

ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE ÓXIDOS DE Ni E Co EM MEIO DE CITRATO DE SÓDIO

J. R. GARCIA¹, D. V. CESAR¹, D. C. B. do LAGO¹ e L. F. SENNA¹

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica

E-mail para contato: lsenna@uerj.br

RESUMO – A produção de óxidos metálicos *in situ* pode originar novos materiais, com maior dureza, resistência à abrasão e propriedades eletrocatalíticas. Óxidos de metais de transição, tais como Ni e Co, apresentam propriedades eletrocatalíticas que os tornam atrativos para aplicação nas reações de redução do O₂ e desprendimento de Cl₂, O₂ e H₂. Neste trabalho, o processo de formação de óxidos de Co ou de Ni foi estudado empregando curvas voltamétricas cíclicas levantadas sobre grafite, a partir de banhos contendo íons Ni(II) ou Co(II) (0,10 mol/L), na ausência ou presença de citrato de sódio (0,10 mol/L), em diferentes valores de pH e velocidades de varredura (ν), variando-se o potencial entre -2,0 V_{ESS} e 2,0 V_{ESS}. Observou-se que, para os íons não complexados, os comportamentos encontrados, para cada um dos íons metálicos, foram aproximadamente similares entre si, independente das variáveis estudadas. Por outro lado, em presença de citrato, tanto ν quanto o pH influenciaram na intensidade dos picos relacionados aos óxidos de Co ou Ni.

1. INTRODUÇÃO

A crescente busca por materiais com propriedades diferenciadas, onde a obtenção de um novo material ou modificações realizadas nos materiais tradicionalmente usados constitui objeto de pesquisas fundamentais e proporcionam grandes avanços tecnológicos na atualidade. Desse modo, a produção de novos materiais, com características aprimoradas em relação àquelas originalmente observadas em materiais tradicionais, ou melhorar e manter a integridade de superfícies vem de encontro a essas necessidades de inovação.

O crescente interesse na utilização de óxidos metálicos se deve a sua abundância na natureza, seu comportamento eletrônico e características da rede cristalina. Filmes de óxidos formados a partir de eletrodeposição são interessantes para funcionalizar superfícies condutoras ou semicondutoras, fazendo com que adquiram propriedades diferenciadas. O uso desta técnica de deposição, em particular, traz vantagens como, por exemplo: propriedades químicas e morfológicas específicas, homogênea, boa adesão entre o filme depositado e substrato, obtenção de filmes muito finos e homogêneos, entre outras (Casella, Gatta, 2002). As propriedades físicas podem ser facilmente ajustadas através dos parâmetros experimentais como pH, composição da solução, temperatura, potencial aplicado, tempo de polarização e tipo de substrato (Gómez e Vallés, 1997; Casella,

Contursi, 2012; Wu *et al.*, 2004). É possível ainda controlar a forma ou orientação cristalográfica do material a partir do ajuste do pH da solução precursora ou de aditivos (Gu *et al.*, 2010).

Os catalisadores geralmente usados para as reações de desprendimento de oxigênio são óxidos de metais nobres, o que torna o processo custoso. Logo, verifica-se um grande interesse no desenvolvimento de catalisadores a base de filmes de metais de transição, como por exemplo: RuO₂, IrO₂ e Co₃O₄ (Kozá *et al.*, 2012). Além do uso como catalisadores, os filmes de óxido de cobalto têm aplicação em diversas áreas, tais como produção de sensores e material com magnetorresistência, entre outros (Casella, Contursi, 2012; Kozá, *et al.*, 2012; Hallaj *et al.*, 2013). A literatura relata um aumento na atividade eletrocatalítica quando o Ni é adicionado à estrutura do Co₃O₄ (Rashkova *et al.*, 2002). No presente trabalho, os efeitos dos parâmetros de preparação (presença/ausência de um agente complexante, velocidade de varredura (*v*) empregada e pH da solução) na formação de filmes de óxidos de Ni (II) e de Co (II), são estudados através de curvas voltamétricas cíclicas da grafita em presença dos íons Co²⁺ e Ni²⁺. Espera-se, desse modo, contribuir para um melhor entendimento do processo de eletrodeposição destes óxidos como filmes finos sobre um eletrodo inerte.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas soluções contendo íons de Co (II) (0,10 mol/L) ou Ni (II) (0,10 mol/L), em ausência e presença de citrato de sódio (0,10 mol/L) como agente complexante. Os valores de pH das soluções empregadas foram ajustados empregando NaOH (pastilhas) ou H₂SO₄ concentrado. Os valores finais de pH de cada ensaio são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de pH dos eletrólitos utilizados para os ensaios de voltametria cíclica

