

DESENVOLVIMENTO E TESTES DE UMA CELA DE HULL ROTATÓRIA MULTIELETRÓDICA NA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-Zn

José L. Cerne, Sérgio A. S. Machado e Luis A. Avaca*

Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 10/8/95; aceito em 1/12/95

DEVELOPMENT AND TESTING OF A ROTATING MULTIELECTRODIC HULL CELL FOR THE ELECTRODEPOSITION OF Ni-Zn ALLOYS. This work describes the development and applications of a Rotating Multielectrode Hull Cell that was designed to correlate alloy composition with deposition potential in the electrodeposition of Ni-Zn alloys. The geometry of the cell, that has a set of cathodes mounted on a rotating holder in a perpendicular position with respect to the anode, generates a gradient of current densities along the cathode holder length. The cathode consists of four copper rings separated by Teflon isolators, screwed on a stainless steel rotating cylinder axis. The positioning of four reference electrodes, one on each ring, allowed the simultaneous monitoring of the potential over each section during the electrodeposition at constant hydrodynamic conditions. After the deposition, each ring was removed, the deposit redissolved and its composition analysed by differential pulse polarography. A linear plot relating deposition potential values to zinc content has been obtained. This methodology was also used as a tool in the development and deposition of Ni-Zn alloy with special morphologic characteristics and an optimised Zn composition.

Keywords: rotating Hull cell; alloy electrodeposition; Ni-Zn codeposits.

INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de ligas Ni-Zn tem sido muito estudada nos últimos anos devido à larga faixa de aplicações destes codepósitos, que podem ser utilizados tanto em recobrimentos protetores à corrosão como na confecção de eletrodos de Ni de alta área para a produção de hidrogênio pela eletrólise alcalina da água. Entretanto, na obtenção desta liga por via eletroquímica, a influência das variáveis de deposição sobre sua composição é bastante complexa pois a codeposição de Ni e Zn apresenta um comportamento anômalo^{1,2}, uma vez que o metal menos nobre deposita-se preferencialmente, contrariando a previsão termodinâmica. Isto pode ser expresso pela seguinte desigualdade¹:

$$\frac{M}{L} < \frac{c_M}{c_L} \quad (1)$$

onde M e L representam as massas na liga dos metais mais nobre e menos nobre respectivamente e c_M e c_L as concentrações, em peso, dos correspondentes íons metálicos no banho de deposição. A origem deste comportamento anômalo ainda não é bem compreendida e isto dificulta o planejamento preciso das condições de eletrodeposição para a obtenção de ligas Ni-Zn de composição desejada. Um outro parâmetro de importância fundamental neste estudo é a densidade local de corrente, cuja variação produz depósitos com composição e morfologia diferentes.

O Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos do IQSC-USP vem estudando a eletrodeposição de ligas com atividade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino desde 1985³. Dentre as diversas possibilidades estudadas, os codepósitos de Ni-Zn apresentam propriedades catalíticas muito interessantes, relacionadas com o grande aumento de área superficial que pode ser obtido pela remoção química do Zn. Assim, vários estudos já foram desenvolvidos no sentido de se ampliar a escala da eletrodeposição,

a partir de eletrodos com 1 cm² para 200 cm² de área geométrica⁴⁻⁶. Uma das dificuldades encontradas nestes estudos é o conhecimento da composição do eletrodepósito, sem necessariamente destruir o eletrodo.

O estudo do efeito de parâmetros, tais como a densidade de corrente sobre a morfologia e a composição de eletrodepósitos, no intuito de se determinar condições ótimas de deposição, pode ser realizado, na prática, empregando-se uma cela de Hull⁷. Este sistema é tradicionalmente constituído de uma estrutura trapezoidal na qual o cátodo forma um ângulo oblíquo com respeito ao ânodo, como pode ser observado na figura 1. A alteração no paralelismo dos eletrodos muda as distâncias relativas e faz surgir, ao longo do cátodo, um gradiente de linhas de campo, no qual se observam densidades de corrente maiores na região do cátodo mais próxima ao ânodo. A estimativa do valor da densidade de corrente catódica em determinado ponto da superfície do eletrodo (I_x) pode ser feita pelo uso de uma equação empírica do tipo⁷:

$$I_x = 10i(a - b \log_{10} x) \quad (2)$$

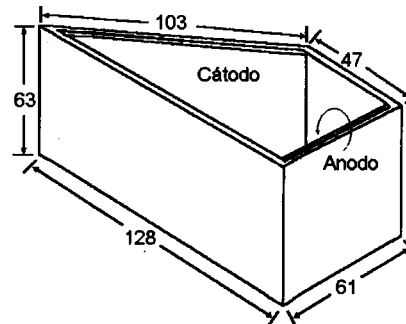


Figura 1. Desenho esquemático da cela de Hull convencional [8]. (Dimensões em milímetros).

