

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DOS SISTEMAS Mo-Zn-  
Cu E Ni-Mo-Cu COM APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE  
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO**

**Hugo Leandro Sousa Dos Santos\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientadora: Lucia Helena Mascaro**

**\*bolsista CNPq**

**São Carlos  
2018**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

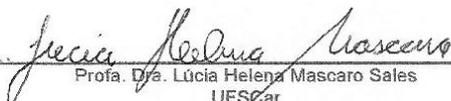
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

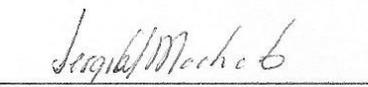
Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Hugo Leandro Sousa dos Santos, realizada em 27/02/2018:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado  
IQSC/USP

## AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus, por acordar todas as manhãs e ter saúde;

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia Helena Mascaro, pelas orientações, conhecimentos recebidos e a amizade;

Aos meus pais por todo apoio, confiança e ensinamentos;

À minha noiva Karla, pelo companheirismo e o amor compartilhado;

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Alves Correa e ao Dr. Murilo Fernando Gromboni, pelos ensinamentos e auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

A todos os colegas e professores do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|        |   |
|--------|---|
| CPE    | Do inglês: <i>Constant Phase Element</i>                          |
| DC     | Do inglês: <i>Direct current</i>                                  |
| DFT    | Do inglês: <i>Density Functional Theory</i>                       |
| DRX    | Difração de Raios X   |
| e.d.v. | etapa determinante de velocidade                                  |
| EDTA   | Do inglês: <i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>                |
| EDX    | Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X                   |
| EIE    | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica                        |
| EPH    | Eletrodo Padrão de Hidrogênio                                     |
| ICP-MS | Do inglês: <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>    |
| JCPDS  | Do inglês: <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> |
| MEV    | Microscopia Eletrônica de Varredura                               |
| OCP    | Do inglês: <i>Open Circuit Potential</i>                          |
| RDH    | Reação de Desprendimento de Hidrogênio                            |
| SDS    | Do inglês: <i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>                          |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                         |  |
|-------------------------|--|
| $\Delta G^\circ$        | Variação da energia de Gibbs padrão ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )         |
| $E_{\text{cel}}$        | Voltagem operacional da célula                                       |
| $E^\circ$               | Potencial padrão   |
| $E$                     | Potencial aplicado   |
| $\eta_{\text{c}}$       | Sobrepotencial do catodo   |
| $\eta_{\text{a}}$       | Sobrepotencial do anodo  |
| $\eta_{100}$            | Sobrepotencial na densidade de corrente de $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ |
| $j$                     | Densidade de corrente ( $\text{A cm}^{-2}$ )                         |
| $\sum R$                | Somatórias das resistências ôhmicas                                  |
| $R$                     | Constante dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )           |
| $T$                     | Temperatura  |
| $\alpha$                | Constante de transferência de elétrons,                              |
| $n$                     | Número de elétrons,  |
| $F$                     | Constante de Faraday   |
| $j_0$                   | Densidade de corrente de troca ( $\text{A cm}^{-2}$ )                |
| $b$                     | Coefficiente de Tafel ( $\text{V dec}^{-1}$ )                        |
| $a$                     | Intercepto da curva de Tafel (V)                                     |
| $E_{\text{equilíbrio}}$ | Potencial de equilíbrio  |
| $\Delta G_{\text{H}}$   | Variação da energia livre de Gibbs de adsorção do hidrogênio (eV)    |
| $\tau_1$                | Primeira constante de tempo  |
| $\tau_2$                | Segunda constante de tempo   |
| $R_1$ e $R_2$           | Resistências de transferência de carga                               |
| $C_p$                   | Capacitância   |
| $C_{\text{eq}}$         | Capacitância equivalente   |
| $E_{\text{atv}}$        | Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )                         |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1 - Reagentes utilizados na preparação dos banhos de deposição e suas especificações .....  | 22 |
| TABELA 2 - Composição química dos banhos de deposição .....  | 22 |
| TABELA 3: Composição química dos banhos binários de deposição .....  | 23 |
| TABELA 4 - Parâmetros cinéticos para a RDH sobre os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> e 25° C .....   | 50 |
| TABELA 5: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIE para o depósito de Mo-Zn-Cu obtido no banho de proporção molar 4:2:1, utilizando um circuito equivalente com duas constantes de tempo em paralelo (2CTP). .....   | 55 |
| TABELA 6 - Parâmetros cinéticos (por unidade de área geométrica) para a RDH sobre os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares 1,5:1:0, 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em KOH 6,0 mol L <sup>-1</sup> e 25 °C .....  | 65 |
| TABELA 7: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIE para o depósito de Ni-Mo-Cu obtido no banho na proporção molar 1,5:1:0,12, utilizando um circuito equivalente com duas constantes de tempo em série (2CTP). ..... | 67 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 - Rotas de produção e usos do H <sub>2</sub> como vetor energético a partir de diferentes fontes primárias (adaptado de CGEE, 2010) <sup>7</sup> .  | 2  |
| FIGURA 2 - Representação de uma simples célula eletrolítica (adaptado de SANTOS at al., 2013) <sup>16</sup> .  | 5  |
| FIGURA 3 - Gráfico tipo <i>Volcano</i> da densidade de corrente de troca como uma função da energia de Gibbs de adsorção do átomo de hidrogênio calculado por DFT de diferentes metais de transição (adaptado de MORALES-GUIO at. al., 2014) <sup>20</sup> .   | 10 |
| FIGURA 4 - (a) Célula eletroquímica e eletrodos usados para as análises de voltametria: (1) eletrodo de referencia, (2) eletrodo de trabalho, (3) contra eletrodo, e (b) eletrodo de trabalho de aço 1010 embutido em resina epóxi usados nas eletrodeposições.  | 23 |
| FIGURA 5 – (a) Célula eletrolítica e (b) eletrodo de aço 1010 tipo “cachimbo” usados nas análises de RDH.  | 25 |
| FIGURA 6 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt para as soluções de (a) 0,02 mol L <sup>-1</sup> de Cu (II), (b) 0,04 mol L <sup>-1</sup> de Mo (VI), (c) 0,04 mol L <sup>-1</sup> de Zn (II) em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de citrato e para o (d) banho de proporção molar 2:2:1 de Mo:Zn:Cu a 50 mV s <sup>-1</sup> em T = 25° C. | 32 |
| FIGURA 7 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt para os banhos de proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu a 50 mV s <sup>-1</sup> em T = 25 °C.   | 34 |
| FIGURA 8 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt para o banho de proporção molar 2:2:1 de Mo:Zn:Cu em diferentes potenciais catódico de inversão a 50 mV s <sup>-1</sup> em T = 25 °C.   | 35 |
| FIGURA 9 - Sobreposição das curvas de voltametria linear de redissolução para os depósitos obtidos sobre Pt nos potenciais de -1,6, -1,75 e -2,0 V no (a) banho de proporção molar 2:1 de Zn:Cu e no (b) banho de proporção molar 2:1 de Mo:Cu a 10 mV s <sup>-1</sup> e T = 25 °C.  | 36 |
| FIGURA 10 - Composição para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares de 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em -1,5 V sobre substrato de aço 1010.   | 38 |
| FIGURA 11 - Composição para os depósitos obtidos nos banhos de proporção molar 4:2:1 de Mo:Zn:Cu no intervalo de potenciais de deposição de -1,2 a -1,9 V sobre substrato de aço 1010.   | 39 |

- FIGURA 12 – Gráfico das razão atômicas entre os metais nos depósitos obtidos no banho de proporção molar 4:2:1 em Mo:Zn:Cu no intervalo de potenciais de deposição de -1,2 a -1,9 V sobre substrato de aço 1010. .... 40
- FIGURA 13 – Micrografias obtidas por MEV para os depósitos de Mo-Zn-Cu obtidos em -1,5 V nos banhos de proporções molares de (a) 2:2:1, (b) 3:2:1 e (c) 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em substrato de aço 1010. .... 42
- FIGURA 14 – Difrátogramas de raios X dos revestimentos obtidos em -1,5 V nos banhos de proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu sobre substrato de aço 1010. .... 42
- FIGURA 15 – Micrografias obtidas por MEV para os revestimentos obtidos em  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  nos banhos de proporções molares Mo:Zn:Cu de (a) 2:2:1, (b) 3:2:1 e (c) 4:2:1 em substrato de Cu. .... 45
- FIGURA 16 - Mapeamento bidimensional por EDX da composição superficial do depósito obtido no banho de proporção molar 4:2:1 de Mo:Zn:Cu. .... 46
- FIGURA 17 - Difrátogramas de raios X dos revestimentos obtidos em  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  nas proporções molares 2:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em substrato de Cu. .. 47
- FIGURA 18 - Curvas de polarização catódicas para os depósitos obtidos galvanostaticamente nos banhos de razões molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu e o substrato de Cu em KOH  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $25^\circ \text{ C}$ , em  $0,5 \text{ V.s}^{-1}$  ..... 48
- FIGURA 19 - Retas de Tafel para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares de 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Cu:Zn em KOH  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  ..... 49
- FIGURA 20: Circuitos elétricos equivalentes utilizados para modelar os processos descritos pelas espectroscopias de impedância eletroquímica na RDH: (a) modelo de uma constante de tempo (1CT), (b) modelo de duas constantes de tempo em paralelo (2CTP) e (c) modelo de duas constantes de tempo em série (2CTS) (adaptado de HERRAIZ-CARDONA, at. al., 2011)<sup>45</sup> ..... 52
- FIGURA 21: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) de espectroscopia de impedância eletroquímica para o filme de Mo-Zn-Cu obtido no banho de proporção molar 4:2:1 em solução de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$  sobre os potenciais de -1,0, -1,05, -1,1 V no intervalo de frequências de 10 mHz a 10 kHz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste. .... 54
- FIGURA 22 - Curva da variação do potencial pelo tempo em uma densidade de corrente constante de  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  em 48 h (gráfico inserido na figura) e curvas de polarização linear catódicas de -0,9 a -1,5 V para o depósito obtido no banho 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em solução de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25^\circ \text{ C}$ . .... 57

- FIGURA 23 - Morfologia superficial dos depósitos obtidos nos banhos de razões molares de Ni:Mo:Cu (a) 1,5:1:0,06, (b) 1,5:1:0,12 e de (c) Ni:Mo 1,5:1 em  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  sobre substrato de aço 1010. .... 59
- FIGURA 24 - Mapeamento bidimensional por EDX da composição superficial do depósito obtido no banho de proporção molar 1,5:1:0,12 em Ni:Mo:Cu. .... 60
- FIGURA 25 - Composição química para os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares de 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  sobre substrato de aço 1010. .... 61
- FIGURA 26 - Difrátogramas de raios X dos revestimentos obtidos nos banhos de proporções molares 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  sobre substrato de aço. .... 62
- FIGURA 27 - Curvas de polarização linear catódicas ponto a ponto para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu. Curvas galvanostáticas obtidas ponto a ponto no intervalo de densidades de corrente de  $-1 \times 10^{-6}$  a  $-1,0 \text{ A.cm}^{-2}$  em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ..... 63
- FIGURA 28 - Retas de Tafel para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares de 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ..... 64
- FIGURA 29: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) de espectroscopia de impedância eletroquímica para o filme de Ni-Mo-Cu obtido no banho na proporção molar 1,5:1:0,12 em solução de KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  com perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$  sobre os potenciais de  $-0,95$ ,  $-0,975$ ,  $-1,00 \text{ V}$  no intervalo de frequências de  $10 \text{ mHz}$  a  $10 \text{ kHz}$ . Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste. .... 66
- FIGURA 30 - Influencia da temperatura do eletrólito sobre a atividade catalítica dos revestimentos (a) Ni-Mo-Cu 1,5:1:0,12 e (b) Ni-Mo 1,5:1. Curvas de polarização catódicas em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ . .... 69
- FIGURA 31 - Gráfico de Arrhenius para os revestimentos Ni-Mo-Cu (a) e Ni-Mo (b). .... 70
- FIGURA 32 - Curva da variação do potencial pelo tempo em uma densidade de corrente constante de  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  em 48 para o depósito obtido no banho 1,5:1:0 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 71

## RESUMO

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DOS SISTEMAS Mo-Zn-Cu E Ni-Mo-Cu COM APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO. Os compostos e as ligas de molibdênio possuem grande aplicabilidade devido suas ótimas propriedades tais como: proteção contra corrosão e atividade eletrocatalítica. Esta dissertação reporta o estudo da eletrodeposição de ligas/compósitos Mo-Zn-Cu e Ni-Mo-Cu e suas atividades eletrocatalíticas para reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Os filmes foram eletrodepositados tanto em potencial como em corrente constante. A atividade eletrocatalítica para a RDH foi avaliada por curvas de polarização catódicas, curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Quanto ao sistema Mo-Zn-Cu, as quantidades de Mo, Cu e Zn nesses depósitos variaram entre 3 a 14%, 30 a 75% e 34 a 84%, respectivamente. Os depósitos obtidos nos banhos com menor concentração de Mo(VI) exibiram estruturas tipo couve-flor e compactas, e com o aumento da concentração de Mo (VI) se tornaram menos compactas e irregulares. O aumento da quantidade de molibdênio nos depósitos de Mo-Zn-Cu melhoraram as suas atividades eletrocatalíticas para RDH, e correntes da ordem de  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  foram obtidas em  $-300 \text{ mV}$  de sobrepotencial. Para estes depósitos as inclinações de Tafel próximas de  $-116,3 \text{ mV dec}^{-1}$  e as medidas de EIE indicaram um mecanismo reacional do tipo Volmer-Heyrovsky para a RHD com Heyrovsky a etapa de determinante de velocidade (e.d.v.). Para os depósitos de Ni-Mo-Cu as quantidades de Mo, Ni e Cu variaram entre 8 a 25%, 30 a 45% e 35 a 50%, respectivamente. Esses depósitos exibiram estruturas com contornos de grãos bem definidos sendo estes em formas piramidais e arredondados de diferentes tamanhos. Os depósitos de Ni-Mo-Cu obtidos nos banhos com maiores concentrações de Cu mostraram melhores atividades eletrocatalíticas para RDH, sendo que correntes da ordem de  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  foram obtidas no sobrepotencial de  $-116 \text{ mV}$ . As inclinações de Tafel próximas de  $-38,8 \text{ mV dec}^{-1}$  e as medidas de EIE indicaram um mecanismo reacional do tipo Volmer-Heyrovsky para a RHD com Heyrovsky a e.d.v.