| | Solução 1 | Solução 2 | Solução 3 | Solução 4 |
|------------|--|---|--|--|
| | 0,10 mol/L CoSO ₄ .6H ₂ O | 0,10 mol/L CoSO ₄ .6H ₂ O+ 0,10 mol/L Na ₃ C ₅ H ₆ O ₇ | 0,10 mol/L NiSO ₄ .6H ₂ O | 0,10 mol/L NiSO ₄ .6H ₂ O + 0,10 mol/L Na ₃ C ₅ H ₆ O ₇ |
| pH inicial | 3,52 | 5,83 | 4,51 | 6,16 |
| pH = 5,0 | 5,02 | 5,01 | 5,04 | 5,02 |
| pH = 6,5 | 6,36 | 6,35 | 6,51 | 6,16 |
| pH = 7,5 | 7,38 | 7,52 | 7,50 | 7,51 |
| pH= 9,0 | * | 8,99 | * | 9,01 |
| pH = 10,5 | * | 10,51 | * | 10,51 |

* Condições não ensaiadas, em função da precipitação do hidróxido do metal

Foram levantadas curvas voltamétricas, sem agitação e em temperatura de 25 °C. Foi empregado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302, sendo o potencial variado de -2,0 V_{ESS} a 2,0 V_{ESS} e retornado a -2,0 V_{ESS}. Diferentes velocidades de varredura (5 mV/s, 15 mV/s, 25 mV/s, 40 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s e 100 mV/s) foram utilizadas. Todos os ensaios foram realizados em soluções naturalmente aeradas.

Os ensaios foram realizados utilizando uma célula de três eletrodos, sendo usado um eletrodo de trabalho inerte (grafita, área circular exposta= 0,28 cm²), um contra-eletrodo de platina, e um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS). O eletrodo de grafita foi inicialmente embutido em vidro e resina, sendo posteriormente polido em lixa d'água de granulometria de 600 mesh, lavado com água e álcool e, finalmente seco antes da imersão em cada uma das soluções analisadas. Da mesma forma, o contra-eletrodo de Pt foi decapado em solução de HNO₃ a 20 % v/v por 2 minutos, e em seguida lavado com água destilada, álcool e seco.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de voltametria cíclica foram realizados com o objetivo de estudar o comportamento dos íons Co (II), Ni (II) e o efeito do agente complexante citrato nos processos de deposição.

3.1 Cobalto

A Figura 1 é um exemplo de um voltamograma cíclico do eletrodo de grafita obtidos a partir dos experimentos obtidos na solução contendo somente Co (II) (Solução1, Tabela 1), em pH= 5,0, variando a velocidade de varredura (Figura 1A), e na mesma solução, porém variando o pH e em $v = 5$ mV/s (Figura 1B).

