ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL EM MEIO DE SULFATO

Ana Isabel de Carvalho Santana

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D. Sc.

Dr^a. Susana Losada Díaz, D. Sc.

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D. Sc.

Dr. Alberto Pires Ordine, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL MARÇO DE 2006

SANTANA, ANA ISABEL DE CARVALHO

Estudo Cinético da Eletrodeposição de Níquel em Meio de sulfato [Rio de Janeiro] 2006

X, 53 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006) Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE 1. Eletrodeposição do Níquel

2. Efeito do pH

I. COPPE/ UFRJ II. Título (Série)

"Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam e a prova das coisas que não se vêem." Hebreus 11:1

Dedico esta Dissertação Primeiramente a Deus, pela infinita misericórdia, da qual não sou merecedora E pelas oportunidades que tem colocado em minha vida. A D. Arlete, "**mãe, amiga, irmã**" A pessoa que sempre me anima, me dá força E pela qual eu tenho vontade de lutar. Te amo mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me feito chegar até aqui, por cuidar de mim e daqueles que amo.

A minha mãe, pelo esforço, incentivo, confiança e amor. Por acreditar em mim e por ter me ensinado com o seu exemplo de vida, a lutar para conseguir atingir meus ideais. Ao meu pai e irmão, eu amo muito vocês dois.

Às duas irmãs do coração, aquelas que Deus colocou em minha vida, *Maga e Noca*, obrigada pelo amor, companheirismo e paciência. Sem vocês a caminhada seria mais difícil.

A Susana pela cuidadosa orientação e total apoio no desenvolvimento da minha dissertação, como pela amizade que demonstrou desde que nos conhecemos.

Agradeço ao meu orientador, professor Oscar pela oportunidade e pelo apoio no desenvolvimento da minha dissertação.

Ao professor Oswaldo, pela valiosa ajuda na discussão dos resultados.

A Marília e Marcelo, vocês são o exemplo de boa vontade, amizade e coragem. Amo muito vocês dois, obrigada. A minha amiga também sergipana Iranildes, você é dez.

A Edilea (Didi), pela ajuda de sempre.

A todos os amigos do laboratório pelo carinho e pelo excelente ambiente de trabalho.

Aos meus amigos da 5^a Igreja Presbiteriana Independente do Rio de Janeiro, pelo apoio e ajuda de sempre. Especialmente à Israel, pela ajuda constante.

Ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido para o desenvolvimento desta dissertação.

v

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc).

ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL EM MEIO DE SULFATO

Ana Isabel de Carvalho Santana

Março/ 2006

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A eletrodeposição de níquel foi sistematicamente investigada em soluções ácidas de sulfato, sob a influência do pH da solução. Neste sentido, curvas de polarização, medidas de impedância eletroquímica e medidas de pH interfacial foram obtidas em diferentes valores de pH da solução. Observou-se a existência de duas regiões distintas nas curvas de polarização, uma região não linear, onde predomina a redução de H⁺ seguida de uma região linear onde a deposição de Ni ocorre com alta eficiência. Duas diferentes tendências foram verificadas em função do pH. Nas curvas obtidas em pH de 1 a 3 a parte linear da curva foi deslocada para potenciais mais catódicos com o aumento do pH. Contudo, para pH entre 4 e 6 o oposto foi observado. Os diagramas de impedância corroboraram com esta diferença de comportamento. Na faixa de pH 1-3, além do arco relacionado à relaxação da dupla camada, constatou-se a existência de um arco indutivo (~1Hz) seguido por um capacitivo a mais baixas freqüências. Entre os valores de pH 4 e 6, o comportamento mudou, apresentando um arco capacitivo (1-5 Hz) seguido de um indutivo no domínio de baixas freqüências. Nesta faixa de pH, verificou-se um aumento na complexidade dos diagramas obtidos em altas polarizações. As medidas de pH interfacial mostraram uma alcalinização da superfície do eletrodo durante a eletrodeposição de Ni. Os resultados permitiram sugerir que, na faixa de pH entre 1 e 3, a eletrodeposição ocorreria através de um intermediário do tipo [NiHSO4]ads, enquanto que, para um pH do seio da solução igual ou maior que 4 a deposição se daria mediante a adsorção de dois intermediários, $[Ni(OH)]_{ads} \in [Ni(OH)_2]_{ads}$.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

STUDY KINETIC OF THE ELECTRODEPOSITION OF THE NICKEL IN SOLUTIONS OF SULFATE

Ana Isabel de Carvalho Santana

March/ 2006

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Nickel electrodeposition was systematically investigated in acid sulfate electrolytes as a function of solution pH. In this way, polarization curves, electrochemical impedance measurements as well as interfacial pH measurements were performed at different solution pH values. Two distinct regions were observed in the polarization curves: one linear region, wherein H⁺ reduction predominates followed by a linear region where Ni electrodeposition occurs with high efficiency. Moreover, two different trends were verified concerning the pH effect. For the curves obtained in the pH range of 1-3, the linear branch of the curves was shifted to more cathodic potentials with increasing pH. Conversely, for the pH range of 4-6, an opposite behavior was observed. Electrochemical impedance diagrams corroborate such behavior. For pH values from 1 to 3, besides the loop related to the double layer relaxation, the existence of a inductive loop (~1Hz) followed by a capacitive one at lower frequencies were detected. For the pH range of 4-6, the behavior changed and a capacitive feature (1-5 Hz) followed by an inductive one in the low frequencies domain were displayed. In addition, in this pH range, the complexity of the impedance diagrams increased with polarization increase. The interfacial pH measurements showed an electrode surface alkalination during Ni electrodeposition. From these experimental results it was possible to suggest that, in the pH range of 1-3, Ni electrodeposition would occur by means of an intermediate of the kind of [NiHSO₄]_{ads}. On the other hand, for a solution pH in the range of 4-6 the electrodeposition would take place through the adsorption of two species: $[Ni(OH)]_{ads}$ and $[Ni(OH)_2]_{ads}$.

ÍNDICE

Índice de Figuras	ix
I. Introdução	1
II. Revisão da Literatura	3
II-1 – Aspectos Gerais sobre o Efeito do pH na Eletrodeposição do Niquel	3
II-2 – Influência do Substrato, da Concentração de Ni ²⁺ e do Tipo de Ânion	6
II-3 – Mecanismo de Eletrodeposição do Níquel	8
III. Materiais e Métodos	18
III-1 – Soluções Eletrolíticas e Materiais	18
III-2 – Ensaios Eletroquímicos	18
III-3 – Medidas de pH Interfacial	20
IV. Resultados	22
IV-1 – Curvas de Polarização	22
IV-2 – Medidas de pH Interfacial	25
IV-3 – Medidas de Impedância Eletroquímica	27
IV-3.1 – Soluções em pH 1, 2 e 3	27
IV-3.1 – Soluções em pH 4, 5 e 6	32
V. Discussão dos Resultados	37
VI. Conclusões	47
VII. Referências Bibliográficas	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1: (a) Curvas de polarização obtida para soluções de NiCl₂ 1,22 M; (1) pH = 3
e (2) pH = 1,5; (b) diagramas de impedância obtidos para os pontos marcados na curva (1).

Figura II.2: (a) Curvas de polarização obtidas para soluções de sulfato: (1) 1,22 M de NiSO₄, pH = 3; (2) 1,22 M de NiSO₄, pH = 1,5; (3) 0,61 de NiSO₄ + 0,61 M de Na₂SO₄, pH = 3. (b)Diagramas de impedância obtidos para os pontos escolhidos nas respectivas curvas de polarização. 9

Figura II.3: (a) Curvas Potencial-Corrente obtidas para os eletrólitos em pH=3; (1) 1,22 M NiCl₂; (2) 1,07 M NiSO₄ + 0,15 M NiCl₂; (3) 1,22 M NiSO₄. (b) Diagramas de impedância obtidos nos pontos A, B e C da Figura II-1 para a mesma corrente (I = 1 mA) 10

Figura II.4: (a) Curvas de polarização obtidas em 1,22 M de NiCl₂ para (1) pH = 0,5, (2) pH = 1,5, (3) pH = 3 e (4) pH = 4,5. (b) Diagramas de impedância obtidos nos pontos A e B das respectivas curvas de polarização 11

Figura II.5: Diagrama de impedância da deposição de níquel em sulfato para pH = 4. 12

Figura II.6 : (a) diagrama de impedância obtido para NiCl₂ $5x10^{-3}$ M, pH 5. (b) diagrama de impedância obtido para NiCl₂ 0,01M, pH 5. 14

Figura III.1: Esquema experimental de obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica.

Figura III.2: Desenho esquemático da montagem utilizada na obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica. 20

Figura IV.1: Curvas de Polarização Catódicas obtidas numa solução 1,22 M de NiSO₄ sobre substrato de platina em pH: (**■**) 6; (**●**) 5; (**▲**) 4; (**□**) 3; (**○**) 2 e (Δ)1. 23 Figura IV.2: Curvas de polarização obtidas em (**■**) 1,22M de sulfato de níquel e

 (\circ) 1,22M de sulfato de sódio sobre eletrodo de (a) platina e (b) níquel. 24

Figura IV.3: Medidas de pH Interfacial, realizadas durante a eletrodeposição de Ni,sobre platina, em soluções em pH: (a) 6, (b) 5, (c) 4, (d) 3, (e) 2 e (f) 1.26

29 Figura IV.5: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 2. 30 Figura IV.6: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 3. 31 Figura IV.7: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 4. 34 Figura IV.8: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 5. 35 Figura IV.9 – Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 6. 36 Figura V.1: Curvas de polarização obtidas em 1,22 M de NiSO₄.6H₂O em pH (▲) 1, (●) 2 e (■) 3. 39 Figura V.2: Diagramas de impedância obtidos na parte linear da curvas de polarização obtidas em pH (a) e (b) 1, (c) e (d) 2, (e) e (f) 3. 40 Figura V.3: Curvas de polarização obtidas em 1,22 M de NiSO₄.6H₂O em pH (Δ) 4, (\circ) 5 e (□) 6. 43 Figura V.4: Diagramas de impedância obtidos na parte linear da curvas de polarização

Figura IV.4: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 1.

obtidas em pHs (a) e (b) 4, (c) e (d) 5, (e) e (f) 6 44

I – INTRODUÇÃO

No mundo atual, faz-se cada vez mais necessário o uso de revestimentos que apresentem uma alta resistência à corrosão, devido à agressividade do meio ambiente e às exigências do mercado consumidor. Os revestimentos metálicos se constituem em uma excelente alternativa, entre eles destacam-se os depósitos de Ni e suas ligas (ZnNi, ZnNiP, NiP, NiFe, NiCo) que são amplamente utilizados por apresentarem excelentes propriedades anticorrosivas e magnéticas. Tais depósitos são geralmente empregados sobre aço, latão, entre outros, a fim de melhorar as propriedades apresentadas por estes substratos. Em geral estes depósitos são obtidos por eletrodeposição, assim sendo, um melhor controle dos processos de eletrodeposição passa necessariamente pelo mecanismo envolvido. Além disso, no caso de depósitos de liga, para se obter o conhecimento acerca das etapas elementares envolvidas na codeposição, é necessário investigar o mecanismo individual de cada metal envolvido, neste caso especial, o mecanismo do Ni.

O mecanismo de eletrodeposição do Ni, a partir de soluções ácidas tem sido motivo de diversas investigações [22-23, 35-39, 40]. Há um consenso geral de que a eletrocristalização do Ni se dá em diversas etapas, que dependem de inúmeros fatores, tais como: pH, tipo do ânion, concentração de Ni²⁺, substrato e o uso de aditivos. Particularmente, EPELBOIN *et al* [36], que estudaram a eletrodeposição do Ni em eletrólitos de sulfato, cloreto e banho de Watts apenas nos valores de pH de 1,5 e 3, propuseram um modelo geral que pudesse descrever as reações interfaciais envolvidas na eletrodeposição de Ni. Os autores sugeriram a existência de sucessivas reações envolvendo a formação de espécies intermediárias que seriam responsáveis por processos de adsorção/dessorção na superfície catódica. Dessa maneira eles propuseram a formação de uma espécie Ni_{ads}^+ , que antecederia a redução do Ni. Esta reação ocorreria na presença da espécie H_{ads}^+ , cuja formação seria catalisada por Ni_{ads}^+ . Neste particular, a participação do H⁺ durante a eletrodeposição do Ni tem sido averiguada e confirmada por muitos autores [5-7, 19-20, 22, 35, 46], em especial através de medidas de pH interfacial [19, 46].

