

Aluno: Flavio Margarito Martins de Barros
Prof. Orientador: David Mendez Soares
Prof. Responsável pela Disciplina: José Joaquin Lunazzi

RA: 016120

Relatório Parcial Disciplina F-809 **“Eletrodeposição de níquel em superfícies metálicas”**

Referências:

[1] Bard, Allen J. “Electrochemical Methods” - apresenta os conceitos básicos de eletroquímica.

[2]O. Teschke:..Soares, David M., “Electrodeposition of Nickel by an Asymmetric Periodically Reversed Step Current”- apresenta um exemplo de eletrodeposição de níquel.

[3]Robert Greef – Review Article - “Instruments for use in electrode process research”- apresenta conceitos básicos sobre potenciostatos.

[4]Datasheet CA3140 - <http://www.intersil.com/data/fn/fn957.pdf#search=%22CA3140%22>

[5]Datasheet LM318 - <http://www.ee.washington.edu/stores/DataSheets/linear/lm318.pdf#search=%22LM318%22>

1 – Resumo

O trabalho consiste na construção de uma cela eletroquímica de vidro na qual vai se fazer à eletrodeposição de níquel e porventura mais um outro metal, provavelmente cobre. O projeto se divide na construção da cela eletroquímica propriamente dita, que vai ser de vidro e terá uma tampa de PVC com “furos” para os três eletrodos na cela, do eletrodo de referência que será do tipo Ag/AgCl, e de um potenciostato que manterá um regime de tensões determinado. No momento estou trabalhando no circuito do potenciostato.

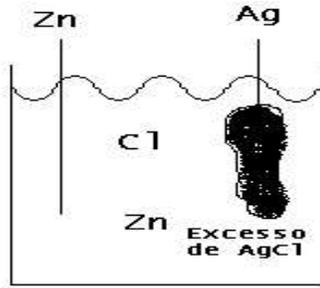
2 – Descrição

Como o projeto consiste basicamente na construção de uma cela eletroquímica e de seu uso para eletrodeposição de um metal, precisamos entender seu funcionamento e utilização.

Uma cela eletroquímica é geralmente constituída de dois eletrodos e pelo menos uma fase de eletrólito. Eletrólitos são fases em que a carga se movimenta na forma de íons e eletrodos são fases onde a carga se movimenta por meio dos elétrons. Em geral existe uma diferença de potencial entre os dois eletrodos.

Numa cela típica, como a desse trabalho, temos duas interfaces: entre o eletrólito e cada um dos eletrodos. Em cada uma dessas interfaces ocorrem semi-reações que descrevem as mudanças que ocorrem na cela. Na maior parte do tempo estamos interessados em somente uma das semi-reações, e o eletrodo em que ela ocorre é chamado de *working electrode* (eletrodo de trabalho). Para nos focarmos somente nessa semi-reação à outra metade da célula deve ser constituída de tal forma que as fases tenham uma composição constante. Esse eletrodo, onde a composição das fases é constante, é o eletrodo de referência que em nosso trabalho é do tipo Ag/AgCl.

Fig 1



Quando o potencial de um eletrodo de interesse é medido contra um eletrodo de referência durante a passagem de corrente, um aumento da voltagem igual a iR_s será sempre incluído no potencial medido. R_s é a resistência da solução entre os eletrodos que podemos considerar se comportar como uma resistência ideal. Aplicando um potencial externo de magnitude E_{apl} com um fonte de tensão, uma corrente é forçada pela célula e um potencial entre os eletrodos varia para um valor E .

$$E_{apl} = E + iR_s$$

Onde iR_s é devido à solução.

Na maior parte do tempo estamos interessados na reação que ocorre em somente um eletrodo, tal que uma célula experimental pode ser composta do eletrodo de interesse, o *working electrode* e um eletrodo de referência, o *reference electrode*. Se a passagem de corrente não afeta o potencial do eletrodo de referência, o E do *working electrode* é dado pela equação acima. Sob condições em que iR_s é pequena, esse arranjo da célula pode ser usado para determinar uma curva i - E , com E tomado como E_{apl} ou corrigido por uma pequena parcela iR_s .