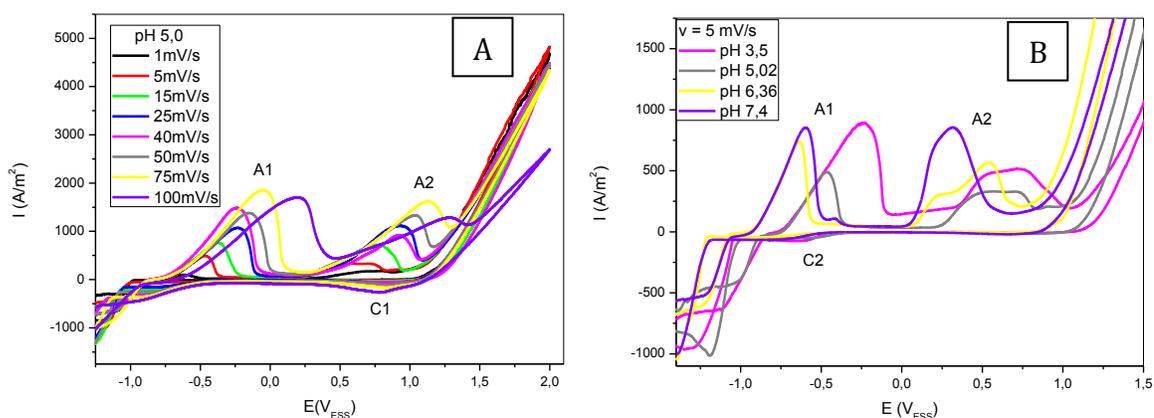


Figura 1 - Voltamograma cíclico da solução 0,10 mol/L Co (II) (A) (pH= 5,0), variando v entre 1–100 mV/s; (B) ($v = 5$ mV/s), variando pH entre 3,5 e 7,5.

Em todos os valores de v empregados (Figura 1A) foram encontrados comportamentos similares, sendo observados dois picos de oxidação. O pico em potenciais menos positivos (A1) se desloca para valores mais positivos com o aumento de v , variando entre -0,62 V_{ESS} e +0,21 V_{ESS}, para varreduras de 1 mV/s e 100 mV/s, respectivamente. O segundo pico (A2) ocorre em aproximadamente +0,78V_{ESS}, para menores v , e em +1,28V_{ESS}, para maiores v e também é deslocado para potenciais mais positivos. Esse pico pode estar associado à oxidação de Co (II) a alguma espécie de Co (III), em concordância ao que é geralmente observado na literatura, embora para valores de pH mais alcalinos (Casella, 2002; Casella, Gatta, 2002 e Castro *et al.*, 1998). É ainda observado um

pequeno alargamento do pico A2, que pode ter sido causado pela influência da reação de oxidação da água, com elevado desprendimento de O_2 , e pela presença de um óxido de maior estado de oxidação. (Castro *et al.*, 1998).

Dois picos de oxidação também são encontrados no estudo comparativo de pH, para $v = 5$ mV/s (Figura 1B). Porém, neste caso, o aumento do pH provoca o deslocamento do pico A1 para valores mais negativos de potencial, variando entre $-0,25 V_{ESS}$ e $-0,60 V_{ESS}$, para valores de pH entre 3,5 e 7,4, respectivamente. Além disso, em menores valores de pH, (3,50 e 5,02) o pico de oxidação A2 é largo, entre $+0,57 V_{ESS}$ e $+0,74 V_{ESS}$, sugerindo a presença de sobreposição de picos originários de reações sucessivas. Em pH= 6,36 observa-se o desdobramento desse pico largo, apresentando um ombro em $+0,25 V_{ESS}$ e um pico em $+0,52 V_{ESS}$. O aumento do pH para 7,4 mantém o ombro no mesmo potencial, mas desloca o potencial do pico A2 para $+0,31 V_{ESS}$, além de aumentar sua intensidade de corrente.

É importante ressaltar que, em geral, os estudos cinéticos sobre a oxidação de Co^{2+} são realizados em pH alcalinos, na presença de agentes complexantes, em faixas de potencial mais estreitas e mais positivas do que a que foi usada no presente trabalho (Casella, 2002; Casella, Gatta, 2002; Castro *et al.*, 1998; Koza *et al.*, 2012). Desse modo, é possível que a correlação direta entre os resultados do atual estudo e àqueles verificados na literatura não seja possível. Assim entendido, comparando estes resultados com aqueles obtidos por Casella (2002), em meio contendo tartarato de sódio e potássio e em pH mais alcalinos do que estes aqui apresentados, sugere-se que o aumento do pH do meio possa ter modificado o processo de oxidação do Co (III) a Co (IV), pois os autores descrevem a possibilidade de vários estados de oxidação do cobalto e diferentes variedades de óxidos de cobalto (CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO_2), além de várias outras fases, como $Co(OH)_2$, $CoHO_2$ e $CoOOH$, contribuírem para a formação dos picos em questão em meios mais alcalinos.