onde i é a corrente aplicada e a e b são constantes que dependem das dimensões da cela. Com uma corrente aplicada de 2 A, em determinadas condições de operação⁷, podem-se obter densidades de corrente locais sobre o cátodo que variam de 2,5 mA cm⁻² (na extremidade mais afastada do ânodo) a 85 mA cm⁻² (na extremidade mais próxima). Esta extensa variação de densidade de corrente de deposição permite estudar as características de vários depósitos em um único experimento galvanostático⁸.

Embora útil em muitas aplicações, uma limitação da cela de Hull convencional é a ausência de controle do transporte de massa. Conseqüentemente, a cela não pode efetivamente ser usada para estudar processos envolvendo etapas limitadas por transferência de massa como, por exemplo, certos tipos de deposição de ligas e processos de deposição de alta velocidade^{9,10}.

Madore *et al*⁹ propuseram a utilização de uma cela com um desenho bastante diferente daquele da cela de Hull convencional. Esta nova cela possui como cátodo um cilindro rotatório disposto perpendicularmente sobre um ânodo em forma de disco. Foi verificado que a distribuição de corrente primária ao longo do cátodo era semelhante à da cela de Hull convencional mas com um controle do transporte de massa mais efetivo, dado pela velocidade de rotação do cátodo. Esta cela foi empregada com sucesso naqueles casos onde a cela convencional se mostrava limitada.

Baseado no desenho da cela de Hull proposta por Madore, neste trabalho será descrito o desenvolvimento de uma cela de Hull rotatória multieletródica (CHRM). Esta cela foi projetada para permitir o monitoramento dos potenciais de deposição da liga Ni-Zn ao longo do cátodo, para assim se conhecer a relação entre o potencial de deposição e a composição da liga. Os resultados obtidos possibilitarão a construção de uma curva de calibração para análise de cátodos de 200 cm² de área sem necessidade de se destruir o eletrodo para fazer análises químicas. Esta liga é intensamente utilizada como precursora de eletrodos de níquel de alta área que apresentam uma atividade maior frente à reação de desprendimento de hidrogênio que os eletrodos de níquel fosco e, portanto, possuem aplicação tecnológica direta como cátodo para a indústria de eletrólise alcalina da água e para a indústria de cloro/soda cáustica⁷.

Sendo assim, é de importância fundamental conhecer a influência das variáveis de deposição, em particular do potencial, para planejar a confecção de ligas com composição definida.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Descrição da Cela

As figuras 2 e 3 mostram desenhos da CHRM. A cela, que é feita em vidro Pyrex, possui um anteparo na forma de copo de vidro que envolve o cátodo, e que fica totalmente imerso no eletrólito. Este anteparo tem como função promover um aumento das distâncias entre os eletrodos e com isso produzir uma variação maior de densidades de corrente ao longo do cátodo sem recorrer a um aumento nas dimensões da cela.

A cela é dotada de uma tampa construída com Nylon, com quatro parafusos de fixação dos eletrodos de referência e com furos adequados para acomodação do cátodo rotatório, do contato do ânodo e de quatro eletrodos de referência. Esta tampa é mostrada na figura 3.

O eletrodo rotatório, cujo desenho é mostrado na figura 4, é composto de um eixo de aço inoxidável 316 dotado de uma rosca que permite a fixação dos quatro anéis de cobre e também dos isolantes feitos em Teflon que são colocados entre esses anéis. Como um eletrodo rotatório do tipo cilindro gera, nas condições do experimento, apenas um fluxo laminar da solução, na extremidade inferior do eletrodo foi colocada uma hélice feita em resina epoxi. Este arranjo permite uma melhor agitação da solução, num regime turbulento, principalmente no interior do anteparo na forma de copo.

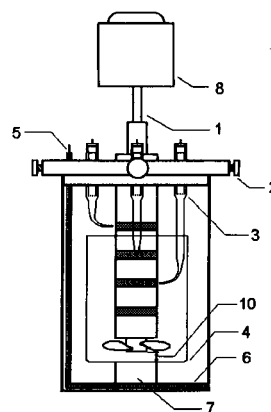


Figura 2. Desenho esquemático da cela de Hull Rotatória Multieletródica montada: 1- Eletrodo rotatório, 2- parafuso de fixação, 3- eletrodo de referência, 4- anteparo, 5- contato do ânodo, 6- ânodo, 7- suporte do anteparo.