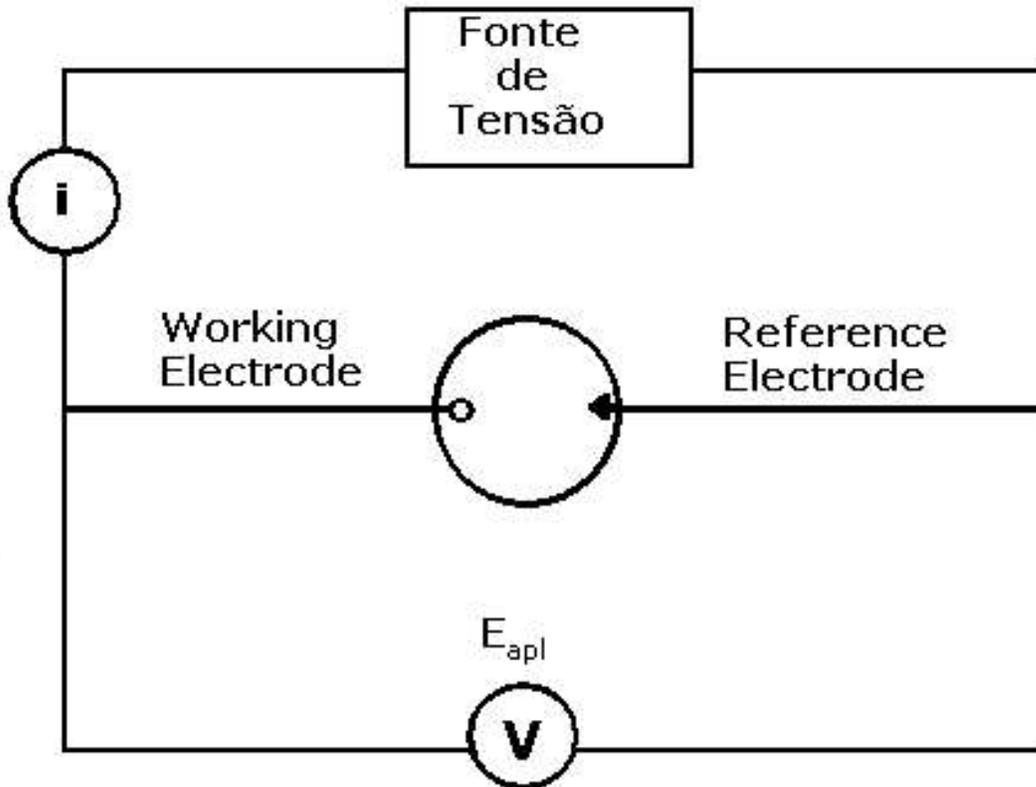


Fig 2

Em experimentos onde iR_s pode ser alto, um arranjo de célula com três eletrodos é preferível.

Nesse arranjo a corrente passa entre o *working electrode* e um eletrodo auxiliar, o *counter electrode*. O eletrodo auxiliar pode ser qualquer eletrodo desejado porque suas propriedades eletroquímicas não afetam o comportamento do eletrodo de interesse. Ele é usualmente escolhido de forma a não produzir substâncias por eletrolise que poderiam chegar à superfície do *working electrode* causando reações de interferência.

O dispositivo usado para medir ou monitorar a diferença de potencial entre o *working electrode* e o *reference electrode* deve ter uma alta impedância de entrada de entrada tal que uma corrente desprezível seja drenada pelo *reference electrode*.

