



RÚBIA MUNHOZ RAPELLI

**ELETRODOS POROSOS DE NÍQUEL/ZINCO PARA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RÚBIA MUNHOZ RAPELLI

**ELETRODOS POROSOS DE NÍQUEL/ZINCO PARA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA**

**ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. CLAUDIA LONGO
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ENNIO PERES DA SILVA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA NA
ÁREA DE FÍSICO QUÍMICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR RÚBIA MUNHOZ RAPELLI, E ORIENTADA PELA PROF^a.DR^a. CLAUDIA LONGO.**

Assinatura da Orientadora

**CAMPINAS
2012**

iii

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R18e Rapelli, Rúbia Munhoz (1985-).
Eletrodos porosos de níquel/zinco para produção de hidrogênio por eletrólise da água / Rúbia Munhoz Rapelli. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadora: Claudia Longo.
Coorientador: Ennio Peres da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Níquel. 2. Zinco. 3. Eletrólise. 4. Hidrogênio. 5. Catodo. I. Longo, Claudia. II. Silva, Ennio Peres da. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Porous electrodes of nickel/zinc for hydrogen production by water electrolysis

Palavras-chave em inglês:

Nickel
Zinc
Electrolysis
Hydrogen
Cathode

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestra em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Claudia Longo [Orientadora]
Célia Marina de Alvarenga Freire
Lauro Tatsuo Kubota

Data de defesa: 13/09/2012

Programa de pós-graduação: Química

“Não me escolhestes vós a mim, mas eu vos escolhia vós, e vos nomeei, para que vades e deis fruto, e o vosso fruto permaneça; a fim de que tudo quanto em meu nome pedirdes ao Pai ele vo-lo conceda”. (João 15:16)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, sem O qual, nada do que eu faço teria sentido.

À minha orientadora Profa. Dra. Claudia Longo e ao meu co-orientador Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, pela orientação, oportunidade, apoio, paciência e amizade.

Aos meus pais, Roberto Rapelli e Raquel Munhoz Rapelli, e irmãos Raphael, Roberta e Lillian (cunhada), pelo amor incondicional e alicerce oferecido durante toda minha caminhada.

Ao meu namorado Rogério, pelo carinho, paciência, apoio, incentivo e dedicação durante cada momento.

À minha família em Cristo, pelas incessantes orações.

Aos amigos de Laboratório, Adriana, Antônio, Bruno, Edmundo, Eduardo, Haroldo, Henrique, Letícia, Lilian, Marina, Nathan, Paula, Reginaldo, Roberta e Thiago pelas incentivadoras discussões, ajuda, carinho e amizade.

Aos amigos do LH2, Cláudia, Cristiano, Karina, Guto, Diego, Natasha, Paulo, André, Antônio, João, Daniel, Davi, Claudemir, Edgar e Edson, pelo apoio, festas e brincadeiras

Aos funcionários Daniel Razzo e Raquel Miller, pelas medidas de MEV e DRX; e aos demais funcionários que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste projeto.

Aos Técnicos do Ensino Daniel, Michelle, Luís, Divino e Nelson, pela amizade e momentos de descontração.

Aos Professores pelos ricos ensinamentos.

Aos amigos de Graduação, por sempre acreditarem.

Às Agências de Fomento; CNPq pela bolsa, CAPES pelos congressos, FAPESP e INOMAT pelo financiamento do projeto realizado.

Curriculum

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- **Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Desenvolvimento de Sensores (LEEDS) – IQ – UNICAMP.**
Cargo: Profissional de Pesquisa (PAEPE)
Período: Agosto/2011 – atual.
- **Laboratório de Hidrogênio – IFGW - UNICAMP,**
Cargo: Estagiária técnica em química / pesquisadora Junior em tratamentos de superfícies (IC)
Período: Abril/ 2003 - a Junho/ 2007.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Instituição: UNICAMP
Formação: **Química modalidade tecnológica** (2005 - 2009).
- Instituição: ETECAP
Formação: **Técnico em química** (2001 – 2002).

ATIVIDADES ACADÊMICAS

- Participação no 10th Symposium on the Passivation of Metals and Semi-Conductors and the Properties of Thin Oxide Layers - Passivity 10, com apresentação do poster “Zinc-Nickel porous electrodes for water electrolysis”. (10 – 14 de Abril de 2011).
- Palestrante do mini – Curso: “Produção de Hidrogênio” (8 horas para 50 participantes) no Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química – CONEEQ 20^a edição, realizado em Belo Horizonte – MG nos dias 16 a 21 de Janeiro de 2011.
- Participação no Congresso interno de IC do CTI Renato Archer, com apresentação do pôster “Filmes finos condutores de PEDOT:PSS obtidos por spin coating e inkjet”. (22 de Setembro de 2009).
- Participação no XII EBRATS 2006 com apresentação do pôster “*Morfologia e micro estrutura de camadas de zinco eletrodepositadas em linha contínua*”. (9 a 11 de maio de 2006).
- Participação no XIV Congresso interno de iniciação científica da Unicamp 2006 com apresentação do pôster “*Morfologia e micro estrutura de camadas de zinco eletrodepositadas em linha contínua*”. (27 a 28 de setembro de 2006).
- Curso de Difusão Tecnológica em SEMANA TÉCNICA DO PLÁSTICO.(carga horária: 6 horas aula / outubro de 2005).

ATIVIDADE EXTRA CURRICULAR

- Curso de Inglês – Uptime Consultants (2004 – 2005).
- Equipante em acampamento, (férias escolares).

Resumo

Com a motivação de aumentar a eficiência de catodos para a eletrólise alcalina da água, investigaram-se as propriedades de eletrodos de níquel fosco e níquel-zinco poroso na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

O eletrodo de Ni fosco foi preparado pela eletrodeposição de um filme de Ni em substrato de aço carbono. No eletrodo de Ni-Zn, depositou-se inicialmente um filme de ca. 5 μm de Ni fosco e a seguir um codepósito de Ni-Zn. A seguir, os eletrodos foram mantidos por 24 h em solução aquosa de NaOH. Os filmes resultantes, com espessura de ca. 20 μm , apresentaram estrutura cristalina e superfície uniforme. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que o filme de Ni era constituído por grãos piramidais; no filme de Ni-Zn, identificaram-se partículas arredondadas em uma superfície porosa e com rachaduras. A superfície porosa resultou da remoção parcial do Zn, confirmada em mapeamento por energia dispersiva de raios X (EDS), devido à formação de hidróxidos solúveis durante o tratamento alcalino.

As propriedades eletroquímicas, investigadas a 25 °C em solução aquosa de KOH por voltametria cíclica, medidas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica revelaram que, comparado ao eletrodo de Ni, o eletrodo de Ni-Zn poroso apresentou maiores valores de constante de transferência de carga (0,34 e 0,46) e densidade de corrente de troca (1,4 e 5,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$), além de menores valores para a resistência à transferência de carga (120 e 85 Ω) e sobrepotencial para a RDH. O desempenho dos eletrodos como catodos na eletrólise alcalina da água foi avaliado sob controle galvanostático a -100 mA cm^{-2} , em modo intermitente, por 88 h (ciclos de 8 h em 11 dias). Inicialmente, os potenciais de operação corresponderam a -1,5 e -1,3 V para os eletrodos de Ni e de Ni-Zn poroso; o sobrepotencial para a RDH variou no período, e, após 88 h, resultou em -1,53 e -1,43 V respectivamente. Análises por MEV revelaram alterações na morfologia dos filmes, principalmente para o eletrodo poroso; no mapeamento por EDS, observou-se menor teor de Zn e identificou-se a presença de óxidos. De modo geral, conclui-se que o eletrodo de Ni-Zn poroso pode ser considerado um catodo promissor para aplicação em eletrolisadores, por apresentar menor gasto de energia que o eletrodo de Ni para manter uma dada produção de hidrogênio.

Abstract

Motivated to improve the efficiency of cathodes for alkaline water electrolysis, the properties of nickel Watts and porous nickel-zinc electrodes for hydrogen evolution reaction (HER) were investigated.

The Ni Watts electrode was prepared by electrodepositing a Ni film on a carbon steel substrate. Preparation of the Ni-Zn electrode comprised firstly the deposition of a Ni film (5 μm thick) followed by the co-deposition of Ni-Zn. The electrodes were then maintained for 24 h at NaOH aqueous solution. The resulting films, ca. 20 μm thick, exhibited crystalline structure and uniform surface. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that the Ni film consisted of pyramidal grains; for the Ni-Zn film, rounded particles were identified in a porous surface with cracks. The porous surface resulted from the partial Zn removal, as confirmed by mapping energy dispersive X-ray (EDS), due to the production of soluble hydroxides during the alkaline treatment.

The electrochemical properties, investigated at 25 °C in aqueous KOH solution by cyclic voltammetry, Tafel measurements and electrochemical impedance spectroscopy revealed that, compared to the Ni Watts electrode, the porous Ni-Zn electrode exhibited higher values for the charge transfer constant (0.34 and 0.46) and exchange current density (1.4 and 5.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$), and lower values for the resistance to charge transfer (120 and 85 Ω) and overpotential for the HER. The electrodes performance as cathodes in alkaline water electrolysis was evaluated under galvanostatic control at -100 mA cm^{-2} , in intermittent mode, for 88 h (8 h cycles, 11 days). Initially, the operating potential corresponded to -1.5 and -1.3 V for Ni and Ni-Zn porous electrodes; the HER overpotential varied in the period and, after 88 h, resulted in -1.53 and -1, 43 V respectively. SEM analysis revealed morphological changes for the films surface, mainly for the porous electrode. From EDS mapping, a lower Zn concentration was observed; also, oxides were identified. Thus, the porous Ni-Zn electrode can be considered a promising cathode for electrolyzers since, when compared to the Ni Watts electrode, lower energy is necessary to maintain the hydrogen production under galvanostatic control.

ÍNDICE

Lista de Tabelas	Xii
Lista de Figuras	Xii
Abreviaturas	Xvi
Símbolos	Xvi
Capítulo 1. Introdução geral.....	01
Referências bibliográficas.....	04
Capítulo 2. Objetivos.....	06
Capítulo 3. Revisão bibliográfica.....	07
3.1. Hidrogênio.....	07
3.1.1. Hidrogênio como vetor energético no Brasil.....	08
3.2. Eletrólise alcalina da água.....	10
3.2.1. Eletrodos para eletrólise alcalina da água.....	11
3.2.2. Eletrodos porosos.....	16
3.2.3. Desenvolvimento de eletrodos porosos no Laboratório de Hidrogênio.....	17
Referências bibliográficas.....	20
Capítulo 4. Materiais e Métodos.....	25
4.1. Preparação e caracterização dos banhos eletroquímicos.....	25
4.2. Preparação dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso.....	25
4.3. Caracterização morfológico-estrutural dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso.....	27
4.4. Caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso.....	27
4.5. Desempenho dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso como catodos na produção eletrolítica de hidrogênio em meio alcalino.....	29
Referências bibliográficas.....	31
Capítulo 5. Resultados e Discussão.....	32
5.1. Caracterização dos banhos eletroquímicos de Ni e Ni-Zn.....	32
5.2. Caracterização morfológico-estrutural dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso.....	34
5.3. Caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso.....	41
5.4. Caracterização da Reação de Desprendimento de Hidrogênio sobre os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso.....	44
5.5. Desempenho dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso como catodos na produção eletrolítica de hidrogênio em meio alcalino.....	51
Referências bibliográficas.....	60
Capítulo 6. Principais Resultados e Conclusões.....	61

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

- Tabela 3.1.** Comparação de propriedades do hidrogênio com outros combustíveis.....**08**

CAPÍTULO 5

- Tabela 5.1.** Parâmetros da cinética aparente (por unidade de área geométrica) para a reação de desprendimento de hidrogênio sobre os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso em KOH 30% m/v, à 25 °C.....**45**
- Tabela 5.2.** Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso, utilizando um circuito equivalente do tipo R(RQ)(RQ), modelo (2TS) no intervalo de frequência $10 \text{ mHz} < f < 12 \text{ KHz}$. (Área geométrica do eletrodo = $0,1 \text{ cm}^2$).....**50**

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1.1.** Fontes, processos de produção e tecnologias de conversão e utilização do hidrogênio para fins energéticos.....**01**

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1.** Distribuição média da energia vertida turbinável (*spilled power*) no decorrer do ano, de 2001 a 2006.....**09**
- Figura 3.2.** Distribuição média da energia produzida e vertida turbinável em Itaipú ao longo dos anos.....**09**
- Figura 3.3.** Planta simplificada de produção e armazenamento de hidrogênio (Figura adaptada).....**10**
- Figura 3.4.** Correlação entre a densidade de corrente de troca (escala logarítmica) em função da energia livre de Gibbs relativa, com relação à Pt, estimada para a adsorção do átomo de hidrogênio sobre metais puros e nanopartículas de MoS_2**13**
- Figura 3.5.** Imagens obtidas em diferentes magnificações por microscopia eletrônica de varredura do filme Ni-Zn obtido por eletrodeposição a partir de um banho contendo razão molar Zn:Ni de 1:40, seguido por imersão em KOH 28% por 24 h.....**19**

CAPÍTULO 4

- Figura 4.1.** Esquema representativo do processo de eletrodeposição dos filmes de Ni e Ni-Zn poroso: ativação do substrato, eletrodeposição dos filmes e processo de lixiviação (remoção parcial do Zn).....**27**

Figura 4.2	Representação de um circuito elétrico equivalente do tipo R(RC).....	28
Figura 4.3.	Procedimento para obtenção da curva de Tafel: Sequência de potenciais aplicados antes da determinação da corrente resultante da aplicação do potencial de interesse (-1,025 V a -1,5 V).....	29

CAPÍTULO 5

Figura 5.1.	Voltamogramas cíclicos (10 mV s^{-1}) obtidos para eletrodo de platina em solução aquosa contendo $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ como eletrólito suporte e a) $1,1 \text{ M NiSO}_4$; e b) $0,03 \text{ M ZnSO}_4$	32
Figura 5.2.	Voltamogramas cíclicos (10 mV s^{-1}) obtidos para eletrodo de platina em solução aquosa contendo $1,08 \text{ M NiSO}_4$, $0,03 \text{ M ZnSO}_4$ e $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ como eletrólito suporte, com varredura catódica a partir de $0,3 \text{ V}$ e variando-se o potencial máximo catódico em $-1,0 \text{ V}$, $-1,2 \text{ V}$, e $-1,3 \text{ V}$	33
Figura 5.3.	Voltamogramas cíclicos (10 mV s^{-1}) obtidos em eletrodos de aço carbono em soluções aquosas contendo $0,1 \text{ M}$ de Na_2SO_4 como eletrólito suporte e $1,1 \text{ M NiSO}_4$ ou $0,03 \text{ M ZnSO}_4$, ou ainda $0,08 \text{ M NiSO}_4 + 0,03 \text{ M ZnSO}_4$	34
Figura 5.4.	Fotografia da superfície do substrato (aço carbono) e dos eletrodos de Ni e Ni-Zn (antes e após imersão em solução alcalina).....	34
Figura 5.5.	Imagens óticas da superfície do eletrodo de Ni em diferentes magnificações. O detalhe inserido em (b) apresenta a imagem da superfície do substrato de aço carbono.....	35
Figura 5.6.	Imagens da superfície do eletrodo de Ni-Zn recém depositado (antes da imersão em NaOH 30% m/v) em diferentes magnificações.....	35
Figura 5.7.	Imagens da superfície do eletrodo de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH 30% m/v por 24 horas) em diferentes magnificações.....	35
Figura 5.8.	Micrografia eletrônica de varredura do filme de Ni, obtido por eletrodeposição sobre aço carbono em diferentes magnificações.....	36
Figura 5.9.	Micrografia eletrônica de varredura do filme de Ni-Zn recém depositado (antes da imersão em NaOH 30% m/v) em diferentes magnificações.....	36
Figura 5.10.	Micrografia eletrônica de varredura do filme de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH 30% m/v) em diferentes magnificações.....	37
Figura 5.11.	Espectros de Energia Dispersiva de raio X da superfície dos eletrodos de Ni-Zn antes e após a imersão em NaOH.....	37
Figura 5.12.	Mapeamento bidimensional por Energia Dispersiva de raio X dos elementos Ni e Zn na superfície do eletrodo de Ni-Zn recém depositado (antes da imersão em NaOH 30% m/v).....	39
Figura 5.13.	Mapeamento bidimensional por Energia Dispersiva de raio X dos elementos Ni e Zn na superfície do eletrodo de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH 30% m/v).....	40

- Figura 5.14.** Difractogramas de raio X do substrato de aço carbono 1020, dos filmes eletrodepositados de Ni e Ni-Zn (antes da imersão em NaOH 30% m/v) e de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH), incluindo ainda os dados do JCPDS para Ni e Zn.....**40**
- Figura 5.15.** Curvas de polarização catódica dos eletrodos de Ni, Ni-Zn poroso e do substrato de aço carbono 1020, em solução aquosa de KOH 30% m/v (a 10 mV s⁻¹).....**42**
- Figura 5.16.** Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica determinados para os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso em solução de KOH 30% m/v à temperatura ambiente, a -1,0 V e perturbação de ± 10 mV.....**42**
- Figura 5.17.** Variação da capacitância da dupla camada elétrica com o potencial aplicado (a 100 Hz), para eletrodos de filme de Ni e Ni-Zn poroso depositados em aço carbono em solução aquosa de KOH 30% m/v, a 25 °C.....**43**
- Figura 5.18.** Reação de desprendimento de hidrogênio sobre os eletrodos de Ni, Ni-Zn poroso e substrato de aço carbono em solução aquosa de KOH 30% m/v, a 25 °C: (a) Curvas de Tafel obtidas “ponto a ponto” por cronoamperometria, com polarização por 2 min no intervalo de potencial -1,025 V < E < -1,500 V; (b) detalhe da região linear da curva de Tafel.....**44**
- Figura 5.19.** Circuitos elétricos equivalentes utilizados para descrever os espectros de impedância eletroquímica na reação de desprendimento de hidrogênio: (a) modelo de uma constante de tempo (1T); (b) modelo de dois capacitores em paralelo (2TP); e (c) modelo de duas constantes de tempo, com dois circuitos RC em série (2TS).....**46**
- Figura 5.20.** Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica determinados para o eletrodo de Ni em solução de KOH 30% m/v a 25 °C, com perturbação de ± 10 mV sobre o potencial de (■) -1,2 V ou de (⊕) -1,1 V.....**47**
- Figura 5.21.** Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica determinados para o eletrodo de Ni-Zn poroso em solução de KOH 30% m/v a 25 °C, com perturbação de ± 10 mV sobre o potencial aplicado de (■) -1,2 V e de (⊕) -1,1 V.....**48**
- Figura 5.22.** Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica obtidos em solução aquosa de KOH 30% m/v a 25 °C, com perturbação de ± 10 mV sobre o potencial aplicado de -1,2 V sobre o eletrodo de Ni e de -1,1 V sobre o eletrodo de Ni-Zn poroso Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas cheias representam o ajuste feito com o circuito elétrico equivalente (2TS) no intervalo de frequência 10 mHz < f < 12 KHz.....**49**
- Figura 5.23.** Curvas da variação do potencial necessário para manter a densidade de corrente em -100 mA cm⁻² no decorrer de 8 horas de eletrólise, em solução aquosa de KOH 30% m/v para os eletrodos de Ni (a) e Ni-Zn poroso (b) depositados em substrato de aço.....**52**

- Figura 5.24.** Variação do potencial médio (em ciclos de 8 h) necessário para manter a densidade de corrente em -100 mA cm^{-2} para os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso depositados em aço em solução aquosa de KOH 30% m/v, em função do tempo total de eletrólise (ciclos de 8 horas no decorrer de 11 dias).....**53**
- Figura 5.25.** Imagens obtidas em diferentes ampliações por MEV para o eletrodo de Ni utilizado como catodo para eletrólise alcalina da água (KOH 30% m/v) por 88 h; imagens do centro (a) (c) (e) (g) e da borda (b) (d) (f) (h) do eletrodo.....**55**
- Figura 5.26.** Imagens obtidas em diferentes ampliações por MEV para o eletrodo de Ni-Zn poroso utilizado como catodo para eletrólise alcalina da água (KOH 30% m/v) por 88 h; imagens do centro (c) (e) (g) e da borda (d) (f) (h) do eletrodo.....**56**
- Figura 5.27.** Espectros de EDS da superfície dos eletrodos de Ni-Zn poroso após sua utilização por 88 h como catodo para a RDH em solução aquosa de KOH.....**57**
- Figura 5.28.** Mapeamento bidimensional obtido por EDS para os elementos Ni, Zn e O na superfície da borda do eletrodo de Ni-Zn poroso, após sua aplicação como catodo na eletrólise alcalina da água (KOH 30% m/v) à temperatura ambiente.....**58**
- Figura 5.29.** Mapeamento bidimensional obtido por EDS para os elementos Ni, Zn e O na superfície do centro do eletrodo de Ni-Zn poroso, após sua aplicação como catodo na eletrólise alcalina da água (KOH 30% m/v) à temperatura ambiente.....**58**

LISTA DE ABREVIATURAS

RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
LH2	Laboratório de Hidrogênio
IPCC	<i>International Panel on Climate Change</i>
LHV	<i>Lower Heating Value</i>
HHV	<i>Higher Heating Value</i>
d.d.p.	Diferença de Potencial
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Energia Dispersiva de raio X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
CPE	<i>Constant Phase Element</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

V	Voltagem operacional do eletrolisador
E_{rev}	Voltagem mínima teórica (termodinâmica)
η_c	Sobretensão do catodo
η_a	Sobretensão do anodo
ξ_o	Sobretensão ôhmica do eletrólito
ξ_e	Sobretensão ôhmica dos eletrodos
j	Densidade de corrente em A cm ⁻²
a	Intercepto da curva de Tafel (em V)
b	Coeficiente de Tafel (em V dec ⁻¹)
α	Constante de transferência de carga
j_o	Densidade de corrente de troca
θ	Ângulo Teta (em graus)
η_{100}	Sobrepotencial com controle galvanost. de 100 mA cm ⁻²
Y	Admitância
ω	Frequência
C_{DC}	Capacitância equivalente