Contudo, apesar do grande número de investigações, é importante destacar que dentre os mecanismos reacionais propostos até os dias atuais, nenhum foi capaz de descrever completamente todos os aspectos da eletrodeposição do Ni. Recentemente,

ORDINE *et al* [39] verificaram, através da técnica de impedância eletroquímica, que os processos interfaciais que ocorrem durante a eletrodeposição de Ni a pH 4, não podem ser explicados, por exemplo, com base no modelo proposto por EPELBOIN *et al* [36], que é o mais difundido na literatura.

Tendo em vista a grande aplicabilidade industrial do Ni, e os fatos aqui comentados, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo sistemático, acerca da cinética envolvida no processo de eletrodeposição de Ni, tendo como variável experimental o pH da solução entre os valores 1 e 6, que permitisse contribuir de forma decisiva para o estabelecimento de um mecanismo mais completo e abrangente.

Durante o desenvolvimento experimental foram realizadas curvas de polarização, medidas de impedância eletroquímica e medidas de pH interfacial. Com base nestes resultados, foi possível avaliar a cinética das reações durante a eletrodeposição, bem como verificar de forma mais clara a participação dos íons H⁺, durante o processo.

O corpo desta dissertação está organizado da seguinte forma: no capítulo I, encontra-se esta introdução. O capítulo II traz a revisão bibliográfica, contendo uma discussão dos principais trabalhos encontrados na literatura acerca do processo de eletrodeposição e das propriedades dos depósitos de Ni. O capítulo III descreve a metodologia experimental utilizada. No capítulo IV, encontram-se descritos os resultados obtidos mediante os ensaios realizados. Segue-se no capítulo V uma discussão dos principais resultados apresentados no capítulo IV, e o capítulo VI mostra as conclusões obtidas para esta dissertação. Finalmente, o capítulo VII traz as referências bibliográficas conforme citadas no texto.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido à importância industrial do processo de eletrodeposição de níquel, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de elucidar as etapas que participam do seu mecanismo. Há um consenso entre a maior parte das pesquisas desenvolvidas nesta área de que a eletrodeposição do níquel depende de uma série de fatores tais como: pH, natureza do ânion, concentração do cátion e aditivos. Esta revisão bibliográfica terá como enfoque além dos trabalhos que tratam de mecanismo de eletrodeposição de níquel, pesquisas que enfoquem a influência do pH, que foi o principal parâmetro experimental explorado neste trabalho como um dos fatores que governem a eletrodeposição. Outros parâmetros como influência do substrato, concentração de Ni²⁺ e o tipo do ânion também serão abordados a fim se de obter um melhor conhecimento a cerca dos fatores que influenciam o mecanismo de eletrodeposição do níquel.

II.1) ASPECTOS GERAIS SOBRE O EFEITO DO pH NA ELETRODEPOSIÇÃO DE Ni

Dentre os fatores que têm influência sobre a eletrodeposição de Ni, o pH está entre os mais importantes, desta forma, este tópico aborda os aspectos gerais do efeito do pH sobre a eletrodeposição de Ni.

Estudos realizados por VALLÉZ *et al.* [1], numa escala de pH entre 0,7 e 6,5 mostraram que a variação do pH influencia o tipo do depósito obtido. Em todos os pH estudados observou-se um duplo pico na varredura anódica da voltametria cíclica. Este pico foi atribuído à oxidação das fases α -Ni e β -Ni (com menor e maior quantidade de hidrogênio, respectivamente). Numa escala intermediária (3< pH <4), a proporção β -Ni/ α -Ni aumenta. Quando o pH diminui, a evolução de hidrogênio aumenta, os prótons são consumidos na reação e α -Ni predomina. Em pH muito alto, devido à baixa concentração de prótons, muito pouco hidrogênio é incluído no depósito e α -Ni predomina novamente. Contudo, em pH 0,8 a forma dominante encontrada foi a β -Ni, possivelmente porque nestas condições a concentração de prótons é suficiente para produzir hidrogênio gasoso e obter a forma β -Ni ao mesmo tempo. Os experimentos potenciostáticos mostraram que, para pH < 2,3, os transientes *i-t* não apresentaram quedas súbitas na corrente, contudo, foram observadas distorções devido ao efeito de bolhas de hidrogênio, o que levou a uma distribuição não uniforme dos depósitos de níquel sobre a superfície do eletrodo. Numa escala intermediária, 2,3< pH <4,5, observou-se um processo de inibição em baixos sobrepotenciais à medida que o pH aumentava (> 3). Segundo os autores essa inibição deve-se à adsorção de espécies tais como Ni(OH)_x e H_{ads}. Para pH > 4,5 os processos de inibição foram sempre evidentes mesmo em valores muito baixos de sobrepotencial.

Segundo FLEISCHMANN e SARABY-REINTJES [2,3], a deposição de níquel envolve a formação simultânea de α -Ni e β -Ni junto à evolução de H₂. De acordo com os autores, baixos valores de pH favorecem a formação de β -Ni, e a contribuição da reação de evolução de H₂ varia com a corrente catódica e diminui com o tempo. Segundo eles, devido à reação de evolução de hidrogênio, o pH da interface do eletrodo é diferente do pH do seio da solução.

CUI e LEE [4] estudaram a eletrodeposição de Ni em meio de Cl⁻, em pH próximo à neutralidade (~6,24), na presença e na ausência de oxigênio dissolvido. Foi observado que, na ausência de oxigênio e em condições que levam a considerável evolução de hidrogênio houve um aumento do pH na superfície do eletrodo, causando a precipitação de Ni(OH)₂ nos contornos de grão dos depósitos de Ni. Na presença de oxigênio houve uma formação antecipada de Ni(OH)2, que inibiu a formação do complexo Ni(OH)_{ads} e, dessa forma, diminuiu a nucleação e o crescimento dos depósitos de Ni. A formação de Ni(OH)2 também foi verificada por LANTELME et al.[5] que estudaram a deposição de níquel variando o pH do eletrólito entre 4,1-5,6. Utilizando técnicas de pulso $(i \times t)$ e comparando os resultados dos diferentes valores de pH observou-se uma diminuição da densidade de corrente para maiores valores de pH. Sugeriu-se, mediante os resultados, a formação de uma camada de Ni(OH)₂ que cobriria parcialmente a superfície do eletrodo inibindo a transferência de carga e diminuindo a nucleação e o crescimento do depósito de níquel. Contudo, por somente uma parte da superfície ser bloqueada, após a diminuição na densidade de corrente, o pH da superfície tornaria a ser novamente mais ácido e a deposição de níquel ocorreria sobre a parte livre do eletrodo.

THERESE e KAMATH [6] confirmam a idéia de que a reação de evolução de hidrogênio tem uma contribuição significativa para a precipitação de hidróxidos durante a redução catódica de solução de sais metálicos. Existem na literatura trabalhos que dedicam-se exclusivamente ao estudo da formação e caracterização dos respectivos

hidretos ($\alpha \in \beta$ -NiH_x), e hidróxidos de níquel (α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂) [7-14] porém o detalhamento deste tema foge ao escopo deste trabalho.

SONG *et al.* [15] observaram o efeito da redução de hidrogênio sobre a eletrodeposição de Ni em sulfato (com e sem adição de H₃BO₃) utilizando a técnica de microbalança eletroquímica. Observou-se que, em presença do tampão, a massa do eletrodo apresentou menor variação do que o valor teórico esperado, no entanto na ausência do mesmo a variação foi maior. Foi sugerido que em presença do H₃BO₃ há codeposição de Ni e H₂, onde a maior parte do H₂ evolui na forma de gás e uma pequena porção é incluída no depósito. Contudo, na ausência do tampão a eletrodeposição é acompanhada pela precipitação de Ni(OH)₂. A técnica de microbalança eletroquímica tem sido amplamente empregada no estudo da eletrodeposição de Ni [16-18].

JI. *et al* [19] afirmaram que o pH da superfície do catodo é sempre maior que o do seio da solução e em altas densidades de corrente esse pH aumentaria a ponto de precipitar hidróxido. A adição de H₃BO₃ à solução manteria o pH mais estável. TSURU. *et al.*[20] também consideram que o uso do agente tamponante é necessário para controlar a variação do pH a fim de se obter depósitos de Ni de boa qualidade.

HOLM e O'KEEFE [21] verificaram o efeito do pH sobre a qualidade dos depósitos. Eles observaram que ao diminuir o pH do eletrólito para aproximadamente 2,0, depósitos de boa qualidade eram obtidos. No entanto ao aumentar o pH para 3,5 a morfologia do depósito foi severamente degradada. Os diagramas de impedância obtidos em pH 2,0 mostraram um único arco capacitivo com capacitância de cerca de 62 μ F.cm⁻², enquanto que em pH 3,5 a capacitância do depósito aumentou para 38mF.cm⁻², sendo atribuída à má qualidade do depósito.

MIRKOVA, *et al.* [22] estudaram o efeito do pH na reação de evolução do hidrogênio que ocorre simultaneamente à deposição de Ni. A coevolução e permeação do hidrogênio foram estudadas numa célula convencional de Devanathan. Verificou-se que a velocidade de permeação aumenta quando as condições de eletrodeposição levam a uma alta taxa de evolução de hidrogênio sobre o depósito de níquel. Observou-se também que a taxa de permeação aumenta à medida que o pH diminui.

Segundo EBRAHIMI e AHMED [23] a geração de bolhas de hidrogênio está diretamente associada a altas densidades de corrente, e que a presença dessas bolhas levariam a formação de microfalhas no depósito e a uma diminuição na eficiência de corrente de deposição do níquel.

5

II.2) INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO, DA CONCENTRAÇÃO DE Ni²⁺ E DO TIPO DO ÂNION

A escolha do substrato é tida como um dos fatores que influenciam eletrodeposição metálica. Um grande número de trabalhos publicados na literatura fez uso de carbono vítreo como substrato [1-5, 19, 21, 24, 38, 40], contudo substratos de latão, aço, ferro, platina, níquel, ouro entre outros [13-15, 25-31, 36-37] também são utilizados.

A influência de diferentes substratos metálicos sobre a eletrodeposição de níquel foi estudada por GÓMEZ et al.[32], utilizando substratos de Pt, Ni, Fe e carbono vítreo. Observou-se que cada eletrodo estudado mostrou um efeito catalítico diferente sobre a reação e evolução de hidrogênio. Esse efeito mostrou-se maior sobre Pt do que sobre Ni e, por sua vez, foi menor sobre Fe. Segundo os autores, a formação da fase β -Ni não foi favorecida sobre os substratos metálicos devido ao efeito catalisador sobre a evolução de hidrogênio, no entanto sobre carbono vítreo a forma β -Ni foi predominante. A influência dos substratos foi observada nos estágios iniciais do crescimento do depósito. Sobre carbono vítreo, houve a formação de pequenos núcleos que cresceram até a coalescência assumindo uma forma hemisférica. Sobre substratos metálicos a nucleação foi mais favorecida e um grande número de núcleos foi formado, dessa forma a deposição ocorreu sobre uma superfície com alta concentração de hidrogênio adsorvido e/ou óxidos superficiais, modificando o crescimento dos núcleos. A maiores sobrepotenciais os autores observaram um aumento no consumo de H⁺, promovendo uma alcalinização da superfície e a precipitação de hidróxidos, que levou a formação de depósitos escuros e pouco aderentes. Por outro lado, observou-se que para longos tempos de deposição a textura do depósito mostrou-se independente do substrato e pareceu ser governada apenas pelos parâmetros eletroquímicos.

A concentração de Ni²⁺ e o tipo do ânion presente no eletrólito também têm sido considerados como parâmetros importantes que influenciam o processo de eletrodeposição. VALLÉZ *et al.* [1] realizaram experimentos variando as concentrações de Ni²⁺ e Cl⁻ entre 0,1 a 1,0 M, associando-as à morfologia do depósito. Eles verificaram que para concentrações entre 0,1 – 0,5 M de Ni²⁺, o comportamento foi similar, tanto nos resultados de voltametria cíclica, quanto nos de transientes potenciostáticos. Neste caso os depósitos obtidos foram compactos, cinza metálico e homogêneos. Ao aumentar a concentração de níquel para 1,0 M, observou-se um

favorecimento da formação de fases hidrogenadas. Mediante os resultados os autores afirmaram que numa concentração entre 0,1 - 0,5 M de NiCl₂ os depósitos formados seriam mais satisfatórios. GÓMEZ, *et al.* [33] também investigaram o efeito das concentrações de Ni²⁺ e Cl⁻ sobre a morfologia dos depósitos de níquel. Eles verificaram que os núcleos depositados a partir de soluções 0,5 M de NiCl₂ mostraram uma estrutura radial. Em contraste, os núcleos formados em altas concentrações de íons Cl⁻ mostraram cristais com o formato de estrela.