**ABSTRACT**

STUDY OF THE ELECTRODEPOSITION OF Mo-Zn-Cu AND Ni-Mo-Cu SYSTEMS WITH APPLICATION IN THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION. Molybdenum compounds and alloys have large applicability due to its great properties such as: corrosion protection and electrocatalytic activity. This work reports the electrodeposition study of Mo-Zn-Cu and Ni-Mo-Cu alloys/composites and its electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. The films were electrodeposited in both potential and constant current. The HER catalytic activity these materials were evaluated by cathodic polarization and Tafel curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The amount of molybdenum in these deposits ranged from 3 to 14%, copper content ranged from 30 to 75% and zinc from 34 to 84%. The deposits obtained in the baths with lower concentration of Mo (VI) exhibited type structures cauliflower and compact, and with the increase of concentration of Mo (VI) became less compact and irregular. From polarization curves, it was evident that the increase of molybdenum in the deposits of the Mo-Zn-Cu alloy improved HER electrocatalytic activity, and current density of the order of  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  was obtained at  $-300 \text{ mV}$  of overpotential. For these deposits, Tafel slopes close to  $-118 \text{ mV dec}^{-1}$  and the IES measurements indicated a reaction mechanism type Volmer-Heyrovsky for HER where Heyrovsky is the rate reaction determining step (r.d.s.). For Ni-Mo-Cu deposits, the amount of molybdenum varied from 8 to 25%, the nickel content varied from 30 to 45% and copper from 35 to 50%. These deposits exhibited structures well defined with grain outlines being these in pyramidal and rounded forms of different sizes. The Ni-Mo-Cu deposits obtained in the baths with higher concentrations of Cu showed better HER electrocatalytic activities, with current density of the order of  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  obtained in the overpotential of  $-116 \text{ mV}$ . The Tafel slope close to  $-38 \text{ mV dec}^{-1}$  and the IES measurements indicated the reaction mechanism Volmer-Heyrovsky for HER with Heyrovsky the r.d.s.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 1  |
| 1.1. A eletrólise alcalina da água .....  | 4  |
| 1.2. Catodos para reação de desprendimento de H <sub>2</sub> .....                | 6  |
| 1.3. Aspectos sobre a eletrodeposição de ligas metálicas.....                     | 11 |
| 1.4. Estado da Arte.....  | 13 |
| 2. OBJETIVOS .....  | 20 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL .....   | 21 |
| 3.1. Soluções eletrolíticas .....   | 21 |
| 3.2. Células eletroquímicas e eletrodos.....                                      | 23 |
| 3.2.1. Voltametria cíclica e curvas de redissolução anódica.....                  | 23 |
| 3.2.2. Eletrodeposições galvanostáticas e potenciostáticas.....                   | 24 |
| 3.2.3. Avaliação da atividade catalítica.....                                     | 24 |
| 3.3. Caracterizações morfológicas, composicionais e estruturais dos revestimentos | 25 |
| 3.4. Metodologia .....  | 26 |
| 3.4.1. Voltametria cíclica e curvas de redissolução anódica.....                  | 26 |
| 3.4.2. Eletrodeposições dos filmes.....   | 26 |
| 3.4.3. Atividade eletrocatalítica para a RDH .....                                | 27 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 29 |
| 4.1. Caracterização por voltametria cíclica.....                                  | 29 |
| 4.2. Efeito da variação da concentração de Mo (VI) .....                          | 33 |
| 4.3. Influência do potencial catódico de inversão para o sistema Mo-Zn-Cu .....   | 34 |
| 4.4. Caracterização composicional dos depósitos Mo-Zn-Cu .....                    | 37 |
| 4.5. Caracterização morfológica e estrutural dos depósitos Mo-Zn-Cu .....         | 41 |
| 4.6. Sistema Mo-Zn-Cu depositado galvanostaticamente .....                        | 43 |
| 4.7. Estudo da atividade catalítica do sistema Mo-Zn-Cu para a RDH.....           | 47 |
| 4.8. Desempenho do depósito Mo-Zn-Cu na eletrólise contínua .....                 | 56 |
| 4.9. Análise morfológica, composicional e estrutural dos depósitos Ni-Mo-Cu....   | 58 |
| 4.10. Avaliação da atividade catalítica para a RDH dos depósitos de Ni-Mo-Cu      | 62 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.11. | Avaliação do efeito da temperatura na atividade catalítica para a RDH..... | 68 |
| 4.12. | Análise de eletrólise contínua.....  | 70 |
| 5.    | CONCLUSÕES .....   | 72 |
| 6.    | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 75 |

## 1. INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial, com o advento das máquinas e o grande crescimento populacional o consumo energético humano aumentou drasticamente, e a exploração de recursos naturais como madeira, carvão e combustíveis fósseis ficou cada vez mais necessária. Até pouco tempo estimava-se que quase 65% da demanda energética mundial (dados de 2008) eram provenientes de fluidos fósseis como petróleo e gás natural. Entretanto, pela enorme exploração dessas fontes não renováveis se espera que a produção de combustíveis fósseis no mundo atinja um pico e após decresça motivada pela sua depleção.<sup>1</sup> Além disso, tanto a produção como o consumo dos combustíveis fósseis liberam compostos prejudiciais ao meio ambiente como CO<sub>2</sub> que é apontado como o principal causador do efeito estufa, esses fatos mostram a necessidade de se encontrar fontes energéticas alternativas que sejam suficientes para abastecer a necessidade humana e que não agrida o meio ambiente.<sup>2</sup>

O hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>) é considerado um combustível ideal para substituição de combustíveis como a gasolina, óleo combustível, diesel, etc.<sup>3</sup> Além de se tratar de um vetor energético não tóxico e não agressivo ao meio ambiente, uma vez que sua combustão produz apenas água como subproduto, a sua razão energia/massa é consideravelmente maior que os dos combustíveis fósseis, sendo que a combustão dessa molécula libera 122 kJ/g, que é 2,75 vezes maior que os combustíveis derivados do petróleo<sup>4</sup>. A molécula de H<sub>2</sub> livre na Terra é rara, sendo que para obtê-la são necessários métodos que rompam as moléculas que a contém. Uma grande variedade de energias primárias e tecnologias são utilizadas na obtenção do hidrogênio, como mostrado na FIG. 1, contudo 95% do hidrogênio produzido e consumido mundialmente são provenientes de derivados do petróleo, dentre estes, cerca da metade da

## CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

produção são oriundos de processos termo catalíticos como a reforma a vapor usando gás natural como matéria prima.<sup>5,6</sup>

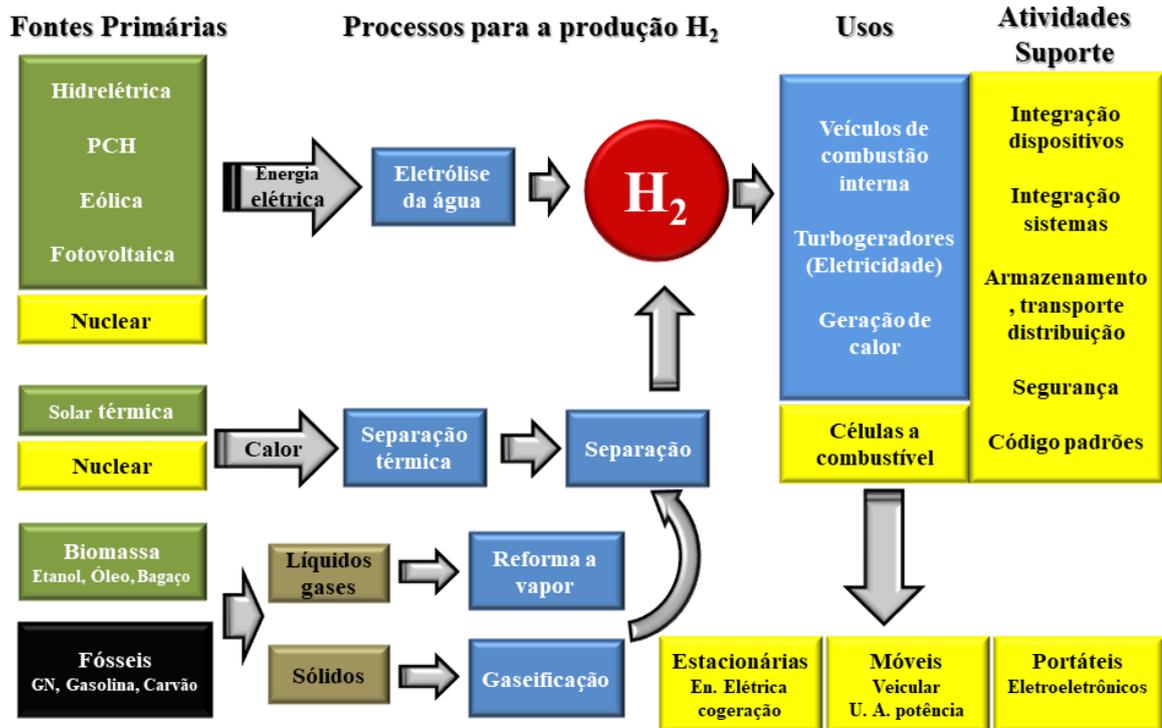


FIGURA 1 - Rotas de produção e usos do H<sub>2</sub> como vetor energético a partir de diferentes fontes primárias (adaptado de CGEE, 2010)<sup>7</sup>.

A produção de hidrogênio a partir dos combustíveis fósseis envolve a liberação de moléculas de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a obtenção do hidrogênio a partir de fontes renováveis como energia eólica, energia solar e hidrelétrica por meio da eletrólise da água e também a utilização da biomassa são boas alternativas para a substituição dos combustíveis fósseis como matéria prima principal na produção de hidrogênio, o que minimizaria a grande dependência da produção energética mundial e os problemas ambientais promovidos pelos derivados do petróleo.<sup>8</sup> O uso do H<sub>2</sub> como combustível veicular usando a tecnologia das células a combustível é algo promissor, visto que esses sistemas apresentam elevada eficiência, além do que suas emissões são praticamente

nulas. Outra forma de aplicação do hidrogênio como vetor energético é na geração de eletricidade por meio de sistemas como os motores de combustão interna, turbinas e células a combustíveis.<sup>7</sup>

No Brasil cerca de 920 toneladas de H<sub>2</sub> são produzidos anualmente e como o restante do mundo, quase 100% dessa produção é proveniente dos combustíveis fósseis.<sup>9</sup> Entretanto, a produção de H<sub>2</sub> para fins energéticos a partir de fontes renováveis como a energia eólica, hidrelétrica e solar utilizando a eletrólise da água é algo promissor, uma vez que o Brasil apresenta um grande potencial na produção energética a partir de fontes renováveis. Para ter uma ideia em 2012 cerca de 70 % da eletricidade gerada no Brasil foi proveniente da energia hidrelétrica.<sup>10</sup>

A eletrólise da água em meio ácido ou alcalino, além de ser uma forma limpa e renovável de produção de H<sub>2</sub>, tem como vantagem a produção simultânea de oxigênio. Entretanto, pelo seu elevado consumo energético é exigido que essa reação seja realizada da forma mais econômica possível. Uma das formas de alcançar uma boa economia energética nessa reação é empregando catodos e anodos de alto rendimento e estáveis.<sup>3</sup> A platina e outros metais nobres são os que apresentam os melhores rendimentos e estabilidade para reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Porém, o elevado preço desses materiais em razão de suas escassezes, torna-os inviável para a produção de hidrogênio em larga escala. Assim, nos últimos anos pesquisas com intuito de obter materiais baratos e que apresentam boas propriedades eletrocatalíticas para RDH tem se intensificado.<sup>11</sup>

Entre os diversos materiais estudados como catodos para a RDH, as ligas e compósitos formados por alguns metais de transição, tais como Ni, Mo, Fe, Co e Cu se destacam por apresentar boas propriedades catalíticas. As ligas contendo molibdênio têm se destacado ainda mais por apresentar uma melhor estabilidade devido a elevada proteção contra corrosão.<sup>12,13</sup> Entretanto, pelo alto

ponto de fusão do molibdênio a produção de ligas desse elemento é dificultada por métodos térmicos convencionais. Nesse contexto, uma das alternativas mais viáveis para produção de tais materiais é a eletrodeposição por se tratar de uma técnica relativamente simples, barata e reprodutível.<sup>14</sup>

### 1.1. A eletrólise alcalina da água

A eletrólise da água para produção de H<sub>2</sub> tem como principais vantagens a alta pureza do H<sub>2</sub> obtido, processo simples e sem poluição ambiental. Na FIG. 2 é representada uma simples célula eletrolítica utilizada em eletrólise alcalina, ela consiste de um anodo e um catodo imersos em um eletrólito sendo conectados através de uma fonte de corrente contínua (DC) externa. Nesse caso, soluções concentradas de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) podem ser utilizados como eletrólitos. Como KOH apresenta uma maior mobilidade iônica (maior condutividade iônica) em comparação com NaOH seu uso é preferencial.<sup>15</sup> A eletrólise alcalina é mais usual devido aos menores problemas causados pela corrosão em comparação a um meio ácido.<sup>16,17</sup>

Quando uma densidade de corrente DC é aplicada na célula, elétrons fluem do terminal negativo da fonte para o catodo onde ocorre a redução da água com conseqüente produção de moléculas de H<sub>2</sub> e em contrapartida no anodo ocorre a oxidação das moléculas de OH<sup>-</sup> produzindo moléculas de O<sub>2</sub>, o processo global da eletrólise envolve o consumo de uma molécula de H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> e produção de H<sub>2(g)</sub> e ½ O<sub>2(g)</sub>, como mostra as EQ. 1, 2 e 3<sup>17</sup>. O processo é comumente efetuado em uma faixa de temperatura de 40 a 90° C e com diferença de potenciais aplicados na ordem de 1,8 a 2,4 V.<sup>18-20</sup>