Na varredura reversa da Figura 1A, realizada na solução em pH= 5,02, é observado um pico catódico (C1) em aproximadamente $+0,80 V_{ESS}$. Esse pico, associado possivelmente à redução do óxido formado, é deslocado para potenciais mais negativos e há pequeno aumento na intensidade de corrente de pico com o aumento de v . Outro pico de redução ocorre em potenciais mais negativos (não apresentado), correspondendo à redução à Co metálico. No estudo comparativo de pH (Figura 1B) realizado com $v = 5$ mV/s, o pico C1 praticamente não é visualizado na varredura reversa. Porém, é notada a presença de um novo outro pico de redução (C2) entre $-0,50 V_{ESS}$ e $-0,70 V_{ESS}$, dependendo do pH. Esses resultados indicam que deve haver uma relação ótima entre v e pH para o estudo detalhado da redução de óxido de cobalto em pHs ácidos ou próximos da neutralidade.

3.2 Cobalto + Citrato

Os resultados apresentados na Figura 2 foram obtidos em soluções contendo íons Co^{2+} , com presença de citrato de sódio. O íon citrato no banho de eletrodeposição age como agente complexante e tamponante do meio, formando complexos com os íons metálicos (Pacheco, 2006). A Figura 2A é um exemplo, dentre os voltamogramas cíclicos da grafita na solução contendo $Co^{2+} + Cit$ da Tabela 1, para aquela em pH= 5,02 e com variações de v . Já a Figura 2B é um exemplo das curvas obtidas na mesma solução, em $v = 5$ mV/s, com variação do pH.

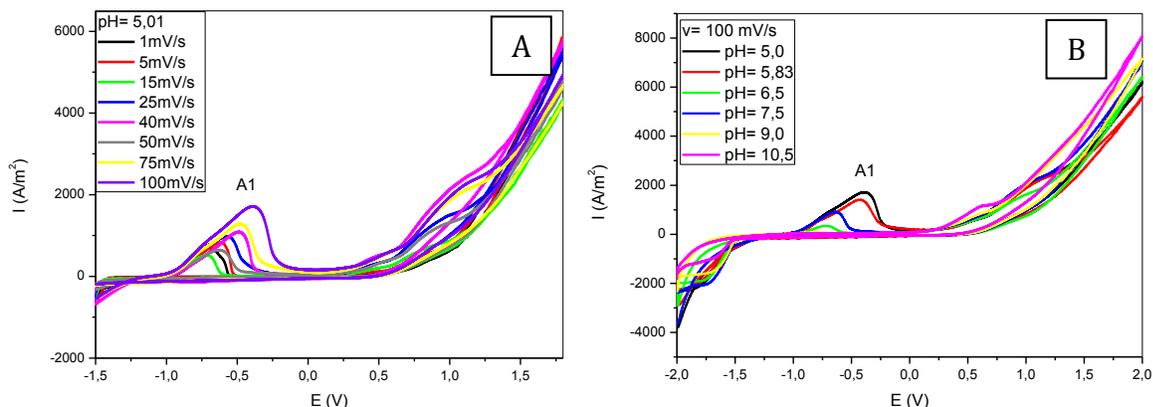


Figura 2 - Voltamograma cíclico da solução 0,10 mol/L Co (II) + 0,10 mol/L Cit (A) (pH= 5,0), variando v entre 1–100 mV/s, (B) ($v= 100$ mV/s), variando pH entre 5,0 e 10,5.

Na Figura 2A observa-se um pico de oxidação (A1), em valores de potencial entre $-0,72 V_{ESS}$ e $-0,40V_{ESS}$, variando com o aumento de v , embora não de forma direta. Além de sofrer deslocamento para potenciais mais positivos, estes picos se tornam também mais largos. Ainda na curva de varredura anódica, um ombro é observado entre aproximadamente $+0,90 V_{ESS}$ a $+1,00 V_{ESS}$, faixa de potenciais próxima àquela observada na ausência de citrato, sobrepostos à curva de oxidação da água, indicando que a oxidação dessa segunda espécie também não sofre influência direta do agente complexante no pH estudado. Este ombro, porém, só é verificado para valores de v acima de 15 mV/s.