JI *et al.* [19] estudaram o efeito da concentração de níquel sobre o pH interfacial. Verificou-se que a quantidade de ácido livre na solução diminui com o aumento da concentração de NiCl₂ e que para soluções mais concentradas a variação do pH da superfície do catodo seria menor. Mediante os resultados, os autores sugeriram que, para um certo pH, a concentração de íons hidrogênio é consideravelmente menor em soluções com maior concentração de íons níquel. Em termos de eletrodeposição, isto significaria que, para um pH baixo da solução e altas concentrações de níquel, uma alta eficiência de corrente seria possível. O mesmo poderia ser dito para soluções com alto pH e baixa concentração de níquel.

HOLM e O'KEEFE [21] estudaram a influência da concentração de Ni²⁺ sobre a morfologia dos depósitos através de medidas de impedância eletroquímica. Eles observaram que os depósitos obtidos numa concentração de níquel de 40 g.L⁻¹ se mostraram consideravelmente degradados. Ao aumentar a concentração para 50g.L⁻¹ e 60g.L⁻¹ a morfologia do depósito mostrou-se mais satisfatória. Foi observada uma diminuição da capacitância nos diagramas de impedância à medida que a concentração de Ni²⁺ aumentava. Tal diminuição foi relacionada com a boa morfologia do depósito obtidos nas soluções mais concentradas. Os autores concluíram que os diagramas associados a condições de eletrodeposição que levaram à obtenção de depósitos de níquel de boa qualidade consistem de um único arco capacitivo com valor de capacitância baixa. Em condições que levaram à obtenção de depósitos de baixa qualidade, um segundo arco capacitivo foi observado em baixas freqüências com aumento dos valores de capacitância. A presença desse segundo arco foi atribuída à formação de Ni(OH)₂ na superfície do eletrodo.

A influência do ânion tem sido investigada por muitos autores [19, 33-38], entre eles EPELBOIN *et al.*[36] e CHASSAING *et al.*[37], que afirmaram que a cinética do eletrodo é dependente do tipo de ânion presente na solução de eletrodeposição. Num estudo posterior PROUD *et al.* [38] observaram que processos de adsorção ocorrem

mais rapidamente em sistemas que contêm cloreto, que em meio de sulfato. Contudo eles afirmaram que tais processos são mais fortemente dependentes do pH, que da espécie aniônica presente na solução.

II.3) MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Os mecanismos reacionais que podem descrever a eletrodeposição de níquel são governados por um grande número de fatores, os quais foram citados nos tópicos anteriores. Dentre os mecanismos propostos na literatura, possivelmente os mais difundidos são os propostos por EPELBOIN *et al.* [36] e CHASSAING *et al.* [37]. EPELBOIN *et al.* [36] estudaram a eletrodeposição de níquel em eletrólitos de sulfato e cloreto em pH 1,5 e 3, com o objetivo de analisar a influência do ânion, assim como o efeito do pH sobre a cinética do eletrodo através de curva de polarização e impedância eletroquímica. A Figura II.1 mostra as respectivas curvas de polarização e os respectivos diagramas de impedância obtidos durante a eletrodeposição em solução de cloreto. [36]



Figura II.1 : (a) Curvas de polarização obtidas para soluções de NiCl₂ 1,22 M; (1) pH = 3 e (2) pH = 1,5; (b) diagramas de impedância obtidos para os pontos marcados na curva (1) [36].

EPELBOIN *et al* [36] observaram que, em meio de cloreto, o aumento do pH de 1,5 para 3 provoca um leve deslocamento catódico nas curvas de polarização mostradas na figura II.1 (a). Os diagramas de impedância obtidos em pH = 1,5 e mostrados na Figura II.2 (b) foram similares aos obtidos em pH 3. O que levou os autores a concluir que o pH tem uma fraca influência sobre os processos interfaciais que ocorrem em solução de cloreto. No entanto, em meio de sulfato, observou-se um forte deslocamento catódico nas curvas de polarização ao mudar o pH da solução de 1,5 para 3 conforme está mostrado na Figura II.2 (a). O efeito pode ser melhor observado através dos diagramas de impedância, apresentados na figura II.2 (b).



Figuras II.2: (a) Curvas de polarização obtidas para soluções de sulfato: (1) 1,22 M de $NiSO_4$, pH = 3; (2) 1,22 M de $NiSO_4$, pH = 1,5; (3) 0,61 de $NiSO_4 + 0,61$ M de Na_2SO_4 , pH = 3. (b) Diagramas de impedância obtidos para os pontos escolhidos nas respectivas curvas de polarização [36].

Os autores mostraram que o arco capacitivo obtido a mais baixas freqüências a pH 1,5 (Diagrama H) é muito maior do que o obtido em pH 3 (Diagrama C). Esta forte dependência entre o fenômeno capacitivo e o pH levou os autores a atribuir o arco à redução de H⁺. Por outro lado, comparando-se os diagramas K e L, verificou-se que a freqüência característica do arco indutivo aumenta à medida que o pH diminui, levando os autores a concluir que a deposição de níquel é estimulada por íons hidrogênio. Além disso, verificou-se que a diminuição do pH favorece a formação de um arco indutivo adicional em mais baixas freqüências, possivelmente relacionado à adsorção de ânions. Esse aspecto pode ser visto através do diagrama G. Em soluções de cloreto, um fenômeno capacitivo relacionado à adsorção de H^{*}_{ads} foi observado em pH 0,5 por CHASSIANG *et al* [37]. A necessidade de um pH bem mais baixo que em solução de sulfato para o surgimento desse arco foi atribuído ao fato de em meio de cloreto não haver o efeito tampão conferido pelo equilíbrio HSO₄⁻/SO₄²⁻.

Os resultados que mostram a influência do ânion observada por EPELBOIN *et al* [36] estão mostrados na Figura II.3.



Figura II.3: (a) Curvas Potencial-Corrente obtidas para os eletrólitos em pH=3; (1) 1,22 M NiCl₂; (2) 1,07 M NiSO₄ + 0,15 M NiCl₂; (3) 1,22 M NiSO₄. (b) Diagramas de impedância obtidos nos pontos A, B e C da Figura II-1 para a mesma corrente (I = 1 mA) [36].

Observou-se, através das curvas de polarização mostradas na Figura II.3 (a), que a deposição em meio de sulfato ocorreu em potenciais mais catódicos quem em cloreto. Isto estaria relacionado ao fato da atividade do Ni ser maior em meio de cloreto. Verificou-se, através dos diagramas de impedância mostrados na Figura II.3 (b) e obtidos nos respectivos pontos A, B e C indicados nas curvas de polarização, a presença de um arco indutivo, caracterizado por uma freqüência próxima a 1 Hz em todos os eletrólitos (sulfato, cloreto e Watts). Este arco estaria relacionado com o intermediário Ni_{ads} que poderia estar complexado como Ni(OH)_{ads}. Contudo, os aspectos característicos em baixa freqüência mostraram-se dependentes do tipo de ânion. Em meio de sulfato (Diagrama C) observou-se a presença de um arco capacitivo (~3 mHz), este arco capacitivo (10 – 6 mHz), seguido de um capacitivo abaixo de 6 mHz. Mediante os resultados, os autores propuseram um modelo que seria capaz de descrever os resultados experimentais obtidos em eletrólitos de sulfato.

$$2(H^+ + e) \to H_2 \tag{II.1}$$

- $Ni^{II} + e \rightarrow Ni^{I}_{ads}$ (II.2)
- $Ni_{ads}^{l} + e \rightarrow Ni$ (II.3)
- $Ni_{ads}^{I} + Ni^{II} + 2e \rightarrow Ni + Ni_{ads}^{I}$ (II.4)

$$Ni_{ads}^{I} + H^{+} + e \rightarrow Ni_{ads}^{I} + H_{ads}^{*}$$
(II.5)

$$2H_{ads}^* \to H_2 \tag{II.6}$$

$$Ni_{ads}^{l} + H_{ads}^{*} + e \rightarrow Ni + H_{incluso}$$
 (II.7)

Neste modelo somente a reação total de evolução de hidrogênio foi considerada. As interações entre o hidrogênio e o níquel podem ser descritas pelas reações II.1 – II.4, onde o íon adsorvido Ni_{ads}^{I} pode agir como um intermediário que é consumido segundo a reação II.3 ou como um catalisador da reação de acordo com II.4. O hidrogênio adsorvido sobre a superfície do depósito, H_{ads}^{*} , poderia ser gerado pela presença do Ni_{ads}^{I} segundo a reação II.5 e ser consumido por recombinação (evolução de hidrogênio) como em II.6, ou por inclusão no depósito, segundo a reação II.7. Segundo os autores, em meio de cloreto ocorreria uma lenta ativação do eletrodo com aumento do sobrepotencial, possivelmente relacionada à dessorção de ânions adsorvidos. Um estudo mais detalhado sobre a eletrodeposição do Ni em meio de cloreto foi realizado posteriormente por CHASSAING *et al.* [37]. Nesse trabalho os autores procuraram formular um mecanismo que fosse capaz de descrever a inibição da eletrodeposição de Ni por ânions adsorvidos, utilizando soluções de cloreto e eletrólitos contendo aditivos orgânicos. A Figura II.4 mostra o resultado das curvas de polarização e de diagramas de impedância obtidos durante a eletrodeposição de Ni em meio de cloreto.



Figura II.4: (a) Curvas de polarização obtidas em 1,22 M de NiCl₂ para (1) pH = 0,5, (2) pH = 1,5, (3) pH = 3 e (4) pH = 4,5. (b) Diagramas de impedância obtidos nos pontos A e B das respectivas curvas de polarização [37]

Os resultados mostraram que, em eletrólitos de cloreto, entre os pHs 1,5 e 4,5, a adsorção de ânions prevalece e um arco indutivo apareceu caracterizado em 6 mHz (diagrama A), que foi associado à adsorção/desorção de ânions. O diagrama B mostra um arco capacitivo adicional aos dois arcos indutivo anteriores, este arco é atribuído à espécie H_{ads} e é observada em meio de cloreto apenas em valores muito baixos de pH. Baseados nos resultados obtidos, os autores propuseram um modelo onde a desorção de espécies aniônicas foi denotada por A.

$$Ni + A \rightarrow NiA_{ads} + e$$
 (II.8)

$$Ni_{ads}^{l} + A \rightarrow NiA_{ads}$$
 (II.8')

$$NiA_{ads} + e \rightarrow Ni + A$$
 (II.9)

Segundo o modelo, o intermediário NiA_{ads} poderia ser formado sobre a superfície do níquel (II.8) ou sobre os ad-íons intermediários Ni_{ads}^{I} (II.8')[']. Este adsorbato seria então catodicamente dessorvido através da reação (II.9). Este modelo permitiria a descrição da influência de aditivos orgânicos, sobre a cinética de eletrodeposição do níquel. Comparando os resultados obtidos com os estudos prévios de EPELBOIN *et al.* [36], foi sugerida a existência de etapas em comum para ambas as soluções que seriam descritas pelas reações de II.1 – II.4. Em adição a estes em meio de sulfato o processo seria descrito pelas reações de II.5 – II.7 e em cloreto de II.8 – II.9. Estes resultados foram posteriormente reafirmados por WIART [35].

ORDINE *et al.* [39] realizaram estudos sobre a eletrodeposição do níquel em eletrólitos de sulfato em pH 1,5 e 4 a fim de compreender o mecanismo de deposição de ligas contendo níquel. Os resultados obtidos em soluções de sulfato para pH 1,5 concordaram com o mecanismo proposto por EPELBOIN *et al.*[36]. Por outro lado, os resultados de impedância obtidos para pH 4 como mostrado na Figura II.5, diferem daqueles obtidos a pH = 1,5.



Figura II.5: Diagrama de impedância da deposição de níquel em sulfato para pH = 4. [39]

O aspecto indutivo estaria associado a um intermediário de níquel adsorvido, como sugerido por EPELBOIN *et al.*[36]. Contudo, o arco capacitivo verificado em baixa freqüência para pH = 1,5 e relacionado ao consumo simultâneo de H⁺, não é observado. Além disso, um novo fenômeno capacitivo aparece em médias freqüências (0,1 a 0,3 Hz). Este comportamento não pode ser descrito pelo modelo proposto por EPELBOIN *et al.*[36].

