 mostramos o diagrama de um potenciostato. P é um gerador de tensão programável cuja saída quer-se aplicar à interface do eletrodo de trabalho; M é um medidor de corrente; $OA1$ é um amplificador de tensão de alto ganho e impedância de entrada infinita. Qualquer diferença δE entre o potencial elétrico programado por P e o medido pelo eletrodo de referência (RE) é amplificada, invertida e aplicada no eletrodo de controle (CE) minimizando δE e fazendo com que a tensão da interface seja igual à programada por P . A relação entre a corrente da célula I e a tensão elétrica da interface E pode ser facilmente obtida através do registro da varredura linear da tensão gerada por P e da correspondente corrente medida por M .

O potenciostato construído foi projetado para o estudo da reação de eletrólise da água com evolução dos gases H_2 e O_2 . Partindo do ponto de vista de operação na “Célula eletroquímica simulando um eletrolizador real” descrita no subitem 3.1.1, fixamos as características elétricas do aparelho:

1 – Tensão de saída:

A tensão reversível para a *quebra* da molécula de água é 1,24 volts a 25 graus centígrados⁽³⁾. Somando sobrepotencial, perdas, etc, podemos chegar a 4 volts. Para garantir flexibilidade no uso, fixamos a tensão máxima entre + 10 e - 10 volts.

2 – Corrente:

A taxa de reação eletródica é dada pela corrente elétrica. Para um eletrolizador real a máxima corrente de operação se situa por volta de $0,3 \text{ A/cm}^2$ ⁽⁷⁾. Para o eletrodo de 10 cm^2 da célula fixamos uma densidade máxima de $0,8 \text{ A/cm}^2$ o que implica em correntes de $|I| \leq 8 \text{ A}$.

3 – Frequência:

A frequência não é um fator decisivo pois as medidas efetuadas são de baixa frequência, mesmo operando o potenciostato como fonte de pulsos de tensão ou corrente. Em função destes fatores e da limitação dos componentes eletrônicos, estabelecemos uma banda de resposta de 0 a 15 KHz .

4 – Erros de Regime:

O potenciostato tem erro de posição zero e erro de velocidade para rampa unitária de 10^{-5} volts ⁽⁸⁾.

PONTENCIOSTATO E GALVANOPLASTIA

O potenciostato pode também ser empregado para eletrodeposições de níquel. A aplicação de pulsos de corrente periódicos conforme uma programação conveniente, permite atuar nas propriedades eletrocatalíticas do filme depositado⁽¹²⁾. Convertendo o potenciostato em um galvanostato, através da realimentação por corrente, (chave *S1* na posição 2, chave *S2* na posição 1, veja a Fig. 3.12) fizemos um arranjo experimental para eletrodeposição de níquel mostrado na Fig. 3.18. O gerador programável aplica

a forma de onda desejada no “Galvanostato” que aplica a correspondente corrente na célula de eletrodeposição, mostrada na Fig. 3.18. A célula é constituída de um bequer colocado dentro de um recipiente maior com água para manter a temperatura constante, através do controle térmico feito por um controlador de temperatura. O ânodo é constituído de duas peças de níquel (Eletrodos de sacrifício $8 \times 4 \times 1\text{cm}^3$) simetricamente dispostos em volta do cátodo constituído por uma malha de latão de $1 \times 2\text{cm}^2$. Um motor elétrico mantém o mesmo girando a 20 rpm com o objetivo de uniformizar o depósito. No subitem 4.1.1 descrevemos os resultados da eletrodeposição de níquel em malhas de latão; a solução eletrolítica utilizada é a solução de Watts aquecida a 80°C descrita no subitem 3.1.4. O tempo de eletrodeposição foi de 12 minutos, a uma corrente média de 0,5A para todas as malhas, sendo a carga elétrica entregue de:

$$Q_{total} = 0,5A \times 600\text{seg.} = 300\text{Coul.}$$

Fig. 3.11

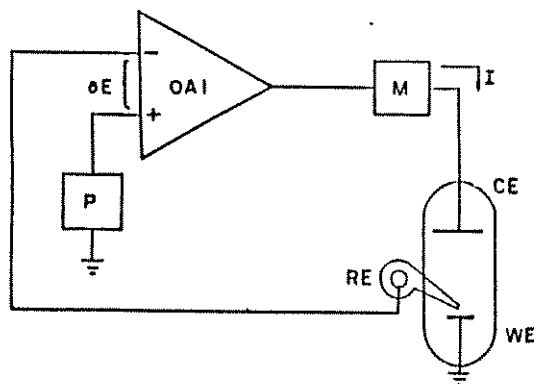


Fig. 3.12

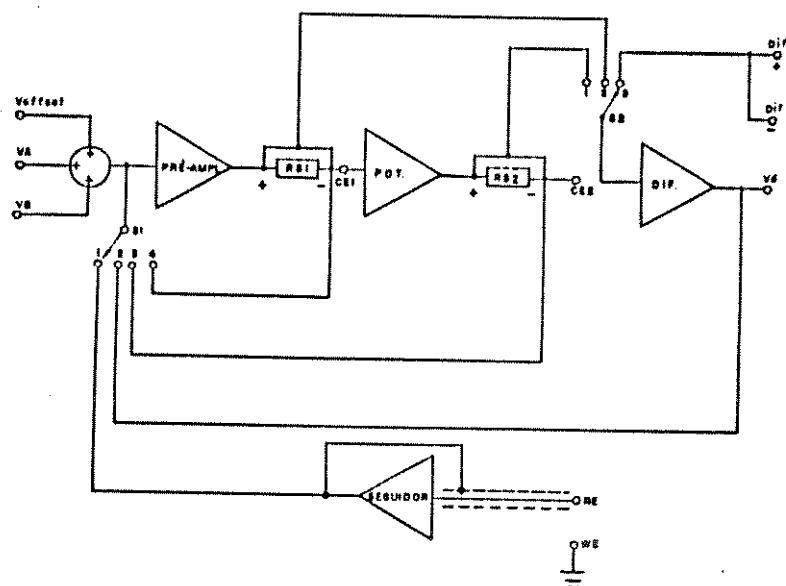


Fig. 3.11 – Potenciostato atuando numa célula eletroquímica.

P - Gerador de funções

OA1 - Amplificador operacional

M - Medidor de corrente

RE - Eletrodo de referência

CE, WE - Eletrodo de controle e de trabalho da célula eletroquímica.

Fig. 3.12 - Diagrama funcional em blocos do potenciostato/galvanostato.

DESCRIÇÃO DO CIRCUITO

Na Fig. 3.12 está o diagrama funcional em blocos do potenciostato. A tensão de entrada é constituída pela soma das tensões:

$$v_A + v_B + V_{offset}$$

A chave $S1$ seleciona qual das tensões aplicadas ou medidas na célula, será feita igual à programação da entrada. O circuito realimentado pela chave $S1$ tem saídas em $CE1$ para $|I| \leq 2mA$, e tem saída em $CE2$ para $|I| \leq 10A$.

O amplificador diferencial mede as diferenças de potencial elétrico selecionadas pela chave $S2$; as resistências $RS1$ e $RS2$ possibilitam a medição da corrente da célula. O bloco seguidor é um “Buffer” do eletrodo de referência.

Os circuitos detalhados dos blocos estão mostrados no final deste subitem. São convencionais utilizando basicamente circuitos operacionais e transístores.

Na Fig. 3.13 está o diagrama do preamplificador. As tensões V_A e V_B são somadas e invertidas por $OA1$ produzindo em X o sinal: $-(V_A + V_B)$. O componente $REF1$ é um regulador de tensão $LM723$ que juntamente com o amplificador inversor constituído por $REF2$ produz em Y a tensão de offset. $OA2$ é o amplificador de controle que faz com que a tensão $V_X + V_Y$ seja igual e simétrica à selecionada pela chave $S1$.

No amplificador operacional $OA2$ colocamos um zero constituído pelo resistor de $18K\Omega$ em série com o capacitor de $680 pF$ de modo a anular o pólo do amplificador de potência do estágio seguinte, aumentando a

estabilidade dos sistema⁽⁸⁾.

O amplificador de potência, Fig.3.14 é um circuito convencional de audio usando operacional⁽⁹⁾. Os transístores de saída tem que dissipar potencias de quase $100W$ o que exige uma boa área de dissipadores térmicos.

O seguidor de tensão da Fig. 3.15 é constituído por um amplificador operacional CA3140 com entrada *FET*. A blindagem envolvendo o fio de sinal do *RE* conectada à entrada inversora elimina “ruídos” sem aumentar a capacitância⁽⁴⁾. Caso a blindagem fosse ligada à terra, a capacitância aumentaria com o tamanho do fio possibilitando a ocorrência de instabilidade devido à defasagem da tensão realimentada.

A Fig. 3.16 mostra o circuito do amplificador diferencial constituído de tres operacionais numa configuração de amplificador de instrumentação⁽¹⁰⁾. A Fig. 3.17 mostra o circuito do “detetor de zero” que testa a tensão da saída seleccionada pela chave *S3*; os *LED'S D3* e *D3'* indicam a faixa do zero ($\pm 2mV$) e a polaridade da tensão aplicada. Os valores dos diversos componentes são dados na relação de componentes anexa.

RELAÇÃO DE COMPONENTES

* = resistor com precisão de 1%

** = trimpots de precisão (multivoltas)

R ₁ =6K8	C ₁ =0,1mF	OA1=CA3140
R ₂ =20K*	C ₂ =3-40pF	OA2=CA3140
R ₃ =20K=	C ₃ =3-40pF	OA3=LM741
R ₄ =8K2*	C ₄ =100pF	OA4=CA3140
R ₅ =16K2*	C ₅ =100mF	OA5=LM310
R ₆ =16K2*	C ₆ =6,8mF	OA6=LM310
R ₇ =16K2*	C ₇ =100pF	OA7=CA3140
R ₈ =5K7	C ₈ =33pF	OA8=LM741
R ₉ =1K8	C ₉ =330pF	REF1=LM723
R ₁₀ =12	C ₁₀ =3-40pF	REF2=IM741
R ₁₁ =2K7*	C ₁₂ =3-40pF	REG POS=7815
R ₁₂ =6K8*	C ₁₂ '=3-40pF	REG NEG=7915
R ₁₃ =16K2*	C ₁₃ =150pF	REG POS=7818
R ₁₄ =16K2*	C ₁₄ =1200mF ou 2200mF	
R ₁₅ =8K2*	C ₁₅ =0,1mF	REG NEG=7918
R ₁₆ =10	C ₁₆ =15000mF	
R ₁₇ =270	D ₁ =1N914	
R ₁₈ =320	D ₂ =1N914	
R ₁₉ =1K2	D ₃ =1N4004	
R ₂₀ =0,16*	D ₃ '=LED	
R ₂₁ =10K	D ₄ =SKR45/02	
R ₂₂ =10K		
R ₂₃ =10K		
R ₂₄ =1K8	P ₁ =10K**	
R ₂₄ '=62K	P ₂ =50K**	
R ₂₅ =6K2*		
R ₂₆ =6K2*	Q ₁ =TIP 140	
R ₂₇ =62K*	Q ₂ =TIP 145	
R ₂₈ =10K	Q ₃ =2N2907	
R ₂₉ =3M5	Q ₄ =2N2907	
R ₃₀ =10K	Q ₅ =2N2222	
R ₃₁ =5K6		
R ₃₂ =680		
RS ₁ =10*		
RS ₂ =0,1*		

resistores em Ohms

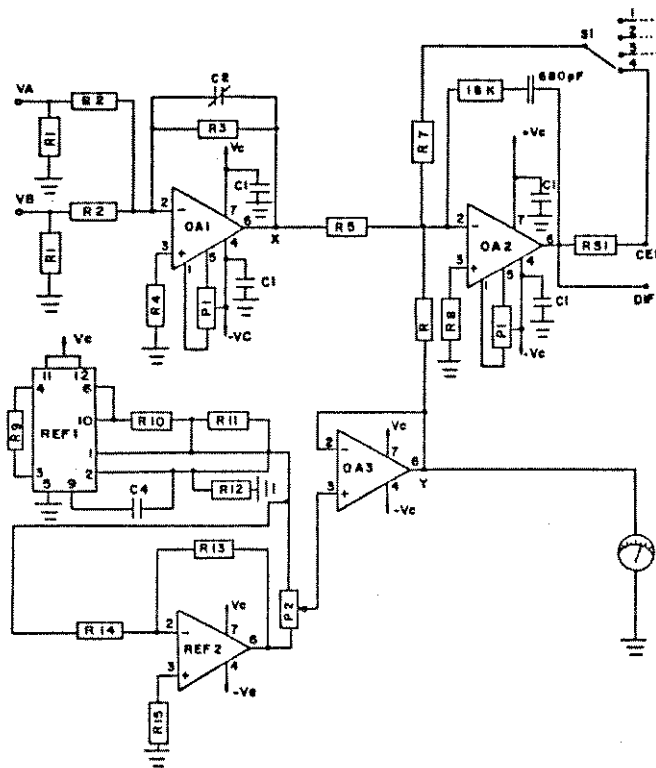


Fig. 3.13

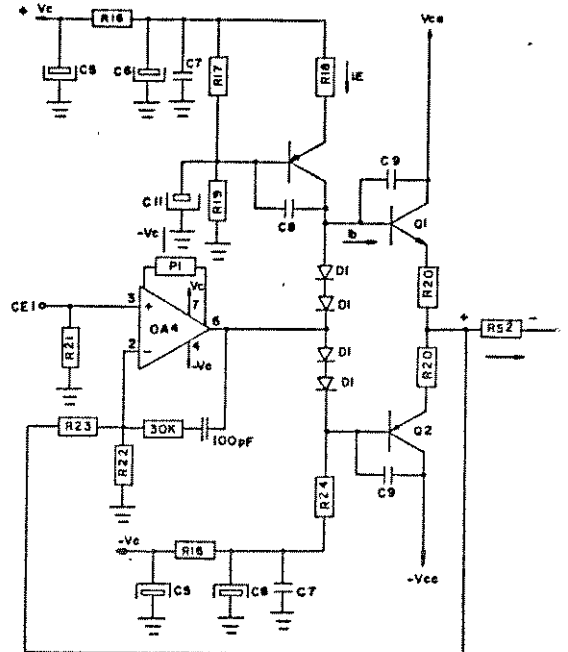


Fig. 3.14

Fig. 3.13 – Circuito bloco do pré-amplificador.

Fig. 3.14 – Circuito do Amplificador.

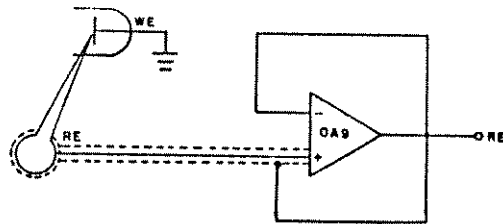


Fig. 3.15

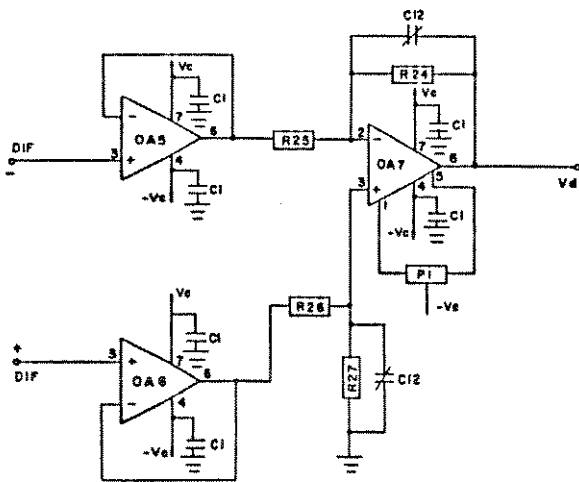


Fig. 3.16

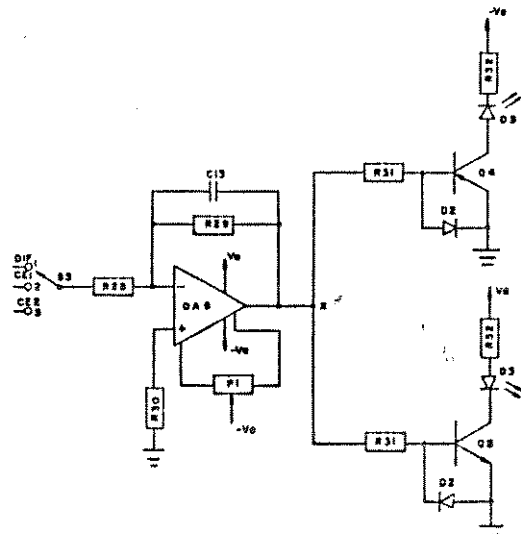


Fig. 3.17

Fig. 3.15 – Circuito do seguidor.

Fig. 3.16 – Circuito do amplificador diferencial.

Fig. 3.17 – Circuito detetor de zero.

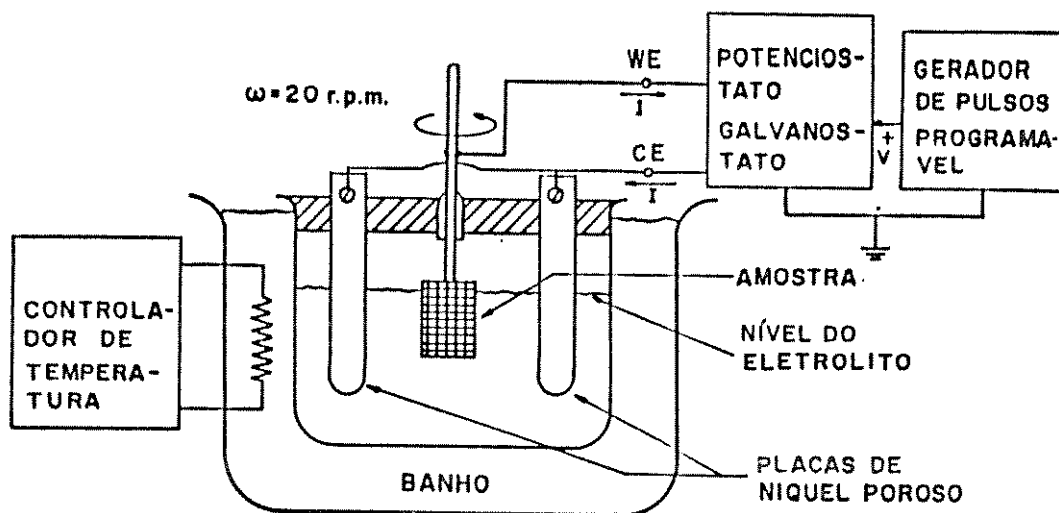


Fig. 3.18 – Célula eletroquímica e arranjo experimental usado para eletrodiposição pulsada utilizando o potenciostato atuando como galvanostato.

3.2.5 – FONTE PULSADA PARA GALVANOPLASTIA

A fonte pulsada para galvanoplastia⁽¹³⁾ é uma fonte de tensão programável que fornece pulsos de tensão positivos ou negativos conforme a programação. A corrente é limitada pela resistência do banho eletrolítico e se mantém estável com a temperatura. Um medidor de corrente sobre uma resistência “shunt” informa sobre o valor da mesma. O eletrodo de trabalho (*WE*) que vai ser eletrodepositado é colocado entre dois eletrodos de sacrifício num tanque para eletrodeposição termostaticado contendo a solução de Watts. A circulação do eletrólito do banho de níquel é feita com auxílio de uma bomba.

A Fig. 3.19 mostra o arranjo experimental utilizado. A fonte é capaz de fornecer até $\pm 200A$ de corrente pulsada. É um sistema semi-industrial que objetiva a executar a eletrodeposição pulsada de níquel em substrato de ferro e permitir o estudo do comportamento do filme em função da programação da onda de corrente. No subitem 4.1.2 são mostradas as fotografias e resultados referentes à eletrodeposição de níquel em ferro. As peças niqueladas são placas de aço carbono *SAE – 1020*, $30,0 \times 10,0 \times 0,1 \text{ cm}^3$ todas vindas da mesma chapa original. A parte anterior das peças é totalmente coberta com resina plástica, a parte frontal é parcialmente coberta, deixando uma moldura sobre uma área exposta de ferro de 208 cm^2 .

Antes da eletrodeposição as placas foram lavadas e submetidas ao processo de limpeza descrito no subitem 3.2.1. O ânodo constituiu-se de duas peças de níquel poroso ($40 \times 15 \times 3 \text{ cm}^3$) colocadas diametralmente opostas em relação ao cátodo. O eletrólito foi mantido a uma temperatura de $47^\circ C$ por um controlador de temperatura, e agitado por uma bomba mecânica conforme mostra a Fig. 3.19.

Para efeito de comparação entre as técnicas pulsada e contínua, fizemos uma eletrodeposição com corrente contínua com densidade de corrente de $240\text{mA}/\text{cm}^2$, e outra com corrente pulsada, conforme descrito anteriormente, ambas durante 6 minutos e trinta segundos. Das placas eletrodepositadas, retirou-se da região central, pequenas amostras de $1 \times 2\text{cm}^2$ para a análise em microscópio óptico. As amostras foram prensadas em resina fenólica, lixadas e polidas. As secções transversais expostas foram atacadas por uma solução “nital” (HNO_3 dissolvido em etanol a 2%) por 5 segundos, para melhorar o contraste entre o substrato de *Fe* e o filme depositado.

DESCRIÇÃO DO APARELHO

Basicamente o aparelho consiste de duas fontes de tensão independentes, uma positiva e outra negativa, controladas por *SCR'S* (Silicon Controlled Rectifier) conectadas em paralelo à mesma carga. A Fig. 3.20 ilustra simplificada o circuito da fonte pulsada; os variacs *P1* e *P2* ajustam os potenciais aplicados à célula através dos transformadores *T1* e *T2*. Os tempos de deposição (*PLATING*) e remoção eletrolítica (*DEPLATING*) são ajustados por um temporizador. O circuito de acionamento dos SCR impede que haja sobreposição temporal de pulsos catódicos e anódicos. Cada *SCR* é protegido por um fusível rápido para prevenir a possibilidade de curto circuito entre as duas fontes. O circuito completo do aparelho é mostrado na Fig. 3.21. A parte de potência é constituída por dois variacs *V1* e *V2*, pelos transformadores *T1* e *T2*, e pelas duas pontes retificadoras controladas por *SCR's* formando as duas fontes de tensão conectadas em paralelo e em oposição de fase; quando

uma funciona a outra fica em alta impedância.

A alimentação do circuito de controle é constituída pelo transformador de baixa potencia $T3$, que através da ponte retificadora e dos reguladores 7815, 7915 fornecem as tensões de alimentação de $+15V$ e $-15V$. O diodo $IN4001$ após a ponte permite tirar um sinal de cruzamento de zero síncrono com a frequência da rede, o qual é aplicado a um conjunto constituído de um transistor, porta inversora $74C14$, diodo, circuito RC e outra porta inversora. A função desse conjunto é controlar a largura do pulso aplicado à portas 13 do circuito lógico AND ($CD4081$)⁽²⁴⁾. Os pulsos assim obtidos são aplicados às portas 5 e 2 de dois AND 's ($CD4081$) que controlam o acionamento dos SCR 's. Estes AND 's são alternadamente inibidos pelos pulsos do temporizador, que através dos potenciômetros $P1$ e $P2$ controlam os tempos de remoção e deposição. A tensão de saída é medida por dois detectores de pico que guardam por aproximadamente 10s a informação dos picos de tensão positivos e negativos, Fig. 3.22. A medida de corrente é feita de maneira análoga fornecendo porém os valores médios da corrente positiva e negativa através de um filtro passa-baixo.

É interessante observar que as fontes de eletrodeposição são em geral fontes de tensão e que a limitação de corrente é feita pelo banho eletrolítico. A fonte pulsada para galvanoplastia poderia ser implementada para ser uma fonte de corrente pulsada, porém a complexidade acrescentada ao circuito não traria grande melhoria nos resultados obtidos.

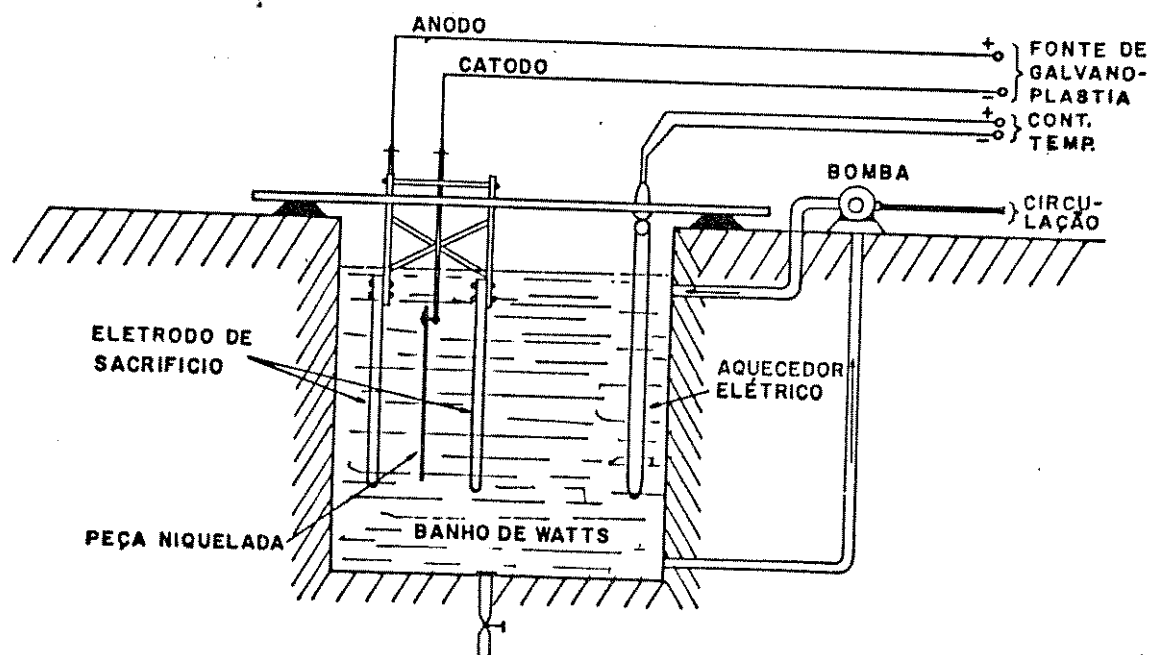


Fig. 3.19 – Célula eletroquímica; arranjo experimental usado para eletrodeposição-remoção pulsada utilizando fonte pulsada (200A) para galvanoplastia.

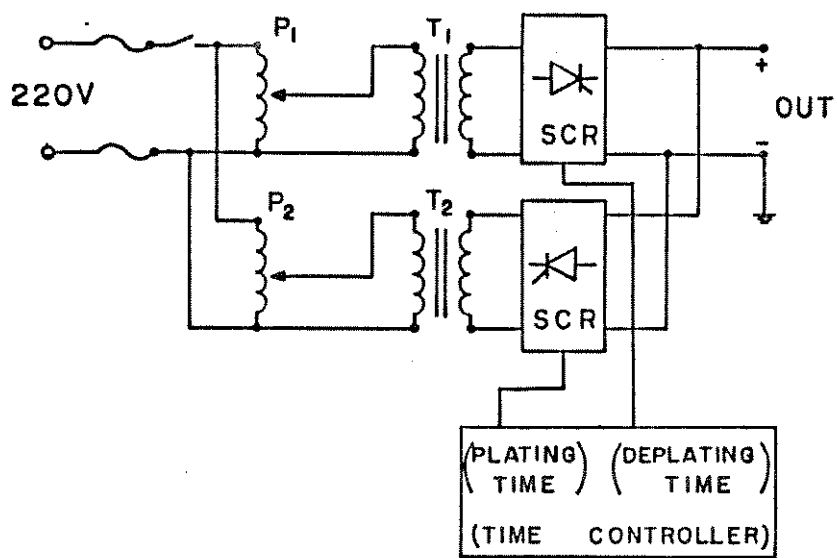


Fig. 3.20 - Circuito simplificado da fonte pulsada para Galvanoplastia.

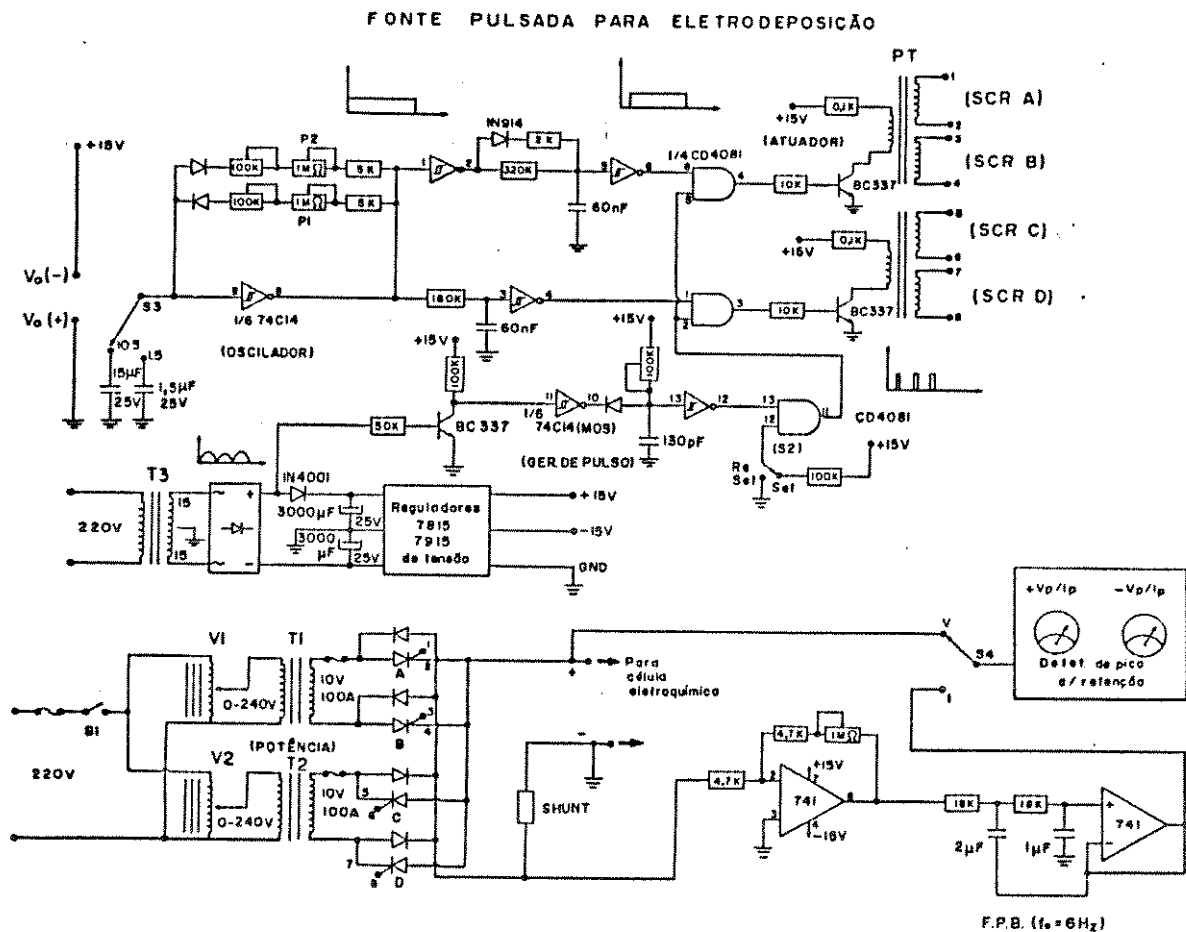


Fig. 3.21 – Circuito completo da fonte pulsada para Galvanoplastia controlada por SCR.

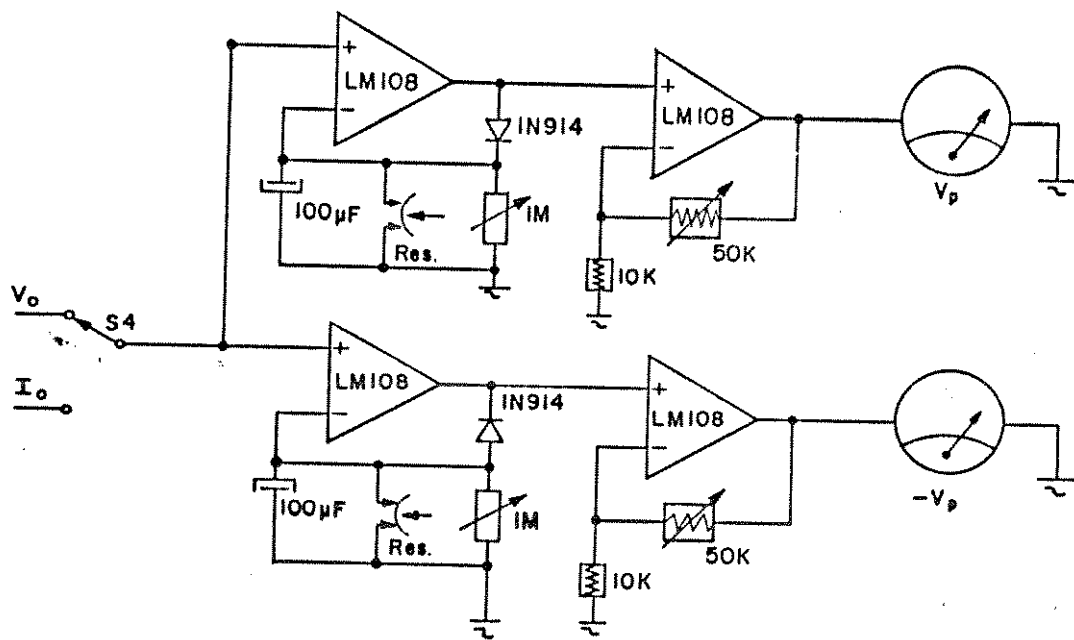


Fig. 3.22 – Circuito detetor de pico. Mede tensões positivas e negativas retendo-as por 10seg.

3.2.6 – TÉCNICA PULSADA DE MEDIDAS

Na investigação de processos eletroquímicos o conhecimento da ddp da interface dos eletrodos em função da densidade de corrente aplicada é um parâmetro importante para o conhecimento da cinética das reações e da atividade eletrocatalítica da superfície⁽⁴⁾.

Dois métodos tem sido usados para a medida da tensão da interface: o método direto e o método da interrupção da corrente. No método direto a tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é medido para a corrente de operação. O fato de que o RE (Eletrodo de Referência) está fisicamente afastado do WE (Eletrodo de Trabalho) adiciona à medida a queda ôhmica RI devido à resistividade do eletrólito e a possíveis óxidos formados na superfície. Este problema pode ser minimizado através do uso de um capilar de Luggin; ao eletrodo de referência (Hg/HgO , $KOH 30\%$) adiciona-se uma extensão constituída de um capilar de vidro cuja ponta estreita e pequena pode ser posicionada em frente, junto ao eletrodo, reduzindo com isto a queda ôhmica mas nunca anulando-a. Na técnica pulsada a interrupção da corrente anula a perda ôhmica RI , e a tensão medida entre WE e RE é somente a da interface. O registro desta tensão para diversas correntes de polarização caracterizam a atividade eletrocatalítica do eletrodo.

3.2.7 – CARACTERIZADOR DE SUPERFÍCIES

Para fazer a caracterização de eletrodos utilizando a técnica de interrupção de corrente construímos um galvanostato programável⁽¹⁾ que periodicamente interrompe a corrente na célula, registrando durante as

interrupções os potenciais das duas interfaces eletródicas em relação ao eletrodo de referência. O “*caracterizador de superfícies*”, como o chamamos, tem as seguintes características:

Frequência de interrupção: $10Hz$.

Tempo de interrupção: $0,15\mu s$.

Tempo de Leitura: $30\mu s$ após interrupção.

Corrente de Polarização: $10mA$ a $10A$ em 3 escalas.

O Aparelho fornece leituras de:

ddp do anodo.

ddp do catodo.

perda RI no eletrólito.

ddp da célula com e sem RI .

O esquema simplificado em blocos funcionais do aparelho é mostrado nas Fig. 3.23 e Fig. 3.24.

A Fig. 3.23 consiste de um galvanostato programável em sincronia com os circuitos de medição da Fig. 3.24 através dos pulsos de sincronismo $P1$, $P2$ e $P3$ do gerador de pulsos.

A programação e o chaveamento do sinal são feitos pelos blocos: 1, 2 e 3 (Fig. 3.23). Os blocos 1 e 2 fornecem o sinal e o bloco 3 interrompe-o zerando-o por $0,10mS$ cada $100mS$, através do pulso $\overline{P1}$ do gerador de pulsos, bloco 8. O sinal é aplicado num operacional, (bloco 4), que atua num conjunto de transistores, (bloco 5), cuja corrente é amostrada por um banco de resistores, (bloco 6), amplificada, (bloco 7), e realimentada no operacional fechando a malha com o bloco 4.

A Fig. 3.24 mostra o circuito de medições constituído de quatro blocos

amostradores-seguradores; $S/H - 1$, $S/H - 2$, $S/H - 3$ e $S/H - 4$, acionados pelos pulsos $P2$ e $P3$. O pulso $P2$ atua para registrar medidas com corrente. O pulso $P3$ atua para registrar medidas durante a interrupção. Conforme a medida selecionada: $WE - RE$, $CE - RE$, $CE - WE$, I , $CE - WE + RI$, RI , o seletor de medidas envia ao amplificador diferencial os sinais correspondentes, cuja saída é aplicada a um voltímetro com “display” digital de tres dígitos e meio situado no painel do aparelho. O circuito não apresenta problemas de estabilidade devido à célula não ter características indutivas. O laço de corrente formado entre a célula e o aparelho tem a mínima área possível para evitar oscilações e picos de tensão quando da interrupção da corrente. Os fios que pertencem ao circuito de medição levando o sinal da célula, são blindados e diferentes dos que aplicam a corrente na célula. Com isto evitamos ruídos e erros devido a perdas ôhmicas na fiação.

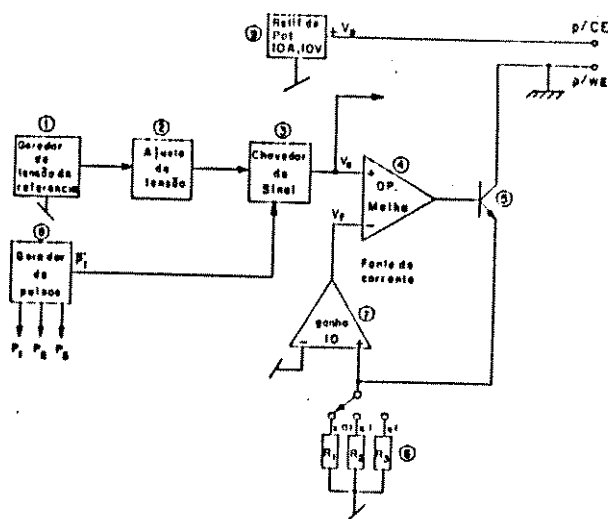


Fig. 3.23

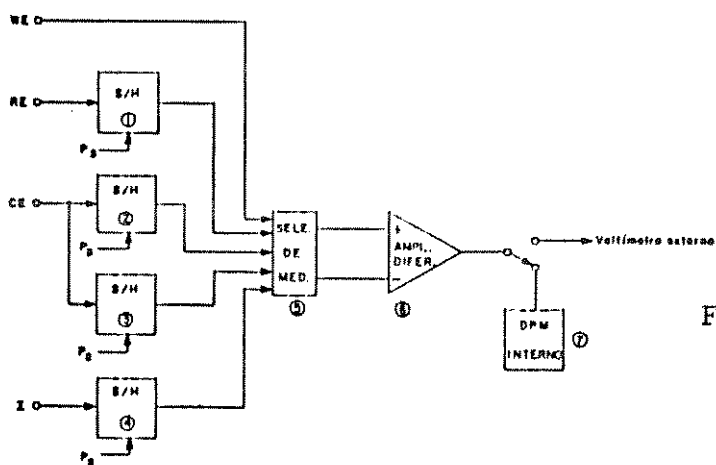


Fig. 3.24

Fig. 3.23 - Diagrama de blocos simplificado do caracterizador de superfícies.

Fig. 3.24 - Diagrama do circuito de medições do caracterizador de superfícies.

DESCRIÇÃO DOS CIRCUITOS

Os circuitos detalhados dos blocos das Fig. 3.23 e 3.24 estão desenhados no final do capítulo, são convencionais, utilizando operacionais^(10,25), transistores, relés, portas analógicas com tecnologia *CMOS*⁽²⁴⁾ e portas lógicas *CMOS*⁽²⁴⁾.

Bloco 1 – Gerador de tensão de referência. Fig. 3.26 (alimentação $V_{DD} = 15,0\text{ V}$, $V_{SS} = 0\text{ V}$).

É constituído de um regulador de tensão *LM723* que fornece uma tensão de $5,000\text{ V} \pm 0,5\text{ mV}$ ⁽¹⁰⁾ aplicada na entrada de referência do voltímetro com display do painel e ao bloco-2.