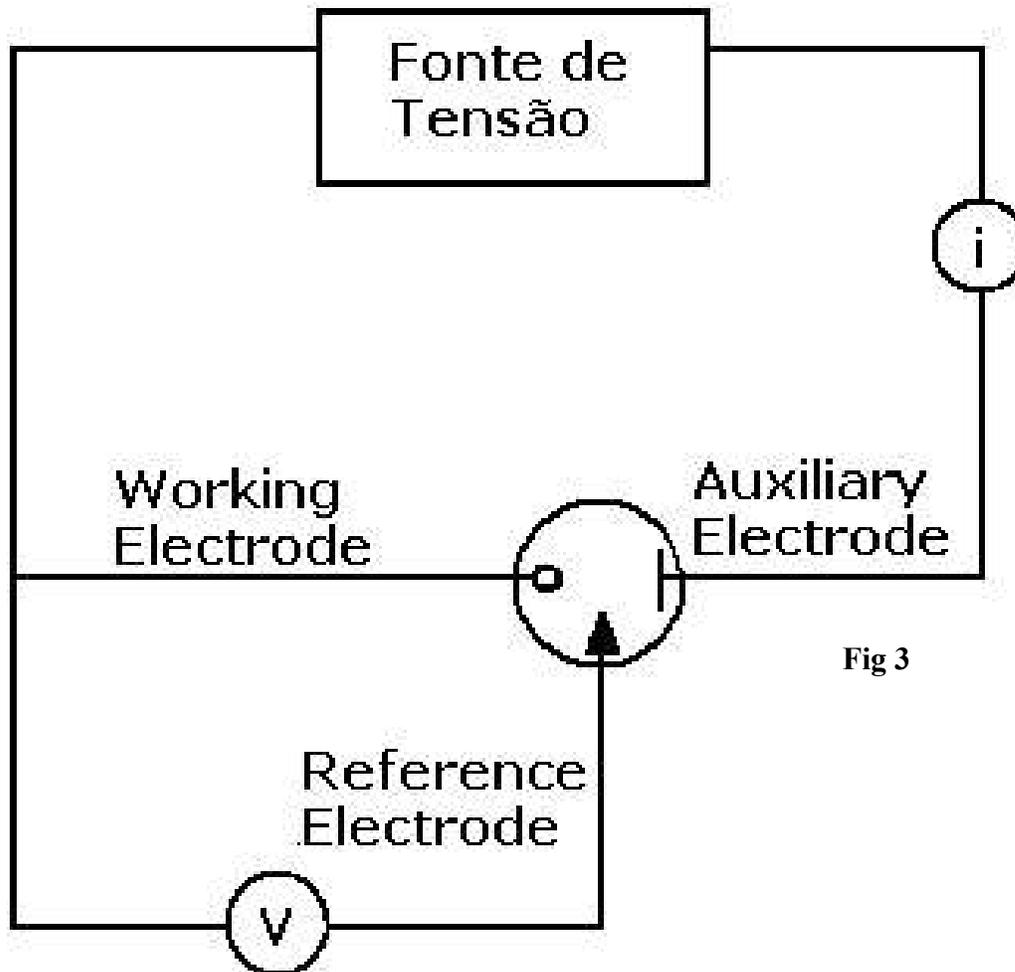


Fig 3

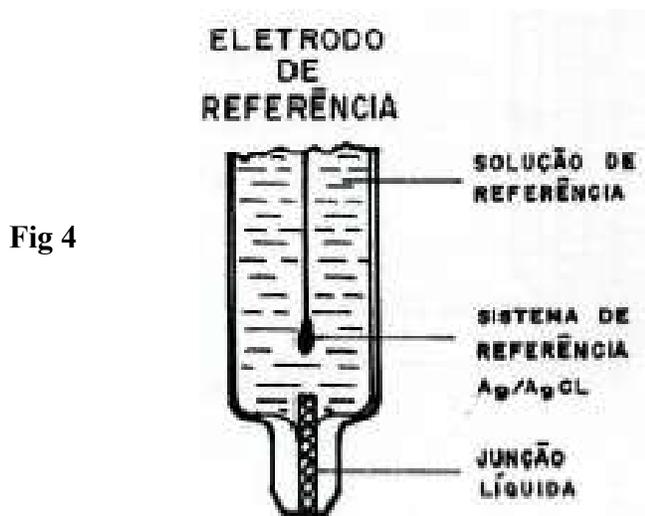
Desde que praticamente quase nenhuma corrente passa pelo eletrodo de referência, seu potencial permanecerá constante e igual a do circuito aberto. Também a contribuição de iR_s ao potencial medido será muito pequena. Esse arranjo da cela com três eletrodos é usado em muitos experimentos eletroquímicos, como também o deste trabalho.