PROUD e MÜLLER [38], ao estudar a eletrodeposição de níquel em substrato de carbono vítreo a partir de soluções de sulfato e cloreto, em pH 3 e 5 afirmaram que o comportamento eletroquímico do sistema é muito mais dependente do pH que do tipo de ânion. Em pH 5, foram obtidos, para ambas as soluções, diagramas de impedância apresentando fenômeno de R_p negativa relacionados a bloqueio de superfície em dois diferentes valores de potenciais. Já em pH 3 este fenômeno foi verificado em apenas um valor de potencial. Baseados em seus resultados, os autores sugeriram a adsorção de espécies hidroxiladas Ni(OH)⁺ propondo o mecanismo a seguir:

$$Ni(OH)^+ \rightarrow Ni(OH)^+_{ads}$$
 II.10

$$Ni(OH)^+_{ads} + e \rightarrow Ni(OH)_{ads}$$
 II.11 pH = 5

$$Ni(OH)^+ + e \rightarrow Ni(OH)_{ads}$$
 II.12 pH = 3

__ . .

$$Ni(OH)_{ads} + Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni + Ni(OH)_{ads}$$
 II.13

$$Ni(OH)_{ads} + e \rightarrow Ni + OH^{-}$$
 II.14

$$H^+ + e \rightarrow H_{ads}$$
 II.15

$$2H_{ads} \rightarrow H_2$$
 II.16

$$Ni(OH)_{ads} + H_{ads} + e \rightarrow Ni + H_{inc} + OH^{-}$$
 II.17

$$Ni^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Ni(OH)_{2}$$
 II.18

$$Ni(OH)_2 + 2e \rightarrow Ni + 2OH^-$$
 II.19

Segundo o mecanismo proposto, a adsorção da espécie Ni(OH)⁺, em pH 5 ocorre segundo as reações II.10 e II.11, enquanto que em pH 3 a adsorção ocorre através da reação II.12. Tais espécies precedem a deposição que ocorre mediante as reações II.13 e II.14. O processo de descarga de prótons ocorreria simultaneamente à deposição de Ni, segundo II.15 a II.17. O primeiro bloqueio de superfície observado em pH 5 estaria relacionada à espécie H_{ads}^* , enquanto que o segundo bloqueio seria provocado por

espécies hidroxiladas de acordo com a reação II.18. Esse fenômeno seria interrompido pela aceleração de outros processos de acordo com a reação II.19. Em pH 3 o único bloqueio de superfície foi relacionado à espécie Ni(OH)_{ads}. O bloqueio em pH 5 atribuído à espécie H_{ads}^* , difere dos resultados obtidos por EPELBOIN *et al.*[36] e CHASSAING *et al.*[37] que identificaram essa espécie apenas em pHs mais baixos. Alguns resultados qualitativos também diferem tais como: PROUD e MÜLLER [38], observaram dois arcos indutivos em soluções de sulfato e somente um em eletrólitos de cloreto, enquanto EPELBOIN *et al.*[36] verificaram o contrário.

Posteriormente, PROUD *et al* [40] estudaram uma faixa de pH mais extensa que variou entre 2,5 - 5,5. Os resultados obtidos de transientes potenciostáticos de corrente e de voltametria indicaram novamente a existência de processos de bloqueio de superfície, cujo fenômeno pode ser visto na Figura II.6 (a) que mostra o diagrama de impedância obtido em pH 5. Esse comportamento é similar para eletrólitos de sulfato e cloreto. Um processo de dessorção foi observado em potenciais mais catódicos, como é mostrado na Figura II.6 (b).



Figura II.6 : (a) diagrama de impedância obtido para NiCl₂ $5x10^{-3}$ M, pH 5. (b) diagrama de impedância obtido para NiCl₂ 0,01M, pH 5 [40].

Ainda nesse pH um segundo fenômeno de bloqueio foi observado (em maiores sobrepotenciais). Esse comportamento foi acompanhado por um precipitado colorido, atribuído a um filme de Ni(OH)_x. Em pH < 4 numa região de baixos sobrepotenciais apenas a formação de α -Ni foi relatada. Com aumento do sobrepotencial as fases α -Ni e β -Ni foram observadas. O único bloqueio de superfície observado nesse pH ocorreu em potenciais >-1220 mV sendo mais uma vez atribuído à precipitação de hidróxidos.

MALPASS *et al.* [41] também estudaram a deposição de Ni em substrato de carbono utilizando as técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Os autores observaram que em soluções de sulfato a deposição ocorreu em sobrepotencial menos catódico que em solução de cloreto, ao contrário do que foi observado por EPELBOIN *et al.*[36]. O diagrama de impedância obtido em cloreto mostrou o aparecimento de dois arcos indutivos, como foi observado por CHASSAING *et al.*[37]. O primeiro foi associado à espécies do tipo NiX_{ads} e o segundo a H_{ads} fortemente ligado à superfície do eletrodo. Em soluções de sulfato, somente um arco indutivo foi observado, sendo atribuído a H_{ads}. Em maiores sobrepotenciais o arco indutivo passaria a capacitivo, sugerindo uma redução de H_{ads} a H₂. Segundo os autores, os resultados obtidos poderiam ser descritos de acordo com o seguinte mecanismo global:

$Ni^{2+} + X^- \rightarrow NiX^-$	II.20
$NiX^- + e \rightarrow NiX_{ads}$	II.21
$NiX_{ads} + e \rightarrow Ni + X^{-}$	II.22

Se X⁻=OH⁻ os passos II.21 e II.22 seriam muito rápidos e nenhum aspecto indutivo seria observado em mais baixas freqüências, mas se X⁻=Cl⁻ a descarga é mais lenta e o arco pode ser notado.

Esse mecanismo já havia sido mostrado na literatura por SARABY-REINTJES e FLEISCHMANN [3], que sugeriram que o ânion X⁻, poderia ser o íon Cl⁻ e que a etapa II.21 seria a etapa que controlaria o processo.

MUNÕZ *et al.*[42] investigaram a eletrodeposição do Ni em seu estágio inicial, fazendo uso de soluções neutras de sulfato (pH 6) sobre substrato de carbono vítreo. Os autores sugeriram que o processo de deposição ocorreria em dois regimes distintos.

Em sobrepotenciais menos catódicos que -1,45 V uma inibição do crescimento foi observada e a nucleação envolveria a adsorção de NiOH⁺ sobre os sítios ativos na superfície do carbono. O aumento do pH local, pela redução de H₂ favoreceria a formação de Ni(OH)₂ e sua subseqüente adsorção. Nesses casos o depósito apresentou uma forma piramidal. Em potenciais mais catódicos que -1,45 V, um segundo processo de deposição foi verificado. Nesse caso a deposição Ni ocorreria em presença de uma camada de hidróxido, a nucleação envolveria a adsorção de uma espécie não complexada de Ni (I), que seria controlada por descarga direta das espécies em solução, segundo a reação II.23, abaixo.

$Ni(OH)_2 + 2e \rightarrow Ni + OH$ II.23

Recentemente, GRUJICIC e PESIC [43] investigaram os mecanismos de reação e nucleação de Ni em soluções amoniacais, em pH 6 onde se verificou a predominância de um complexo Ni-sulfato e em pH 9 onde predominou um complexo Ni-amônia. Mediante resultados de especiação termodinâmica e de voltametria cíclica foi sugerido que em pH 6 a eletrodeposição ocorreria em 3 etapas, onde duas seriam eletroquímicas e a outra de adsorção.

$Ni(SO_4)_2^2 + 2e = NiSO_4 + SO_4^2$	II.24
$NiSO_4 \leftrightarrow NiSO_{4(ads)}$	II.25
$NiSO_{4(ads)} + e = Ni + SO_4^{2}$	II.26

Sugeriu-se que, em baixas concentrações de Ni²⁺ (0,005 M), a etapa de adsorção (reação II.25) seria rápida e a etapa II.26 controlaria o processo. Com o aumento da concentração a etapa de adsorção passaria então a controlar o processo. Nesse pH observou-se um efeito inibidor dos íons H⁺ e SO₄²⁻. Em pH 9, onde há a predominância de complexos de amônio o mecanismo ocorreria segundo as reações abaixo:

$Ni(NH_3)_n^{2+} + e = Ni(NH_3)_m^{+} + (n-m)NH_3$	II.27
$Ni(NH_3)_m^+ \leftrightarrow Ni(NH_3)_{m(ads)}^+$	II.28
$Ni(NH_3)_{m(ads)}^+ + e = Ni^0 + mNH_3$	II.29

Em baixas concentrações de Ni, a etapa caracterizada pela reação II.29 controla o processo, contudo, para maiores concentrações a etapa correspondente à reação II.28 é determinante. Os autores ainda observaram, através da técnica de microscopia de força atômica (AFM), que a nucleação de Ni ocorreu de acordo com o mecanismo de nucleação progressiva e uma maior densidade de clusters foi observada em pH 6.

Outros resultados apresentados na literatura também verificaram o mecanismo de nucleação progressiva [2,44]. Contudo, AMBLARD *et al* [45] sugeriram um modelo de nucleação instantânea para depósitos de níquel, obtidos em alta sobretensão catódica.

A revisão da literatura mostrada acima indica que a eletrodeposição de níquel, apesar de longamente investigada através das mais variadas técnicas eletroquímicas e de análises de superfície, ainda não é bem compreendida. O grande número de controvérsias quanto ao mecanismo de eletrodeposição, especialmente no que se refere à dependência com o pH e com a composição da solução, explica a diversidade de modelos propostos. Entretanto, todos esses modelos são capazes de descrever apenas um número restrito de resultados e falham quando são aplicados a um aspecto de resultados experimentais mais amplos. Por esta razão, o presente trabalho teve como objetivo, através de um estudo sistemático, contribuir para o desenvolvimento de um modelo de mecanismo mais abrangente.

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1) SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS E MATERIAIS

O eletrólito utilizado como banho para eletrodeposição de Ni consistiu de uma solução $1,22 M de NiSO_4.6H_2O$ (sulfato de níquel hexahidratado) a diferentes valores de pH (1 – 6). As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (MERCK) e água bidestilada, sem adição de outras substâncias, tais como aditivos, agentes complexantes ou eletrólito suporte. O ajuste do pH foi realizado por meio de solução de H₂SO₄ ou pequenas adições de NaOH. As medidas obtidas em pH 6, 5 e 4 foram realizadas com circulação de solução (4 L) com auxílio de uma bomba, a fim de evitar variações nos valores do pH da solução em altas polarizações.

A célula de trabalho empregada foi do tipo convencional a três eletrodos. O eletrodo de trabalho utilizado consistiu num eletrodo de disco rotatório de platina com uma área de $0,2 \text{ cm}^2$. O substrato de platina era previamente decapado numa solução ácida (HNO₃ + H₂SO₄), lavado com água destilada, levemente polido mecanicamente em lixa 1500 e em seguida lavado em água bidestilada, antes da realização dos ensaios eletroquímicos. Como contra-eletrodo foi utilizada uma tela cilíndrica de platina, a qual proporcionava uma grande área de superfície. O eletrodo de referência foi o de sulfato mercuroso saturado. Todos os valores de potencial serão doravante apresentados em relação ao ESS. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e em célula aberta.

III.2) ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O estudo cinético da eletrodeposição de Ni foi realizado através de curva de polarização e medidas de impedância eletroquímica. Esses ensaios foram conduzidos com o auxílio de um eletrodo rotatório (motor + controlador de velocidade), fabricado pela Assuvissement Eletronique, sob licença do CNRS/França, que permitiu a velocidade de rotação do eletrodo de disco de platina de 650 rpm em todos os ensaios. As curvas de polarização foram obtidas mediante controle potenciostático através de uma interface eletroquímica AUTOLAB (modelo PGSTAT30).