Bloco 2 – Ajuste de tensão. Fig. 3.27. (Alimentação $V_{DD} = 15,0\text{ V}$, $V_{SS} = 0\text{ V}$)

Consiste de um divisor resistivo (1% de precisão) onde as tensões nas resistências são seleccionadas por um conjunto de chaves analógicas (*CMOS* – 4066) comandadas por um decodificador (*CMOS* – 4028) atuado por um contador de 5 estados (*CMOS* – 40192 e 1/4 de *CMOS* – 4011) manualmente atuado pelo circuito gerador de pulsos sem oscilações (“bounceless switch”) constituído pela chave *CH1* e os dois *NANDS* atuando como Flip-Flop *RS* (*CMOS* – 4011). A tensão elétrica na resistência seleccionada do divisor é aplicada a um potenciômetro multivoltas que fornece o sinal desejado para o circuito chaveador.

Bloco 3 – Chaveador de sinal, Fig. 3.28 (Alimentação $V_{DD} = 15,0\text{ V}$, $V_{SS} = 0\text{ V}$)

É um circuito seguidor constituído por um operacional CA3140 de alta impedância e rápido “slew-rate” (velocidade de chaveamento na configuração seguidor de tensão). O operacional tem a saída para o bloco 4 chaveada para $V_{SS} = 0$ sempre que o pulso $P1$ atuando na porta analógica (CMOS – 4066, 1/4) for 15,0 V. Veja a distribuição temporal de pulsos na Fig. 3.25.

Bloco 4, 5, 6 e 7, – Circuito realimentado de corrente, Fig. 3.29. (Alimentação $V_{DD} = 15,0\text{ V}$ $V_{SS} = 0$ $V_{EE} = -15,0\text{ V}$, $VP = 10\text{ V}$).

O sinal com o pulso de chaveamento atua na porta não inversora do operacional CA3140, que atua nos diversos transistores aplicando corrente à célula. A seleção dos transistores é feita em função da corrente que os mesmos suportam, pelos relés A.B.C. atuados pela chave S1 na Fig. 3.30 que mostra o diagrama de acionamento dos mesmos. A corrente desenvolve sobre os resistores (bloco 6) uma tensão proporcional, a qual é amplificada de 10 vezes por um operacional de instrumentação, com baixa tensão de offset ($\mu A725$) com o objetivo de evitar o sobre-aquecimento dos resistores de realimentação e melhorar o controle sobre a corrente aplicada. A saída do amplificador de ganho 10 é realimentado na entrada inversora do operacional CA3140. O “aterramento” é feita no coletor dos transistores o qual é ligado na carcaça e constitui o eletrodo de trabalho WE da célula.

Bloco 8 – Circuito gerador de pulsos, Fig. 3.31 (Alimentação: $V_{DD} = 15,0\text{ V}$, $V_{SS} = 0\text{ V}$).

O circuito é constituído de um relógio ($\mu A555$) que produz o pulso $P1$ que sincroniza todo o aparelho. $P1$ esta em fase com a corrente na carga.

$\overline{P1}$, o pulso complementar, atua na interrupção da corrente através da

chave *CMOS* no bloco 3, *P2*, É síncrono com *P1* porém $15\mu s$ maior. Enquanto no nível de $15,0 V$, aciona as chaves analógicas que amostram a corrente e a tensão total na célula. É produzido pelos circuitos NAND'S mostrado na Fig. 3.31 (*CMOS* – 4093). *P3* é um pulso estreito gerado por um mono estável (*CMOS* – 4047) que aciona as chaves analógicas que amostram as tensões na célula (*CE*) e no eletrodo de referência (*RE*) durante a interrupção da corrente.

Blocos amostradores de sinal, *S/H* – 1, *S/H* – 2, *S/H* – 3, *S/H* – 4, Fig.3.32. (Alimentação $V_{DD} = 15,0 V$, $V_{SS} = 0V$)

Consiste de quatro amplificadores operacionais de um integrado (*LM324*) em configuração seguidor de tensão seguido de chaves analógicas (*CMOS* – 4066) atuadas por pulsos *P2* e *P3* que amostram em capacitores as tensões *RE*, *CE*, *CE/com corrente*, e a corrente *I*.

Bloco 5 – Circuito seletor de medidas, Fig. 3.33. (Alimentação: $V_{DD} = 15,0 V$, $V_{SS} = 0V$)

É um circuito de chaveamento analógico controlado por um decodificador (*CMOS* 4028) do mesmo modo que o circuito de ajuste de tensão, bloco 2, Fig. 3.27. As medidas amostradas nos capacitores pelos blocos *S/H*, são aplicadas à entrada do amplificador diferencial conforme o comando do decodificador: Sinal de $15V$ no pino 3 do decodificador faz o diferencial medir a corrente, no pino 14 faz o diferencial medir $WE' - RE'$, etc.

Bloco 6 – Amplificador diferencial, Fig. 3.34 (Alimentação $V_{DD} = 15,0 V$, $V_{SS} = 0V$), $V_{EE} = -15,0V$)

É constituído de tres amplificadores operacionais *CA3140* montados numa

configuração de instrumentação. Os resistores usados tem precisão de 1% e a rejeição de modo comum é de aproximadamente 60 *db*.

Bloco 7 – Display numérico

Adaptamos uma unidade existente no laboratório com tres digitos e meio, na saída do diferencial (bloco 6).

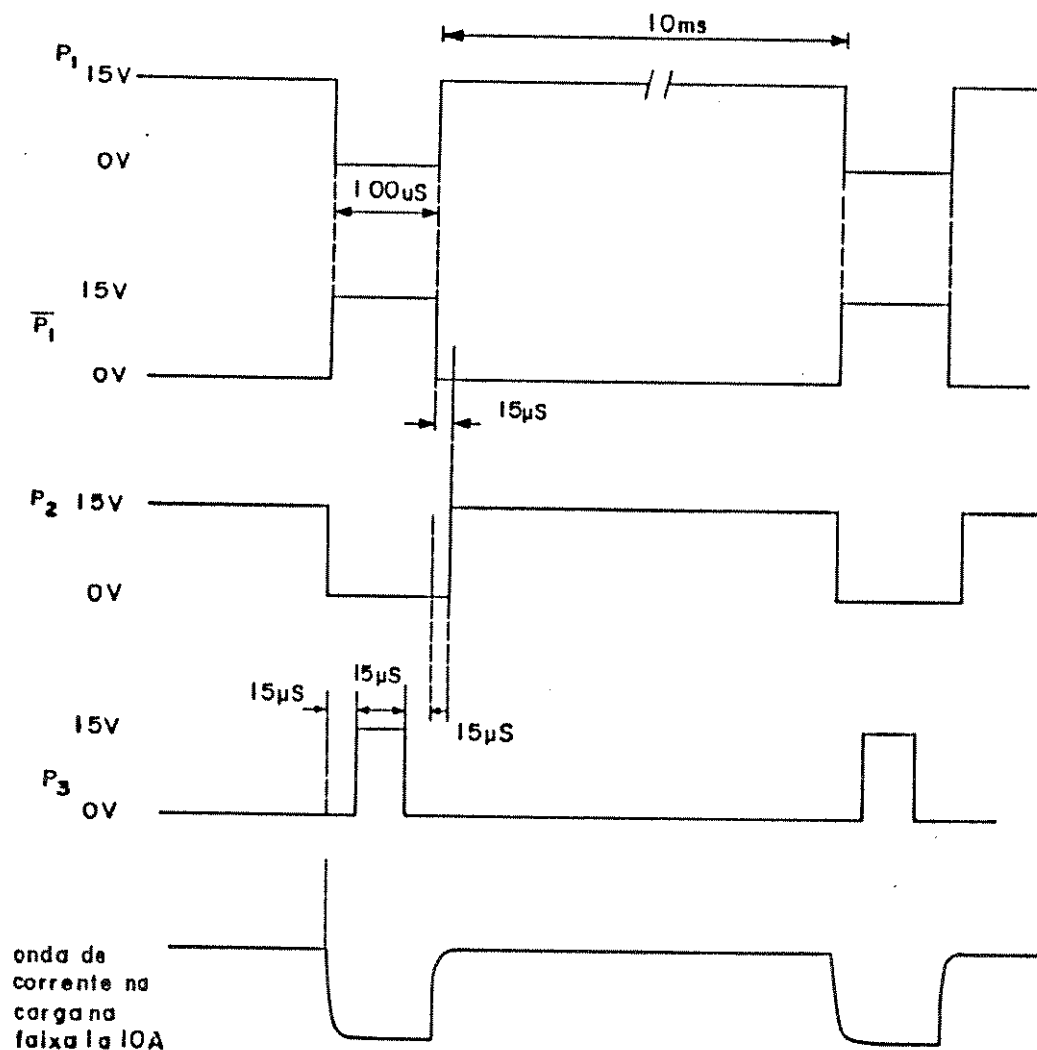


Fig. 3.25 – Pulsos de sincronismo

P_1 - pulso de desligamento da corrente.

P_2 - pulso de medida de CE com $I \neq 0$

P_3 - pulso de amostragem de CE e RE com $I = 0$

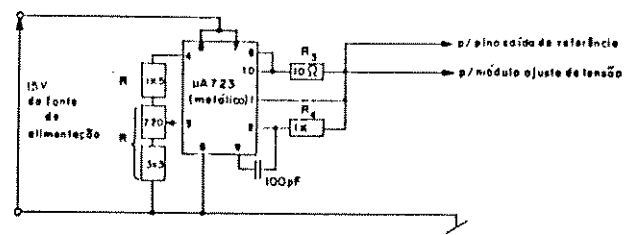


Fig. 3.26

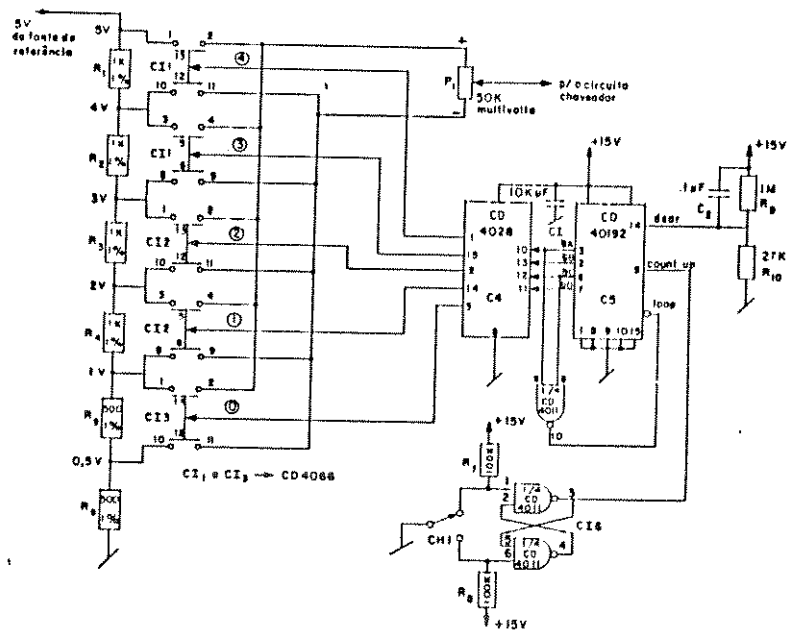


Fig. 3.27

Fig. 3.26 - Gerador de tensão de referência.

Fig. 3.27 - Ajuste de tensão.

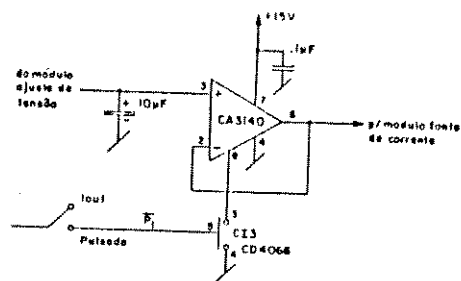


Fig. 3.28

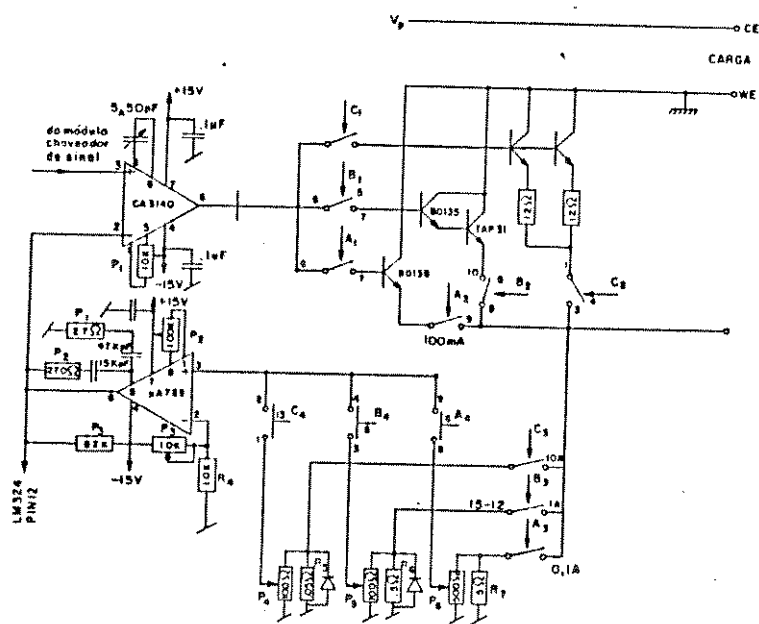


Fig. 3.29

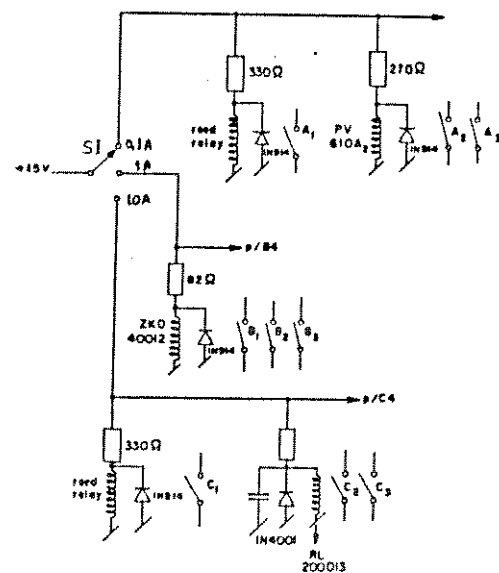


Fig. 3.30

Fig. 3.28 – Chaveador de sinal.

Fig. 3.29 – Realimentação de corrente.

Fig. 3.30 – Relés de acionamento.

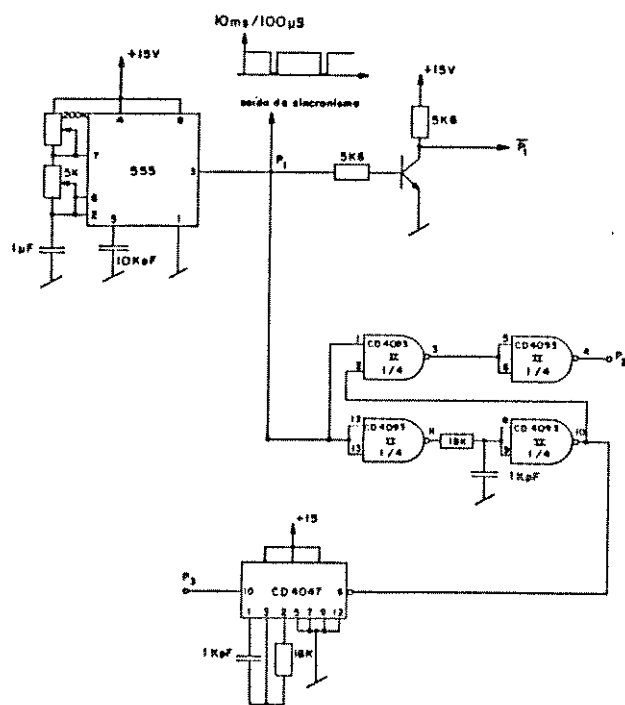


Fig. 3.31

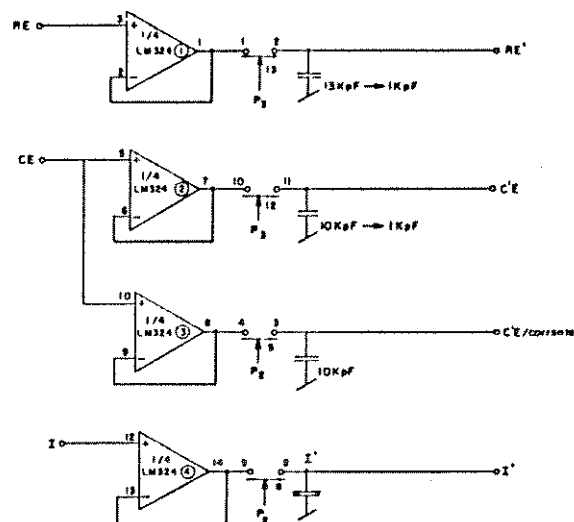


Fig. 3.32

Fig. 3.31 – Gerador de pulsos.

Fig. 3.32 – Amostradores de sinal.

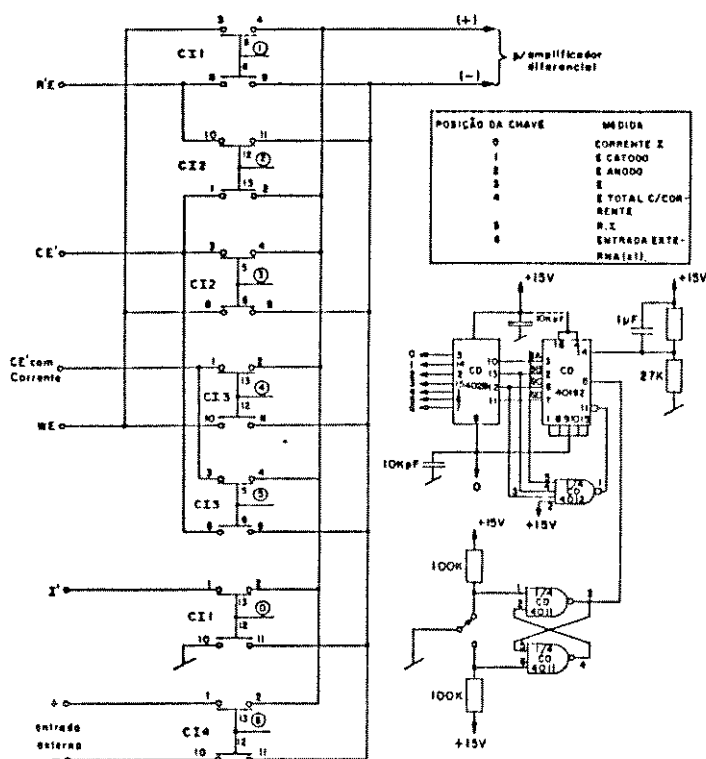


Fig. 3.33

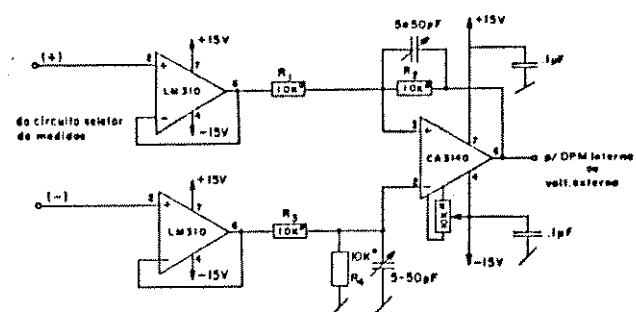


Fig. 3.34

Fig. 3.33 – Seletor de medidas.

Fig. 3.34 – Amplificador diferencial.

3.2.8 – CARACTERIZADOR SENOIDAL

O caracterizador de superfícies opera com uma limitação de corrente de $10A$, o que permite utilizar na célula eletrodos com área de até $10cm^2$ para uma densidade máxima de corrente nos eletrodos de $1A/cm^2$. Para testar eletrodos de maior área construímos um caracterizador que denominamos de *caracterizador senoidal* devido ao fato do mesmo usar a tensão retificada da rede elétrica⁽¹⁵⁾. K. Kordesch e A. Marko⁽¹⁶⁾ fizeram um testador de baterias usando a rede elétrica e um retificador de meia onda; nos períodos em que o ciclo era negativo a corrente se anulava permitindo que as medidas fossem feitas livres de perdas ôhmicas. Usando uma idéia semelhante fizemos um testador senoidal para células simulando eletrolizadores. A Fig. 3.35 (a) mostra um esquema simplificado do circuito. Trata-se de um retificador de onda completa acionada por um transformador de potência ($12V$, $60A$) com a tensão V_g controlada por um “Variac” ligado à rede elétrica. A interrupção da corrente se dá 120 vezes por segundo.

A medida da ddp sem perda ôhmica é feita no instante em que a corrente I se anula. Através da chave S (Fig. 3.35 (a)) selecionamos o potencial que vai ser medido no voltímetro $V3$. Quando a chave S está em 1, $V3$ mede a ddp entre os eletrodos RE e WE . Quando a chave S está em 2, $V3$ mede a ddp entre os eletrodos da célula WE e CE . As medidas em $V3$ são feitas sempre no instante imediato ao da interrupção da corrente. O voltímetro $V1$ fornece a leitura da corrente média I_{Av} (Fig.3.36), que circula na célula, através da medida de tensão na resistência $R1$ (Fig. 3.35). O voltímetro $V2$ fornece a tensão média V_{Av} entre os eletrodos da célula. Através dessas medidas podemos calcular a resistência da célula

e a ddp do anodo conforme mostramos na Tabela da Fig. 3.35 - (b) que sumariza o procedimento das medidas.

DESCRIÇÃO DO CIRCUITO:

O circuito da Fig.3.37 é uma implementação eletrônica do caracterizador senoidal mostrado na Fig.3.35 (a). É constituída de um circuito de potência, que aplica a corrente na célula e de um circuito medidas. Na Fig.3.37 temos o variac $T1$ aplicando uma tensão regulável ao transformador $T2$ que através dos diodos $D1$ e $D2$ retificam em onda completa a tensão alternada do transformador. Esta tensão produz uma corrente quase sinusoidal retificada que passa através de $D3$, $R1$, célula eletroquímica e retorna pelo cátodo da célula conectado a terra.

Para medir a ddp senoidal da célula e dos eletrodos quando $I = 0$ temos o circuito de medida constituídos pelos integrados IC_1 , IC_2 e IC_3 . Quando o diodo $D3$ é polarizado inversamente, IC_1 corta o transitor Q e o potencial medido por IC_2 é amostrado em C . O amplificador IC_3 é usado como "Buffer" para permitir a leitura no voltmetro V_3 sem descarregar o capacitor C . Os valores de R_2 e C são escolhidos de tal forma que a constante de tempo de descarga $\tau = R_2.C$ seja muito maior que o período da rede elétrica. Fazendo $\tau \approx 2$ seg., conseguimos medir a tensão de C em V_3 no instante em que $I = 0$ e ainda, acompanhar as variações da corrente média feitas pela atuação no "Variac" $T1$.

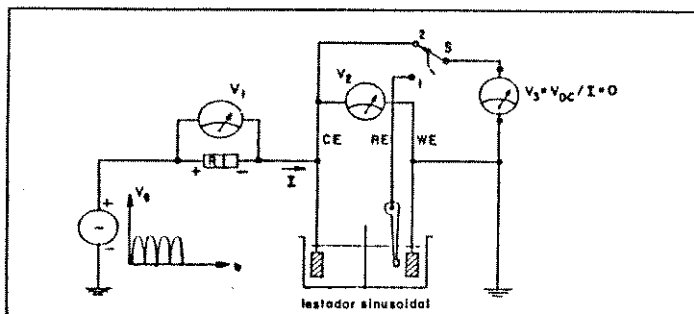


Fig. 3.35-(a)

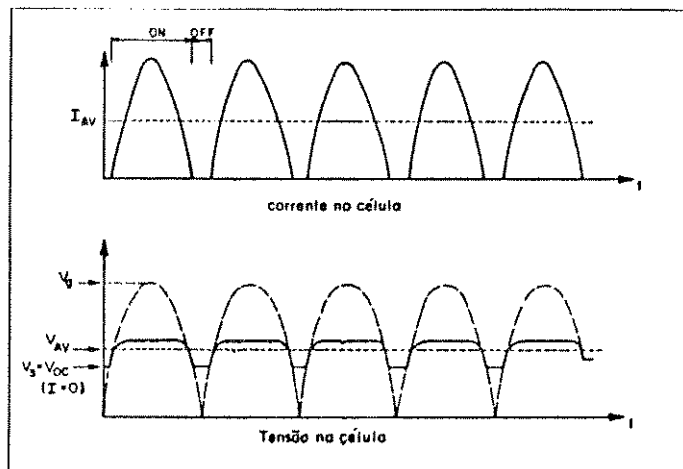


Fig. 3.36

	V_1	V_2	V_3	S	
V_{cell}			+ X	2	$V_{oc} = V_{c0H} + V_{c0I}$
V_{cellAv}		X			$R_{cell} = \frac{V_{cellAv} - V_{cell}}{I_{av}}$
I_{av}	X				
V_{cel}			- X	1	

Fig. 3.35-(b)

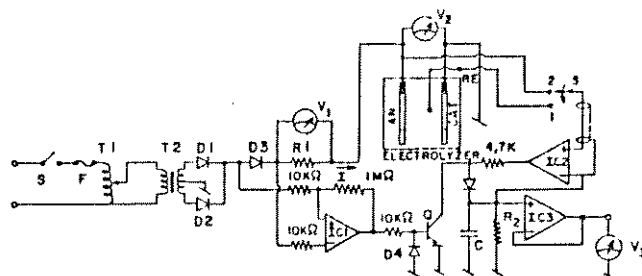


Fig. 3.37

Fig. 3.35 - (a) Circuito simplificado do testador senoidal .
 (b) Tabela resumizando os procedimentos de aquisição dos dados.

Fig. 3.36 - Formas de ondas obtidas com o caracterizador.

Fig. 3.37 - Implementação elétrica do testador senoidal.

3.2.9 – CARACTERIZADOR POR INTERRUPÇÃO DE ELETRODO DE PROVA (CIEP)

O testador senoidal utiliza uma fase de uma fonte *AC*, o que limita sua aplicação pois os eletrolizadores industriais de grande porte usam sistemas trifásicos para sua operação e as correntes envolvidas são da ordem de milhares de amperes⁽⁷⁾. Para caracterizar os eletrodos em células industriais ao longo da vida útil dos mesmos, desenvolvemos uma técnica de medida que permite, através de uma pequena modificação na célula eletrolítica monitorar o desempenho dos mesmos^(17,18).

A técnica consiste em isolar eletricamente uma pequena área do eletrodo (1cm^2) à qual denominamos “probe” do resto do eletrodo. Através de uma chave externa *S*, Fig. 3.38, mantemos a conexão elétrica durante a operação normal da célula. Para testar o eletrodo, periodicamente interrompemos a corrente no probe abrindo a chave *S* por um tempo muito curto: $50\mu\text{seg}$ cada $0,5\text{seg}$. Um eletrodo de referência *RE* colocado convenientemente em frente ao “probe” permite que a diferença de potencial entre os mesmos seja medida durante a interrupção, fornecendo o potencial da interface praticamente sem perda ôhmica pois a componente da corrente normal, junto ao eletrodo de prova é nula, (Fig. 3.39). Como o material, a polarização, e a “História do eletrodo da Célula e do eletrodo de prova são os mesmos devido a estarem sujeitos às mesmas condições de temperatura, borbulhamento, convecções de eletrólito, manutenção, etc, a *ddp* medida entre o *RE* e o “probe” é a mesma que a *ddp* entre *RE* e o eletrodo da célula sem a perda ôhmica. Com esta técnica pode-se acompanhar o desempenho do eletrodo ao longo da vida útil do eletrolizador industrial, durante a operação do mesmo.

ARRANJO EXPERIMENTAL

Para preparar o eletrodo de teste, separamos um disco de 1cm^2 do eletrodo da célula. Após diminuir apropriadamente seu diâmetro, o colocamos num tubo de *PTFE* e inserimos o conjunto sob pressão, de volta no eletrodo, cobrindo um dos lados com borracha de silicone de modo que apenas a face frontal do disco entre em contato com o eletrólito. O eletrodo original fica conectado ao eletrodo de teste através de uma chave que é interrompida periodicamente durante a medida, Fig. 3.38.

Quando a chave está ligada, a distribuição das equipotenciais é paralela à superfície do eletrodo conforme mostrado pelas linhas tracejadas da Fig. 3.39. O potencial elétrico medido nestas circunstâncias entre o *RE* colocado junto em frente ao “probe” e o próprio “probe” será acrescido da perda ôhmica *RI*. Com a abertura da chave *S* o “probe” é desconectado do eletrodo original, a corrente normal à superfície do mesmo é praticamente nula e a distribuição das linhas equipotenciais mudam conforme indicado pelas linhas pontilhadas da Fig. 3.30. A *ddp* medida será praticamente livre de perda ôhmica e igual à *ddp* entre o *RE* e o eletrodo original. Como a distribuição da corrente não é homogênea na superfície do eletrodo de um eletrolizador, as medidas feitas são representativas para a região de eletrodo onde está localizado o probe, com a densidade de corrente que circula nesta área.

CIRCUITO DE INTERRUPÇÃO DE ELETRODOS

O circuito mostrado na Fig. 3.40 tem à função de simular uma chave ideal com resistência nula quando está fechada conectando o probe ao

eletrodo original e com resistência infinita quando está aberta. Um circuito temporizador, utilizando um *CI555* gera os pulsos de chaveamento que interrompe o “probe” durante $50\ \mu\text{s}$ a cada 0,5 segundos. No caso do chaveamento no cátodo, o coletor do transistor Q_1 é ligado ao “probe” e à entrada não inversora do *CI CA3140*. A realimentação assim constituída mantém o potencial do coletor de Q , igual ao da entrada inversora que esta conectada em terra (O “terra” é o eletrodo original medido).

A interrupção se dá quando os pulsos do *CI555* através de dois transistores *2N2222* acionam o pino 8 “strobe” do *CA3140* cortando o transistor Q_1 . De uma maneira similar ocorre com o circuito de ânodo. Durante a abertura da chave, o amplificador diferencial associado ao amostrador segurador (*FET*) (capacitor de $1\ \mu\text{F}$ em serie como *CA3140*) registram a diferença de potencial medida. Para gerar a tensão negativa necessária para cortar o *FET* usou-se um duplicador de tensão da onda gerada pelo *IC 555*, constituído de 2 diodos *IN914* e dois capacitores de $0.1\ \mu\text{F}$ conforme mostra a Fig. 3.40. É importante que em funcionamento o eletrolizador mantenha sempre curto circuitados os eletrodos e respectivos “probes” para não alterar as características dos mesmos relativamente aos eletrodos originais.

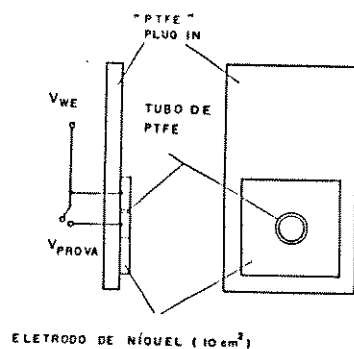


Fig. 3.38

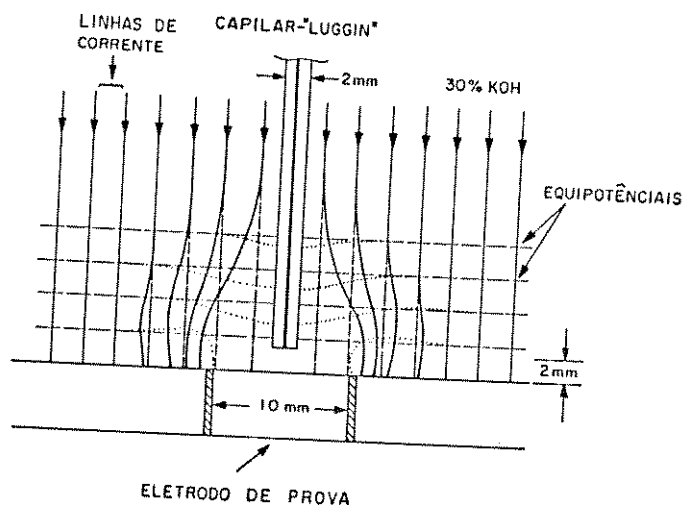


Fig. 3.39

Fig. 3.38 – Vista do eletrodo de testes “probe” inserido na placa de níquel original. À esquerda vê-se a chave que curto-circuito os dois eletrodos durante a operação normal da célula.

Fig. 3.39 – Distribuição das equipotenciais durante a interrupção do “probe”.

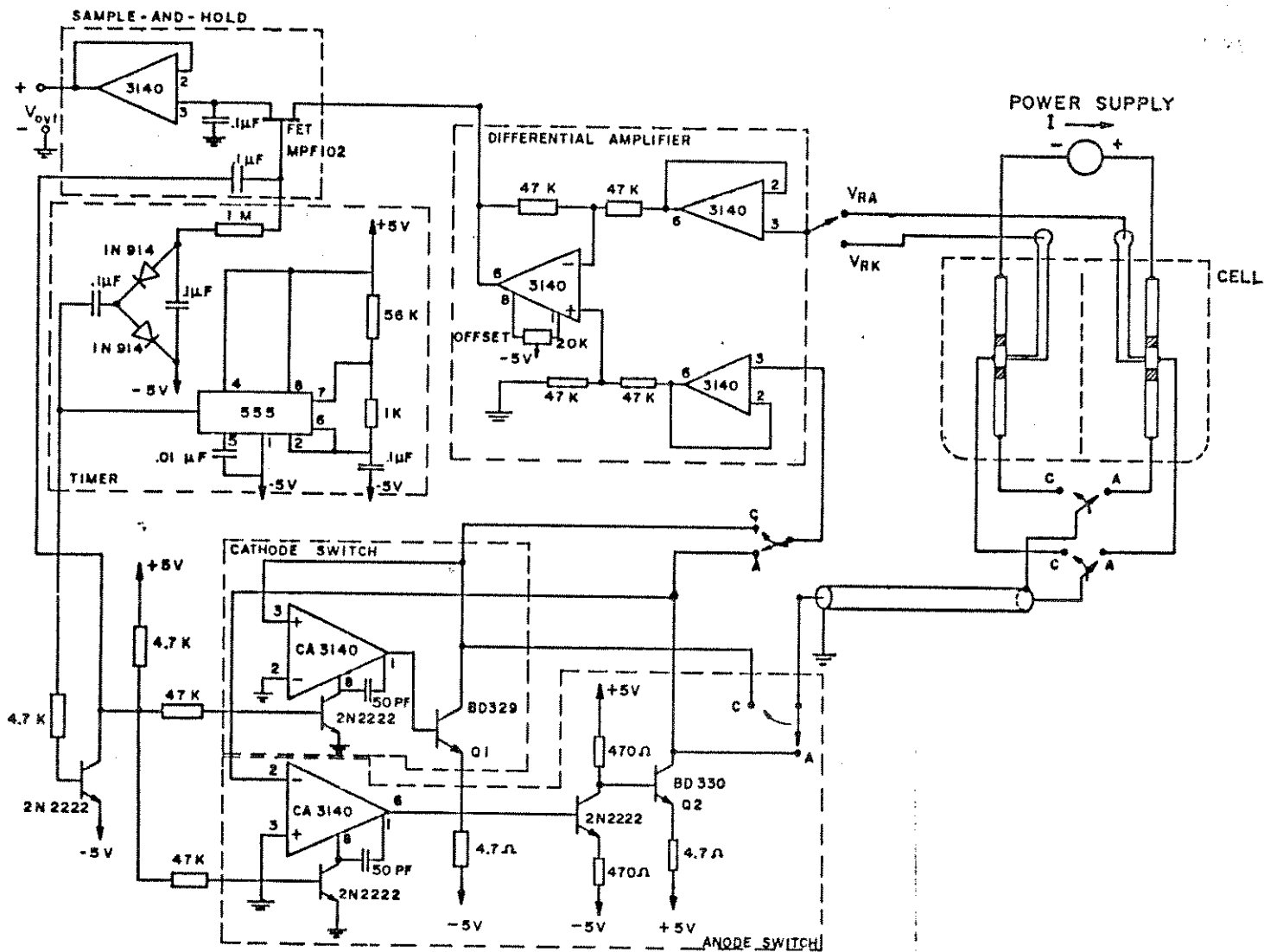


Fig. 3.40 – Implementação elétrica do circuito de interrupção de eletrodo. Para ânodo e cátodo.

3.2.10 – DECAIMENTO DA TENSÃO DE INTERFACE SUBMETIDA A PULSOS DE CORRENTE

A aplicação de pulsos periódicos isolados de corrente a uma célula eletrolítica permite obter informações da cinética das reações na interface e da atividade eletrocatalítica do eletrodo.

B. E. Conway, E. Gileadi e outros^(20,23) demonstraram que a observação da relaxação do potencial elétrico da interface eletrodo eletrólito, após a interrupção da corrente de polarização, fornece informações sobre caminhos de reação, adsorção de intermediários, pseudo-capacitância, etc.. M. Fleischmann e outros⁽¹⁹⁾ aplicaram uma técnica de pulsos de tensão repetitivos e observando a corrente estudaram a cinética de várias reações eletródicas. Baseados nas referências acima desenvolvemos uma técnica pulsada que nos permite caracterizar o comportamento de um eletrodo para uma determinada reação e determinar a perda ôhmica do eletrólito ou de algum filme depositado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A técnica consiste na aplicação de pulsos isolados de corrente na célula, com ou sem corrente de polarização externa, e na observação da evolução da tensão da interface. O pulso de corrente deve ter um tempo de subida rápido para permitir a observação do carregamento da dupla camada. A duração deve ser tal que permita que a reação se estabilize, o que ocorre quando não há variação temporal apreciável na tensão observada.

SISTEMA EXPERIMENTAL

O arranjo experimental mostrado na Fig. 3.41 consiste de um galva-

nostato *G1*, um gerador de pulsos de corrente *G2* e da célula eletroquímica. A fonte *G2* aplica os pulsos de corrente na célula. A tensão da interface é levada a um amplificador de instrumentação que é conectado a um osciloscópio. Para diminuir os transientes de tensão ocasionados pelo efeito indutivo da fiação entre o gerador e a célula quando o pulso é aplicado, e para minimizar a entrada de ruído no amplificador de instrumentação, utilizamos em ambos os circuitos cabos coaxiais.

O galvanostato *G1* da Fig. 3.41 descrito no subitem 3.2.7 é o caracterizador de superfícies, que é uma fonte de corrente programável. O gerador de pulsos *G2* consiste de um amplificador operacional (*CA3140*) atuando num transistor *MOSFET* de potência (*IRF530* da *GE*) Fig. 3.42. A realimentação sobre a resistência "Source" de $1W$ permite o controle da amplitude da corrente através da tensão aplicada na entrada de 10Ω do amplificador inversor. O tempo de subida (10% A 90% da tensão final de saída em resposta a um pulso de tensão de 0 a 1 *VOLT*) é de $0,5\mu s$ em uma carga de 1Ω .

O amplificador de instrumentação, Fig. 3.43 consiste numa conhecida configuração⁽¹⁰⁾ baseada em tres amplificadores operacionais. O tempo de resposta a um pulso de tensão de 1V é de $1\mu s$ e a rejeição de modo comum é de aproximadamente 60 *db*.

A célula eletroquímica utilizada no experimento, Fig. 3.41 é a célula de testes (subitem 3.1.2). O eletrodo de referência de fio de platina é usado para registrar as variações rápidas de tensão (subitem 3.1.3), acoplado ao de *Hg/HgO*.

No item 4.3 medimos o decaimento da *ddp* para eletrodos de níquel depositados com corrente contínua *CC* e, com corrente pulsada utilizando a configuração da Fig. 3.41; os eletrodos de níquel da célula de testes com

área exposta de 3.3cm^2 , foram limpos e niquelados conforme descrito nos subitens 3.2.1 e 3.2.2.

Os eletrodos niquelados com corrente pulsada, foram submetidas à seguinte onda de corrente:

$$I_1 = 220\text{mA}, \quad I_{-1} = 1,0\text{A}, \quad t_1 = 90\text{ms},$$

$$t_{-1} = 10\text{ms}. \quad I_{Av} \approx 100\text{mA}, \quad T = 0,1\text{seg}.$$

(Os parâmetros I_1 , I_{-1} ... são mostrados na Fig.3.10 no Cap.3.)

Após a niquelação os eletrodos foram lavados em água corrente, enxaguados em água destilada e rapidamente colocados na célula de testes, com KOH a 30%. A temperatura do eletrólito foi mantida em 30°C por um controlador térmico e a circulação feita por um agitador magnético.

O DECAIMENTO DA TENSÃO DA INTERFACE

A aplicação de um pulso de corrente de intensidade I à célula eletrolítica, faz com que a tensão entre os eletrodos WE e RE dê um salto de amplitude RI onde R é a resistência ôhmica entre os eletrodos WE e RE . Segue-se uma subida que pode ou não ser linear, devido ao carregamento da dupla camada e da pseudo capacitância. A saturação da tensão caracteriza a entrada em “regime” da reação. Nesse momento a corrente do pulso I é igual à taxa com que a reação ocorre multiplicada pelas cargas elétricas que atravessam a interface. A interrupção do pulso de corrente provoca um salto RI devido à perda ôhmica, seguido da auto-descarga da interface através da reação que continua a ocorrer.