INTRODUÇÃO GERAL

O hidrogênio apresenta diversas aplicações, entre as quais o tratamento e craqueamento de petróleo, hidrogenação de moléculas orgânicas, produção de amônia, tratamento de semicondutores, produção e refino de metais de alta pureza, e ainda, como combustível e vetor energético.^[1]

Atualmente, os países estão buscando desenvolver a chamada “Economia do Hidrogênio”, que consiste na substituição da matriz energética sustentada por recursos não renováveis, como petróleo e seus derivados, por uma economia baseada em fontes renováveis e no hidrogênio como vetor energético. A motivação inclui a diminuição dos impactos ambientais e a garantia de uma segurança energética, pois o hidrogênio pode ser obtido de fontes diversas (Figura 1.1), permitindo que cada país privilegie fontes locais e diminua a importação de energia.^[2,3]

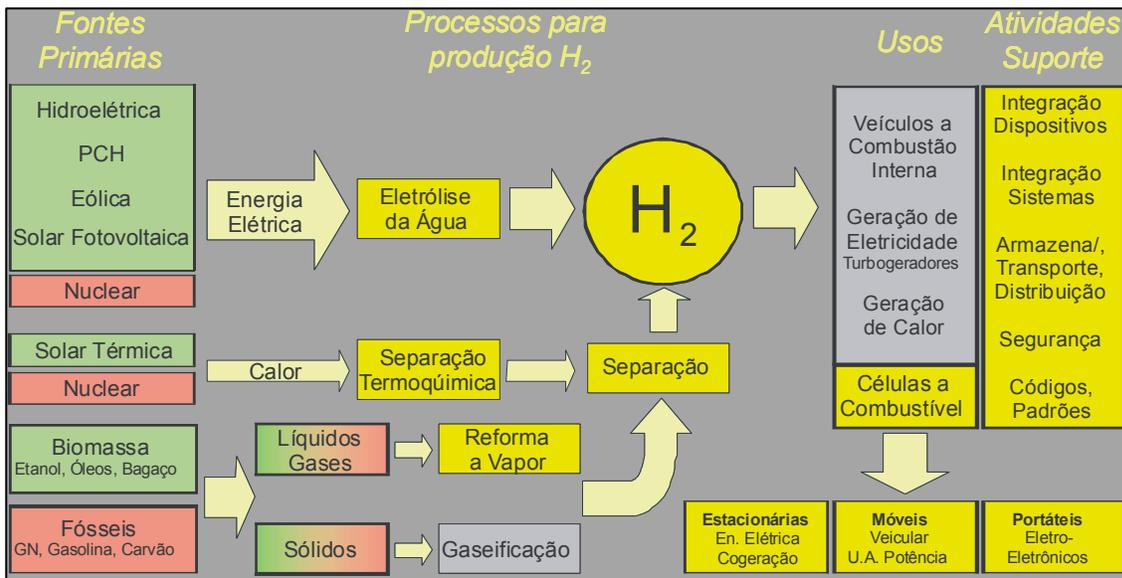


Figura 1.1: Fontes, processos de produção e tecnologias de conversão e utilização do hidrogênio para fins energéticos.^[4]

De acordo com a Figura 1.1, o hidrogênio pode ser produzido por processos diversos^[5], tais como eletrólise da água, separação termoquímica, reforma a vapor

de metano e etanol e gaseificação, visando aplicações como geração de energia e calor, combustíveis e vetor energético. Para a sua produção, as fontes de energia incluem as não renováveis (nuclear e combustíveis fósseis) e as fontes renováveis (hidroelétrica, eólica, biomassa, solar fotovoltaica e térmica); neste caso, diz-se que o hidrogênio provém de “energia verde”.^[6,7]

No Brasil, cuja matriz elétrica possui participação elevada de recursos renováveis (88,8% em 2012)^[8], o uso do hidrogênio como vetor energético é uma maneira de aumentar a eficiência no aproveitamento destes recursos e de projetar o país no mercado internacional.^[2,9] A utilização do hidrogênio para geração de energia elétrica em células a combustíveis resulta apenas água como subproduto e não produz gases de efeito estufa, o que pode melhorar a qualidade do ar nos centros urbanos. Mesmo quando o hidrogênio é utilizado como combustível em motores de combustão interna, ou em queimadores para geração de calor, as emissões são significativamente menores.^[2]

O menor impacto ao meio ambiente é observado não apenas na sua utilização como também no processo para sua produção. Hidrogênio puro pode ser obtido, por exemplo, através da eletrólise alcalina da água; trata-se de um processo de alta eficiência que é empregado industrialmente, apesar do custo elevado da energia elétrica.^[10,11] Porém, a produção eletrolítica de hidrogênio pode ser muito interessante em eletrolisadores instalados em usinas hidrelétricas, considerando que, quando acionados nos momentos de menor demanda, possibilitam armazenar a energia excedente.^[12,13]

De modo geral, nos eletrolisadores convencionais, o material mais utilizado como catodo para a reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, é o níquel fosco eletrodepositado em substrato de aço, também conhecido como “Níquel Watts”. A eficiência dos catodos pode ser intensificada utilizando materiais com maior atividade catalítica para a RDH ou utilizando eletrodos porosos que apresentem alta área superficial em dimensões físicas reduzidas.

No Laboratório de Hidrogênio (LH2) da UNICAMP, coordenado pelo Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, investiga-se o desenvolvimento de eletrolisadores com menor custo e maior eficiência. Em projetos anteriores, iniciou-se a investigação de eletrodos porosos de níquel e zinco depositados sobre aço. Os eletrodos foram obtidos através da eletrodeposição de filmes de ligas de níquel com zinco sobre aço, seguido por um processo de lixiviação em solução alcalina, que promove a formação e a dissolução de hidróxidos solúveis do zinco e resulta em materiais porosos com uma alta área superficial. Nos estudos então realizados obtiveram-se resultados promissores que indicavam menor sobretensão e maior eficiência do eletrodo poroso em comparação ao eletrodo convencional.^[14,15]

Com a motivação de prosseguir os estudos realizados no LH2, nesta dissertação de Mestrado investigaram-se as propriedades morfológico-estruturais e eletroquímicas de eletrodos de filme de níquel fosco e de níquel-zinco poroso depositados sobre aço carbono e sua aplicação como catodos para produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água.

Referências Bibliográficas

- [1] AVACA, L.A; MACHADO, S.A.S; CRNKOVIC, F.C; CERNE, J.L; SUFFREDINI, H.B; “Recent developments in electrode materials for water electrolysis”. International Journal of Hydrogen Energy 25, 415 – 423 (2000).
- [2] Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários – Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010).
- [3] JACOBSON, M.Z; DELUCCHI, M.A; “Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials”. Energy Policy 39, 1154–1169 (2011).
- [4] CENEH, Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio. Apresentação sobre a experiência da UNICAMP e do Brasil em Tecnologia do Hidrogênio (2004).
- [5] CHRISTOPHER, K; DIMITRIOS, R; “A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources”. Energy and Environmental Science 5, 6640 – 6651 (2012).
- [6] MIDILLI, A; DINCER, I; “Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability”. International Journal of Hydrogen Energy 32, 511 – 524 (2007).
- [7] CARAPELLUCCI, R; GIORDANO, L; “Modeling and optimization of an energy generation island based on renewable technologies and hydrogen storage systems”. International Journal of Hydrogen Energy 37, 2081 – 2093 (2012).
- [8] Informe à Imprensa – Resultados preliminares do BEN – 2012. “Aumenta a participação das renováveis na matriz elétrica brasileira”. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Rio de Janeiro, Junho de 2012. Disponível em: http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20120611_1.pdf. Acesso em: 01 de Julho de 2012.
- [9] HOTZA, D; DA COSTA, J.C.D; “Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil”. International Journal of Hydrogen Energy 33, 4915 – 4935 (2008).
- [10] SILVA E.P; Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio, Editora UNICAMP (1991).
- [11] ARAÚJO S.C.S; “Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil”, In: Anais do 4º Workshop Internacional sobre Hidrogênio e Células a Combustível – WICaC. Campinas, SP. Disponível em: http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2008/PDF/Symone_Araujo.pdf. Acessado em 03 de dezembro de 2010.

[12] NEVES Jr, N.P; NETO, A.J.M; PINTO, E.A.G.R; da SILVA, E.P; FURLAN, A.L; LOPES, D.G; CAMARGO, J.C; FERREIRA, P.F; RAPELLI, R.M; PINTO, C.S; “Development of a pressurized bipolar alkaline water electrolyzer”. In: Anais do 5º Workshop Internacional sobre Hidrogênio e Células a Combustível – WICaC. Campinas, SP (2010).

[13] NETO, E.H.G; “Hidrogênio a partir das Hidrelétricas”. Portal H2, Itaipu Binacional.

[14] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; FIDÉLIS, J.A; “Obtenção de camadas de níquel poroso para eletrólise da água”. Anais do V Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies (V EBRATS). Publicação Guazzelli, Vol 1, 129 a 137. São Paulo, outubro, (1987).

[15] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; FIDÉLIS, J.A; “Análise estrutural de eletrodepósitos de níquel – zinco”. EBRATS 1988.

2. OBJETIVOS

Esta Dissertação de Mestrado visa prosseguir e complementar os estudos realizados no LH2, referentes ao desenvolvimento de eletrodos de filme de níquel fosco e níquel-zinco poroso para aplicação em eletrolisadores. Os objetivos específicos deste estudo incluem:

- Preparar os eletrodos através da eletrodeposição de filmes de níquel fosco e filmes porosos de níquel-zinco em substrato de aço carbono 1020;
- Investigar as características morfológico-estruturais dos filmes eletrodepositados;
- Caracterizar as propriedades eletroquímicas dos filmes de Ni e Ni-Zn poroso;
- Investigar a atividade catalítica dos eletrodos para a reação de desprendimento de hidrogênio na eletrólise alcalina da água;
- Verificar, no decorrer do tempo, o desempenho dos eletrodos como catodos na produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água;
- Avaliar a suscetibilidade à corrosão dos materiais eletrodepositados na sua aplicação como catodos na eletrólise alcalina da água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogênio

O aumento na emissão dos gases de efeito estufa ocorreu com a revolução industrial em meados do século XX, e posteriormente com o aumento das frotas veiculares, visto que a emissão desses gases decorre principalmente da queima dos combustíveis fósseis.^[1] Em 2007, quando foi publicado o relatório do *International Panel on Climate Change* (IPCC), indicando a relação entre a mudança na temperatura do planeta com o aumento da concentração dos chamados “gases de efeito estufa” na atmosfera, os países começaram a se preocupar mais com o ambiente, tentando evitar a emissão desses gases na atmosfera.^[1] Os governos passaram a buscar combustíveis alternativos para substituir o petróleo, visando tornar seus setores de geração de energia e transportes independentes dos combustíveis fósseis. Além dos cuidados com o meio ambiente, os governantes também começaram a se preocupar com a segurança em termos de suficiência de energia de seus países; neste contexto, o uso de fontes renováveis de energia melhoraria a qualidade do ar nos grandes centros urbanos e garantiria uma segurança energética aos países em caso de crise econômica.^[2]

O hidrogênio pode ser considerado a energia alternativa mais promissora para combustível do futuro. Além de ser o elemento mais abundante no planeta, trata-se de uma energia limpa, é o combustível mais leve e energeticamente eficiente (apresenta a maior relação MJ/kg) e pode se constituir em uma forma prática de se armazenar eletricidade (vetor energético).^[1] Na Tabela 3.1, que apresenta uma comparação de diversas propriedades do H₂ a outros combustíveis,^[3] observa-se que o H₂ apresenta os maiores valores de razão ar/combustível e temperatura de autoignição; ainda apresenta a menor energia mínima de ignição e valor de temperatura da chama equivalente aos combustíveis diesel e gasolina.

Apesar da sua abundância, como o H₂ não é encontrado livre na natureza, precisa ser extraído, podendo ser obtido de fontes renováveis (denominado “hidrogênio verde”), ou de fontes não renováveis. Atualmente, 95 % do gás

produzido é extraído a partir de combustíveis fósseis, como o gás natural, óleos pesados, nafita, reforma à vapor do carvão e processos de oxidação parcial.^[4]

Tabela 3.1: Comparação de propriedades do hidrogênio com outros combustíveis.^[3]

Combustível	LHV* (MJ/kg)	HHV [■] (MJ/kg)	Estequiometria Ar/combustível	Combustão (%)	Temperatura da chama (°C)	Energia mínima de ignição (MJ)	Temperatura de autoignição (°C)
Metano	50,0	55,5	17,2	5,0-15,0	1914	0,300	540-630
Propano	45,6	50,3	15,6	2,1-9,5	1925	0,300	450
Octano	47,9	15,1	0,31	0,95-6,0	1980	0,260	415
Metanol	18,0	22,7	6,5	6,7-36,0	1870	0,140	460
Hidrogênio	119,9	141,6	34,3	4,0-75,0	2207	0,017	585
Gasolina	44,5	47,3	14,6	1,3-7,1	2307	0,290	260-460
Diesel	42,5	44,8	14,5	0,6-5,5	2327	-	180-320

* *lower heating value*;

■ *higher heating value*

3.1.1 Hidrogênio como vetor energético no Brasil

No Brasil, cuja matriz elétrica possui participação elevada de recursos renováveis (88,8 % em 2012)^[5], a utilização do hidrogênio como vetor energético é uma maneira de aumentar a eficiência na utilização destes recursos e de projetar o país no mercado internacional.^[6]

Rivarolo e co-autores^[7] estudaram a otimização da geração de hidrogênio em larga escala na Hidroelétrica Binacional de Itaipú, considerando a energia vertida turbinável. A água vertida turbinável é a água que passa pela turbina sem que haja produção de eletricidade; seu valor depende da demanda de energia do Brasil e do Paraguai e da variação na vazão do rio Paraná ao longo do ano, conforme as estações (Figura 3.1).

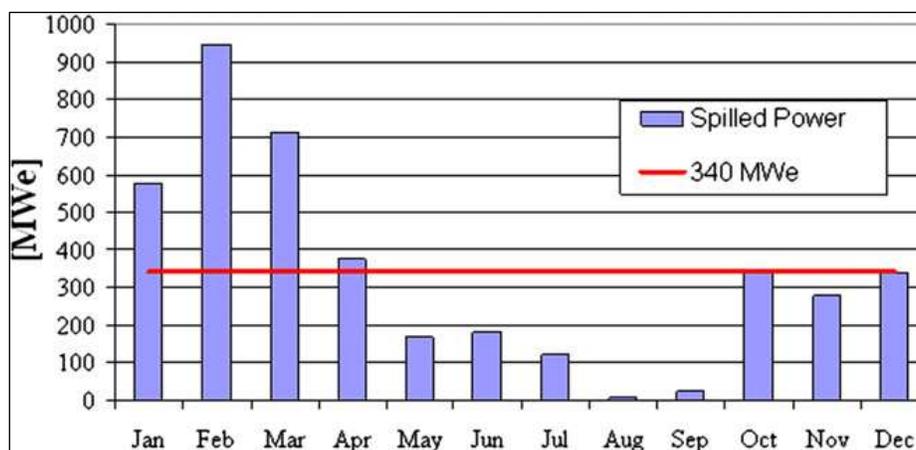


Figura 3.1: Distribuição média da energia vertida turbinável (*spilled power*) no decorrer do ano, de 2001 a 2006.^[7]

Apesar dos esforços em maximizar a produção de energia nas épocas de baixas e altas afluências, a usina de Itaipú não consegue aproveitar 100% do seu potencial energético e a energia vertida turbinável aumentou com o passar dos anos (Figura 3.2).

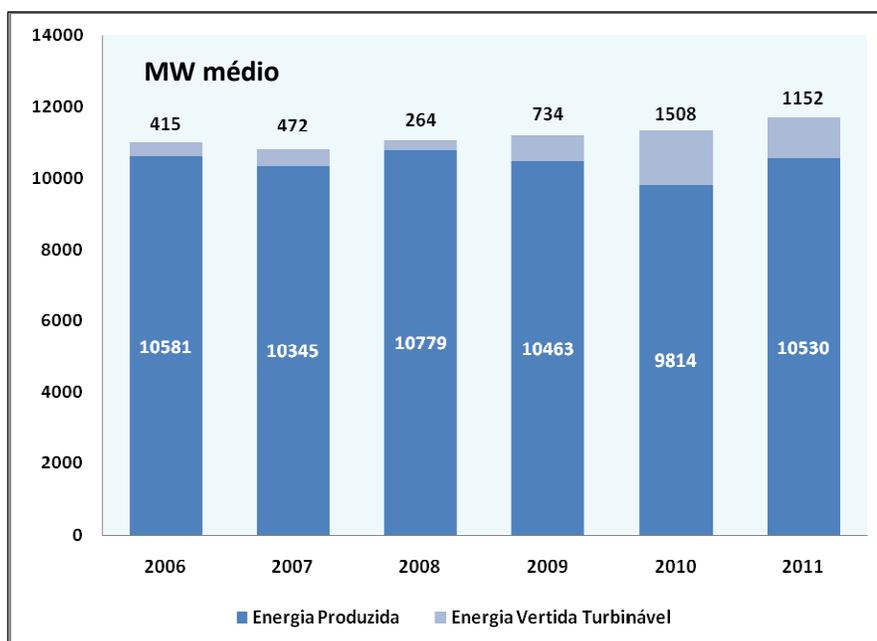


Figura 3.2: Distribuição média da energia produzida e vertida turbinável em Itaipú ao longo dos anos.^[8]

Com o objetivo de minimizar a energia desperdiçada, durante os períodos de menor demanda energética, a energia vertida turbinável poderia ser utilizada para a produção de hidrogênio em plantas de geração instaladas nas hidroelétricas conforme representado na Figura 3.3.

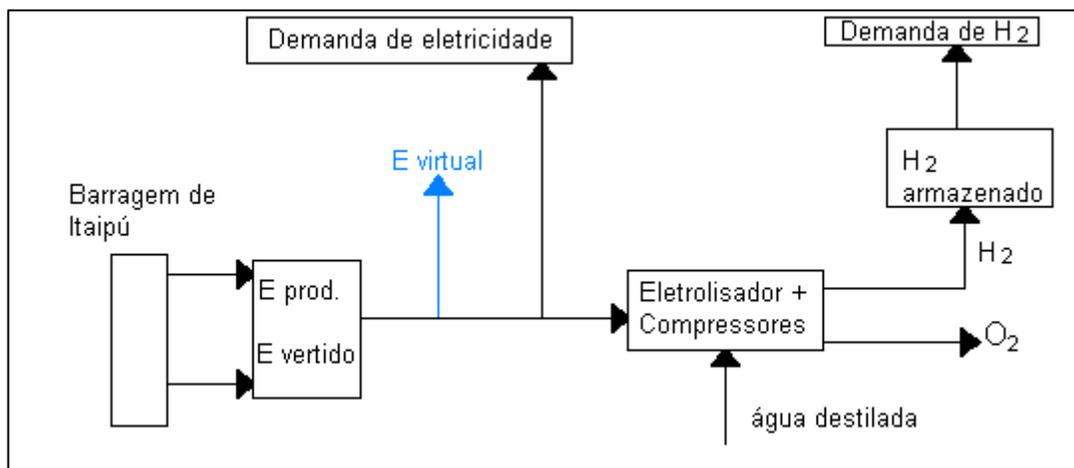


Figura 3.3: Planta simplificada de produção e armazenamento de hidrogênio (Figura adaptada).^[7]

O hidrogênio produzido nas plantas poderia então ser estocado para que pudesse ser consumido nos períodos de alta demanda, otimizando os custos da produção.

3.2 Eletrólise alcalina da água

O processo de eletrólise da água envolve a quebra das ligações da molécula por uma corrente elétrica que é fornecida a dois eletrodos inertes separados por um condutor iônico, que pode ser líquido (solução eletrolítica, sal fundido), ou um sólido (membranas de ácidos sólidos, cerâmicas permiônicas). A reação global consiste em:^[9]



Termodinamicamente, esta reação requer uma diferença de potencial (d.d.p.) mínima de 1,23 V nas condições padrões de pressão e temperatura. Este valor não depende do pH, já que os potenciais das semi-reações anódica e catódica se deslocam aproximadamente 60 mV por unidade de pH na direção negativa

quando o pH aumenta.^[9] Portanto, nas condições padrões, o hidrogênio e o oxigênio podem ser gerados quando se aplica uma d.d.p maior que o potencial reversível de 1,23 V e a quantidade gerada dos gases é proporcional à corrente elétrica fornecida.

Na prática, porém, a d.d.p. mínima necessária em uma dada pressão e temperatura é maior que a tensão reversível nas mesmas condições. A diferença entre o potencial necessário aplicado na prática e a d.d.p. reversível denomina-se sobretensão (η). Levando-se em consideração as sobretensões do sistema, define-se a tensão de operação do eletrolisador pela Equação 3.2.

$$V = E_{\text{rev}} + \eta_c + \eta_a + \xi_o + \xi_e \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Sendo: V: Voltagem operacional

E_{rev} : Voltagem mínima teórica (termodinâmica)

η_c : Sobretensão do catodo

η_a : Sobretensão do anodo

ξ_o : Sobretensão ôhmica do eletrólito

ξ_e : Sobretensão ôhmica dos eletrodos

De modo geral, a voltagem operacional depende das características electrocatalíticas dos materiais utilizados nos eletrodos, da resistência ôhmica da célula e da condutividade iônica do eletrólito.^[10]

3.2.1 Eletrodos para eletrólise alcalina da água

Dentre os processos eletrolíticos de produção de hidrogênio, a eletrólise alcalina da água é o mais conhecido e o único empregado industrialmente. No entanto, apesar da alta eficiência do processo, superior a 80%, o custo elevado da energia elétrica motiva a busca por aumentar ainda mais a eficiência, principalmente minimizando as perdas associadas às sobretensões dos eletrodos.^[11] A fabricação das estruturas dos eletrolisadores exige eletrodos que apresentem alta área superficial em dimensões físicas reduzidas visando a redução dos custos, o que incentiva o desenvolvimento de materiais que atendam

a todas estas exigências, sejam eficientes e apresentem vida útil prolongada para a produção eletrolítica de hidrogênio.