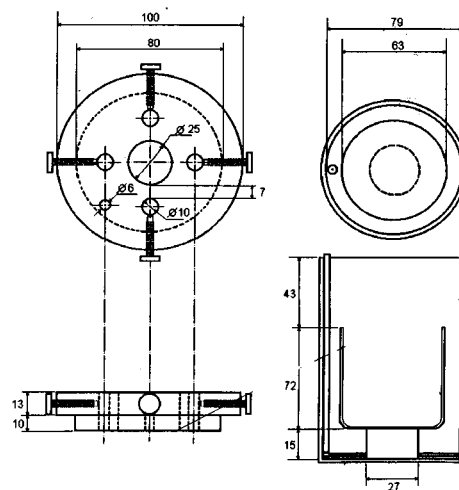


Figura 3. Detalhes técnicos do desenho esquemático mostrado na Figura 2: A- tampa da cela. B- corpo da cela contendo o ânodo e o anteparo.

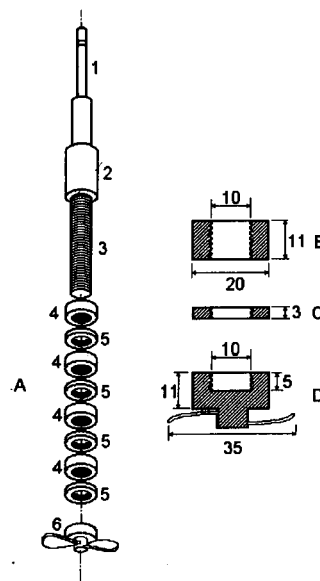


Figura 4. Detalhes do eletrodo rotatório. (A) - vista explodida do eletrodo: 1- eixo de aço inox, 2- isolante fixo, 3- rosca, 4- isolantes, 5- anéis de cobre, 6- hélice. (B) - Detalhe do isolante, (C) - Detalhe do anel, (D) - Detalhe da hélice.

Para medir os potenciais foram utilizados quatro eletrodos de Calomelanos Saturados (ECS) com capilares de Luggin de comprimentos adequados para posicioná-los frente a cada anel do cátodo, durante as eletrodeposições.

2. Metodologia de utilização da CHRM

Inicialmente os anéis de cobre foram polidos com lixa d'água granulação 400, desengraxados com acetona pura e rosqueados no eixo de aço, intercalando os isolantes de Teflon. Para se conhecer a relação entre o potencial de deposição e a composição da liga Ni-Zn, foram feitos eletrodepósitos sobre os cátodos da CHRM a partir de um banho de Watts (330 g/L NiSO₄, 45 g/L NiCl₂ e 37 g/L H₃BO₃) modificado com 20 g/L de ZnCl₂. Esta composição de banho apresenta uma relação de Ni para Zn de 10:1 átomos por cento. Duas densidades de correntes distintas foram utilizadas para ampliar a faixa de composição de Zn no depósito e o potencial de deposição medido. Assim, foram feitos experimentos com 25 e 50 mA/cm². Devido às diferentes distâncias entre cada anel do cátodo e o ânodo, estas densidades de corrente se distribuíam de maneira desigual ao longo do eixo rotatório, gerando várias deposições simultâneas com diferentes densidades de corrente. As densidades de corrente foram calculadas a partir da área total exposta dos anéis, sendo estes designados pelas letras *a*, *b*, *c* e *d*, nesta ordem, da parte mais alta para a parte mais baixa do cátodo.

Em todos os experimentos, manteve-se a temperatura do banho a 50°C, com a deposição sendo feita durante 60 min e com o eletrodo girando a uma velocidade de 700 rpm. Os potenciais foram monitorados, a cada 5 min, em um multímetro digital Fluke modelo 8050A.