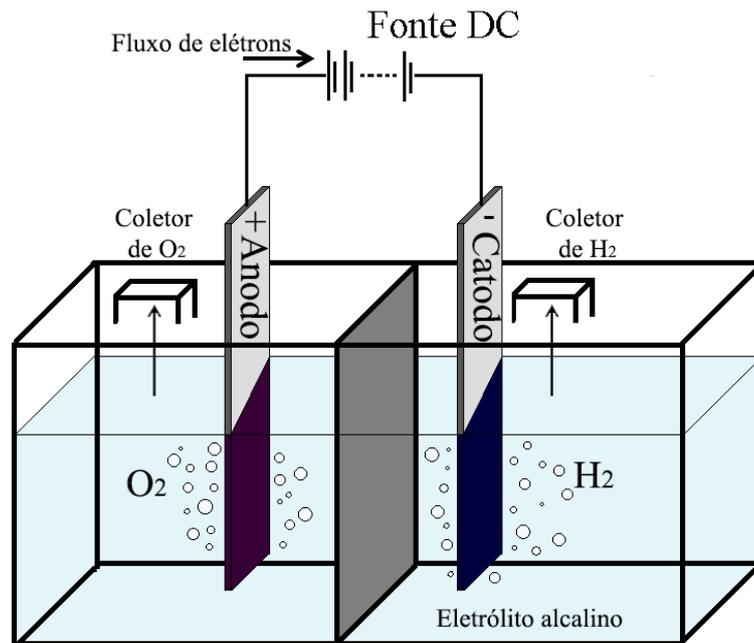
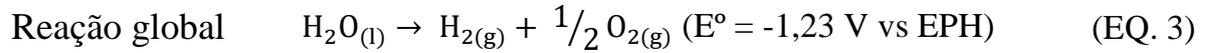
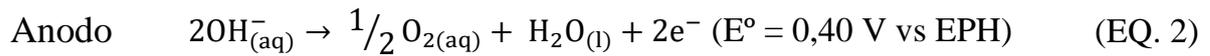


FIGURA 2 - Representação de uma simples célula eletrolítica (adaptado de SANTOS et al., 2013)<sup>16</sup>.

A variação de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) para a formação de um mol de H<sub>2</sub> a partir da decomposição da água é 234,2 kJ mol<sup>-1</sup>, esse valor corresponde ao potencial padrão de -1,23 V vs EPH (EQ. 3). Na prática sempre é necessário a aplicação de uma diferença de potencial superior ao valor termodinâmico. Esse sobrepotencial é devido à barreira cinética imposta pela alta energia de ativação para formação dos intermediários de reação, que está diretamente ligada ao mecanismo reacional da RDH e é essencial para que a reação de transferência de elétrons ocorra com velocidade significativa. Além dos sobrepotenciais dos eletrodos existem as quedas de tensão ôhmicas, devido principalmente à resistência do eletrólito e a cortina de bolhas formadas na

superfície dos eletrodos em altos sobrepotenciais, assim a voltagem operacional da célula pode ser descrita pela EQ. 4<sup>17,20</sup>.

$$E_{\text{cel}} = E^{\circ} + \eta_{\text{c}} + \eta_{\text{a}} + j * \sum R \quad (\text{EQ. 4})$$

onde:

$E_{\text{cel}}$  : voltagem operacional da célula

$E^{\circ}$  : voltagem mínima teórica (potencial padrão)

$\eta_{\text{c}}$ : sobrepotencial do catodo

$\eta_{\text{a}}$ : sobrepotencial do anodo

$j$ : densidade de corrente

$\sum R$ : somatórias das resistências ôhmicas

$j * \sum R$ : queda de tensão ôhmica

É conveniente que os sobrepotenciais dos eletrodos sejam o menor possível para que o consumo energético para produção do hidrogênio não seja alto, reduzindo seu custo.

## 1.2. Catodos para reação de desprendimento de H<sub>2</sub>

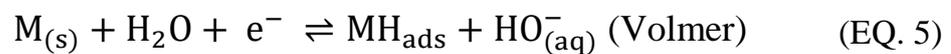
Para que a produção de hidrogênio via eletrólise da água seja economicamente viável, o desenvolvimento de materiais que apresentem um baixo consumo energético é essencial. Portanto, materiais com boa condutividade elétrica, alta resistência contra corrosão, grande área superficial ativa, com baixo sobrepotencial para RDH e que tenha baixo preço, são considerados materiais com potencial a ser aplicado para produção de hidrogênio via eletrólise.<sup>13,21</sup> O aço foi um dos primeiros materiais usados como catodo, pois além de apresentar baixo custo seu sobrepotenciais para RDH é relativamente baixo, mas devido sua pequena resistência contra corrosão em

soluções alcalinas concentradas seu uso foi descartado. Metais nobres como platina apresenta elevada atividade catalítica para a RDH, mas seus elevados preços inviabilizaram seus usos como catodos para a produção de  $H_2$  em larga escala. Por apresentar baixo custo, boa resistência contra corrosão em meio alcalino e boa atividade catalítica, o níquel é apontado como um bom catodo para produção de  $H_2$  via eletrolise alcalina da água e é um dos materiais mais usados nesse processo.<sup>16,22,23</sup> Metais de transição como Co, Fe e Cu também se destacam por apresentarem boas propriedades catalíticas para a RDH. Outros materiais que vêm sendo usados para esse processo são as ligas binárias dos metais de transição citados anteriormente, com metais como Mo e W que apresentam elevada atividade catalítica.<sup>24-28</sup>

Foi observado que o efeito catalítico dos metais de transição para a RDH aumenta com o número de elétrons da subcamada *d* de valência, e alcança seu máximo próximo do completo preenchimento eletrônico.<sup>29,30</sup> Entretanto, a velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio é uma função do calor de adsorção do átomo de hidrogênio, e esse calor de adsorção aumenta com a diminuição do caráter *d* do metal. É conhecido que os metais de transição apresentam uma menor percentagem do caráter *d* quanto maior for a quantidade de elétrons desemparelhados em seus orbitais, e como consequência terão uma maior quantidade de vacâncias. Essas vacâncias fazem com que estes metais interajam fortemente com átomos ou moléculas doadoras de elétrons, e por tanto adsorvem átomos de hidrogênio fortemente pela formação de pares de elétrons.<sup>29,31</sup> Sendo assim, a combinação de metais de transição com orbitais *d* semipreenchidos como Mo, W, La, Hf, Zr etc. com metais da serie de transição que tem pares de elétrons emparelhados não dispostos à formação de ligação no metal puro como Fe, Co, Ni e Cu, mostram um elevado sinergismo e uma ótima atividade catalítica para a RDH.<sup>29</sup>

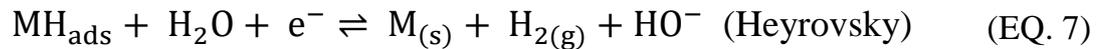
Para um bom entendimento da cinética catódica da RDH, é necessário o conhecimento do seu mecanismo reacional, isso pode ser realizado aplicando algumas técnicas como: curvas de polarização (Tafel)<sup>32</sup>, pulso galvanostático<sup>33</sup> e espectroscopia de impedância eletroquímica<sup>34</sup>.

A RDH é uma das reações mais estudadas e seu mecanismo já é bastante descrito, em geral, dois diferentes mecanismos reacionais são considerados. O primeiro mecanismo é conhecido como Volmer-Tafel e é composto por duas etapas reacionais, como mostram as EQ. 5 e 6<sup>35</sup>.



A primeira reação é a reação de Volmer (EQ. 5), essa é uma reação puramente de transferência de carga, onde moléculas de água sofrem descarga e em consequência átomos de hidrogênio neutros são adsorvidos sobre sítios ativos do eletrodo. Os átomos de hidrogênio adsorvidos na etapa de Volmer podem se recombinar ocasionando o desprendimento de moléculas de hidrogênio, essa etapa é conhecida como reação de Tafel (EQ. 6), uma reação puramente química. Ambas as etapas podem atuar como etapa determinante de velocidade da reação.<sup>35</sup>

Um segundo mecanismo conhecido como Volmer-Heyrovsky pode ocorrer, nesse mecanismo moléculas de água sofrem descarga sobre os átomos de hidrogênio adsorvido, com consequente formação de moléculas de hidrogênio pela dessorção eletroquímica, essa reação é conhecida como Heyrovsky (EQ. 7) e ocorre posteriormente a etapa de Volmer (EQ. 5). A reação de Heyrovsky é puramente de transferência de carga. Ambas as reações podem atuar como determinante de velocidade.<sup>35</sup>



A cinética da RDH pode ser descrita matematicamente a partir da equação de Butler-Volmer que relaciona a densidade de corrente com o sobrepotencial. Para valores de sobrepotenciais maiores que -10 mV a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada e a equação resultante é conhecida como equação de Tafel (EQ. 8)<sup>36</sup>.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \log j_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \log j \quad (\text{EQ. 8})$$

Onde R é a constante dos gases, T (K) a temperatura,  $\alpha$  é constante de transferência de elétrons, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, j é a densidade de corrente e  $j_0$  é a densidade de corrente de troca.

A EQ. 8 geralmente é simplificada na forma de uma equação de primeiro grau  $\eta = a - b \log j$ , então fazendo o gráfico do sobrepotencial ( $\eta$ ) pelo logaritmo da densidade de corrente ( $\log j$ ) podem ser obtidos  $b$  que é o coeficiente de Tafel ( $\text{V dec}^{-1}$ ) e  $a$  (V) que é o intercepto da curva. A partir desses dois valores é possível obter alguns parâmetros como a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) e a constante de transferência de elétrons ( $\alpha$ ).<sup>36</sup>

Em razão da velocidade da RDH ter direta relação com o calor de adsorção do átomo de hidrogênio, é comum avaliar a atividade catalítica dos materiais pela representação da densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) em função da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{\text{H}}$ ) de adsorção do átomo de hidrogênio, esse gráfico conhecido como *Volcano* mostra uma boa descrição da atividade catalítica intrínseca do material para a RDH. A FIG. 3 apresenta o gráfico de *Volcano* para diferentes metais de transição, com as densidades de corrente de troca obtidas

experimentalmente e  $\Delta G_H$  obtidos teoricamente por Teoria Funcional da Densidade (*Density Functional Theory – DFT*).<sup>20</sup>

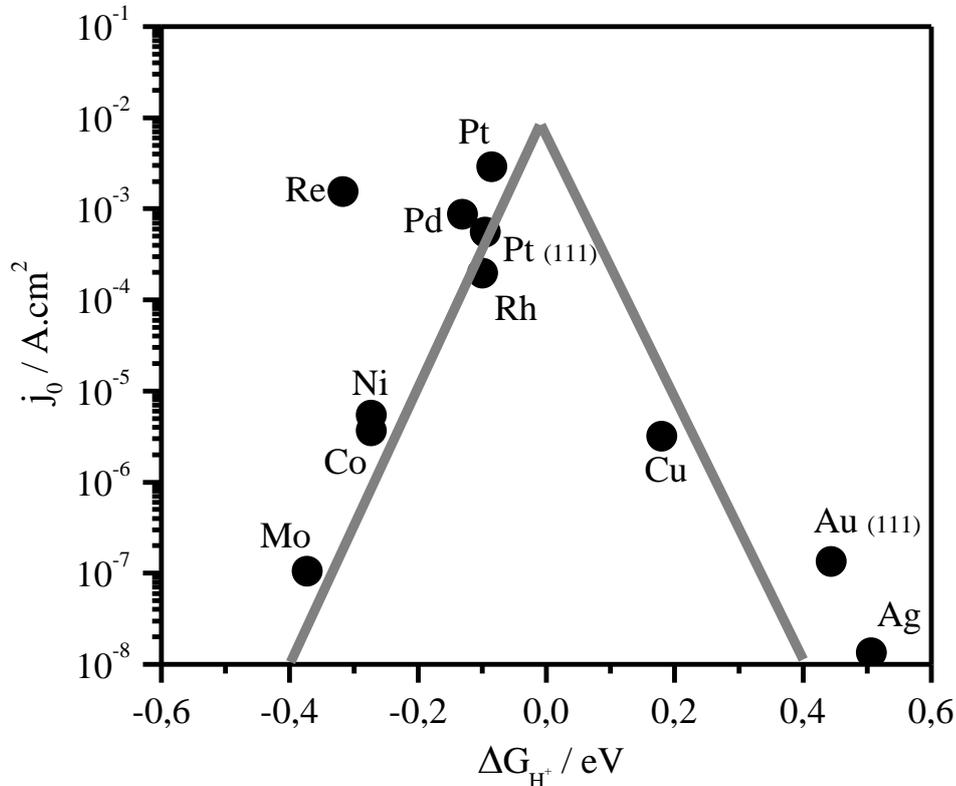


FIGURA 3 - Gráfico tipo *Volcano* da densidade de corrente de troca como uma função da energia de Gibbs de adsorção do átomo de hidrogênio calculado por DFT de diferentes metais de transição (adaptado de MORALES-GUIO et. al., 2014)<sup>20</sup>

No gráfico de *Volcano* os metais do lado esquerdo à Pt ligam-se fortemente a átomos de hidrogênio, bloqueando os sítios ativos e não conseguindo desprender o hidrogênio com velocidades apreciáveis. Por outro lado, os metais à direita do Pt se ligam ao hidrogênio fracamente, não conseguindo estabilizar o estado intermediário e impedindo a ocorrência da reação.<sup>20,37</sup> A Pt e outros metais nobres como Pd que não apresentam nem tão fortes ou tão fracas energias de ligação com o átomo de hidrogênio são sem dúvida os materiais que apresentam as melhores atividades catalíticas para a RDH, contudo o uso desses metais como catodos em células eletrolíticas

comerciais é inviável devido os seus altos preços.<sup>38</sup> Desse modo, busca-se o desenvolvimento de novos materiais de eletrodo, os quais se espera que apresentem maior atividade catalítica e melhores características físicas que os tradicionalmente utilizados para a produção de hidrogênio. Como mostra a FIG. 3, dentre os metais que apresentam melhor atividade catalítica para a RDH (com  $\Delta G_H \sim 0$  eV) Ni, Co e Cu são os metais que apresentam melhor custo/benefício.