Todas as curvas de polarização foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto, polarizando então o eletrodo no sentido catódico, em degraus de 30 mV, aguardando 5 minutos pela estabilização da resposta em corrente.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em pontos específicos das curvas de polarização, em modo potenciostático ou galvanostático, após um tempo de espera para que houvesse estabilização da resposta (corrente ou potencial), mediante esquema mostrado na Figura III.1. Foi utilizado um potenciostato OMNIMETRA (modelo PG-19), conectado à um analisador de freqüência da SOLARTRON (modelo SI 1250), este acoplado a um computador. Foi empregado como gerenciador o software AM1, desenvolvido no próprio laboratório. Os sinais de resposta eram filtrados com o auxílio de um filtro da KEMO (modelo VBF-8) em modo passa-baixo, que podiam ser visualizados por meio de um osciloscópio TEKTRONIX 60 mHz (modelo TDS-210). Os diagramas foram obtidos numa faixa de freqüência de 40 KHz a 4 mHz e com um valor de perturbação que variou de 7 a 25 mV e, na maior parte dos casos, foi utilizado o recurso de auto-integração. Mediante a intersecção dos diagramas de impedância com o eixo real na região de altas freqüências foi possível obter a resistência do eletrólito, e dessa forma corrigir a queda ôhmica nas curvas de polarização. Devido à complexidade do sistema estudado, todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos pelo menos em duplicata para garantia de sua reprodutibilidade. Tanto as curvas de polarização, quanto as medidas de impedância eletroquímica realizadas nos valores de pH 4 a 6 foram obtidas mediante um esquema de circulação de solução (4L), a fim de manter o pH do seio da solução o mais estável possível.



Figura III.1: Desenho esquemático da montagem utilizada na obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica.

III.3) MEDIDAS DE pH INTERFACIAL

As medidas de pH interfacial foram realizadas com o objetivo de observar a variação do pH na interface do eletrodo/solução, com aumento da polarização. O eletrodo de trabalho utilizado foi derivado do tipo proposto por DELIGIANNI E ROMANKIW [46] e também empregado em alguns outros trabalhos da literatura [19, 47] cujo esquema está mostrado na Figura III.2.



Figura III.2: Esquema experimental do eletrodo de trabalho para medidas de pH interfacial [39]

A célula convencional a três eletrodos foi novamente utilizada com os mesmos contra-eletrodo e eletrodo de referência dos ensaios anteriores. O eletrodo de trabalho consistiu numa rede de platina de 75 mesh, com uma área de $3,5 \text{ cm}^2$ acoplada ao suporte de teflon. O contato foi feito através de um fio de platina soldado à rede de platina, e que passa por dentro do suporte, a fim de evitar o contato com a solução. A medida de pH interfacial foi realizada através de um eletrodo de pH de fundo chato da ORION (modelo 8135 BN). O eletrodo foi inserido dentro do suporte até o fundo tocar a malha de platina. Este eletrodo então conectado a um pHmetro (QUIMIS Q-400M) de forma a medir o pH da solução retida na malha de platina. Esta montagem era fixa e a solução agitada com o auxilio de um agitador magnético de forma a manter constante o pH da solução. O suporte juntamente com o eletrodo foi imerso na solução e a polarização catódica foi realizada através de um potenciostato da OMNIMETRA (modelo PG – 19) em degraus de 30 mV e 3 minutos para estabilização dos valores de corrente. Nestas condições o pH interfacial e a corrente eram registrados

simultaneamente à medida que o eletrodo era polarizado. Assim como nos ensaios anteriores para a escala de pH entre 4 e 6 as medidas foram realizadas mediante circulação de solução. Todos os ensaios foram realizados em pelo menos duplicata, como garantia de reprodutibilidade dos mesmos.

IV-1) CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curvas de polarização catódica potenciostáticas foram obtidas em seis diferentes valores de pH (1 - 6), a partir de uma solução 1,22 M de NiSO₄.6H₂O e estão apresentadas na Figura IV.1. Todas as curvas sofreram correção da queda ôhmica, calculada através do valor da resistência do eletrólito, obtida a partir do valor limite da impedância do eletrodo na região de alta freqüência. As curvas mostradas na Figura IV.1 estão apresentadas em sobretensão, os respectivos potenciais de circuito aberto para cada pH estão apresentados na Tabela 01.

Tabela 01: Potencial de circuito aberto do eletrodo de platina em solução 1,22 M de NiSO₄.6H₂O.

pH da solução	Potencial de Circuito Aberto
1	201 mV
2	196 mV
3	157 mV
4	98 mV
5	28 mV
6	3 mV

É possível observar através da Figura IV.1 a presença de duas regiões distintas. Na primeira região que se estende até aproximadamente -1100 mV, verificou-se uma lenta variação da corrente com o potencial. Nesta região houve a predominância da redução de H^+ , e um baixo rendimento da eletrodeposição metálica. Com o aumento do sobrepotencial, há um súbito aumento nas densidades de corrente e observa-se uma brusca mudança na inclinação das curvas que se tornam praticamente lineares. Nesta segunda região verificou-se uma alta eficiência da deposição metálica.

Um outro aspecto também pode ser observado através das curvas de polarização. Tanto na região não linear quanto na linear das curvas foi observada uma forte dependência com o pH da solução. Na região de baixas polarizações (não linear) onde prevalece a redução de H^+ , nota-se uma diminuição das correntes com o aumento da pH. Por outro lado, o início da região linear das curvas se deu a diferentes sobrepotenciais em função do valor do pH da solução. Observa-se que as curvas apresentam duas diferentes tendências: para aquelas obtidas entre os valores de pH 4 - 6, a diminuição do pH provoca um deslocamento da região linear para potenciais mais catódicos, enquanto que para as obtidas na faixa de pH 1 - 3, à medida que o pH da solução diminui observase o início da região linear a potenciais menos catódicos. Esse comportamento será melhor discutido no próximo capítulo de discussão dos resultados.



Figura IV.1: Curvas de polarização catódicas obtidas numa solução 1,22 M de NiSO₄ sobre substrato de platina em pH: (**■**) 6; (**●**) 5; (**▲**) 4; (**□**) 3; (**○**) 2 e (Δ)1.

Com o objetivo de melhor compreender o papel da reação de evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição de níquel foram realizadas curvas de polarização catódicas em solução 1,22 M de Na₂SO₄ a pH 3. Tais curvas são mostradas através da Figura IV.2 que mostra uma comparação entre as curvas de polarização realizadas em soluções de sulfato de níquel e sulfato de sódio sobre eletrodos de platina (a) e níquel (b). Observa-se que para o caso do eletrodo de platina (Figura IV.2(a)), os valores de densidade de corrente são maiores na solução de Na₂SO₄, isenta de íons Ni²⁺ na região não linear da curva onde prevalece a reação de redução de hidrogênio. Este comportamento indica um possível efeito inibidor desta reação em presença de Ni²⁺ na

solução. Por outro lado, para as curvas obtidas sobre o eletrodo de níquel, este efeito é bem menos pronunciado, conforme se observa na Figura IV.2 (b).



Figura IV.2: Curvas de polarização em pH 3 obtidas em (■) 1,22M de sulfato de níquel e (○)1,22M de sulfato de sódio sobre eletrodo de (a) platina e (b) níquel.

IV-2) MEDIDAS DE pH INTERFACIAL

O comportamento do pH interfacial em função da polarização catódica na solução 1,22 M de NiSO₄.6H₂O para valores de pH entre 1 – 6, pode ser visto na Figura IV.3 (a - e). As figuras IV.3a, IV.3b e IV.3c, mostram a evolução do pH interfacial em função da polarização para soluções com pH 6, pH 5 e pH 4. É possível observar que na solução a pH 6 (Figura IV.3a), em baixas polarizações correspondente à região nãolinear da curva de polarização), a alcalinização do eletrodo é pequena, mantendo-se próximo ao valor do seio da solução. Contudo em polarizações que se aproximam da parte linear da curva de polarização, o pH interfacial começa a aumentar e, em altas polarizações (E > -1400 mV) atinge o valor de 7. Por sua vez, a solução a pH 5, Figura IV.3 (b), começa a mostrar um aumento no pH interfacial por volta de -300 mV. Com o aumento da polarização, a alcalinização local segue aumentando e, o início da região linear ocorre a um pH em torno de 6. Em polarizações mais elevadas, o pH interfacial atinge também um valor próximo a 7. De forma similar, para a solução a pH 4 (Figura IV.3c), a superfície do eletrodo volta a se tornar mais alcalina, em baixas polarizações, a partir de -200 mV de forma tal que no início da região linear o pH interfacial também está próximo de 6, e em mais altas polarizações, se aproxima de 7, como nas soluções a pH 6 e 5.

As Figuras IV.3 (d – f) mostram a medida do pH interfacial para soluções em que o pH do seio da solução está entre 1 e 3. Para soluções a pH 3 (Figura IV.3d), no começo da região não-linear o pH interfacial praticamente não varia. Com o aumento da polarização ($E \sim -800 \text{ mV}$) observa-se uma elevação do pH interfacial, seguido de uma ligeira queda, e então um novo aumento do pH que coincide com o início da região linear onde se dá a deposição metálica com alta eficiência. Em maiores polarizações há uma forte alcalinização da superfície e o pH alcança valores próximos a 7. Para soluções com pH 2 (Figura IV.3e) e 1 (Figura IV.3f), o pH interfacial não apresenta variações significativas em baixas polarizações. Com o aumento da polarização a partir de aproximadamente -850 mV, verifica-se um leve aumento do pH da superfície. No início da região linear observa-se um aumento de aproximadamente 0,5 no valor do pH para ambas as soluções e, em altas polarizações, o pH interfacial da solução a pH 2, alcança valores próximos a 4, enquanto que na solução a pH 1, o pH interfacial atinge valores próximos de 3. Os resultados acima parecem concordar com a tendência de dois comportamentos diferentes apresentados pelas curvas de polarização. De fato, para as

soluções a pH menos ácido (4 - 6), observa-se uma forte alcalinização da superfície, em altas polarizações, atingindo pH maiores ou iguais a 7. Enquanto que, para soluções mais ácidas, pH 2 e 1, o pH interfacial não ultrapassou o valor de 4. A solução com pH 3 pareceu mostrar um comportamento intermediário entre as duas tendências, uma vez que, assim como as soluções com pH 1 e 2, no início da região linear, o pH interfacial estava em torno de 3,6 ou seja 0,6 acima do valor inicial. Contudo, em altas polarizações o pH interfacial se aproximou de 7, à semelhança das soluções a pH 6, 5 e 4.



Figura IV.3: Medidas de pH Interfacial, realizadas durante a eletrodeposição de Ni, sobre platina, em soluções com pH: (a) 6, (b) 5, (c) 4, (d) 3, (e) 2 e (f) 1.

IV-3) MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em função da polarização, em regiões específicas da curva de polarização. Os diagramas foram obtidos em soluções nas mesmas condições utilizadas para as curvas de polarização. As diferentes tendências observadas nas curvas de polarização, bem como através das medidas de pH interfacial, foram confirmadas através dos diagramas de impedância. De fato, foi possível verificar que os diagramas obtidos em pH 1, 2 e 3 seguem uma tendência, enquanto que aqueles obtidos em pH 4, 5 e 6, apresentam um comportamento completamente distinto. Estes resultados são descritos a seguir.

IV-3.1) Soluções em pH 1, 2 e 3

As Figuras IV.4, IV.5 e IV.6 apresentam os diagramas obtidos em soluções com valores de pH de 1, 2 e 3 respectivamente. Em todos os diagramas, o arco capacitivo em mais altas freqüências, corresponde à relaxação da dupla camada. Pode-se verificar através da Figura IV.4 (pH 1), que os diagramas obtidos na região não-linear da curva de polarização (-850 a -1100 mV) são caracterizados pela presença de um arco capacitivo no domínio de baixas freqüências (~0,004 Hz).

Este fenômeno estaria associado à redução de H^+ que é a reação predominante nesta região de potencial. Esse arco capacitivo atinge um máximo em tamanho por volta de -1100 mV e é menos pronunciado à medida que o pH da solução aumenta, conforme se vê na Figura IV.5 para pH 2 e na Figura IV.6 para pH 3. A partir de -1100 mV esse arco começa a diminuir, até que, em polarizações correspondentes ao início da parte linear da curva de polarização, há o aparecimento de um arco indutivo, numa freqüência característica de aproximadamente 1Hz, acompanhado por um arco capacitivo em mais baixas freqüências. Este comportamento concorda com os resultados experimentais obtidos por EPELBOIN *et al.* [36] nessa mesma faixa de pH.