A eficiência da eletrólise depende, entre outros fatores, das características morfológicas e catalíticas dos eletrodos para uma dada reação. O material mais utilizado nos eletrodos em eletrólise alcalina, tanto como anodo como catodo, é o níquel fosco, também conhecido como “Níquel Watts”.^[12] O níquel fosco apresenta diversas vantagens, entre as quais o baixo custo comparado aos eletrodos de platina.

A reação de desprendimento de hidrogênio é a reação eletrocatalítica mais estudada. De modo geral, a densidade de corrente (j , em $A\ cm^{-2}$) está relacionada ao sobrepotencial (η , em V) através da equação de Tafel (Eq. 3.3)^[13]

$$\eta = a + b \log j \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde b ($V\ dec^{-1}$) é o coeficiente de Tafel e a (V) é o intercepto da curva.

A partir do coeficiente de Tafel b é possível obter os valores das constantes de transferência de carga (α) e da densidade de corrente de troca (j_0), relacionados pelas Equações 3.4 e 3.5.^[13]

$$a = (2.3RT)/(\alpha nF) \times \log j_0 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

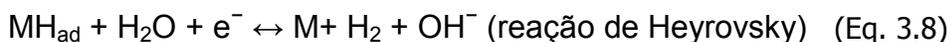
$$b = (2.3RT)/(\alpha nF) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde R é a constante dos gases, T (K) é a temperatura, n é o número de elétrons trocados e F é a constante de Faraday.

A reação de desprendimento de hidrogênio pode ser descrita por diferentes mecanismos, dependendo das condições do sistema. Em geral, em meio alcalino, os mecanismos envolvem etapas de adsorção (reação de Volmer) e de dessorção química ou eletroquímica (reações de Tafel ou de Heyrovsky, respectivamente).^[14]



e/ou



O mecanismo predominante depende das propriedades do catalisador e das interações que se estabelecem na sua superfície com os reagentes, intermediários e produtos. A atividade catalítica dos eletrodos pode ser avaliada através de um gráfico do tipo *Volcano*, no qual se representa a densidade de corrente de troca em função da energia livre de Gibbs de adsorção do hidrogênio (ΔG_{H} , em eV) sobre a superfície do material. A Figura 3.4 apresenta a densidade de corrente de troca da RDH em função do ΔG_{H} , (relativo à Pt) estimado por Teoria Funcional da Densidade (*Density Functional Theory – DFT*).^[15]

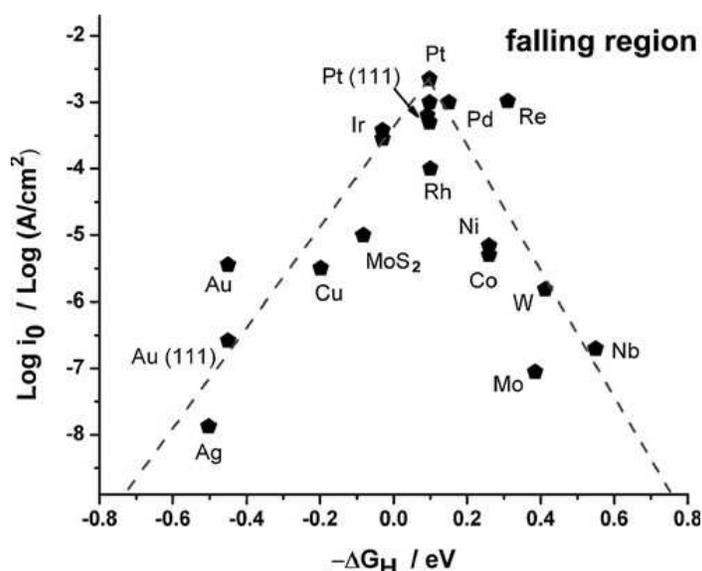


Figura 3.4: Correlação entre a densidade de corrente de troca (escala logarítmica) em função da energia livre de Gibbs relativa, com relação à Pt, estimada para a adsorção do átomo de hidrogênio sobre metais puros e nanopartículas de MoS_2 .^[15]

De acordo com o gráfico *volcano* (Figura 3.4), a maior atividade catalítica é observada para a platina e materiais nos quais ocorre uma interação razoável entre adsorbato e superfície, i.e., nem muito forte e nem muito fraca. Dentre os materiais que apresentam tendência catalítica similar à apresentada pela Pt (com $-\Delta G_{\text{H}}/\text{eV}$ de ca. zero), o Ni é o material que apresenta a melhor relação custo/benefício e por isso, se popularizou como catodo na RDH.

Para o anodo, diversos materiais apresentam propriedades catalíticas para a reação de desprendimento de oxigênio, RDO, em soluções básicas, dentre os quais ligas e compostos de TiCu, LaNi₅,^[16] alguns óxidos, como Cu_xCo_{3-x}O₄ (obtido pelo método de co-precipitação de hidróxidos), ZnCo₂O₄ em substrato de níquel por deposição eletroforética, Ti/(Ti+Ru+Ce)O₂, IrO₂-RuO₂ suportado em Sb dopado com nanopartículas de SnO₂ (ATO),^[17-20] entre outros.

Os primeiros anodos desenvolvidos eram de óxidos de metais preciosos, que encareciam o custo dos eletrolisadores. Dentre os diversos eletrodos estudados, o efeito catalítico para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) diminui na ordem Ru > Ir ~ Pt ~ Rh ~ Pd ~ Ni ~ Os » Co » Fe.^[21]

Para o catodo, o material mais utilizado é o níquel fosco, tanto pelo baixo custo como por apresentar a menor sobretensão no processo de eletrólise, em decorrência da sua atividade catalítica para a RDH. Contudo, o níquel sofre um processo de desativação durante o processo de eletrólise, o que aumenta a sobretensão e reduz o desempenho do eletrolisador após certo tempo de uso.

Inicialmente, os eletrolisadores eram construídos com catodos de ferro e aço carbono, mas estes não são estáveis em soluções com altas concentrações de álcalis e elevadas temperaturas, sofrendo processo de corrosão. Além disso, devido ao efeito negativo na RDH dos íons Fe em solução, os equipamentos passaram a ser construídos com materiais isentos de Fe, e o Ni passou a ser utilizado como substrato.^[21]

A partir de 1980, os eletrolisadores comerciais eram fabricados com quatro tipos de eletrodos

- (i) platina (ou outros metais preciosos) de elevada área superficial;
- (ii) dióxido de rutênio;
- (iii) Ni com estrutura porosa (denominado tipo *Raney*);
- (iv) ligas de Ni com outros metais, particularmente NiMo.^[21]

A adição de outros elementos no banho de eletrodeposição de níquel fosco (p.ex. enxofre, ferro, molibdênio, tungstênio, fósforo) altera as características da

superfície do eletrodo de níquel, formando co-depósitos como níquel-enxofre, níquel-ferro, etc, ou até mesmo codepósitos com mais de dois elementos, como níquel-ferro-molibdênio-zinco, níquel-molibdênio-cromo, etc.^[22-28] Nestes materiais, a incorporação de elementos distintos modifica a morfologia e as propriedades catalíticas do material como eletrodo para a RDH.

Shervedani e Madram^[29] investigaram a formação de nanocompósitos de $\text{Ni}_{81}\text{P}_{16}\text{C}_3$ obtidos por modificação de eletrodos de NiP com incorporação de C proveniente de L-lisina adicionada durante o processo de eletrodeposição. Os autores atribuíram a melhora na eficiência do eletrodo ao aumento da área superficial (os materiais compósitos apresentaram maior rugosidade) e, principalmente, à maior capacidade catalítica do eletrodo, intrínseca ao material desenvolvido. Outros compósitos como NiW/TiO_x suportado em fibra de carbono, SrPdO₃ e polipirrol modificado com níquel por deposição de camadas apresentaram uma melhora catalítica para a RDH.^[30-33]

Kaninsk e col.^[34] avaliaram o aumento proporcionado na atividade catalítica para a RDH ao eletrodepositar Co e W sobre eletrodo metálico de níquel. Segundo os autores, a melhora se deu pela propriedade catalítica intrínseca dos metais eletrodepositados e pelo aumento da superfície real do eletrodo metálico. Os eletrodos foram utilizados no processo de eletrólise, mostrando-se estáveis pelo período de 50 dias.

Eletrodos de NiCoZn, estudados por Solmaz e col.^[35], apresentaram um aumento catalítico após 5 dias de eletrólise operando a 100 mA cm^{-2} . Nos estudos de corrosão, foi observado um aumento na resistência à corrosão causada pela formação de um filme óxido protetor.

Nos últimos anos, foi observado um aumento nos trabalhos da literatura relacionados à eletrólise da água por membranas sólidas, visto que o interesse no desenvolvimento destas membranas está diretamente ligado ao desenvolvimento de células a combustível (eletrólise reversa).^[36-42]

3.2.2 Eletrodos porosos

Uma das estratégias para aumentar a eficiência dos eletrodos é utilizar materiais com maior área ativa. Neste intuito, muitos pesquisadores modificam a superfície dos catodos tornando-os mais rugosos, e por vezes porosos.

O processo de fabricação dos eletrodos porosos consiste na eletrodeposição de filmes de ligas de Ni com Zn ou Al sobre substrato de aço ou cobre; a seguir, um processo de imersão em solução alcalina promove a remoção parcial do filme através da formação e dissolução de hidróxidos solúveis, o que resulta na formação de poros no eletrodo.

Em 1991, Lasia e Chem^[43] estudaram eletrodos de Ni-Zn eletrodepositados sobre disco de cobre, a partir de um banho de níquel tipo Watts modificado com 0,1 M de $ZnCl_2$. Os filmes foram depositados potenciostaticamente na faixa de potencial $-0,8 V < E < -1,1 V$, seguida de lixiviação em solução aquosa de NaOH 30% à 70 °C por 4 h. O teor de Ni nos filmes variou de 70 % a 28 % (antes do processo de lixiviação); destes, o eletrodo com 28 % de Ni apresentou o menor sobrepotencial na curva de Tafel, a maior área ativa e a maior capacitância da dupla camada elétrica.

Em 2000, Avaca e col. relataram o estudo da atividade catalítica para a RDH de eletrodos de Ni-Zn, Ni-Co-Zn e Ni-Fe eletrodepositados a partir de banhos de níquel Watts modificados sobre substrato de aço carbono, seguido por lixiviação em solução 28 % de KOH quente durante 12 h. Neste trabalho, os autores mostraram que o aumento da atividade catalítica para a RDH sobre os eletrodos de Ni-Zn e Ni-Co-Zn estava associado ao aumento da área efetiva, entretando, para a modificação com Fe esta relação não foi válida.^[44]

Posteriormente, estes pesquisadores investigaram um eletrodo de filme de Ni-Fe-Mo-Zn, também eletrodepositado a partir de um banho de Ni Watts modificado e submetido à lixiviação em solução 28 % de KOH à 80 °C durante 4 h. Este eletrodo, utilizado como catodo no processo de eletrólise alcalina da água por 500 h, apresentou um sobrepotencial final de 160 mV.^[26] Porém, é difícil avaliar

este resultado considerando que os autores não apresentaram o potencial de equilíbrio da reação.

Mišković-Stanković estudou a composição da liga de Ni-Zn modificando a densidade de corrente de eletrodeposição;^[45] e Kardaş e Solmaz aplicaram eletrodos porosos de Ni-Zn eletrodepositados sobre latão, com diferentes configurações, como catodos para a HER durante 240 h. As diferentes composições estudadas referem-se a ordem dos filmes eletrodepositados, sendo (i) apenas o substrato (latão); (ii) substrato/ filme de Ni; (iii) substrato/ filme de Ni-Zn; e (iv) substrato/ filme de Ni/ filme de Ni-Zn. O menor sobrepotencial após 240 h de eletrólise foi observado para o eletrodo com filme de Ni-Zn depositado sobre Ni, configuração (iv).^[24] Os autores atribuíram ao filme de Ni um efeito de proteção ao substrato, o que garantiu maior durabilidade ao catodo.

A reação de desprendimento de hidrogênio também foi investigada por espectroscopia de impedância eletroquímica sobre eletrodos porosos de NiCoZn após diferentes tempos de eletrólise. A atividade catalítica para a RDH sobre os eletrodos porosos aumentou conforme aumentou o tempo de eletrólise (120 h).^[35] Também foi observado um aumento na atividade catalítica para a RDH sobre os eletrodos porosos de Ni-Zn e Ni-Co-Zn comparados ao eletrodo de níquel liso. Entretanto, foi constatado que o Co aumenta a área ativa mas diminui o efeito de catálise.^[46]

3.2.3 *Desenvolvimento de eletrodos porosos no Laboratório de Hidrogênio*

Catodos para a RDH também foram investigados no Laboratório de Hidrogênio, LH2-Unicamp, na década de 90. Os estudos visavam desenvolver eletrodos porosos de Ni-Zn e Ni-Sn; investigaram-se as condições para obtenção dos filmes por eletrodeposição a partir de banhos de níquel Watts modificados, caracterizaram-se suas propriedades morfológico-estruturais e investigou-se o desempenho dos eletrodos na eletrólise alcalina da água.^[47,48]

Considerando especificamente os eletrodos porosos de Ni-Zn, investigou-se inicialmente a influência da composição do banho eletroquímico na morfologia dos filmes. Os estudos foram realizados com banhos contendo razão atômica Zn:Ni de

1:16, 1:20, 1:24, 1:28, 1:32, 1:35, 1:40, 1:44 e 1:60. Considerando a morfologia dos filmes após o processo de lixiviação (que resulta na remoção parcial do Zn), concluiu-se que os melhores resultados foram observados para os filmes obtidos a partir de banhos com razão atômica Zn:Ni de 1:40.^[49]

Posteriormente, verificou-se também como a densidade de corrente utilizada no processo de eletrodeposição afetava a morfologia e estrutura dos filmes de Ni-Zn, avaliando a morfologia de filmes depositados sob controle galvanostático a 0,5 A dm⁻², 1 A dm⁻², 2 A dm⁻² e 3 A dm⁻² durante 45 minutos. Os melhores resultados foram obtidos para filmes depositados a 3 A dm⁻²; após a lixiviação, observaram-se rachaduras em toda a superfície e uma distribuição homogênea dos elementos Ni e Zn, com razão atômica Ni/Zn média de 0,39.

Avaliou-se ainda o efeito da presença de um filme fino de níquel, previamente depositado sobre o substrato de aço carbono, nas propriedades do eletrodo de Ni-Zn. A comparação dos resultados revelou que o eletrodo poroso de Ni-Zn depositado sobre o filme de Ni apresentou morfologia final similar e maior durabilidade, indicando que a camada de Ni apresentava um efeito protetor contra a corrosão do eletrodo.

A Figura 3.5 apresenta imagens da superfície de um eletrodo de Ni-Zn poroso obtido nas condições otimizadas, i.e., pela eletrodeposição seqüencial de filmes de Ni e de Ni-Zn sobre aço carbono, sob controle galvanostático a 3 A dm⁻² a partir de banhos mantidos a 40 °C, em etapas que incluem:

- (i) a eletrodeposição de um filme fino de Ni por 5 min, a partir de um banho tipo “Watts” (camada protetora);
- (ii) a eletrodeposição de um filme de Ni-Zn durante 45 min, utilizando um banho contendo os precursores com razão molar Zn:Ni de 1:40;
- (iii) a imersão em NaOH 30% por 24h à temperatura ambiente seguido por enxágue com água (para remoção parcial do Zn).

A Figura 3.5 revela que os eletrodos preparados por tal procedimento apresentam morfologia uniforme, com rachaduras em toda a superfície e alta porosidade.

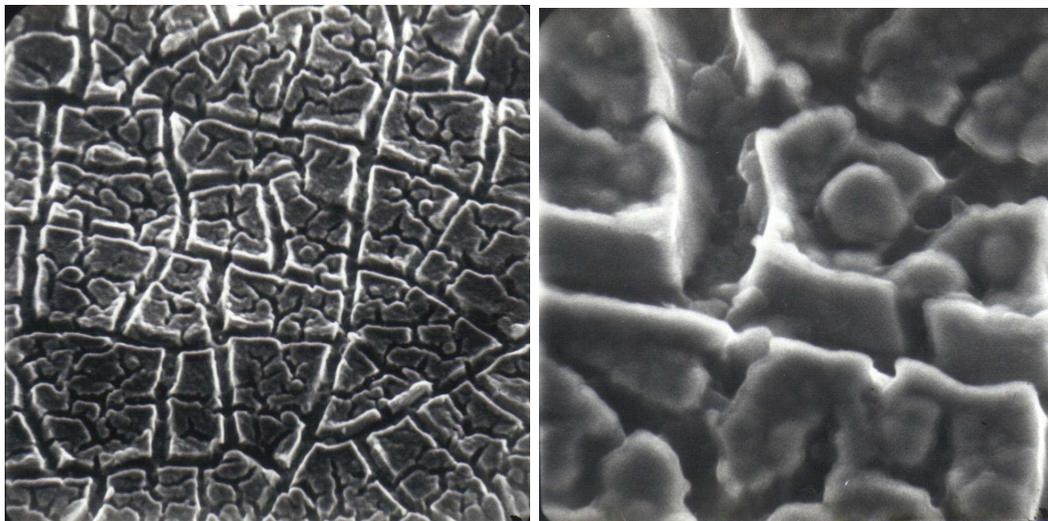


Figura 3.5: Imagens obtidas em diferentes magnificações por microscopia eletrônica de varredura do filme de Ni-Zn obtido por eletrodeposição a partir de um banho contendo razão molar Zn:Ni de 1:40, seguido por imersão em KOH 28% por 24h.^[49]

Nesta dissertação de Mestrado decidiu-se seguir o procedimento desenvolvido no LH2 para preparar os eletrodos de Ni-Zn porosos e dar prosseguimento aos estudos realizados, investigando o desempenho destes eletrodos como catodos para produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água.

Referência Bibliográficas

- [1] N, O.F; “Some approach to possible atmospheric impacts of a hydrogen energy system in the light of the geological past and present-day.” *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 11216 – 11228 (2011).
- [2] ROMERO, S.D.S; BROWN, T.M; SOSPEDRA, M.C; KANG, J.E; BROUWER, J; DABDUB, D; RECKER, W.W; SAMUELSEN, G.S; “Projecting full build-out environmental impacts and roll-out strategies associated with viable hydrogen fueling infrastructure strategies.” *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 14309 – 12323 (2011).
- [3] ABBASI, T; ABBASI, S.A; “Renewable hydrogen: Prospects and challenges.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 3034 – 3040 (2011).
- [4] HERACLEOUS, E; “Well-to-Wheels analysis of hydrogen production from bio-oil reforming for use in internal combustion engines”. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 11501 – 11511 (2011).
- [5] Informe à imprensa – Resultados preliminares do BEN – 2012. “Aumenta a participação das renováveis na matriz elétrica brasileira”. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. RJ, Junho de 2012. Disponível em: http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20120611_1.pdf. Acesso em: 01 de julho de 2012.
- [6] Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários – Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010).
- [7] RIVAROLO, M; BOGARIN, J; MAGISTRI, L; MASSARDO, A.F; “Time-dependent optimization of a large size hydrogen generation plant using “spilled” water at Itaipu 14 GW hydraulic plant” *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 5434 – 5443 (2012).
- [8] Energia Disponível Annual – Itaipú Binacional. Disponível em: <http://www.itaipu.gov.br/energia/energia-disponivel-anual> . Acesso em: 01 de Julho de 2012.
- [9] AVACA, L.A; MACHADO, S.A.S; CRNKOVIC, F.C; CERNE, J.L; SUFFREDINI, H.B; “Recent developments in electrode materials for water electrolysis”. *International Journal of Hydrogen Energy* 25, 415 – 423 (2000).
- [10] KLEINKE, M.U; “Eletrodos de Superfície Microtexturizada Para a Obtenção de Hidrogênio Eletrolítico”. Tese de Mestrado, IFGW/Unicamp, Dez. (1984).
- [11] SILVA, E.P; “Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio”. Editora Unicamp (1991).

- [12] ASSESSORIA DE COORDENAÇÃO DO PLANEJAMENTO DO SISTEMA ELETRO-ENERGÉTICO – ST; “Produção de hidrogênio eletrolítico utilizando energia secundária ou fora de ponta e seu uso como vetor energético”. CEMIG, Belo Horizonte; Nov. (1999).
- [13] PETROV, Y; SCHOSGER, J.P; STOYNOV, Z; DE BRUIJN, F; “ Hydrogen evolution on nickel electrode in synthetic tap water – alkaline solution”. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 12715 – 12724, (2011)
- [14] CHEN, L; LASIA, A; “Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc powder electrodes”. *Journal of Electrochemical Society* 11, 3214 – 3219 (1992)
- [15] APPLEBY, A.J; ZAGAL, J.H; “Free energy relationships in electrochemistry: a history that started in 1935”. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, 1811 – 1832 (2011).
- [16] KLEINKE, M.U; “Eletrodos de Superfície Microtexturizada Para a Obtenção de Hidrogênio Eletrolítico”. Tese de Mestrado, IFGW/Unicamp, Dez. (1984).
- [17] CHI, B; LIN, H; LI, J; “Cations distribution of $Cu_xCo_{3-x}O_4$ and its electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction”. *International journal of hydrogen energy* 33, 4763 – 4768, (2008).
- [18] CHI, B; LI, J; YANG, X; LIN, H; WANG, N; “Electrophoretic deposition of $ZnCo_2O_4$ spinel and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction”. *Electrochimica Acta* 50, 2059–2064, (2005).
- [19] FERNANDES, K.C; da SILVA, L.M; BOODTS, J.F.C; DE FARIA, L.A; “Surface, kinetics and electrocatalytic properties of the $Ti/(Ti + Ru + Ce)O_2$ -system for the oxygen evolution reaction in alkaline medium”. *Electrochimica Acta* 51, 2809–2818, (2006).
- [20] MARSHALL, A.T; HAVERKAMP, R.G; “Electrocatalytic activity of IrO_2 – RuO_2 supported on Sb-doped SnO_2 nanoparticles”. *Electrochimica Acta* 55, 1978–1984, (2010).
- [21] LI, X; PLETCHER, D; “Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production”. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 15089 – 15104 (2011).
- [22] HAN, Q; LIU, K; CHEN, J; WEI, X; “A study on the electrodeposited Ni–S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes”. *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 1207 – 1212 (2003).
- [23] FLORES, E.N; CHONG, Z; OMANOVIC, S; “Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226, 179–197 (2005).
- [24] SOLMAZ, R; KARDAS, G.I; “Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings”. *Energy Conversion and Management* 48, 583–591 (2007).