Dentre os diversos materiais que têm sido estudados como catodos para a RDH encontram-se os compósitos e em maior número os eletrodepósitos de metais e ligas. Os compósitos de metais transição como Ni-MoO<sub>x</sub><sup>39,40</sup>, Co-Mo-S<sub>x</sub><sup>41</sup> e Ni-S<sup>42</sup>, metais de transição com terras raras como Ni-CeO<sub>2</sub><sup>43</sup>, e até mesmo com polímeros como o compósito Ni-polianilina<sup>44</sup>, tem ganhado atenção. A síntese dos compósitos pela incorporação de partículas ativas resulta em maiores contornos de grãos e uma alta área superficial do eletrodo, assim esses compósitos mostram uma maior atividade catalítica em comparação aos seus componentes individuais.<sup>43</sup>

Na classe dos metais e ligas metálicas eletrodepositadas pode-se encontrar catodos como Ni com estrutura porosa (denominado tipo Raney)<sup>45-47</sup>, catodos de ligas binárias, ternárias e até quaternárias, tais como Ni-Mo<sup>25,48</sup>, Ni-Co<sup>49,50</sup>, Ni-Co-Mo<sup>51</sup>, Ni-Mo-Cu<sup>52-54</sup> e Ni-Mo-Fe-Zn<sup>55,56</sup> entre outros.

### **1.3. Aspectos sobre a eletrodeposição de ligas metálicas**

A eletrodeposição de metais e ligas metálicas se refere ao processo de crescimento de um filme metálico através da redução eletroquímica dos íons metálicos contidos em uma solução eletrolítica sobre um determinado substrato condutor. Muitas vezes os revestimentos metálicos eletrodepositados são cristalinos, e por essa razão a eletrodeposição também é conhecida como eletrocristalização. Esses revestimentos obtidos por eletrodeposição podem

possuir várias aplicações dependendo das propriedades dos metais ou ligas depositadas, tal como proteção contra corrosão.<sup>57</sup>

A eletrodeposição de ligas metálicas é um processo tecnicamente mais complicado quando comparado com a eletrodeposição de metais individuais e requer um rigoroso controle dos constituintes do eletrólito e das condições de deposição, como consequência o desenvolvimento de novos processos para eletrodeposição de ligas metálicas, geralmente, exige um desenvolvimento de pesquisas mais avançadas.<sup>57</sup>

São necessários uma gama de fatores para que haja a formação de fases entre dois ou mais metais, entre eles está a janela de potencial na qual cada metal se deposita com velocidade apreciável. Esse intervalo de potencial independente do tipo de eletrólito e de outras condições de deposição. Usualmente, essa faixa não pode exceder 0,2 a 0,3 V, no entanto para alguns metais como o Cu essa faixa pode ser bem mais ampla. Apenas poucos metais apresentam potenciais de redução na faixa de 0,2 a 0,3 V, a maioria dos metais apresentam diferenças de potenciais de redução de 1,0 V ou mais. Como consequência, apenas poucos pares de metais apresentam potenciais de redução suficientemente próximos quando depositados a partir de soluções de seus sais simples.<sup>57</sup>

Para a eletrodeposição de ligas metálicas de metais que apresentam potenciais de redução muito diferentes, é necessário a aproximação dos potenciais desses metais. Normalmente, o potencial de deposição do metal mais nobre (potenciais de redução mais positivo) é deslocado para mais negativo. Para que a aproximação dos potenciais de redução de dois metais A e B sendo que o metal A se reduz em potenciais mais positivos, certas medidas devem ser tomadas, tais como.<sup>57</sup>

I. *Adição de substâncias tensoativas nos banhos de deposição.*  
Idealmente a substância tensoativa adicionada precisa ter inibição da cinética de

deposição seletiva em relação ao metal A, e afetando pouco a cinética de deposição do metal B. Tais substâncias mudam a região de potencial de formação do depósito em até centenas de mV, o que em muitos casos é suficiente para a formação de liga metálica.

II. *Adição de substâncias complexantes nos banhos de deposição.* Os complexos formados entre espécies mais eletropositivas geralmente têm altas constantes de estabilidade e possuem maior polarizabilidade, conseqüentemente o potencial de redução dos metais mais nobres quando complexados deslocam para mais negativo, o que provoca a aproximação dos potenciais de redução dos componentes da liga. Os agentes complexantes mais utilizados são cianetos, amoníacos, pirofosfatos, tripolifosfatos, aminoacéticos, ácidos orgânicos, citratos, entre outros.

III. *Uso de soluções concentradas no metal B e diluídas no metal A.* O resultado alcançado neste caso é semelhante ao anterior, mas essa abordagem é mais limitada, e uma mudança no potencial entre 0,1 e 0,2 V requer diluição em aproximadamente duas ordens de grandeza ou mais.

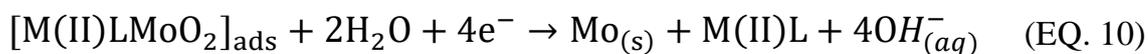
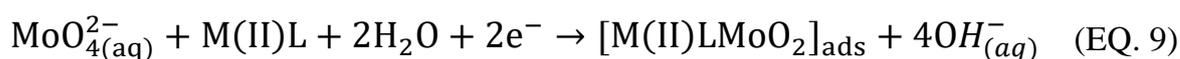
Um aumento na temperatura, na agitação, o uso de regimes não estacionários como a eletrodeposição por pulso, e outros fatores também podem promover em menor escala a formação de ligas.<sup>57</sup>

## **1.4. Estado da Arte**

Como visto na seção anterior a eletrodeposição de ligas metálicas não é algo simples e requer tempo e uma pesquisa detalhada para o desenvolvimento de soluções eletrolíticas estáveis e que possibilite a eletrodeposição de todos os componentes da liga. Além disso, a eletrodeposição de ligas contendo molibdênio é um desafio ainda maior, pois estudos apontam que o molibdênio na sua forma metálica não pode ser eletrodepositado a partir

de soluções aquosas de seus sais, sendo possível apenas por codeposição com outros metais, como os do grupo do ferro.<sup>53,58,59</sup>

Podlaha e Landolt<sup>60</sup> desenvolveram um modelo teórico para a deposição induzida de molibdênio com os metais do grupo do Fe. A premissa usada foi que os metais do grupo do ferro catalisam a redução do molibdênio por duas etapas via um intermediário adsorvido. No modelo apresentado é assumido que as espécies intermediárias afetam a redução de molibdênio ao competir pelos sítios ativos na superfície do eletrodo. A redução do molibdênio é catalisada pelas espécies M(II) onde M é Ni ou Fe, sendo que L nas equações é o ligante, que nesse caso pode ser citrato. As reações são mostradas nas EQ. 9 e 10.



Na equação 10 fica claro que a exata estequiometria da espécie  $[\text{M(II)LMoO}_2]$  não é conhecida mas uma estequiometria um pouco diferente da apresentada não deve alterar significativamente as previsões. O mecanismo reacional para a redução do Mo em banhos ternários pode ser diferente daquele para banhos binários como Fe-Mo e Ni-Mo, pois a inserção de novas espécie no banho de deposição pode alterar significativamente os intermediários de reação.<sup>60</sup>

Há uma grande quantidade de trabalhos relacionado à eletrodeposição de ligas binárias e ternárias de metais do grupo do ferro com molibdênio já descritos na literatura<sup>11,38,51,55,56,61-63</sup>. Entre estes estão alguns trabalhos do nosso grupo de pesquisa como o da Sanches et al.<sup>25</sup>, que estudaram a eletrodeposição das ligas Ni-Mo e Fe-Mo e concluíram que a eletrodeposição

de ligas metálicas Fe-Mo e Ni-Mo ocorrem em potenciais bastante negativos juntamente com a RDH, e que o aumento da concentração de Ni(II) nos banhos facilita o processo de deposição, levando a filmes com boas espessuras. A partir das voltametrias cíclicas foi observado também que altas concentrações de Fe(II) inibem a formação de óxidos de Mo(IV) e que as espécies Mo(IV) em solução reduzem diretamente a molibdênio na liga. A análise composicional indicou que os depósitos de Ni-Mo apresentaram uma maior quantidade de oxigênio que os revestimentos de Fe-Mo, indicando uma maior eficiência do Fe na redução do Mo. Em outro trabalho Sanches et al.<sup>48</sup> estudaram a liga Ni-Mo depositada eletroquimicamente em um banho de citrato de sódio. Os revestimentos foram usados como catodos na RDH em KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e alcançaram uma corrente de -1,0 A cm<sup>-2</sup> em um potencial menor que -1,2 V vs Hg/HgO, mostrando a ótima propriedade eletrocatalítica desses eletrodos.

A eletrodeposição de ligas ou compósitos ternários semelhantes aos desenvolvidos nesse trabalho já foram estudados. Beltowska-Lehman et al.<sup>52</sup> estudaram as condições de eletrodeposição de um revestimento protetivo de Ni-Mo-Cu a partir de banhos com citrato. Segundo os autores a eletrodeposição de um liga ternária de Ni, Mo e Cu é interessante porque este sistema combina uma eletrodeposição induzida (Ni-Mo) e um sistema regular (Ni-Cu) que é principalmente controlado pela transferência de massa das espécies de íons cobre para o eletrodo. No trabalho os autores investigaram o efeito dos parâmetros de eletrólise como composição e pH do banho, a densidade de corrente entre outros, na composição e propriedade dos depósitos.

Com a alteração do pH dos banhos, Beltowska-Lehman et al.<sup>52</sup> observaram que a quantidade de Mo no depósito exibe um máximo para uma densidade de corrente crítica, que depende do pH do eletrólito. Em pH próximo de 3 a quantidade de Mo é muito pequena, ela aumenta com o aumento do pH até um valor próximo de 7 e depois decai novamente com o aumento do pH. Foi

observado também que as maiores quantidades de Ni (70-85%) foram obtidas em uma faixa de pH de 6,5 a 8,5. Após a variação da concentração de sulfato de cobre e citrato de sódio nos banhos de deposição os autores concluíram que a quantidade de Mo nos depósitos aumenta com a inibição da deposição de Cu, isso pode ser alcançado aumentando a concentração de citrato ou pela redução da concentração de sulfato de cobre nos banhos. Eles observaram ainda que em altas densidades de corrente a eletrodeposição de Ni é predominante e em baixas densidades, Mo e principalmente Cu são preferencialmente depositados.

Beltowska-Lehman et al.<sup>54</sup> em outro trabalho estudaram a eletrodeposição por pulso da liga Ni-Mo-Cu em banhos de amônia-citrato. Foi observado que a quantidade de Cu nos depósitos foi linearmente dependente dos parâmetros do pulso, como densidade de corrente média e frequência. A eletrodeposição por pulso facilitou a deposição do Cu principalmente em altas densidades de correntes, e assim maiores quantidades desse metal foram depositadas, isso ocorreu devido ao controle de difusão característico da eletrodeposição do Cu. Maior quantidade de Mo (quantidade máxima de 16% em massa) foi depositada em menores densidades de corrente. Ni foi o componente majoritário da liga (até 82% em massa na maior densidade de corrente estudada) em toda faixa de densidade de corrente usada. Foi observado ainda que a eficiência de corrente para baixas e médias densidades de corrente para a deposição por pulso é maior que as obtidas pela técnica DC, entretanto para grandes densidades de frequências uma tendência oposta foi observada.

Xia et al.<sup>28</sup> estudaram a eletrodeposição da liga/compósito Ni-Mo-Cu, e sua aplicação como catalisador para a RDH em meio alcalino, esse eletrodepósito foi obtido galvanostaticamente e sua composição determinada por inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) mostrou uma composição de 48% de Ni, 15,6% de Cu e 36,4% de Mo. O estudo da propriedade eletrocatalítica dos revestimentos frente à RDH foi conduzida em

solução de NaOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. Foi observado a partir da análise de MEV que os revestimentos de Ni-Mo-Cu apresentaram estruturas em couve-flor e aparentemente uma grade área superficial comparado a um revestimento de Ni-Mo obtidos com as mesmas condições de eletrodeposição e o mesmo banho apenas sem cobre. O ensaio de eletrólise contínuo mostrou que no primeiro ciclo a densidade de corrente em -1,35 V vs Hg/HgO era de -225 mA cm<sup>-2</sup> e após 500 ciclos a densidade de corrente caiu apenas 23 % do valor inicial, enquanto que o revestimento de Ni-Mo apresentou apenas uma densidade de corrente de -140 mAcm<sup>-2</sup> no primeiro ciclo e após os 500 ciclos a densidade de corrente caiu para 33 % do seu valor inicial. As energias de ativação calculadas para Ni-Mo-Cu e Ni-Mo a partir da variação da temperatura de eletrólise e usando a equação de Arrhenius foi de 21 kJ mol<sup>-1</sup> e 36 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente. A melhor atividade catalítica apresentada pela liga Ni-Mo-Cu em comparação a Ni-Mo foi atribuída a combinação do sinergismo entre os componentes da liga e o aumento da área superficial provocada pela inserção do Cu.

Uma busca na literatura específica revela que não há trabalhos com o sistema ternário Mo-Zn-Cu, e poucos trabalhos de ligas binárias de Mo-Zn ou Mo-Cu, estes trabalhos estão comentados a seguir.

No trabalho de Kazimierzak et al.<sup>64</sup>, os autores determinaram os intervalos ideais e os parâmetros de eletrodeposição da liga metálica Zn-Mo com várias quantidades diferentes de molibdênio e de citrato. Os autores comentam que a liga Zn-Mo, tem aplicações como filmes anticorrosivos para recobrimento de alguns aços, e que diferentemente de ligas mais usadas como Zn-Cr, a liga em estudo não é um agente poluidor do ambiente. A faixa de potencial que o molibdênio teve melhor deposição em função da concentração de ZnSO<sub>4</sub> foi entre -1,25 V a -1,30 V, para um banho composto de 0,25 M de citrato de sódio, 0,16 M de ZnSO<sub>4</sub>, 0,02 de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> e 0,05 g/L de SDS, onde a

porcentagem de molibdênio na liga ficou cerca de 2,5%. Para potenciais mais positivos que -1,6 V a eletrodeposição do molibdênio permaneceu constante, entretanto, para potenciais mais negativos que -1,6 V não houve mais eletrodeposição do metal. A eletrodeposição do Zn começou acentuadamente a partir de -1,25 V a -1,4 V e permaneceu constante até -2,0 V nas mesmas condições citadas para o molibdênio. A presença de surfactante não alterou os potenciais de eletrodeposição, somente melhorou a morfologia do depósito.