Na Fig. 3.44 mostramos a forma do pulso de corrente e a correspondente forma da onda de potencial elétrico. A descarga temporal desta onda traz muitas informações a respeito do comportamento eletroquímico da interface.

Considerando o modelo elétrico mostrado na Fig. 2.9, podemos calcular a equação de descarga do capacitor da interface no diodo modificado, que representa a reação.

Conforme Conway e outros^(20,21e22) a taxa de relaxação da tensão $E(t)$, no tempo t após a interrupção da corrente, é dada pela Eq.(3.1).

$$-C \frac{dE}{dt} = i(E) = i_0 \exp (\alpha n F E / R T) \quad (3.1)$$

Onde $C = C_{dl} + C_{ps}$ são as capacitâncias da dupla camada e a pseudo-capacitância da interface respectivamente, (normalmente $C_{dl} \ll C_{ps}$ exceto nos casos limites em que o fator de cobertura $\theta \rightarrow 0$ ou $\theta \rightarrow 1$). i_E é a densidade de corrente de auto descarga descrita pela equação de Buttler-Volmer (Por conveniência considerou-se E e I , catódicos positivos). Assumindo a constância das capacitâncias e do processo, temos:

$$E(t) = E(0) - b' \log(t/\tau + 1) \quad (3.2)$$

onde:

$$\tau = \frac{RT}{F} \frac{1}{\alpha} \frac{C}{i} = \frac{b' C}{2,303 i}$$

$$b' = 2,303 \frac{RT}{F} \frac{1}{\alpha}$$

A inclinação temporal b' nas condições descritas acima é coincidente com a inclinação de Tafel.

Com esta técnica podemos dar pulsos de carga que correspondam apenas a uma monocamada adsorvida. A sequente desadsorção e descarga da interface fornecem informações sobre o estado da superfície.

A aplicação periódica dos pulsos permite avaliar se a superfície se modifica, por exemplo, em função da absorção de algum elemento. Esta técnica aliada a curva de Tafel permite obter um melhor conhecimento dos mecanismos de polarização da interface.

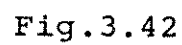
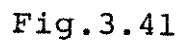


Fig. 3.42 – Circuito do gerador de pulsos.

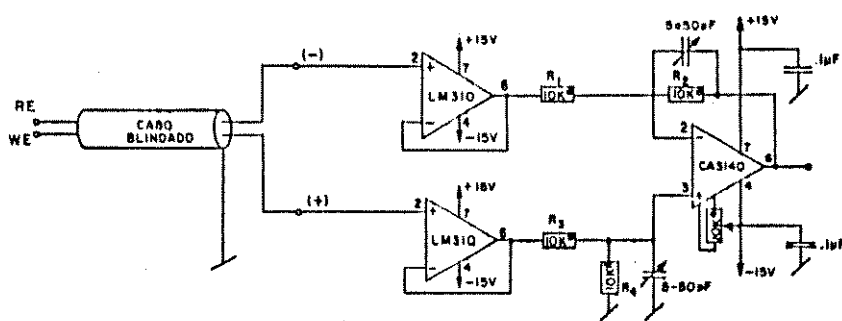


Fig. 3.43

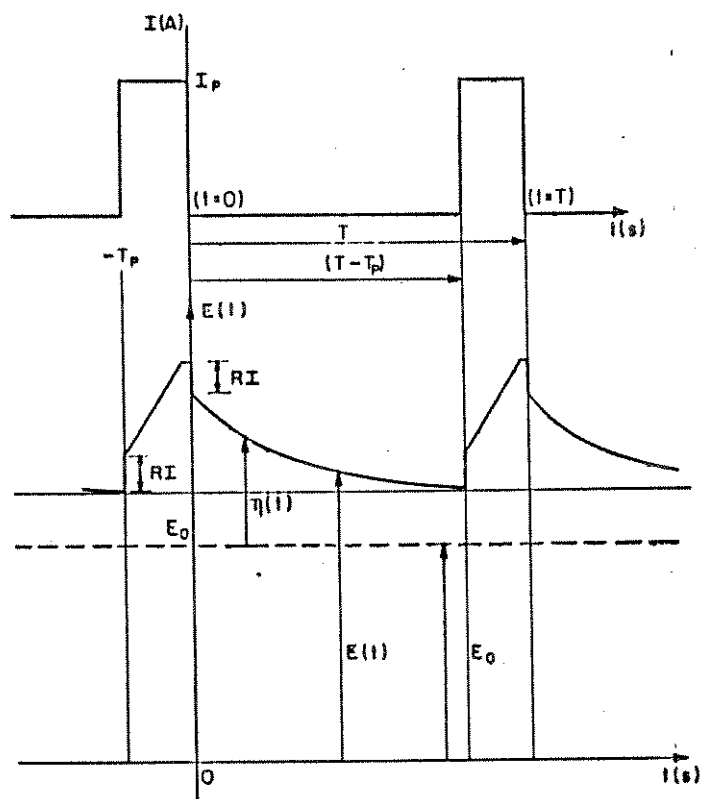


Fig. 3.44

Fig. 3.43 – Amplificador diferencial de instrumentação.

Fig. 3.44 – Forma da onda do pulso de corrente aplicada à célula e a correspondente onda da ddp: $E(t) = E(0) + \eta(t)$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CAPÍTULO – 3

1. O. Teschke, D. M. Soares, C. A. P. Evora, J. Applied Electrochem, 13, 371-376, (1983).
2. Wilson Botter Jr. "Tese de Mestrado" Inst. Química - UNICAMP.
3. S. Srinivasan, E. Gileadi, "Electrochemical Techniques in Fuel Cell Research", Ed. Carl Berger, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. Jersey, (1968).
4. O. Britz, J. Electroanal. Chem, 88, pp.309-352, (1978)
5. Greef. R, J. Phys. E. Sci. Instrum., Vol. 11, (1978).
6. "Galvanotécnica Prática" Ed. by Polígono S. Paulo, Brasil, USP, (1973).
7. M. J. Braun, "Technology, Economy and Applicability of Large Scale Water Electrolysis Today", Brown, Boveri & Co. Ltd., Baden/Switzerland, Dept. Chemical Laboratory. Published by. B. B. C, Ltd. (1978).
8. K. Ogata, P. Hall. N. J., "Modern Control Engineering", USA, (1970).
9. J. F. Pierce, T. J. Paulus, "Applied Electronics", Ed. Charles F. Merrill Publishing Company, (1972).
10. "Linear Data Book", National Semiconductors, (1980).
11. O. Teschke, D. M. Soares, J. Electrochem. Soc. Vol. 130, 2, 306-310, (1983).

12. "Einfluss von Strompulsen auf die abscheidungs-und Schicht eigenschaften galvanotechnisch erzeugter Gebrauchsmetallschichten". Schlussbericht zum AIF - Vorhaben 5162. Forschungsleiter: Priv-Doz. Dr. W. Paatch, Bundesanstalt für Material prüfung. (BAM) (1984) Berlin.
13. D. M. Soares, O. Teschke, Hydrogen Energy Progress, Ed. T. N. Veziroglu., pg.390-393, july (1986).
14. D. Staicopoulos, E. Yeager, F. Hovorka, J. Electrochem. Soc., Vol. 98, Nº 2, (1951).
15. D. M. Soares, M. B. A. Moraes O. Teschke, Hydrogen Energy Progress, V, pg. 555-559, (1984).
16. K. Kordesch, A. Marko, J. Electrochem. Soc., Vol. 107, nº 6, june (1960).
17. D.M. Soares, M. U. Kleinke, Hydrogen Energy Progress VII, Ed., T.N. Veziroglu; pg 390-393, Ed.,T.N. Veziroglu, september, (1988).
18. D. M. Soares, M. U. Kleinke, O. Teschke, J. Electrochem. Soc., Vol. 4º 1011-1015, (1989).
19. M. Fleyshmann et all, Electrochemical Acta, Vol. 12, pp.967-982, (1967).
20. D. A. Harrington, B. E. Conway, J. Electroanal. Chem., 221, 1-21, (1987).
21. B. E. Conway, P.L. Bourgault, Trans. Faraday Soc., 58, 593-607, (1962).

22. B. E. Conway, L. Bai, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 81, 1841-1862, (1985).
23. B. E. Conway E. Gileadi, Trans. Faraday. Soc., 58, 2493, (1962).
24. CMOS - Data book - National, (1981).
25. RCA - "Linear Integrated Circuits", (1977).

CAPÍTULO – 4

RESULTADOS

Neste capítulo descrevemos:

- a) os resultados das experiências de eletrodeposição de níquel com corrente contínua, *CC*, e com corrente pulsada *CP*.
- b) As curvas de Tafel obtidas com os diferentes aparelhos são comparadas com as do “*caracterizador de superficies*” e com os obtidos na literatura.
- c) A técnica de aplicação de pulsos periódicos à célula e os registros da relaxação da interface, tanto para evolução de H_2 como de O_2 .

4.1 – ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE NÍQUEL

Apresentamos nos dois subitens seguintes, os resultados obtidos com as técnicas de eletrodeposição pulsada e contínua de níquel em malhas de latão e em ferro.

4.1.1 – ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL EM MALHAS DE LATÃO⁽¹⁾

malhas, de latão está descrito no subitem 3.2.4 (*Potenciostato e Galvanoplastia*) (Fig. 3.18). Antes e após a eletrodeposição cada malha foi lavada com água destilada, secada e pesada. As seguintes condições foram estudadas:

- (a) Eletrodeposição com corrente contínua, *CC*.
- (b) Eletrodeposição pulsada, onde o período T da onda e a corrente média são constantes. Variam os tempos de eletrodeposição t_1 e de eletroremoção t_{-1} de modo que $I_1 \times t_1 - I_{-1} \times t_{-1} = 0,5Coul$.

As Figs. 4.1 e 4.2 (a) - (d) mostram fotografias tiradas de porções da grade com o microscópio eletrônico de varredura (*SEM*). Elas apresentam diferenças na morfologia do depósito. Para não afetar a eficiência do processo escolhe-se a largura dos pulsos bem maior do que os tempos de carga e descarga da dupla camada que é da ordem de $50\mu seg$.

A Fig. 4.1 mostra uma fotografia de uma porção de malha, depositada com corrente pulsada obtida através de um microscópio eletrônico (*SEM*) com uma amplificação de $400\times$.

Na foto, podemos observar uma microestrutura colunar de cor cinza claro. Todos os depósitos são semelhantes a este, vistos com esta amplificação.

Para observar as microestruturas em maior detalhe fizemos uma ampliação maior.

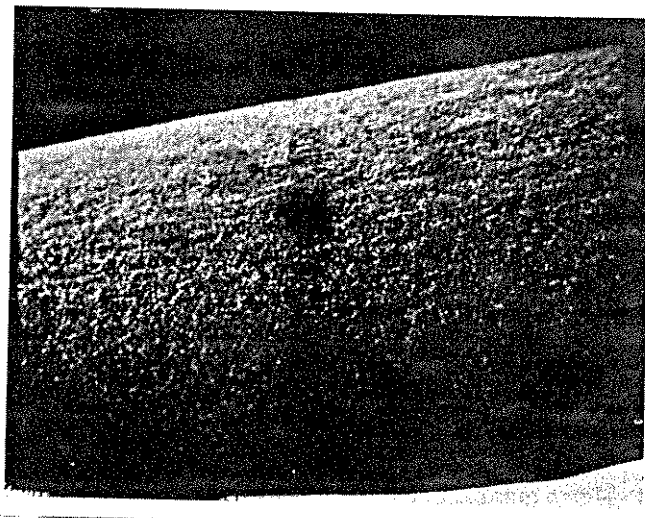


Fig.4.1 – Fotografia típica de uma porção da malha de latão eletrodepositada com corrente pulsada. Aumento de 400× utilizando microscópio eletrônico.

As fotografias da Fig. 4.2 (a) - (d) foram tiradas com uma ampliação de 8.000 vezes.

O depósito mostrado na Fig. 4.2 (a) foi obtido aplicando uma corrente de eletrodeposição constante $I_{cc} = 0,5A$ durante 12 minutos. O depósito é de baixa qualidade, tem uma microestrutura colunar irregular e incoerente, orientada ao acaso e o depósito é poroso, apresentando falhas.

A foto na Fig. 4.2 (b) é tirada de uma amostra onde a deposição é pulsada; aplicou-se um pulso de eletrodeposição de $I_1 = 0,7A$ e $t_1 = 0,75seg.$ seguido de um pulso de eletroerosão de $I_{-1} = 0,1$ e $t_{-1} = 0,25 seg.$ durante 12 minutos. A corrente média resultante foi de $0,5A$. Há uma melhora na coerência da microestrutura colunar e o depósito é mais fechado.

Na foto da fig. 4.2 (c) aumentamos a corrente de eletrodeposição, $I_1 = 1 A$, $t_1 = 0,5 seg$ e anulamos a corrente de eletroerosão $I_{-1} = 0$, $t_{-1} = 0,5seg$. O depósito é similar ao anterior porém o diâmetro das microestruturas é menor.

Na foto da Fig. 4.2 (d) a amostra foi depositada com $I_1 = 0,7A$ e $t_1 = 0,86seg.$ seguido de $I_{-1} = 0,7A$ e $t_{-1} = 0,14 seg.$ durante 12 minutos. O depósito é denso, coerente, fechado, com microestruturas “vermiformes”. Podemos observar que a corrente de remoção “controla” a morfologia das microestruturas.

A tabela 4.1 reúne os valores de corrente e de tempo usados para cada amostra (Fig. 4.2).

Tabela 4.1

Amostra	I_A	I_{-1}	I_{s-1}	Temp. Min.	Térmica	
a	0,5	–	–	–	12	CC
b	0,7	0,2	0,75	0,25	12	CP
c	1,0	0,0	0,50	0,50	12	CP
d	0,7	0,7	0,86	0,14	12	CP

Nas Fig. 4.3 (a) - (d) mostramos quatro fotos da secção transversal polida das telas niqueladas. A Fig. 4.3 (a) mostra a secção transversal obtida com niquelação *CC* com $I_1 = 0,5A$. A Figs. 4.3 (b) - (d) são obtida com corrente pulsada. Na tabela 4.2 estão colocados os valores das correntes e dos tempos dos pulsos de eletrodeposição e “eletro erosão” utilizados. Outros parâmetros e resultados observados que estão na tabela 4.2 são: espessura do depósito, o valor da densidade do depósito (normalizado relativamente à deposição *CC*) e, o termo médio da corrente de eletrodeposição $I_{Av} = I_{cc}$.

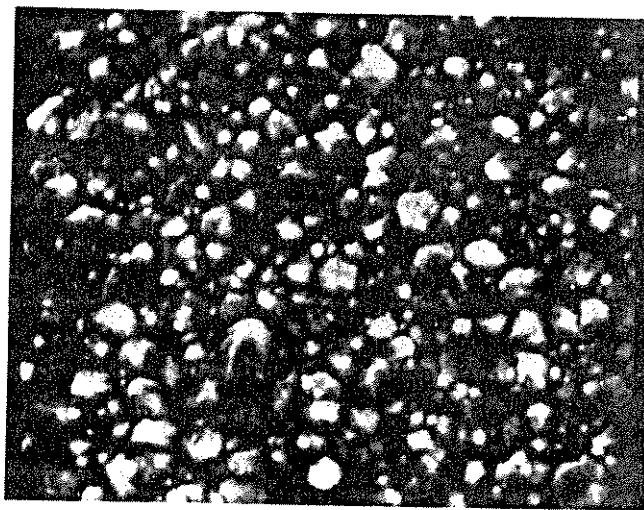
Tabela – 4.2

Parâmetros da onda de corrente utilizada na eletrodeposição e a correspondente variação da densidade relativa ρ/ρ_0 da espessura dos filmes eletrodepositados.

Amostra	I_1	I_{-1}	t_1	t_{-1}	Espessura	I_{Av}	ρ/ρ_0
	(A)	(A)	(s)	(s)	(μm)		
a	0,5	–	–	–	6,6	0,5	1,00
b	0,7	0,4	0,827	0,18	4,3	0,5	1,53
c	0,7	0,7	0,86	0,14	3,3	0,5	2,00
d	0,7	1,0	0,88	0,12	3,8	0,5	1,73

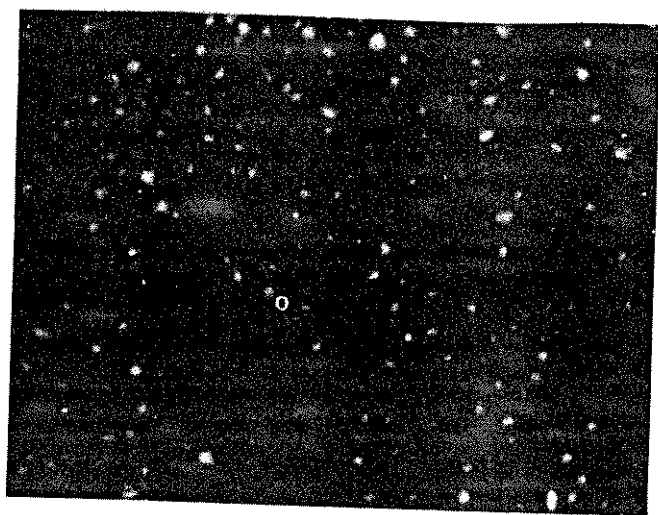


(a)

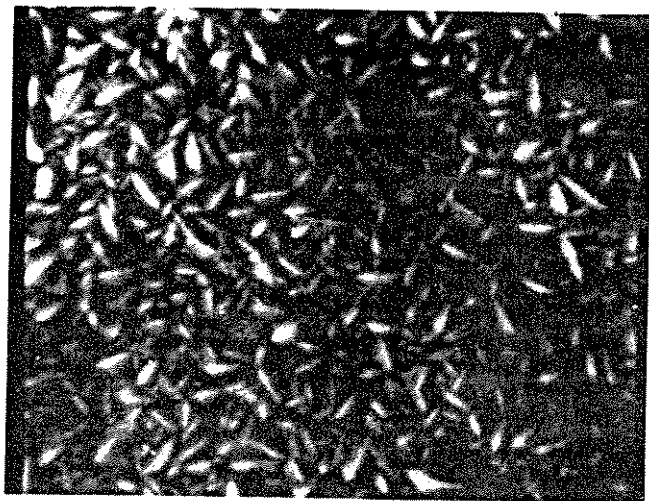


(b)

Fig.4.2 – Fotografia das amostras *a*, *b* niqueladas com corrente pulsada programada conforme texto (*SEM* – 8.000 $\times$).



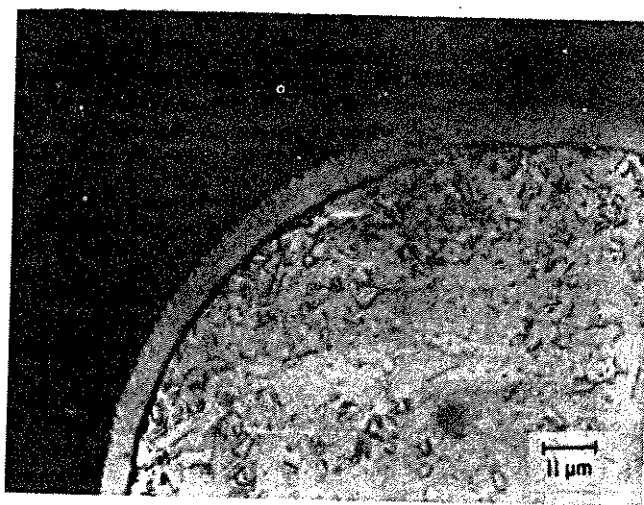
(c)



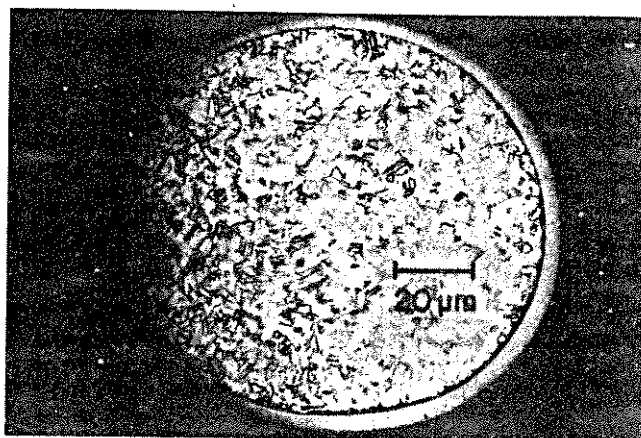
(d)

Fig.4.2 – Fotografia das amostras *c*, *d* niqueladas com corrente pulsada programada conforme texto (*SEM* – 8.000 $\times$).

Na Fig. 4.4 plotamos a variação da densidade do depósito em função da razão t_{-1}/t_1 . Normalizamos a medida em relação à espessura do filme de níquel feito com *CC*. A massa de níquel depositada com corrente contínua foi de 0,0801g. Com deposição pulsada e mesma corrente média, o menor valor de massa depositada foi de 0,0738g, sendo a diferença menor do que 10%. A eficiência é menor na deposição pulsada devido à carga e descarga da dupla camada.

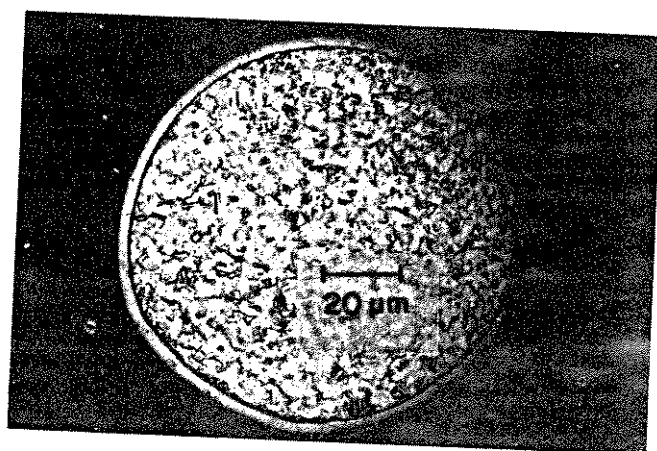


(a)

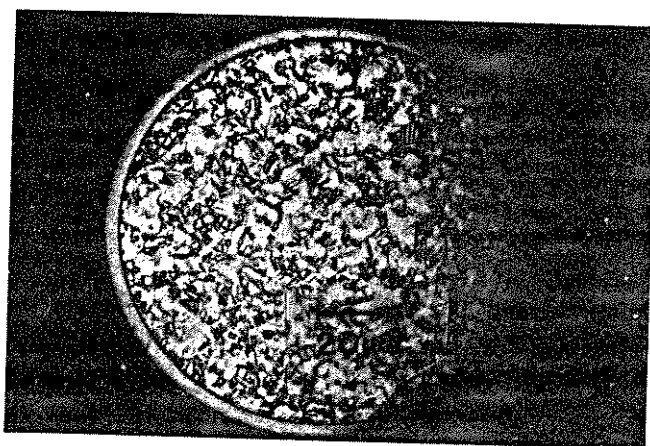


(b)

Fig. 4.3 – Fotografias da secção transversal das amostras *a*, *b* (microscópio óptico). Corrente pulsada conforme Tabela 4.2.



(c)



(d)

Fig. 4.3 – Fotografias da secção transversal das amostras *c*, *d* (microscópio óptico). Corrente pulsada conforme Tabela 4.2.

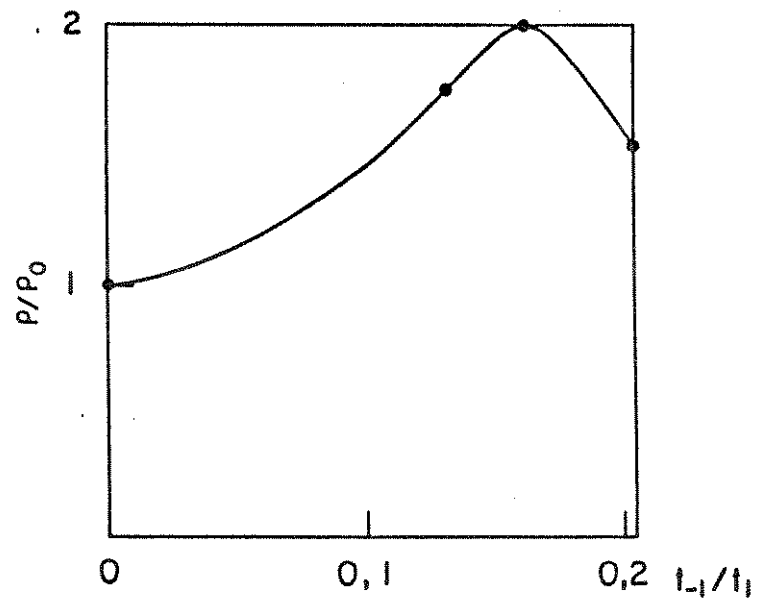


Fig. 4.4 - Variação da razão ρ/ρ_0 das densidades dos filmes depositados.

4.1.2 – ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE NÍQUEL EM FERRO⁽²⁾.

O arranjo experimental utilizado para a eletrodeposição de níquel em ferro está mostrado na Fig. 3.19 no subitem 3.2.5.

A fonte de eletrodeposição pulsada para galvanoplastia descrita no subitem 3.2.5 foi empregada para a eletrodeposição. Nesta experiência estudamos a aderência do depósito de níquel no substrato, em altas densidades de corrente ($240mA/cm^2$) para a eletrodeposição com corrente pulsada. A onda de corrente aplicada (Fig. 3.10) tem as seguintes características:

- Pulso de eletrodeposição $I_1 = 50A$
- Duração do pulso de eletrodeposição $t_1 = 1seg.$
- Pulso de eletroerosão $I_{-1} = 50A$
- Duração do pulso de eletroerosão $t_{-1} = 0,1seg.$
- Período da onda $T = 1,1seg.$
- Duração da niquelação: 6 minutos e 30seg.

Na Fig.4.5 mostramos a fotografia de uma seção dos filmes eletrodepositados nas duas amostras com aumento de $140\times$. A peça superior foi feita com corrente contínua e a peça inferior com corrente pulsada. Na foto podemos observar que na deposição pulsada o substrato ficou com a superfície rugosa, onde o filme de níquel penetrou fixando-se firmemente ao mesmo. Na eletrodeposição com corrente contínua a superfície do substrato continuou plana e o filme de níquel depositado solta-se com certa facilidade do substrato. O depósito “descasca”, Fig. 4.6, sendo a aderência ruim.

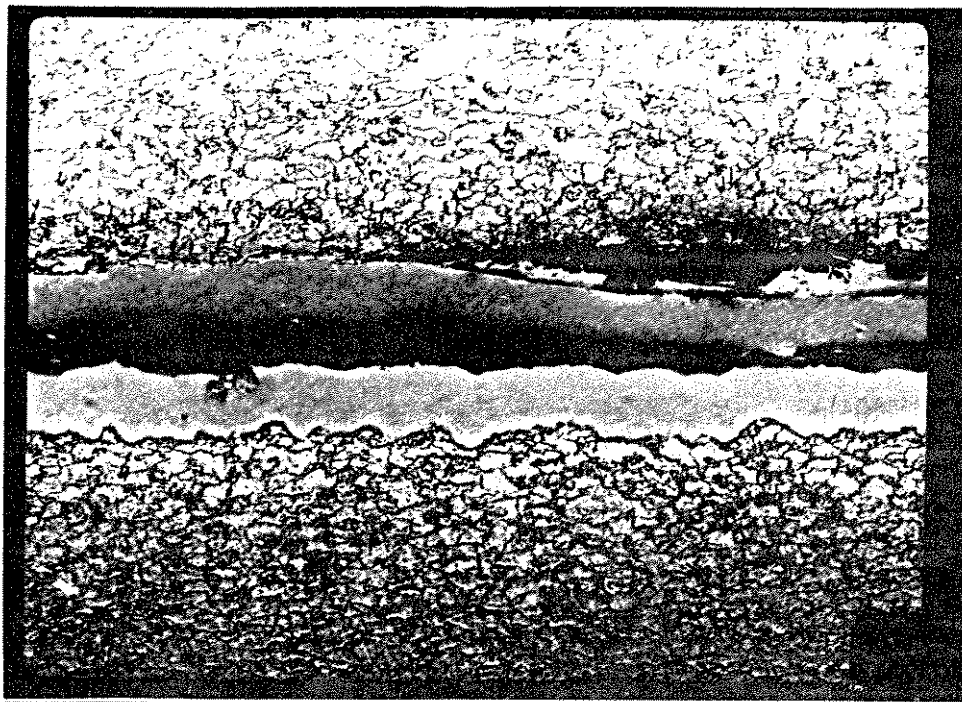


Fig. 4.5 – (Superior) secção transversal de duas placas de *Fe* depositadas com *Ni*. Na amostra superior deposição com corrente contínua, na inferior, pulsada.

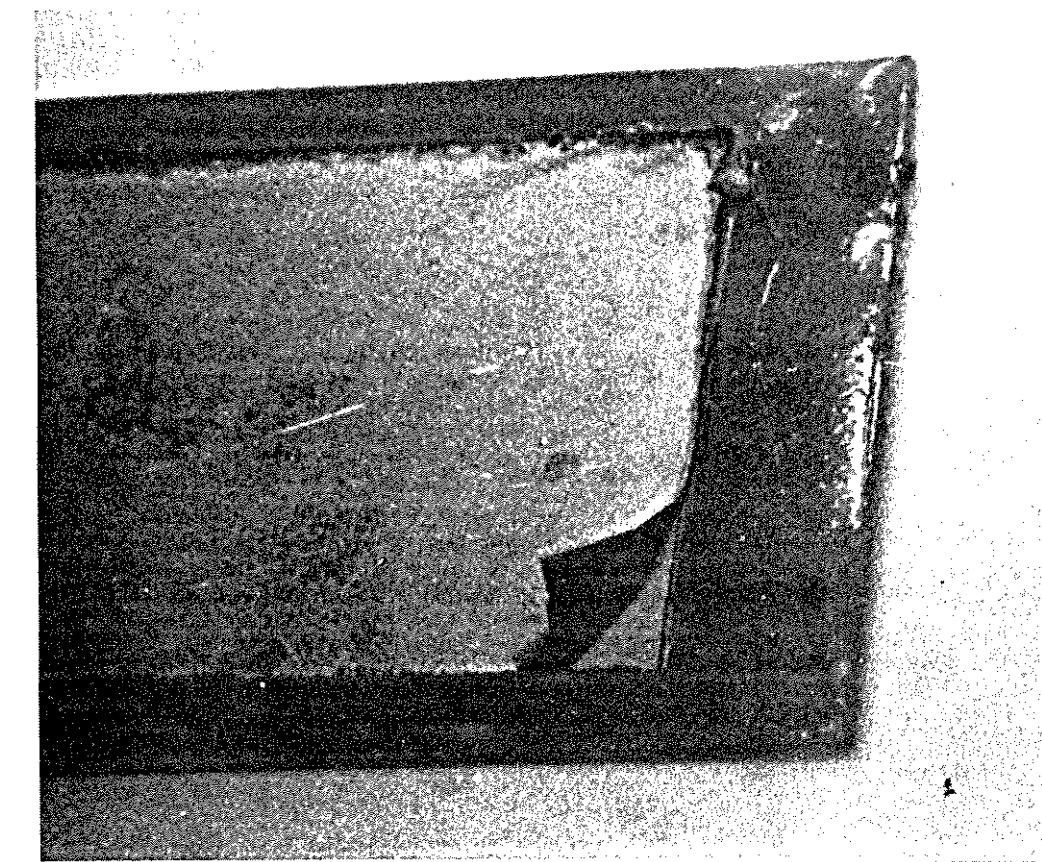


Fig. 4.6 – Aspécto exterior do depósito com *CC*. O depósito é ruim e descasca.

4.2 – CARACTERIZADORES DE ELETRODOS

Neste capítulo mostramos curvas de Tafel referentes às reações de evolução de H_2 e de O_2 , obtidos com o aparelho para caracterizar eletrodos por interrupção de eletrodos e o aparelho caracterizador sinusoidal. As curvas são registradas e comparadas com as obtidas com o caracterizador de superfícies por interrupção de corrente cujos registros publicados em vários trabalhos^(3,4,5,6) são semelhantes aos apresentados na literatura^(7,8,9).

4.2.1 – CARACTERIZADOR POR INTERRUPÇÃO DE ELETRODO DE PROVA⁽¹⁰⁾

Para testar o caracterizador por interrupção de eletrodo de prova, *CIEP* empregamos a célula eletroquímica mostrada na Fig. 3.1 e Fig. 3.2 do subitem 3.1.1. Os eletrodos foram limpos e niquelados com *CC* conforme descrito nos subitens 3.2.1 e 3.2.2. A célula eletroquímica juntamente com a eletrônica de chaveamento está mostrada na Fig.3.40.

Após uma hora de polarização da célula, com uma densidade de corrente de $400mA/cm^2$ a uma temperatura de $55^{\circ}C$, traçamos as curvas de Tafel pelos métodos de interrupção do eletrodo de prova e de interrupção da corrente no eletrodo, para ambas as reações. A Fig. 4.7 ilustra a curva de Tafel para a reação de evolução de O_2 e a Fig.4.8 ilustra a curva de Tafel para a reação de evolução de H_2 . Ambos os métodos registraram curvas muito semelhantes sendo a máxima diferença de $15mV$ para o cátodo e de $10mV$ para o ânodo, a densidades de corrente de $400mA/cm^2$.

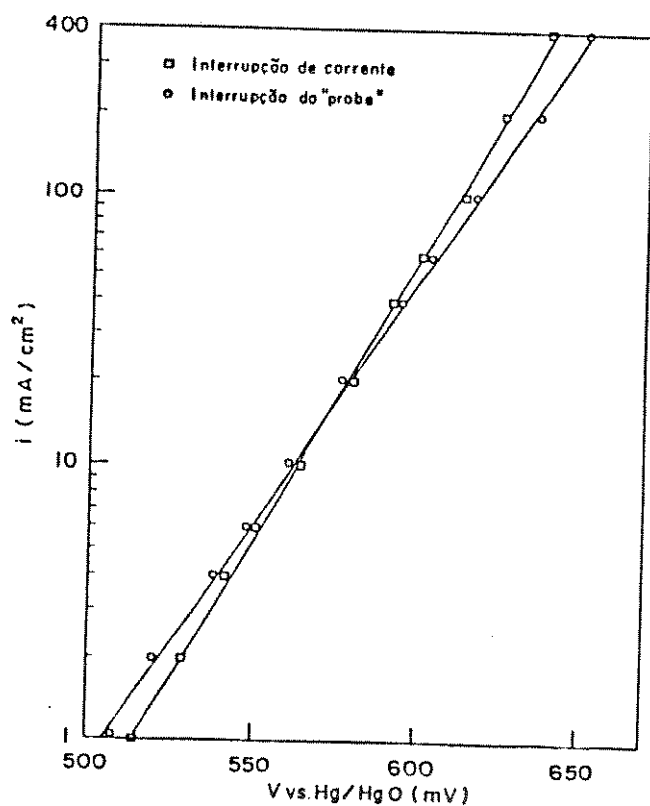


Fig. 4.7

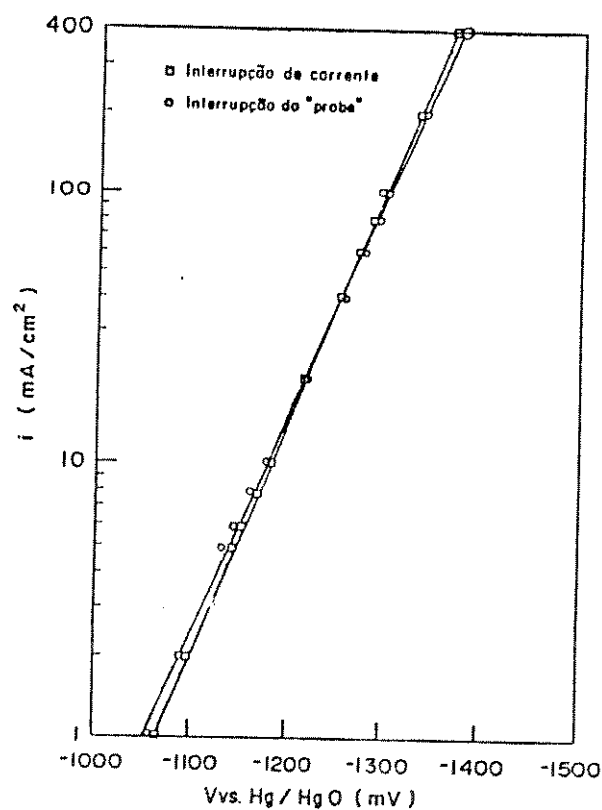


Fig. 4.8

Fig. 4.7 – Curvas de Tafel para o eletrodo de níquel para a *REO*
 (A) ○ Interrupção do eletrodo
 (B) □ Caracterizador de superfícies

Fig. 4.8 – Curvas de Tafel para o eletrodo de níquel para a *REH*
 (A) ○ Interrupção de eletrodo
 (B) □ Caracterizador de superfícies

4.2.2 – CARACTERIZADOR SINUSOIDAL⁽¹¹⁾

Para testar o caracterizador sinusoidal de eletrodos, empregamos a célula eletroquímica para simulação de eletrolizadores reais com uma área exposta de 10cm^2 para cada eletrodo, Fig.3.1 e Fig.3.2 do subitem 3.1.1. Os eletrodos são limpos, niquelados, enxaguados e polarizados conforme descrito no item anterior para o *CIEP*. O eletrodo de referência utilizado foi o $\text{Hg}/\text{HgO}, \text{KOH}$ 30%. As medidas foram tomadas para o anodo, na direção de alta para baixa corrente. Em seguida medimos com o caracterizador de superfícies a mesma curva. A Fig.4.9 mostra os registros obtidos sendo a diferença máxima entre elas, menor que 20mV .

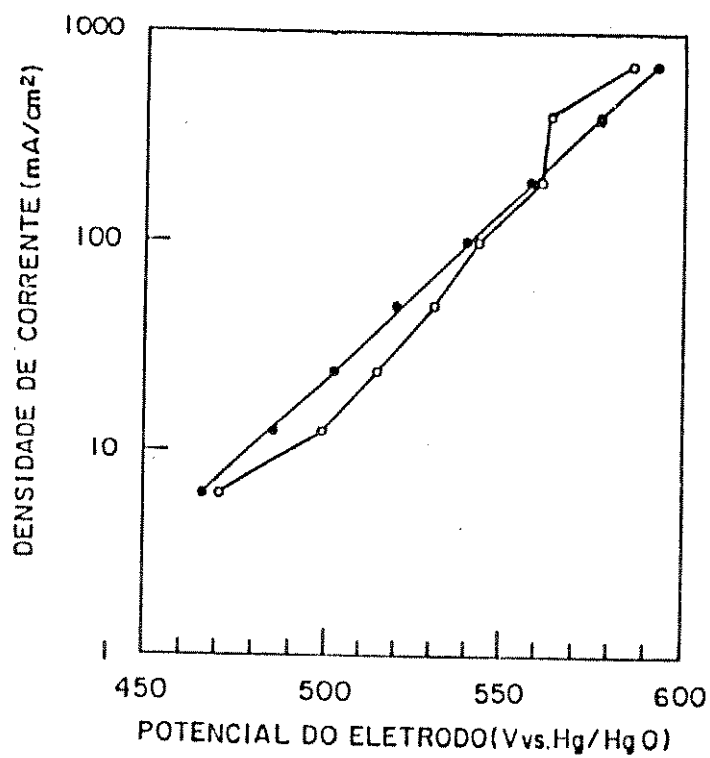


Fig. 4.9 – Curva de Tafel para o eletrodo de níquel *REO*
(a) • Caracterizador de superfície (b) ○ Caracterizador sinusoidal.

4.3 – MEDIDAS DO DECAIMENTO DA TENSÃO ELÉTRICA DA INTERFACE

O objetivo da experiência é registrar a variação do potencial elétrico da interface de uma célula eletroquímica após a aplicação de uma onda de corrente. Aplicamos pulsos de corrente e medimos o decaimento temporal da tensão elétrica da interface. Fizemos registros para o ânodo e para o cátodo, dando ênfase à reação de evolução de hidrogênio por ser uma reação industrialmente importante além de ter sido bastante estudada, facilitando com isso a análise dos processos envolvidos.

O arranjo experimental utilizado está mostrado na Fig. 3.41 e é descrito no subitem 3.2.10. A Fig. 4.10 registra as curvas de decaimento do potencial elétrico da interface catódica niquelada com corrente contínua. A onda de corrente pulsada aplicada pelo gerador G_1 , Fig. 3.41 é descrita pelos seguintes parâmetros:

Amplitude de pulso: $I_p = 1,0 A$

Duração do pulso $T_p = 1,0 ms$

Período da onda $T = 200,0ms$

Na Fig.4.10 estão registradas 7 curvas de decaimento. A curva *a* é feita logo após a niquelação, a curva *b* após 10 minutos, a curva *c* após 20 minutos, e assim por diante, de 10 em 10 minutos até a curva *g*. No início do processo o decaimento é logarítmico (curva *a*) com inclinação de $120mV/dec$ passando após a $60mV/dec$. O sobrepotencial $\eta_{(0)} = 330mV$ (veja Fig. 3.44) permanece praticamente constante até um tempo τ após a interrupção. Com a sequente aplicação dos pulsos, o sobrepotencial aumenta assim como a inclinação e a constante de tempo.