Por outro lado, no estudo comparativo da Figura 2B é observado que o aumento do pH causa uma diminuição na intensidade do pico de oxidação A1, havendo deslocamento do mesmo para potenciais mais negativos. Assim, os resultados dos ensaios contendo agente complexante são similares aos observados para meio contendo somente Co^{2+} em pH ácido a neutro, em função da menor estabilidade do complexo Co-Citrato nestas condições. Porém, o pico A1 fica imperceptível em valores maiores que 7,5, provavelmente porque, como esperado, o aumento do pH estabiliza o complexo formado com o metal, deslocando os potenciais de oxidação para valores mais positivos. Assim, em pH= 10,5, apenas um ombro é observado em $+0,60 V_{ESS}$. Em soluções alcalinas (pH ≥ 10), contendo citrato de sódio, Casella e Gatta (2002) mostraram que o agente complexante teve influência direta na cinética de crescimento do filme sobre a superfície de carbono vítreo. Estes autores observaram que o processo de formação de óxido de cobalto envolvia diferentes e simultâneos processos eletroquímicos na superfície do eletrodo. O processo envolvia a oxidação do complexo Co (II)-Citrato, havendo a formação de óxidos das espécies Co (III, IV), os quais são insolúveis no pH da solução experimental e se depositam na superfície do eletrodo. A formação da monocamada inicial de óxidos de Co (III, IV) induz a um aumento notável das correntes anódicas relacionados com a reação de evolução de oxigênio (OER). Esse fato também foi observado nas curvas da Figura 2B.

3.3 Níquel

A Figura 3A é um exemplo, dentre os voltamogramas cíclicos da grafita na solução de 0,10 mol/L Ni^{2+} sem citrato, da Tabela 1, em pH = 5,0, variando v , enquanto que a Figura 3B

representa um exemplo dos voltamogramas obtidos para este mesmo eletrodo, na mesma solução, em $v = 75 \text{ mV/s}$, variando o pH.

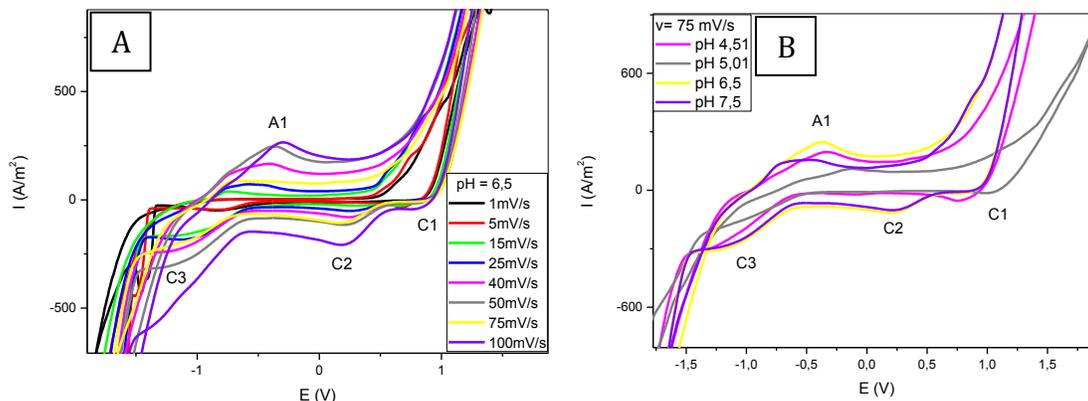


Figura 3 - Voltamograma cíclico da grafita na solução 0,10 mol/L Ni (II) (A) (pH= 5,0), variando v entre 1–100 mV/s, (B) ($v= 75 \text{ mV/s}$), variando pH entre 4,51 e 7,5.