- [25] METIKOS-HUKOVIC, M; JUKIC, A; "Correlation of electronic structure and catalytic activity of Zr-Ni amorphous alloys for the hydrogen evolution reaction". *Electrochimica Acta* 45, 4159–4170, (2000).
- [26] CRNKOVIC, F.C; MACHADO, S.A.S; AVACA, L.A; "Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 249 – 254, (2004).
- [27] METIKOS-HUKOVIC, M; GRUBAC, Z; RADIC, N; TONEJC, A; "Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249, 172–180, (2006).
- [28] HE, H; LIU, H; LIU, F; ZHOU, K; "Structures and electrochemical properties of amorphous nickel sulphur coatings electrodeposited on the nickel foam substrate as hydrogen evolution reaction cathodes". *Surface & Coatings Technology* 201, 958–964, (2006).
- [29] SHERVEDANI, R.K; MADRAM, A.R; "Electrocatalytic activities of nanocomposite Ni₈₁P₁₆C₃ electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy". *International Journal Of Hydrogen Energy* 33, 2468 – 2476, (2008).
- 30 RASHKOV, R; ARNAUDOVA, M; AVDEEV, G; ZIELONKA, A; JANNAKOUDAKIS, P; JANNAKOUDAKIS, A; THEODORIDOU, E; "NiW/TiO_x composite layers as cathode material for hydrogen evolution reaction". *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2095 – 2100 (2009).
- [31] LIU, J; WATANABE, H; FUJI, M; TAKAHASHI, M; "Electrocatalytic evolution of hydrogen on porous alumina/gelcast-derived nano-carbon network composite electrode". *Electrochemistry Communications* 11, 107–110, (2009).
- [32] ORI-NÁKOVÁ, R; FILKUSOVÁ, M; "Hydrogen evolution on microstructured polypyrrole films modified with nickel". *Synthetic Metals*, (2010)
- [33] GALAL, A; ATTA, N.F; DARWISH, S.A; FATAH, A.A; ALI, S.M; "Electrocatalytic evolution of hydrogen on a novel SrPdO₃ perovskite electrode". *Journal of Power Sources* 195, 3806–3809, (2010).
- [34] KANINSKI, M.P.M; MIULOVIC, S.M; TASIC, G.S; MAKSIC, A.D; NIKOLIC, V.M; "A study on the Co-W activated Ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis – Energy saving". *International Journal Of Hydrogen Energy* 36, 5227 – 5235 (2011).
- [35] SOLMAZ, R; DÖNER, A; SAHIN, I; YÜCE, A.O; KARDAS, G; YAZICI, B; ERBIL, M; "The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 7910 – 7918 (2009).

- [36] KELLY, N.A; GIBSON, T.L; OUWERKER, D.B; "Generation of high-pressure hydrogen for fuel cell electric vehicles using photovoltaic-powered water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 15803 – 15825 (2011).
- [37] POLINSKY, J; PETRUSHINA, I.M; CHRISTENSEN, E; BOUZEK, K; PRAG, C.B; ANDERSEN, J.E.T; BJERRUM, N.J; "Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers". *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2173 – 2181 (2012).
- 38 KONG, F.D; ZHANG, S; YIN, G.P; WANG, Z.B; DU, C.Y; CHEN, G.Y; ZHANG, N; "Electrochemical studies of Pt/IrIrO₂ electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode." *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 59 – 67 (2012).
- [39] MARTÍN, G; HERNÁNDEZ, I.G; "Balancing the grid loads by large scale integration of hydrogen technologies: The case of the Spanish power system". *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 1151 – 1161 (2012).
- [40] DURSUN, E; ACARKAN, B; KILIC, O; "Modeling of hydrogen production with a stand-alone renewable hybrid power system". *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 3098 – 3107 (2012).
- [41] HWANG, C.M; ISHIDA, M; ITO, H; MAEDA, T; NAKANO, A; KATO, A; YOSHIDA, T; "Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell". *Journal of Power Sources* 202, 108 – 113 (2012).
- [42] SU, H; BLADERGROEN, B.J; LINKOV, V; PASUPATHI, S; JI, S; "Study of catalyst sprayed membrane under irradiation method to prepare high performance membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 15081 – 15088 (2011).
- [43] CHEN, L; LASIA, A; "Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc alloy electrodes". *Journal of Electrochemical Society* 11, 3321 – 3328 (1991).
- [44] SUFFREDINI, H.B; CERNE, J.L; CRNKOVIC, F.C; MACHADO, S.A.A; AVACA, L.A; "Recent developments in electrode materials for water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* 25, 415 – 423 (2000).
- [45] BAJAT, J.B; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V.B; "Protective properties of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn-Ni alloys". *Progress in Organic Coatings* 49, 183 – 196 (2004).
- [46] HERRAIS-CARDONA, I; ORTEGA, E; PÉREZ-HERRANZ, V; "Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits". *Electrochimica Acta* 56, 1308 – 1315 (2011).

[47] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; FIDÉLIS, J.A; “Análise estrutural de eletrodepósitos de níquel – zinco”. EBRATS (1988).

[48] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; ANDRADE Jr, R; DIAS, J.A.F; “NiSn and porous NiZn coatings for water electrolysis”. *Electrochimica Acta* 37, 29 – 32 (1992).

[49] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; FIDÉLIS, J.A; “Obtenção de Camadas de Níquel Poroso para Eletrólise da água”. *Anais do V Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies - V EBRATS, Vol 2* 822 - 837 (1987).

4. Materias e Métodos

4.1 Preparação e caracterização dos banhos eletroquímicos

O banho utilizado para obtenção do Ni fosco (tipo Watts) consistia de uma solução aquosa contendo $(249 \pm 1) \text{ g L}^{-1}$ de NiSO_4 , $(46 \pm 2) \text{ g L}^{-1}$ de NiCl_2 e $(29 \pm 1) \text{ g L}^{-1}$ de H_3BO_4 e pH ajustado em 4 com H_2SO_4 . Para obtenção do filme de Ni-Zn (razão atômica 40:1), foi utilizado um banho com composição e pH similares, porém, com a adição de $(5 \pm 1) \text{ g L}^{-1}$ de ZnSO_4 . A composição do banho, quantificada por técnicas titulométricas, foi definida considerando-se a faixa ótima de operação de um banho convencional do tipo Ni Watts, de acordo com o boletim técnico.^[1]

Os banhos foram caracterizados utilizando uma célula eletroquímica de compartimento único contendo o aço carbono 1020 ou platina como eletrodo de trabalho ($0,1 \text{ cm}^2$), eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{Sat.})}$ como referência e contra-eletrodo de platina. Realizaram-se análises de voltametria cíclica para verificar se os banhos utilizados nesta dissertação eram similares aos banhos otimizados nos estudos anteriores do LH2,^[2] com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} em varreduras no sentido catódico, a partir de $0,3 \text{ V}$ sobre a platina, e a partir de $-0,5 \text{ V}$ sobre o aço carbono, variando-se o potencial de volta de $-0,8 \text{ V}$ a $-1,8 \text{ V}$. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente.

4.2 Preparação dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso

Filmes de Ni fosco e Ni-Zn foram eletrodepositados por controle galvanostático em substrato de aço carbono (discos com $2,5 \text{ cm}$ de diâmetro e 3 mm de espessura) a partir dos banhos eletroquímicos de Ni e Ni-Zn.

Inicialmente, a superfície do substrato foi limpa e ativada por um processo de desengraxe alcalino com imersão em solução aquosa de NaOH (5% m/v) por 1 min; este procedimento promove a remoção de possíveis resíduos de óleos provenientes da máquina de corte ou outros contaminantes. Após enxágue com água, utilizou-se solução aquosa de HCl (5% v/v) por 1 min como processo de

decapagem ácida (para retirada de camadas de óxidos formados sobre a superfície pelo contato com o ar) seguida por enxágue com água destilada.

Para o eletrodo de Ni, após a limpeza, o substrato foi imerso no banho de Ni (40 °C) e, utilizando-se anodos de níquel, realizou-se uma eletrólise sob controle galvanostático a 30 mA cm⁻² por 45 minutos, utilizando um potenciostato-galvanostato modelo PG 05 como fonte. A seguir, os eletrodos foram novamente enxaguados com água corrente por 1 minuto, seguida de enxague com água destilada.

Para o eletrodo de Ni-Zn, logo após a limpeza do substrato, depositou-se uma camada de Ni fosco (eletrodeposição por 5 min). Após enxágue com água destilada, o eletrodo foi colocado no banho de Ni-Zn e realizou-se a eletrólise utilizando o mesmo procedimento descrito para deposição do filme de Ni.

Logo após à deposição dos filmes, os eletrodos foram imersos em solução aquosa de NaOH (30% m/v) à temperatura ambiente por 24 horas. Este processo de lixiviação promove a remoção parcial do Zn, em decorrência da formação de hidróxidos solúveis, o que resulta no aumento da área do eletrodo de Ni-Zn (estes eletrodos serão então denominados de Ni-Zn poroso).

Todos os parâmetros utilizados para a eletrodeposição dos filmes foram otimizados em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Hidrogênio (LH2).^[3] Um esquema representativo da eletrodeposição está apresentado na Figura 4.1.

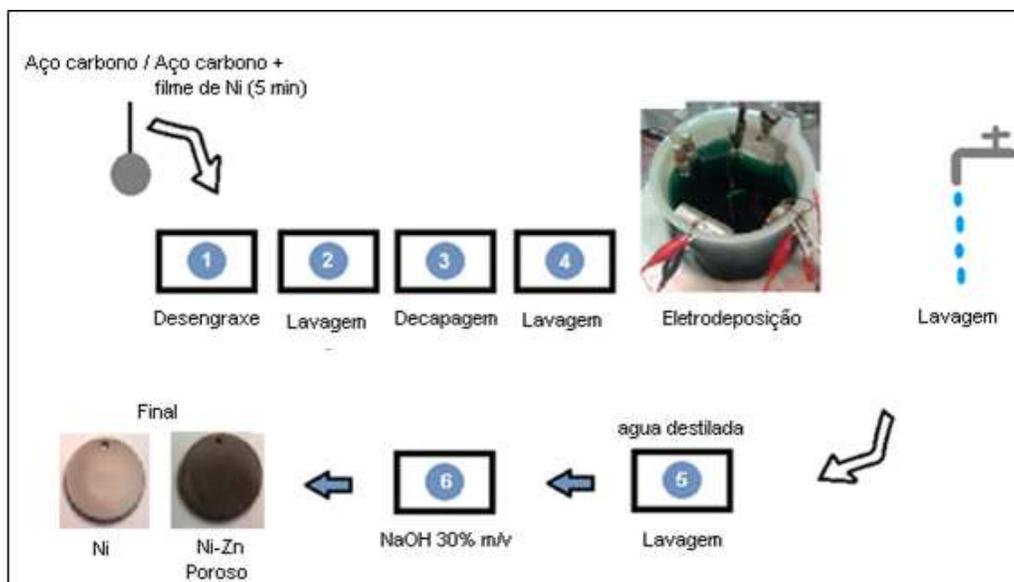


Figura 4.1: Esquema representativo do processo de eletrodeposição dos filmes de Ni e Ni-Zn poroso: ativação do substrato, eletrodeposição dos filmes e processo de lixiviação (remoção parcial do Zn).

4.3 Caracterização morfológico-estrutural dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso

As propriedades morfológico-estruturais dos eletrodos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento SEM JEOL JSM-6360, aceleração do feixe de 10 Kev com mapeamento bidimensional da composição química da superfície por energia dispersiva de raio X (EDS Noran System SIX Thermo Electron Corporation, modelo 6714A-1SUS-SN). As análises de MEV foram realizadas para os eletrodos recém preparados e para os eletrodos utilizados como catodos na produção eletrolítica de hidrogênio em meio alcalino durante um período de 88 horas. Para os eletrodos recém-preparados realizaram-se ainda análises de difração de raio X (NORAN Instruments, alvo de Cu, 40 KV e 30 mA, em um intervalo de $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$) e microscopia ótica (microscópio ótico Nikon H550S).

4.4 Caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso

As propriedades eletroquímicas dos filmes de Ni e Ni-Zn poroso foram investigadas em solução aquosa de KOH (30 % m/v), à temperatura ambiente, por

curvas de polarização catódica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medidas de capacitância da dupla camada elétrica e curvas de Tafel.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único, com eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{Sat.})}$ como referência e contra-eletrodo de platina; os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso foram utilizados como eletrodos de trabalho, tendo sua área delimitada em $0,1 \text{ cm}^2$. As medidas foram efetuadas utilizando um potenciostao/galvanostato da AUTOLAB PGSTAT 128N. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Antes da realização das medidas eletroquímicas, utilizou-se um eletrodo inerte de platina como eletrodo de trabalho e manteve-se o sistema sob controle galvanostático, com corrente de -10 mA por 120 segundos, para garantir a eliminação de possíveis contaminantes iônicos no eletrólito.

As curvas de polarização catódica foram determinadas variando-se o potencial entre $-0,65 \text{ V}$ a $-1,50 \text{ V}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . A capacitância da dupla camada elétrica foi estimada a partir das medidas de EIE considerando que o sistema possa ser representado por um circuito elétrico equivalente (Figura 4.2) constituído por um resistor e capacitor em paralelo, conectados em série a um resistor, i.e., R(RC) nas altas e médias frequências (10 kHz a 100 Hz com perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$) no intervalo de potencial compreendido entre $-0,75 \text{ V}$ e $-1,00 \text{ V}$.

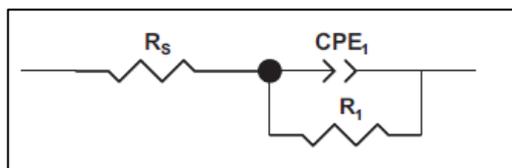


Figura 4.2: Representação de um circuito elétrico equivalente do tipo R(RC).

As curvas de Tafel foram construídas ponto a ponto, através da medida da corrente resultante da aplicação do potencial de interesse por 2 min, no intervalo compreendido entre $-1,025 \text{ V}$ a $-1,500 \text{ V}$. Para garantir a condição de estado estacionário, necessário para determinação do coeficiente de Tafel, antes da

aplicação de cada potencial de interesse, foram aplicados em sequência -1,600 V (5 min), -1,021 V (1 min), -1,200 V (1 min) e -1,021 V (1 min), conforme indicado na Figura 4.3.^[4]

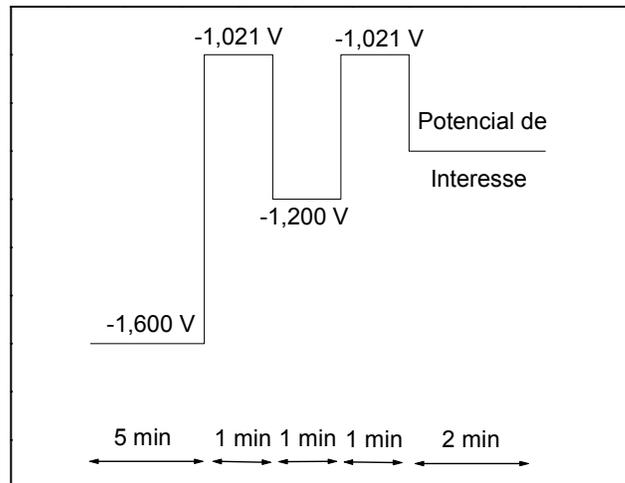


Figura 4.3: Procedimento para obtenção da curva de Tafel: Sequência de potenciais aplicados antes da determinação da corrente resultante da aplicação do potencial de interesse (-1,025 V a -1,5 V).

As análises de EIE foram determinadas sob controle potenciostático, com uma perturbação de ± 10 mV no intervalo de frequência compreendido entre 10 mHz e 10 kHz, no potencial de -1,2 V para o eletrodo de Ni e -1,1 V para o eletrodo de Ni-Zn. Estes valores de potencial resultam na mesma corrente sobre os eletrodos (-0,3 mA).

4.5 Desempenho dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso como catodos na produção eletrolítica de hidrogênio em meio alcalino

Inicialmente, cada eletrodo foi imerso em solução alcalina de KOH 30% (m/v) por um período de 24 h, e mantido sob uma tensão de -0,9 V (versus Ag/AgCl_(Sat) e contra-eletrodo de platina). Posteriormente, foi utilizado como catodo no processo de eletrólise da água sob controle galvanostático, a -100 mA cm^{-2} , durante 8 h. Após o processo de eletrólise, cada eletrodo permaneceu em repouso por mais um período de 24 h (com aplicação da tensão mínima de -0,9 V na qual não se observava desprendimento de hidrogênio) e novamente foi submetido ao

processo de eletrólise por mais 8 h. Este procedimento foi repetido ao longo de 11 dias, totalizando um período de 88 horas de eletrólise.

Referências Bibliográficas

- [1] Boletim Técnico de Níquel da Ostermayer Representações. Disponível em : <http://www.ostermayer.com.br/Nickel%20Plating.asp> . Acesso em 20 de Março de 2010.
- [2] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; FIDÉLIS, J.A; “Obtenção e estudo de camadas finas de níquel poroso para eletrólise da água”. Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície – EBRATS, Vol 2. 129 – 137 (1987).
- [3] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; FIDÉLIS, J.A; “Análise estrutural de eletrodepósitos de níquel – zinco”. Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície – EBRATS (1998).
- [4] BROWN, I.J; SORTIROPOULOS, S. “Preparation and characterization of microporous Ni coatings as hydrogen evolving cathodes”. Journal of Applied Electrochemistry 30, 107 - 111, (2000).

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos banhos eletroquímicos de Ni e Ni-Zn

A caracterização eletroquímica dos banhos revelou que, sobre o substrato de platina, a redução dos íons Ni^{2+} iniciou-se em $-1,0$ V (versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{Sat})}$) em uma solução constituída por $1,1$ M deste cátion metálico (Figura 5.1a); para uma solução 30 mM de Zn^{2+} , a deposição de Zn foi observada a partir de $-1,2$ V (Figura 5.1b). Estes valores diferem consideravelmente dos valores de potencial padrão de redução para Ni^{2+} e Zn^{2+} , que correspondem a $-0,26$ V e $-0,76$ V respectivamente,^[1] i.e., $-0,46$ V e $-0,96$ V em relação ao eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{Sat})}$.

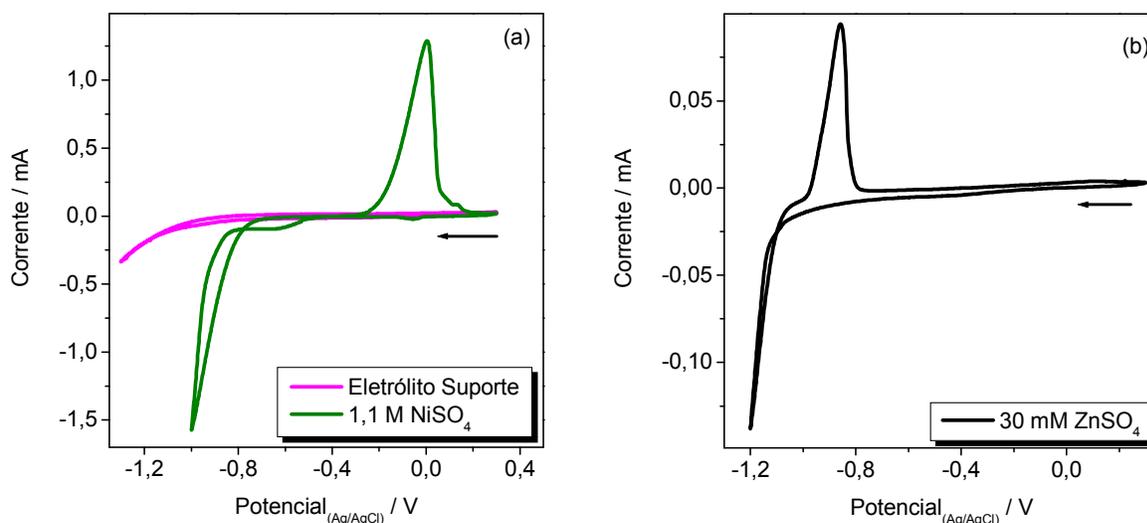


Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos (10 mV s^{-1}) obtidos para eletrodo de platina em solução aquosa contendo $0,1$ M Na_2SO_4 como eletrólito suporte e a) $1,1$ M NiSO_4 ; e b) $0,03$ M ZnSO_4 .

No banho contendo $1,08$ M de Ni^{2+} e 30 mM de Zn^{2+} (banho de Ni-Zn), observou-se uma corrente catódica a partir de $-1,1$ V (Figura 5.2). Nos voltamogramas não foi possível identificar os picos de oxidação do níquel e do zinco separadamente, e conforme variou-se o potencial máximo na varredura catódica, observaram-se três voltamogramas distintos (Figura 5.2).