A Fig. 4.11 mostra o decaimento do potencial elétrico da interface, após ficar submetido à onda pulsada descrita na experiência anterior (Fig.4.10). Entre 1 e 20 minutos a queda é logarítmica e o sobrepotencial é negativo. Após 20 minutos a inclinação deixa de ser logarítmica.

A Fig.4.12 mostra as curvas de decaimento do potencial elétrico com a aplicação da mesma onda de corrente pulsada, no eletrodo que estava interrompido por 1 hora. A primeira curva h já inicia com um sobrepotencial bem maior do que o da curva a , da Fig.4.10, e com grande declividade. A curva i é feita 45 minutos após a curva h . Ambas são praticamente idênticas. As curvas de decaimento demoram mais a saturar. A curva j é feita 90 minutos após a curva h . Há um aumento na constante de tempo τ e na declividade que é quase infinita.

Na Fig.4.13 registramos as curvas de Tafel, correspondentes às curvas i e j da Fig.4.12. Para o traçado dessas curvas, colocamos diversos valores de intensidade do pulso de corrente e alteramos a duração dos mesmos, de modo a que a carga se mantivesse constante em um período T da onda aplicada. O potencial medido foi $E(0)$, obtido logo após a interrupção da corrente de pulso I_p .

A Fig.4.14 mostra o decaimento temporal para 2 eletrodos recém niquelados. Na curva superior temos o decaimento de um eletrodo niquelado com corrente pulsada e na inferior um eletrodo niquelado com corrente contínua. A onda de corrente pulsada aplicada por G_2 tem as seguintes características:

Amplitude do pulso $I_p = 1,5A$

Duração do pulso $T_p = 1ms$

Período da onda $T = 100ms$

A Fig.4.15 mostra 4 curvas de decaimento da tensão elétrica da interface catódica, usando uma onda de corrente com as seguintes características:

Amplitude do pulso $I_p = 0,5A$

Duração do pulso $T_p = 2,0ms$

Período da onda $T = 100ms$

A curva *a*, *b* e *c* são registradas após 10 minutos, 2 horas e 4 horas de polarização com a onda pulsada, respectivamente. A curva *d* é obtida após 2 dias de curto circuito com o ânodo.

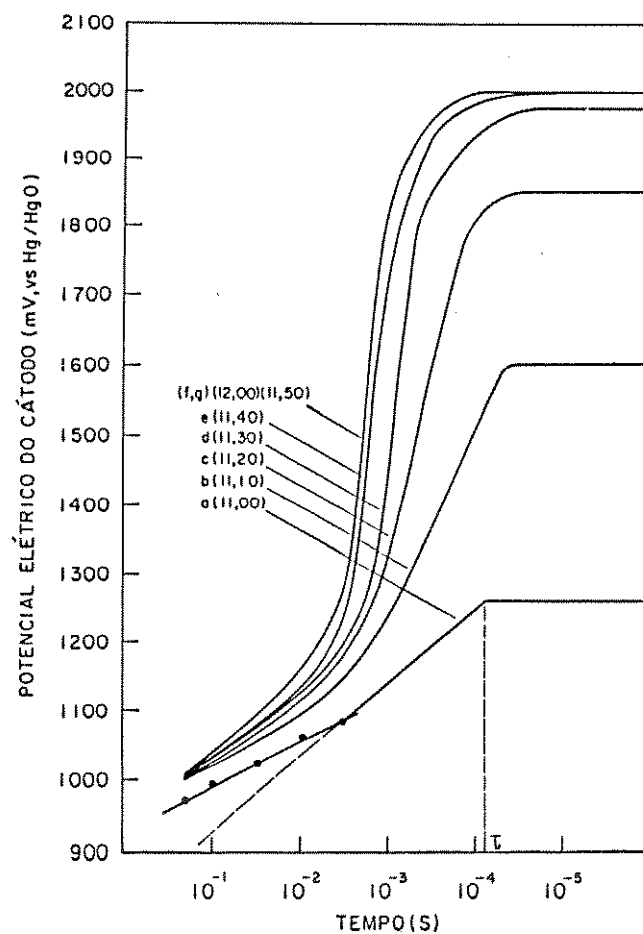


Fig. 4.10 – Decaimento temporal do catodo (níquel) submetido à onda pulsada:

$I_p = 1,0A$; $T_p = 1ms$; $T = 100ms$.

Curvas: (a) logo após a niquelação; (b) após 10 minutos; (c) após 20 minutos. etc, até g – 60 minutos após.

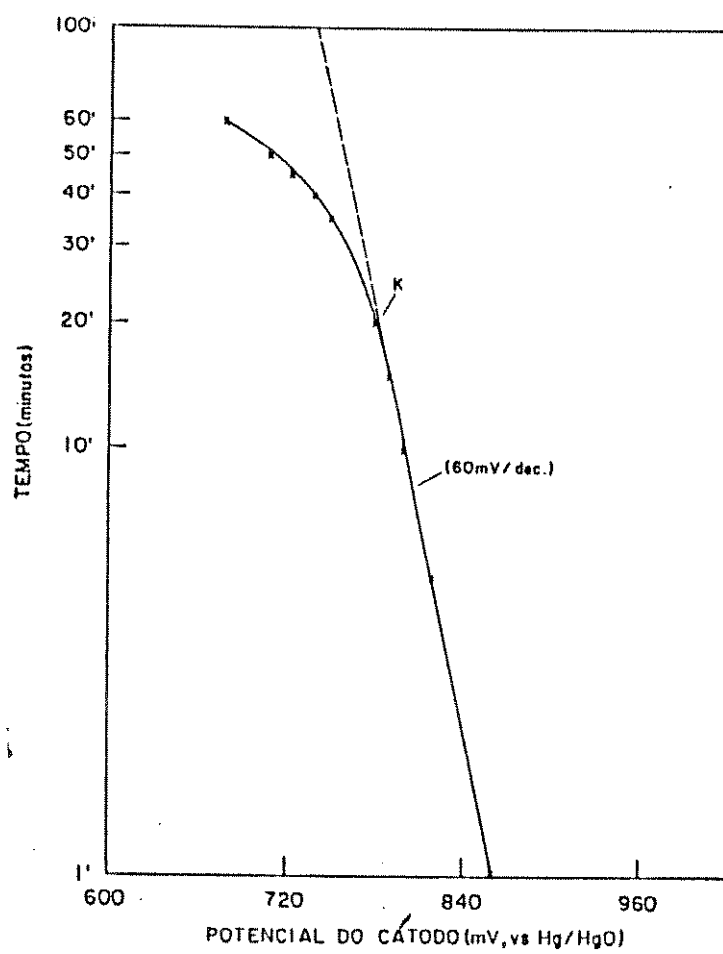


Fig. 4.11 – Variação temporal do potencial do cátodo em minutos, após 3 horas de polarização pulsada.

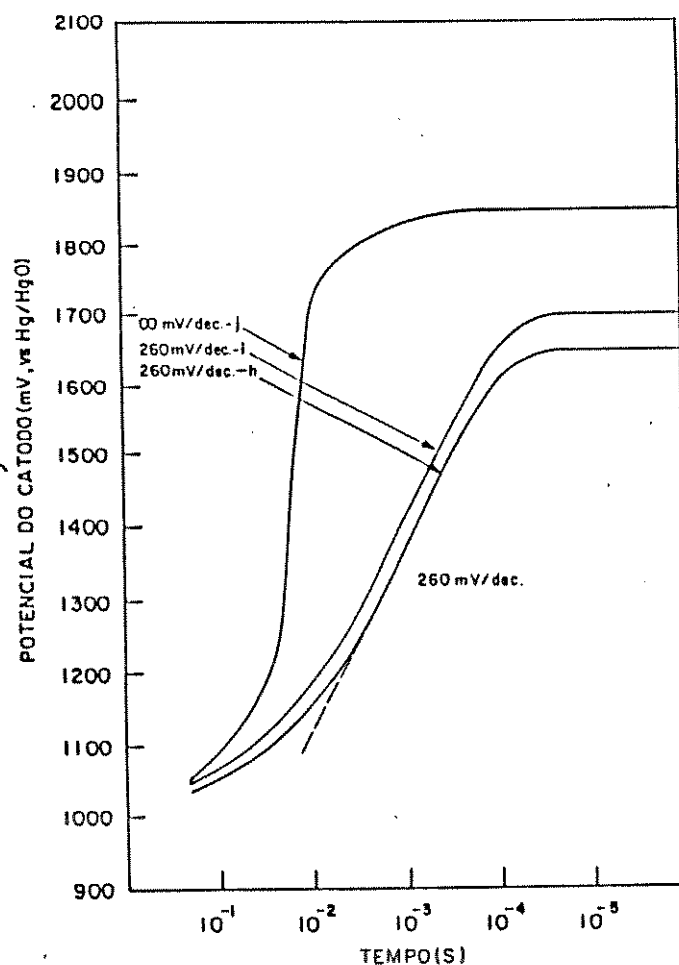


Fig. 4.12 - Decaimento temporal do cátodo após 3 horas de polarização pulsada e 1 hora sem corrente.

curva (h) - $I_p = 1.0A$; $T_p = 1ms$; $T = 100ms$,

curva (i) - $I_p = 1.0A$; $T_p = 1ms$; $T = 100ms$, após 45 min.

curva (j) - $I_p = 1.0A$; $T_p = 1ms$; $T = 100ms$, após 1 hora e 45 min.

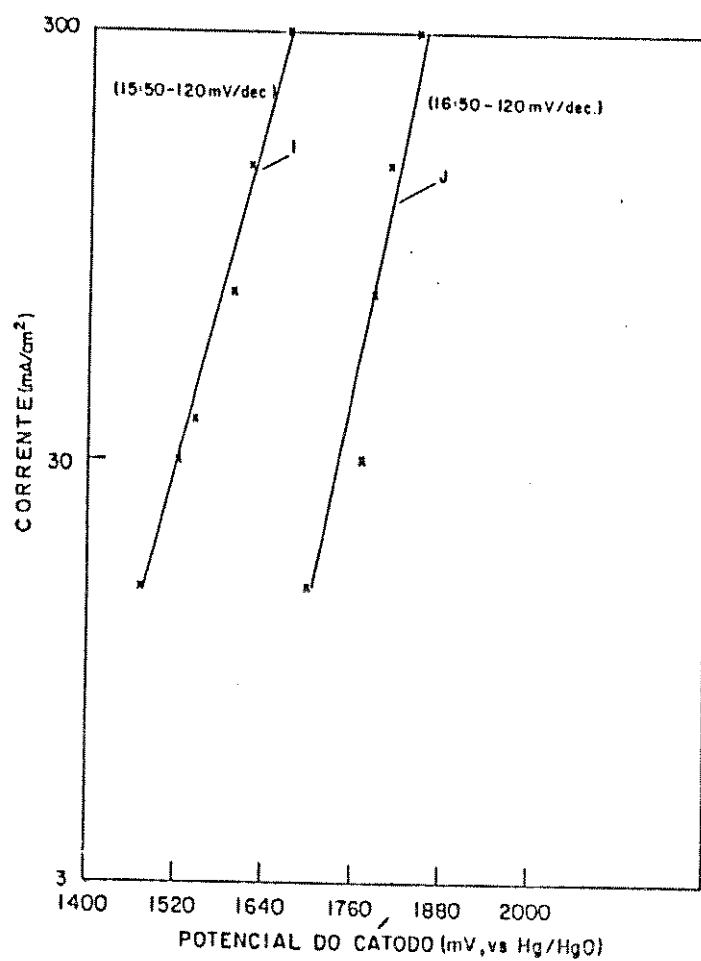


Fig. 4.13 – Curva de Tafel para os eletrodos da Fig. 4.12, correspondente às curvas *i* e *j*

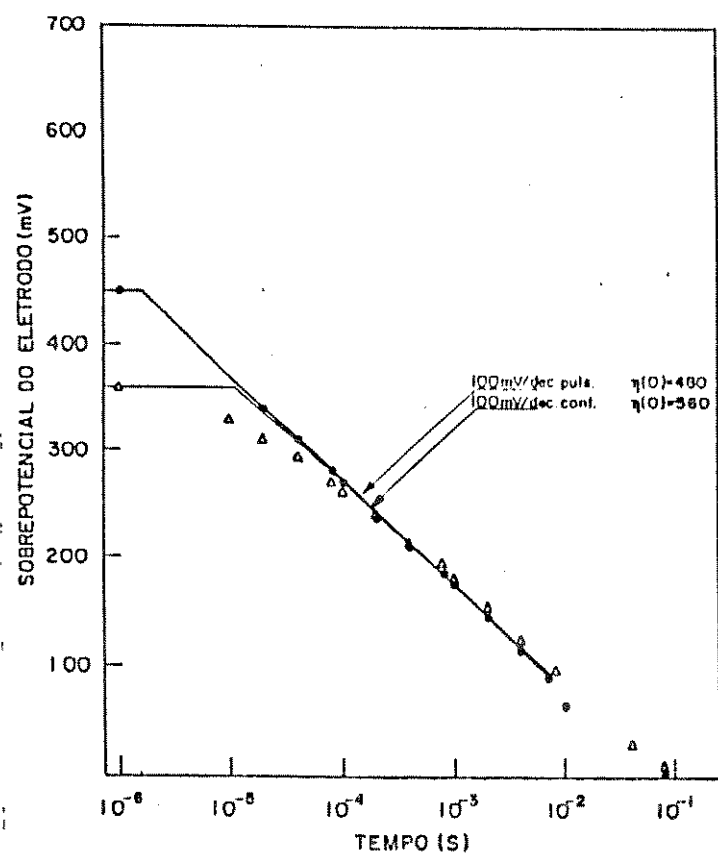


Fig. 4.14 – Decaimento temporal do cátodo

- Eletrodo niquelado com corrente pulsada
- Δ Eletrodo niquelado com corrente contínua

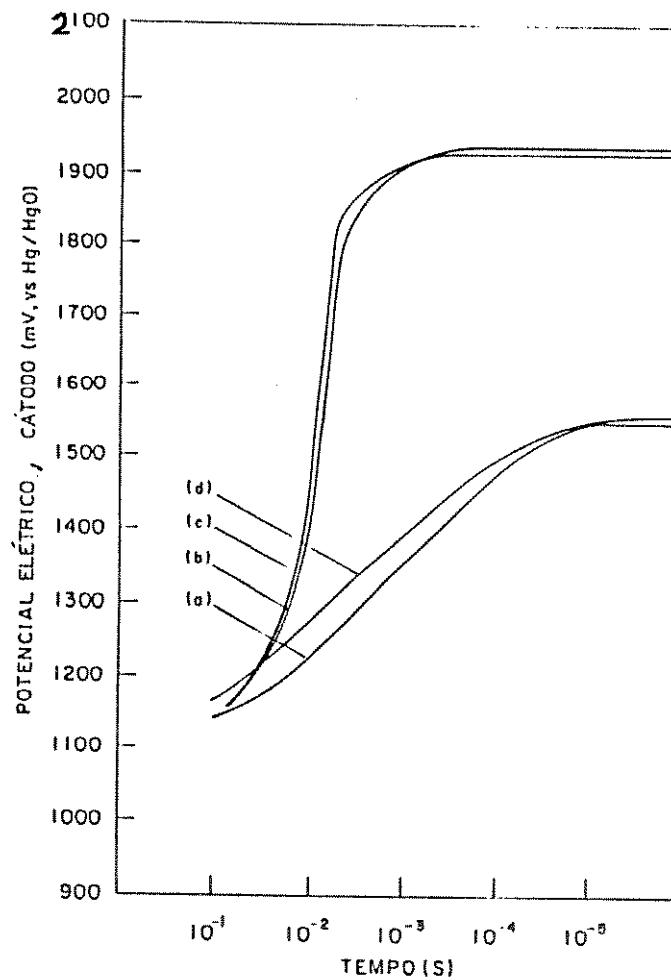


Fig. 4.15 – Decaimento temporal da tensão do cátodo submetido à onda pulsada:

$I_p = 05A$, $T_p = 2ms$, $T = 100ms$.

curva (a) 10 min de polarização

curva (b) 2 horas de polarização

curva (c) 4 horas de polarização

curva (d) 3 dias em curto circuito com o ânodo.

A Fig.4.16 mostra quatro curvas de decaimento da tensão elétrica da interface anódica, usando uma onda de corrente com as seguintes características:

Amplitude do pulso $I_p = 0,5A$

Duração do pulso $T_p = 2,0ms$

Período da onda $T = 100ms$

As curvas são registradas após 10 min.(•), após 2 horas (Δ), após 4 horas (+) de polarização; a curva $\square$ é registrada após 2 dias em curto circuito com o cátodo.

Após a curva “(+)” de 4 horas de polarização da Fig.4.16 traçamos para o ânodo a correspondente curva de Tafel, mostrada na Fig.4.17. Utilizamos o caracterizador de superfícies no lugar de G2, Fig. 3.41.

A curva a ($\square$) foi registrada após 10 minutos de polarização com $100mA$. A curva b (Δ) após 10 minutos de polarização com $200mA$, a curva c (•) após 10 minutos de polarização com $400mA$, e a curva d (o) após 10 minutos polarizando com $1,0$ ampere.

O objetivo desta medida é registrar a influência do sobrepotencial de concentração, na medida da tensão da interface, em um meio eletrolítico fortemente suportado e comparar a inclinação de Tafel b com a inclinação temporal b' .

A Fig. 4.18 mostra a curva de Tafel do cátodo após a polarização pulsada de 4 horas, sendo as curvas registradas de 10 em 10 minutos para observar o efeito no sobrepotencial de concentração.

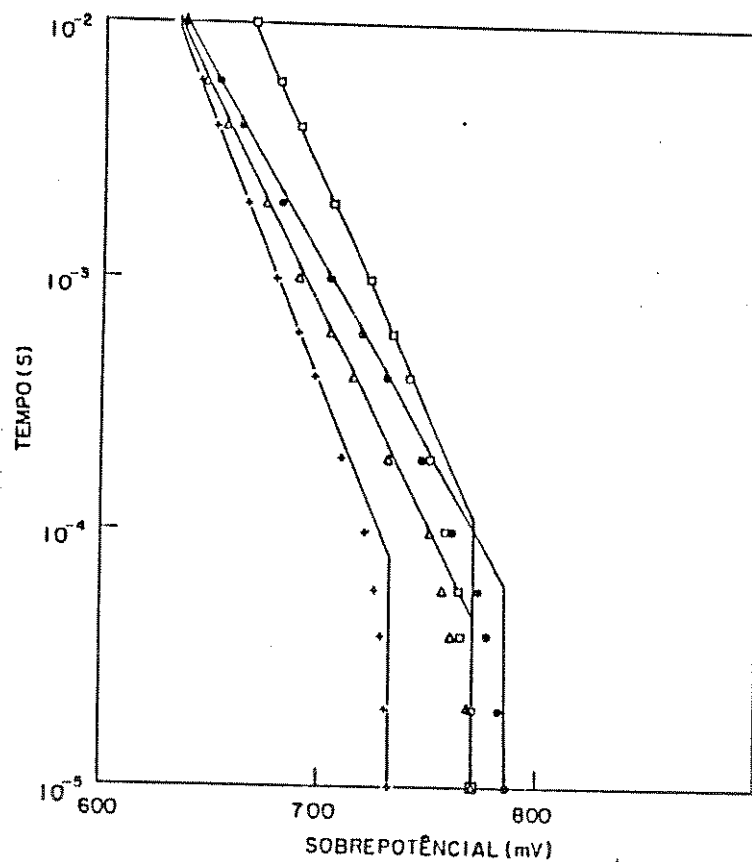


Fig. 4.16 – Decaimento temporal da tensão elétrica do ânodo submetido à onda pulsada:

$I_p = 0,5A$; $T_p = 2ms$; $T = 100ms$.

curva (a) (•) 10 min de polarização

curva (b) (Δ) 2 horas de polarização

curva (c) (+) 4 horas de polarização

curva (d) ($\square$) 2 dias em curto-circuito com o cátodo.

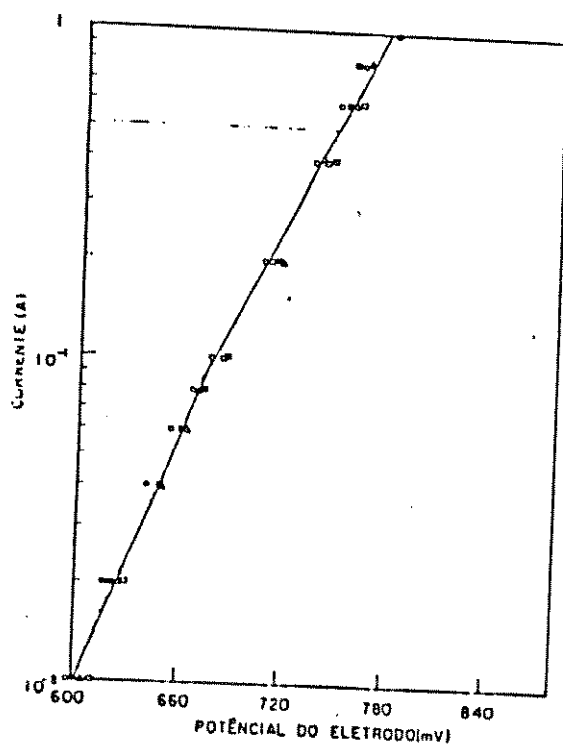


Fig. 4.17

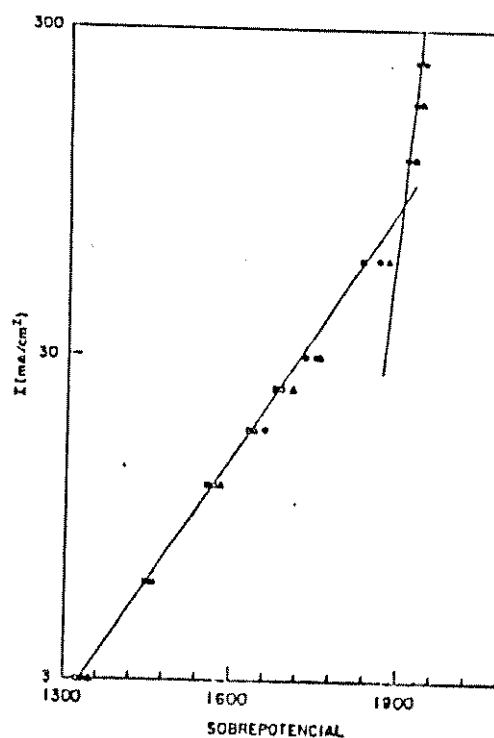


Fig. 4.18

Fig. 4.17 - Curvas de Tafel para o ânodo após 4 horas de polarização pulsada.

curva (a) polarizada por 10 minutos a $100mA$ $\square$

curva (b) polarizada por 10 minutos a $200mA$ Δ

curva (c) polarizada por 10 minutos a $400mA$ $\bullet$

curva (d) polarizada por 10 minutos a $1.0A$ $\circ$

Fig. 4.18 - Curvas de Tafel para o catodo após 4 horas de polarização pulsada.

curva (a) polarizada por 10 minutos a $100mA$ $\square$

curva (b) polarizada por 10 minutos a $200mA$ Δ

curva (c) polarizada por 10 minutos a $400mA$ $\square$

curva (d) polarizada por 10 minutos a $1.0A$ $\bullet$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CAPÍTULO – 4

1. O. Teschke, D. M. Soares. J. Electrochem. Soc., Vol. 130, nº 2, (1983).
2. D. M. Soares, O. Teschke, Hydrogen Energy Progress VI, Ed., T. N. Veziroglu, pp.390-393, July, (1986).
3. O. Teschke, D. M. Soares, C. A. P. Evora, J. Appl. Electrochem., Vol. 13, pp.371-376, (1983).
4. M. A. B. Moraes, D. M. Soares, O. Teschke. J. Electrochem Soc., Vol., 131, nº 8, pp.1931-1934, (1984).
5. M. U. Kleinke, M. A. B de Moraes, O. Teschke. J. Electrochem. Soc., Vol. 133, nº 9, pp.1815-1818, (1986).
6. O. Teschke, F. Galembeck. J. Electrochem. Soc., Vol. 131, nº 5, pp.1095-1097, (1984).
7. M. H. Miles, G. Kissel, P. W. T. J., S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc. Vol. 123, nº 3, march. (1976).
8. B. E. Conway, L. Bay, M. A. Sattar, Int. J. Hydrog. Energy. Vol.12, nº 9, pp.607-621, (1987).
9. P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Eletrochem. Soc., Vol. 125, nº 2, feb. (1978).
10. D. M. Soares, M. U. Kleinke, O. Teschke, J. Electrochem. Soc., Vol., 136, nº 4, april, pp.1011-1015, (1989).

11. D. M. Soares, M. A. B. Moraes O. Teschke, Hydrogen Energy Progress V, Ed. T. N. Veziroglu, pp.555-559, (1984).

CAPÍTULO – 5

DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados experimentais apresentados no capítulo 4 utilizando as técnicas e os equipamentos desenvolvidos e descritos no capítulo 3.

- Na secção 5.1 discutimos a eletrodeposição pulsada de níquel comparando-a com a eletrodeposição com corrente contínua.
- Na secção 5.2 discutimos o emprego dos aparelhos caracterizadores desenvolvidos no cap.3.
- Na secção 5.3 analisamos o erro devido à utilização da técnica de interrupção da corrente.
- Na secção 5.4, fazemos um estudo da reação de eletrólise da água, com ênfase na reação de evolução de hidrogênio em eletrodo de níquel.

5.1 – ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE NÍQUEL

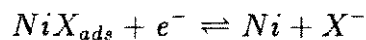
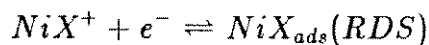
No capítulo IV descrevemos os resultados obtidos com a eletrodeposição pulsada de níquel em malhas de latão e em chapas de ferro. As Fig. 4.2(a)-(d), Fig. 4.3(a)-(d), Fig.4.3(a)-(d) e Fig. 4.5, mostram que a aplicação periódica de pulsos de corrente altera a microestrutura e a aderência do filme eletrodepositado. Este fato sugere um possível controle das propriedades das camadas eletrodepositadas através do controle dos parâmetros da onda de corrente aplicada^(1,2). Para estudar esta relação vamos analisar a região catódica durante a eletrodeposição.

REGIÃO CATÓDICA E ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

O mecanismo da reação de eletrodeposição de níquel a partir da solução de Watts é comumente descrito pela equação:



Na realidade, é constituído de tres passos, dois de transferência de cargas com a participação de um ânion (OH^{-} ou Cl^{-}) e formação de um complexo adsorvido^(3,4,5) dado pelas Equações abaixo:



(onde X^- pode ser o ion OH^- ou Cl^-)

Na prática, não consideramos as reações intermediárias na Eq.(5.2) mas apenas a reação simplificada, Eq.(5.1). Isto é possível porque a eletrodeposição de níquel como a da maioria dos metais é limitada por processos de transferência de massa⁽⁶⁾: migração elétrica, difusão e convecção. Estes processos estão ilustrados na Fig.5.1. Por migração elétrica e por convecção os ions Ni^{++} chegam a uma distância δ do cátodo e então difundem para o mesmo.

A taxa de eletrodeposição é limitada pela difusão dos ions através do filme catódico de espessura δ . O sobrepotencial da reação está todo concentrado no processo de difusão que é portante o *RDS* (Rate Determining Step). A reação^(5,1) na interface pode ser considerada em equilíbrio Virtual⁽⁷⁾, não importando para a velocidade seus passos intermediários, Eq.(5.2).

Para estudar o transporte por difusão dos ions de níquel para o eletrodo vamos usar o modelo do “filme estagnado” (7,8). Este modelo assume que existe uma camada de eletrólito estagnado junto ao eletrodo, aonde os ions só chegam por convecção e migração iônica. Na camada, o transporte de ions é feito essencialmente por difusão.

A aplicação de um degrau de corrente I_1 catódico produz um empobrecimento de ions Ni^{++} junto ao cátodo formando um gradiente de concentração em direção ao eletrólito, Fig. 5.2. O perfil do eletrodo tem os picos submetidos a uma concentração maior de ions de níquel do que os vales. Esta maior concentração possibilita um aumento do sobrepotencial de ativação o que aumenta a taxa de reação.

Estes dois fatores contribuem para que as rugosidades da superfície sejam amplificadas produzindo uma eletrodeposição porosa e não regular.

A aplicação de pulsos anódicos de corrente I_{-1} , dissolve o eletrodo preferencialment nos picos, devido ao maior campo elétrico^(1,10). Os íons produzidos difundem para os vales devido à menor concentração local, (Fig.5.2,) e aumentam a concentração superficial de íons Ni^{++} . A seguinte aplicação do pulso catódico deposita os íons nos vales, e devido ao aumento de concentração, há maior energia de ativação para a reação, proporcionando a formação de um maior número de centros de nucleação aumentando o número de microestruturas formadas

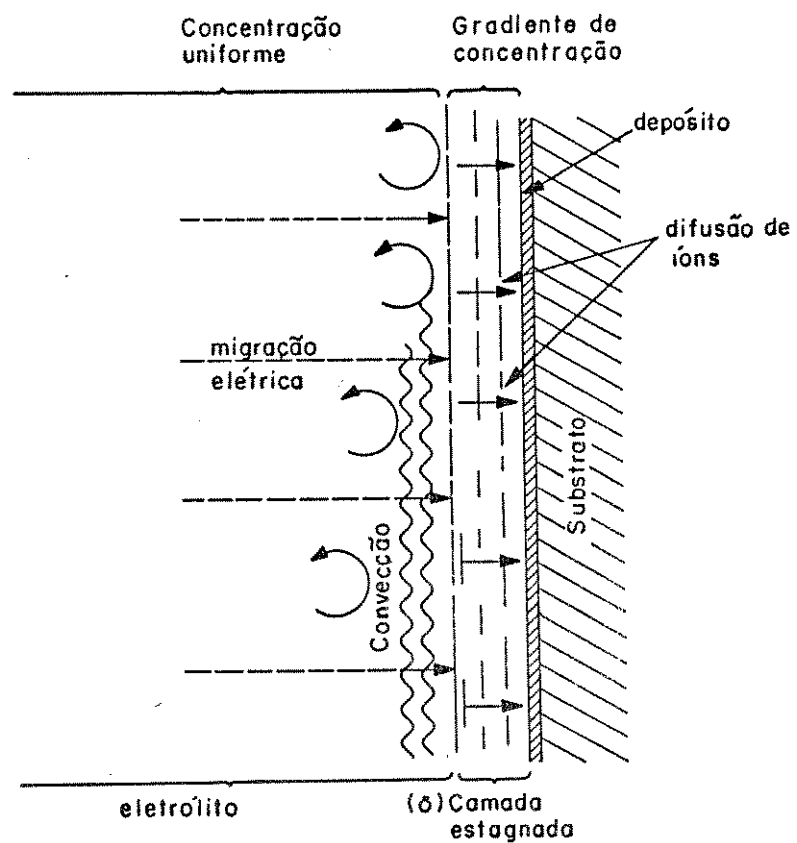


Fig. 5.1 – Processos de transferência de massa na interface.

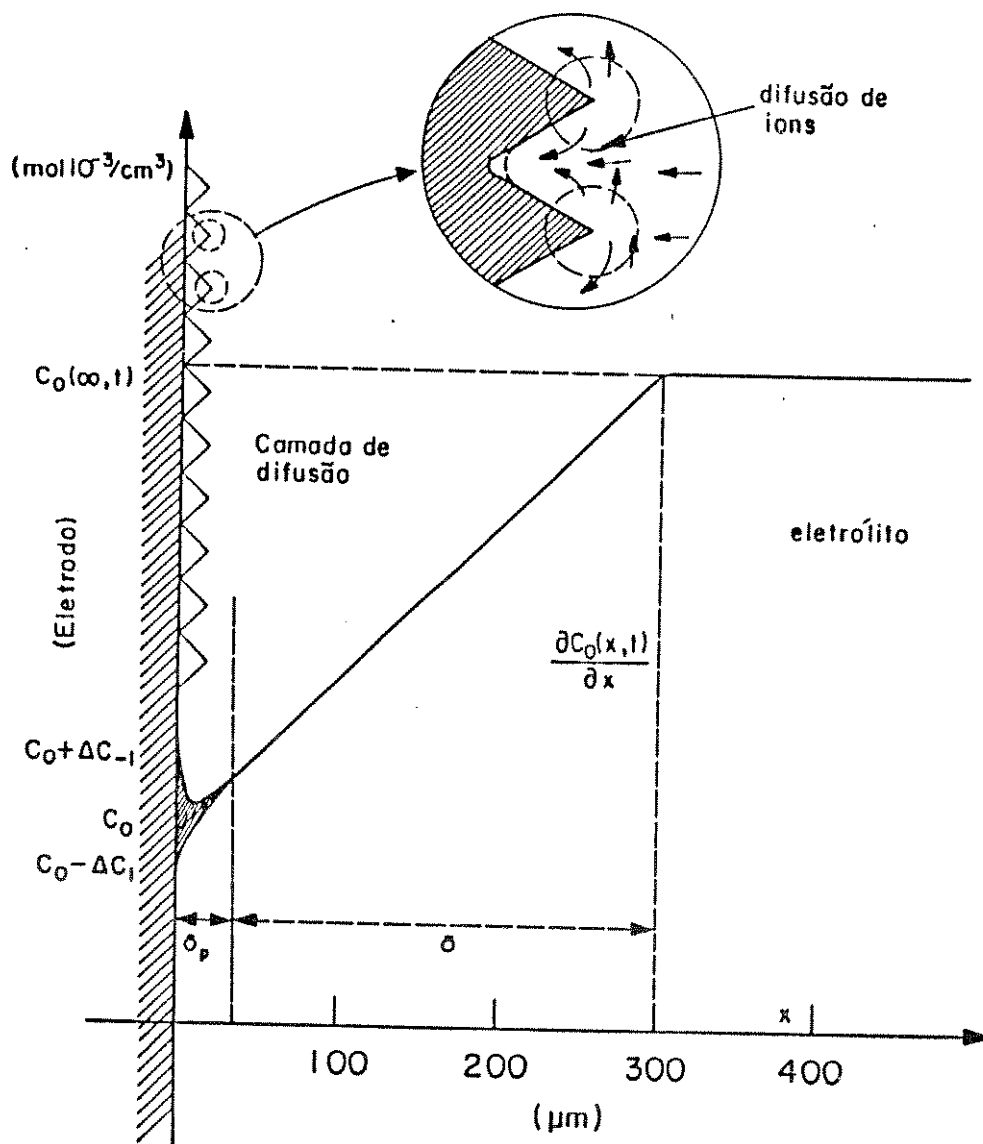


Fig. 5.2 – Camada de difusão e gradiente de concentração.

5.1.1 – ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE NÍQUEL EM MALHAS DE LATÃO

A eletrodeposição pulsada de níquel em malhas de latão foi feita num banho de Watts com corrente contínua I_{cc} à qual adicionou-se uma corrente alternada de forma quadrada e valor medio nulo: i_1 e i_{-1} . A relação entre as correntes do pulso e a componente alternada é:

$$I_1 = I_{cc} + i_1 \text{ e } I_{-1} = I_{cc} - i_{-1}$$

A carga elétrica AC da onda alternada é ΔQ_{AC} :

$$\Delta Q_{AC} = i_1 t_1 = i_{-1} t_{-1}$$

sendo t_1 e t_{-1} os tempos de duração dos pulsos catódicos e anódicos respectivamente.

A componente continua estabelece um gradiente de concentração em direção ao eletrólito na camada de difusão de espessura δ mostrado na Fig.5.2. A aplicação periódica dos pulsos anódicos e catódicos, faz surgir uma camada de difusão pulsante de espessura δ_p que por ser muito estreita devido à pequena duração do pulso, acompanha o micro perfil do eletrodo.

Esta camada “pulsa” na frente do eletrodo fazendo com que a concentração de íons N_i^{++} aumente de seu valor estacionário C_0 para $C_0 + \Delta C_{-1}$ e em seguida diminua para $C_0 - \Delta C_1$. Os íons arrancados pelo campo elétrico nas pontas durante o pulso anódico, migram por difusão para os vales onde são eletrodepositados no pulso catódico seguinte. A corrente funciona então como um nivelador e compactador do filme eletrodeposi-

tado.

A expressão para a variação da concentração junto ao eletrodo quando da aplicação de um pulso de corrente anódicos de amplitude I_{-1} e duração t_{-1} é⁽⁶⁾:

$$\Delta C_{-1} = \frac{\Delta Q_{-1}}{A \cdot F \cdot \sqrt{\pi D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t_{-1}}}$$

onde $\Delta Q_{-1} = i_{-1} \cdot t_{-1}$, D = coeficiente de difusão dos íons Ni^{++} e A = área de eletrodo. Vemos que para a mesma carga pulsada ΔQ , a concentração aumenta com a diminuição da duração do pulso. Portanto usando pulsos curtos de dissolução $t_{-1} \approx 0$ e mantendo a carga pulsada constante, temos grandes variações de concentração superficial instantânea.

O próximo pulso catodico, terá uma duração $t_1 \gg t_{-1}$ não alternando significativamente a concentração C_0 junto à superfície, mas devido à concentração inicial $C_0 + \Delta C_{-1}$, produzirá um maior número de centros de nucleação compactando o filme e diminuindo os poros.

Fazendo a carga ΔQ_{AC} dos pulsos de corrente serem da ordem de $1/3$ da correspondente carga da componente continua da corrente e considerando o período da onda pulsada de $T = 1$ seg., escolhemos os valores de i_1 , t_1 e i_{-1} para a variação de t_{-1} entre 0,14 e 0,5. A tabela 5.1 ilustra para o banho de Watts, as densidades de corrente utilizadas e as correspondentes variações de concentração. O período da onda $T = t_1 + t_{-1}$ esta ligado ao número de vezes que a concentração “pulsa” junto ao eletrodo durante a deposição.

O percurso médio de difusão do ion Ni^{++} é função da duração do pulso anódico t_{-1} :

$$l = \sqrt{2Dt_{-1}}$$

Este percurso l pode ser feito igual ao comprimento das irregularidades da superfície com a finalidade de aplainá-las.

Na Fig. 4.2 (b) observa-se que o depósito é mais regular e orientado do que o feito apenas com corrente contínua (Fig.4.2 (a)). As micro estruturas são colunares, em maior número e orientados para fora do eletrodo. A amostra (c), (Fig. 4.2 (c)) é parecida, possivelmente por ter semelhante variação ΔC_{-1} de concentração do pulso anódico (Tab.5.1). A amostra (d), (Fig.4.2 (d)) foi feita aplicando-se uma variação muito maior que nas anteriores através da aplicação de um pulso muito curto de dissolução. O depósito ficou compacto, livre de poros, com um grande número de microestruturas vermiformes. A densidade do depósito também aumentou.

A variação da densidade dos filmes eletrodepositados em função da variação dos parâmetros da onda AC pulsada foi estudada observando as fotos da seção transversal polida dos fios de latão eletrodepositados, Fig.4.3 (a)-(d). Utilizando as espessuras dos filmes como indicativo da densidade dos mesmos, tabelamos a razão das densidades dos depósitos, usando a eletrodeposição com corrente contínua, Fig.4.3 (a) como referência. Na tabela 4.1 estão registradas as diversas amostras e a respectiva densidade relativa.

O filme mais denso é o da Fig. 4.3.(c) correspondente à amostra da Fig.4.2.(d). Na Fig.4.4 está desenhada a variação da densidade relativa dos filmes depositados. Plotamos ρ/ρ_0 em função da razão entre os tempos de eletroerosão e eletrodeposição: t_{-1}/t_1 .

Para a relação $\Delta Q_{Ac}/\Delta Q_{cc} = 1/3$ usada, quando $t - 1/t_1 \approx 0,17$

temos o depósito mais compacto e portanto com menos poros do que na eletrodeposição com corrente contínua. Este fato é muito importante quando se pretende proteger o substrato contra a corrosão^(1,10) provocada pelo eletrólito. Como uma sugestão para um estudo futuro poderíamos estudar a variação da densidade relativa ρ/ρ_0 , com o aumento da carga ΔQ_{AC} do pulso de corrente e a sua implicação na morfologia do depósito.

Tabela 5.1

amostra	i_{cc}	i_{-1}	t_{-1}	i_1	t_1	ΔC_{-1}	ΔC_1
a	0,10	0	0	0	1	0	0
b	0,10	0,12	0,25	0,04	0,75	0,10	0,060
c	0,10	0,10	0,5	0,10	0,5	0,12	0,120
d	0,10	0,24	0,14	0,04	0,86	0,16	0,65
	(A/cm ²)	(A/cm ²)	Seg.	A/cm ²	Seg.	(mol.10 ⁻³ /cm ³)	mv.10 ⁻³ /cm ³

Obs.: $i = I/A$ = densidade de corrente.