Os voltamogramas da grafita para estas soluções, em quaisquer valores de pH utilizados, só apresentaram picos anódicos mensuráveis ou um máximo de corrente definido (A1), em maiores valores de v . Contudo, essa variação não foi direta, conforme se nota na Figura 3A. Embora o níquel possa apresentar diferentes estados de oxidação, um dos estados mais importantes é o Ni (II), em solução aquosa diluída, na forma do íon hidratado do tipo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, ou como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (soluções mais alcalinas) (Pacheco, 2006). Espécies em estados de oxidação mais elevados, porém, podem ter sido formadas, mantendo-se aderidas à superfície do eletrodo. Esse resultado pode ser relacionado com os dois picos de redução observados na varredura reversa, C1 e C2. Tench e Warren, (1983) sugerem que estes picos anódicos e catódicos correspondem aos processos relacionados com a formação e a redução do filme do oxi-hidróxido de níquel, o qual é depositado a partir da oxidação da espécie $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ e de precipitados que estão na superfície do eletrodo, como por exemplo, $\text{NiO}(\text{OH})$. A reação (1) mostra um exemplo desse processo. Outro pico de redução (C3) é observado em potenciais mais negativos que $-1,0 \text{ V}_{\text{ESS}}$, o qual corresponde à redução de Ni(II) à Ni metálico.



O estudo comparativo entre os diferentes pHs (Figura 3B) mostrou que em maiores valores de pH, o pico de oxidação A1 apresenta-se mais largo e tende a ser deslocados para potenciais mais negativos em $\text{pH} = 7,5$. Nestas condições, principalmente, a sobreposição de processos de oxidação pode ser mais facilmente visualizada. Além disso, apenas em maiores pHs os dois picos de redução, C1 e C2, conseguem ter melhor definição, indicando que a formação de espécies de Ni(III) ou superiores devem ser estabilizadas nestas condições.

3.4 Níquel + Citrato

Assim como verificado anteriormente para a formação do óxido de cobalto, os poucos estudos realizados para a observação do processo de oxidação das soluções de Ni(II) em eletrodo inerte são

realizados em pHs alcalinos. Assim, a Figura 4 apresenta exemplos de voltamogramas da grafita nas soluções contendo Ni (II) + Citrato.

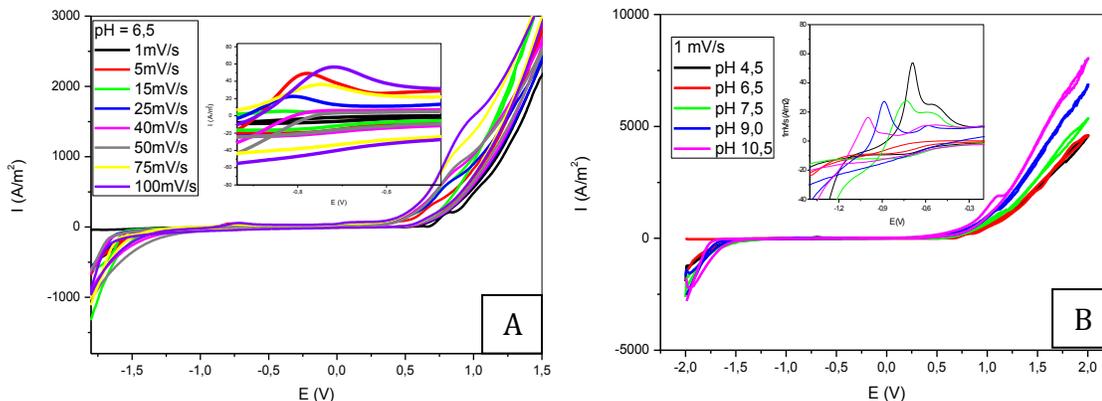


Figura 4 - Voltamograma cíclico da grafita na solução 0,10 mol/L Ni(II) + 0,10 mol/L Cit (A) (pH= 6,5), variando ν entre 1–100 mV/s, (B) (ν = 1 mV/s), variando pH entre 4,5 e 10,5.

Na ampliação da Figura 4A, verifica-se que, similarmente ao que foi observado para a Figura 3A, o processo de oxidação do Ni na presença de citrato só é melhor visualizado em maiores valores de ν . Porém, os valores de corrente de pico são bem inferiores àqueles verificados para a oxidação da água. Resultados similares são relatados na literatura (Chen e Noufi, 1984; Tench e Warren, 1983; Pacheco, 2006). Já a comparação entre os voltamogramas obtidos em diferentes pHs nas soluções contendo o agente complexante citrato de sódio (Figura 4B) mostrou que o potencial do pico de oxidação do Ni(II) foi deslocado para valores mais negativos em pHs mais alcalinos. Isso sugere que o aumento do pH favorece o processo, permitindo que óxidos estáveis sejam formados nestas condições.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostraram que a cinética de formação e redução dos óxidos de cobalto e de níquel é um processo complexo, uma vez que vários estados de oxidação e diferentes óxidos formados podem ser detectados, em função do pH e da velocidade de varredura empregados.