2.1.0 – O eletrodo de referência

O eletrodo de referência a ser utilizado nesse trabalho será do tipo Ag/AgCl e será preparado pelo seguinte procedimento:

1. Limpar fio de Ag em 1M de HNO₃ por alguns minutos. Pode-se realizar primeiro um polimento com lixa e só depois colocar eletrodo na solução de ácido. A solução também pode ser amoníaco.
2. Eletrolisar o fio em modo galvanostático numa solução de 0,1 M HCl +0,4 mA/cm² por 30min. O resultado deve ser uma camada acastanhada, esbranquiçada ou amarelada no fio. Esta não deve ser muito fina nem muito grossa (no entanto, é melhor que seja mais grossa para suportar por mais tempo).
3. Colocar o Ag/AgCl numa solução de KCl saturada, se houver colocar um pouco de AgCl nessa solução, e deixar ao abrigo da luz durante 3-4 dias.
4. Medir o potencial (deve dar +0.222 V vs SHE ou +0.045 V vs SCE). Se o potencial já estiver certo, colocar num tubo de vidro ou plástico com uma membrana, que deve conter solução de KCl saturada ou de 3M. Se o valor estiver próximo do esperado, deixar mais uns dias conforme descrito no ponto 3.

Esse eletrodo vai ficar num encapsulamento de vidro imerso numa solução de KCl. Na ponta do encapsulamento de vidro haverá um vidro poroso para garantir o contato do eletrodo com a solução.



2.1.1 – Cella eletroquímica

A cela será um tubo de vidro com uma tampa de PVC, que é mais barato que Teflon, com três furos para os três eletrodos. O eletrodo de referência vai ser do tipo descrito acima, o *working electrode* será um fio de ouro e o contra eletrodo um fio de cobre.

Esses eletrodos estarão imersos numa solução que conterá íons de níquel e cobre que serão depositados no eletrodo de trabalho.

2.2.0 – Fundamentos do Controle do potencial

No arranjo da figura 3 a corrente na cela é variada manualmente enquanto o potencial é observado. Para que o sistema seja capaz de seguir um programa de potencial (por exemplo, manter a

célula com pontencial constante) um mecanismo que se auto corrija é necessário para substituir a fonte de tensão. Um controle genérico que poderia ser feito é como o da figura abaixo:

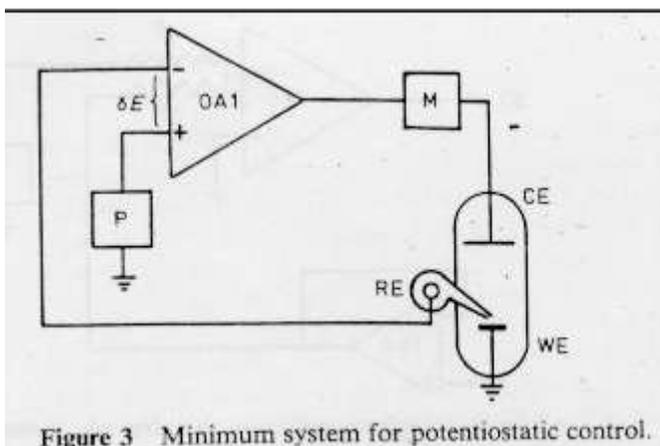


Fig 5

P é a fonte de programa de potencial, isto é, pode ser um gerador de onda cuja saída é a mesma desejada para a variação do potencial WE-RE e M é o medidor de corrente.

Esse circuito é o modo mais simples de controlar o pontencial entre os dois eletrodos onde o potencial desejado entre WE-RE é programado em P. Qualquer diferença δE entre esse potencial e o potencial WE-RE é amplificada no sentido invertido de forma que na saída do operacional é aplicado um potencial a CE na direção correta para minimizar a diferença δE . A corrente resultante sendo medida em M. Esse arranjo trabalha dinamicamente, isto é, ele responderá a uma mudança no valor de P e a máxima taxa de mudança sendo determinada pela frequência de resposta do operacional. Esse circuito é um circuito prático que pode ser utilizado para algumas aplicações.

O operacional pode utilizar uma entrada FET que drena muito pouca corrente como por exemplo, o CA3140 utilizado nesse projeto. Ainda pensando nesse problema do dreno de corrente pode ser utilizado um seguidor de tensão como um isolador ou transformador de impedância para bufferizar o eletrodo de referência. Essa técnica foi utilizada no circuito da figura 8.

2.2.1 – Potenciostato

Comecei o trabalho experimental propriamente dito com a construção do potenciostato.

Vai ser um pontenciostato simples, somente três operacionais, e vai possibilitar a entrada de dois sinais simultaneamente.