A deposição da liga de níquel-zinco acontece de forma anômala,* com deposição preferencial do zinco; entretanto, a deposição desta liga pode ocorrer

* Ocorre a deposição preferencial do metal menos nobre, ao invés do metal mais nobre.

de forma normal utilizando-se condições específicas de composição do banho eletroquímico e potencial de deposição. Müller^[2], por exemplo, observou a deposição normal da liga Ni-Zn em um banho contendo 0,63 M de Zn^{2+} e 0,25 M de Ni^{2+} e densidade de corrente de deposição inferior a 1 mA cm^{-2} , obtendo um depósito com no máximo 5% de Zn. De acordo com Muller,^[2] ao estudar a deposição de níquel-zinco em uma faixa ampla de potenciais, é possível observar, em um determinado potencial, uma variação brusca na composição da liga, indicando a transição da deposição normal para a deposição anômala.

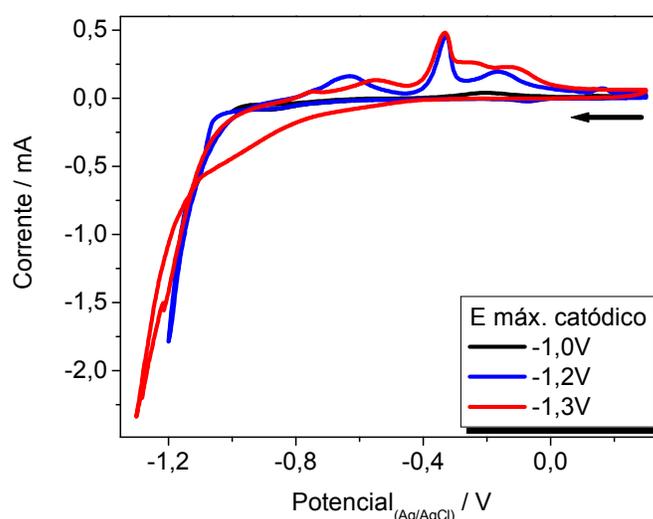


Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos (10 mV s^{-1}) obtidos para eletrodo de platina em solução aquosa contendo $1,08 \text{ M NiSO}_4$, $0,03 \text{ M ZnSO}_4$ e $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ como eletrólito suporte, com varredura catódica a partir de $0,3 \text{ V}$ e variando-se o potencial máximo catódico em $-1,0 \text{ V}$; $-1,2 \text{ V}$; e $-1,3 \text{ V}$.

A influência da densidade de corrente e da composição do banho durante a eletrodeposição do filme de Ni-Zn não foi investigada neste trabalho; estes parâmetros foram mantidos fixos, considerando resultados obtidos em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Hidrogênio^{†[3]}.

A Figura 5.3 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de aço carbono. Nestes voltamogramas cíclicos dos banhos eletroquímicos não foi

[†] O Professor Doutor Ennio Peres da Silva, coordenador do Laboratório de Hidrogênio, é co-orientador deste trabalho.

possível identificar os picos anódicos e catódicos dos metais presentes em solução, mesmo aumentando o intervalo de potencial.

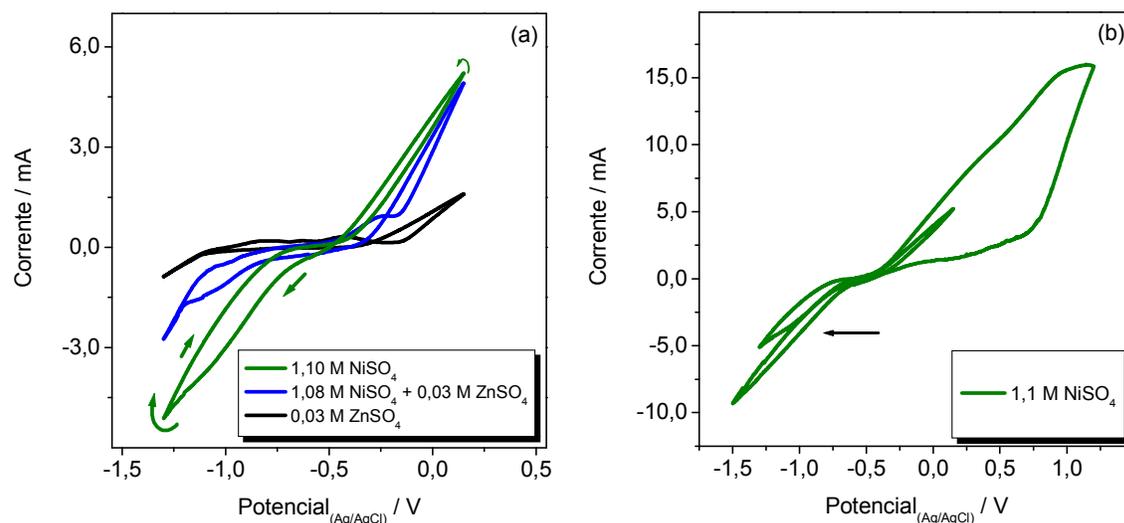


Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos (10 mV s^{-1}) obtidos em eletrodos de aço carbono em soluções aquosas contendo $0,1 \text{ M}$ de Na_2SO_4 como eletrólito suporte e $1,1 \text{ M}$ NiSO_4 ou $0,03 \text{ M}$ ZnSO_4 , ou ainda $0,08 \text{ M}$ $\text{NiSO}_4 + 0,03 \text{ M}$ ZnSO_4 .

Provavelmente, os picos de oxidação e redução dos íons metálicos não foram identificados devido à baixa reversibilidade dos processos sobre o aço.

5.2 Caracterização morfológico-estrutural dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso

De modo geral, o substrato e os filmes apresentaram uma superfície uniforme em toda a amostra, como pode ser observado nas imagens da Figura 5.4; os filmes eletrodepositados mostraram-se foscos e com uma espessura média de $20 \mu\text{m}$ (medida realizada com um paquímetro).

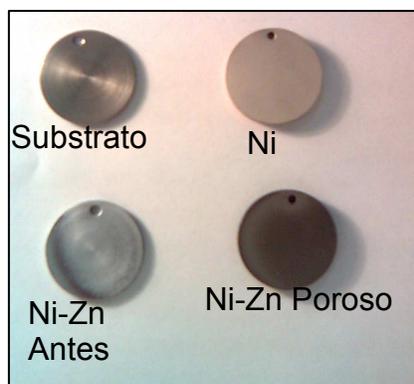


Figura 5.4: Fotografia da superfície do substrato (aço carbono) e dos eletrodos de Ni e Ni-Zn (antes e após imersão em solução alcalina).

A superfície dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso foi observada com microscópio ótico. As imagens obtidas utilizando lentes objetivas (aumento de 10x e 20x) estão apresentadas nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

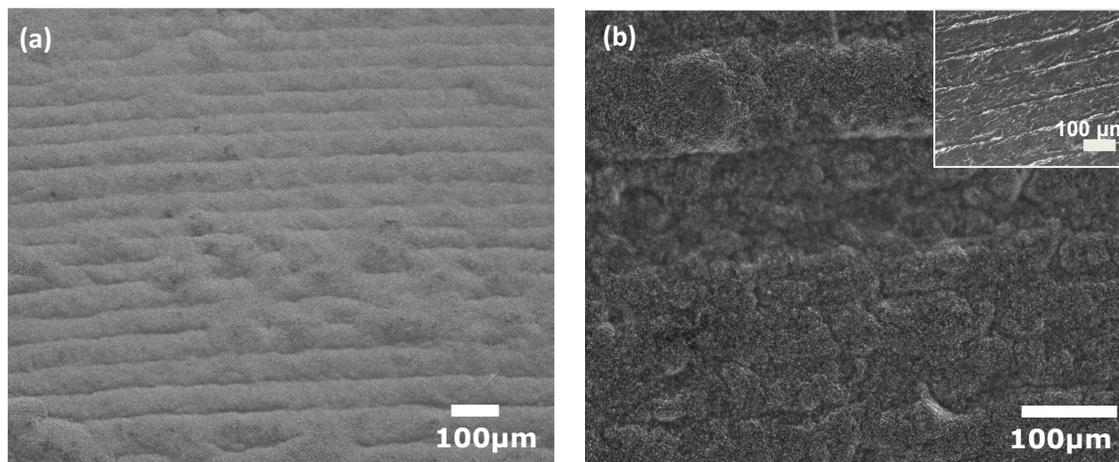


Figura 5.5: Imagens óticas da superfície do eletrodo de Ni em diferentes magnificações. O detalhe inserido em (b) apresenta a imagem da superfície do substrato de aço carbono.

Na Figura 5.5 é possível observar a rugosidade da superfície do eletrodo de Ni e a superfície do substrato de aço carbono (detalhe inserido na Figura 5.5b). A comparação das imagens revela que o filme de níquel eletrodepositado recobriu a superfície do aço homogeneamente, acompanhando a morfologia do substrato.

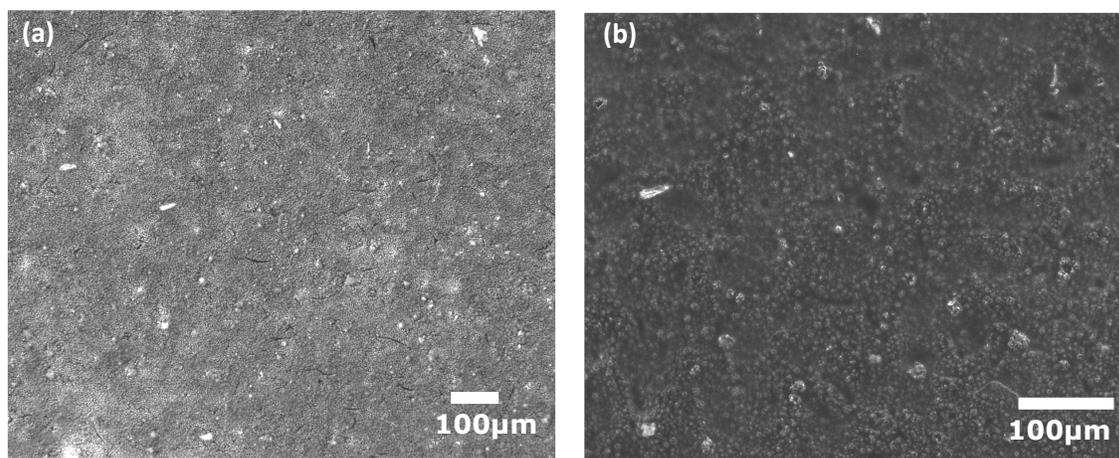


Figura 5.6: Imagens da superfície do eletrodo de Ni-Zn recém depositado (antes da imersão em NaOH 30% m/v) em diferentes magnificações.

Os filmes recém depositados de Ni-Zn (antes do processo de lixiviação) também apresentaram um aspecto homogêneo (Figura 5.6) e excelente cobertura

do substrato. Após a imersão em NaOH, procedimento que promove a remoção parcial do zinco, as imagens revelaram um aumento na porosidade do filme (Figura 5.7). Os eletrodos de Ni-Zn poroso adquiriram um efeito “craquelado”, com abertura de pequenos canais na superfície, além de buracos que aumentaram a sua área superficial.

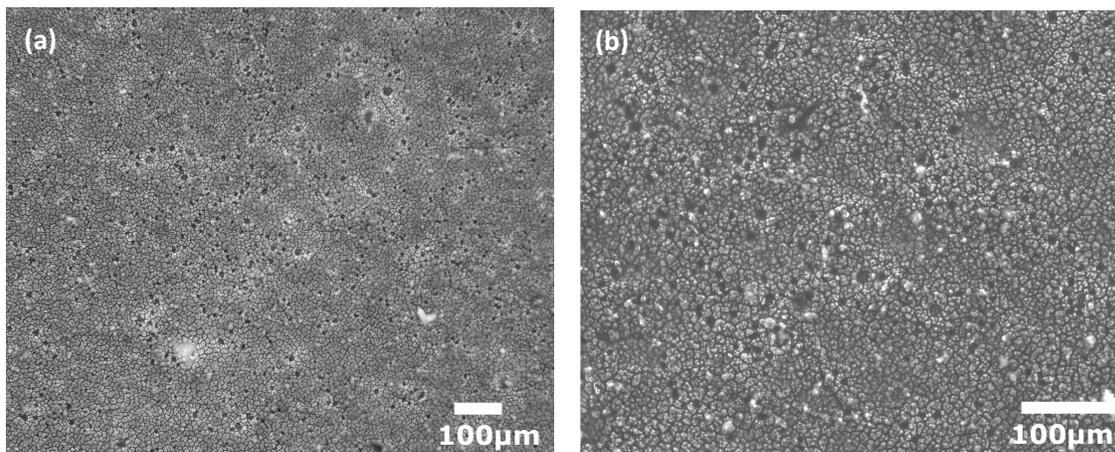


Figura 5.7: Imagens da superfície do eletrodo de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH 30% m/v por 24 horas) em diferentes magnificações.

O tratamento com NaOH promove a formação de hidróxidos de Zn solúveis, o que resulta na remoção parcial de zinco do filme. Simultaneamente, o Ni e o Zn remanescentes no filme tendem a se rearranjar para diminuir o “stress” gerado em seu retículo, o que produz as rachaduras, ou “craquelamento”, do material de maneira homogênea. A estrutura resultante (Figura 5.7) assemelha-se ao aspecto apresentado por solos argilosos em período de seca. No caso específico destes solos (ou peças de argila), as rachaduras surgem do processo de evaporação da água, o que promove uma contração que ocorre com sua base fixa, sendo os “craques” a única maneira possível para que o material diminua seu tamanho.^[4]

A superfície dos filmes também foi examinada por MEV; as micrografias revelaram que o filme de Ni é constituído por grãos piramidais (Figura 5.8b), enquanto que o Filme de Ni-Zn recém depositado apresenta partículas arredondadas (Figura 5.9).

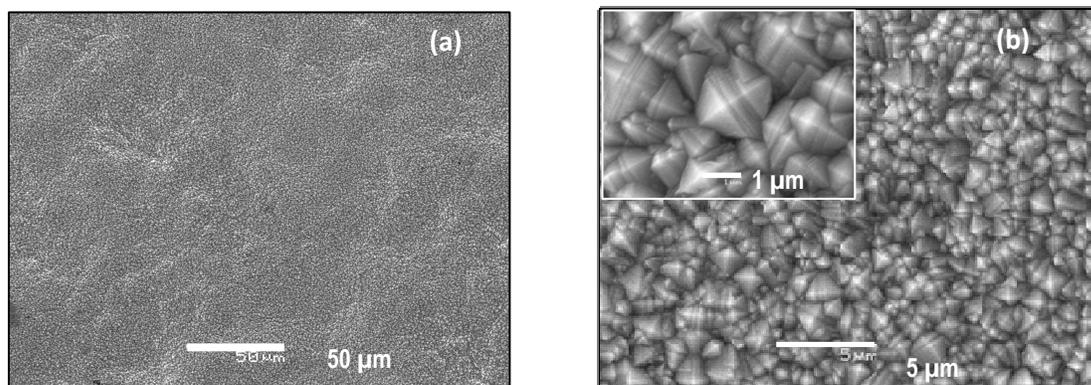


Figura 5.8: Micrografia eletrônica de varredura do filme de Ni, obtido por eletrodeposição sobre aço carbono em diferentes magnificações.

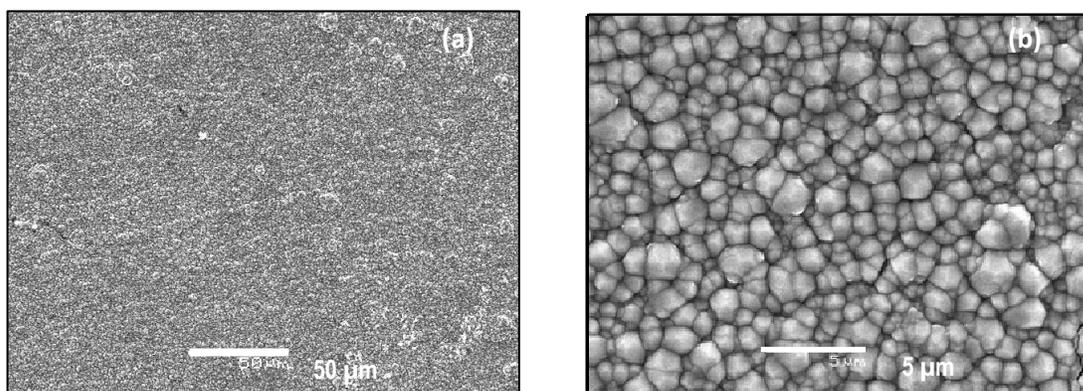


Figura 5.9: Micrografia eletrônica de varredura do filme de Ni-Zn recém depositado (antes da imersão em NaOH 30% m/v) em diferentes magnificações

Como já discutido, a imersão do eletrodo de Ni-Zn em solução alcalina, que promoveu a remoção parcial de Zn do depósito, alterou consideravelmente a morfologia do eletrodo, resultando em uma superfície mais porosa e com diversas rachaduras (Figura 5.10).

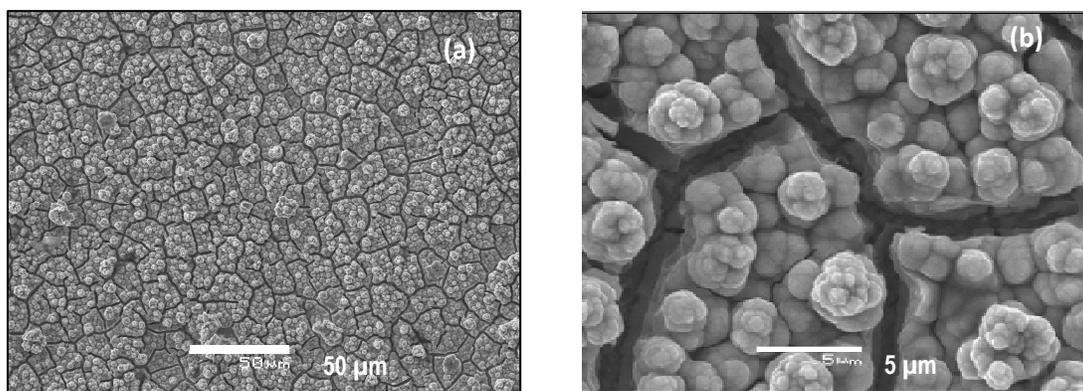


Figura 5.10: Micrografia eletrônica de varredura do filme de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH 30% m/v) em diferentes magnificações.

A composição química da superfície dos depósitos foi estimada a partir de análises de Energia Dispersiva de raio X nos filmes de Ni-Zn recém depositado e Ni-Zn poroso. As análises de EDS (Figura 5.11) identificaram além dos elementos Ni e Zn, a presença de C e Fe; como estes elementos estão presentes no aço, provavelmente este resultado indica a exposição do substrato. Estas análises foram realizadas em diversas áreas da amostra; considerando o valor médio dos resultados obtidos, a razão atômica Zn/Ni corresponde a 1,22 para o eletrodo de Ni-Zn recém depositado e, para o eletrodo de Ni-Zn poroso, i.e., após o processo de lixiviação, a razão atômica Zn/Ni corresponde a 0,45, indicando uma remoção de cerca de 40 % do zinco inicial.

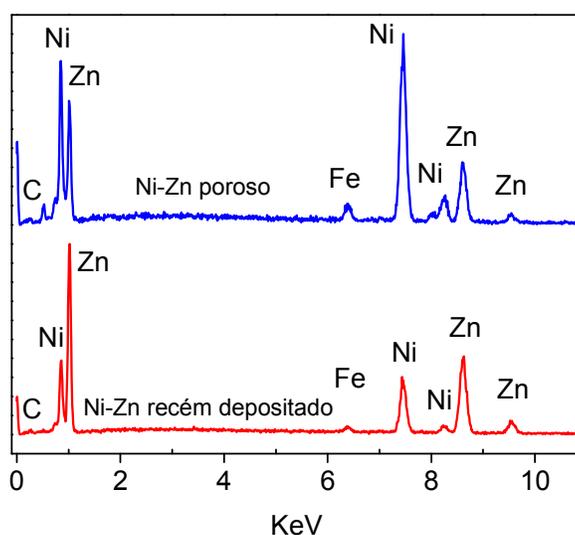


Figura 5.11: Espectros de Energia Dispersiva de raio X da superfície dos eletrodos de Ni-Zn antes e após a imersão em NaOH.

O teor de níquel inicial compara-se com os resultados obtidos por Lasia e Chem^[5] que estudaram a deposição da liga Ni-Zn sobre um substrato de cobre e determinaram o teor de Ni inicial por EDS-MEV. De acordo com os autores, o depósito obtido sob aplicação de -1,1 V (em relação ao eletrodo de calomelano saturado) apresentou um teor inicial de Ni de 28% (percentagem atômica, em relação ao teor de Zn) antes do processo de lixiviação; após a remoção parcial do Zn, o eletrodo apresentou maior área superficial e melhor desempenho nos testes realizados.

Neste trabalho, a eletrodeposição dos filmes foi realizada por controle galvanostático, entretanto, o potencial de eletrodeposição foi monitorado ao longo do período de eletrodeposição (uma medida a cada 5 min) com a utilização de um multímetro. O potencial de eletrodeposição observado para os filmes de Ni e Ni-Zn foi aproximadamente de -1,6 V e -1,7 V respectivamente.

Os resultados obtidos no mapeamento bidimensional da composição química superficial por EDS realizado nos eletrodos de Ni-Zn recém depositados (Figura 5.12) e de Ni-Zn poroso, após a lixiviação em solução de NaOH, (Figura 5.13), indicaram uma distribuição homogênea dos elementos Ni e Zn na superfície dos filmes eletrodepositados. Nos eletrodos de Ni-Zn poroso, as análises por EDS identificaram Zn em menor intensidade em toda a superfície analisada, especialmente nas rachaduras do filme, sugerindo que nestas regiões, o “craquelamento” resultou do processo de remoção do Zn metálico.