Em ausência de agente complexante não foi possível trabalhar em pHs acima de 7,5, devido à precipitação dos hidróxidos metálicos. Em pHs ácidos ou neutros, a tendência foi do processo de oxidação se iniciar a partir dos respectivos aquo-complexos, com formação dos óxidos/hidróxidos metálicos de número de oxidação superiores. Já a presença do citrato de sódio como agente complexante permitiu que as soluções de Co(II) e Ni(II) fossem alcalinizadas, o que influenciou a cinética de crescimento do filme de óxido sobre a superfície do eletrodo. A intensidade dos picos de oxidação decresceu sensivelmente nestas condições, havendo direta influência de reações paralelas.

Todos os voltamogramas da grafita em Ni(II), na ausência ou presença de citrato, não apresentaram picos definidos ou máximos de corrente, o que pode estar relacionado com a dificuldade de nucleação dos óxidos superiores Ni em grafita.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPERJ e à UERJ pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- CASELLA, I. G., GATTA, Maria. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions. *J Electroanal. Chem.* v. 534, p. 31- 38, 2002.
- CASELLA, I.G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)–tartrate complexes. *J. Electroanal. Chem.* v. 520(1-2), p. 119- 125, 2002.
- CASELLA, Innocenzo G., CONTURSI Michela. Cobalt oxide electrodeposition on various electrode substrates from alkaline medium containing Co–gluconate complexes: a comparative voltammetric study. *J. Solid State Electrochem.* v.16, p. 3739–3746, 2012.
- CASTRO, E.B., GERVASI, C.A., VILCHE, J.R. Oxygen evolution on electrodeposited cobalt oxides. *J. Appl. Electrochem.* 28(8), 835-841, 1998.
- GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: initiations and development of anomalous co-deposition. *J. of Electroanal. Chem.* v. 421, p. 157-163, 1997.
- GU, Y., SU, X.; DU, Y., WANG, C. Preparation of flower-like Cu₂O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application. *Applied Surface Science.* v. 256 (10), p. 5862–5866. 2010.
- HALLAJ, Rahman; AKHTARIA Keivan; SALIMIA, Abdollah; SOLTANIANC, Saied. Controlling of morphology and electrocatalytic properties of cobalt oxide nanostructures prepared by potentiodynamic deposition method. *Applied Surface Science.* v. 276, p. 512-520, 2013.
- KOZA Jakub A., HE, Zhen; MILLER, Andrew S.; SWITZER Jay A. Electrodeposition of Crystalline Co₃O₄ - A Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Chem. of Materials.* v. 24, p. 3567–3573. 2012.
- PACHECO, Luisa Célia Melo. Eletrodeposição de CuNi em meio de sulfato. Uma nova abordagem. 110p. Dissertação de Mestrado (Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE. 2006.
- RASHKOVA, V., KITOVA, S., KONSTANTINOV, I., VITANOV, T. Vacuum evaporated thin films of mixed cobalt and nickel oxides as electrocatalyst for oxygen evolution and reduction. *Electroch. Acta.* v. 47 (10), p. 1555–1560. 2002.
- STENGER, Vagner. Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre. 84p. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 2008.
- TENCH, D., WARREN, L.F. Electrodeposition of Conducting Transition Metal Oxide/Hydroxide Films from Aqueous Solution. *J. Electrochem. of Soc.* V. 130, 869-872, 1983.
- WU Gang; LIB, Ning; ZHOUB, De-Rui; MITSUOC, Kurachi; XU, Bo-Qing. Anodically electrodeposited Co+Ni mixed oxide electrode: preparation and electrocatalytic activity for oxygen evolution in alkaline media. *J. of Solid State Chem.* v. 177, p. 3682–3692. 2004.