Primeiramente montei e testei o circuito abaixo:

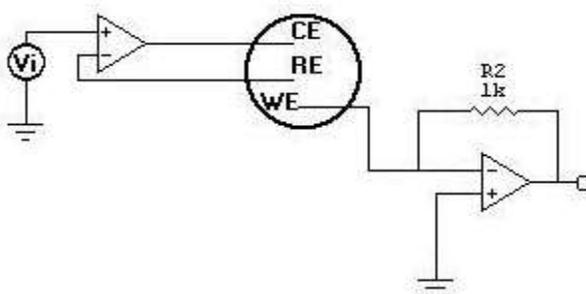


Fig 6

Um circuito simples e funcional que possibilitava além do controle da tensão, obter a corrente pela saída.

Esse circuito foi testado e montado, mas acabamos optando por um mais completo e funcional:

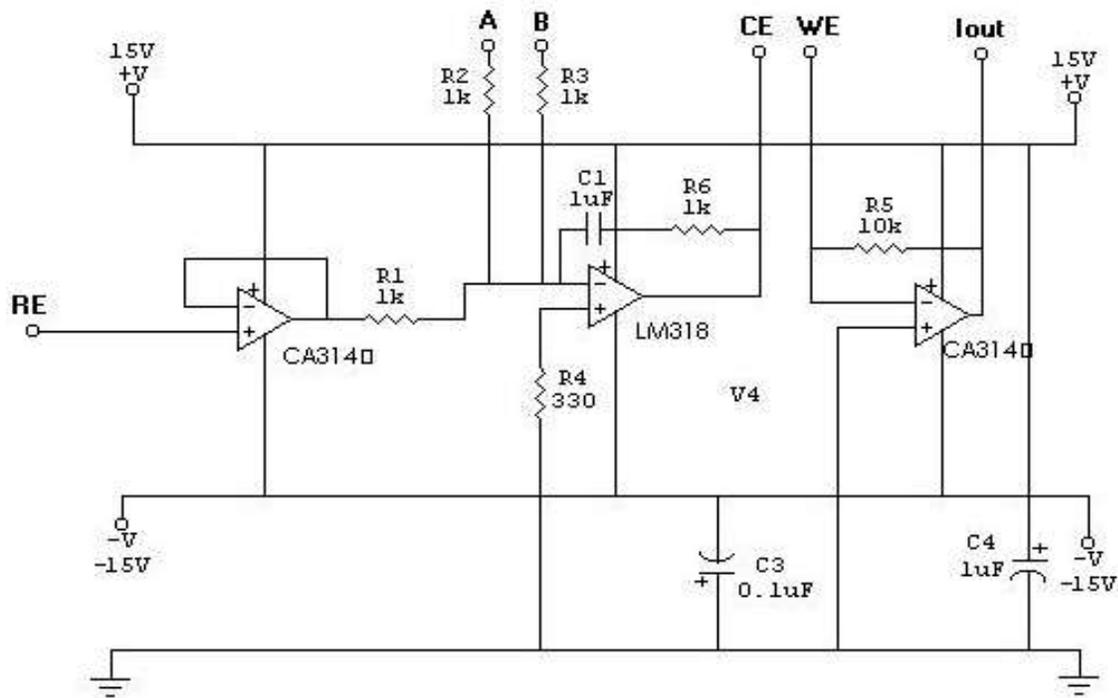


Fig 7

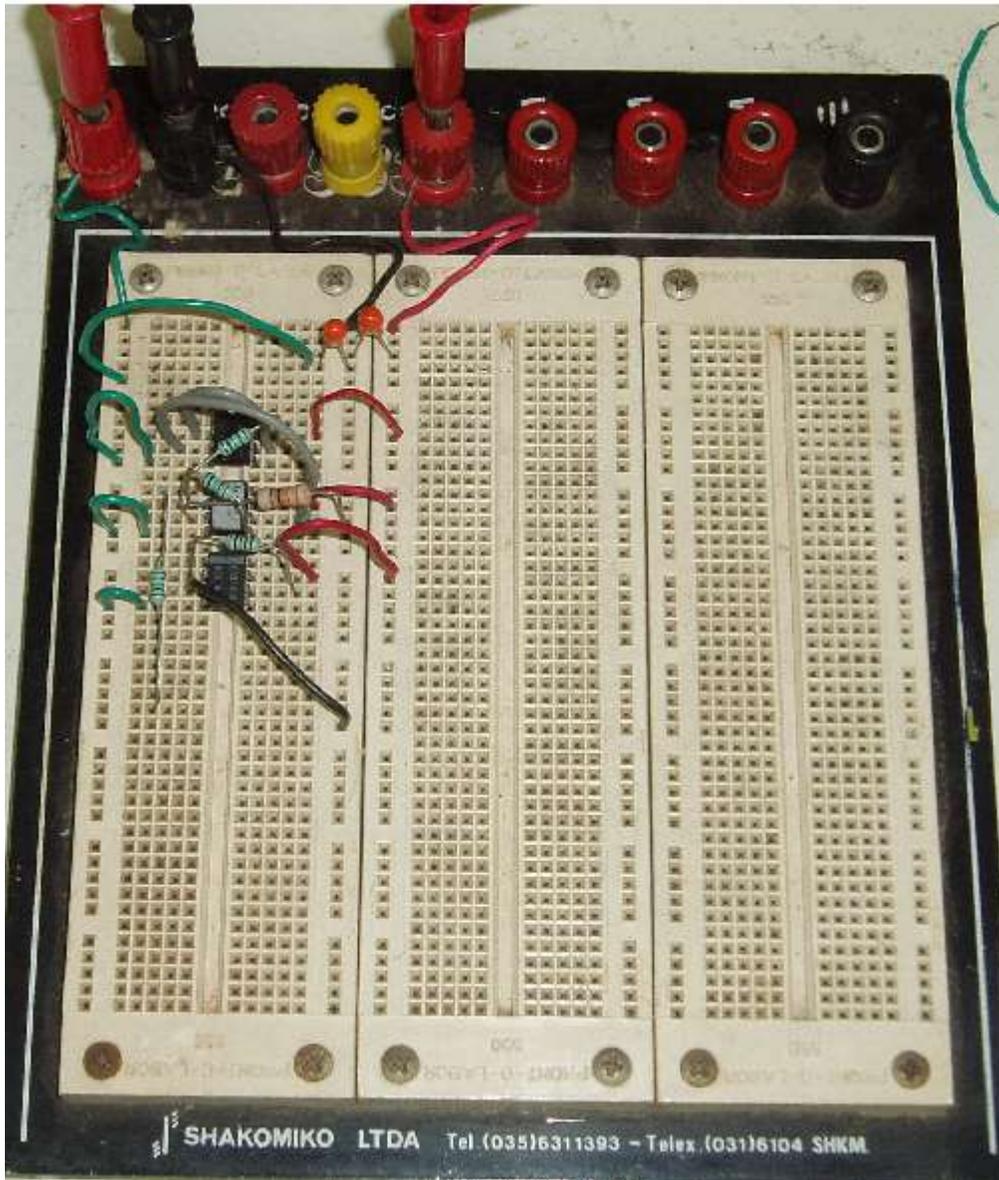
Ele possui duas entradas, A e B, que podem ser usadas simultaneamente, também possibilita medir a corrente em I_{out} . Os capacitores C3 e C4 têm função de eliminar qualquer ruído.

Observe que o *working electrode* está ligado a uma terra virtual (quase não drena corrente) de modo que na saída podemos medir a corrente na solução.

A realimentação no LM318 foi feita com um capacitor de tal forma que o ganho do operacional varie com a frequência, isto é, para mais altas frequências o ganho diminui.