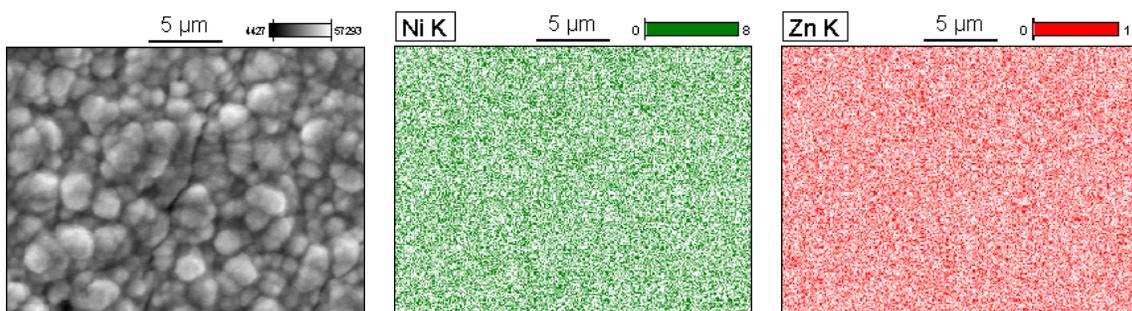


Figura 5.12: Mapeamento bidimensional por Energia Dispersiva de raio X dos elementos Ni e Zn na superfície do eletrodo de Ni-Zn recém depositado (antes da imersão em NaOH 30% m/v)

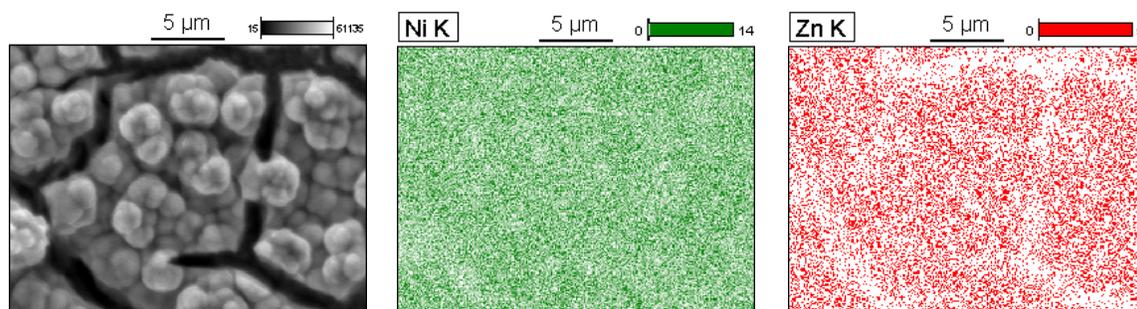


Figura 5.13: Mapeamento bidimensional por Energia Dispersiva de raio X dos elementos Ni e Zn na superfície do eletrodo de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH 30% m/v).

A Figura 5.14 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para o substrato (aço carbono 1020), para os filmes depositados de Ni, de Ni-Zn (antes da lixiviação) e de Ni-Zn poroso; para comparação, foram incluídos também os dados dos padrões de Ni e Zn da base de dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”, JCPDS.

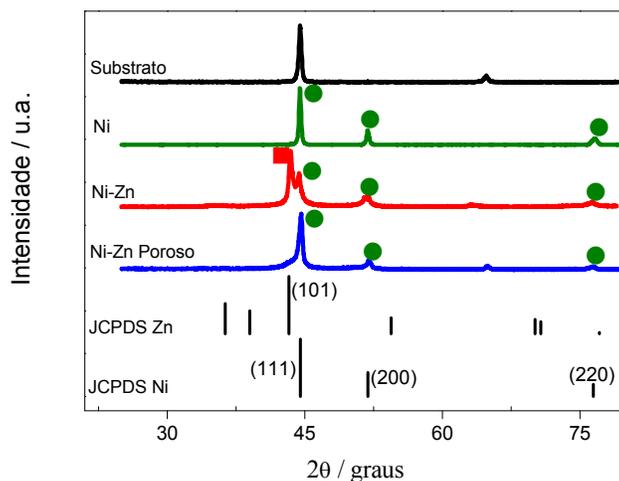


Figura 5.14: Difratogramas de raio X do substrato de aço carbono 1020, dos filmes eletrodepositados de Ni, de Ni-Zn (antes da imersão em NaOH 30% m/v) e de Ni-Zn poroso (após imersão em NaOH), incluindo ainda os dados do JCPDS para Ni e Zn.

O substrato apresenta picos de difração em 2θ correspondente a 44,5 e 64,6 graus, sendo o pico em 2θ de 44,5 coincidente com o pico mais intenso do padrão Ni (JCPDS 04-0850). Os picos de difração para o filme de Ni depositado sobre o disco de aço carbono são observados em 2θ de 44,5; 51,9 e 76,6 graus,

valores que coincidem aos picos característicos do Ni. Não foram observadas diferenças entre os difratogramas dos filmes de Ni antes e após a imersão em NaOH.

Para o filme recém-depositado de Ni-Zn, além dos picos característicos do Ni, observa-se também um pico em 2θ de 43,5 graus, que pode ser associado à reflexão (101) do Zn (JCPDS 04-0831); como não foram identificados os outros picos característicos do Zn, conclui-se que esta é a direção preferencial para Zn eletrodepositado nestas condições. Após a lixiviação, apesar das medidas de EDS indicarem a presença de uma pequena quantidade de Zn, apenas a fase cristalina de Ni pode ser identificada. Nos filmes de Ni-Zn recém depositado e poroso também é possível observar um pico em 2θ de 64,6 graus (característico do substrato), indicando eventuais falhas na cobertura do substrato; este pico não é observado no difratograma do filme de Ni fosco.

De modo geral, os resultados obtidos na caracterização morfológico-estrutural dos filmes eletrodepositados são coerentes com trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Hidrogênio.^[3,6]

5.3 Caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso

As curvas de polarização catódica dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso foram obtidas em solução alcalina de KOH 30% m/v, à temperatura ambiente. Na Figura 5.15, observa-se que, em comparação ao eletrodo de Ni, a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) ocorre em um sobrepotencial menor sobre o eletrodo de Ni-Zn poroso. Na curva para o eletrodo de Ni-Zn poroso, a mudança na taxa de variação da corrente com o potencial aplicado para potenciais mais negativos que -1,37 V provavelmente deve-se ao desprendimento de hidrogênio em profusão.

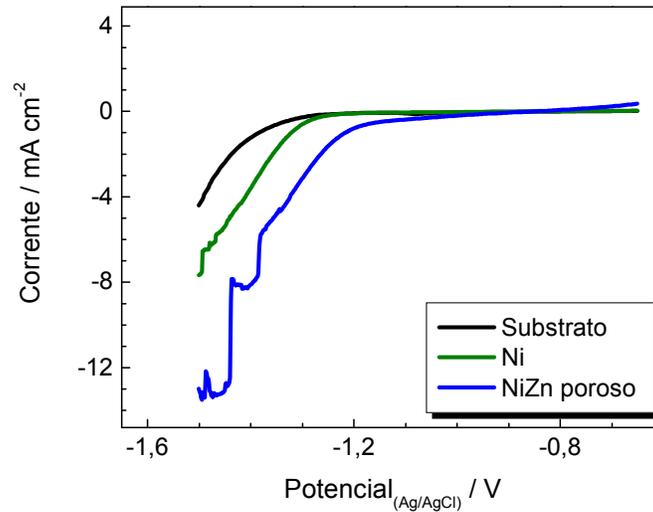


Figura 5.15: Curvas de polarização catódica dos eletrodos de Ni, Ni-Zn poroso e do substrato de aço carbono 1020, em solução aquosa de KOH 30% m/v (a 10 mV s^{-1}).

A Figura 5.16 apresenta os diagramas de Nyquist e de Bode dos espectros de impedância eletroquímica determinados a $-1,0 \text{ V}$ e perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$ (região de corrente capacitiva), no intervalo de frequência compreendido entre 10 mHz e 10 kHz . Uma análise qualitativa preliminar revela que, de modo geral, o eletrodo de Ni-Zn poroso apresenta menor impedância que o eletrodo de Ni em toda a faixa de frequência analisada.

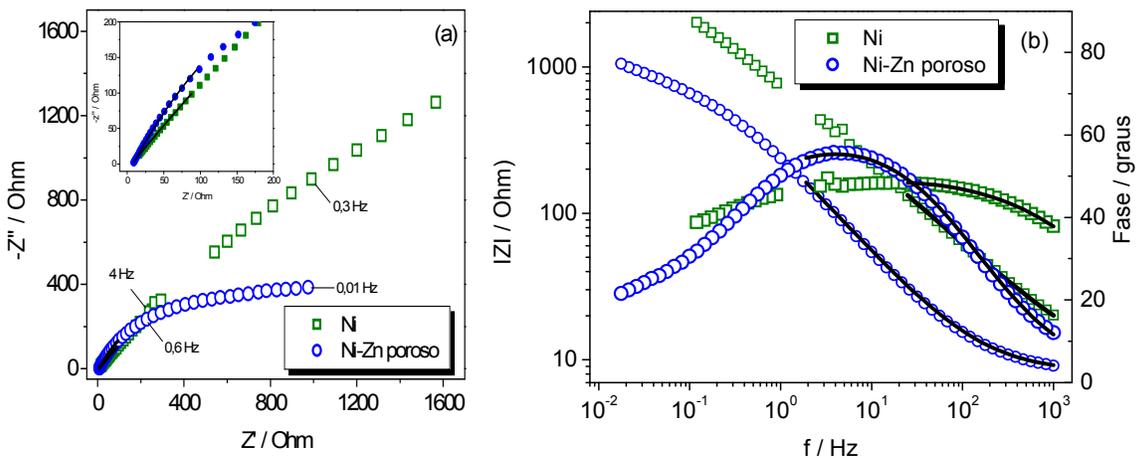


Figura 5.16: Diagramas de *Nyquist* (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica determinados para os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso em solução de KOH 30% m/v à temperatura ambiente, a $-1,0 \text{ V}$ e perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$.

Nestes espectros, na região de médias e altas freqüências (50 Hz a 1 kHz), o sistema pode ser relativamente bem representado por um circuito do tipo $R_S(RC)$, i.e, um resistor e um capacitor em paralelo conectados em série a um resistor R_S . Considerando que o capacitor possa ser associado à dupla camada elétrica formada entre a superfície do eletrodo e a solução, determinou-se a variação desta capacitância em função do potencial aplicado na faixa de potencial compreendida entre -0,75 V a -1,0 V, em 100 Hz (Figura 5.17).

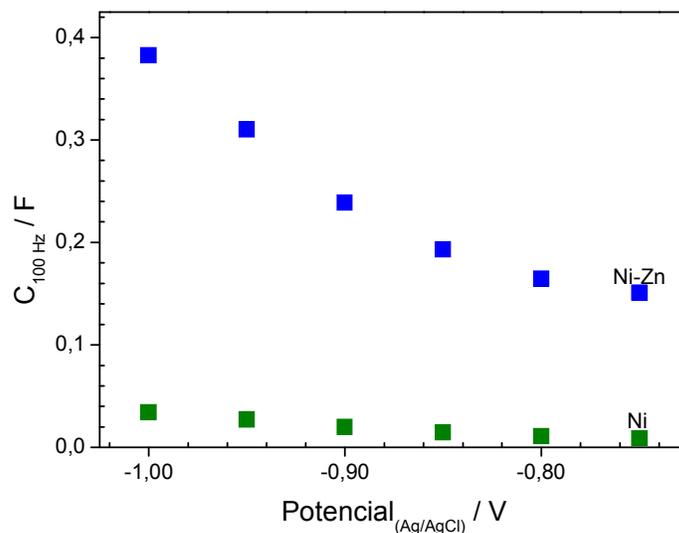


Figura 5.17: Variação da capacitância da dupla camada elétrica com o potencial aplicado (a 100 Hz), para eletrodos de filme de Ni e Ni-Zn poroso depositados em aço carbono em solução aquosa de KOH 30% m/v, a 25 °C.

Nesta faixa de potencial, que corresponde à região de corrente capacitiva, o eletrodo de Ni-Zn poroso apresentou maior capacitância que o eletrodo de Ni. Considerando-se que as amostras apresentam a mesma área geométrica ($0,1 \text{ cm}^2$), e que neste intervalo de potencial não ocorre a RDH, conclui-se que esta maior capacitância do eletrodo de Ni-Zn provavelmente resulta da maior área superficial do filme de Ni-Zn, o que aumenta a capacidade de armazenamento de carga do filme.

5.4 Caracterização da Reação de Desprendimento de Hidrogênio sobre os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso

A Figura 5.18a apresenta as curvas de Tafel obtidas ponto a ponto (medidas em duplicata) para o substrato e para os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso a partir do valor médio da corrente registrada no decorrer de 2 min sob aplicação do potencial de interesse, onde o sobrepotencial η resulta da diferença entre os valores de potencial medido e reversível, i.e, η (V) = $E_{\text{medido}} - E_{\text{reversível}}$.

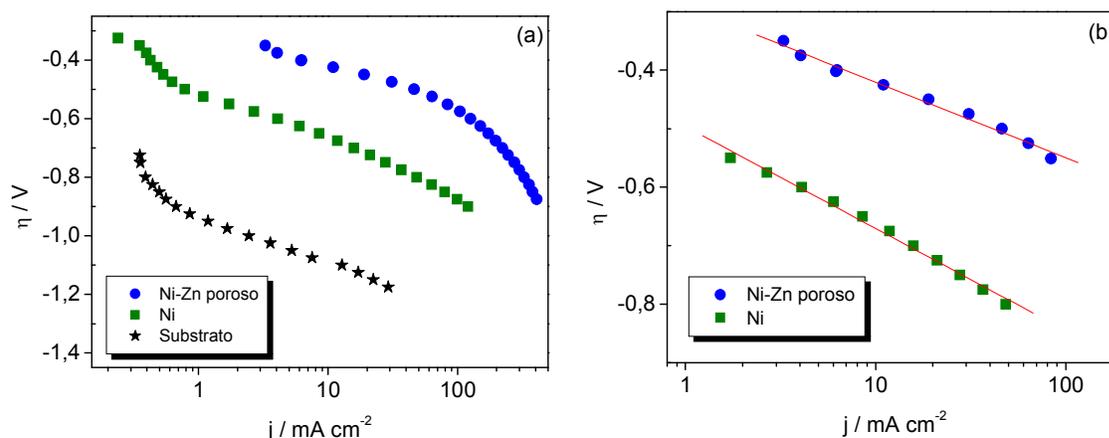


Figura 5.18: Reação de desprendimento de hidrogênio sobre os eletrodos de Ni, Ni-Zn poroso e substrato de aço carbono em solução aquosa de KOH 30% m/v, a 25 °C: (a) Curvas de Tafel obtidas “ponto a ponto” por cronoamperometria, com polarização por 2 min no intervalo de potencial $-1,025 \text{ V} < E < -1,500 \text{ V}$; (b) detalhe da região linear da curva de Tafel.

Considerando a parte linear da curva obtida para cada eletrodo (Figura 5.18b), estimaram-se os parâmetros b (V dec⁻¹) e a (V) através da equação de Tafel (Eq. 3.3), e as constantes de transferência de carga (α) e da densidade de corrente de troca (j_0) utilizando as Equações 3.4 e 3.5 [7]. Os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 5.1.

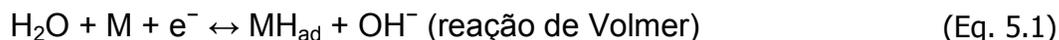
O coeficiente de Tafel obtido para o eletrodo de Ni-Zn poroso, ca. 128 mV dec⁻¹, é relativamente próximo ao valor esperado em temperatura ambiente, que corresponde a 118 mV dec⁻¹ [8] considerando que a reação ocorra em uma única etapa e o coeficiente de transferência de carga α seja $\frac{1}{2}$.

Tabela 5.1: Parâmetros da cinética aparente (por unidade de área geométrica) para a reação de desprendimento de hidrogênio sobre os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso em KOH 30% m/v, à 25 °C.

Eletrodo	b (mV dec ⁻¹)	j_0 (mA cm ⁻²)	α	$-\eta_{100}$ (V)
Ni	174 ± 3	1,4 x 10 ⁻³	0,34	0,85
Ni-Zn	128 ± 4	5,5 x 10 ⁻³	0,46	0,55

A comparação dos valores obtidos para ambos os eletrodos revela que o eletrodo de Ni-Zn apresenta menor coeficiente de Tafel, maior densidade de corrente de troca e maior constante de transferência de carga que o eletrodo de Ni. Estes resultados são coerentes, considerando que, comparado ao eletrodo de Ni, o eletrodo de Ni-Zn poroso apresentou a RDH em sobrepotencial cerca de 300 mV menor (Figura 5.15). A partir destes resultados conclui-se que, para manter uma dada produção de hidrogênio sob controle galvanostático, o eletrodo poroso de Ni-Zn deve apresentar menor gasto de energia que o eletrodo de Ni.

O coeficiente de Tafel b obtido para os catodos, próximo ao valor de 118 mV dec⁻¹, indica que a RDH provavelmente ocorre pelo mecanismo conhecido como *Volmer-Heyrovsky*.^[7] Este mecanismo propõe que inicialmente ocorra a redução eletroquímica da molécula de água, com o produto adsorvido na superfície do eletrodo (reação de *Volmer*), seguida por outra etapa eletroquímica de formação e dessorção de H₂ (reação de *Heyrovsky*). Entretanto, apenas com as informações do coeficiente b de Tafel, não é possível concluir qual das duas reações é a etapa determinante na velocidade da reação.



Em princípio, análises de espectroscopia de impedância eletroquímica poderiam identificar qual a etapa determinante na velocidade da reação sobre cada eletrodo. De acordo com Herranz e co-autores^[9] durante a RDH as interações entre eletrodo/eletrólito e os processos que estão ocorrendo na

superfície dos eletrodos podem ser descritos por circuitos elétricos equivalentes que incluem resistores e o “elemento de fase constante” (*Constant Phase Element, CPE*).

O *CPE* é uma capacitância não ideal dependente da frequência; esta característica está associada a uma distribuição dos tempos de relaxação e por uma distribuição não uniforme de corrente devido à heterogeneidade do material. A admitância do *CPE* é expressa pela Equação 5.3, onde n é uma constante variando de $0 < n < 1$.^[10]

$$Y = Y_o (j \omega)^n \quad (\text{Eq. 5.3})$$

A RDH poderia então ser descrita por três circuitos elétricos equivalentes distintos, nos quais R e Q representam respectivamente resistores e *CPEs*, Figura 5.19:^[9]

- (i) modelo com um (RQ) em paralelo, de uma constante de tempo (1T);
- (ii) modelo de duas constantes de tempo, com os 2 *CPEs* em paralelo (2TP);
- (iii) modelo de duas constantes de tempo resultantes de 2 circuitos (RQ) em série (2TS)

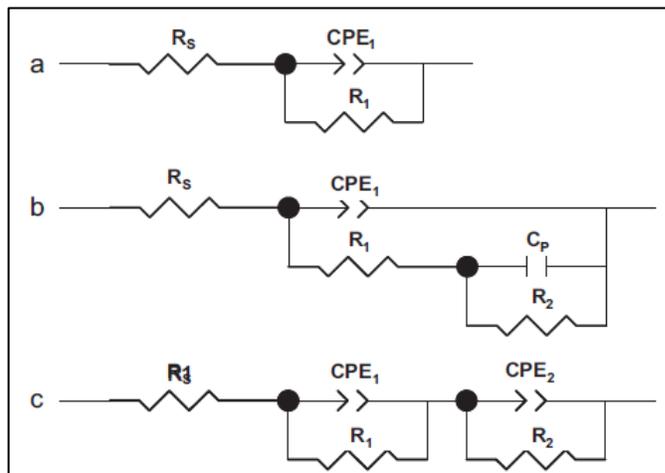


Figura 5.19: Circuitos elétricos equivalentes utilizados para descrever os espectros de impedância eletroquímica na reação de desprendimento de hidrogênio: (a) modelo de uma constante de tempo (1T); (b) modelo de dois capacitores em paralelo (2TP); e (c) modelo de duas constantes de tempo, com dois circuitos RC em série (2TS).^[9]

O circuito (1T) corresponde a um circuito elétrico equivalente de Randles no qual a capacitância da dupla camada elétrica foi substituída pelo *CPE*.

O circuito (2TP) apresenta dois CPEs em paralelo; no primeiro, a constante de tempo está relacionada à cinética da transferência de carga e, no segundo, a constante está associada à adsorção de hidrogênio. Este modelo foi inicialmente proposto por Armstrong e Henderson,^[11] que realizaram medidas de impedância eletroquímica sobre uma superfície plana, considerando uma reação com intermediário adsorvido.

No terceiro circuito (2TS), os dois (RQ) estão relacionados em série, nos quais um é associado aos efeitos decorrentes da porosidade da superfície do eletrodo (que é independente do potencial aplicado) e o outro relacionado à cinética da RDH (dependente do potencial aplicado).^[9,12]

Na Figura 5.20 e 5.21 estão apresentados os diagramas de *Nyquist* e Bode para eletrodos recém preparados de Ni e Ni-Zn poroso, em solução aquosa de KOH 30% m/v, à temperatura ambiente. As medidas foram efetuadas com uma perturbação de ± 10 mV sobre o potencial aplicado (-1,1 V e -1,2 V), no intervalo de frequência compreendido entre 10 mHz e 100 kHz.