Entretanto, pode-se verificar que, com o aumento do pH da solução, esse comportamento tende a se modificar a polarizações elevadas. No caso especial de pH 3, a presença de um arco capacitivo (0,13 Hz) seguido de um indutivo (0,013 Hz) é observada a partir de densidade de corrente da ordem de 20 mA.cm⁻². Essa mudança de comportamento é acompanhada por forte alcalinização da superfície, como pode ser verificado através das medidas de pH interfacial. Alta eficiência nessa faixa de pH para

deposição metálica somente foi detectada por volta de -1150 mV. Os depósitos obtidos mostraram-se claros e brilhantes e apresentaram uma boa aderência.



Figura IV.4: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 1.



Figura IV.5: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 2.



Figura IV.6: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 3.

IV-3.2) Soluções em pH 4, 5 e 6

As medidas de impedância obtidas em pH 4, 5 e 6 estão apresentadas nas Figuras IV.7, IV.8 e IV.9 respectivamente. Mediante análise dos diagramas percebe-se claramente a presença de processos distintos daqueles observados em pH 1, 2 e 3.

De maneira semelhante, no domínio de altas fregüências, um arco capacitivo associado à relaxação da dupla camada é observado. A partir de -800 mV, é também possível distinguir o surgimento de um segundo arco capacitivo, em mais baixas freqüências, que estaria associado à redução de H⁺. Entretanto ao se comparar com os diagramas obtidos em pH 1 - 3 (Figuras IV.4 – IV.6), pode-se verificar que esse arco para os valores de pH 4, 5 e 6 estende-se numa menor faixa de potencial e apresenta uma menor intensidade. Com o aumento da polarização há o surgimento de um arco indutivo, caracterizado por uma freqüência de aproximadamente 0,02 Hz. Esse fenômeno tende a surgir a potenciais menos catódicos (~ -1050mV) em pH 5 e 6, como pode ser observado nas Figuras IV.8 e IV.9, quando comparado com o diagrama obtido a pH 4 (Figura IV.7) em aproximadamente -1200mV. O surgimento desse arco indutivo está associado ao início da deposição metálica com alto rendimento e está de acordo com as curvas de polarização da Figura IV.1, onde se verifica um deslocamento do início da região linear para potenciais menos catódicos com o aumento do pH da solução de 4 para 6. É oportuno lembrar que é nessa região de potencial que a eletrodeposição de níquel se dá com alto rendimento.

Com o aumento da polarização, na região correspondente à parte linear da curva de polarização, um arco capacitivo em médias freqüências (0,2 - 2Hz) torna-se evidente, sendo seguido pelo arco indutivo em mais baixas freqüências (~0,02Hz), Verifica-se que a freqüência característica desses arcos tende a aumentar um pouco mais com o aumento da polarização. Para polarizações ainda maiores, que alcançam densidades de corrente maiores que 15 mA.cm⁻², a forma dos diagramas muda e sua complexidade aumenta com o surgimento de novos fenômenos indutivos e capacitivos em substituição aos aspectos anteriormente presentes: um arco capacitivo (~0,2Hz), um arco indutivo (~ 0,1 Hz), seguido por um capacitivo (~ 0,03 Hz) e novamente por outro indutivo em mais baixas freqüências. Esse comportamento foi acompanhado por um forte aumento do pH interfacial que, para esses valores de densidade de corrente, torna-se próximo ou maior que 7. Isto leva a crer que nessa faixa de polarização há o predomínio das espécies OH livres em solução, que poderiam levar à precipitação de

óxidos/hidróxidos na superfície do eletrodo. Dessa forma diagramas que apresentam comportamento relacionado a essas condições estão fora do escopo desse trabalho, que investiga a eletrodeposição do Ni em meio ácido.

É importante salientar que os aspectos apresentados pelos diagramas obtidos nessa faixa de pH, não podem ser descritos pelo modelo proposto por EPELBOIN *et al.* [36]. No capítulo seguinte, dar-se-á a discussão dos resultados apresentados neste capítulo.



Figura IV.7: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 4.



Figura IV.8: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 5.



Figura IV.9: Diagramas de Impedância obtidos numa solução 1,22 M de NiSO₄ a pH 6.

V – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados no capítulo anterior mostraram que o pH da solução exerce significativa influência sobre a cinética de eletrodeposição de níquel. Neste capítulo, é apresentada a discussão destes resultados juntamente com as sugestões de etapas que possam descrever os resultados obtidos.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados numa solução 1,22 M de $NiSO_4.6H_2O$, cujo único parâmetro variável foi o pH, que ficou na faixa de 1 a 6.

Pode-se considerar que em soluções ácidas de sulfato de níquel, as principais espécies presentes em solução são as seguintes:

$$Ni^{2+}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H^+, OH^-$$

As soluções foram preparadas de modo que a concentração de íons sulfato presentes em solução fosse sempre mantida em 1,22 M, independente do pH da solução. Dessa forma pode-se escrever que as concentrações das espécies em solução são:

$$[Ni^{2+}] = 1,22 M e [H^+] + [SO_4^{2-}] = 1,22 M$$
 (1)

Uma outra relação entre as concentrações de sulfato e bissulfato é dada pela segunda constante de dissociação do ácido sulfúrico, de acordo com:

$$HSO_4^- \Leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

ou

$$K_{2a} = \frac{\left[H^{+}\right]SO_{4}^{2-}}{\left[HSO_{4}^{-}\right]}$$
(2)

Partindo destas relações preliminares, é possível uma descrição do mecanismo de eletrodeposição do níquel em meio ácido de sulfato. Baseado nas espécies presentes em solução, pode-se admitir a presença de um intermediário neste mecanismo que seria formado através das seguintes etapas:

$$Ni^{2+} + HSO_4^- + e \rightarrow [NiHSO_4]_{ads}$$

e

$$Ni^{2+} + H^+ + SO_4^{2-} + e \rightarrow [NiHSO_4]_{ads}$$

que, somadas produzem a reação total:

$$Ni^{2+} + \frac{1}{2} \Big[H^+ \Big] + \frac{1}{2} \Big[SO_4^{2-} \Big] + \frac{1}{2} \Big[HSO_4^{2-} \Big] + e \xrightarrow{\kappa_1} [NiHSO_4]_{ads}$$
(V.1)

O consumo do intermediário [NiHSO₄]_{ads} formado segundo a reação V.1 poderá então ocorrer como:

$$\left[NiHSO_{4}\right]_{ads} + e \xrightarrow{K_{2}} Ni + HSO_{4}^{-}$$
 (V.2)

Com base nesta etapa, admite-se que a concentração superficial do intermediário $[NiHSO_4]_{ads}$ é obtida pela fração da superfície recoberta por este intermediário, chamado θ . Fazendo-se o balanço de massa e de carga correspondente, pode-se escrever:

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1 (1-\theta) [Ni^{2+}] [H^+]^{\frac{1}{2}} [SO_4^{2-}]^{\frac{1}{2}} [HSO_4^-]^{\frac{1}{2}} - K_2 \theta \qquad (3 a)$$
$$-\frac{1}{F} = K_1 (1-\theta) [Ni^{2+}] [H^+]^{\frac{1}{2}} [SO_4^{2-}]^{\frac{1}{2}} [HSO_4^-]^{\frac{1}{2}} + K_2 \theta \qquad (3 b)$$

No estado estacionário, $\frac{d\theta}{dt} = 0$ então:

$$\overline{\theta} = \frac{K_1 [Ni^{2+}] H^+}{K_1 [Ni^{2+}] H^+} \frac{1}{2} [SO_4^{2-}]^{\frac{1}{2}} [HSO_4^{-}]^{\frac{1}{2}}}{K_1 [Ni^{2+}] H^+} \frac{1}{2} [SO_4^{2-}]^{\frac{1}{2}} [HSO_4^{-}]^{\frac{1}{2}} + K_2}$$

$$-\frac{I}{F} = 2K_{2}\overline{\theta}, \quad \text{então:}$$
$$-\frac{I}{F} = 2K_{2}\frac{K_{1}[Ni^{2+}]H^{+}]^{\frac{1}{2}}[SO_{4}^{2-}]^{\frac{1}{2}}[HSO_{4}^{-}]^{\frac{1}{2}}}{K_{1}[Ni^{2+}]H^{+}]^{\frac{1}{2}}[SO_{4}^{2-}]^{\frac{1}{2}}[HSO_{4}^{-}]^{\frac{1}{2}} + K_{2}} \quad (4 \text{ a})$$

Considerando que $K_2 >> K_1 [Ni^{2+} [H^+]^{\frac{1}{2}} [SO_4^{2-}]^{\frac{1}{2}} [HSO_4^-]^{\frac{1}{2}}$, tem-se:

_

$$-\frac{\bar{l}}{F} = 2K_1 \left[N \bar{l}^{2+} \left[H^+ \right]^{\frac{1}{2}} \left[SO_4^{2-} \right]^{\frac{1}{2}} \left[HSO_4^- \right]^{\frac{1}{2}} \right]$$
(4 b)

e

Da equação 2, tem-se que:

$$\left[H^{+}\right]^{\frac{1}{2}}\left[SO_{4}^{2^{-}}\right]^{\frac{1}{2}} = K_{2a}\left[HSO_{4}^{-}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Substituindo-se a equação (2) em (4 b):

$$-\frac{I}{F} = 2K_1 K_{2a}^{\frac{1}{2}} \left[HSO_4^{2-} \right] Ni^{2+}$$
 (5)

De acordo com as equações (4b) e (5), quanto menor o pH do seio da solução, maior a quantidade de bissulfato [HSO₄⁻] e, conseqüentemente, maior será a corrente. Segundo estas equações, os valores de corrente diminuiriam com o aumento do pH. Nessas circunstâncias, quanto maior o pH, maior será a sobretensão necessária para que a eletrodeposição metálica ocorra com alta eficiência. Essas equações descrevem perfeitamente as curvas de polarização e os diagramas de impedância obtidos em pH 1, 2 e 3, como pode ser visto nas Figuras V.1 e V.2. Nas curvas de polarização, é possível observar que o aumento do pH de 1 para 2 provoca um deslocamento da região linear, onde ocorre a eletrodeposição do Ni com alta eficiência, para regiões mais catódicas. Ou seja, com o aumento do pH, há uma diminuição da corrente relacionada à adsorção/dessorção da espécie [NiHSO₄]_{ads}, intermediária da eletrodeposição de níquel. Os valores de corrente diminuem ainda mais quando o pH aumenta de 2 para 3.



Figura V.1: Curvas de polarização obtidas em 1,22 M de NiSO₄.6H₂O em pH (▲) 1,
(●) 2 e (■) 3.



Figura V.2: Diagramas de impedância obtidos na parte linear da curvas de polarização obtidas em pH (a) e (b) 1, (c) e (d) 2, (e) e (f) 3.

De acordo com a Figura V.2, os diagramas de impedância obtidos nessa faixa de pH apresentam um arco indutivo (~1Hz) seguido de um arco capacitivo em baixas freqüências. Considerando a formação do intermediário [NiHSO₄]_{ads}, pode-se afirmar que o arco indutivo em torno de 1Hz corresponde à relaxação da sua concentração superficial. Esse comportamento tem explicação pela equação (3b), através da qual é possível escrever que:

$$-\frac{\tilde{I}}{\tilde{E}} = F\left(k_1b_1\left(1-\bar{\theta}\right)\left[Ni^{2+}\left[H^+\right]^{\frac{1}{2}}\left[SO_4^{2-}\right]^{\frac{1}{2}}\left[HSO_4^-\right]^{\frac{1}{2}} + k_2b_2\bar{\theta}\right] - F\left(k_1\left[Ni^{2+}\left[H^+\right]^{\frac{1}{2}}\left[SO_4^{2-}\right]^{\frac{1}{2}}\left[HSO_4^-\right]^{\frac{1}{2}} - k_2\right]\frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}}\right)$$
(6)

Considerando que $k_1 [H^+]^{\frac{1}{2}} [SO_4^{2-}]^{\frac{1}{2}} [HSO_4^-]^{\frac{1}{2}} [Ni^{2+}] = \overline{K}_1$ e $k_2 = \overline{K}_2$, tem-se a equação a seguir:

$$-\frac{\widetilde{I}}{\widetilde{E}} = \frac{1}{Z_F} = F\left\{b_1\overline{K}_1\left(1-\overline{\theta}\right) + b_2\overline{K}_2\overline{\theta}\right\} - F\left(\overline{K}_1 - \overline{K}_2\right)\frac{\widetilde{\theta}}{\widetilde{E}}$$
(7)

Onde a expressão $\frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}}$ pode ser obtida através de $\frac{d\theta}{dt}$.