Após cada experimento, os anéis foram removidos e os depósitos dissolvidos em ácido nítrico 10% (V/V). Em seguida, foi feita a análise do teor de Ni e de Zn por polarografia de pulso diferencial em um polarógrafo EGG&PARC modelo 384B acoplado a um eletrodo gotejante EGG&PARC modelo 303A.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5 mostra a variação dos potenciais em função do tempo, para cada segmento do cátodo, durante a eletrodeposição da liga Ni-Zn a 25 e a 50 mA cm⁻². Pode-se verificar uma variação mais acentuada dos potenciais apenas nos primeiros instantes, tornando-se praticamente constante durante a deposição. Desta forma pode-se postular um potencial único e diferente para cada anel do cátodo. Os valores determinados dependem da posição dos anéis, ou seja, da densidade

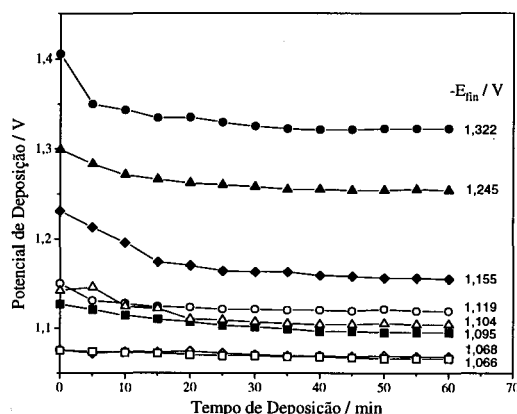


Figura 5. Potenciais dos diferentes eletrodos durante a eletrodeposição da liga Ni-Zn em função do tempo, para experimentos feitos a: 50 mA cm⁻² (símbolos cheios) e 25 mA cm⁻² (símbolos vazios). Os símbolos utilizados referem-se aos anéis: a - círculos, b - triângulos, c - diamantes e d - quadrados.

de corrente que circula em cada segmento do eletrodo. Como era de se esperar, o maior potencial é relacionado com a maior densidade de corrente, no anel superior do cátodo. Este eletrodo apresenta uma menor distância das linhas de campo em relação ao ânodo e, portanto, uma maior densidade de corrente.

Após a remoção dos anéis e dissolução dos eletrodepósitos com ácido nítrico, a concentração de Ni e de Zn na solução foi determinada por polarografia de pulso diferencial. Para isto, as amostras foram diluídas em uma solução de NH₄Cl 1M + NH₄OH 1 M. Os polarogramas foram registrados a 2 mV s⁻¹ com uma altura de pulso de potenciais de 20 mV, em um intervalo de potenciais entre -0,85 até -1,45 V vs Ag/AgCl. Utilizou-se uma curva padrão obtida com soluções padrão de Ni e de Zn.

A tabela 1 resume os resultados das análises químicas da liga depositada juntamente com os potenciais finais de deposição em cada anel. A partir da tabela 1, foi construído o gráfico que é mostrado na figura 6 onde se observa uma relação linear entre potencial de deposição e composição da liga Ni-Zn. Resultados de outro trabalho desenvolvido neste laboratório¹¹ mostraram que a deposição anômala de Zn é observada para potenciais mais catódicos do que -1,0 V. Por outro lado, a composição de Zn no depósito, observada no gráfico da figura 6, variou entre 78 e 62 atms % em relação ao Ni. Esta proporção de Zn no depósito é cerca de 23 vezes maior do que aquela observada no banho. Assim, na faixa de potenciais apresentada na figura 6, o caráter anômalo da deposição do Zn fica bem definido. Este caráter anômalo da cinética de deposição conjunta de Ni e Zn permitia supor um comportamento muito mais complexo para a variação do potencial com a composição da liga. Entretanto, a relação linear obtida pode ser justificada pela pequena faixa de variação de densidade de corrente aplicada (25 e 50 mA cm²) e à falta de variação na concentração

Tabela 1. Composição da liga Ni-Zn em função do potencial de deposição sobre os anéis *a*, *b*, *c* e *d*.

<i>i</i> _{aplicada} /mA cm ⁻²	Anel	E /V	Teor de Ni % átomos	Teor de Zn % átomos
50	<i>a</i>	-1,322	38	62
50	<i>b</i>	-1,254	36	64
50	<i>c</i>	-1,155	28	72
50	<i>d</i>	-1,095	24	76
25	<i>a</i>	-1,119	24	76
25	<i>b</i>	-1,104	25	75
25	<i>c</i>	-1,068	23	77
25	<i>d</i>	-1,066	23	78