Gotou et al.<sup>65</sup> estudaram a eletrodeposição do compósito Cu-Mo usando diferentes agentes complexantes. Foi notado que a quantidade de Mo nos depósitos de Cu-Mo dependeram da razão da concentração de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/(\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CuSO}_4)$  e da concentração de complexante no eletrólito e que grandes quantidade de Mo foram eletrodepositadas nos banhos contendo as razões molares  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/(\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CuSO}_4)$  de 0,75 a 0,87 usando uma densidade de corrente de  $0,05 \text{ A dm}^{-2}$ . O agente complexante mais efetivo entre citrato sódio, ácido glicólico, EDTA (4Na) e suas combinações foi o citrato de sódio na concentração de  $0,396 \text{ mol L}^{-1}$ , no qual ocorreu a eletrodeposição das maior quantidade de Mo. Com relação a estrutura dos revestimentos de Cu-Mo os padrões cristalográficos não apresentam picos de difração característicos de Mo mesmo com 22% de Mo nos depósitos, o que indica uma estrutura amorfa. As morfologias superficiais dos revestimentos de Cu-Mo foram se tornado mais lisas com o aumento da concentração de Mo no depósito.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi investigar o processo de eletrodeposição das ligas/compósitos Mo-Zn-Cu e Ni-Mo-Cu em diferentes proporções molares buscando as melhores condições de eletrodeposição. Assim como, avaliar as atividades eletrocatalíticas das ligas obtidas frente à RDH e correlacionar estas propriedades com as características dos filmes tais como: composição e morfologia.

Para isso alguns objetivos específicos foram propostos, tais como:

1. Estudar os processos de deposição e determinar as melhores condições para a obtenção de filmes com propriedades desejadas;
2. Estudar as propriedades dos depósitos sob diferentes condições de deposição;
3. Caracterizar os revestimentos obtidos quanto à morfologia, composição e estrutura usando técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX)
4. Caracterizar os revestimentos com melhores propriedades físicas quanto às suas atividades eletrocatalíticas para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Soluções eletrolíticas

Os banhos de deposição foram preparados variando a proporção entre os íons Mo:Zn:Cu e Ni:Mo:Cu. Os sais usados na preparação dos banhos e suas especificações estão mostrados na TAB. 1. As composições químicas dos banhos utilizados no estudo da eletrodeposição dos sistemas Mo-Zn-Cu, Ni-Mo-Cu e Ni-Mo estão mostradas na TAB. 2. Vale a pena destacar que a composição dos banhos de Mo-Zn-Cu foi proposta nesse trabalho, já os banhos do sistema Ni-Mo-Cu tem como referência o trabalho de Xia et al.<sup>28</sup> Para ambos os sistemas citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) foi utilizado como agente complexante. Os banhos eletrolíticos foram preparados pela dissolução de citrato de sódio em água deionizada seguida pela adição dos sais dos íons metálicos de interesse. O pH dos banhos para Mo-Zn-Cu foi ajustado em 4 com ácido sulfúrico. Para o sistema Ni-Mo-Cu o pH dos banhos foi ajustado para 8,75 com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Em todos os banhos do sistema Mo-Zn-Cu as concentrações molares de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e citrato permaneceram constantes variando apenas a concentração de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , e para o sistema Ni-Mo-Cu as concentrações de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e citrato permaneceram constantes, variando apenas as concentrações de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (TAB. 1).

As análises da atividade catalítica dos depósitos de Cu-Zn-Mo para a RDH foram realizadas em solução de  $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (Synth 97%, ~2% carbonato de potássio), já para a caracterização da propriedade eletrocatalítica do sistema Ni-Mo-Cu foi utilizado um solução de  $\text{KOH}$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

## CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL

TABELA 1 - Reagentes utilizados na preparação dos banhos de deposição e suas especificações

| Nome                      | Sulfato de cobre                     | Sulfato de níquel                    | Sulfato de zinco                     | Molibdato de sódio               | Citrato de sódio   | Cloreto de sódio |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|------------------|
| Formula                   | CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O | NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O | ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> | Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> | NaCl             |
| Marca                     | Reagen                               | Synth                                | Mallinckrodt                         | Synth                            | Synth  | Synth            |
| MM (g.mol <sup>-1</sup> ) | 249,6                                | 262,75                               | 287,54                               | 241,92                           | 258,06   | 40               |
| Pureza (%)                | 99                                   | 98                                   | 99                                   | 99                               | 99   | 98               |

TABELA 2 - Composição química dos banhos de deposição

| Mo:Zn:Cu | Ni:Mo:Cu   | [Ni (II)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Mo (VI)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Cu (II)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Zn (II)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Citrato]<br>mol L <sup>-1</sup> | NaCl<br>mol L <sup>-1</sup> | pH  |
|----------|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----|
| 2:2:1    |            |                                  | 0,04                             | 0,02                             | 0,04                             | 0,1                              |                             | 4,0 |
| 3:2:1    |            |                                  | 0,06                             | 0,02                             | 0,04                             | 0,1                              |                             |     |
| 4:2:1    |            |                                  | 0,08                             | 0,02                             | 0,04                             | 0,1                              |                             |     |
|          | 1,5:1:0,06 | 0,15                             | 0,10                             | 0,006                            |                                  | 0,3                              | 0,3                         | 8,7 |
|          | 1,5:1:0,12 | 0,15                             | 0,10                             | 0,012                            |                                  | 0,3                              | 0,3                         |     |

Foram preparados ainda dois banhos binários de Cu:Zn (2:1) e Mo:Cu (2:1) para as análises de voltametria de redissolução anódica e um banho binário de Ni:Mo para efeito de comparação com o sistema Ni-Mo-Cu. A composição destes banhos está apresentada na TAB. 3.

TABELA 3: Composição química dos banhos binários de deposição

| Mo:Cu | Zn:Cu | Ni:Mo | [Ni (II)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Mo (VI)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Cu (II)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Zn (II)]<br>mol L <sup>-1</sup> | [Citrato]<br>mol L <sup>-1</sup> | NaCl<br>mol L <sup>-1</sup> | pH  |
|-------|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----|
| 2:1   |       |       |                                  | 0,04                             | 0,02                             |                                  | 0,1                              |                             | 4,0 |
|       | 2:1   |       |                                  |                                  | 0,02                             | 0,04                             | 0,1                              |                             |     |
|       |       | 1,5:1 | 0,15                             | 0,1                              |                                  |                                  | 0,3                              | 0,3                         | 8,7 |

### 3.2. Células eletroquímicas e eletrodos

#### 3.2.1. Voltametria cíclica e curvas de redissolução anódica

As caracterizações por voltametria cíclica e redissoluções anódicas foram realizados em uma célula convencional de vidro de três eletrodos de compartimento único de volume 50 cm<sup>3</sup> (FIG. 4a). Um disco de platina embutido em vidro de área 0,196 cm<sup>2</sup> foi utilizado como eletrodo de trabalho, o mesmo era lixado em pasta de diamante com granulometria de 0,25 µm, depois enxaguado com álcool isopropílico e lavado com água deionizada. Um eletrodo de Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub> foi usado como referência e um fio de platina embutido em vidro como contra eletrodo.

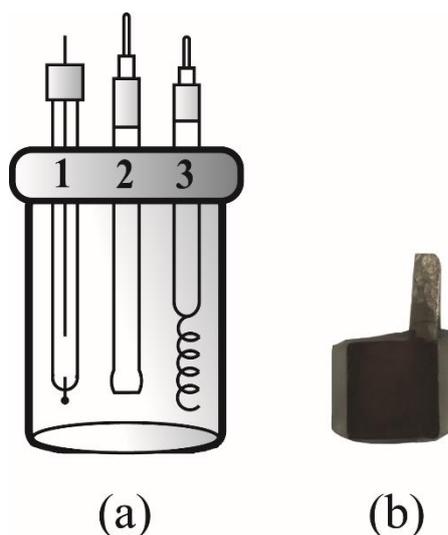


FIGURA 4 - (a) Esquema da célula eletroquímica e eletrodos usados para as análises de voltametria: (1) eletrodo de referencia, (2) eletrodo de trabalho, (3) contra eletrodo, e (b) eletrodo de trabalho de aço 1010 embutido em resina epóxi usados nas eletrodeposições.

### 3.2.2. Eletrodeposições galvanostáticas e potenciostáticas

Para as eletrodeposições usou-se uma célula igual a do estudo voltamétrico (FIG. 4a). Para a obtenção dos depósitos do sistema Mo-Zn-Cu foram usadas placas de aço 1010 embutidas em resina epóxi (FIG. 4b) ou placas de cobre com área exposta de aproximadamente  $1,0 \text{ cm}^2$  como eletrodos de trabalho. As placas de aço foram tratadas com solução de ácido sulfúrico 5% para remoção de óxidos de Fe, após foram enxaguadas com água destilada e lixadas com lixas d'água até a lixa de granulometria 600 e imersas em KOH 30% para desengraxe alcalino por 2 min. Já as placas de cobre foram tratadas em HCl concentrado por dois minutos, para remoção de óxidos, após foram enxaguadas com água destilada e lixadas com lixas d'água até a lixa de granulometria 600 e imersas em KOH 30% para desengraxe alcalino por 2 min.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  foi utilizado como eletrodo de referência e uma grade de platina com elevada área superficial foi utilizada como contra-eletrodo. Os depósitos do sistema Ni-Mo-Cu foram obtidos apenas sobre os substratos de aço 1010 embutidos em resina.

### 3.2.3. Avaliação da atividade catalítica

As atividades eletrocatalíticas dos revestimentos foram avaliadas por curvas de polarização catódicas (curvas de Tafel), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e ensaio de eletrólise contínua. Para esses experimentos foi utilizado uma célula de vidro de volume  $50 \text{ cm}^3$  com entrada e saída para água termostatizada (FIG. 5a). Para as curvas de polarização e o ensaio de eletrólise contínua os depósitos de Mo-Cu-Zn foram obtidos sobre eletrodos tipo “cachimbo” de cobre com área exposta de  $0,196 \text{ cm}^2$  (o formato desse eletrodo foi proposto para facilitar o desprendimento das bolhas de hidrogênio). Para as análises de EIE foram usados os eletrodos embutidos em resina epóxi com  $1,0 \text{ cm}^2$  de área exposta. Os eletrodos eram lixados com lixas d'água até a lixa de granulometria 600 e imersas em KOH 30% para desengraxe

alcalino por 2 min. O eletrodo de referência foi Hg/HgO/KOH 1 mol L<sup>-1</sup> com capilar que ficava poucos milímetros de distância da superfície do eletrodo de trabalho e uma grade de Pt como contra eletrodo. Para o sistema Ni-Mo-Cu as únicas diferenças foram que para as medidas eletroquímicas usou-se como eletrodo de trabalho aço 1010 em tipo cachimbo (FIG. 5b) e Hg/HgO/KOH 6 mol L<sup>-1</sup> com capilar como eletrodo de referência.

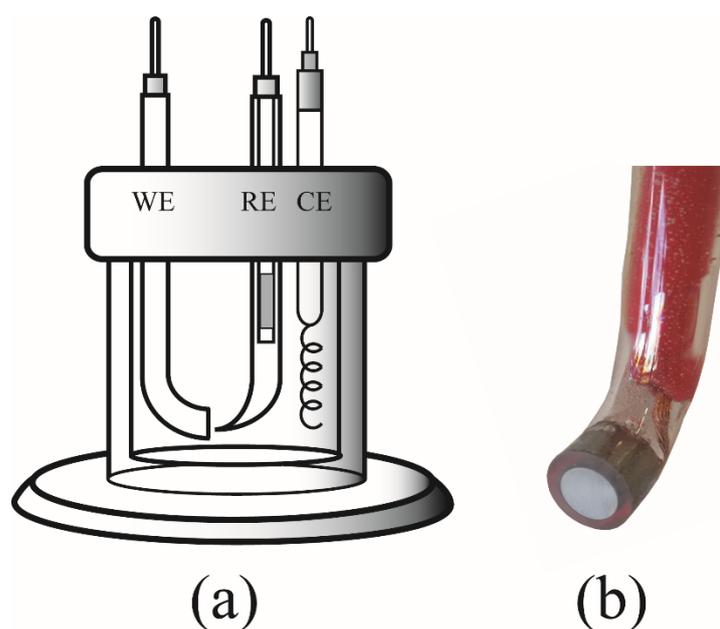


FIGURA 5 – (a) Esquema da célula eletrolítica e (b) eletrodo de aço 1010 tipo “cachimbo” usados nas análises de RDH.

### 3.3. Caracterizações morfológicas, composicionais e estruturais dos revestimentos

As caracterizações dos depósitos quanto à suas morfologias e estruturas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com emissão de campo de alta resolução usando um FE-SEM, ZEISS SUPRA 35, e por difração de Raio X (DRX) utilizando o difratometro de raios X Rigaku-DMax2500PC com radiação CuK  $\alpha$  de 1,5406 Å, voltagem 40 kV, configuração theta-2theta e velocidade de varredura de 2 °/min.

As composições aproximadas dos depósitos foram obtidas por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX) usando um FEI-XL30-

FEG com detector Oxford Instruments-Link ISIS 300. Além da composição, foram realizados mapeamentos bidimensionais da composição química da superfície dos depósitos por EDX.

### **3.4. Metodologia**

#### **3.4.1. Voltametria cíclica e curvas de redissolução anódica**

As análises eletroquímicas e as eletrodeposições foram realizadas em potenciostato/galvanostato da Metrohm Autolab modelo MPGSTAT 302N controlado pelo software Autolab NOVA versão 1.2.