Mediante o desenvolvimento da equação (7), e fazendo o limite da freqüência tender a infinito, $w \rightarrow \infty$, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} - F\left\{\overline{K_1} - \overline{K_2}\right\} \frac{\frac{K_1 K_2}{\overline{K_1} + \overline{K_2}} (b_1 - b_2)}{\overline{K_1} + \overline{K_2} + j\omega\beta}$$
(8)

Quando o limite da freqüência tende a zero ($w \rightarrow 0$), tem-se o valor da resistência de polarização (R_p) e a seguinte equação:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{1}{Z_F}\right)_{\omega=0} = \frac{1}{R_t} - F\left\{\overline{K_1} - \overline{K_2}\right\} \frac{\frac{\overline{K_1}\overline{K_2}}{\overline{K_1} + \overline{K_2}} (b_1 - b_2)}{\overline{K_1} + \overline{K_2}} \quad (9)$$

Para a obtenção de um arco indutivo, a condição $R_p < R_t$ precisa ser satisfeita, ou seja, $\frac{1}{R_p} > \frac{1}{R_t}$.

Observando-se a equação (9), vê-se que, para o caso de $\frac{1}{R_P} > \frac{1}{R_t}$, é necessário que K₂>K₁.

Dessa forma, verifica-se que a condição imposta na equação (6), de que $k_2 >> k_1 [H^+]^{\frac{1}{2}} [SO_4^{2-}]^{\frac{1}{2}} [HSO_4^-]^{\frac{1}{2}} [Ni^{2+}]$, dá origem a um arco indutivo na impedância faradaica, conforme visto experimentalmente na Figura V.2. Esses resultados concordam com aqueles obtidos por EPELBOIN *et al.* [1].

Além disso, a partir do intermediário [NiHSO₄]_{ads}, pode-se assumir que, como no mecanismo proposto por EPELBOIN *et al.* [36], o intermediário catalisa a formação da espécie H_{ads} que age bloqueando a superfície do eletrodo.

$$H^{+} + [NiHSO_{4}]_{ads} + e \Leftrightarrow [NiHSO_{4}]_{ads} + H_{ads}$$
 (V.3)

A relaxação da espécie H_{ads} , aparece nos diagramas de impedância da Figura V.2 na forma de um arco capacitivo em mais baixas freqüências. As curvas de polarização obtidas em solução de sulfato de sódio, Figura IV.2, mostraram densidades de corrente maiores que as obtidas em sulfato de níquel na região não linear da curva, onde prevalece a redução de H⁺. Este resultado confirma que, em soluções contendo o íon Ni²⁺, o intermediário H_{ads} é formado sob a influência do [NiHSO₄]_{ads}, que age bloqueando a reação de redução de H⁺.

Conforme visto no capítulo de resultados, os diagramas de impedância e as curvas de polarização obtidos na faixa de pH entre 4 e 6, mostraram resultados completamente diferentes daqueles obtidos a pH menores que 4. A seguinte pergunta é feita: por que os resultados mudam?

Para responder esta questão, é necessário observar as curvas de pH interfacial, obtidas nos diversos valores de pH do seio da solução (Figura IV.3). Como pode ser verificado, na maioria dos casos, o pH interfacial aumenta muito na região não linear da curva de polarização, devido à reação de redução do hidrogênio, ou seja, antes que a eletrodeposição comece a ocorrer com eficiência.

Como já foi discutido anteriormente, o aumento do pH faz com que a velocidade da etapa de dessorção estacionária (V.2) se torne cada vez menor, provocando o deslocamento do início da deposição de níquel com alta eficiência (parte linear da curva) para valores cada vez mais catódicos. Ou seja, sobretensões mais altas seriam necessárias para que a eletrodeposição do Ni ocorra com alta eficiência. Dessa forma, verifica-se que, para um pH do seio da solução igual ou maior que 4, a sobretensão necessária para que a eletrodeposição metálica passe a ocorrer com alta eficiência tem um valor suficientemente elevado, o que provoca uma elevação do pH interfacial a valores próximos a 6, pois observou-se que para o pH 4 e 5 (Figura IV.3b e IV.3c) o pH

interfacial estava ao redor de 6 no início da região linear da curva, onde a eletrodeposição metálica ocorre com eficiência.

Nesse caso, pode-se admitir que, quando o pH interfacial atinge valores próximos a 6, surge um outro intermediário na superfície do eletrodo, que seria formado segundo a etapa (V.4).

$$Ni^{2+} + H_2O + e \xrightarrow{\kappa_3} [Ni(OH)]_{ads} + H^+$$
 (V.4)

Quanto maior o pH do seio da solução, maior seria a corrente relacionada à de formação do intermediário, ou seja, quanto maior o pH, menor a sobretensão ou o potencial catódico para que a deposição de níquel comece a ocorrer com eficiência. Dessa forma, tem-se um resultado absolutamente contrário ao que se observa em pH 1, 2 e 3, como pode ser visto na Figura V.3. Nesta figura, que mostra as curvas de polarização obtidas em pH 4, 5 e 6, verifica-se um deslocamento da região linear para valores menos catódicos com o aumento do pH.



Figura V.3: Curvas de polarização obtidas em 1,22 M de NiSO₄.6H₂O em pH (Δ) 4, (\circ) 5 e (\Box) 6.

Alguns dos diagramas de impedância obtidos em potenciais correspondentes à região linear das curvas de polarização nessa faixa de pH podem ser vistos na Figura V.4. Com base nesses resultados, pode-se inferir que a relaxação da concentração superficial do intermediário [Ni(OH)]_{ads} se daria na forma do arco indutivo (~0,02Hz)

nas Figuras V.4 (a), (c) e (e). A alcalinização observada nessa faixa de potencial mediante medidas de pH interfacial mostradas na Figura IV.3 (a), (b) e (c) seria, neste caso, devido à eletrodeposição de níquel a partir deste intermediário, segundo a etapa V.5.

$$[Ni(OH)]_{ads} + e \xrightarrow{K_4} Ni + OH^-$$
 (V.5)

Em analogia ao tratamento matemático feito para pH 1, 2 e 3, pode-se considerar que $K_4 >> K_3[H_2O][Ni^{2+}]$. Da mesma forma, o efeito do pH sobre as curvas de polarização da Figura V.3 bem como o arco indutivo (~0,02 Hz) nos diagramas de impedância da Figura V.4 podem então ser descritos.



Figura V.4: Diagramas de impedância obtidos na parte linear da curvas de polarização obtidas em pH (a) e (b) 4, (c) e (d) 5, (e) e (f) 6.

Nos diagramas de impedância obtidos em pH 4-6, Figura V.4, a presença de um arco capacitivo, em médias freqüências (1 - 5Hz), que antecede o arco indutivo pode ser verificada. Seu surgimento estaria relacionado a um segundo intermediário. O arco atribuído à relaxação deste intermediário vai se tornando mais definido com o aumento da polarização, conforme pode ser observado nas Figuras IV.7 a IV.9. Contudo, seu aumento não se dá em detrimento do arco indutivo, o que leva a sugerir que este intermediário estaria surgindo paralelamente ou a partir do intermediário [Ni(OH)_{ads}]. Além disso, aparentemente, o arco capacitivo se torna mais definido quanto maior o pH, de acordo com o que se vê nas Figuras IV.7 a IV.9.

Estes resultados levam à suposição de que este intermediário seja uma espécie complexa do tipo [Ni(OH)₂]_{ads}. Neste caso, a formação deste intermediário se daria através das etapas (V.6) ou (V.7).

$$Ni^{2+} + H_2 O \Leftrightarrow [Ni(OH)_2]_{ads} + 2H^+ \quad (V.6)$$

ou

$$\left[Ni(OH)\right]_{ads} + OH^{-} + e \Leftrightarrow \left[Ni(OH)_{2}\right]_{ads} \quad (V.7)$$

Uma possível reação para que a deposição de níquel ocorresse via este caminho, poderia ser:

$$Ni^{2+} + [Ni(OH)]_{ads} + 2e \xrightarrow{K_5} [Ni(OH)]_{ads} + Ni$$
 (V.8)

A escolha da etapa para a formação do intermediário $[Ni(OH)_2]_{ads}$ poderá ser definida através da simulação destas reações.

Dessa forma, a deposição do níquel ocorreria através dos intermediários [Ni(OH)]_{ads} e [Ni(OH)₂]_{ads}, mediante as etapas (V.5) e (V.8).

$$[Ni(OH)]_{ads} + e \xrightarrow{K_4} Ni + OH^-$$
 (V.5)

e

$$Ni^{2+} + [Ni(OH)]_{ads} + 2e \xrightarrow{K_5} [Ni(OH)]_{ads} + Ni$$
 (V.8)

De acordo com essas equações, a deposição através de $[Ni(OH)]_{ads}$ e $[Ni(OH)_2]_{ads}$, provoca uma alcalinização da superfície do eletrodo, o que está em conformidade com as medidas de pH interfacial apresentadas nas Figuras IV.3 (a), (b) e

(c). Esta alcalinização se mostra suficientemente grande de forma a levar a uma provável precipitação de hidróxidos de níquel e a uma subseqüente formação de óxidos sobre a superfície do eletrodo. Quando isto ocorre, os diagramas de impedância se tornam bem mais complexos, com o surgimento de diversas constantes de tempo, com pode ser observado nos diagramas obtidos em densidades de corrente maiores que 20mA.cm⁻², Figuras V.4 (b), (d) e (f). Nessas condições, a eletrodeposição de Ni não mais se dá em meio ácido. Este comportamento, portanto, foge ao escopo do presente trabalho, que visa investigar a eletrodeposição de níquel em meio ácido de sulfato.

VI – CONCLUSÕES

Os resultados discutidos e apresentados nos capítulos anteriores desta dissertação contribuíram para o esclarecimento do mecanismo de eletrodeposição do níquel em meio ácido de sulfato, sobretudo ao que diz respeito à influência do pH da solução.

O procedimento experimental consistiu basicamente em ensaios eletroquímicos: curvas de polarização, medidas de impedância eletroquímica e ensaios de pH interfacial. Tais ensaios possibilitaram investigar a cinética de eletrodeposição de Ni, assim como a sua correlação com a redução de H⁺. As curvas de polarização mostraram a existência de duas regiões distintas: uma região não linear, onde a variação da corrente com o potencial é pequena, há a predominância da reação de redução de hidrogênio. Essa região é seguida de uma região linear onde a eletrodeposição de Ni ocorre com alta eficiência. As curvas realizadas em sulfato de sódio, na ausência dos íons Ni²⁺ comprovaram que a presença deste íon, provoca uma diminuição nas correntes relacionadas à redução de hidrogênio. Os resultados das curvas de polarização também evidenciaram um efeito diferenciado do pH da solução. Entre pH 1 e 3, houve um deslocamento da região linear das curvas para potenciais mais catódicos com o aumento do pH. Contudo, para soluções com pH entre 4 e 6, um comportamento oposto foi observado.

Os ensaios de pH interfacial mostraram que a deposição de Ni ocorre mediante alcalinização da superfície do eletrodo, sobretudo para soluções com pH maior que 4. Nestes casos, o pH interfacial precisou atingir um valor em torno de 6 para que a deposição metálica passasse a ocorrer com eficiência.

As medidas de impedância eletroquímica indicaram diferentes processos em função do pH e da polarização catódica. Os diagramas obtidos nas soluções com pH entre 1–3 mostraram a presença de um arco indutivo (~1 Hz) seguido de outro capacitivo no domínio de baixas freqüências, em concordância com os resultados de EPELBOIN *et al.* [36]. Por outro lado, os diagramas obtidos entre pHs 4 – 6 mostraram um comportamento completamente diferente, e estão de acordo com a tendência verificada nas curvas de polarização. Nesses diagramas, foram observados um arco capacitivo (1-5 Hz) seguido de outro indutivo (~0,02 Hz) no domínio de baixas freqüências.

Os resultados experimentais permitiram propor algumas etapas reacionais capazes de descrever de maneira satisfatória o comportamento observado. A partir da

47

consideração de que as principais espécies presentes em soluções ácidas de sulfato de níquel são: Ni^{2+} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- , sugere-se que a eletrodeposição de níquel se daria através da presença de um intermediário cuja formação seria função do pH da solução.