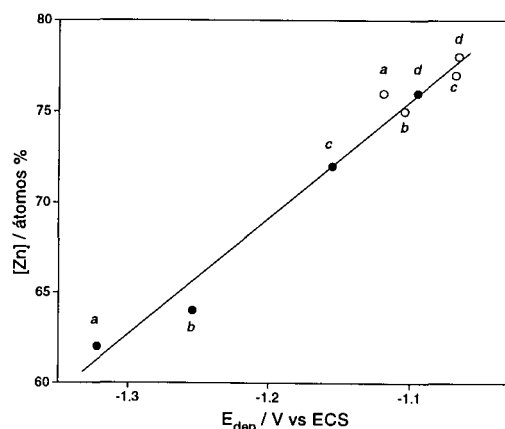


Figura 6. Composição da liga Ni-Zn em função do potencial de deposição. Pontos obtidos dos experimentos com: (●) 50 mA cm⁻² e (○) 25 mA cm⁻² de densidade de corrente de deposição. As letras em itálico representam os anéis *a*, *b*, *c* e *d*.

de fons metálicos utilizada no banho. Entretanto, a importância do gráfico mostrado na figura 6 reside na possibilidade de usá-lo como uma curva de calibração para a determinação da composição, em diversas regiões dos macroeletrodos, um método não destrutivo e que possibilita o planejamento e obtenção de eletrodepósitos com composição conhecida.

CONCLUSÕES

O problema de se planejar uma superfície catalítica ideal para um dado tipo de reação eletroquímica ganhou uma nova ferramenta com os resultados descritos neste trabalho. Especificamente, para a aplicação na reação de desprendimento de hidrogênio (que é fortemente dependente da natureza e da morfologia da superfície electrocatalítica) pode ser planejada e depositada uma liga de Ni-Zn com uma morfologia específica, isto é com um fator de rugosidade determinado "a priori". O fator de rugosidade deste tipo de superfície é obtido pela remoção química do zinco, após a eletrodeposição. Assim, teoricamente, e até uma certa composição, quanto mais zinco no depósito maior a rugosidade obtida. Naturalmente, quanto mais rugoso maior a atividade desta superfície frente à reação de desprendimento de hidrogênio. Entretanto o aumento da rugosidade também implica numa maior fragilidade mecânica do depósito. Assim, a otimização desta composição pode agora ser realizada e acompanhada durante a eletrodeposição pelo monitoramento do potencial de deposição observado no eletrodo. A curva de calibração obtida com a utilização da cela de Hull rotatória multieletródica é a ferramenta necessária para este monitoramento.

A aplicação desta metodologia para a obtenção de novas ligas eletrodepositadas, com composição e/ou morfologias determinadas é direta, necessitando para isto apenas a adequação dos parâmetros experimentais na obtenção da curva de calibração potencial vs composição com a CHRM. Assim, com novos banhos de deposição, diferentes densidades de corrente, temperaturas e valores de pH podem-se obter curvas de

calibração para diferentes depósitos como Ni-Fe, Ni-Co-Zn, Ni-Sn e outros de grande interesse tecnológico.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer ao CNPq pelas bolsas de estudo e pesquisas e à FINEP/PADCT pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Brenner, A.; *Electrodeposition of Alloys*; Academic Press: New York, 1963, vol. 1.
2. Swathirajan, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *221*, 21.
3. De Giz, M. J.; Silva, J. C. P da; Ferreira, M.; Machado, S. A. S.; Ticianelli, E. A.; Avaca, L. A.; Gonzalez, E. R.; In *Hydrogen Energy Progress*; Veziroglu, T. N.; Takahashi, P. K., Eds.; Pergamon Press: New York, 1990, Vol. 8, p. 405 e referências citadas no artigo.
4. De Giz, M. J.; Silva, J. C. P da; Ferreira, M.; Machado, S. A. S.; Ticianelli, E. A.; Avaca, L. A. e Gonzalez, E. R.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1992**, *17*, 725.
5. De Giz, M. J.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. e Gonzalez, E. R.; *J. App. Electrochem.*, **1992**, *22*, 973.
6. Cerne, J. L.; "Nova Metodologia na Ampliação de Escala na Eletrodeposição de Ni de Alta Área", Dissertação de Mestrado, IQSC-USP, 1994.
7. Pletcher, D.; Walsh, F. C.; *Industrial Electrochemistry*; Chapman & Hall, New York, 1990, 2nd ed.
8. Matlosz, M.; Creton, C.; Clerc, C. e Landolt, D.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3015.
9. Madore, C.; West, A. C.; Matlosz, M. e Landolt, D.; *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 69.
10. Degrez, M.; Duchêne, A.; Fontana, A. e Winand, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 1285.
11. Silva, S. B.; Dissertação de Mestrado, IQSC-USP, em preparação.

Publicação Financiada pela FAPESP