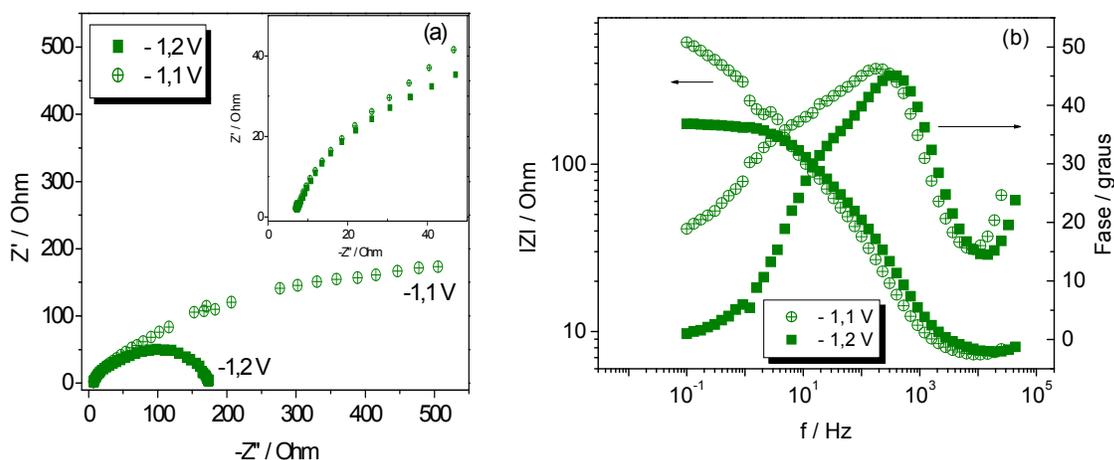


Figura 5.20: Diagramas de *Nyquist* (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica determinados para o eletrodo de Ni em solução de KOH 30% m/v a 25 °C, com perturbação de ± 10 mV sobre o potencial de (■) -1,2 V ou de (⊕) -1,1 V.

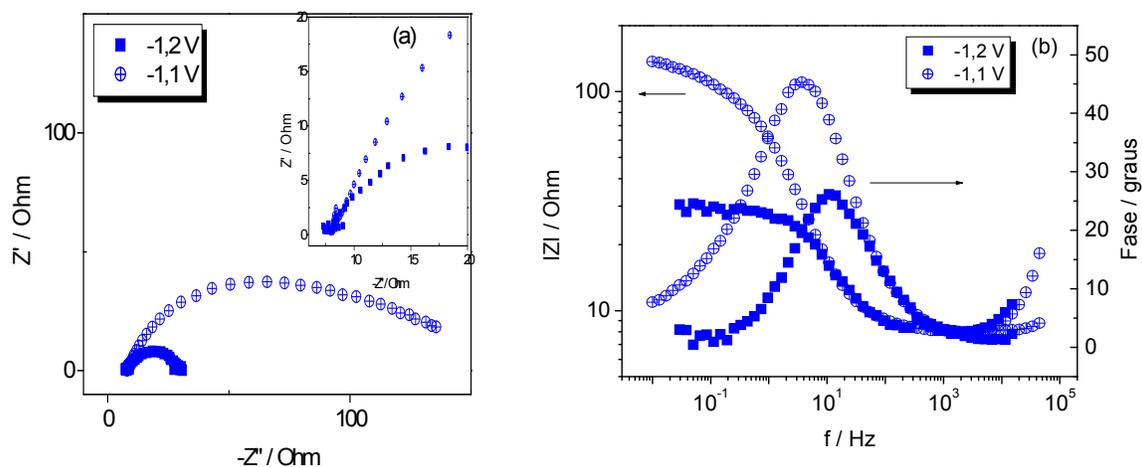


Figura 5.21: Diagramas de *Nyquist* (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica determinados para o eletrodo de Ni-Zn poroso em solução de KOH 30% m/v a 25 °C, com perturbação de ± 10 mV sobre o potencial aplicado de (■) -1,2 V e de (⊕) -1,1 V.

No diagrama de *Nyquist* obtido para o eletrodo de Ni (Figura 5.20a) observa-se a contribuição de dois semicírculos; destes, apenas o semicírculo observado em frequências mais baixas foi afetado pelo potencial aplicado. O aumento do potencial aplicado não afetou o semicírculo observado em frequências altas, como pode ser observado no detalhe inserido na Figura 5.20a. No diagrama de *Nyquist* do eletrodo de Ni-Zn poroso foi observado apenas um semicírculo, que foi consideravelmente afetado em função do potencial aplicado (detalhe inserido na Figura 5.21a).

Considerando os resultados apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21, os modelos (1T) e (2TS) poderiam ser utilizados para discutir as interações eletrólito/eletrodo sobre a superfície dos eletrodos de Ni-Zn poroso e Ni, respectivamente. No entanto, o modelo (1T) não representou satisfatoriamente o diagrama obtido para o eletrodo de Ni-Zn, provavelmente devido à alta porosidade do material. Ainda que apenas um semicírculo seja identificado no diagrama para o eletrodo de Ni-Zn, é possível que as duas constantes de tempo sejam muito próximas, o que não permitiria observar os dois semicírculos separados;^[13] utilizou-se então o modelo (2TS) para ajustar os dados obtidos para ambos os eletrodos.

Com o intuito de comparar os dois eletrodos, considerou-se o potencial necessário para gerar a corrente de $-0,3 \text{ mA}^\ddagger$ o que resultaria na mesma produção de hidrogênio sobre a superfície dos catodos. A Figura 5.22 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode obtidos para os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso sob aplicação de $-1,2 \text{ V}$ e $-1,1 \text{ V}$ respectivamente, com as respectivas curvas de ajustes realizados utilizando o circuito (2TS) na faixa de frequência compreendida entre 10 mHz e 12 kHz . Os ajustes foram realizados com o software Equivalent Circuit, versão 3.97 da IBM-CGA (escrito por Bernard A. Boukamp), com um circuito $R(RQ)(RQ)$.

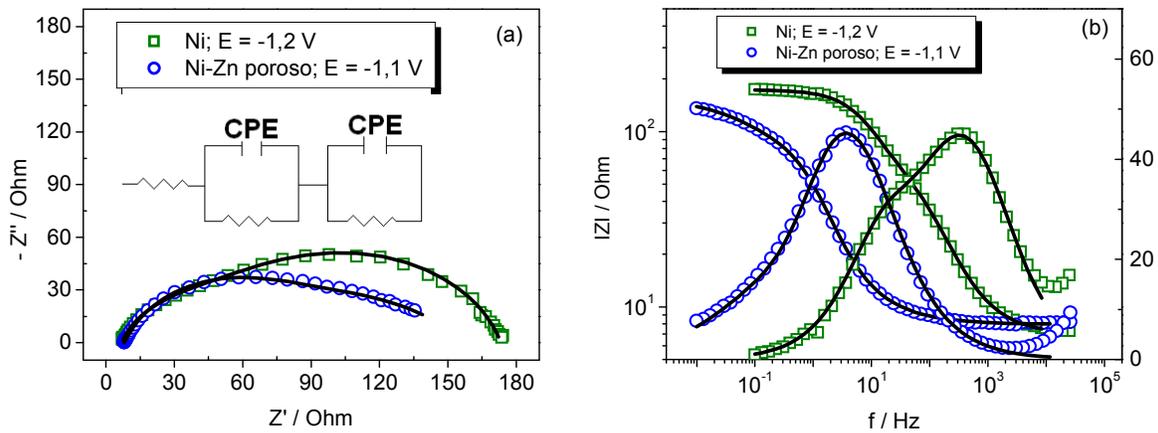


Figura 5.22: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica obtidos em solução aquosa de KOH 30% m/v a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$ sobre o potencial aplicado de $-1,2 \text{ V}$ sobre o eletrodo de Ni e de $-1,1 \text{ V}$ sobre o eletrodo de Ni-Zn poroso. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas cheias representam o ajuste feito com o circuito elétrico equivalente (2TS) no intervalo de frequência $10 \text{ mHz} < f < 12 \text{ kHz}$.

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos no ajuste para os resistores R_s , R_1 e R_2 e para os parâmetros Y_0 e n associados à cada CPE, incluindo ainda os valores de χ^2 , que expressam a diferença entre os resultados obtidos experimentalmente e pelos ajustes. Para calcular os valores de capacitância equivalente a partir dos parâmetros relacionados ao CPE foi utilizada a Equação 5.4.^[9,10]

$$C_{dc} = [Y_0(R_s^{-1} + R_{TC}^{-1})^{-1+n}]^{1/n} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

[‡] Este valor de corrente foi escolhido porque nestas condições não havia desprendimento de hidrogênio em profusão.

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso, utilizando um circuito equivalente do tipo R(RQ)(RQ), modelo (2TS), no intervalo de frequência $10 \text{ mHz} < f < 12 \text{ kHz}$. (Área geométrica do eletrodo = $0,1 \text{ cm}^2$).

		χ^2	R_s/Ω	R_1/Ω	Q_1		C_1/mF	R_2/Ω	Q_2		C_2/mF
					$Y_{o1}/F \text{ s}^{n-1}$	n_1			$Y_{o2}/F \text{ s}^{n-1}$	n_2	
Ni	-1,1 V	1.10^{-3}	6	53	2.10^{-4}	0,8	4.10^{-2}	608	9.10^{-4}	0,6	3.10^{-2}
Ni	-1,2 V	5.10^{-4}	7	46	1.10^{-4}	0,8	2.10^{-2}	120	3.10^{-4}	0,8	6.10^{-2}
Ni-Zn	-1,1 V	4.10^{-4}	8	63	3.10^{-3}	0,9	2	85	2.10^{-2}	0,6	6

Para ambos os eletrodos, a resistência em série (R_s) apresenta praticamente o mesmo valor, resultado esperado visto que a única diferença entre estes sistemas eletroquímicos consiste no filme eletrodepositado sobre aço carbono (Ni ou Ni-Zn poroso).

Neste modelo, o circuito (R_1Q_1) pode ser associado ao acúmulo de carga decorrente da formação das espécies MH_{ad} e OH^- (reação de Volmer, Eq. 5.1), processo que depende da porosidade do material, enquanto o circuito (R_2Q_2) pode ser relacionado à RDH (eq. 5.2). Para o eletrodo de Ni, as medidas foram efetuadas em -1,1 e -1,2 V, condições nas quais se observou densidade de corrente de -0,1 mA e -0,3 mA, respectivamente. Enquanto o aumento do potencial aplicado quase não afetou R_1 (53 e 46 Ω), o R_2 diminuiu de 608 para 120 Ω ; os valores da capacitância resultante variaram de 40 μF para 20 μF para C_1 , e de 30 μF para 60 μF para C_2 . O aumento de C_2 poderia, em princípio, indicar que a reação de Heyrovsky seja a etapa determinante da velocidade para a RDH sobre o eletrodo de Ni.

A comparação dos parâmetros obtidos em -1,2 V para o eletrodo de Ni e em -1,1 V para o eletrodo de Ni-Zn poroso (condição em que ambos apresentam -0,3 mA) revela valores muito maiores para as capacitâncias resultantes C_1 e C_2 para o eletrodo poroso. Considerando os valores de R_2 , 120 Ω para o eletrodo de Ni e 85 Ω para o eletrodo poroso, conclui-se que, para que ocorra a RDH sobre a

superfície do eletrodo de Ni-Zn é necessário um menor gasto de energia para vencer a resistência à transferência de carga.

5.5 Desempenho dos eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso como catodos para eletrólise alcalina da água.

Inicialmente, o desempenho dos eletrodos como catodos na eletrólise alcalina da água foi avaliado em solução aquosa KOH 30% m/v sob controle galvanostático a -100 mA cm^{-2} durante 4 h, monitorando-se o potencial necessário para manter tal densidade de corrente. Após um período de repouso de 24 h, o eletrólito foi substituído e realizou-se um novo ciclo de eletrólise. Nestes experimentos, observou-se que o potencial variou de $-1,3 \text{ V}$ para $-1,6 \text{ V}$ após 14 ciclos, indicando a degradação do eletrodo de Ni-Zn (resultados não apresentados). O processo de desativação do eletrodo poroso de Ni-Zn poderia estar relacionado com a troca da solução alcalina, considerando que para cada nova solução, um novo equilíbrio de solubilidade do hidróxido de zinco seria estabelecido, favorecendo a remoção do zinco do filme eletrodepositado. Portanto, esta metodologia poderia estar promovendo a rápida degradação do eletrodo, com perda de massa e área ativa. Ainda, é possível que carbonatos insolúveis tenham precipitado nos poros do catodo de Ni-Zn, considerando que durante o período de repouso dos eletrodos a solução alcalina não foi isolada do contato com ar e a precipitação de carbonatos nos poros diminuiria os sítios ativos, desfavorecendo a RDH. Também não foram tomadas quaisquer precauções para evitar o processo de oxidação da superfície metálica. Considerando tais hipóteses, decidiu-se aprimorar a metodologia para evitar estes problemas.

O desempenho dos eletrodos foi então avaliado em um segundo conjunto de experimentos que foram realizados utilizando sempre a mesma solução, com eletrólise a -100 mA cm^{-2} por 8 h; durante o período de repouso, foi aplicado um potencial de aproximadamente $-0,9 \text{ V}$ para evitar o processo de corrosão.

As Figuras 5.23a e 5.23b apresentam as curvas da variação do potencial no decorrer do tempo no primeiro, sexto e último ciclo de eletrólise para os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso.

Durante o primeiro ciclo de eletrólise, o potencial necessário para manter a densidade de corrente aplicada apresentou uma variação discreta ao longo das 8 horas. No entanto, nos ciclos subseqüentes, observou-se maior variação no potencial. P.ex, no 6º ciclo, para o eletrodo de Ni, o potencial variou de $-1,41$ V para $-1,45$ V, passando por um mínimo de $-1,50$ V no decorrer das 8 horas, resultando em um valor médio de $-1,47$ V. Para o eletrodo de Ni-Zn, o potencial variou de $-1,36$ V para $-1,41$ V, resultando em um valor médio de $-1,40$ V. A maior variação do potencial observado sobre o eletrodo de Ni provavelmente está associada à diminuição da área ativa do eletrodo devido à incorporação de bolhas nos poros do filme; este fenômeno não foi observado para o eletrodo de Ni-Zn poroso, provavelmente porque as bolhas não ficam retidas na estrutura porosa.

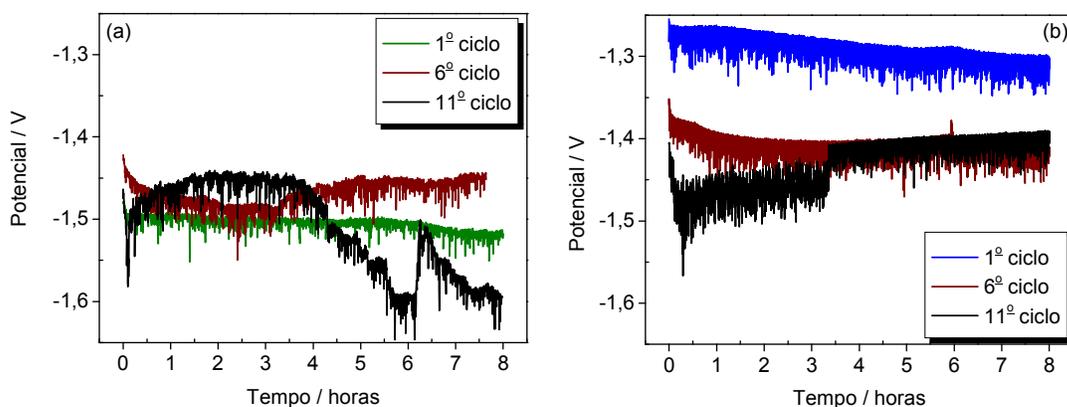


Figura 5.23: Curvas da variação do potencial necessário para manter a densidade de corrente em -100 mA cm^{-2} no decorrer de 8 horas de eletrólise, em solução aquosa de KOH 30% m/v para os eletrodos de Ni (a) e Ni-Zn poroso (b) depositados em aço.

A Figura 5.24 apresenta, para cada eletrodo, o valor médio do potencial apresentado em cada ciclo de eletrólise em função do tempo total dos experimentos (11 ciclos, que totalizam 88 h de eletrólise).

Inicialmente, para manter a densidade de corrente imposta em -100 mAcm^{-2} , os eletrodos de Ni e de Ni-Zn poroso apresentaram valores de potencial de $-1,5$ V e $-1,3$ V, respectivamente. O potencial apresentado pelo eletrodo de Ni-Zn variou acentuadamente nos três primeiros dias e, ao término dos 11 ciclos, correspondeu a $-1,45$ V. Provavelmente, esta variação de potencial pode estar relacionada com

a remoção de Zn do filme, que se tornou menos intensa no decorrer dos dias. O eletrodo de Ni, que apresentou potencial menos negativo nos primeiros ciclos, apresentou um potencial mais negativo no final do experimento, com valor médio de -1,53 V.

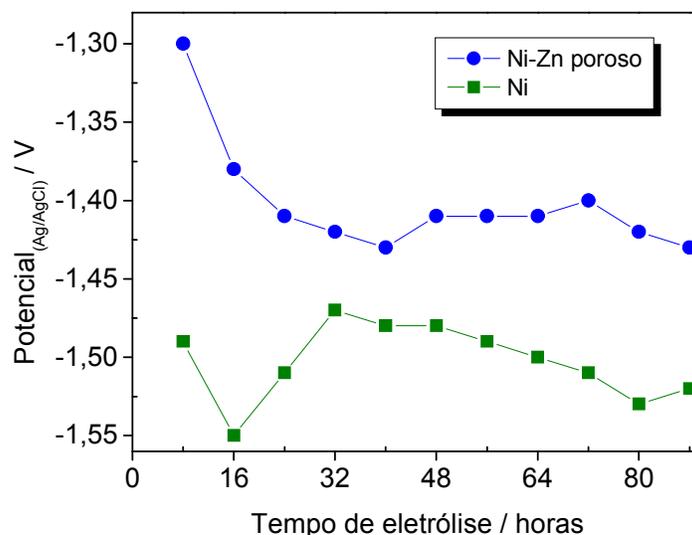


Figura 5.24: Variação do potencial médio (em ciclos de 8 h) necessário para manter a densidade de corrente em -100 mA cm^{-2} para os eletrodos de Ni e Ni-Zn poroso depositados em aço em solução aquosa de KOH 30% m/v, em função do tempo total de eletrólise (ciclos de 8 horas no decorrer de 11 dias).

Os experimentos revelaram que, na configuração investigada, o eletrodo poroso de Ni-Zn apresentou um potencial de operação menos negativo que o de Ni quando empregado como catodo para a eletrólise alcalina da água à densidade de corrente constante (sobrepotencial cerca de 100 mV menor). Estes resultados são coerentes com os resultados obtidos na caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrodos.

A morfologia dos eletrodos empregados por 88 horas na eletrólise alcalina da água (11 ciclos de 8 horas cada) foi então caracterizada por MEV, para comparação da região utilizada como catodo na reação de desprendimento de hidrogênio (região central) com a região não utilizada (borda).

Para o eletrodo de Ni, Figura 5.25, as imagens obtidas no centro e na borda do eletrodo apresentam algumas alterações na morfologia; na região do centro além de falhas de formato circular (“pites”, detalhe inserido na Figura 5.25e), já não se identificam os cristais piramidais (comparação das Figuras 5.25g e 5.25h). Para o eletrodo de Ni-Zn, porém, as diferenças na morfologia são muito significativas (Figura 5.26); a região central da amostra, utilizada como catodo, apresenta falhas na cobertura do filme e já não se observam as partículas de forma arredondada presentes na região da borda.

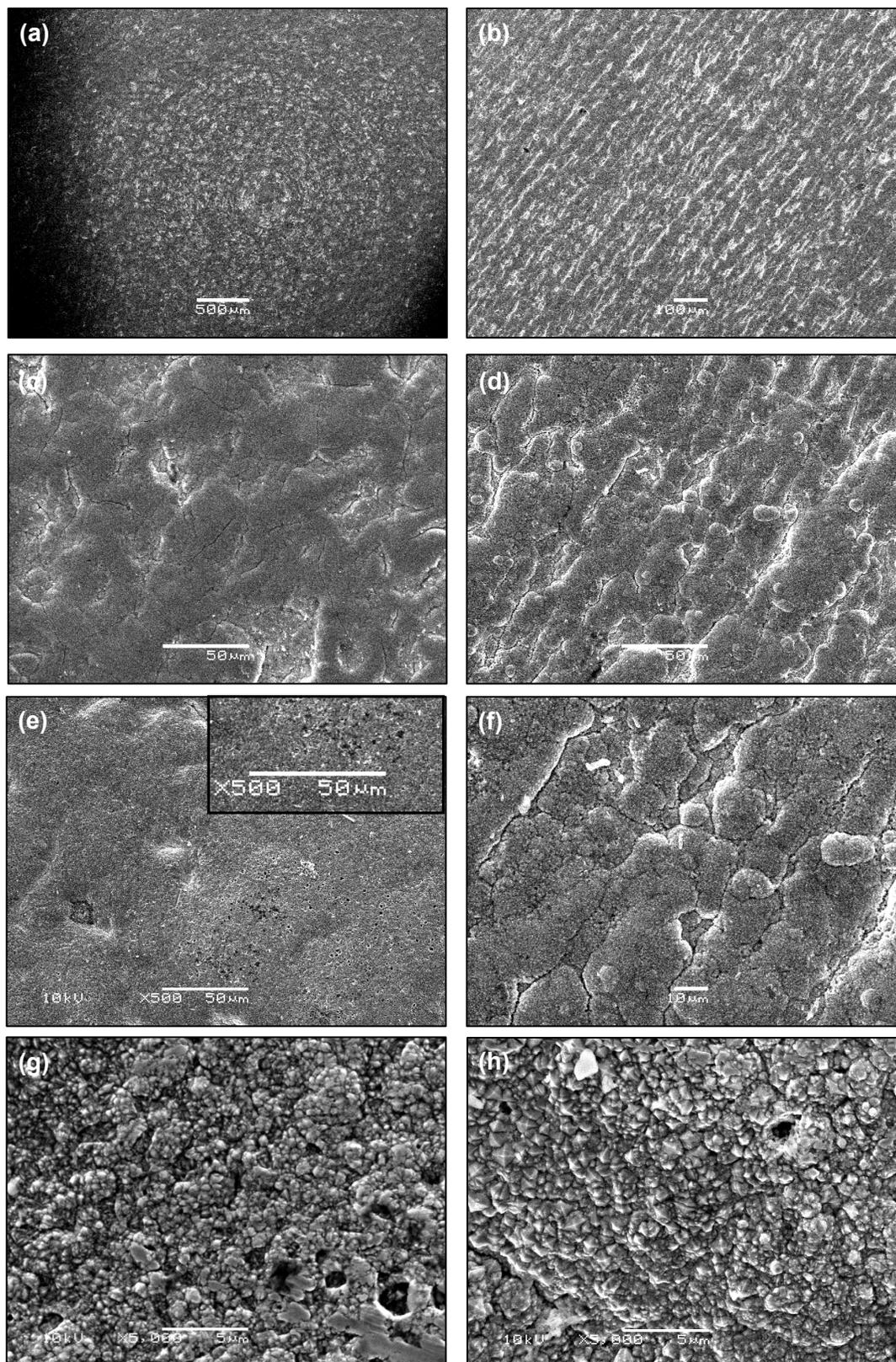


Figura 5.25: Imagens obtidas em diferentes magnificações por MEV para o eletrodo de Ni utilizado como catodo para eletrólise alcalina da água (KOH 30% m/v) por 88 h; imagens do centro (a) (c) (e) (g) e da borda (b) (d) (f) (h) do eletrodo.