3 – Testes e Resultados

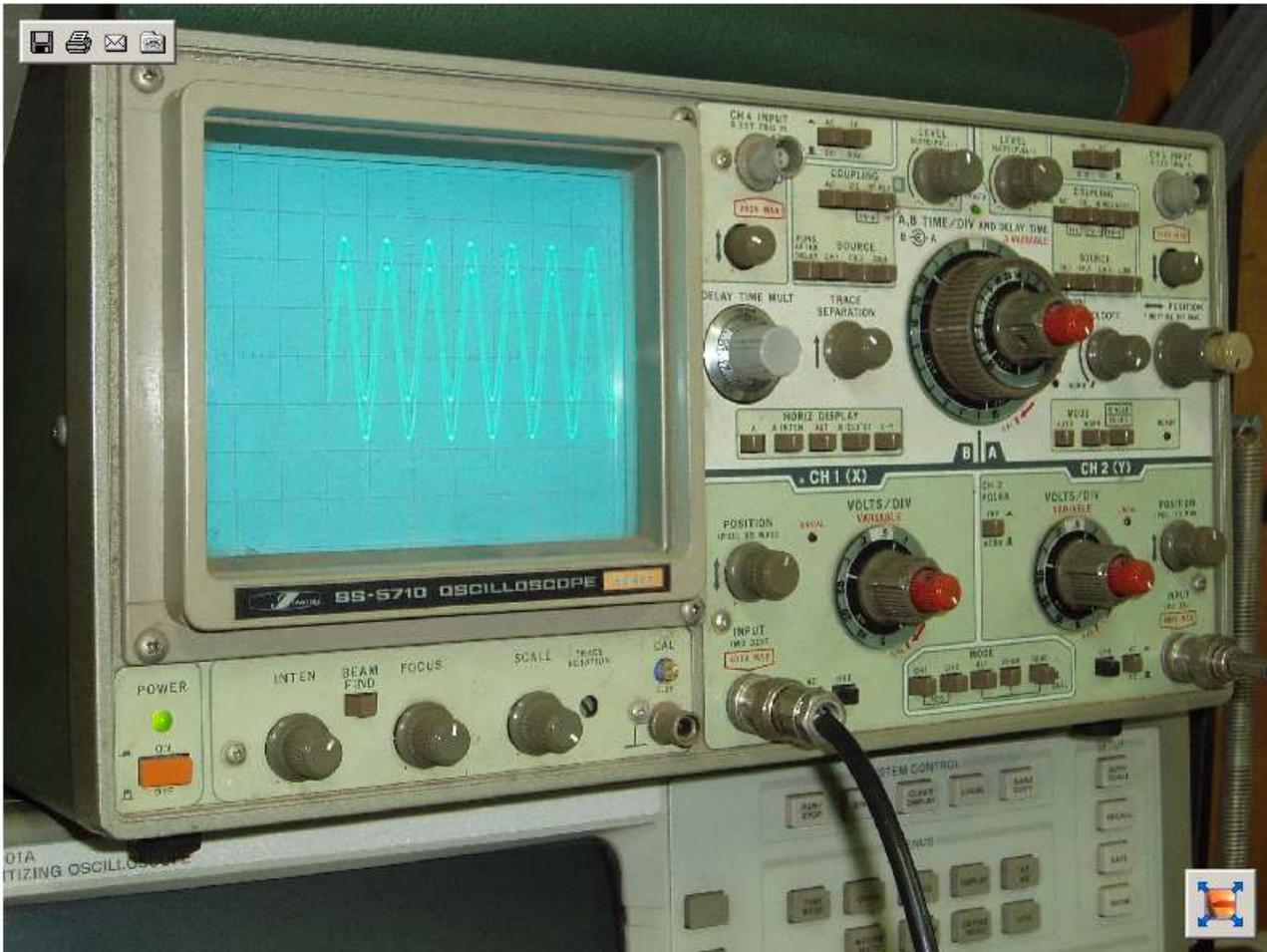
O circuito acima já foi montado e testado para um bom range de frequências. Mostrou-se bom e confiável.



Fiz os testes utilizando um gerador de sinais, na próxima página, com o qual entrei com tensões de aproximadamente 1volt, que é mais ou menos o valor que irei usar no trabalho. Também variei a frequência de uma dezena de Hertz até quase 1MHz com boa resposta do circuito. As curvas no osciloscópio são as dos dois canais em modo chop, isto é, aparecem as duas curvas. O potenciostato como mostrado, consegue manter na saída o mesmo regime de tensões.

Os operacionais utilizados no potenciostato foram CA3140 e o LM318. Seus manuais estão nas referências [4] e [5]. Utilizamos o CA3140 onde era necessário um baixo dreno de corrente, ainda que este seja mais caro que o LM318. O último foi usado como interface com os dispositivos que geram o regime de tensão e por isso não havia necessidade de utilizar um CA3140.





O circuito será soldado numa placa como essa onde ficará numa caixa com as saídas.



4 – Conclusão e comentários sobre o andamento do projeto

A primeira parte já foi concluída, que era a construção do potenciostato. A segunda etapa será construir a cela propriamente dita que é somente o recipiente de vidro com a tampa, e o eletrodo de referência.

Inicialmente pretendia fazer eletrodeposição somente de níquel, mas agora pretendo fazer também com o cobre e obter curvas i - E para os dois metais.