Tanto as voltametrias cíclicas como as curvas de redissolução anódicas foram realizadas apenas para o sistema Mo-Zn-Cu. Foram realizadas voltametrias cíclicas nos banhos com o objetivo de determinar os potenciais necessários para as eletrodeposições e os processos eletroquímicos envolvidos. As voltametrias foram realizadas na faixa de potenciais de -1,5 a 1,5 V com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> e três ciclos foram executados em cada medida.

A fim de estudar a influência do potencial aplicado na deposição dos filmes, foi realizado voltametrias em diferentes potenciais de inversão catódicos na faixa de -1,0 a -2,0 V com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Foram realizadas ainda, análises de voltametria de redissolução anódica de -1,0 a 1,0 V a 10 mV s<sup>-1</sup> para depósitos obtidos em banhos binários de Zn:Cu na proporção molar de 2:1 e para Mo:Cu na proporção 2:1 em citrato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> nos potenciais catódicos de -1,6, -1,75 e -2,0 V. A voltametrias lineares de redissolução eram realizadas apenas em solução de citrato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, isto é, sem a presença dos íons metálicos.

#### **3.4.2. Eletrodeposições dos filmes**

Os depósitos do sistema Mo-Cu-Zn foram obtidos tanto potenciostaticamente como galvanostaticamente na faixa de potenciais de -1,2 a -1,9 V com tempo de deposição de 30 min ou em  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  com tempo de deposição de 40 min. Os tempos, os potenciais e a corrente aplicada para a eletrodeposição dos filmes foram propostos a partir de testes prévios em laboratório, levando consideração a suas espessuras e atividade catalítica. Com o intuito de lixiviar o Zn, os depósitos eram imersos em uma solução de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  por 15 min, após eram enxaguados com água deionizada. Apenas os depósitos obtidos galvanostaticamente sobre o substrato de cobre tipo cachimbo foram caracterizados quando a atividade catalítica para a RDH.

Para o sistema Ni-Mo-Cu os revestimentos foram obtidos apenas galvanostaticamente em  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  com tempo de deposição de 40 min. O tempo e a corrente aplicada para a eletrodeposição dos filmes foram propostos a partir de testes prévios em laboratório.

### **3.4.3. Atividade eletrocatalítica para a RDH**

Para o sistema Mo-Zn-Cu foram realizadas curvas de polarização catódicas na faixa de potenciais de -0,9 V a -1,5 V com velocidades de  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$  em solução eletrolítica de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e temperatura de  $25^\circ \text{ C}$ . A partir das curvas de polarização extraiu-se as curvas de Tafel de onde foram retirados alguns parâmetros cinéticos. Antes de cada curva de polarização os eletrodos eram polarizados por 400 segundos em -1,3 V para estabilização dos potenciais catódicos.

As análises de EIE foram efetuadas com uma perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$  sobre os potenciais aplicados de -1,0, -1,05 e -1,1 V no intervalo de frequências de 10 mHz a 10 kHz em solução KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . O ensaio de eletrólise contínua foi realizado apenas para o depósito obtido no banho 4:2:1 que apresentou a melhor atividade eletrocatalítica e foi conduzido em KOH  $1,0$

mol L<sup>-1</sup> por 48 horas aplicando uma densidade de corrente constante de -135 mA cm<sup>-2</sup>.

Por ter melhor estabilidade e atividade catalítica para a RDH, os depósitos do sistema Ni-Mo-Cu foram melhor explorados quando sua atividade eletrocatalítica. Para esse sistema foram construídas curvas de polarização catódicas estacionárias ponto a ponto em eletrólito de KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> e temperatura de 25° C, para cada ponto foi realizado uma cronopotenciometria de 6 min de duração. Os pontos foram colhidos na faixa de densidades de corrente de -1x10<sup>-6</sup> a -1,0 A cm<sup>-2</sup> e 26 pontos foram coletados ao final desse processo. A partir das curvas de polarização foram construídas as curvas de Tafel. As análises de EIE foram efetuadas com uma perturbação de ±10 mV sobre os potenciais aplicados de -0,950, -0,975 e -1,000 V no intervalo de frequências de 10 mHz a 10 kHz em solução KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup>

Com intuito de avaliar a influência da temperatura na atividade catalítica desses depósitos, curvas de polarização catódicas de -0,9 V a -1,5 V foram realizadas com velocidades de 0,5 mVs<sup>-1</sup> nas temperaturas de 10°, 20°, 30°, 40°, 50° e 60° C. A partir da equação de Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação para a RDH desses depósitos. O ensaio de eletrólise contínua foi conduzido em KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> por 48 horas aplicando uma densidade de corrente constante de -135 mA cm<sup>-2</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em razão das diferentes características tanto no processo de eletrodeposição como na atividade eletrocatalítica para a RDH, optou-se por apresentar os resultados obtidos nos sistemas Mo-Zn-Cu e Ni-Mo-Cu em duas partes. Na primeira parte serão apresentados os estudos voltamétricos e de redissolução anódica para o sistema Mo-Zn-Cu bem como sua aplicação como catodo para a RDH utilizando filmes eletrodepositados por controle galvanostático e potenciostático. Na segunda parte serão apresentados os resultados para o sistema Ni-Mo-Cu obtidos por controle galvanostático e sua aplicação como catodo para a RDH.

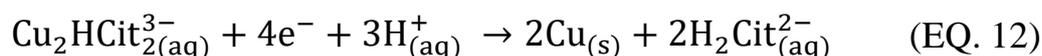
### PARTE I: Estudo do sistema Mo-Zn-Cu

#### 4.1. Caracterização por voltametria cíclica

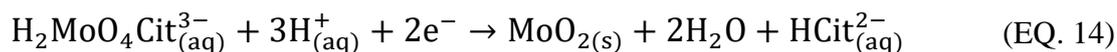
Os potenciais de deposição e as características deste processo foram estudados por voltametria cíclica. Para isso, os processos anódicos e catódicos que aparecem no perfil voltamétrico do banho de proporção molar 2:2:1 de Mo:Zn:Cu foram caracterizados a partir dos perfis voltamétricos individuais para Mo (VI), Cu (II) e Zn (II). Todos os banhos de deposição encontram-se em pH 4,0.

A FIG. 6a mostra o comportamento eletroquímico para o banho contendo apenas íons Cu (II) em citrato. Observando a parte catódica da voltametria nota-se três processos catódicos que ocorrem em aproximadamente -0,22, -1,0 e -1,15 V, esses processos foram atribuídos à redução de espécies  $\text{Cu}^{2+}$  não complexado e de  $\text{Cu}^{2+}$  a partir dos complexos formados com citrato<sup>66</sup> como mostrado nas EQ. 11 e 12, respectivamente. Já é conhecido que nesta

concentração de citrato e pH os íons de Cu (II) se encontram nas formas complexadas  $[\text{Cu}_2\text{HCit}_2]^{3-}$ ,  $[\text{CuH}_2\text{Cit}]$  e como íons  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>67</sup> Os complexos por estabilizarem os íons metálicos promovem o deslocamento do potencial de redução desses íons para valores mais negativos. Na parte anódica da curva pode ser notado um ombro seguido de um pico na região de potenciais de 0,15 a 0,4 V, esses processos foram atribuídos a dissolução de cobre metálico depositado na varredura catódica (EQ. 13).



A FIG. 6b mostra o perfil voltamétrico para os íons Mo (VI) em citrato, nota-se durante a varredura catódica apenas um processo de redução na região de -0,7 V. O potencial de deposição de Mo nesse meio já é conhecido, sendo que para a espécie  $\text{MoO}_4^{2-}$  esse potencial é de -0,75 V<sup>68</sup>. Entretanto, o molibdênio metálico não pode ser eletrodepositado em soluções de seus sais, apenas na presença de certos íons metálicos que induzem sua codeposição.<sup>54,58,59</sup> Sendo assim, o pico observado é característico da deposição de óxidos e hidróxidos de Mo<sup>12</sup>. Segundo GÓMEZ et al.<sup>69</sup> em uma concentração de citrato e pH próximos aos utilizados nesses banhos o Mo(VI) se encontra na forma  $\text{H}_2\text{MoO}_4\text{Cit}^{3-}$  e a reação proposta para formação de óxidos de Mo a partir dessa espécie é mostrada na EQ. 14. Por outro lado, durante a varredura anódica não se observa nenhum processo anódico, isso ocorre devido às características passivadoras dos óxidos de molibdênio depositados.



O perfil voltamétrico dos íons Zn (II) em citrato é mostrado na FIG. 6c, a parte catódica desse voltamograma mostra um platô de corrente que se inicia em -0,45 V e um pico em -1,25 V. O platô de corrente foi atribuído à redução de íons H<sup>+</sup> visto que o potencial teórico de redução dessa espécie nesse meio é de -0,44 V, em concordância com o potencial no qual o platô de corrente se inicia. O pico em -1,25 V foi atribuído à redução do íon Zn (II) não complexados (EQ. 15). Na varredura anódica desse mesmo voltamograma apenas um pico bem definido em -1,0 V aparece, ele foi atribuído à dissolução de Zn metálico (EQ. 16).



O aumento da corrente catódica em potenciais mais negativos que -1,0 V em todos os voltamogramas foi causado pela reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em conjunto com a redução dos íons metálicos. O aumento da corrente devido a RDH é menor para o voltamograma de Zn(II) em citrato (Fig. 6c), devido à fina camada deste metal sobre o substrato de Pt, corroborando com o fato de o Zn possuir elevado sobrepotencial para RDH em comparação com cobre e óxidos molibdênio.<sup>40,68</sup>

A FIG. 6d mostra o voltamograma obtido para a solução contendo Mo, Cu e Zn na proporção molar de 2:2:1. A partir das curvas voltamétricas obtidas para cada íon metálico separado foi possível caracterizar os processos eletroquímicos desse voltamograma.

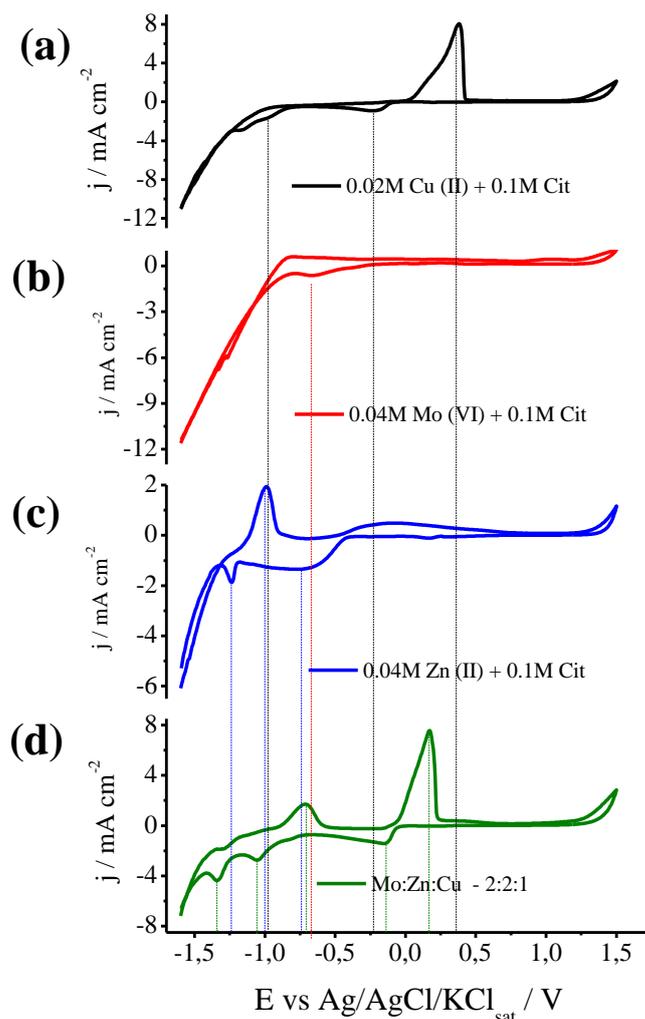


FIGURA 6 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt para as soluções de (a) 0,02 mol L<sup>-1</sup> de Cu (II), (b) 0,04 mol L<sup>-1</sup> de Mo (VI), (c) 0,04 mol L<sup>-1</sup> de Zn (II) em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de citrato e para o (d) banho de proporção molar 2:2:1 de Mo:Zn:Cu a 50 mV s<sup>-1</sup> em T = 25° C.

O pico no ramo catódica em -0,15 V que aparece no voltamograma da FIG. 6d foi atribuído a deposição de Cu, entretanto seu par redox no ramo anódica em 0,16 V foi atribuído a oxidação de fases intermetálicas formadas entre Cu e os outros metais (Zn e Mo), visto que esse processo anódico quando comparado aquele do voltamograma contendo apenas íons Cu (II) apresentou um deslocamento de mais de 200 mV para potenciais mais negativos (FIG. 6a). Uma variação no potencial de dissolução é um indicativo que outras espécies

foram depositadas e, portanto, que possíveis fases intermetálicas estão ali presentes.

No ramo catódico do mesmo voltamograma aparecem outros dois picos, em -1,0 V e em -1,3 V, esses picos foram atribuídos a redução de Cu(II) a partir dos complexos formados entre o Cu(II) e citrato e a redução de Zn(II), respectivamente.

No ramo anódico desse mesmo voltamograma é notado um pico em -0,71 V, esse pico foi atribuído a dissolução de fases entre Zn e Cu ricas em Zn, uma vez que o mesmo aparece próximo da região da oxidação do zinco deslocado em um valor de 290 mV para potenciais mais positivos quando comparado ao pico de oxidação de Zn(II) apenas em citrato (FIG. 6c). Esse deslocamento é influenciado pela presença de Cu que tem um potencial de oxidação mais positivo. Devido ao alto valor da corrente anódica do pico de oxidação de Cu (em 0,15 V) em relação a outros metais, fica evidente que o Cu é o metal preferencialmente depositado nesse sistema, concordando com o fato de o Cu ser o metal mais nobre. Nenhum pico de oxidação ou redução de compostos de Mo ou óxidos desse metal foi observado, indicando que poucas espécies de Mo depositaram a partir desse banho, um forte indício que tanto Zn como Cu não induzem a eletrodeposição de Mo.