Para a faixa de pH de 1-3, a adsorção de um intermediário do tipo [NiHSO4]_{ads} seria desfavorecida com o aumento do pH, o que justificaria as maiores sobretensões, verificadas experimentalmente, necessárias para que a deposição metálica ocorresse com eficiência. A dessorção deste intermediário justifica também a presença de um arco indutivo nos diagramas de impedância obtidos nessa faixa de pH. Para pH maior que 4, a eletrodeposição de níquel se daria mediante a formação de dois outros intermediários, $[Ni(OH)]_{ads}$ e $[Ni(OH)_2]_{ads}$. O aumento do pH da solução, neste caso, favoreceria a destas Esta consideração descreve satisfatoriamente formação espécies. 0 comportamento observado nas curvas de polarização, bem como nos diagramas de impedância. Como a eletrodeposição de Ni, através destes intermediários leva a uma forte alcalinização da interface, tanto a precipitação de hidróxidos quanto a formação de óxidos devem ser consideradas como responsáveis pelo aumento da complexidade dos diagramas de impedância obtidos em altas densidades de corrente nessa faixa de pH.

Como continuação do trabalho, a simulação dos resultados experimentais obtidos se configura em uma etapa obrigatória. Esta simulação permitirá melhor adequar um mecanismo que se mostre capaz de descrever todos os aspectos observados durante a eletrodeposição do níquel em meio ácido de sulfato sob a influência do pH da solução.

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VALLÉS. E, POLLINA. R, GÓMEZ. E, "Relation between the presence of Inhibitors and Deposit Morphology in Nickel Deposition", *Journal of Applied Electrochemistry* v.23 (5), pp. 508-515, 1993.
- [2] FLEISCHMANN. M, SARABY-REINTJES. A, "The Simultaneous Deposition of Nickel and Hydrogen on Vitreous Carbon", *Electrochimica Acta* v. 29 (1), pp. 69-75, 1984.
- [3] SARABY-REINTJES. A, FLEISCHMANN. M, "Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watts Baths", *Electrochimica Acta* v. 29 (4), pp. 557-566, 1984.
- [4] CUI. C. Q, LEE. J. Y, "Nickel Deposition from Unbuffered Neutral Chloride Solutions in the Presence of the Oxygen", *Electrochimica Acta* v.40 (11), pp. 1653-1662, 1995.
- [5] LANTELME. F, SEGHIOUER. A, "Model of Nickel Electrodeposition from Acidic Medium", *Journal of Applied Electrochemistry* v.28 (9), pp. 907-913, 1998.
- [6] ANNAL THERESE. G. H, VISHNU KAMATH. P, "Cathodic Reduction of Different Metal Salt Solutions Part I: Synthesis of Metal Hydroxides by Electrogeneration of Base", *Journal of Applied Electrochemistry* v.28 (5), pp. 539-543, 1998.
- [7] BERNARD. M. C, BERNARD. P, KEDDAM. M. et al, "Caracterization of New Nickel Hydroxides During The Transformation of α Ni(OH)₂ to β Ni(OH)₂ by Ageing", *Electrochimica Acta* v.41 (1), pp. 91-93, 1996.
- [8] SONG. Q. S, LI. Y. Y, CHAN. S. L. I, "Physical and Electrochemical Characteristics of Nanostructured Nickel Hydroxide Powder", *Journal of Applied Electrochemistry* v.35 (2), pp. 157-162, 2005.
- [9] MONEV. M, "Effect of the pH Value of the Hydrogenation Solution upon the Phase Transformation of Nickel into Nickel Hydrite", *Electrochimica Acta* v.46 (15), pp.2373-2378, 2001.
- [10] JUSKENAS. R, SELSKIS. A, KADZIAUSKIENE. V, "In situ X-ray Diffraction Investigation of Nickel Hydrite Formation during Cathodic Charging of Ni", *Electrochimica Acta* v.43 (12/13), pp. 1903-1911, 1998.
- [11] ISMAIL. K. M, FATHI, A. M, BADAWY. W. A, "The Influence of Ni Content on the Stability of Copper-Nickel Alloys in Alkaline Sulphate Solutions", *Journal of Applied Electrochemistry* V.34, nº 8, pp. 823-831, 2004.

- [12] TSUPAK. T. E, BEK. R. Y, WEI, D. et al, "Role of Complex Formation in Mass Transport during Nickel Electrodeposition from Low-Concentration Formate-Chloride Electrolytes", *Russian Journal of Electrochemistry* v.37, nº 7, pp. 730-734, 2001.
- [13] JAYASHREE. R. S, VISHNU KAMATH. P, "Nickel Hydroxide Electrodeposition from Nickel Nitrate Solutions: Mechanistic Studies", *Journal of Power Sources* v.93, nº 12, pp. 273-278, 2001.
- [14] JAYASHREE. R. S, VISHNU KAMATH. P, "Factors Governing the Electrochemical Synthesis of α-Nickel (II) Hydroxide", *Journal of Applied Electrochemistry* v.29, nº 4, 449-454, 1999.
- [15] SONG. K-D, KIM. K. B, HAN. S. H. et al, "A Study on effect of Hydrogen Reduction Reaction on the Inicial Stage of Ni Electrodeposition using EQCM", *Electrochemistry Comunications* v.5, nº 6, pp. 460-466, 2003.
- [16] HAYASHI. H, MATSUDA. S, *Electrochemistry* v.70, pp. 768, 2002, a put in[15].
- [17] LACHENWITZER. A, MAGNUSSEN. O. M, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on the Kinetics of Nickel Monolayer and Multilayer Electrodeposition on (111)-Oriented Gold Films", J. Phys. Chem. B v.104, pp. 7424-7430, 2000.
- [18] ZHOU. M, MYUNG. N, CHEN. X. et al, "Electrochemical Deposition and Stripping of Copper, Nickel and Copper-Nickel Alloy Thin Films at a Polycrystilline Gold Surface : A Combined Voltammetry-Coulometry-Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry Study", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.398, nº 1/2, pp. 5-12, 1995.
- [19] JI. J, COOPER. W. C, DREISINGER. D. B. et al, "Surface pH Measurements during Nickel Electrodeposition", *Journal of Applied Electrochemistry* v.25, n° 7, pp. 642-650, 1995.
- [20] TSURU. Y, NOMURA. M, FOULKES. F. R, "Effects of Boris Acid on Hydrogen Evolution and Internal Stress in Films Deposited from a Nickel Sulfamate Bath", *Journal of Applied Electrochemistry* v.33, nº 6, pp. 629-634, 2002.
- [21] HOLM. M, O'KEEFE. T. J, "Evaluation of Nickel Deposition by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Journal of Applied Electrochemistry* v.30, nº 10, pp. 1125-1132, 2000.

- [22] MIRKOVA. L, MAURIN. G, MONEV. M. et al, "Hydrogen Coevolution and Permeation in Nickel Electroplating", *Journal of Applied Electrochemistry* v.33, nº 1, pp. 93-100, 2003.
- [23] EBRAHIMI. F, AHMED. Z, "The Effect of Current Density on Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel", Journal of Applied Electrochemistry v.33, nº 8, pp. 733-739, 2003.
- [24] BOZHKOV. C, TZVETKOVA. C, RASHKOV. S. et al, "On the Surface Coverage with Adatoms during the Initial Nucleation Stages of Nickel Deposition onto Glassy Carbon", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.296, nº 2, pp. 453-462, 1990.
- [25] EL-SHAFEI. A. A, "Study of Nickel UPD at a Polycrystalline Pt Electrode and its Influence on HCOOH Oxidation in Acidic and Nearly Neutral Media", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.447, nº 1-2, pp. 81-89, 1998.
- [26] MOHANTY. U. S, TRIPATHY. B. C, SINGH. P. et al, "Effect of Cr³⁺ on the Electrodeposition of Nickel from Acidic Sulfate Solutions", *Minerals Engineering* v.15, nº 7, 531-537, 2002.
- [27] ABOU-KRISHA. M. M, "Electrochemical Studies of Zinc-Nickel Codeposition in Sulphate Bath", *Applied Surface Science* v.252, nº 4, pp. 1035-1048, 2005.
- [28] OHTSUKA. T, KOMORI. A, "Study of Initial Layer Formation of Zn-Ni Alloy Electrodeposition by In-situ Ellipsometry", *Electrochimica Acta* v.43, nº 21-22, pp. 3269-3276, 1998.
- [29] ZHANG. Y, YOSHIHARA. S, "Cathodic Stripping Voltametry of Nickel on Boron-Doped Diamond", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.573, pp. 237-331, 2004.
- [30] KARAYIANNI. H. S, PATERMARAKIS. G. S, PAPAIOANNOU. J. C, "Impedance Spectroscopy Study of Nickel Electrodeposits", *Materials Letters* v.53, nº 1-2, pp. 91-101, 2002.
- [31] CORREIA. A. N, MACHADO. S. A. S, "Hydrogen Evolution on Electrodeposited Ni and Hg Ultramicroelectrodes", *Electrochimica Acta* v.43, nº 3-4, pp. 367-373, 1998.
- [32] GÓMEZ. E, POLLINA. R, VALLÉZ. E, "Nickel Electrodeposition on Different Metallic Substrates", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.386, nº 1-2, pp. 45-56, 1995.

- [33] GÓMEZ. E, POLLINA. R, VALLÉZ. E, "Morphology and Structure of Nickel Nuclei as a Function of the Conditions of Electrodeposition", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.397, nº 1-2, pp. 111-118, 1995.
- [34] BUBENDORFF. J. L, CAGNON. L, COSTA-KIELLING. V. et al, "Anion Promoted Ni-Underpotencial Deposition on Au(111)", *Surface Science* v.384, nº 1-3, pp. L836-L843, 1997.
- [35] WIART. R, "Elementary Steps of Electrodeposition Analysed by Means of Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta* v.35, nº 10, pp. 1587-1593, 1990.
- [36] EPELBOIN. I, JOUSSELIN. M, WIART. R, "Impedance Measurements for Nickel Deposition in Sulfate and Chloride Electrolytes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.119 (1), pp 61-71, 1981.
- [37] CHASSAING. E, JOUSSELIN. M, WIART. R, "The Kinetics of Nickel Electrodeposition Inhibition by Adsorbed Hydrogen and Anions", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.157 (1), pp 75-88, 1983.
- [38] PROUD. W. G, MÜLLER. C, "The Electrodeposition of Nickel on Vitreous Carbon: Impedance Studies", *Electrochimica Acta* v.38 (2/3), pp 405-413, 1993.
- [39] ORDINE. A. P, DÍAZ. S. L, MARGARIT. I. C. P. et al, "Electrochemical Study on Ni-P Electrodeposition", *Electrochimica Acta*, 2005 in press.
- [40] PROUD. W. G, GOMEZ. E, SARRET. E et al, "Influence of pH on Nickel Electrodeposition at Low Nickel (II) Concentrations", *Journal of Applied Electrochemistry* v.25 (8), pp 770-775, 1995.
- [41] MALPASS. G. R. P, KALAJI. M, VENANCIO. E. C. et al, "Electrodeposition of Nickel on Carbon Felt", *Electrochimica Acta* v.2004, nº 27, pp. 4933-4938, 2004.
- [42] MUÑOZ. A. G, SALINAS. D. R, BESSONE. J. B, "First Stages of Ni Deposition onto Vitreous Carbon from Sulfate Solutions", *Thin Solid Films* v.429, nº 1-2, pp. 119-128, 2003.
- [43] GRUJICIC. D, PESIC. B, "Electrochemical and AFM Study of Nickel Nucleation Mechanisms on Vitreous Carbon from Ammonium Sulfate Solutions", *Electrochimica Acta*, 2005 in press.
- [44] CORREIA. A. N, MACHADO. S. A. S, AVACA. L. A, "Direct Observation of Overlapping of Growth Centres in Ni e Co Electrocrystallisation using

Atomic Force Microscopy", *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.488, n° 2, pp. 110-116, 2000.

- [45] AMBLARD. J, FROMENT. M, MAURIN. G. et al, "The Electrocrystallization of Nickel on Vitreous Carbon a Kinetic and Structural Study of Nucleation and Coalescence", *Journal of Electroanalitycal Chemistry* v.134, n° 2, pp. 345-352, 1982.
- [46] DELIGIANNI. H, ROMANKIW. L. T, "In situ Surface pH Measurement during Electrolysis using a Rotating pH Electrode", *IBM J. Res. Develop.* v.37, nº 2, pp. 85-94, 1993.
- [47] DESLOUIS. C, FRATEUR. I, MAURIN. G. et al, "Interfacial pH Measurement during the Reduction of Dissolved Oxygen in a Submerged Impinging Jet Cell", *Journal of Applied Electrochemistry* v.27, nº 4, pp. 482-492, 1997.