5.1.2 – ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE NÍQUEL EM CHAPAS DE FERRO⁽²⁾

A eletrodeposição pulsada em chapas de ferro descrita no subitem 4.1.2 foi feita num banho de Watts, aplicando “trens” de pulsos de tensão retificados senoidais, positivos e negativos. O objetivo foi fazer uma eletrodeposição em eletrodos de ferro para um eletrolizador tipo filtro prensa⁽¹⁷⁾.

As placas utilizadas no banho tinham uma área exposta de 200 cm². Um “trem” de pulsos catódicos senoidais de 1 seg. de duração e de 50A de corrente média, seguido de um anódico de igual intensidade porém de

0,1seg. de duração foram periodicamente aplicados na eletrodeposição. No estagio inicial, o níquel é depositado preferencialmente nos pontos salientes do perfil da superficie de ferro. A aplicação do pulso anódico dissolve preferencialmente o ferro por que o níquel tem potencial de oxidação ($-0,250V$), mais alto que o $Fe(-0,440)$ formando pequenas cavidades no substrato.

O pulso catódico seguinte redeposita os íons de Ni^{++} e de Fe^{++} que por difusão vão para os pontos de menor concentração que são as cavidades do substrato. O período seguinte da onda repete o processo de eletrodeposição e eletrodissolução. A cada ciclo subsequente mais níquel é depositado sobre o substrato até que não haja ferro exposto. Após este ponto a deposição pulsada depleta o metal nos picos e redeposita nos vales, aplainando o filme como descrito anteriormente.

O depósito de níquel fica como que incrustado no substrato formando uma camada muito aderente. A largura do pulso anódico foi calculada⁽⁷⁾ para que os íons difundem no máximo da ordem de $l \approx 15\mu m$.

Esses íons são redepositados nos pulsos catódicos seguintes antes de se afastarem da superfície. Temos no inicio, uma co-deposição de níquel e ferro seguido por uma deposição de níquel.

A Fig.4.5 mostra a fotografia ampliada $140\times$ da secção lateral de amostras do substrato depositado com *CC* (inferior) e com *AC* (superior). No polimento da amostra foram arrancados em várias partes o filme de níquel depositado com *CC*. Na Fig. 4.5 (inferior) observamos a superfície plana do substrato, com o filme de níquel solto por sobre a mesma. Macroscopicamente este efeito implica no arrancamento da camada eletrodepositada como mostrado na Fig.4.6. Na eletrodeposição pulsada, Fig.4.5 (superior), o depósito de níquel penetrou no substrato que ficou ondulado e rugoso. O

depósito incrustou no metal e não pode ser removido por meios mecânicos. A densidade de corrente utilizada foi elevada ($240mA/cm^2$) e a agitação foi enérgica, através do uso de uma bomba de circulação de eletrólito. A montagem do sistema como mostrada na Fig.3.19 é semi-industrial e a fonte pulsada utilizada é uma fonte de tensão que alterna a polaridade como explicado na secção 3.2.2. A corrente é medida para efeito de controle do depósito e é limitada pela resistência do banho eletrolítico termostatizado.

A programação da onda de corrente pode ser feita, de modo a atender as exigências da finalidade a que se destina o depósito: proteção ou eletrocatalise.

5.2 – CARACTERIZADORES DE ELETRODOS

CARACTERIZADOR POR INTERRUPTÃO DE ELETRODO DE PROVA⁽¹¹⁾

O caracterizador de eletrodos por interrupção de eletrodo de prova e o caracterizador de eletrodo por interrupção de corrente, fornecem ambas curvas de Tafel semelhantes o que pode ser concluído pela observação das Fig.4.7 e Fig.4.8 onde estão traçadas as curvas de Tafel para as reações de evolução de O_2 e de H_2 obtidos pelos dois métodos.

O erro das medidas é menor do que $10mV$. Na técnica de interrupção do eletrodo de prova, é muito importante a correta colocação do eletrodo de referência frente ao eletrodo de prova. Ele deve ser colocado afastado o suficiente para não blindar a superfície e próximo o bastante para que a perda ôhmica entre o eletrodo prova e o Luggin do eletrodo de referência seja desprezível. Para um “probe” (eletrodo de prova) circular de $1cm$ de diâmetro e um “Luggin” de $1mm$ de diâmetro, isto é facilmente conse-

guido, mesmo para densidades de corrente elevadas.

A colocação do Luggin bem no centro do disco do "probe" e afastado $2mm$ permitiu-nos registrar a tensão do eletrodo para densidades de até $400mA/cm^2$, o que já é uma densidade de corrente elevada para aplicações industriais⁽¹²⁾.

A interrupção de parte da área do eletrodo aumenta a densidade da corrente na célula o que pode afetar as medidas. Este efeito é bastante reduzido se levamos em conta que para as células eletrolíticas industriais, os eletrodos tem áreas da ordem de m^2 . Para um probe de $1cm^2$, que exigiria uma eletrônica simples de chaveamento, a razão entre a corrente interrompida e a total seria da ordem da relação entre as áreas o que daria 10^{-4} , resultando num efeito desprezível. O caracterizador de superfície por interrupção de eletrodo é projetado para células eletroquímicas industriais pois permite o monitoramento de grandes áreas de eletrodo. Seu emprego seria de grande valia em setores de desenvolvimento e controle de qualidade.

CARACTERIZADOR SENOIDAL⁽¹³⁾

O "*caracterizador senoidal*" tem como vantagem, em relação a métodos anteriormente descritos, a robustez e simplicidade de construção. Ele aproveita a variação sinusoidal de rede para através de retificadores fazer a interrupção da corrente na célula eletrolítica. O fato de usarmos pulsos sinusoidais de corrente ao invés de uma onda contínua, introduz variações nas medidas feitas para as correntes médias da onda sinusoidal pulsante e da onda contínua. Estes erros ficam porém dentro de uma margem de $15mV$ em uma escala de $450mV$ a $600mV$ para densidades

de corrente de $1mA/cm$ a $600mA/cm^2$. A Fig. 4.9 mostra as curvas de Tafel para a evolução de O_2 obtidas com este aparelho e com o caracterizador por interrupção de corrente (corrente contínua). Se comparamos a inclinação aproximada obtida da curva do caracterizador sinusoidal com a inclinação do caracterizador por interrupção de corrente, vemos que são quase iguais. Utilizando onda completa retificada, o caracterizador sinusoidal é muito mais eficiente e sujeito a menores erros de medida. O aparelho é indicado para tarefas de desenvolvimento de produtos e controle de qualidade em indústria especialmente para testes em baterias onde foi bastante empregado⁽¹⁴⁾

5.3 – MÉTODO DA INTERRUPÇÃO DA CORRENTE E O RELAXAMENTO DA TENSÃO DA INTERFACE

O registro da ddp da interface eletrodo/eletrolito na reação da evolução de H_2 ou O_2 em função da densidade de corrente elétrica é obtido sem a perda ôhmica quando feito logo após a interrupção da corrente. Esta técnica é utilizada pelos aparelhos: Caracterizador de superfície, caracterizador de superfície por interrupção do eletrodo de prova e o caracterizador sinusoidal descritos no Cap. 3.

Para que a tensão da interface corresponda à corrente aplicada, a duração da interrupção é feita em um intervalo curto de tempo, de modo que a corrente média, e a aplicada, sejam praticamente iguais (1% de diferença). Durante a interrupção o capacitor formado pela dupla camada e pelos elementos intermediários adsorvidos (Pseudo-capacitância) continua a reação, descarregando-se, e provocando a queda temporal da ddp .

Conway⁽¹⁹⁾ mostrou que o comportamento temporal da ddp da interface eletrodo/eletrolito após a interrupção da corrente de regime da célula é dada pela Eq. (3.2):

$$E(t) = E(O) - b' \log(t/\tau + 1)$$

onde:

$$b' = 2,303 \frac{RT}{F\bar{\alpha}}$$

$$\tau = \frac{b'C}{2,303 i}$$

A capacitância da interface mantém-se constante e igual à capacitância da dupla camada, C_{dl} , para sobrepotenciais catódicos maiores que 300 mV ⁽¹⁹⁾. Para valores menores a pseudo-capacitância, C_{ps} , é função do sobrepotencial η , podendo ser muito maior do que C_{dl} . Este fato foi observado por Conway, para vários materiais de eletrodos como Ni , Pt , e $Ni - Mo - Cd$ ⁽¹⁹⁾, e por D.C. Grahame para diferentes cátions⁽³³⁾ e com eletrodo de mercúrio.

Para avaliar a variação da tensão após a interrupção da corrente devido à relaxação da interface, fizemos o registro das tensões para as reações de evolução de H_2 e de O_2 em eletrodos de níquel. Aplicamos então à célula, pulsos de corrente com cargas suficientes para causar a saturação da tensão e a entrada em regime, observado na curva E vs. t como o ponto onde a tensão estabiliza. Na Fig. 4.10, Fig. 4.11, Fig. 4.12, Fig. 4.14, e Fig. 4.15 estão os registros do decaimento da tensão do cátodo após a

aplicação dos pulsos de corrente e, na Fig. 4.16 está o decaimento da tensão do ânodo.

O decaimento da tensão é logarítmico numa extensa região para o cátodo no início da aplicação dos pulsos em eletrodos recém niquelados. Com o tempo o cátodo sofre um processo de “envelhecimento” que se caracteriza por: a) aumento do sobrepotencial; b) aumento da inclinação temporal no decaimento; c) a curva de decaimento deixa de ser logarítmica (Fig. 5.3).

Para o ânodo o decaimento é logarítmico; com o tempo, sofre um processo de “envelhecimento”, que se caracteriza pela diminuição do sobrepotencial e constância da inclinação temporal e da constante de tempo.

De acordo com a Eq. (3.2), se quisermos registrar o valor da ddp da interface para uma determinada corrente de polarização, esta medida deve ser feita em um tempo T_M menor do que τ (Fig. 5.3). Se fixarmos o tempo de medida T_M e aumentarmos a densidade de corrente i , poderá ocorrer o caso que $T_M > \tau(i)$, (τ é proporcional a $1/i$ o que fará com que obtenhamos uma curva de Tafel cuja inclinação $\Delta E/\Delta(\log I)$ tenda a zero, fazendo supor que a eletrocatalise aumenta para altas densidades de corrente.

As Fig. 5.4 e Fig. 5.5 ilustram este fato. Na Fig. 5.4 temos o decaimento temporal da ddp do ânodo para a *REO* em *KOH* para diversas correntes de polarização e na Fig. 5.5 a correspondente curva de Tafel para os registros feitos no tempo $t = T_M$. Como podemos ver na Fig. 5.5, a curva de Tafel devido a este procedimento tende a uma inclinação zero conduzindo a uma interpretação errada do processo.

Para todos os instrumentos que utilizam a interrupção da corrente da interface, há então um limite de densidade de corrente, $i_{\max}$, que pode ser

aplicada em função do tempo de medida T_M do aparelho. Este limite pode ser determinado, no pior caso, utilizando-se a Eq. (3.2). Da expressão para τ temos que o produto

$$\tau \times i = \frac{b'}{2.303} C = T i_{\max}$$

é constante pois depende de b' que é a inclinação de Tafel e de C considerado constante.

Fazendo-se $C_{ps} \approx 0$ e $C = C_{dl} = \text{constante}$, determinamos o produto $\tau \times i$ na pior hipótese, pois $C \geq C_{dl}$.

Para o aparelho de interrupção de corrente, temos que a máxima corrente ($i_{\max}$) que pode ser aplicada será dada por:

$$i_{\max} \leq \frac{\tau \times i}{T_M} = \frac{b' C_{dl}}{2,303 T_M}$$

Por exemplo, para $b' = 120 mV$, $C_{dl} = 20 \mu F/cm^2$, para um tempo de medida de $T_M = 20 \mu s$, a máxima densidade de corrente seria $i_{\max} \leq 60 mA/cm^2$. Devido à rugosidade da superfície este valor pode ser multiplicado por um fator de 4 ou mais⁽⁸⁾.

Também podemos determinar o $i_{\max}$, utilizando o produto $\tau \times i$ obtido num gráfico de decaimento da ddp da interface (Fig. 5.4), para densidades de corrente menores. A densidade máxima de corrente será:

$$i_{\max} \leq \frac{\tau \times i}{T_M}$$

As considerações acima ajudam a estimar as características elétricas dos aparelhos, o que é importante quando se projeta um equipamento dedicado.

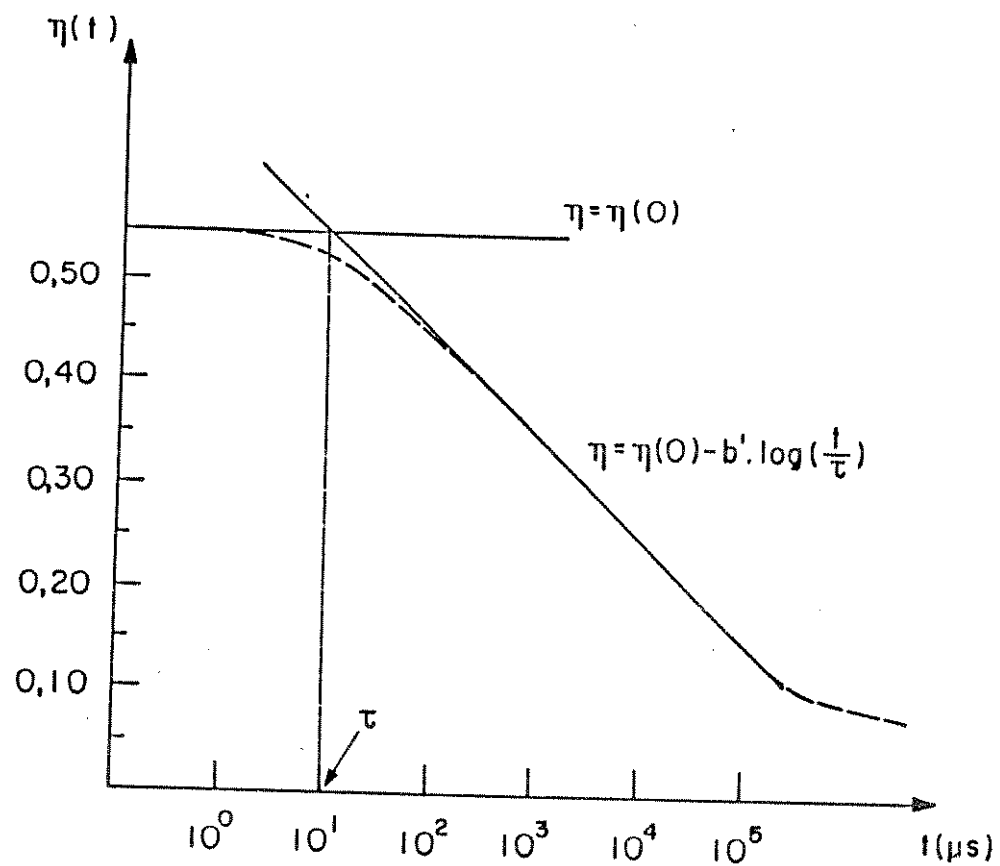


Fig. 5.3 – Encontro das assíntotas:
 $E = E(0)$ e $E = E(0) - b' \log(t/\tau)$.

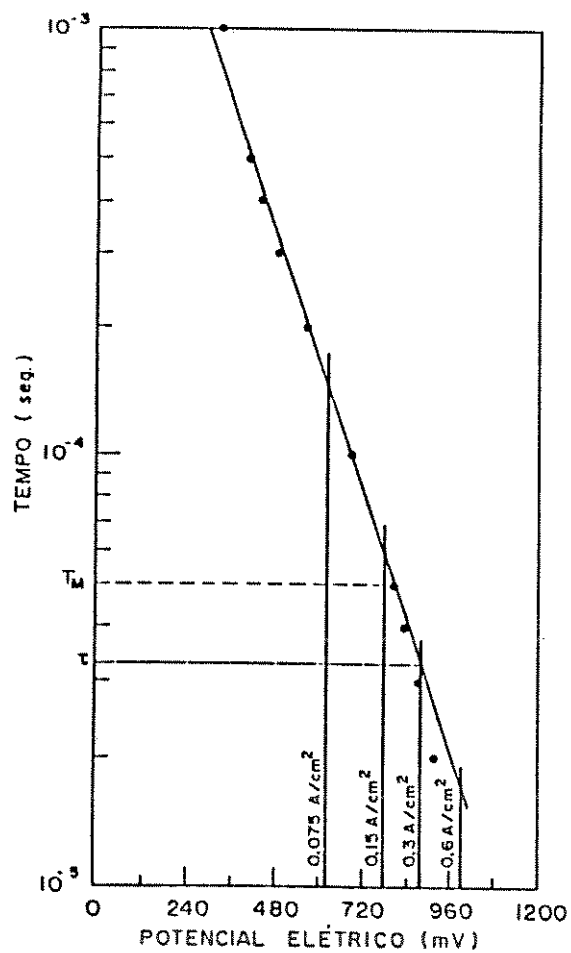


Fig.5.4

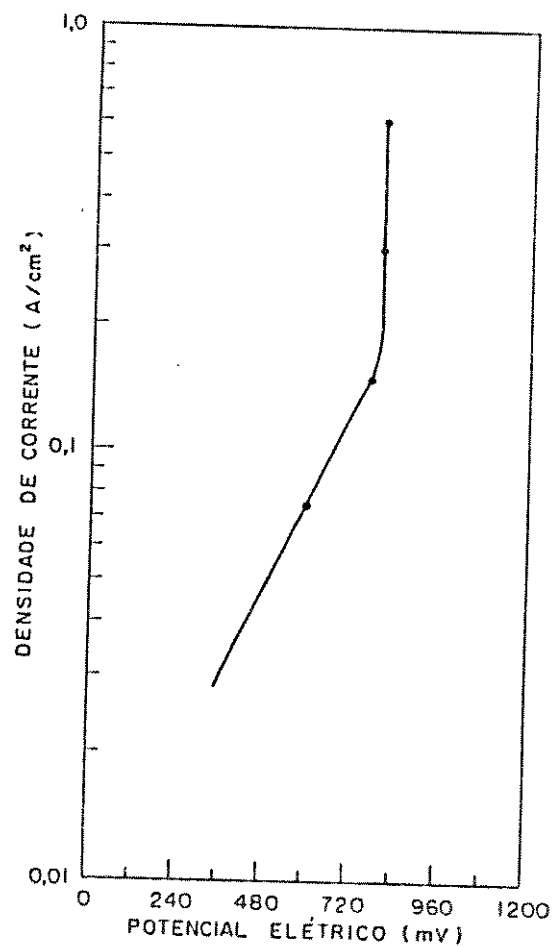


Fig.5.5

Fig. 5.4 – Curvas de decaimento temporal para diversas densidades de correntes. T_M é o tempo de medida.

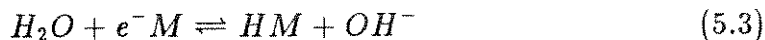
Fig. 5.5 – Curva de Tafel correspondente às medidas obtidas da Fig. 5.4 no tempo T_M .

5.4 – MECANISMOS DA REH

Nesta secção discutimos a evolução de hidrogênio em níquel, utilizando pulsos de corrente isolados. Mostraremos como a lenta formação de hidreto de níquel altera a dinâmica do processo eletroquímico de evolução de H_2 . O eletrólito é fortemente suportado (30% KOH) o que praticamente elimina problemas de sobrepotencial de concentração. As curvas de Tafel da Fig. 4.17 e Fig. 4.18 foram traçadas para diferentes correntes de polarização catódica mostrando que é pequena a variação do sobrepotencial devida à concentração de reagentes.

Em meio alcalino, considera-se que ocorram tres reações predominantes^(7,19) para que haja a evolução de H_2 :

- 1) Reação de adsorção de hidrogênio com transferência de carga.



- 2) Reação de desadsorção de hidrogênio com transferência de carga.



- 3) Reação de desadsorção de hidrogênio por combinação, sem transferência de carga.



No início do processo de evolução de hidrogênio, mergulha-se o eletrodo de níquel no eletrólito. A corrente que circula na célula eletrolítica é nula. O sistema está em um estado de equilíbrio que determina uma cobertura inicial do eletrodo por átomos de hidrogênio, θ_e , e uma correspondente tensão elétrica da interface, E .

A aplicação da corrente catódica de intensidade I_p , altera o equilíbrio, carregando a interface com uma tensão elétrica que modifica a dinâmica das reações eletroquímicas. Conforme a literatura^(18,19), assumimos que a reação 1 é muito mais rápida do que as outras duas. Esta reação produz um intermediário adsorvido $H - M$ cuja razão de cobertura na superfície do eletrodo é definida por θ .

A velocidade da reação de adsorção fica alterada pelo aumento da energia de ativação devida à adsorção de hidrogênio⁽⁸⁾. Considerando que esta energia aumenta linearmente com o fator de cobertura, o que ocorre para a maior parte dos metais⁽⁸⁾, podemos usar as Eq. (2.18) e Eq. (2.19): deduzidas no Cap.2:

$$v_1 = K_1 \exp \left\{ - \left(\Delta G_1 + \frac{\alpha r \theta}{2} + \alpha F E \right) / RT \right\} \quad (5.6)$$

$$v_{-1} = K_{-1} \exp \left\{ - \left(\Delta G_{-1} - \frac{(1 - \alpha) r \theta}{2} F E \right) \right\} / RT \quad (5.7)$$

(A influência dos termos em θ não exponenciais foi considerada desprezível^(26,32)).

A reação **1** é considerada em equilíbrio virtual⁽⁷⁾ portanto $v_1 = v_{-1}$.
Desta igualdade calculamos a expressão de θ em função de E :
(E é a ddp entre o eletrólito e o eletrodo):

$$\theta = -\frac{2FE}{r} + \text{const.} \quad (5.8)$$

Substituindo essa expressão de θ na expressão de v_1 , Eq. (5.6) vemos que a velocidade de adsorção independe do potencial elétrico E , em primeira ordem, apesar da cobertura θ aumentar com $-E$.

O hidrogênio adsorvido na superfície além de reagir através da reação **2** ou **3** formando H_2 , também é absorvido pelo metal, alterando as propriedades físico-químicas da superfície à medida que aumenta a concentração de H em Ni ⁽³⁰⁾.

A sequência de reações para a evolução de hidrogênio H_2 pode ser a reação **1** rápida, e as reações **2** ou **3** como etapas determinantes (*RDS*). Vamos considerar inicialmente a sequência de reações **1** e **2** sendo a reação **2** *RDS*⁽¹⁹⁾.

$$v_2 = K_2 \exp \left\{ - \left(\Delta G_2 - \frac{\gamma \theta r}{2} + \gamma FE \right) / RT \right\} \quad (5.9)$$

Como θ é determinado pela reação **1**, substituindo seu valor (Eq. (5.8)) na Eq. (5.9) temos:

$$v_2 = K'_2 \exp \left\{ - \left(2\gamma FE \right) / RT \right\} \quad (5.10)$$

(as constantes foram agrupadas em K'_2).

A tensão E funciona como um potencial elétrico acelerador para a reação de desadsorção de hidrogênio. Como $i = 2 F A v_2$, a inclinação de Tafel para este processo é ($T = 300K$, $\gamma = 1/2$):

$$b = \frac{dE}{d(\log_{10} i)} = 2,303 \frac{RT}{2\gamma F} = 60 \text{ mV/dec.}$$

Se considerarmos por outro lado que a reação **3** é *RDS*, então podemos escrever:

$$v_3 = K_3 \exp \left\{ - \left(\Delta G_3 - \beta r \theta \right) \right\} \quad (5.11)$$

Substituindo θ por seu valor e procedendo como anteriormente:

$$v_3 = K'_3 \exp \left\{ - 2\beta F E / RT \right\} \quad (5.12)$$

Para $\beta = 1/2$ e $T = 300^0K$, a inclinação de Tafel é:

$$b = \frac{dE}{d(\log_{10} i)} = \frac{2.303RT}{2\beta F} = 60 \text{ mV/dec.}$$

No Cap.2 vimos que para $r > 10 RT$ a pseudo capacitância é praticamente constante numa região de E , para $0,2 < \theta < 0,8$. Utilizando o modelo de interface descrito no Cap.3 podemos caracterizar o decaimento temporal da tensão da interface b' que é idêntica a b de Tafel se C for constante. Após a interrupção da corrente temos então:

$$b' = \left(dE/d(\log_{10} t) \right) = 60mv/dec. \quad (5.13)$$

Esta inclinação é observada para valores pequenos de sobrepotencial e no início da aplicação dos pulsos, Fig.4.10. Para $E < 1100mV$ a inclinação é da ordem de $60mV$ por década, principalmente para a curva *a*, a primeira a ser registrada. No início do processo θ é pequeno e a probabilidade de que a *REH* se dê pela sequência de reações **1 - 2** é muito maior do que pela sequência **1 - 3** que depende de θ^2 . Portanto assumimos inicialmente que a *REH* se dá pela sequência de reações **1 - 2** sendo a reação **2** determinante da velocidade^(7,8,18,19).

Como podemos observar da Fig. 4.10 e Fig. 4.15, as curvas de decaimento temporal da tensão da interface, vão se alterando com o tempo. O potencial aumenta de $1260mV$ ($\eta = 330mV$) até $2000mV$ ($\eta = 1070mV$) (Fig. 4.10) com a aplicação dos pulsos de corrente. Como os registros foram feitos de 10 em 10 minutos, observa-se uma grande variação no potencial $E(0)$ (primeiros 30 minutos) medido logo após a interrupção da corrente. Após cada intervalo de 10 minutos $E(0)$ aumenta cada vez menos, mostrando que a variação de $E(0)$ diminui com o tempo. Após 1 hora $\Delta E(0)/\Delta t \approx 0$ quando $E(0) \approx 2000mV$, curvas *f, g* da Fig.4.10.

A inclinação temporal também aumenta para $120mV/dec$, após 10 minutos para $200mV/dec.$, e após 1 hora para mais de $1000mV/dec$.

A razão da alteração no comportamento da curva de decaimento da tensão elétrica da interface está no hidrogênio que está sendo lentamente absorvido pelo eletrodo. A repetida aplicação dos pulsos de corrente transforma as primeiras camadas atômicas da superfície do policristal níquel em um filme de hidreto de níquel cuja concentração pode chegar

a $0,7 H/Ni^{(30)}$. Estudos feitos por meio de difração de raios $X^{(28,29)}$ mostram que a estrutura *FCC* do cristal de níquel não se altera com a introdução do hidrogênio, apenas o volume aumenta da ordem de $18\%^{(30)}$.

E. Wollan e outros⁽³⁰⁾ mostraram através de difração, de neutrons que o hidrogênio ocupa as posições intersticiais octaédricas da estrutura *FCC* do níquel e que o hidreto formado é não magnético para concentrações de hidrogênio acima de $0,65H/Ni^{(30)}$.

Este comportamento é similar ao do Paládio (*Pd*) o qual também tem estrutura *FCC*, é metal de transição como o níquel, e absorve hidrogênio até a concentração de $0,6H/Pd^{(30)}$, com o hidrogênio ocupando os espaços intersticiais octaédricos da estrutura. A diferença notável entre os dois hidretos é que o hidreto de Paládio é estável e o hidreto de níquel não, desaparecendo após algumas horas. Para se avaliar qual o efeito da transformação da superfície do níquel em hidreto de níquel temos que calcular a função densidade de estados eletrônicos *DOS*, (Density of States) nos dois materiais. W. Jaworski⁽³¹⁾ utilizando um método de "cluster" (baseado na expansão das funções de Green em fração continuada) calculou a densidade de estados de energia para o paládio puro e a densidade de estados *DOS* para o hidreto, com concentração de $H/Pd = 0,6$. No cálculo foi considerada uma estrutura de metal *FCC*, com o hidrogênio ocupando as posições octaédricas intersticiais.

Na Fig.5.6 mostramos os resultados calculados para as densidades de estados. A linha pontilhada mostra a *DOS* para o *Pd* puro, e a linha cheia mostra a *DOS* para o hidreto de Paládio, com concentração $H/Pd = 0,6$. Observa-se na Fig. 5.6 que a absorção de hidrogênio em paládio traz como consequência o surgimento de um estado bastante abaixo do nível de Fermi ($\pm 5,5eV$) e que corresponde a hibridização dos estados *s*

do hidrogênio com a banda d do paládio. Contudo a modificação mais significativa na estrutura eletrônica fica por conta da baixa densidade de estados ao nível de Fermi do hidreto comparado com a matriz metálica, alterando substancialmente as propriedades de transporte de carga.

As reações eletroquímicas de transferência de carga que ocorrerem na superfície do paládio terão suas velocidades diminuídas quando da formação de hidreto de paládio devido a esta menor densidade de elétrons ao nível de Fermi com energia E_f .

O cálculo efetuado por Jaworsky⁽³¹⁾, Fig. 5.6, considera uma única banda d do tipo s , ou seja, não leva em conta a simetria da função de onda. Contudo contém os ingredientes fundamentais de banda quais sejam: a posição dos centróides e a largura de banda. Um cálculo mais elaborado para o paládio é apresentado na Fig. 5.7. Neste caso estão incluído os efeitos da hibridização $s - d$ e as simetrias envolvidas⁽³⁶⁾. A guiza de comparação é mostrado, Fig. 5.8, a densidade de estados para o níquel⁽³⁵⁾. Podemos então observar a semelhança entre estes metais de transição, sobretudo no que diz respeito à largura da banda e ao posicionamento do nível de Fermi. Este resultado é corroborado pelo espectro da banda de valência do níquel, medido através da espectroscopia $ESCA$ ⁽³⁴⁾, Fig. 5.9.

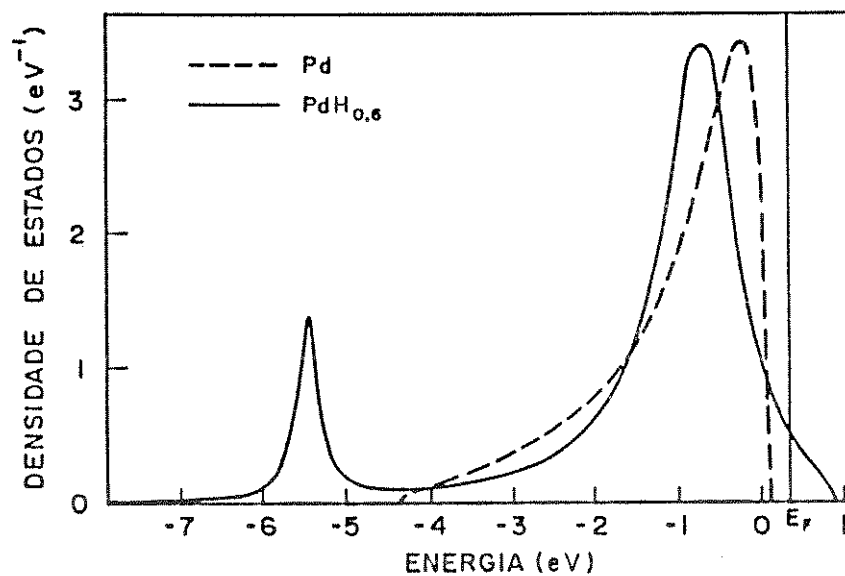


Fig. 5.6 – Curva de densidade total de estados (DOS) para o $PdH(0,6)$ linha cheia. Curva da densidade de estados (DOS) para o Pd puro, linha pontilhada. A escala de energia é colocada no nível de Fermi " E_f " do Pd puro⁽³¹⁾.

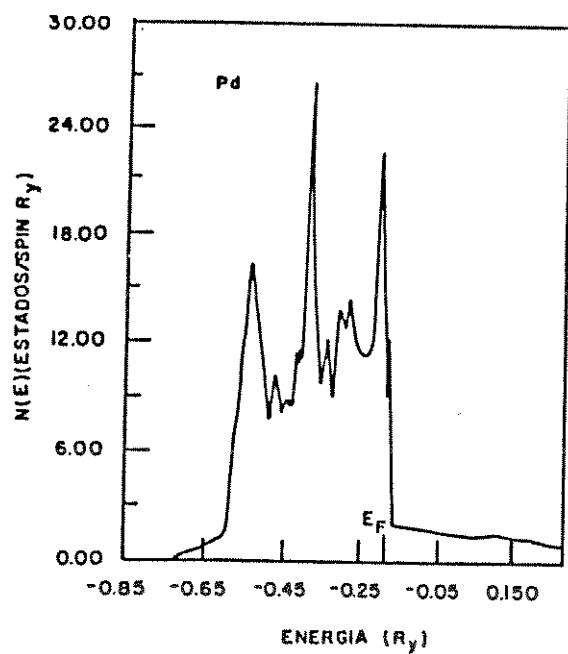


Fig.5.7

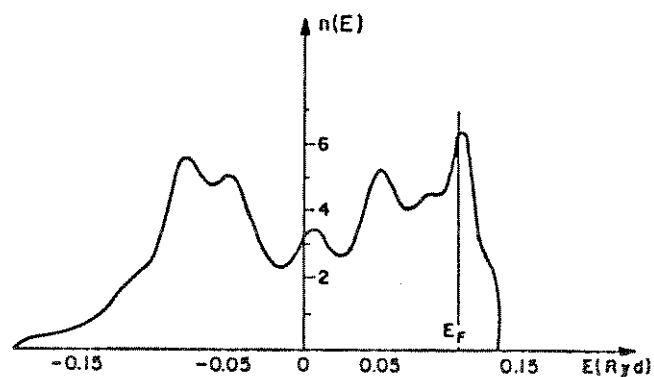


Fig.5.8

Fig. 5.7 – Curva de densidade de estados (*DOS*) para o paládio⁽³⁶⁾

Fig. 5.8 – Curva de densidade de estados (*DOS*) para o níquel⁽³⁵⁾

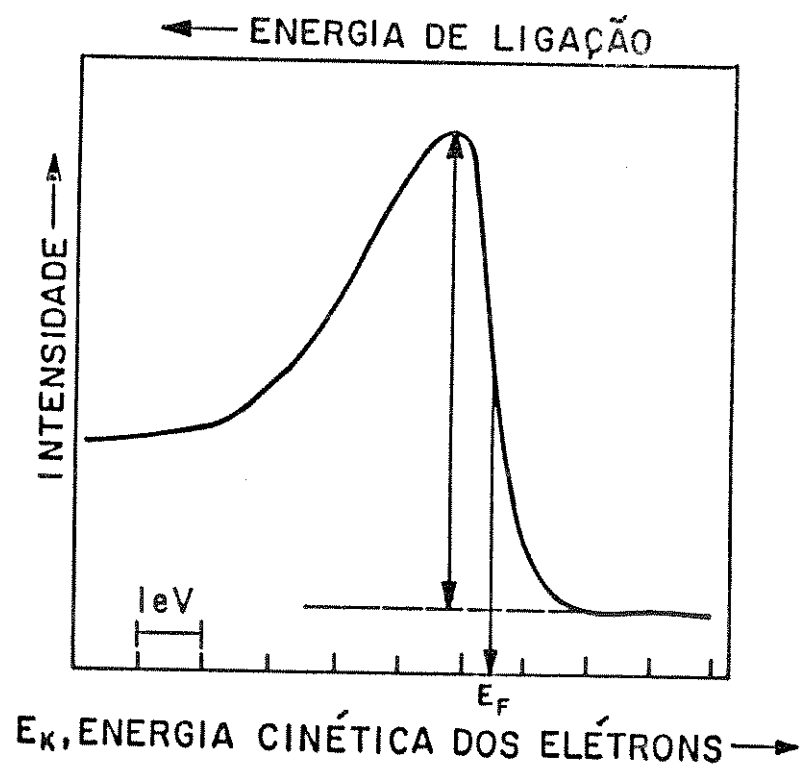


Fig. 5.9 – Espectro da banda de valência do níquel⁽³⁴⁾ (ESCA)

Baseados nestas semelhanças fazemos a hipótese de que as curvas *DOS* do níquel e do hidreto de níquel sejam qualitativamente semelhantes às do Paládio. Com este pressuposto, a consequência é que as reações eletroquímicas que envolvem transferência de elétrons do metal para o reagente, serão afetadas, da mesma forma que no hidreto de paládio: à medida que a concentração de hidrogênio absorvido no eletrodo de níquel for aumentando, diminui a densidade de elétrons no metal com energia de Fermi E_f . Podemos explicar portanto o comportamento das curvas de decaimento da *ddp* do cátodo do seguinte modo: com a aplicação contínua dos pulsos de corrente de intensidade I_p , forma-se na superfície do policristal níquel uma camada de hidreto de níquel que diminui a área “ativa” do eletrodo. Devido à maior dificuldade para obter os elétrons na sequência de reações 1-2, o sobrepotencial η aumenta. O aumento do sobrepotencial ($\eta > 200mV$) provoca a diminuição da pseudo-capacitância⁽¹⁹⁾, praticamente anulando-a, ficando a capacitância da interface igual à capacitância da dupla camada; $C = C_{dl}$.

Enquanto a taxa de desadsorção de H for determinada pela reação 2, a inclinação de Tafel para o níquel é: $b = 120mV/dec.$ que é idêntico ao decaimento temporal b' na região em que $C = C_{dl}$.

Como a taxa de desadsorção de H através da reação 2 diminui devido à formação do Hidreto de níquel, o fator de cobertura θ aumenta com o tempo, aumentando a velocidade da reação 3. Quando esta taxa se tornar muito pequena, a desadsorção passa a ocorrer também e principalmente pela reação 3 que independe da *ddp*. Nesse caso, a inclinação de Tafel tende a infinito ($b \rightarrow \infty^{(26)}$). No caso do decaimento temporal temos que:

$$C_{dl} \cdot \frac{d\eta}{dt} \approx 2FK_3\theta^2 \quad (5.14)$$

cuja solução fornece:

$$\eta(t) = \eta(0) - \frac{2FK_3\theta^2 t}{C_{dl}} \quad (5.15)$$

Em platina e em paládio⁽²⁶⁾ observam-se inclinações de Tafel tendendo a infinito, confirmando que nestes metais, para altas densidades de corrente, a reação **3** é determinante da velocidade.

Para sobrepotenciais $\eta > 250mV$ ($E > 1180mV$), as Fig. 4.10 (d,e,f,g), Fig. 4.12 e Fig. 4.15, mostram um decaimento da ddp que é aproximadamente linear com o tempo na região considerada. Para valores menores de η temos o aumento da capacitância da interface e entramos numa região em que $b' = 60mV/dec$, o que pode ser explicado por C_{ps} ser aproximadamente constante e θ ser determinado por E , Eq. (5.6) como no início do processo. Enquanto θ for $0,2 < \theta < 0,8$ e C constante teremos um decaimento logarítmico mesmo durante a desabsorção, Fig.4.11.

A desabsorção de hidrogênio do eletrodo de níquel provoca uma inclinação de $60mv/dec$ com decaimento logarítmico da tensão da interface, nos primeiros 20 minutos. Após, a capacitância da interface deixa de ser constante. A Fig. 4.11 mostra este decaimento considerando o sobrepotencial como sendo: $\eta = E - E_0$ ($E_0 = 930mV$ é o valor termodinâmico para o eletrodo de Hg/Hgo em um meio alcalino, a $25^{\circ}C$). O sobrepotencial é negativo devido a que a reação de evolução de hidrogênio ocorre em sentido contrário, formando hidrogênio adsorvido e água (reações **1,2,3**).

Em síntese, as repetidas aplicações de pulsos de corrente ao cátodo recém níquelado produzem uma lenta absorção de hidrogênio provocando um aumento no sobrepotencial, e na inclinação. A dinâmica das reações muda durante o processo. No início a reação de desadsorção com transferência de carga é *RDS* de modo que a sequência **1 - 2** ocorre com um decaimento de 60mv/dec . Com o aumento de E , θ tende a um valor constante e C tende a C_{dl} , então temos que a velocidade de reação v_2 fornece um decaimento $b' = b = 120\text{mv/dec}$. Continuando aumentar a ddp , v_3 aumenta mais do que v_2 pois o hidreto dificulta a transferência de elétrons. Quando temos a reação de recombinação como etapa determinante, aumenta a inclinação temporal tendendo a uma função linear do tempo ($b \rightarrow \infty$).

REFERÊNCIAS CAPÍTULO – 5

1. O. Teschke, D. M. Soares, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, nº 306-310, (1983).
2. D. M. Soares, O. Teschke, "Hydrogen Energy Progress VI", Ed. T. N. Veziroglu, pp. 390-393, july (1986).
3. O. O. Schauss, R. T. Gale, W. H. Gauvin, Plating 58, 801, (1971).
4. J. Epelboin, R. Wiart, J. Electrochem. Soc., 118, 1577, (1971).
5. A. S. Reintjes, M. Fleischmann, Electrochemical Acta, vol. 29, nº 4, pp.557-566, (1984).
6. A. Tvaruska Plating, 60, 345 (1973).
7. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Plenum Press, N.Y. (1974).
8. S. Srinivasan, E. Gileadi, "Electrochemical Techniques in Fuel Cell Research", Ed. Carl Berger, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. Jersey, 1968.
9. "Galvano Técnica Prática", Ed. Poligono - USP - 1973.
10. "Einfluss von Strompulsen auf die abscheidungs-und Schicht eigenschaften galvanotechnisch erzeugter Gebrauchsmetallschichten". Schlussbericht zum AIF - Vorhaben 5162. Forschungsleiter: Priv-Doz. Dr. W. Paatch, Bundesanstalt für Material prüfung. (BAM) (1984) Berlin.