#### **4.2. Efeito da variação da concentração de $\text{MoO}_4^{2-}$ nos banhos de deposição**

A FIG. 7 mostra a sobreposição dos voltamogramas obtidos para o sistema Mo-Zn-Cu nas razões molares de 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1, isto é, com aumento a concentração de Mo(VI) no banho de deposição. O aumento da concentração da espécie  $\text{MoO}_4^{2-}$  provocou o aparecimento e aumento da corrente do pico catódico c2 em -0,75 V e o pico c3 em -1,25 V. O pico c2 é atribuído à deposição de óxidos e hidróxidos de Mo, que pode ser confirmado pela sua variação com a concentração. O pico c3 por sua vez, é atribuído à

redução de zinco e pode está também associado com a RDH. O aumento da corrente catódica em potenciais mais negativos que -1,25 V quando se aumenta a concentração de  $\text{MoO}_4^{2-}$  é devido à presença de óxidos/hidróxidos de Mo nos filmes, que facilita a RDH. Com isso fica evidente que depósitos com maiores quantidades de Mo podem ser obtidos quando se aumenta a concentração de  $\text{MoO}_4^{2-}$  nos banhos de deposição, e que o enriquecimento de óxidos de Mo nestes filmes aumenta a atividade catalítica para a RDH.

O aumento da corrente do pico de oxidação do Cu (pico a1) com aumento da concentração de Mo nos banhos, pode indicar a dissolução de compostos intermetálicos formados entre Cu e Mo.

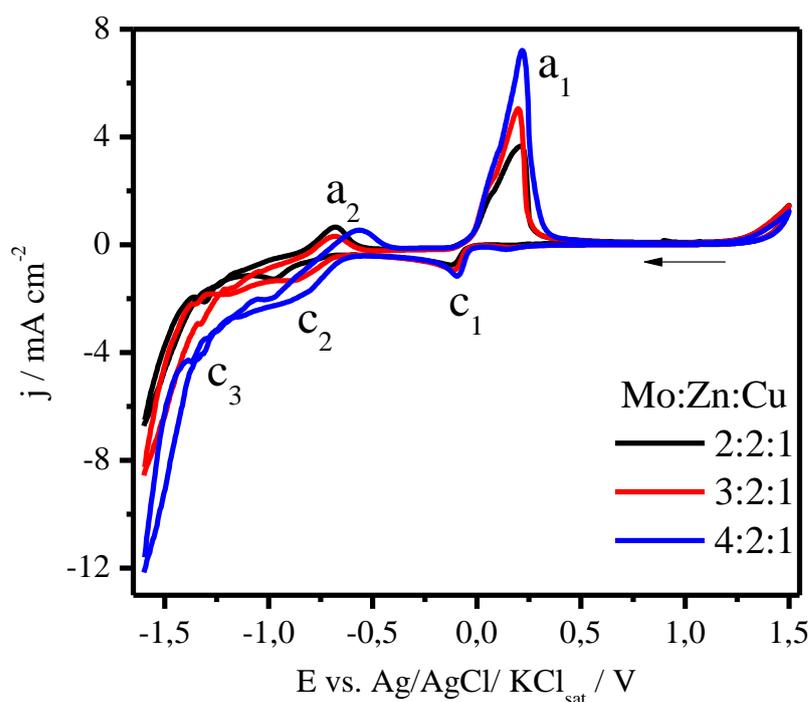


FIGURA 7 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt para os banhos de proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.3. Influência do potencial catódico de inversão

Para uma melhor compreensão dos efeitos do potencial aplicado na deposição do sistema, realizou-se um estudo voltamétrico em diferentes potenciais de inversão catódicos e voltametria de redissolução anódica.

Na FIG. 8 são apresentados os voltamogramas em diferentes potenciais de inversão catódicos para a Pt no banho Mo-Zn-Cu na proporção molar de 2:2:1. Na varredura anódica, para os potenciais de inversão -1,0 e -1,2 V, não houve o aparecimento de picos relacionados à oxidação de Zn ou a fases intermetálicas ricas deste metal, entretanto, a partir de -1,6 V houve o aparecimento do pico ( $a_2$ ) atribuído a dissolução de fases intermetálicas ricas em zinco e para potenciais mais negativos este mesmo pico apresentou maiores correntes anódicas, indicando um favorecimento da deposição destas espécies.

Com relação ao pico de oxidação no intervalo de potenciais de 0 a 0,52 V ( $a_1$ ), houve um aumento crescente da corrente para esse pico em potenciais de inversão mais negativos que -1,2 V, bem como o aparecimento de ombros nessa mesma região anódica ( $a_3$  e  $a_4$ ), mostrando a possível formação de fases intermetálicas ou compostos entre Cu, Zn e Mo em potenciais mais negativos que -1.2 V.

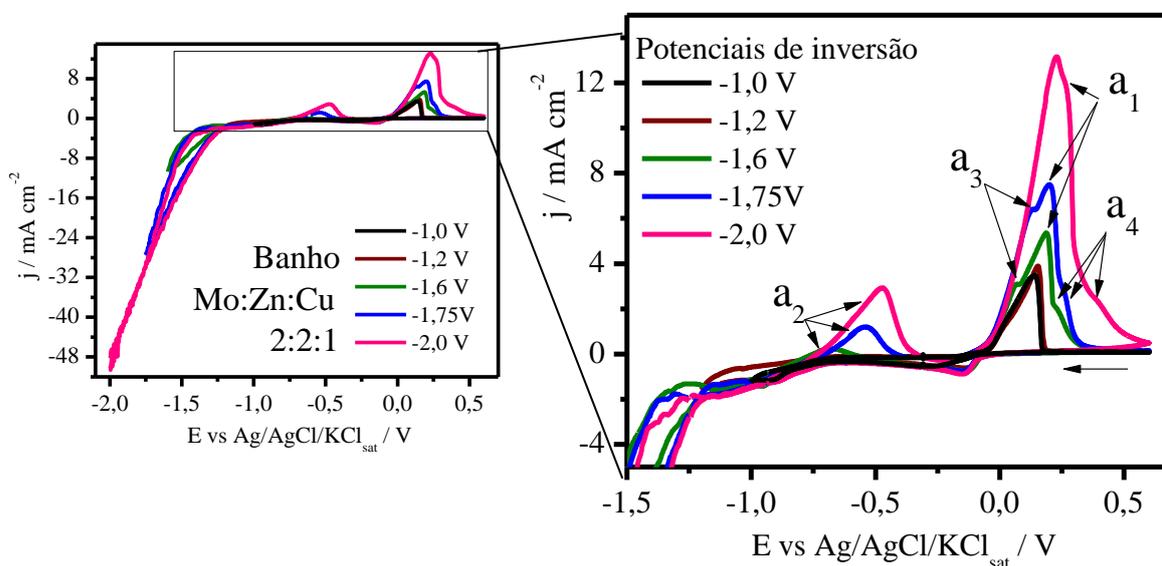


FIGURA 8 - Voltamogramas cíclicos para Pt no banho de proporção molar 2:2:1 de Mo:Zn:Cu em diferentes potenciais catódico de inversão a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A FIG. 9a apresenta a sobreposição das curvas de voltametria linear de redissolução para os depósitos obtidos em -1,6, -1,75 e -2,0 V no banho contendo apenas os íons Zn (II) e Cu (II) na razão molar Zn:Cu de 2:1. Nesta curva é observado apenas um pico alargado e com elevada corrente anódica, o qual foi atribuído a dissolução fases formadas de Cu e Zn. O aumento da corrente e alargamento desse pico para potenciais de deposição mais negativos indica que maiores quantidades de uma mesma fase entre Cu e Zn está se depositando nos diferentes potenciais utilizados na formação do filme, pois o seu pico de oxidação ocorre em -0,1 V.

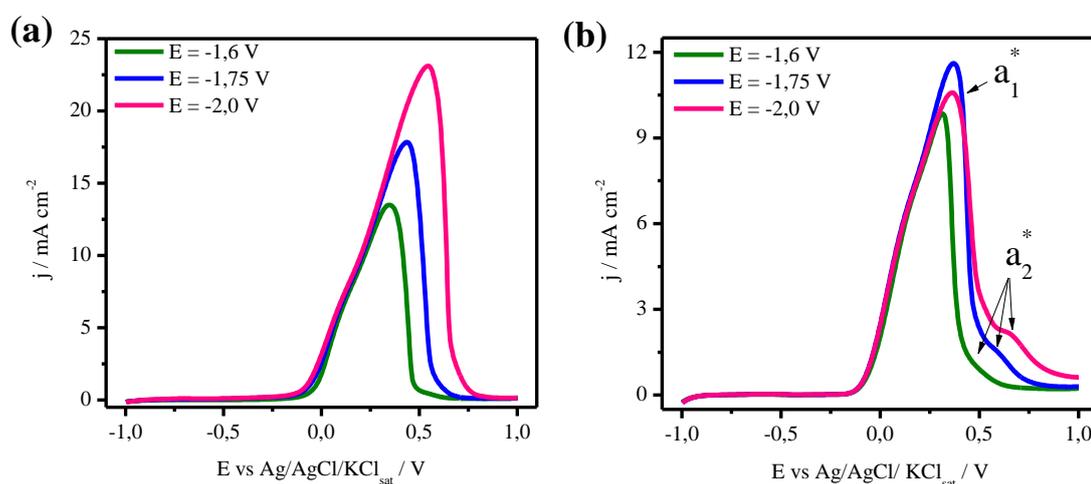


FIGURA 9 - Sobreposição das curvas de voltametria linear de redissolução em solução de citrato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para os depósitos obtidos sobre Pt nos potenciais de -1,6, -1,75 e -2,0 V no (a) banho de proporção molar 2:1 de Zn:Cu e no (b) banho de proporção molar 2:1 de Mo:Cu a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nas curvas de dissolução anódica para os depósitos obtidos no banho com as espécies Mo(VI) e Cu (II) na razão molar de Mo:Cu de 2:1 (FIG. 9b) pode ser observado dois picos, um na mesma região anódica de dissolução de Cu e o outro deslocado para potenciais mais positivos, picos  $a_1^*$  e  $a_2^*$  respectivamente. O pico  $a_1^*$  é atribuído a dissolução de Cu, por outro lado, o pico  $a_2^*$  é atribuído à dissolução de compostos intermetálicos formados entre Cu e Mo. O deslocamento do pico  $a_2^*$  para potenciais mais positivos que a oxidação

do Cu está coerente com o fato de que as espécies de Mo apresentam características passivadoras. Esses dados confirmam a suposição de que compostos intermetálicos contendo Cu, Mo e Zn podem ser formados em potenciais mais negativos que o potencial de redução de Zn, juntamente com a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>.

Desse modo, a partir do estudo da eletrodeposição do sistema Mo-Zn-Cu por voltametria pode-se inferir que compostos intermetálicos se formam em potenciais mais negativos que -1,2 V. Tendo em vista esses resultados decidiu-se realizar as eletrodeposições desse sistema no potencial de -1,5 V.

#### **4.4. Caracterização composicional dos depósitos Mo-Zn-Cu**

O teor de Mo, Cu e Zn nos depósitos do sistema Mo-Zn-Cu obtidos potenciostaticamente em -1,5 V para os banhos nas razões molares de 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu são apresentados na FIG. 10. Esses dados foram obtidos a partir dos resultados de EDX realizados para os diferentes filmes.

A análise mostrou que no banho de proporção molar Mo:Zn:Cu de 4:2:1 foram obtidas as maiores quantidades de Mo. Este resultado está de acordo com os dados de voltametria cíclica obtidos pela variação da concentração MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que indicaram uma maior deposição de óxidos e hidróxidos de Mo com o aumento de sua concentração nos banhos.

As quantidades de oxigênio em todos os depósitos foram maiores que 30% e, portanto, não pode ser devida apenas a presença de oxigênio pela oxidação superficial dos filmes, isso indica a presença de óxidos. Nota-se ainda que a quantidade de oxigênio nesses depósitos cresce com o aumento do teor de Mo e independe do teor de Cu ou Zn, indicando que a maior parte dos átomos de oxigênio são provenientes dos óxidos e hidróxidos de Mo eletrodepositados.

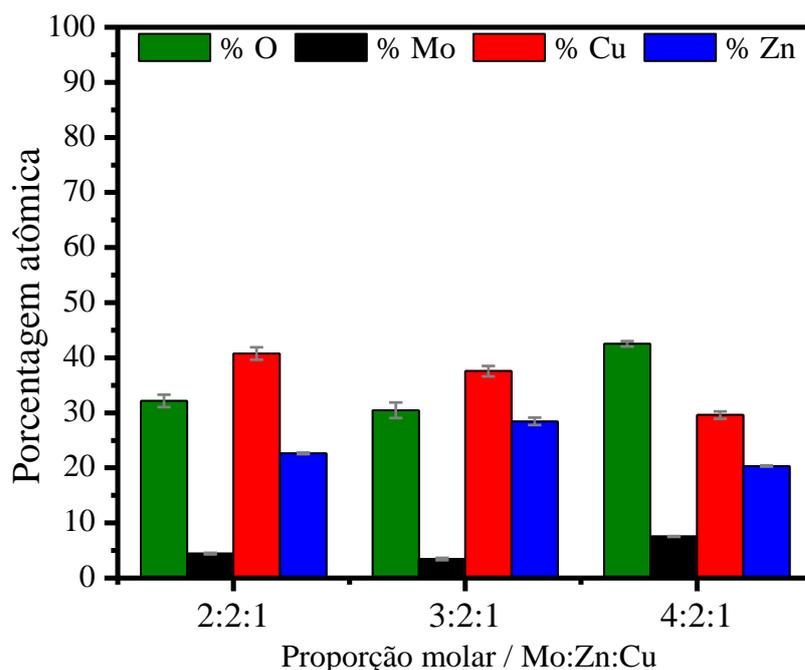


FIGURA 10 - Composição para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares de 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em -1,5 V sobre substrato de aço 1010 e tempo de deposição de 30 min.