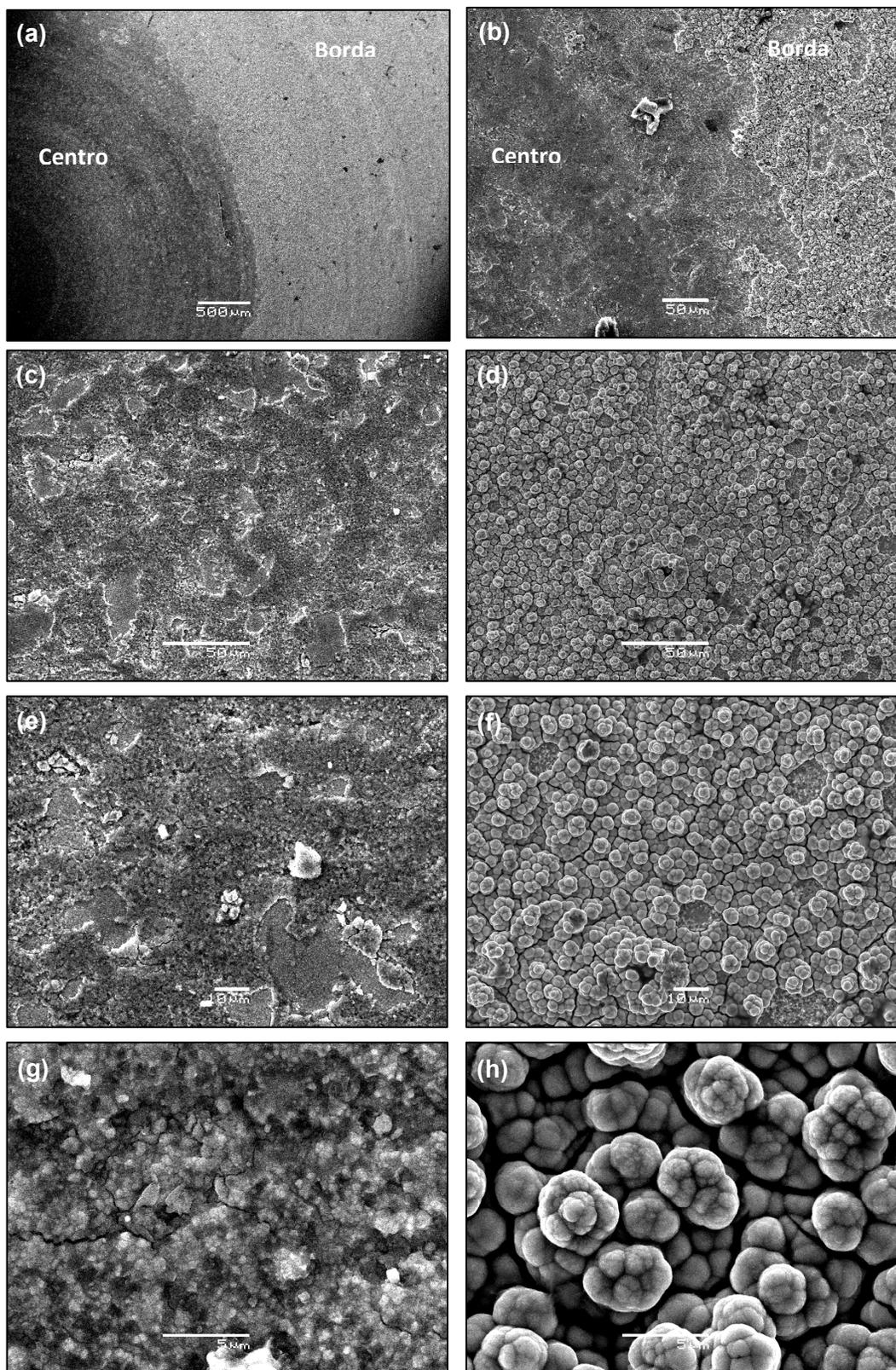


Figura 5.26: Imagens obtidas em diferentes magnificações por MEV para o eletrodo de Ni-Zn poroso utilizado como catodo para eletrólise alcalina da água (KOH 30% m/v) por 88 h; centro (c) (e) (g) e borda (d) (f) (h) do eletrodo.

Realizaram-se também análises de EDS no eletrodo de Ni-Zn poroso que foi utilizado como catodo para a RDH por 88 h; os espectros e o mapeamento bidimensional obtidos nas regiões central e de borda estão representados na Figuras 5.27, 5.28 e 5.29.

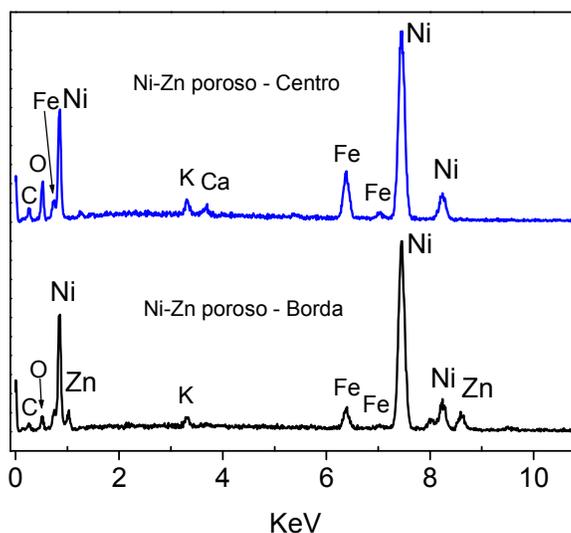


Figura 5.27: Espectros de EDS da superfície dos eletrodos de Ni-Zn após sua utilização por 88 h como catodo para a RDH em solução aquosa de KOH.

A comparação do espectro obtido na borda do eletrodo usado como catodo (Fig. 5.28) com o espectro do eletrodo de Ni-Zn recém-preparado (Fig. 5.11) revela uma pequena diferença nos teores de Zn e de Fe, além da presença de O e K para o eletrodo usado como catodo, indicando que, mesmo para a região que não foi submetida à eletrólise, houve remoção do Zn e formação de óxidos. No espectro determinado na região central do eletrodo não foi identificada a presença de Zn e observa-se maior teor de O e a presença de Ca.

As Figuras 5.28 3 5.29 apresentam os resultados obtidos no mapeamento bidimensional por EDS para os elementos Zn, Ni e O na superfície da borda e centro do eletrodo de Ni-Zn poroso usado como catodo para a RDH por 88 h. Na Fig. 5.28 observa-se uma distribuição homogênea de cada um destes elementos na superfície da borda. Embora o espectro obtido na região central do eletrodo (Fig. 5.27) não tenha indicado a presença de Zn, o mapeamento da Fig. 5.29 revela a distribuição homogênea deste elemento na superfície, porém, com menor concentração superficial que a região de borda (Fig. 5.28). Este resultado indica

que parte do Zn remanescente no filme após o processo de lixiviação deve ter sido removida no decorrer do tempo no qual o eletrodo foi utilizado como catodo para a RDH em solução de KOH.

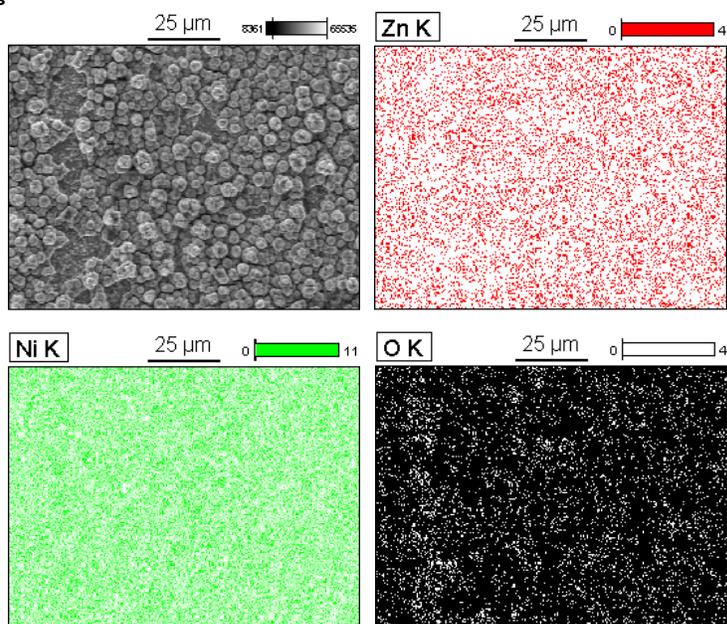


Figura 5.28: Mapeamento bidimensional obtido por EDS para os elementos Ni, Zn e O na superfície da borda do eletrodo de Ni-Zn poroso, após sua aplicação como catodo na eletrólise alcalina da água (KOH 30% m/v) à temperatura ambiente.

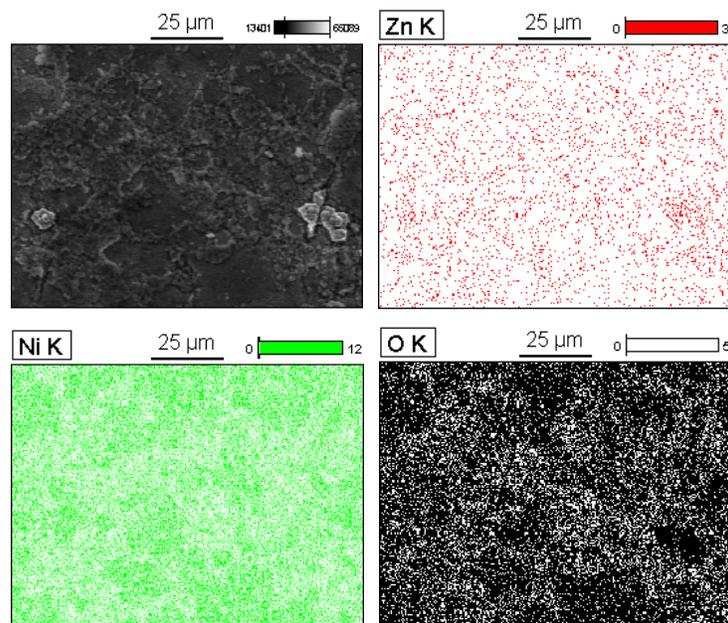


Figura 5.29: Mapeamento bidimensional por EDS para os elementos Ni, Zn e O na superfície do centro do eletrodo de Ni-Zn poroso, após ser utilizado por 88 h como catodo para a RDH em solução aquosa de KOH.

No mapeamento realizado na região central do eletrodo, Fig. 5.29, observa-se também menor concentração de Ni e maior concentração de O. Como a concentração de Ni é maior justamente em regiões nas quais se identificam falhas na cobertura do filme, é provável que nestas áreas ocorra a exposição da primeira camada de Ni que foi depositada na superfície do eletrodo. Considerando o valor médio dos resultados obtidos em duas áreas da amostra, os valores da razão atômica Zn/Ni correspondem respectivamente a 0,14 e 0,015 na borda e no centro do eletrodo de Ni-Zn poroso usado como catodo. A maior concentração de O pode estar relacionada à presença de óxidos formados por corrosão.

Em princípio, o processo de corrosão pode ter ocorrido nos períodos de interrupção da eletrólise (entre cada ciclo de 8 h) e talvez pudesse ter sido evitado se o catodo fosse utilizado continuamente, o que evitaria o processo de oxidação do filme metálico da superfície do eletrodo. Esta hipótese pode ser avaliada em trabalhos futuros, em experimentos de eletrólise contínua; neste caso, o desgaste químico do filme seria evitado e a degradação do eletrodo poderia ocorrer apenas por processos físicos. Outra medida para diminuir a corrosão seria realizar um tratamento térmico dos eletrodos antes de serem utilizados como catodos; tal procedimento diminuiria o *stress* na estrutura cristalina dos filmes depositados, resultando em um menor desgaste.

Referências Bibliográficas

- [1] BARD, A.J; FAULKNER, L.R; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2a Edição, John Wiley & Sons, INC. (2001).
- [2] ELKHATABI, F; BENDALLA, M; SARRET, M; MÜLLER, C; “Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys”. *Electrochimica Acta* 44, 1645 – 1653 (1999).
- [3] SANTOS, M.B; da SILVA, E.P; FIDÉLIS, J.A; “Análise estrutural de eletrodepósitos de níquel – zinco”. *Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície - EBRATS* (1988).
- [4] VIEIRA, C.M.F; FEITOSA, H.S; MONTEIRO, S.N; “Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot”. *Cerâmica Industrial* 8, 42 – 46, (2003).
- [5] CHEN, L; LASIA, A. “Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc alloy electrodes”. *Journal of Electrochemical Society* 138, 3321 – 3328, (1991).
- [6] SANTOS, M.B.F; da SILVA, E.P; ANDRADE Jr.R. DIAS, J.A.F. “NiSn and porous NiZn coatings for water electrolysis”. *Electrochimica Acta* 37, 29 – 32, (1992).
- [7] PETROV, Y; SCHOSGER, J.P; STOYNOV, Z; DE BRUIJN, F; “ Hydrogen evolution on nickel electrode in synthetic tap water – alkaline solution”. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 12715 – 12724, (2011).
- [8] WOLYNEC, S; “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”. Edusp - Editora da Universidade de São Paulo. 1ª Edição (2003).
- [9] CARDONA, H.I; ORTEGA, E; HERRANZ, P; “Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits”. *Electrochimica Acta* 56, 1308 – 1315, (2011).
- [10] LONGO, C; NOGUEIRA, A.F; De PAOLLI, M-A; “Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: a Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy”. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 5925 – 5930, (2002).
- [11] ARMSTRONG, R.D; HENDERSON, M; “Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate”. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 39, 81 – 90, (1972).
- [12] SOLMAZ, R; DÖNER, A; SAHIN, I; YÜCE, A.O; KARDAS, G; YAZICI, B; ERBIL, M; “The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis”. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 7910 – 7918, (2009).
- [13] CHEN, L; LASIA, A; “Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes”. *Journal of Electrochemical Society* 139, 3214 – 3219, (1992).

CAPÍTULO 6 - PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Este estudo foi desenvolvido com a motivação de investigar eletrodos de níquel fosco e níquel-zinco poroso para aplicação como catodos na produção de hidrogênio através da eletrólise alcalina da água.

O eletrodo de Ni fosco consistia de um filme de Ni, com espessura de 20 μm , depositado sobre aço carbono a partir de um banho tipo “Watts”. Na preparação do eletrodo de Ni-Zn, depositou-se inicialmente um filme de ca. 5 μm de Ni fosco e depois um codepósito de Ni-Zn; a seguir, os eletrodos de Ni e de Ni-Zn foram colocados em solução alcalina por 24 h.

Os filmes resultantes apresentaram estrutura cristalina e superfície uniforme. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que o filme de Ni era constituído por grãos piramidais enquanto que o filme de Ni-Zn recém depositado apresentava partículas arredondadas. Após o processo de lixiviação em solução alcalina, a superfície do filme de Ni-Zn apresentou estrutura porosa e rachaduras distribuídas homoganeamente em todo o eletrodo, devido à remoção parcial do Zn em decorrência da formação de hidróxidos solúveis. Análises por Energia Dispersiva de raio X (EDS) revelaram que a razão Zn/Ni correspondia a 1,22 para o eletrodo de Ni-Zn recém depositado, com uma distribuição uniforme destes elementos na superfície do filme. O processo de lixiviação resultou na remoção de ca. 40 % do zinco inicialmente depositado no filme; resultando em 0,45 a razão Zn/Ni; observou-se, ainda, menor concentração de Zn nas rachaduras dos filmes.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos, investigadas em meio aquoso de KOH 30 % (m/v), revelaram valores maiores para a capacitância da dupla camada elétrica para o eletrodo de Ni-Zn poroso no intervalo de potencial compreendido entre -0,75 e -1,0 V (região de corrente capacitiva); em -1,0 V, os valores estimados em 100 Hz correspondem respectivamente a 40 mF e 380 mF para os eletrodos de Ni e de Ni-Zn poroso. Considerando-se que as medidas foram realizadas com exposição da mesma área geométrica para ambos os eletrodos

CAPÍTULO 6 - PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES

($0,1 \text{ cm}^2$), conclui-se que a maior capacitância do eletrodo de Ni-Zn poroso resulta da maior área superficial em relação ao eletrodo de Ni.

Nas curvas de polarização catódica, o eletrodo de Ni-Zn poroso apresentou a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em sobrepotencial cerca de 300 mV menor que o eletrodo de Ni. A comparação dos parâmetros obtidos através das curvas de Tafel determinadas para ambos os eletrodos revelou que o eletrodo de Ni-Zn poroso apresentou menor coeficiente de Tafel, maior densidade de corrente de troca e maior coeficiente de transferência de carga que o eletrodo de Ni. Os valores do coeficiente de Tafel b indicam que a RDH ocorre pelo mecanismo *Volmer-Heyrovsk* para ambos os eletrodos.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas sob controle potencioestático em -1,2 V para o eletrodo de Ni e -1,1 V para o eletrodo de Ni-Zn poroso, condições que resultavam em corrente de -0,3 mA. Os resultados obtidos foram ajustados por um circuito elétrico equivalente que incluía elementos de fase constante (Q) para representar capacitores, com um resistor R_s arranjado em série com dois sub-circuitos de resistor-capacitor em paralelo i.e., $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$. Neste modelo, o circuito (R_1Q_1) pode ser associado ao acúmulo de carga decorrente da formação das espécies MH_{ad} e OH^- , processo que depende da porosidade do material, enquanto o circuito (R_2Q_2) foi atribuído à RDH. O ajuste revelou que o R_s apresentou praticamente o mesmo valor para ambos os eletrodos, 8 Ω ; os valores obtidos para as resistências R_1 e R_2 correspondem respectivamente a 46 e 120 Ω para o eletrodo de Ni e a 120 e 85 Ω para o eletrodo poroso; diferenças muito mais significativas foram observadas para as capacitâncias resultantes C_1 e C_2 , que foram estimadas em 0,02 e 2 mF cm^{-2} para o eletrodo de Ni e em 0,06 e 6 mF cm^{-2} para o eletrodo poroso de Ni-Zn (considerando a área geométrica dos eletrodos).

Avaliou-se o desempenho dos eletrodos quando utilizados como catodos para a RDH na eletrólise alcalina da água, em solução de KOH à temperatura ambiente, sob controle galvanostático, operando a -100 mA cm^{-2} em ciclos de 8 horas por

CAPÍTULO 6 - PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES

dia, durante 11 dias. Durante o primeiro ciclo de eletrólise, o potencial necessário para manter a densidade de corrente aplicada apresentou uma variação discreta, com valor médio de -1,5 V e -1,3 V (versus Ag/AgCl) para os eletrodos de Ni e de Ni-Zn poroso, respectivamente. No entanto, nos ciclos subseqüentes, observou-se maior variação no potencial, principalmente para o eletrodo de Ni. Provavelmente, as variações decorrem da incorporação de bolhas nos poros do filme de Ni, o que altera sua área ativa no decorrer do período de eletrólise em cada ciclo; este efeito não foi observado para o eletrodo poroso porque sua morfologia deve facilitar o desprendimento das bolhas. Após as 88 horas de eletrólise, o potencial médio de operação correspondeu a -1,53 V para o eletrodo de Ni e -1,45 V para o eletrodo de Ni-Zn poroso. Portanto, embora tenha havido um aumento da sobretensão para a RDH sobre ambos os eletrodos, o eletrodo poroso ainda apresentou melhor desempenho que o eletrodo de Ni.

Para o eletrodo de Ni, a caracterização por MEV revelou algumas diferenças na morfologia apresentada na área utilizada como catodo na RDH com a região não utilizada. Para o eletrodo de Ni-Zn, porém, as alterações na morfologia foram muito significativas; na região central da amostra, utilizada como catodo, não se observam as partículas de forma arredondada observadas na borda. No eletrodo de Ni-Zn realizaram-se também análises por EDS; na região da borda observou-se uma pequena diferença no teor de Zn, além da presença de O e K. No mapeamento realizado na região central do eletrodo observou-se menor concentração dos elementos Zn e Ni, e maior concentração de O. Conclui-se que parte do Zn remanescente no filme foi removida no decorrer do tempo no qual o eletrodo foi utilizado como catodo para a RDH em solução de KOH. A presença de O sugere a formação de óxidos, provavelmente produtos de corrosão ocorrida nos períodos de interrupção da eletrólise; em princípio, este problema poderia ser minimizado em eletrólises contínuas.

De modo geral, da comparação dos resultados obtidos para ambos os eletrodos, conclui-se que o eletrodo de Ni-Zn poroso pode ser considerado um

CAPÍTULO 6 - PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES

catodo promissor para a produção de hidrogênio eletrolítico por apresentar menor gasto de energia para manter uma dada produção de hidrogênio sob controle galvanostático.