11. D. M. Soares, M. U. Kleinke, O. Teschke, J. Electrochemical Soc., Vol. 136, nº 4, 1011-1015, (1989).
12. "Technology, Economy and applicability of Large Scale Water Electrolysis Today". B.B.C Brown, Boverie e Co. Ltd., Baden/Switzerland Dept.Chemical. Lab. (1977).
13. D. M. Soares, M. A. B. Moraes, O. Teschke, Hydrogen Energy Progress V, Ed. T. N. Veziroglu, pp. 555-559, (1984).
14. K. Kordesch, A. Marko, J. Electronal. Soc., Vol.107, nº 6, june (1960).
15. D. Britz, J. Electroanal. Chem, Vol.88, pp. 309-352, (1978).
16. J. B. Mohler, Seattle, "Wash Metal Finishing", pp. 29-33, july (1974).
17. M. U. Kleinke, D. M. Soares, O. Teschke, 5º SBEE, pp 510-516, S. Paulo, Brasil, march (1988).
18. D. A. Harrington, B. E. Conway, J. Electroanal. Chem. 221, 1-21, (1987).
19. B. E. Conway, L. Bai., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1,81, pp.1841-1862, (1985).
20. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", J. Wiley & Sons N.Y., USA, (1980).
21. B. E. Connay, P. L. Bourgault, Trans. Faraday. Soc., 58 pp.593-607, (1962).

22. M. H. Miles, G. Kissel, P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., Vol. 123, nº3, pp. 332, march, (1976).
23. P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., Vol. 152, nº 2 pp.265, feb. (1978).
24. M. H. Miles, Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem., 60, 89-96, (1975).
25. B. E. Conway, L. Bay, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1,81, 1841-1862, (1985).
26. J. G. N. Thomas, Trans. Faraday Soc., 57, 1603-1611, (1961).
27. B. Baranowski, M. Smealowski, J. Phys. Chem. Solids, 12,206 (1959).
28. A. Janko, Naturwissenschaften, 47,225, (1960).
29. T. Boniszewski, G.C. Smith, J. Phys. Chem. Solids, 21, 115 (1961).
30. F. O. Wollan, J. W. Cable, W. C. Koehler, J. Phys. Chem. Solids, 24, 1141 (1963).
31. W. Jaworski J. Phys. F. Met. Phys, 14, pp.83-92, (1984).
32. B. E. Conway, E. Gileadi, Trans. Faraday Soc., V. 58, 2493, (1962).
33. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc. Vol. 98, nº 9, Sept. pg. 343, (1951).
34. C. J. Powell, N. E. Erickson, T. E. Madey, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. Vol. 17, pp.361-403, (1979).

35. M. C. Desjonquères, F. C. Lackmann, J. Phys. F: Metal Phys. Vol. 5, july 1975.
36. C. A. Kuhnen, "Estruturas Eletrônicas e Propriedades Magnéticas do $Pd_3 - Fe$." Tese de Doutorado, IFGW, Campinas S.P. 1988.

CAPÍTULO – 6

CONCLUSÃO

Como conclusão do trabalho realizado podemos citar os seguintes itens:

1. Desenvolvemos uma técnica de interrupção de corrente que permite caracterizar o comportamento dos eletrodos através do registro do potencial da interface, sem perda ôhmica, em função da corrente de polarização de uma célula eletroquímica.
2. Mostramos que usando uma corrente sinusoidal com retificação de onda completa consegue-se obter a curva de Tafel, relacionando a corrente média aplicada com o potencial de interface do eletrodo para os instantes em que a corrente é nula.
3. Mostramos que interrompendo eletricamente uma pequena área do eletrodo do resto da superfície, o potencial elétrico registrado para este “probe” permite monitorar o eletrodo inteiro.
4. Mostramos que o filme eletrodepositado de níquel com corrente pulsada tem características físicas como: morfologia da superfície, porosidade e aderência que podem ser controladas através de uma escolha adequada dos parâmetros da onda (amplitude dos pulsos de deposição e dissolução, duração dos mesmos e frequência da onda).

5. Mostramos que para pulsos curtos de corrente a interface eletrodo/eletrolítico mantém por um determinado tempo após o pulso de corrente o potencial praticamente constante, após o qual inicia a decair logaritmicamente, desde que a capacitância da interface se mantenha constante com o potencial.
6. Mostramos que a aplicação sucessiva de pulsos de corrente catódica em eletrodos de níquel, alteram a dinâmica do decaimento do potencial elétrico da interface devido à lenta absorção de hidrogênio.
7. Mostramos que o hidrogênio é absorvido na forma de hidreto de níquel e argumentamos que, à semelhança do hidreto de Paládio, a função densidade de estados de energia para o cristal de níquel vai se alterando com a concentração de hidrogênio absorvida no metal alterando com isso toda a dinâmica do processo eletroquímico que ocorre na interface.

Estudos posteriores podem aprimorar as técnicas aqui apresentadas como: a) A escolha dos parâmetros da onda de eletrodeposição pulsada, em função da aplicação que se deseja; b) a aplicação do hidreto de níquel na confecção de dispositivos eletrônicos; c) o uso da reação de evolução de hidrogênio em outros materiais, utilizando a técnica de pulsos de corrente com a finalidade de estudar como o hidrogênio absorvido altera a distribuição eletrônica das bandas na superfície, à semelhança do que se fez com o níquel, etc.

Também é importante que num trabalho futuro, se estude:

- a contaminação com ferro do banho eletrolítico, já que este pode provocar poros, manchas e fragilização da camada depositada.

(0,03g/l é a máxima concentração permissível).

- a correlação entre a rugosidade provocada no substrato e os parâmetros da onda pulsada, (as tensões internas do filme e a aderência do mesmo são funções desta rugosidade).

APÊNDICE

TRABALHOS PUBLICADOS

1. Electrodeposition of nickel by an asymmetric periodically reversed step current. O. Teschke, D. M. Soares. J. Electrochem. Soc., Vol. 130, nº 2, pág. 306, 1983. Neste artigo mostramos como o filme eletrodepositado pode ter suas características físicas alteradas pela aplicação periódica de pulsos de corrente positivos e negativos.
2. Electrodeposition of nickel by asymmetric sine wave current. D. M. Soares, O. Teschke. Hydrogen Energy Progres VI, pg. 390-393, Ed. T. N. Veziroglu, july 1986.

Neste artigo mostramos como a aderência do filme é alterada pela onda pulsada assimétrica.

3. Test-Cell simulating the operating conditions of water electrolyzers for the evolution of gas evolving electrocatalysts. O. Teschke, D. M. Soares, C. A. P. Evora. J. Applied Electrochemistry, vol. 13, pg. 371-376 (1983).

Neste artigo descrevemos uma célula eletrolítica para simular um eletrolizador real, testamos seus eletrodos com o caracterizador de superficies que utilizando a técnica de interrupção de corrente permite o traçado das curvas de Tafel dos eletrodos.

4. Sine-wave tester for full size electrolyzer. D. M. Soares, M. A. B. Moraes, O. Teschke. Hydrogen Energy Progres V, pg. 555-559 Ed. T. N. Veziroglu, s (1984).

Neste artigo utilizamos a técnica de interrupção da corrente obtida com a retificação de onda completa sinusoidal. Testamos o aparelho comparando-o com o caracterizador de eletrodos.

comparando-o com o caracterizador de eletrodos.

5. A new current interruption technique for large area industrial electrochemical cells. D. M. Soares, M. U. Kleinke, O. Teschke. J. Electrochem. Soc. Vol. 136, nº 4 abril 1989.

Neste artigo desenvolvemos uma técnica para caracterizar eletrolizadores industriais através da interrupção da corrente em apenas uma pequena parte da área do eletrodo.

6. The influence of the Luggin capillary on the response time of a reference electrode. W. Botter Jr.; D. M. Soares; O. Teschke. J. Electroanal. Chem., Vol. 267 (1989) 279-286 Neste artigo mostramos a influência do capilar de Luggin e das suas conexões no tempo de resposta do eletrodo de referência.

**ELECTRODEPOSITION OF NICKEL BY AN
ASYMMETRIC PERIODICALLY REVERSED STEP
CURRENT**

Electrodeposition of Nickel by an Asymmetric Periodically Reversed Step Current

O. Teschke* and D. Menez Soares

Instituto de Física, Laboratório Hidrogênio, UNICAMP, C.P. 6165, 13.100 Campinas, SP, Brasil

ABSTRACT

We report the investigation of high current density ($\sim 0.15 \text{ A/cm}^2$) nickel electrodeposition with a periodically reversed step current and the characterization of the surface morphology of the coatings thus produced. The deposits show microstructure coherency, characteristics of columnar growth, diameter and shape of growth features, and porosity, which are current controlled. For the same total deposited mass, the deposit thickness is shown to be a function of periodically reversed step current parameters. The control of deposit layers allows the fabrication of nickel coatings with well-defined mechanical and electrocatalytic properties.

Metal plating under steady current density may result in an irregular morphology of the deposit due to the depletion of ions at the cathode. Methods involving agitation or air sparging may reduce this problem by decreasing the thickness of the diffusion layer, but pulse techniques have been shown to provide the best method of obtaining good filling and coherency of the deposit (1).

It is known that metal deposition with high current density results in a greater uniformity of the layer thickness if the electrodeposition is performed by a pulse technique (1-3). The potentialities of reversing current in plating practice have been investigated by several workers (4-8). They have shown that operating current densities can, in some cases, be considerably increased compared with normal d-c deposition, and ductile deposits can also be obtained. A detailed survey of the effects of pulsed current on various processes of plating and dissolution is given by Despic and Popov (9). In the present work a periodically reversed step current with different cathodic and anodic magnitudes was used. The anodic periods were shorter than the cathodic ones, and were adjusted in such a way that all deposits have the same amount of nickel. The deposits show microstructure coherency, columnar growth characteristics, diameter and shape of growth features, and porosity which are current controlled. This control of microstructures of the deposit layer in a precise manner allows the fabrication of nickel deposits with well-defined mechanical and electrocatalytic properties.

The basic principles of the periodically reversed step technique used in this study, are schematically illustrated in Fig. 1, where the operating parameters of the periodically reversed current signal are defined. This signal is characterized by the cathodic (deposition) current density, I_+ , and the anodic (dissolution) current density, I_- , as well as by the time periods, t_+ and t_- , during which current flows in the cathodic and anodic directions, respectively. Naturally, $t_+ > t_-$ and $t_+ + t_- = T$ represents the full period of the current cycle.

Experimental Method

The cell with the electrode arrangement used for the electroplating experiments is shown in Fig. 2. The plating substrate, a grid, was rotated about its axis at a constant speed (20 rpm) in order to smooth out local electric field differences.

All grid substrates used were prepared from the same brass piece. The brass grid was initially washed in a detergent solution, mechanically scrubbed, and then cleaned in the following sequence: (i) degreasing in methanol for 15 min; (ii) washing in an alkaline bath (KOH 10%) for 5 sec; (iii) rinsing in distilled

water; (iv) washing in an acid bath (H_2SO_4 5%) for 5 sec; (v) washing in distilled water.

All cleaning solutions were at 25°C.

The nickel-plating solution consisted of the following compounds dissolved in distilled water: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $300 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $45 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, and H_3BO_3 , $30 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. This solution was stirred at 80°C in a Pyrex beaker. The counterelectrode was a nickel sheet. The solution was heated to 80°C prior to each experiment. The total nickel plating time was 12 min. After plating, the brass meshes were washed with distilled water and dried. Small pieces were then cut from the central area of the meshes and mounted in a mechanical support for observation under optical and electron microscopes.

During the first deposition (Fig. 4a) the current density was approximately 0.10 A/cm^2 . No insulating material was used for edge protection during electroplating.

The following conditions were studied: (i) steady-state galvanostatic plating (Fig. 4a); (ii) periodically reversed step plating with $T = 1 \text{ sec}$, t_+ and t_- variable (Fig. 4b, 4c, and 4d). The total charge was iden-

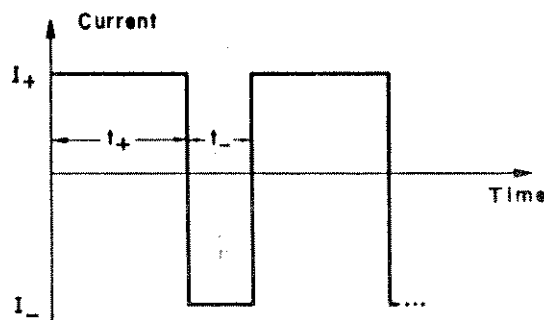


Fig. 1. Time dependence of current

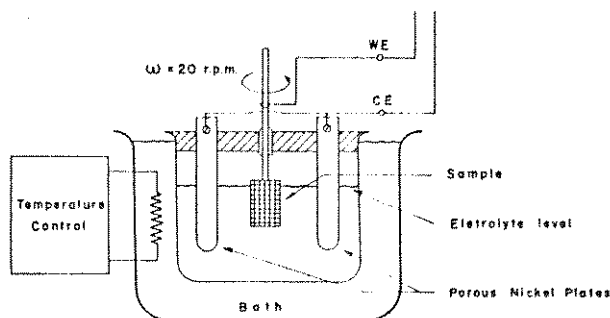


Fig. 2. Illustration of the electrode arrangement used for the electrodeposition.

* Electrochemical Society Active Member.

Key words: microfeatures, asymmetric reversed current, nickel electrodeposition.

tical in both steady-state and periodically reversed step (PRS) plating.

Typical cathode efficiency curves for the nickel plating bath are given by Wesley and Roehl (10). The measured pH of the plating solution was 4.5 which corresponds to a cathode efficiency higher than 90% at 80°C.

Results

Scanning electron microscope (SEM) photographs of portions of the grid, Fig. 3 and 4(a)-(d), show differences in three dimensional morphology of the electrodeposits.

In the PRS mode experiments constant current pulses were applied between the electrodes. The voltage pulses displayed showed a rapid initial charging of the double layer and a linear voltage increase during the plating. The pulse width was chosen so as to maintain the current efficiency high, keeping the charging and discharging of the double layer at a low level. The deposition period was one second and the current was applied for 12 min.

Figure 3 shows a low magnification (400 $\times$) SEM photograph of a portion of the deposit obtained by using the PRS mode. The picture reveals a columnar microstructure of the deposit; it has a light gray color. At such low magnification all deposits with pulsed current show a similar structure. Higher magnification SEM photographs are necessary to analyze the microstructure in more detail.

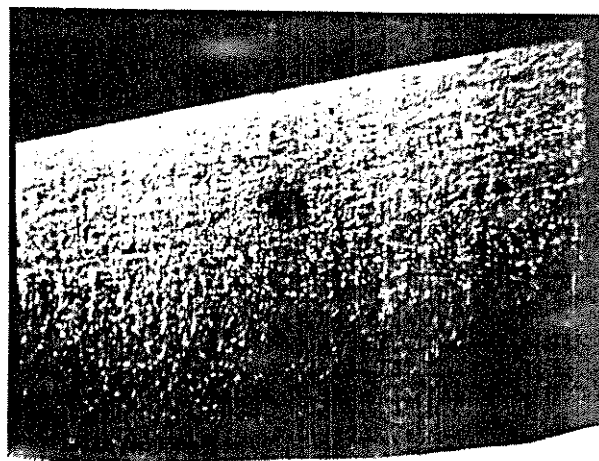


Fig. 3. Typical scanning electron micrograph (400 $\times$) taken from a brass mesh electroplated with nickel using current reversal.

The deposit shown in Fig. 4(a) was obtained by applying a constant plating current. The average cathodic current density in this sample was about 0.10 A/cm². The deposit has a poor quality. It has an incoherent and irregular columnar microstructure. The microfeatures are randomly oriented and the deposit is porous with a faulty structure. Figures 4(b),

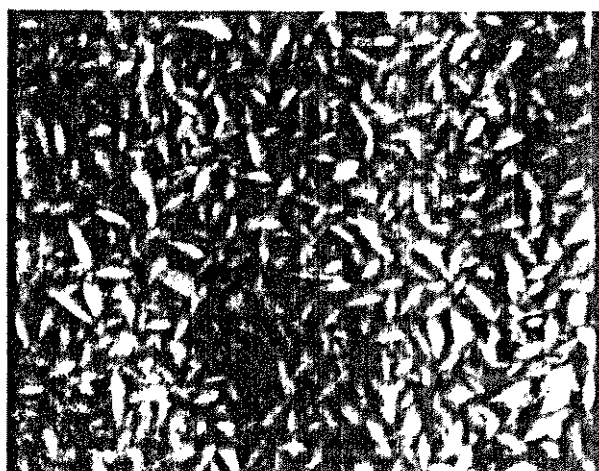
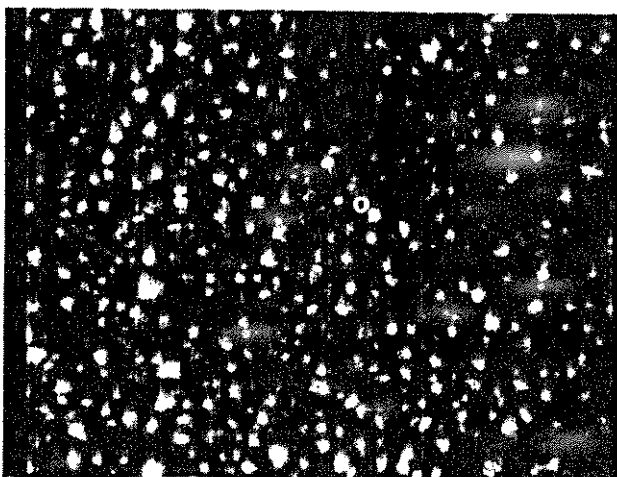
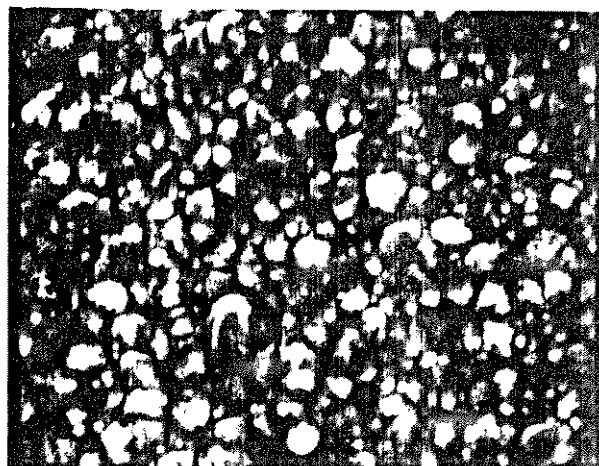


Fig. 4. Scanning electron micrographs (8000 $\times$) taken from a brass mesh electroplated with nickel: (a, top left) plated with $I_+ = 0.5A$ where I_+ is the cathodic (deposition) current, $t_+ = 1$ sec where t_+ is the flowing time of the cathodic current, $I_- = 0$ where I_- is anodic (dissolution) current, and $t_- = 0$ where t_- is the flowing time of the anodic current; (b, top right) $I_+ = 0.7A$, $t_+ = 0.75$ sec, $I_- = 0.1A$, $t_- = 0.25$ sec; (c, bottom left) $I_+ = 1A$, $t_+ = 0.5$ sec, $I_- = 0$, $t_- = 0.5$ sec; (d, bottom right) $I_+ = 0.7A$, $t_+ = 0.56$ sec, $I_- = 0.7A$, $t_- = 0.144$ sec.

Table I. Deposition parameters

Sample	I_+ (A)	I_- (A)	t_+ (sec)	t_- (sec)	Deposit thickness μm	I_{DC} (A)	ρ/ρ_0	$\Delta Q_{AC}/Q_{DC}$
a	0.5	0	1	0	6.8	0.5	1	0
b	0.7	0.4	0.817	0.18	4.3	0.5	1.53	0.32
c	0.7	0.7	0.856	0.14	3.3	0.5	2	0.34
d	0.7	1	0.88	0.12	3.8	0.5	1.73	0.36

4(c), and 4(d) show platings obtained under periodically reversed step current conditions. They are seen to have a very smooth appearance. The sample shown in Fig. 4(b) was plated using a constant positive current superimposed on a pulsed square wave with deposition and dissolution periods. There is a significant improvement in structure coherency. The dissolution of metal and the periodic relaxation of the diffusion fields prevent the development of phenomena that appear under d-c conditions of electrolysis. The sample shown in Fig. 4(c) was plated using a constant positive current superimposed on a pulsed square wave resulting in a net positive pulsed current on the cathode. The microstructure obtained is similar to the one shown in Fig. 4(b), except that the diameter of the growth feature is smaller. The deposit shown in Fig. 4(d) was obtained with a pulsed current where the negative amplitude was larger than the positive one, but the deposition period was longer than the dissolution period, resulting in the same total positive charge as in the deposits shown in Fig. 4(a), 4(b), and 4(c). The deposit is dense and coherent, and the microstructure may be called worm-like. The result indi-

cates that the dissolution current density determines the microstructure when it is larger than the deposition current density.

Other deposits with deposition parameters shown in Table I were investigated by optical microscopy and photographs were taken from representative samples. Cross-sectional views of the nickel-plated brass meshes are shown in Fig. 5(a)-(d). Figure 5(a) shows the polished cross section of a nickel-plated brass wire obtained by applying a constant plating current. Figures 5(b)-(d) show micrographs of films deposited under PRS plating conditions. The plating parameters are presented in Table I together with the results obtained under various plating conditions. (a), (b), (c), and (d), characterized by dissolution and deposition, current amplitudes, and pulse widths. The other parameters shown are: the measured deposited layer thickness, which has a clear minimum value, the deposit layer density under PRS conditions, ρ , normalized with respect to the value found under d-c plating conditions, ρ_0 , the constant term of the Fourier series expansion of the plating current I_{DC} , and the ratio of the alternating charge in one cycle ΔQ_{AC} , defined as $(I_+ - I_-)t_+ =$

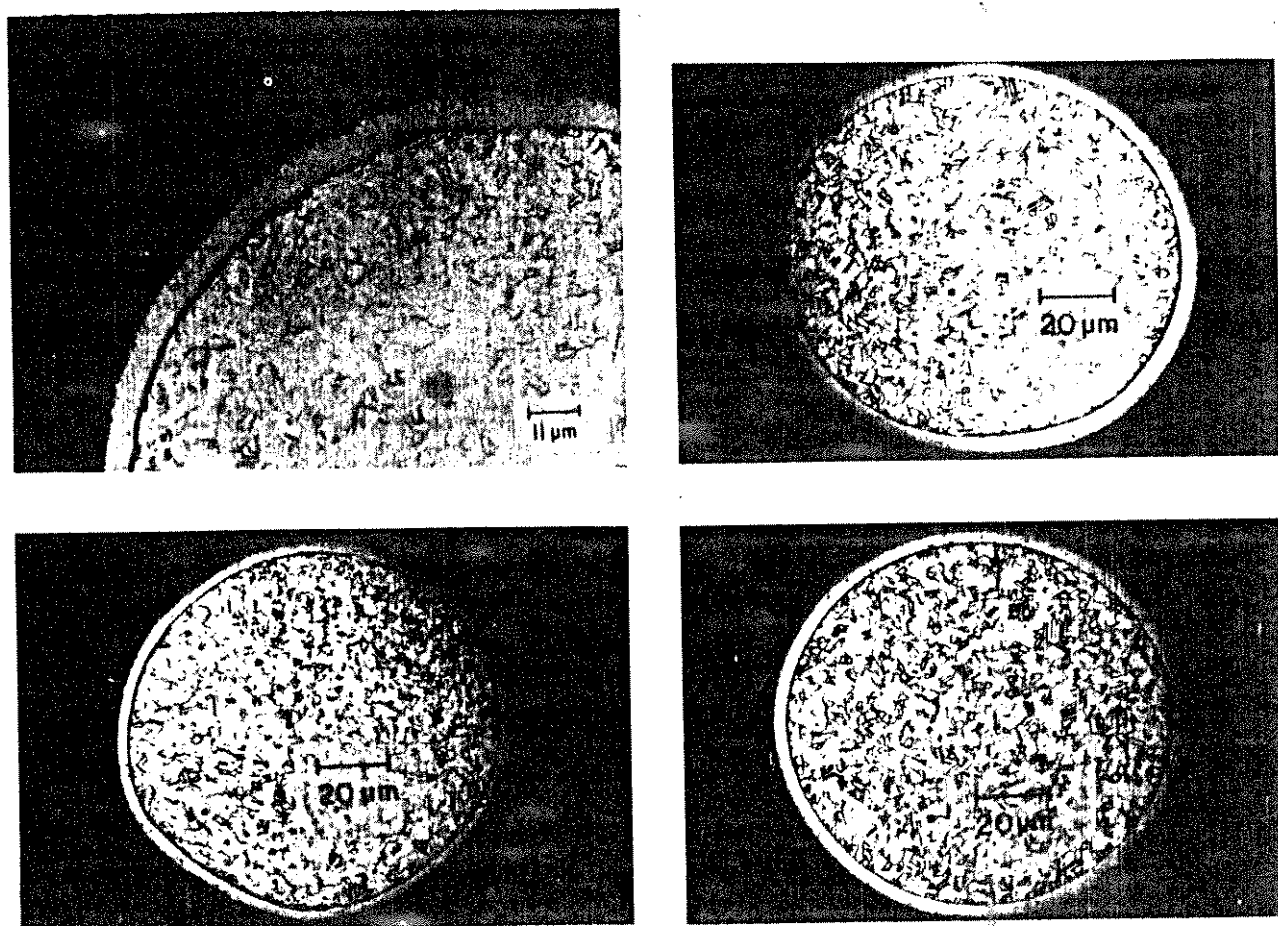


Fig. 5. Optical micrographs of cross-sectional views of nickel-plated brass meshes. (a, top left) D-C plating conditions: $I_+ = 0.5(\text{A})$; $I_- = 0$, $t_+ = 1$ sec, $t_- = 0$. Micrographs of films deposited under a-c plating conditions: (b, top right) $I_+ = 0.7\text{A}$, $I_- = 0$, $t_+ = 0.817$ sec, $t_- = 0.18$ sec; (c, bottom left) $I_+ = 0.7\text{A}$, $I_- = 0.04\text{A}$, $t_+ = 0.856$ sec, $t_- = 0.14$ sec; (d, bottom right) $I_+ = 0.7\text{A}$, $I_- = 0.7\text{A}$, $t_+ = 0.88$ sec, $t_- = 0.12$ sec.

$(I_- + I_{DC})t_-$, to the deposited charge Q_{DC} in one cycle defined as $I_{DC}(t_+ + t_-)$.

The deposited layer density under PRS conditions, ρ , normalized with respect to the value under d-c plating conditions, ρ_0 , was then plotted as a function of the following parameters: ratio of dissolution and deposition currents, I_-/I_+ shown in Fig. 6(a), dissolution and deposition pulse widths, t_-/t_+ , shown in Fig. 6(b), and $\Delta Q_{AC}/Q_{DC}$ shown in Fig. 6(c). We observe that the PRS plated deposits display a more even thickness than the d-c plating deposit.

A deposited mass of 0.0801g was obtained for the d-c plating. For the PRS plating, the smallest deposited mass was 0.0738g. The difference between them is less than 10%. The lower cathode efficiency for PRS plating is due to the charging and discharging of the double layer.

Discussion

This paper shows how periodically reversed step currents affect the microstructure and porosity of electroplated nickel. In order to compare various deposition conditions, the total current was maintained constant while the sample was rotated for averaging the total electric field. In d-c plating, portions of the metal deposit grow faster than the rest of the deposit due to local electric field inhomogeneities, which result in a

nonuniform surface. The asymmetrical pulsed electrolysis corrects this problem by deplating metal preferentially at points of highest potential gradient and replenishing the depleted layer of ions facing the electrodes. During the subsequent pulse, metal is uniformly deposited over the whole growth front.

It is believed that the anodic pulses, in addition to removing protrusions on the surface, may also act to remove precursory defective solid material. The periodic regression of the solid interface removes species blocking the interface along with the solid material, thus yielding, adsorption-free, crystalline interface for further growth. Such a mechanism may avoid secondary nucleation and results in much larger grains. Other defects may similarly be avoided (3). We, however, observe that the dissolution in nickel plating using a Watts solution is not absolutely necessary since we obtain very similar results with plating using a positive square wave with no dissolution current [Fig. 4(c)] and with plating using a dissolution current (Fig. 4(b)).

A direct consequence of the charging and discharging of the double layer, with the same total deposited charge, should be a larger deposited mass for d-c plating than for PRS plating, but we observe the difference to be smaller than 10% for the plating conditions shown in Table I.

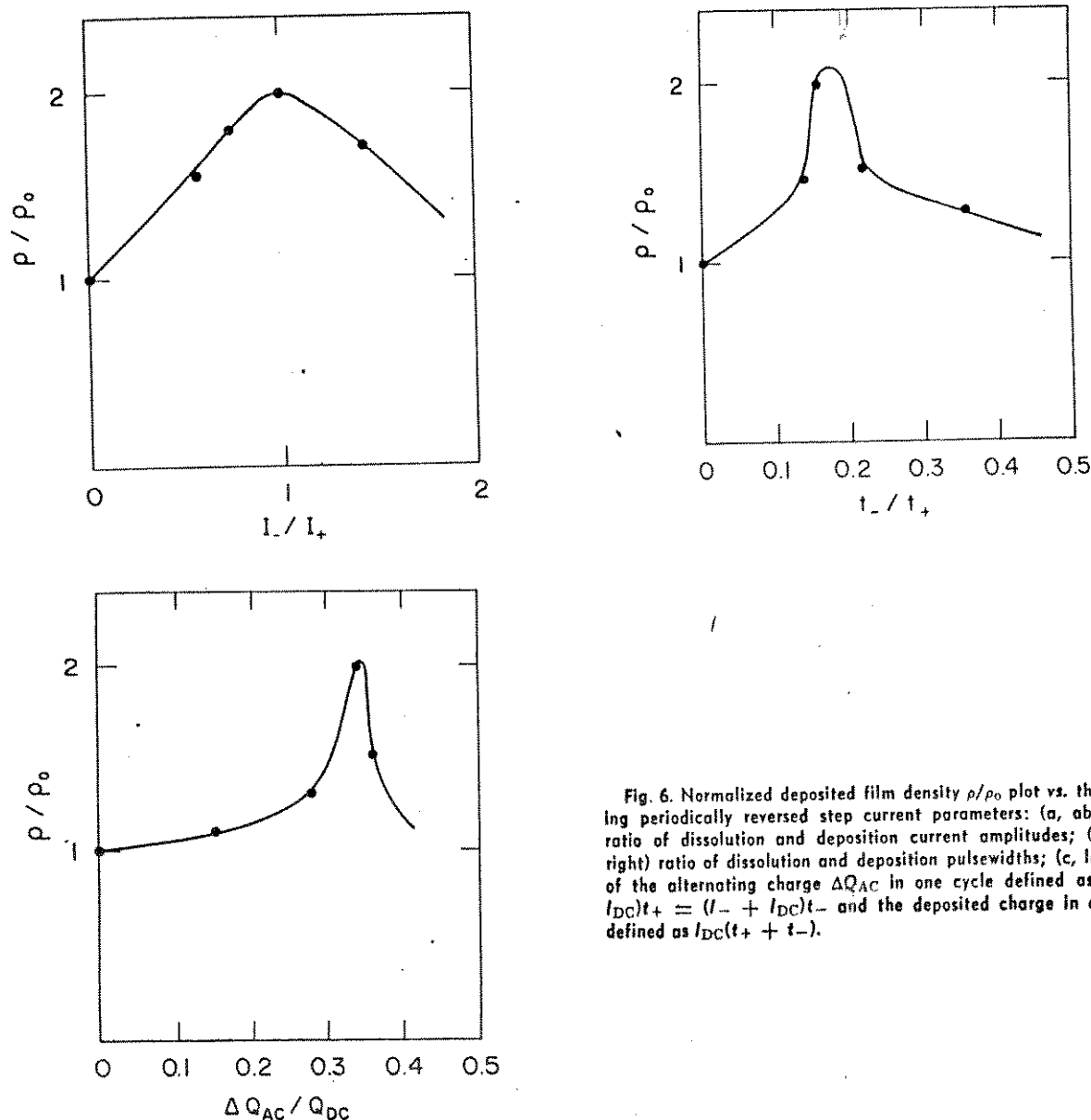


Fig. 6. Normalized deposited film density ρ/ρ_0 plot vs. the following periodically reversed step current parameters: (a, above left) ratio of dissolution and deposition current amplitudes; (b, above right) ratio of dissolution and deposition pulsewidths; (c, left) ratio of the alternating charge ΔQ_{AC} in one cycle defined as $(I_+ - I_{DC})t_+ = (I_- + I_{DC})t_-$ and the deposited charge in one cycle defined as $I_{DC}(t_+ + t_-)$.

Figures 4(b)-(d) show that the features resulting from columnar growth of the nickel deposits become more oriented and smaller in diameter as the rate of plating is increased. This different morphology results in deposits with different filling factors or porosity; consequently, the density of the deposit is changed, as shown in the cross-section optical micrographs [Fig. 5(a)-(d)].

A d-c plated sample [Fig. 5(a)] shows a dendritic growth up to several microns on the top of an underlying coherent layer of thick nickel. The PRS plating led to densification as shown in Fig. 5(b)-(d). These results are presented in Fig. 6, which shows the normalized deposited film density ρ/ρ_0 as a function of periodically reversed step current parameters. Figure 6(a) shows a plot of ρ/ρ_0 as a function of ratio of the dissolution and deposition currents. The maximum of ρ/ρ_0 is obtained for $I_-/I_+ \approx 1$. Figure 6(b) shows a plot of ρ/ρ_0 as a function of the ratio of pulse widths t_- and t_+ . Vene and Nikolayeva (11) claim that the most important characteristic of a reversing current is the ratio t_+/t_- , irrespective of the overall current density and that the best results are obtained at $t_+/t_- = 7$. At higher ratios, they claim the effect of reversing the current rapidly decreases, while at a lower ratio, the current efficiency is considerably reduced and the porosity of the deposit is increased. We observe that the best deposit (higher density) is obtained for $t_+/t_- = 5.9$, which is close to the value given in Ref. (11). However, we have found that this value is a strong function of plating bath conditions, such as pH, temperature, and concentration, so that the observed agreement with previous reports is merely coincidental.

Figure 6(c) shows a plot of the normalized deposit density ρ/ρ_0 as a function of $\Delta Q_{AC}/Q_{DC}$. The maximum of ρ/ρ_0 is obtained for $\Delta Q_{AC}/Q_{DC} = 0.34$. This result shows that a plating current with dissolution and deposition periods should be used in order to further improve the density of the deposited layer.

From the above evidences it is reasonable to conclude that the periodically reversed step current parameters t_-/t_+ , I_-/I_+ , $\Delta Q_{AC}/Q_{DC}$ determine the deposit density. The observed density maximum [see Fig. 5(a) to 6(c)] in nickel film deposits is explained by the size of growth features, as shown in Fig. 3 and Fig. 4(a)-(d).

Conclusions

This paper shows that the deposition of nickel and subsequent dissolution, due to periodically reversed step currents, produce more dense, coherent, and smooth deposits.

The effects of the pulse plating variables were not comprehensively investigated. Several trends, however, were clearly observed. It was found that the im-

portant parameters for periodic reverse current plating are t_-/t_+ , $\Delta Q_{AC}/Q_{DC}$ and I_-/I_+ , and not just t_-/t_+ as suggested in Ref. (11). Optimum values of these parameters corresponding to the highest deposit density were found for the described plating conditions.

Cathodic currents as high as 150 mA were used successfully. High current induces nucleation and thus produces finer grains and uniform growth features.

Chemical dissolution is not necessary in order to obtain a good uniformity in the microstructure. It is enough to use a pulsed current. The anodic current will also control the deposit structure when its amplitude is higher than the cathodic current.

Asymmetric periodically reversed step galvanostatic plating is a single method of controlling the growth morphology which may be of considerable practical importance since mechanical properties as well as electrocatalytic properties depend on morphology, in such practical applications as water electrolysis.

Acknowledgment

This research was supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Manuscript submitted June 24, 1981; revised manuscript received Aug. 2, 1982.

Any discussion of this paper will appear in a Discussion Section to be published in the December 1983 JOURNAL. All discussions for the December 1983 Discussion Section should be submitted by Aug. 1, 1983.

Publication costs of this article were assisted by UNICAMP.

REFERENCES

1. G. W. Jernstedt, *Proc. Am. Electroplating Soc.*, **36**, 63 (1949).
2. G. W. Dini, *Metal Finish*, **61** (7), 52 (1963).
3. M. Ceresa, in "Electroplating Engineering Handbook," 3rd ed., A. K. Graham, Editor, Van Nostrand-Reinhold, New York (1971).
4. G. T. Bakhralov, *Sb. Nauchn. Tr. MITCMIZ im. Kalinina*, p. 222, Metalurgiz dar (1950).
5. G. W. Gernsted, *Steel*, **120**, 100 (1947); *ibid.*, **120**, 134 (1947); *Steel Processing*, **33**, 479 (1947); *ibid.*, **33**, 498 (1947).
6. G. W. Gernsted, *Plating*, **35**, 708 (1948).
7. U.S. Pat. 2,470,755, 24/V (1949).
8. French Pat. 932,039, 10/III (1948).
9. A. R. Despic and K. I. Popov, in "Modern Aspects of Electrochemistry," Vol. 7, B. E. Conway and J. O'M. Bockris, Editors, p. 199, Plenum, New York (1972).
10. W. A. Wesley and E. J. Roehl, *Trans. Electrochem. Soc.*, **86**, 419 (1944).
11. Yu. Ya Vene and S. A. Nikolayeva, *Zh. Fiz. Khim.*, **39**, 811 (1955).



**ELECTRODEPOSITION OF NICKEL BY ASYMMETRIC
SINE WAVE CURRENT**

ELECTRODEPOSITION OF NICKEL BY ASYMMETRIC SINE WAVE CURRENT

D.M. Soares and O. Teschke

Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas
13100 - Campinas, SP, Brasil

ABSTRACT

Metal plating under steady current density may result in an irregular morphology of the deposits. Pulse techniques have been shown to provide the best method of obtaining good filling, a desirable characteristic for water electrolyzers electrodes deposits. A sine wave current generator with 200 A of peak current was developed and tested. Adherence and uniformity of the deposited layer are shown to be a function of asymmetric sine wave current parameters.

INTRODUCTION

Metal plating under steady current density may result in an irregular morphology of the deposits due to the ion depletion at the cathode. It is known that metal deposition with high current density results in a greater uniformity of the layer thickness if the electrodeposition is performed by a pulsed technique (1,2).

Recently we used a periodically reversed step current with different cathodic and anodic magnitudes (3) to control nickel deposits. The deposits show growth features and porosity which are current controlled. This control of the microstructure of the deposit layer, allows the fabrication of metal deposits with well-defined mechanical and electrocatalytic properties.

A reversed pulsed plating (RPP) magnitude controlled positive/negative power supply with 200 Amperes of peak current was built. Electrodeposition with sinusoidal positive and negative rectified currents were investigated. All the equipment (other than the power supply) used in the experiment may be found in an industrial plating plant.

EXPERIMENTAL

Figure 1 shows the SCR (silicon controlled rectifier) controlled power supply used for the RPP.

Powerstats P1 and P2 set the potential applied to the electrolytic cell through transformers T1 and T2. Plating and deplating times are monitored by a "time controller" which also eliminates overlapping of plating and deplating pulses. Each SCR is protected by a fast fuse in order to prevent a short circuit between T1 and T2.

The substrate plates used were made of carbon steel, SAE-1020, $30 \times 10 \times 0.1 \text{ cm}^3$. All substrates came from the same carbon steel piece and were submitted to the same mechanical cleaning process. They were rinsed in a detergent solution, mechanically scrubbed and submerged in a KOH bath (10%). The rear side and front side edges of substrates were covered with a plastic resin resulting in an exposed area of 208 cm^2 . Before plating, the electrodes were rinsed in tap water, submerged for 5 seconds in H_2SO_4 (10%) and rinsed again. A Watts solution with a pH = 4 was used for the plating process. The nickel bath was agitated in a plating tank by a mechanical pump. A temperature controller keeps constant the temperature of the bath at 47°C .

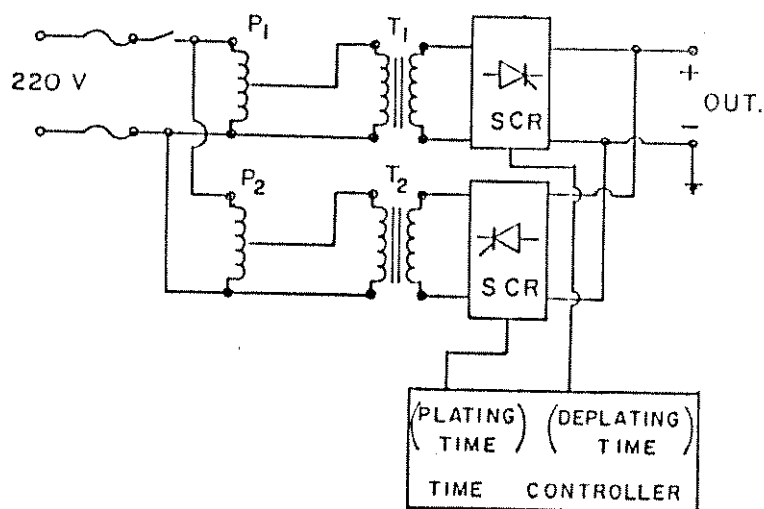
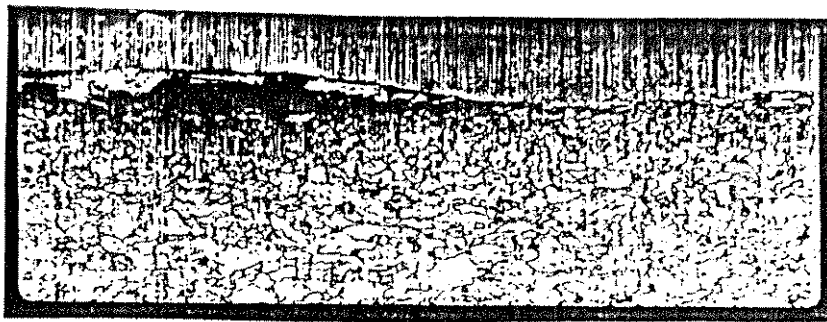


Fig. 1. Block diagram of the RPP power supply.

The anode consists of two nickel pieces of $70 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ each. The plating time was 6 minutes and 30 seconds. A first deposition was made at a constant negative full wave rectified potential resulting in an average current density of 240 mA/cm^2 . For other substrates we used reversed pulsed plating where the polarity of the power supply was switched to negative values at every second, during 0.1 second. The amplitude of the reverse potential was the same as the direct one. After plating, small pieces of $1 \times 2 \text{ cm}^2$ were cut for analyses. The cut samples were compression molded in a phenolic resin for optical microscopy observations. In order to improve the contrast between the carbon steel substrate and nickel deposit, samples were etched in a nital @ solution (2%) (nitric acid dissolved in ethanol) for approximately 5 seconds.

RESULTS

Figure 2 depicts the characteristics of the sinusoidal negative rectified current deposit. Fig. 2a is a micrograph ($\times 140$) of the plate cross section, showing the substrate and the plated layer. A photograph of the plate edges is shown in Fig. 2b. The region with the darker tone is covered by the resin. The intersection region between the uncovered metal and resin presents a deposit which is loosely bonded to substrate. Flakes and burrs are present along most of the intersection region. At one of the corners there is a visible peeling of the deposited layer. This is a result of the high current density used in the deposit (240 mA/cm^2). Figure 3 shows the characteristics of the RPP deposit with a current density of 270 mA/cm^2 . Figure 3a shows a micrograph of the plate cross-section. Under RPP conditions the nickel deposit penetrates into the small cavities of the carbon steel substrate formed during the dissolution pulses. In Figure 3a we can observe that the substrate surface is rippled, as opposed to the flat steel surface originally used and shown in Figure 2. The deposited nickel forms then much more adherent layers. Considering that the mean free path of iron ions formed in the anodic pulses is very short ($\sim 15 \text{ }\mu\text{m}$) we assume that these ions are redeposited in the next cathodic pulse before diffusing away from the interface. At the initial stages a co-deposit of nickel and iron is then formed. Figure

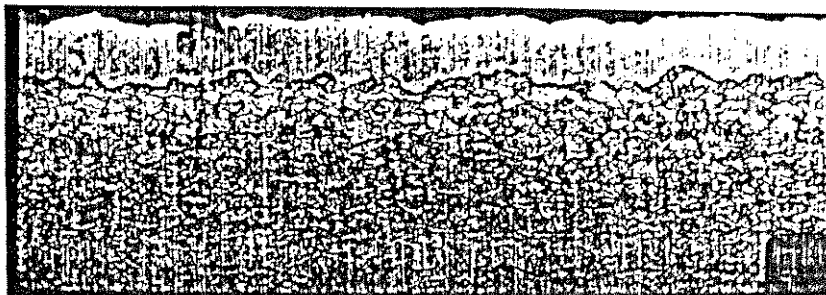


(a)

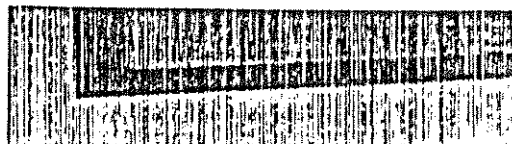


(b)

Fig. 2. a - Micrograph of the full wave continuous deposit
b - corresponding plate edges



(a)



(b)

Fig. 3. a - micrograph of the RPP
b - corresponding plate edges

35 shows a photograph of the plate edge with no flakes or burrs. The deposit could not be removed from the substrate by any mechanical means.

DISCUSSION AND CONCLUSION

We show in this paper how periodically reversed pulses affect the adherence characteristic of nickel deposits. At the initial stages, nickel is plated over the substrate preferentially at points with highest potential gradient. During the subsequent reversed pulse, iron is depleted faster than the deposited nickel, because nickel has higher oxidation potential than iron, forming small cavities in the substrate. The next period repeats the plating and deplating process. At each subsequent cycle, more nickel is deposited over the substrate leaving very little or no iron at the surface. After this point the asymmetrical pulsed deposition depletes metal at points of highest potential gradient and replenishes the depleted layer of ions facing the electrodes, resulting in a more uniform nickel deposit. In conclusion more adherent and uniform deposits are obtained by RPP.

REFERENCES

1. Jernstedt, G.W. (1949). Proc. Am. Electroplating Soc., 36, 63.
2. Ceresa, M. (1971). Electroplating Engineering Handbook, 3rd. ed., A.K. Graham, Editor, Van Nostrand-Reinhold, New York.
3. Teschke, O. and Mendes Soares, D. (1983). J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Science and Technology, 130, no. 2, 306-310.

**TEST-CELL SIMULATING THE OPERATING CODITIONS
OF WATER ELECTROLYZERS FOR THE EVOLUTION OF
GAS EVOLVING ELECTROCATALYSTS**

Test cell simulating the operating conditions of water electrolyzers for the evaluation of gas evolving electrocatalysts

O. TESCHKE, D. M. SOARES, C. A. P. EVORA

Instituto de Física, Grupo Hidrogênio UNICAMP, Caixa Postal 6165, Brasil

Received 26 July 1982

To evaluate promising anode, cathode, and separator materials in conditions similar to those present in a full-size water electrolyser, a test cell with electrode area of 10 cm^2 was constructed. In order to operate with current densities as high as 1 A cm^{-2} a 10 A pulsed galvanostat was developed and built which features a 'sample-hold' circuit to measure the IR-free electrode overvoltages and direct meter readings.

1. Introduction

It would be prohibitively expensive to evaluate all candidate anode and cathode materials by tests in a full-size electrolyser. Thus, reliable laboratory cells are required for assessing materials under conditions of prolonged hydrogen or oxygen evolution. A test cell has been developed for this purpose. The cell design seeks to simulate closely the conditions in a full-size electrolyser. Areas, 10 cm^2 , of the anode and cathode materials are exposed to the electrolyte in this cell and potentials are measured with respect to reference electrodes.

Three variables are commonly encountered during electrode characterization measurements for water electrolyser research at constant temperature and solution composition. The electrode potential, V , the current density, I , and the time, t . Since we are interested in long term performance, the discussion is restricted to steady-state situations.

To minimize the operating cost of an electrolyser, it is important to minimize the overvoltages necessary to drive the O_2 and H_2 evolution at reasonable current densities ($0.5\text{--}1\text{ A cm}^{-2}$). At such high current densities it is necessary to separate any ohmic potential drop from the measured potential difference between the test and reference electrodes.

The steady state is usually attained after a short time (less than 1 min) but in water electrolyser research, much longer times are required. Our galvanostat allows the direct recording of the potential free of ohmic drop as a function of time and determines the steady state potential in a reproducible manner. The literature reports many devices, some quite useful in research and development laboratories. However, most of those instruments are complex, use an oscilloscope, and are not suitable for rugged performance conditions. Furthermore, they require highly skilled personnel for interpretation of the measurements.

2. Test cell

The test cells commonly developed have electrode areas of only 1 cm^2 for both cathode and anode. The test cell developed here has an exposed area of 10 cm^2 for both electrodes. This cell simulates a real size electrolyser more closely, since bubble formation and gas motion are important factors that have to be considered in the design of the electrodes. The cell also has, as in a practical size electrolyser, a separator which keeps the gases apart since the diffusion of O_2 gas or H_2 gas into the complementary electrode affects the electrode processes.

The cell module consists of three removable

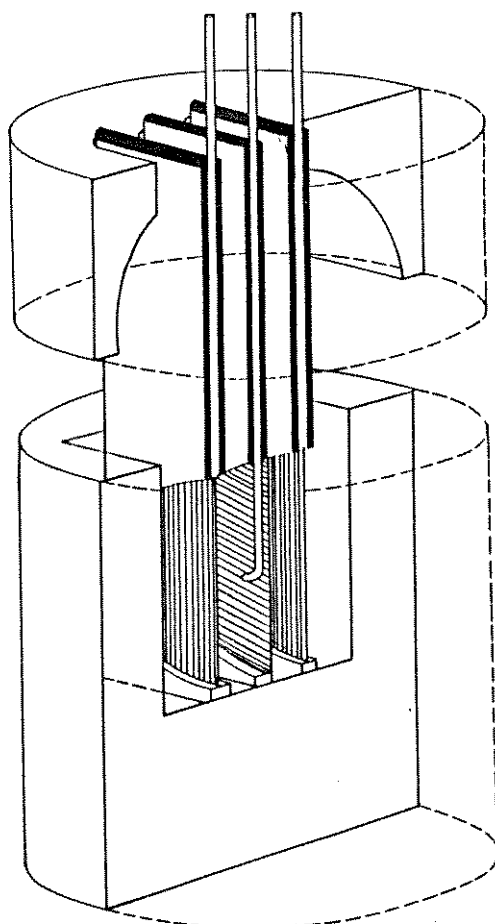


Fig. 1. Schematic view of the experimental cell. The module consists of three removable plug-in units which support electrodes and membrane.

plug-in units as shown in Fig. 1 and 2. Two of them carry the electrodes and a third one supporting the separator membrane. The cell frame and the plug-in are made of Teflon. The total electrode gap is 4 cm. The cell is thermostated, the counter electrode is platinum sheets soldered to a copper wire. The wire connection is insulated with silicone rubber. In order to simulate conditions similar to these existing inside an electrolyser, membranes with an area of 10 cm^2 were used. Experimental conditions were 80°C , 30% KOH. The electrolyte flows by thermal convection.

3. Pulsed galvanostat

In a typical galvanostatic measurement, a controlled current is forced between the working

electrode (WE) and the counter electrode (CE) and the potential difference (PD) between the reference electrode (RE) and WE is measured with a high impedance voltmeter. By measuring this voltage for different current densities at the WE, it is possible to construct the Tafel plot for characterisation of the electrode catalyst. For a careful measurement of the Tafel plot, proper attention must be given to the ohmic drop between the WE and the RE. Since the path between the WE and CE is resistive the potential difference observed between them is the sum of the potential to drive the electrochemical reaction at a certain rate and the ohmic drop through the solution. Placing the RE as close as possible to the WE decreases the ohmic drop but does not solve the problem completely, principally at high density current. It is then necessary to separate the ohmic drop from the potential between the RE and WE. This is done by interrupting the current and measuring the potential difference immediately thereafter.

The initial, almost instantaneous, drop of V_{wr} (the potential difference between the WE and RE) with time is due to the ohmic loss. The slower decay of V_{wr} is due to the rearrangement of the double layer at the surface electrode.

To implement the pulsed technique described above two systems are normally used:

System A; if only a slow current source is available, the interruption of the current has to be done with a relay activated manually, the time evolution of the V_{wr} has to be recorded with a storage oscilloscope or with a buffered fast potentiometric (y, x, time) recorder. In this method a normal oscilloscope cannot be used since the current source cannot be chopped at the appropriate rate. However, mechanical switching proved to be inadequate for high current density; contact bouncing sometimes causes erroneous meter readings.

System B; if a more sophisticated current source with a rise time in the ms range is available, it is possible to switch the current source on and off with a pulse generator. Cutting off the current at a convenient rate, the time evolution of V_{wr} can be displayed on a normal oscilloscope triggered by the pulse generator.

All of the above schemes have to be used by a technician with some training in electronics and

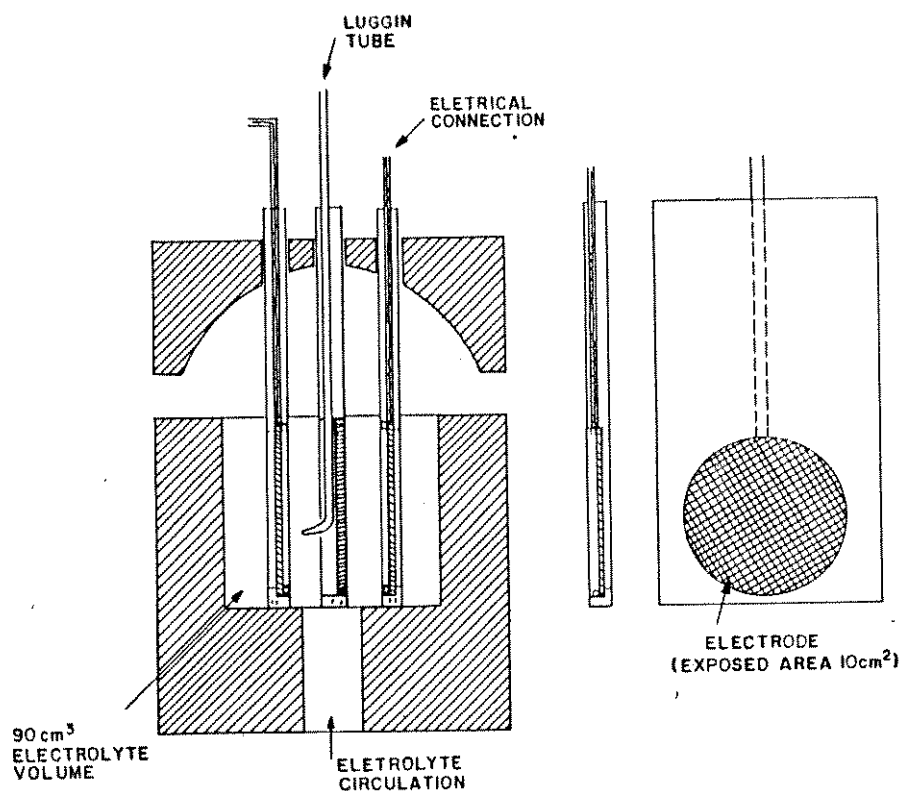


Fig. 2. Cross sectional view of the experimental cell.

the precision of measurement is at the best 40 mV, for a measured value around 1 V.

Considering the cost of the equipment described above and the technical limitations of some operators, we designed low cost simple

to operate equipment to measure the electrode potentials free of ohmic drop.

The equipment, which is shown schematically in Fig. 3, is self-contained and has a built-in voltage measurement circuit connected to a

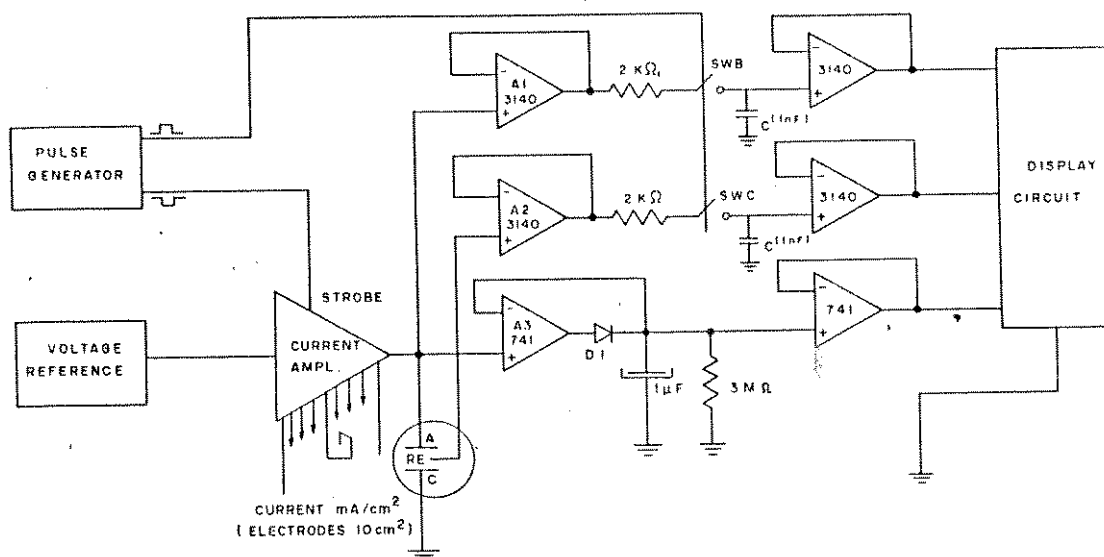
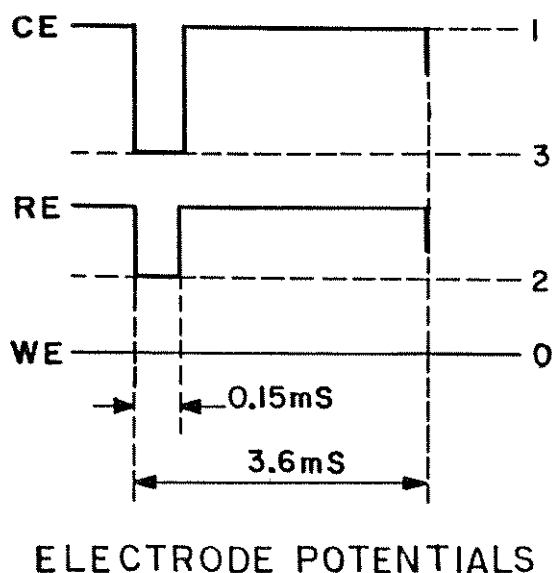


Fig. 3. Schematic diagram of the 10 A pulsed galvanostat.



	<i>b</i>			
	0	2	3	1
<i>a</i>				
0	—	—	—	—
2	<i>E</i> cathode	—	<i>E</i> anode	—
3	<i>E</i> cell	<i>E</i> anode	—	—
1	<i>U</i> cell	—	<i>IR</i> cell	—

Fig. 4. Diagrammatic representation of the voltage measurement circuit, $V_{ab} = V_a - V_b$.

display. It measures the voltage V_{ab} which can be the WE potential, the CE potential, the IR-free potential E across the cell, the RI drop and, the total potential U applied to the cell, depending on the values of a , b selected in the front panel as shown in Fig. 4. In this way, for example, if we have $a = 2$ and $b = 3$ we are measuring the IR-free anode potential. Figure 3 shows the circuit diagram of the test instrument, it consists basically of 4 main circuits:

A pulse generator which generates pulses to switch the current amplifier on and off and to trigger the 'sample-hold' circuit. It generates pulses of $150\mu\text{s}$ wide, every 3.6 ms . The pulse width was chosen to be $150\mu\text{s}$ because in this time a complete cut-off of the power transistor is possible and this time is not enough to modify the double layer at the electrode surface substantially.

(1) The repetition rate of 3.6 ms was chosen arbitrarily but it is much longer than the interrupting pulse which makes the interruption practically insignificant. A pulse frequency which is too low causes deviation due to recuperation effects during the 'off' time; too high frequencies introduce capacitance errors.

(2) The current source is capable of switching from 10 A to zero in $1\mu\text{s}$. The current is driven to zero for $150\mu\text{s}$ in each 3.6 ms .

(3) The 'sample-hold' circuit is formed by three identical circuits, one for the reference

electrode and a second one for the working electrode and a third for the counter electrode. When the current is reduced to zero, simultaneously SWB and SWC are switched on, charging the capacitors to the electrode voltage. Operational amplifiers A1 and A2 insulate the capacitors, from the other electronic components since they have input impedance of $1\text{ T}\Omega$.

The A3 operational amplifiers, the D1 diode, the $1\mu\text{F}$ capacitor and the $3\text{ M}\Omega$ resistance form a peak storage in such a way that the measured value is the voltage applied to the cell with the current flowing and not its average value. The 'true' voltage of the chemical system is directly indicated on the display.

(4) The display circuit which converts the analog output of the she to digital format appropriate to drive four seven segment displays.

The data obtained with our instrument have been checked many times against a precision square wave electronic switching instrument, no deviation could be detected.

In order to demonstrate the versatility of the instrument, examples of test results with different electrocatalysts are given in the following figures; in Fig. 5 the electrode potential for the oxygen evolution reaction referred to a Hg/HgO electrode are plotted versus the current density. The anode material used was nickel-plated steel and Teflon-bonded nickel-cobalt spinel (NiCo_2O_4) [1].

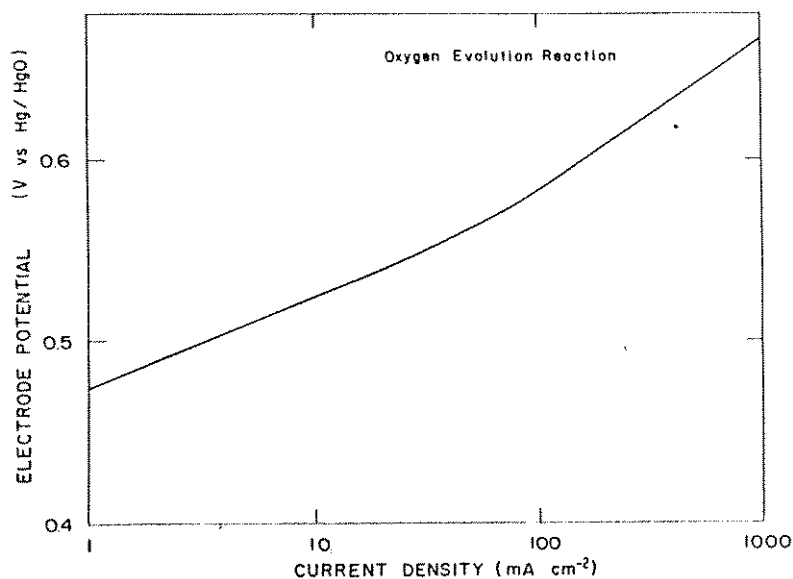


Fig. 5. Electrode potential versus Hg/HgO electrode for the oxygen evolution reaction. The electrode material is nickel-plated steel covered with Teflon-bonded nickel cobalt spinel.

The potential are referred to Hg/HgO electrode which is approximately 0.92 V versus the hydrogen electrode, as obtained by measurement in this investigation. The Tafel plot for the oxygen evolution reaction on the test electrode were determined using steady-state potentiostatic methods. The electrode was preanodized at a constant current of 1 A cm^{-2} for 30 min. Experiments were conducted at 80°C in the direction of high current to low currents. Ohmic free drop potential were measured directly using the electronic apparatus described above.

Figure 6 shows a plot of the electrode potential for the hydrogen evolution reaction referred to Hg/HgO electrode. The cathode material used was nickel-plated steel and Raney nickel [2]. The electrode was prepolarized at a constant current density of 1 A cm^{-2} for 30 min. Ohmic free potential drop were measured at 80°C in the direction of high current to low current. The reference electrode is Hg/HgO/aqueous solution of 30% KOH in all cases.

The electronic apparatus and the three-compartment cell have proved convenient to

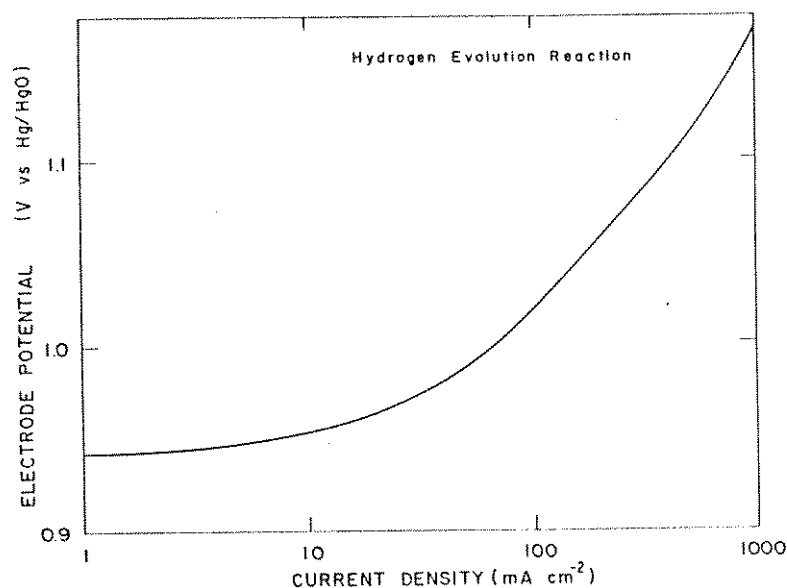


Fig. 6. Electrode potential versus Hg/HgO electrode for the hydrogen evolution reaction. The electrode material is nickel plated steel covered with Raney nickel.

measure the performance of electrodes at high current densities simulating conditions present in real size alkaline water electrolyzers.

References

- [1] W. J. King and A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 485.
- [2] M. Prigent and L. J. Mas, 'Applications of Electrocatalysis to the Electrolysis of Water at High Temperatures and High Current Density', EEC Report EUR 6085, Brussels, (1978), p. 131.

SINE-WAVE TESTER FOR FULL SIZE ELECTROLYZER

SINE WAVE TESTER FOR FULL SIZE ELECTROLYSERS

D. M. Soares, O. Teschke and Mário A. B. de Moraes
Instituto de Fisica - UNICAMP
São Paulo - Brazil - 13100

ABSTRACT

An instrument has been developed for measuring and characterizing full size electrolyser-electrodes. The tester operates on a 60 Hz cycle alternating current and features direct meter readings. The results of measurements were compared to those obtained by standard interrupter techniques. The agreement was better than 10%.

KEYWORDS

Full size electrolyser electrodes tester; sine wave tester

INTRODUCTION

It is impossible to evaluate anode and cathode performances by testing a full-size electrolyser equipment because it is necessary to separate any ohmic potential drop from the measured potential difference between the test and reference electrodes. This is easily done for small test cells with areas up to 10 cm^2 by using an interrupter circuit and recording the decay of the potential. The initial instantaneous potential drop is due to the ohmic loss. For full-size electrolyzers however currents are at the order of thousands of amperes and it would be prohibitively expensive to build a circuit to interrupt the current in a very short time (less ~ 1μ second). The inductive electromotive force would be too high to be handled with cheap electronic components.

An instrument has been then developed for this purpose which measures and characterizes full size electrolyzers electrodes using a rectified sine wave pulse current. Such an instrument cannot use 3 phase alternating current because in this case the current never goes to zero; one phase full rectification is then used.

MEASURING METHOD

In order to measure the voltage of the cell for a condition of null current (IR drop free) we use a periodically interrupted current generated by a full rectified sine wave voltage. This technique consists then in using a full wave rectifier associated in series with a resistance larger than that of the electrolyzer. The instrument will

then operate as a current source.

When the sinusoidal voltage is applied to the cell there will be a current only for a voltage higher than the cell voltage, as it is shown in Fig. 1. When the current goes to zero, it is possible to measure the electrode voltage free of the ohmic drop. This method was applied by Kordes K. and Marko A. (1960) for battery testing.

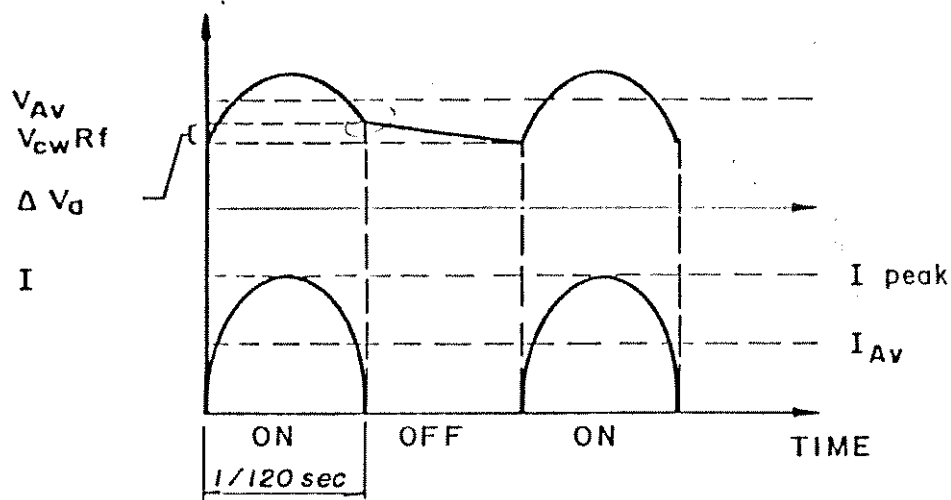


Fig. 1. Periodically interrupted current and voltage at the cell.

APPARATUS

The circuit shown in Fig. 2 generates a periodically interrupted current and allows us to measure the voltage of the cell for a condition of null current.

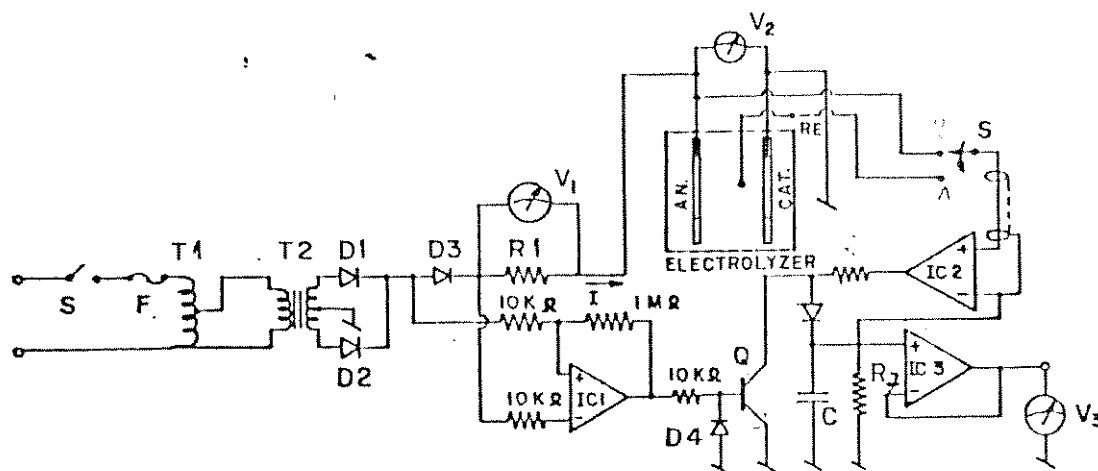


Fig. 2. Circuit diagram of the sine wave tester.

The instrument uses fully rectified sine waves for the polarization of the cell taken conveniently from the 60 Hz line. Figure 1 shows the effect of the fully rectified sine wave of a specified mean current value measured at the average meter V_1 , through the cell. The important parameters are: the charging current I_{AV} whose actual value is read in V_1 , the average cell voltage V_{AV} measured at V_2 and the

resistance free cell voltage $V_{R \text{ free}}$ measured at V_3 .

Figure 2 shows the circuit diagram of one of the most versatile versions of the test instrument. A powerstat T_1 is used to change the voltage at T_2 . T_2 produces an AC voltage (16 volts for the maximum used current), which is then rectified by D_1/D_2 and used for charging the test cell. The current is controlled by the powerstat and depends on the values of R_1 , (see Fig. 2) of the cell voltage and of the voltage transformer T_2 . In order to get the value of the "IR free" cell voltage when the current is zero a gated sample and hold circuit, consisting of IC_1 , IC_2 , IC_3 , Q and C was constructed. When the voltage at D_3 is negative, IC_1 switches the transistor Q off and the voltage at the non inverting input of IC_2 is placed in C, and then measured in voltmeter V_3 .

A reference electrode can be used for independent measurements of cathode and/or anode voltages. This reference electrode could be the metallic container of the cell, an Hg/HgO electrode or any other suitable reference electrode. The position of the reference electrode is not critical because electrolyte resistance effects are eliminated. The polarization voltage at cathode V_{cat} can be measured with an inverted signal directly at V_3 , switching key S from 1 to 2. The polarization voltage at anode, V_{an} , is deprehended from $V_{R \text{ free}}$ and V_{cat} as shown in Table 1.

The components used in the circuit are not critical; IC_2 and IC_1 are high impedance FET input operational amplifiers. With an operational "slew rate" amplifier of the order of 0,5 V/ μ s, we can get cell voltage values at V_3 , 2 μ s after the current turns off. IC_3 is the common 741 integrated circuit in a voltage follower configuration. Values for R_7 and C are chosen, so that $R_7 \times C \gg 1/f$ line ($R_7 C \geq 100 \times 16 \text{ ms} = 1,6 \text{ meg}$) where f is the line frequency. In this case, V_3 indicates the peak value of the voltage when the instantaneous current is zero and at the same time follows the average charging current changes, through variations of powerstat T.

Table 1 summarizes the possible measurements data that can be obtained.

	V_1	V_2	V_3	S
V_{cell}			+ X	2
$V_{cell \text{ Av}}$		X		
I_{Av}	X			
V_{cat}			- X	1

$$V_{an} = V_{cell} + V_{cat}$$

$$R_{cell} = \frac{V_{cell \text{ Av}} - V_{cell}}{I_{Av}}$$

Table 1

TEST CELL

We developed a test cell with an exposed area of 10 cm^2 for both electrodes and separators (Teschke, Soares, Evora, 1983).

This cell closely simulates a real size electrolyzer, since bubble formation and gas remotion are important factors to consider in the design of the electrodes. Our cell as an actual size electrolyzer has a separator which keeps the gases in separated compartments, since the diffusion of O_2 gas or H_2 gas into the complementary electrode may have some effect in the electrode passivation process. Caustic soda solution 30 percent (w/w) circulated by gravity through a hole made at the center bottom of the cell structure. The solution temperature is held constant at $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Electrolysis was conducted up to 10A of total current in which case the current density was $1\text{A}/\text{cm}^2$. The current density was based on the plane electrode area.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to demonstrate the versatility of the instrument an example of test result is given in Fig. 3. The electrode potential for the oxygen evolution reaction referred to a Hg/HgO electrode is plotted versus the current density. The anode material used was nickel-plated steel. The potential is referred to Hg/HgO electrode which is approximately 0,92V versus hydrogen electrode as obtained by measurement in this investigation. The electrode was pre anodized at a constant current of $0,7\text{A cm}^{-2}$ for 2 hours.

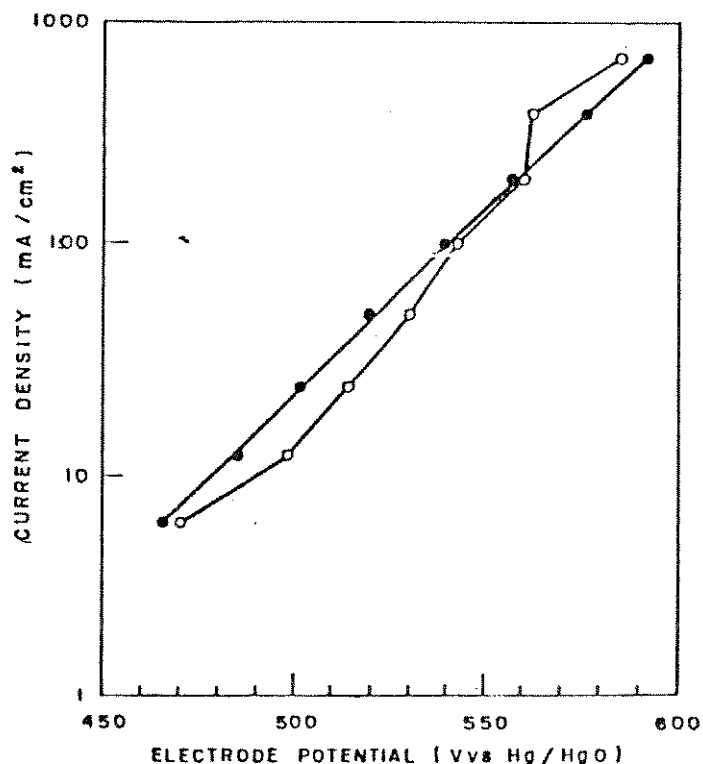


Fig. 3. Electrode potential for the oxygen evolution reaction versus Hg/HgO).

- Standard IR free potential measurement
- Sine wave tester measurement

Experiments were then conducted at 80°C in the direction of high current to low current. Standard ohmic free drop potential was directly measured using the electronic apparatus described in ref. 2.

The agreement is better than 5% which shows the potenciality of the method. Our device is still at an early stage of development. Before a full size electrolyzer tester is built, further tests are necessary in order to determine the grounds for the differences of the measured parameter between the Sine wave tester and the conventional ohmic free drop potential measuring apparatus.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to CESP - Companhia Energética de São Paulo which conducts a two year development program at UNICAMP.

REFERENCES

- Kordesh, K. and A. Marko (1960). J. Electroch. Soc., 107, 480-483
Teschke, O., D. M. Soares and C. A. Evora (1983). J. Applied Electroch., 13, 371-370

**A NEW CURRENT INTERRUPTION TECHNIQUE FOR
LARGE AREA INDUSTRIAL ELECTROCHEMICAL CELLS**



A New Current Interruption Technique Designed for Large-Area Industrial Electrochemical Cells

D. M. Soares, M. U. Kleinke, and O. Teschke*

Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, SP, 13081 Brasil

ABSTRACT

A method has been developed for measuring IR-free potentials of electrodes of full-size electrolytic cells. It consists of interrupting the current on a small fraction of the working electrode only, called the probe electrode, and measuring the potential difference between probe electrode and reference electrode. The working and probe electrodes are kept at the same potential for most of the operation time by an external connection. The results of the measurements were compared to those obtained by the standard current interruption technique. The agreement was better than 15 mV for the cathode voltage and 10 mV for anode voltage at a current of 400 mA/cm².

Current interruption has long been established as a method for estimating separately the cell ohmic drop and electrode polarization voltages. When current flow ceases, the potential drop caused by ohmic resistances vanishes immediately. Observation of electrode potential shortly after current interruption thus gives the "IR-free" potential. The electrode polarization is the other contribution to the open-circuit potential. Kordesh and Marko (1) built the first circuit to make such measurements in batteries. Their technique used half-wave rectification of a 60 Hz sine wave to achieve repetitive current interruption. Teschke *et al.* (2) used this technique to characterize the performance of

alkaline water electrolyzers. Their equipment however operates from a one phase ac source, whereas commercial electrolyzers operate from three phases. Later developments allowed the use of external signal generators with galvanostatic (3) and potentiostatic control (4). Recent improvement in electronic devices offer high-speed sample-and-hold integrated circuits that can be synchronized with the interruption period to monitor the cell voltage (5). More recently, Wruck *et al.* (6) developed an electronic circuit for periodic interruption of current with variable interruption times.

However, it is currently impossible to characterize anode and cathode performances by testing full-size electrolyzer equipment. This is easily done for small cells with

*Electrochemical Society Active Member.

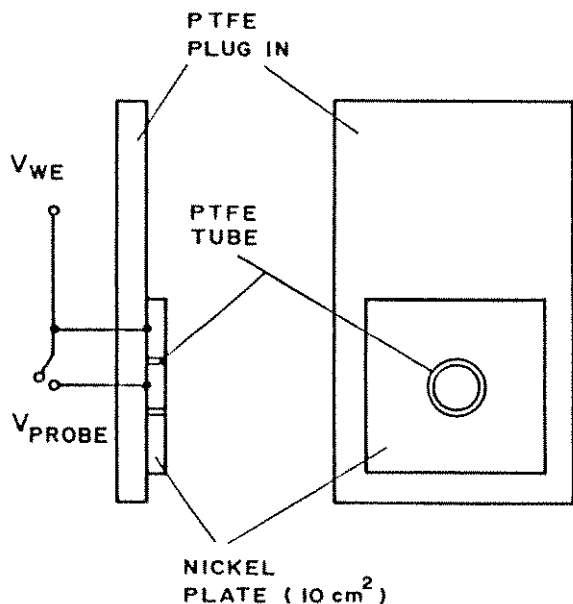


Fig. 1. Schematic diagram of the probe and working electrodes configuration.

areas up to 10 cm^2 (5). For full-size electrolyzers, however, currents are of the order of thousands of amperes, and it would be prohibitively expensive to build a circuit to interrupt this current in a very short time (less than $1 \mu\text{s}$); moreover, the inductive electromotive force would be too high to be handled with inexpensive electronic components.

In this paper a technique is presented which allows us to monitor the performance of a full size electrolytic cell by measuring both IR drop and electrode overvoltages under continuous operation. The technique requires conventional electronics and easy-to-do modifications in the electrolytic cell.

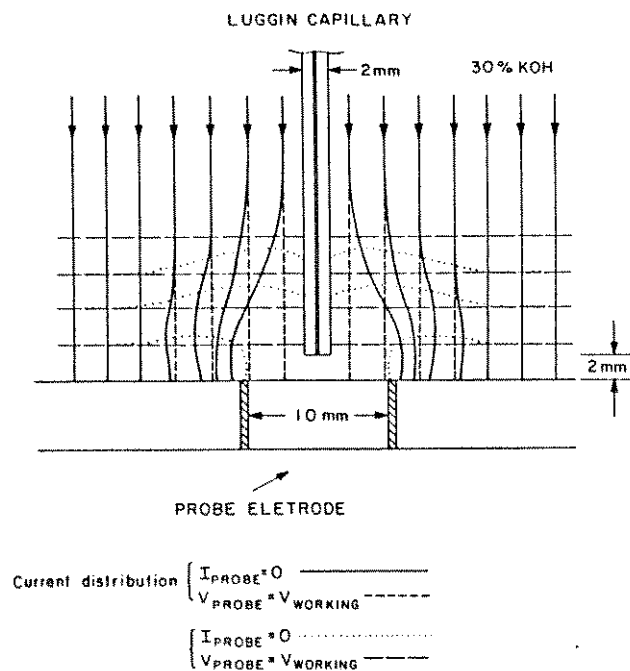


Fig. 2. Schematic two-dimensional plot of the local potential for a planar electrode with a metallic disk (probe electrode) isolated from it and with an external electrical connection between them. The dashed lines show the potential distribution for a short circuit between probe and working electrodes and the dotted lines show the potential distribution for an open-circuit condition.

Measuring Technique

In order to measure the voltage of the cell for a condition of null current, i.e., IR-drop free, a periodically interrupted current is frequently used. For a commercial electrolytic cell the interruption of the current demands a technology of fast and high power switches (typically 10^4 to 0 A in less than $1 \mu\text{s}$). If, however, only a small portion ($\sim 1 \text{ cm}^2$) of the electrode area has its current interrupted, it is possible to determine IR drop and electrode polarization contributions. The technique for the interruption of only $\sim 1 \text{ A}$ is easily accomplished by using a current switch which may be electronic or mechanical. Figure 1 shows schematically the new electrode scheme. A metallic disk with an area of 1 cm^2 was detached from the working electrode. Its diameter was slightly decreased. It was then enclosed in a PTFE tube and sealed with silicone rubber so that only the end surface of the disk is exposed to the electrolyte. This fraction of the electrode, from now on called probe electrode, has its structure isolated from the original electrode structure. An electrical connection between them is made externally. The working and the counter-electrodes are rectangular nickel plates with 10 cm^2 of area.

When the probe and working electrodes are connected and there is a current going through the cell, we obtain a potential distribution shown schematically by the dashed lines in Fig. 2. The potential drop inside the electrolyte is given by the product of the current density times the distance l away from the electrode surface and the electrolyte resistivity which may be a function of l if we consider the contribution of the gas bubbles to the electrolyte resistivity.

The current is now interrupted for the probe electrode only. The interruption time is small to prevent a significant variation of the probe electrode polarization. At the vicinity of the probe electrode there is no current normal to the

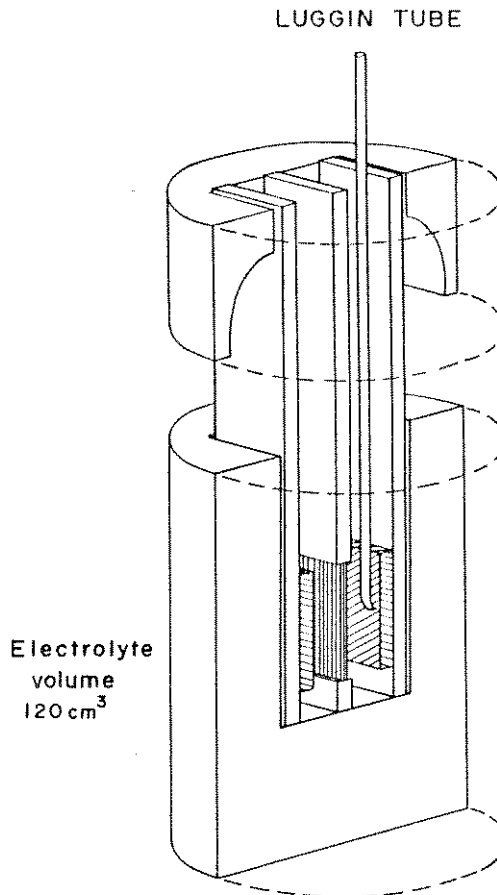


Fig. 3. Schematic view of the experimental cell. The module consists of three removable plug-in units which support electrodes and membrane.

probe electrode surface because it is temporarily disconnected from the circuit. The new potential distribution is shown by the dotted lines in Fig. 2. There is, then, no IR drop between the probe and the Luggin capillary which is connected to the reference electrode. The potential difference between reference electrode and probe electrode then gives the IR-free probe electrode voltage. Since both electrodes are disconnected for 10 μ s out of every 500 μ s they have the same potential during 99.998% of the time, consequently the measured potential between probe electrode and reference, at the interruption interval, is the IR-free potential of the working electrode. The potential difference between the electrodes may be measured 0.1 μ s after the current interruption. This voltage sampling time may be varied from 0.1 to a few tenths of microseconds.

Test Cell

The electrolytic cell employed was an improved version of our earlier one (1). The test cells commonly used have electrode areas of only 1 cm² for both cathode and anode (7). Our test cell electrodes have each an exposed area of 10 cm². This cell simulates a real size alkaline water electrolyzer more closely, since bubble formation and gas motion are important factors that have to be considered in the design of the electrodes. The cell has also, as in a practical size electrolyzer, a separator which keeps the gases apart since the diffusion of O₂ gas or H₂ gas into the complementary electrode compartment affects the electrode processes. The cell module consists of three removable plug-in units as shown in Fig. 3. Two of them carry the electrodes and a third one supports the separator membrane. The cell frame and the plug-in units are made of Teflon. The total electrode gap is 4 cm. Both cathode and anode are rectangular nickel plates with 10 cm² of area. The cell is thermostated. The electrode plates are soldered to stain-

less steel wires. The wires connection are insulated with silicone rubber. In order to simulate conditions similar to those existing inside an electrolyzer, membranes with an area of 10 cm² were used. Experimental conditions were 55°C, 30% KOH. The electrolyte flows by thermal convection. The electrolytic cell was operated at atmospheric pressure.

The potentials are measured with respect to a Luggin probe which is connected to a mercury/mercury oxide reference electrode. Before starting a series of experiments the electrodes were polarized for 1h at the highest current (400 mA/cm²). An external reservoir keeps the water level constant, which otherwise would decrease by electrochemical consumption or evaporation.

Circuit Current Interruption Measurements

In order to keep equal the potential of both probe electrode and working electrode (cathode or anode) the circuit shown in Fig. 4 was designed and built. Independent circuits had to be designed for cathode and anode because for the former there is a current pulling while for the latter there is a current pushing.

The circuit objective is to simulate an ideal switch, i.e., a switch with a null resistance, connecting the probe electrode to the working electrode. While the switch is open the voltage difference between probe and reference electrode is measured. A timer built around an IC 555 generates electrical pulses that switch on and off. Such devices are the "cathode or anode switches" shown schematically in Fig. 4. For the cathode switching the collector of Q1 is connected to the noninverting input of the OA 3140 of the "cathode switch." This feedback connection keeps the collector potential equal to the working electrode potential. During the opening of the switch a differential amplifier associated to a sample-and-hold circuit registers the poten-

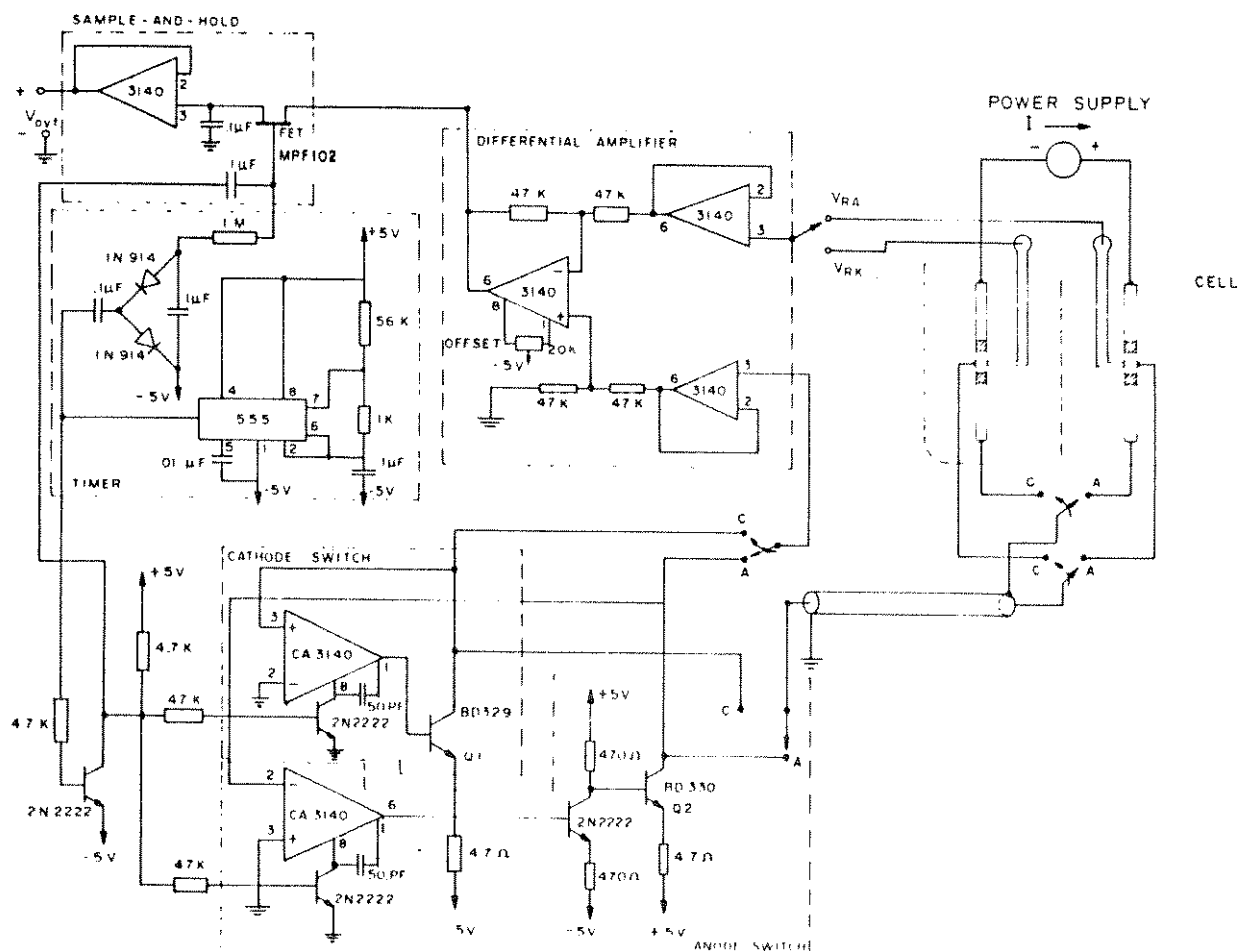


Fig. 4. Schematic circuit for current interruption measurements. Independent circuits for cathode and anode were built. The diagram shows the various elements that form the circuit: sample-and-hold circuit, cathode switch, anode switch, and timer.

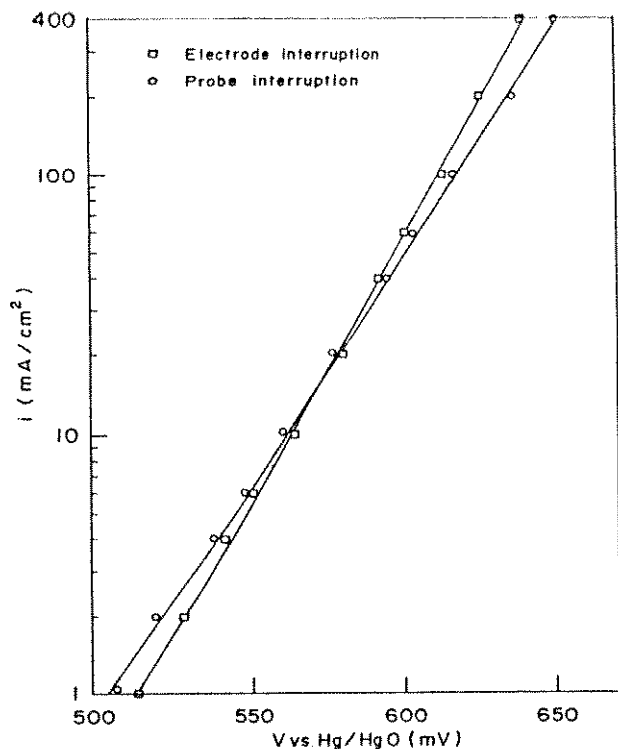


Fig. 5. Electrode potential vs. Hg/HgO electrode for the oxygen evolution reaction.

tial difference. Similarly for the anode switching the collector of Q2 is connected to the inverting input of the OA 3140 of the "anode switch" (Fig. 4).

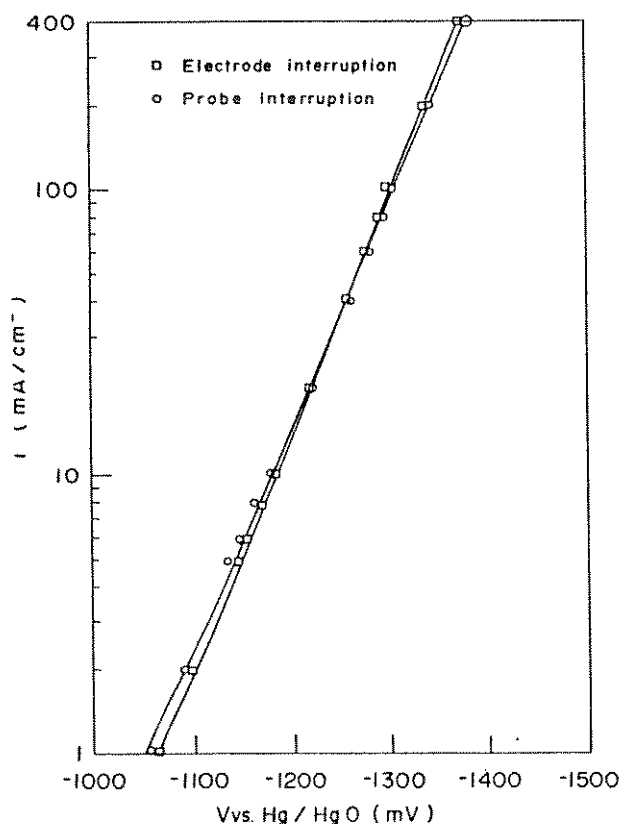


Fig. 6. Electrode potential vs. Hg/HgO electrode for the hydrogen evolution reaction.

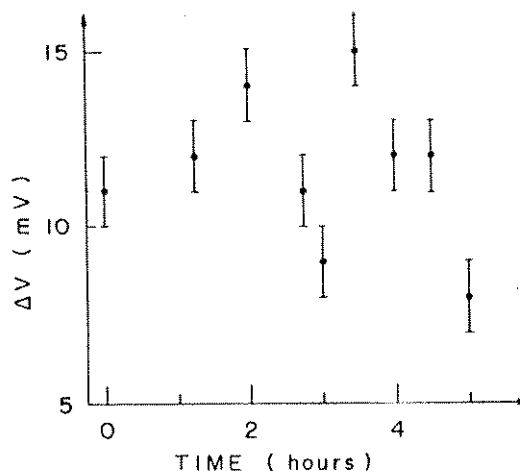


Fig. 7. Voltage difference ($V_{\text{probe}} - V_{\text{electrode IR free}}$) as a function of time obtained by the probe electrode interruption and the current interruption techniques.

Results

In order to demonstrate the versatility of the method, examples of test results are given in the following figures: in Fig. 5 the electrode potential for the oxygen evolution reaction referred to a Hg/HgO electrode is plotted vs. the current density; similarly in Fig. 6 we have plotted the electrode potential for the hydrogen evolution reaction. For a Luggin capillary with a diameter of 2 mm, our IR-drop measurements along the cell gap show that there is a negligible shielding effect when the capillary is placed 2 mm away from the electrode surface (8). The Tafel plots for the oxygen and hydrogen evolution reactions on the test electrode were determined using steady-state IR-free potentiostatic methods. The electrode was prepolarized at a constant current of 0.4 A cm^{-2} for 60 min. Experiments were conducted in the direction of high to low currents. IR-free drop potentials were measured using the method described above and the standard current interruption technique for the same switching parameters: length of interruption time and voltage sampling time. Our standard current interruption equipment has a length of interruption time of 0.1 ms, a voltage sampling time of 10 μs , and a maximum current of 4 A cm^{-2} (5). In order to determine the voltage difference between the two methods we monitored the hydrogen evolution reaction at 400 mA cm^{-2} over a period of 5 h. The measured difference between our method and the usual current interruption technique is smaller than 15 mV for the cathode voltages and 10 mV for anode voltages at a current of 400 mA cm^{-2} .

Discussion

Our results show that for potential measurements at 0.1 μs after current interruption, and a 2 mm diameter Luggin capillary placed 2 mm away from the electrode surface it is only necessary to interrupt a small portion of the total current of the test cell to obtain the IR-free electrode potential. Industrial electrolytic cells usually have a few square meters of electrode area; the probe electrode in this case requires a few (~ 1) square centimeters, which will just demand inexpensive electronic components for making the current interruption.

The area ratio of the probe and of the working electrodes in this case is 10^{-4} , introducing a negligible current rearrangement at the time of the interruption of the current of the probe electrode. The results also show that it is possible to obtain measurements with a precision of around 10 mV. The method may be applied mainly to large area electrochemical systems like water electrolyzers and chlor-alkali cells.

Acknowledgment

The authors express their application to the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo for financial support.

Manuscript submitted Dec. 17, 1987; revised manuscript received Sept. 13, 1988.

UNICAMP assisted in meeting the publication costs of this article.

REFERENCES

1. K. Kordesh and A. Marko, *This Journal*, **107**, 480 (1960).
2. O. Teschke, D. M. Soares, and M. A. B. de Moraes, *Hydrogen Energy Prog.* V, 555, Ed. Veziroglu (1984).
3. T. B. Warner and S. Schuldiner, *This Journal*, **114**, 359 (1967).
4. J. D. E. McIntyre and W. F. Peck, *ibid.*, **117**, 747 (1970).
5. O. Teschke, D. M. Soares, and C. A. P. Évora, *J. Appl. Electrochem.*, **13**, 371 (1983).
6. W. J. Wruck, R. M. Machado, and T. W. Chapman, *This Journal*, **134**, 539 (1987).
7. R. L. LeRoy, M. B. I. Jangua, R. Renand, and U. Leuenberger, *ibid.*, **126**, 1674 (1979).
8. To be published.

**THE INFLUENCE OF THE LUGGIN CAPILLARY ON THE
RESPONSE TIME OF A REFERENCE ELECTRODE**

Short communication

The influence of the Luggin capillary on the response time of a reference electrode

W. Botter, Jr.

Inst. de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13081 Campinas, SP (Brazil)

D.M. Soares and O. Teschke

Inst. Física, Universidade Estadual de Campinas, 13081 Campinas, SP (Brazil)

(Received 31 January 1989; in revised form 6 March 1989)

INTRODUCTION

In most electrochemical experiments the aim is to relate the potential across the electrode double layer to the current flowing across it. The current is easily measured, but the potential is always subject to an error due to the fact that the potential measuring probe in the electrolyte cannot measure at a point directly at the double layer. The non-zero distance from this point means that the current flowing through the resistance of the electrolyte between the ideal and the actual measuring points will cause a voltage drop that adds to the measured voltage.

Current interruption has long been established as a method for measuring the internal resistance of a cell [1–3]. When the current flow ceases, the potential drop caused by ohmic resistance vanishes immediately. Observation of a potential shortly after current interruption thus gives the “*IR*-free” potential. In this paper we investigate the response times of various configurations of reference electrodes used in current interruption measurements for characterizing high current density nickel electrodes for alkaline water electrolyzers.

The mercuric oxide electrode has been extensively studied, since it is one of the few reference electrodes which are of service in alkaline solutions [4–6]. The response time of Hg/HgO reference electrodes connected with a standard capillary was measured and found to be unsuitable for potential measurements at short times ($\approx 1 \mu\text{s}$). Combinations of Hg/HgO reference electrodes and platinum wires in special arrangement were also investigated. The use of dual-reference electrodes has been common practice for some time, for a greatly improved response time and reduced noise level, in contexts other than current interruption measurements as in the study of electrochemical systems involving fast or complex reactions [7].

EXPERIMENTAL

The test cell is an improvement over our earlier version [8] and is shown schematically in Fig. 1. The electrodes, each having an area of 3.3 cm^2 , are nickel sheets previously electroplated in a Watt's solution with an approximately $10 \mu\text{m}$ thick layer. The electrolyte flows by forced convection. It was thermostated at 45°C and the electrolyte solution was 30% KOH.

A Luggin probe made of glass, as shown in the various figures, was placed a few millimeters away from the front side of the working electrode in both the cathode and the anode compartments and was connected to a reference electrode consisting of $\text{Hg}/\text{HgO}/30\% \text{ KOH}$. The tubing connecting the reference electrode and cell was surrounded by a grounded metallic mesh in order to decrease electrical interference and to create a coaxial cable type of connection between the reference electrode and the working electrode.

The circuit used is shown schematically in Fig. 1. It consists of a galvanostat described previously [8] that generates current pulses with a rise time of less than $1 \mu\text{s}$ and with a maximum current amplitude of 2.5 A .

The origin of the initial voltage spike at each current switching, shown in all the measured curves, is the different electric path for the pulse passing through the reference electrode from that passing through the working electrode. These two signals are injected into a differential amplifier, resulting in a current spike.

An Iwatsu SS-5710 oscilloscope was used for all time-dependent measurements.

RESULTS

In a typical galvanostatic measurement a controlled current with a current rise and fall time of around $1 \mu\text{s}$ is forced between the working electrode (WE) and the counter-electrode (CE), and the potential difference between the reference electrode

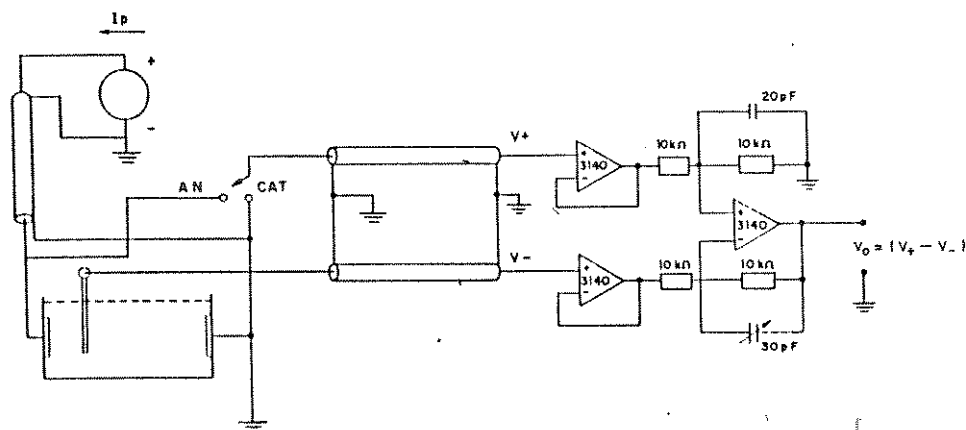


Fig. 1. Schematic diagram of the circuit and of the experimental cell.

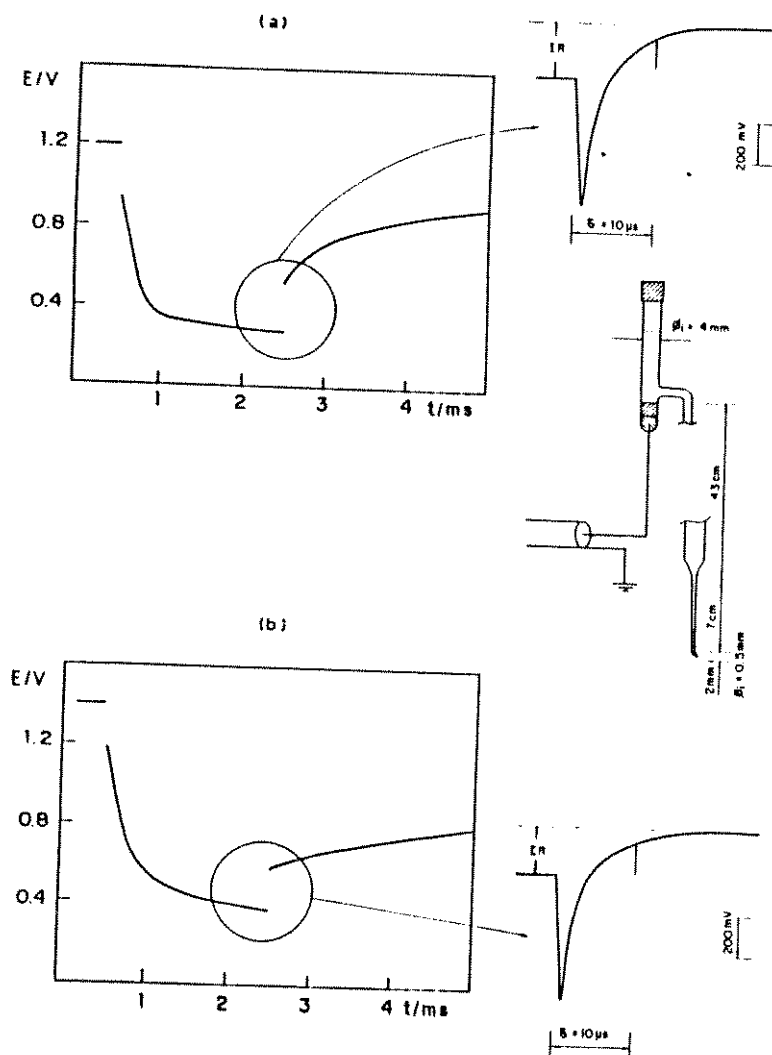


Fig. 2. Time-dependent electrode potential vs. Hg/HgO electrode for a current pulse with a repetition rate of 100 ms, a width of 2 ms and a current amplitude of 1 A. The right-hand side of the figure shows a schematic diagram of the reference electrode. (a) $E_{\text{cathode}} \varnothing_{\text{in}} = 14 \text{ mm}$; (b) $E_{\text{cathode}} \varnothing_{\text{in}} = 4 \text{ mm}$.

(RE) and the WE is measured with a high impedance voltmeter. The ohmic drop between the RE and the WE is obtained by interrupting the current and measuring the potential difference immediately thereafter. For a current generator switching time of $1 \mu\text{s}$, the potential difference should be measured for a null current condition, i.e. $\approx 1 \mu\text{s}$ after the current switching started.

Initially, only Hg/HgO reference electrodes were used for characterizing nickel electrodes for alkaline water electrolyzers. Figure 2 shows a plot of the potential of the cathode E_{cathode} vs. Hg/HgO for a current pulse of 2 ms duration. The main

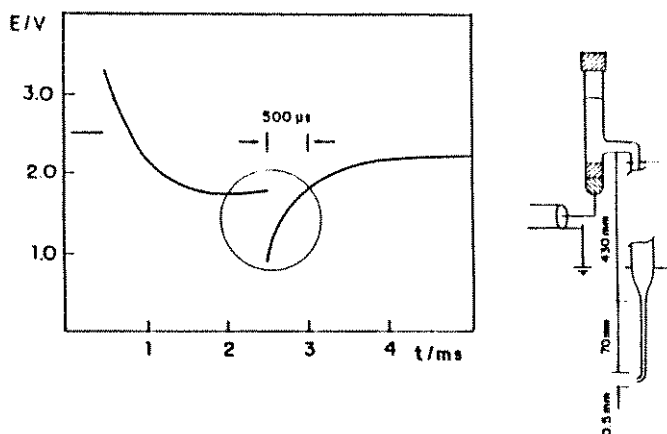


Fig. 3. Time-dependent electrode potential for a reference electrode with an air bubble inside its Luggin tube.

frame shows the voltage pulse in a 0.5 ms/cm time-scale and on the right the pulse is shown in an expanded time-scale. On the middle right-hand side is a schematic diagram of the reference electrode configuration used. The time-dependent signal shows that the combination Hg/HgO and nickel electrode response time is (at 10% of the full maximum value) 10 μ s.

In order to investigate why this combination has such a slow response time, the diameter of the Hg/HgO container was decreased to 4 mm; no detectable difference in the response time was measured as shown in Fig. 2b, indicating that the capacitance of the Hg/HgO reference electrode is not a limiting factor in the system response time.

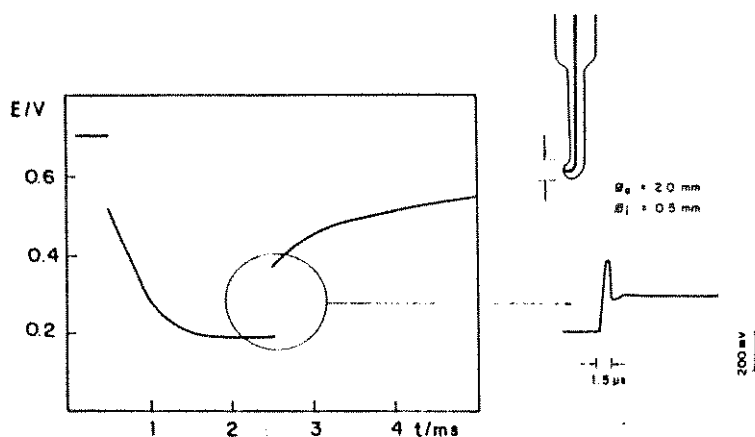


Fig. 4. The same as in Fig. 3 for a platinum wire enclosed in a glass housing.

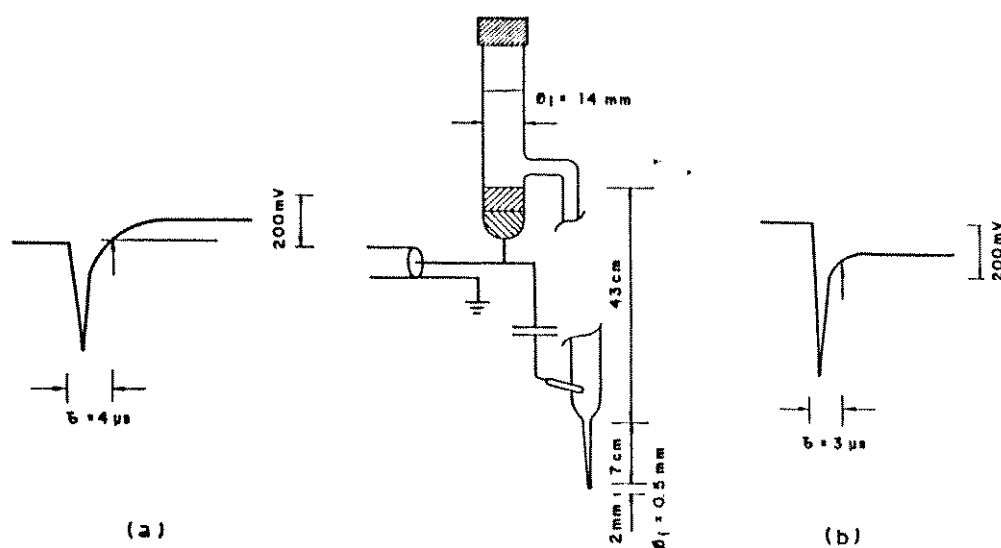


Fig. 5. Short time-scale transients and sketch of the electrode used. (a) E_{cathode} ; (b) E_{anode} .

An air bubble was then introduced into the tubing connecting the Luggin capillary to the reference electrode, with a consequent increase in the electrical resistance between the nickel and the reference electrodes. The time dependence of the measured E_{cathode} vs. the reference electrode potential is shown in Fig. 3. The response time of this configuration is now around $500 \mu\text{s}$, totally unsuitable for ohmic drop component measurements.

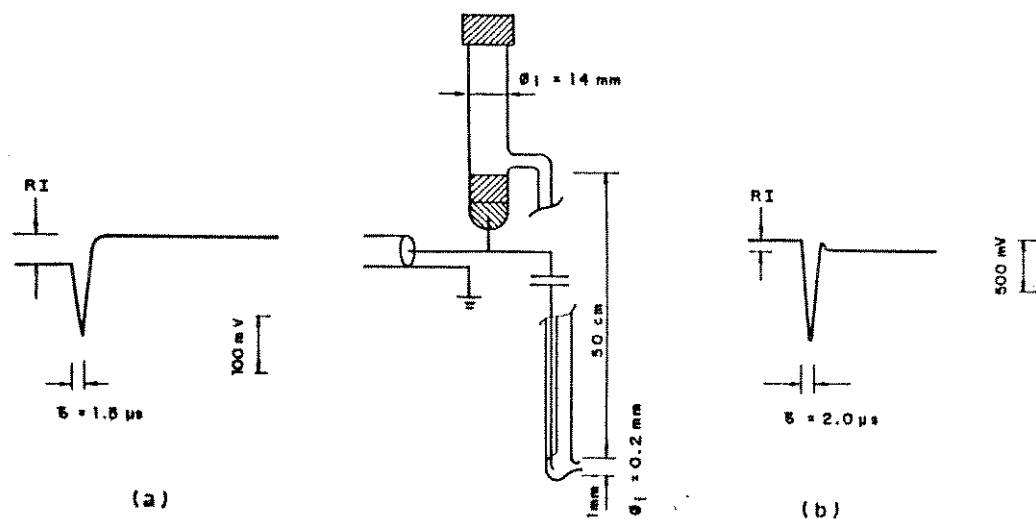


Fig. 6. The same as in Fig. 5 for a different electrode configuration. (a) E_{cathode} ; (b) E_{anode} .

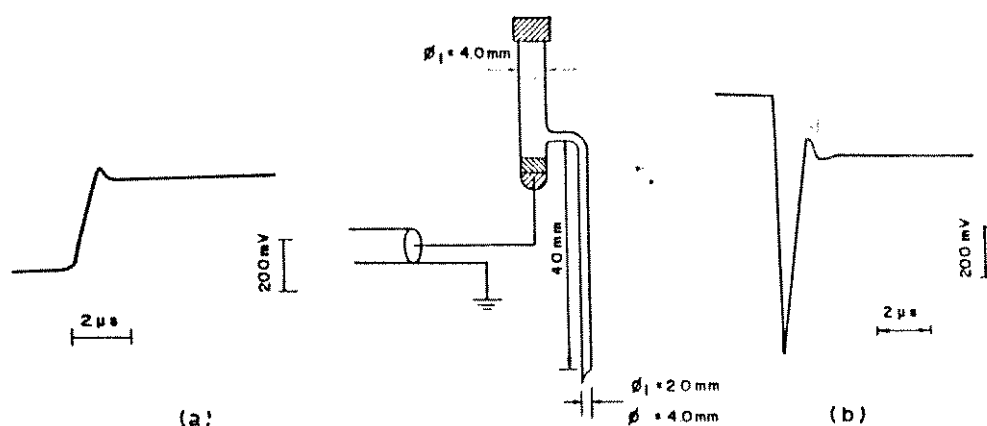


Fig. 7. Short time-scale transients for a Hg/HgO reference electrode with 4 mm connection tubing. (a) E_{cathode} ; (b) E_{anode} .

A platinum wire encapsulated by a glass rod, as shown in Fig. 4, was then used as a fast reference electrode. The curve measured for this reference electrode is displayed in Fig. 4. The expanded time-scale shows that this configuration has a response time of $1.5 \mu\text{s}$. A platinum wire isolated by a glass container is then a suitable reference electrode for detecting rapid variations in the electrode potential.

A combination of a Hg/HgO electrode and a platinum wire was then tested as a reference electrode (Figs. 5 and 6). The platinum wire has a good response for high frequency components of the signal and the low frequency components would be generated in the Hg/HgO electrode.

The reference electrode shown in Fig. 5 has a 7 cm long and 2 mm diameter Luggin capillary and a small platinum wire tip close to the capillary. This capillary presents a higher electrical resistance compared to the configuration shown in Fig. 6 where the length of the Luggin capillary is only 2 or 3 mm. The response time of the reference electrode shown in Fig. 6 is slightly better than that shown in Fig. 5.

It is now apparent that the limiting factor in the reference electrode's response time is the resistance of the tube connecting the electrode surface to the reference electrode. This assumption was checked by using a Hg/HgO reference electrode with large diameter tubing connected to the working electrode as shown in Fig. 7. The results show that the Hg/HgO reference electrode responds fast enough to observe the current fall time of $\approx 1 \mu\text{s}$.

DISCUSSION

Hg/HgO reference electrodes were used for characterizing the time-dependent current-interrupted potential of nickel electrodes in an alkaline electrolyte. Our results show that these electrodes are too slow if connected via a standard Luggin capillary.

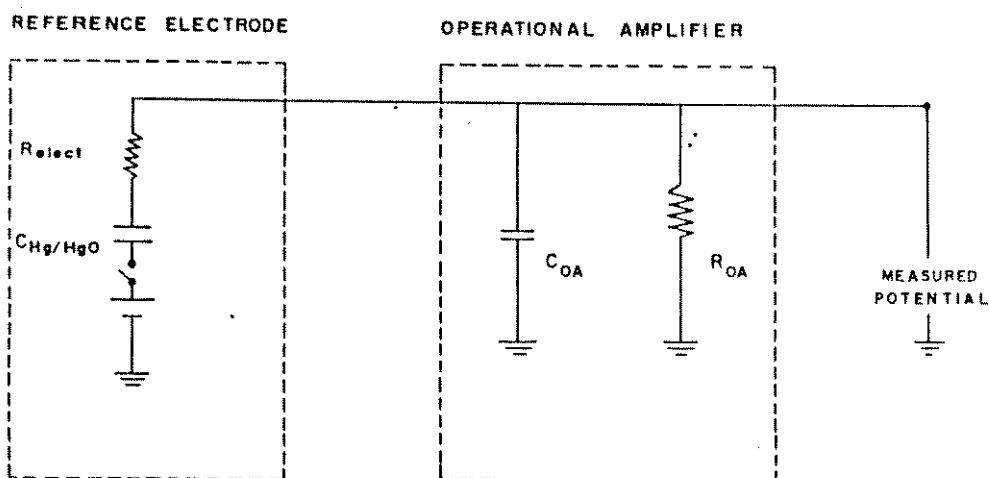


Fig. 8. Equivalent circuit of the Hg/HgO reference electrode and the input operational amplifier.

The equivalent circuit of the components generating the measured signal is shown in Fig. 8. At each current switching an emf is generated at the reference electrode. This variation of potential has to travel across the reference electrode and then charge the input capacitance of the operational amplifier, which is usually around a few picofarads. We showed experimentally that the Hg/HgO interface effect is negligible for the electrical pulse. This is in agreement with the fact that liquid-metal interfaces have capacitances of a few $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. The response time of the measuring circuit is then given by the resistance of the electrolyte inside the tubing and the Luggin capillary times the input capacitance, of commercially available operational amplifiers, usually around a few picofarads. Traditionally, Luggin capillaries have been used for ohmic drop component measurements. Whenever long and narrow tubing is used, the resistance introduced by it limits our response time, as shown in Fig. 3, in which a bubble simulated the effect of very narrow tubing.

For high repetition rate pulse detection, for example, the signal generated by nerve cells in biological systems, a long, narrow capillary tube may limit seriously the response time of the signal detecting system by the exponential charging of the RC circuit. Narrow capillaries of a reduced length may be used, or large diameter tubing ($\varnothing_1 = 4$ mm) not placed too close to the electrode surface, in order to minimize the shadow effect, as shown in Fig. 7. The disadvantage of this configuration is the ease of mass transfer between the Hg/HgO surface and the cell which may result in contamination of the electrolyte with mercury. This problem may be minimized by using a low resistance separator. For situations in which a Luggin capillary is necessary a hybrid reference electrode like the one shown in Figs. 5 and 6 may be the solution.

CONCLUSION

Various reference electrode configurations were examined experimentally, and showed an excellent response to high frequencies, making them suitable for use in association with current interruption techniques and in the study of electrochemical systems involving fast or complex reactions. In conventional arrangements, the frequency response limitation comes from the high resistance introduced by the liquid inside the Luggin tubing. Luggin capillaries were originally introduced to reduce contamination or to minimize the variation of the initial electrode current distribution. If, instead, large diameter tubing is used to connect the cell to the reference electrode, the response time of the system is excellent. When a small cross-sectional area of tubing is necessary in an experimental set-up, a combination of a platinum tip within the Luggin capillary and in parallel with a conventional reference electrode gives the best results.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank L. Bonugli for technical assistance.

REFERENCES

- 1 K. Kordesh and A. Marko, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 480.
- 2 W.J. Wruck, R.M. Machado and T.W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 539.
- 3 D.M. Soares, M.U. Kleinke and O. Teschke, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1011.
- 4 N. Bronsted, *Z. Phys. Chem.*, 65 (1908) 84.
- 5 M. Knobel, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 70.
- 6 D.A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, Dover, New York, 1961, p. 253.
- 7 C.C. Herrmann, G.G. Perrault and A.A. Pilla, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1173.
- 8 O. Teschke, D.M. Soares and C.A. Evora, *J. Appl. Electrochem.*, 13 (1983) 371.