O conteúdo de cobre foi o maior entre os três metais do sistema, fato esperado visto que o cobre é o metal com o potencial de deposição menos negativo entre os três metais do sistema. Entretanto, o aumento da deposição de espécies oxidadas de Mo com o aumento da concentração de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , competiu diretamente com a eletrodeposição de Cu reduzindo seu teor. Também grandes quantidades de Zn foram depositadas a partir três banhos, e todos os filmes apresentaram de 20 a 30% de Zn.

Para compreender qual a influência do potencial de deposição na composição química dos depósitos, realizou-se eletrodeposições no intervalo de potenciais de -1,2 a -1,9 V. Na FIG. 11 são apresentados os dados de composição para os depósitos obtidos no banho de proporção molar 4:2:1 de Mo:Zn:Cu, no intervalo de potenciais de deposição de -1,2 a -1,9 V.

Inicialmente pode ser notado que os maiores teores de Mo foram depositados em potenciais mais positivos que -1,4 V, com 13% deste metal,

entretanto, em comparação aos teores de Cu e Zn, a quantidade de Mo permaneceu quase constante para todos os potenciais de deposição, mostrando que o sobrepotencial aplicado não tem grande influência em sua eletrodeposição. Por outro lado, tanto a deposição de Cu como a de Zn é fortemente dependente do sobrepotencial aplicado. Para potenciais mais positivos que -1,4 V os depósitos consistiram de aproximadamente 70 a 75% de Cu e entre 13 e 15% de Zn, mas em potenciais mais negativos, a deposição de zinco foi favorecida e em -1,9 V o Zn era o componente majoritário com aproximadamente 54%. A FIG. 11 mostra que dependendo do sobrepotencial aplicado é possível obter revestimentos com diferentes composições, sendo que em potenciais mais positivos são obtidos filmes ricos em Cu e para potenciais mais negativos ricos em Zn.

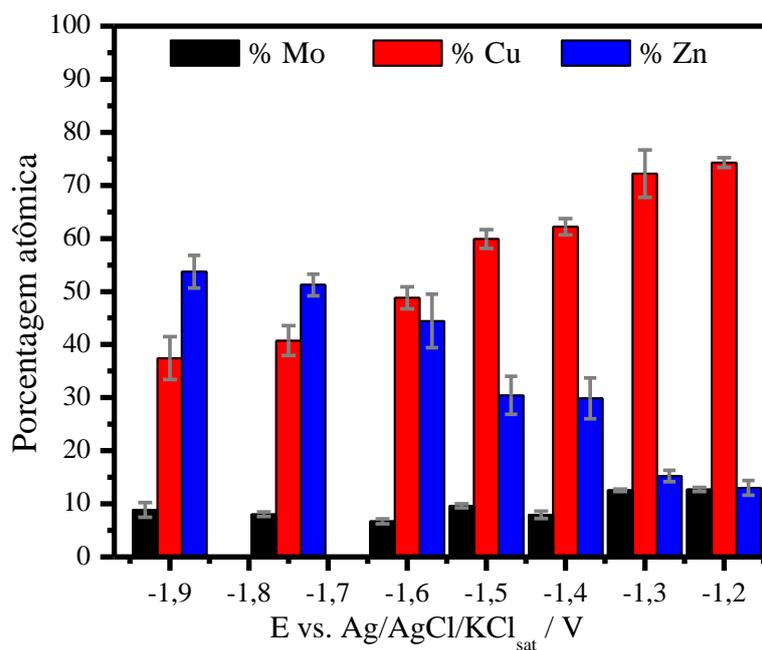


FIGURA 11 - Composição para os depósitos obtidos nos banhos de proporção molar 4:2:1 de Mo:Zn:Cu no intervalo de potenciais de deposição de -1,2 a -1,9 V sobre substrato de aço 1010.

A partir dos dados de composição apresentados na FIG. 11 é possível obter os perfis das razões atômicas entre os metais depositados, e assim observar a influência que um metal tem na eletrodeposição dos outros metais.

Comparando os perfis das razões atômicas de Zn/Cu e Zn/Mo pode ser observado que em todos os potenciais de deposição os valores das duas razões cresceram em um mesmo padrão. As razões Zn/Cu nos primeiros potenciais apresentaram valores menores que 1,0 (maior teor de Cu) e esses valores permaneceram até o potencial de -1,6 V onde os teores de Cu e Zn são semelhantes, nos potenciais mais negativos os valores das razões eram maiores que 1,0 (maior teor de Zn). O perfil observado para a razão Zn/Mo foi semelhante aquele observado em Zn/Cu indicando que o comportamento da deposição de Mo e Cu em relação à deposição de Zn segue um mesmo padrão, ou seja, o favorecimento da deposição de Cu e Mo reduz a deposição de Zn. A partir do perfil apresentado pela razão Cu/Mo nota-se que não houve grande dependência entre Cu e Mo em suas deposições, isso é evidenciado pela menor variação desses valores em comparação com as razões Zn/Mo e Zn/Cu.

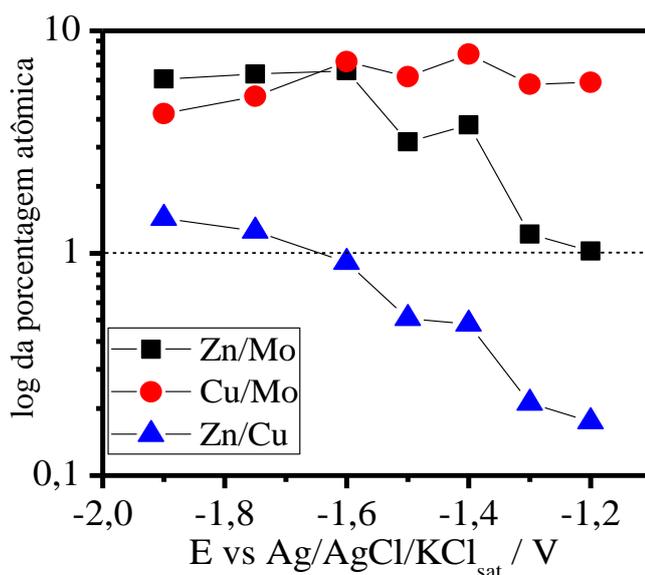


FIGURA 12 – Gráfico das razões atômicas entre os metais nos depósitos obtidos no banho de proporção molar 4:2:1 em Mo:Zn:Cu no intervalo de potenciais de deposição de -1,2 a -1,9 V sobre substrato de aço 1010.

#### 4.5. Caracterização morfológica e estrutural dos depósitos Mo-Zn-Cu

As morfologias dos depósitos do sistema Mo-Zn-Cu obtidos nos banhos de razões molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 no potencial de -1,5 V foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estão apresentadas na FIG. 13. Nota-se inicialmente que o aumento das concentrações de  $\text{MoO}_4^{2-}$  nos banhos de deposição provocaram mudanças nas morfologias dos depósitos. Para os filmes obtidos a partir dos banhos de razões molares 2:2:1 e 3:2:1 (FIG. 13a e b) as morfologias foram semelhantes, ambos os depósitos eram compactos e com contornos de grãos bem evidentes. Diferentemente, o depósito obtido no banho de proporção 4:2:1 (FIG. 13c) apresentou menor compactação e uniformidade em sua estrutura. A diferença de morfologia do depósito obtido no banho com maior concentração de Mo foi atribuída ao maior desprendimento de hidrogênio que ocorre conjuntamente com a eletrodeposição do filme a partir desse banho, fazendo com que o crescimento do filme sobre o substrato não seja uniforme e compacto. Esse maior desprendimento de hidrogênio é comprovado pelas voltametrias cíclicas mostradas na FIG. 7, nas quais a corrente catódica relacionada a RDH em -1,5 V no banho de proporção 4:2:1 é bem maior que as correntes obtidas nos outros banhos no mesmo potencial.

A estrutura cristalina dos revestimentos de Mo-Zn-Cu foram avaliados por difração de raios X (DRX) e na FIG. 14 estão apresentados os padrões de DRX dos depósitos obtidos nos banhos de razões 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 em -1,5 V. As fases foram identificadas com a ajuda dos padrões de dados cristalográficos observados no JCPDS<sup>70</sup>.

A partir dos padrões de DRX duas fases da liga Cu-Zn puderam ser identificadas, são elas  $\beta$ -Cu-Zn e  $\gamma$ -Cu-Zn. O diagrama de fase de equilíbrio para as ligas Cu-Zn mostra que as fases ricas em cobre, como  $\alpha$ -Cu-Zn (99-70% em Cu),  $\beta$ -Cu-Zn (com até 48% Zn) e as fases ricas em Zn como  $\gamma$ -Cu-Zn ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  com até 66% de Zn) e  $\varepsilon$ -Cu-Zn<sub>5</sub> são possíveis de obter por eletrodeposição<sup>71</sup>.

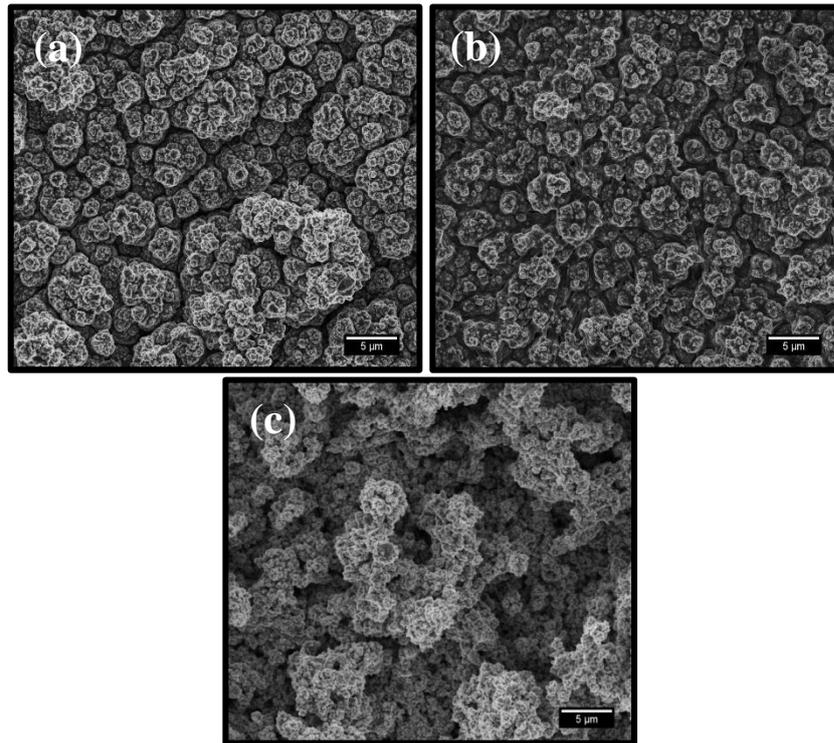


FIGURA 13 – Micrografias obtidas por MEV para os depósitos de Mo-Zn-Cu obtidos em -1,5 V nos banhos de proporções molares de (a) 2:2:1, (b) 3:2:1 e (c) 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em substrato de aço 1010.

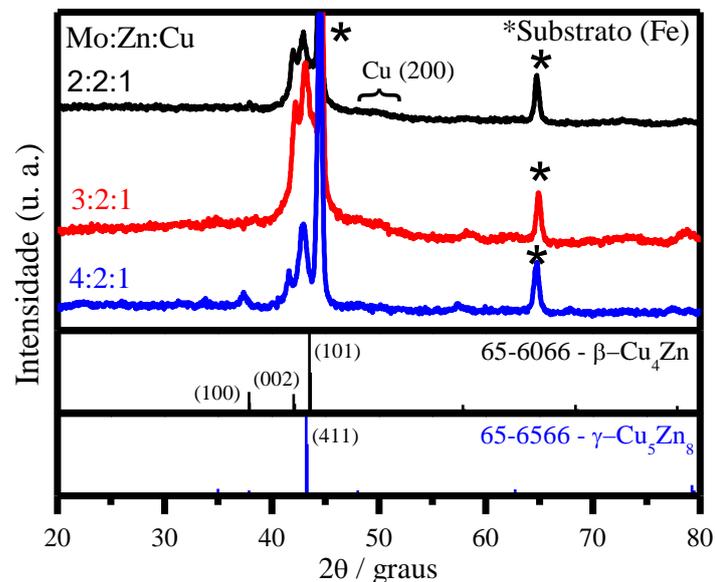


FIGURA 14 – Difractogramas de raios X dos revestimentos obtidos em -1,5 V nos banhos de proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu sobre substrato de aço 1010 e tempo de deposição de 30 min.

As fases  $\beta$ -Cu-Zn e  $\gamma$ -Cu-Zn identificadas são consistentes com dados de composição (FIG. 10) que mostraram um teor de 30 a 50% de Cu e 25 a 35% de Zn. Entretanto, não foram observados picos de Mo ou espécies oxidadas desse metal, embora esses depósitos apresentassem até 10 % de Mo, indicado que as espécies de Mo eletrodepositadas são totalmente amorfas. O padrão de difração, no entanto, mostrou irregularidades significativas na intensidade de fundo, mais evidente na faixa de  $2\theta$  de  $50^\circ$  a  $53^\circ$ . Essa irregularidade foi atribuída a difração do plano (200) do Cu com baixa cristalinidade causada por sua estrutura pouco cristalina. Essas estruturas de Cu com baixa cristalinidade podem ter sido causadas pela introdução do Mo amorfo na rede cristalina desse metal.

É relatado na literatura <sup>72</sup> que os eletrodepósitos da liga de Zn-Mo com quantidades de até 1% de Mo apresentam uma fase Zn-Mo hexagonal resultante da substituição de átomos de Mo na rede cristalina de Zn, mas para maiores quantidades de Mo estes picos desaparecem e os padrões cristalográficos mostram características amorfas ou nanocristalinas. O mesmo ocorre para os revestimentos de Cu-Mo<sup>65</sup>, onde os padrões cristalográficos não apresentam picos característicos de Mo, independentemente da quantidade de Mo nos filmes.

A partir dos padrões de DRX e dos gráficos de composição analisados pode-se inferir que os revestimentos de Mo-Zn-Cu são uma mistura de fases intermetálicas entre Cu e Zn e fases amorfas entre Mo e Cu, além de espécies oxidadas de molibdênio com características totalmente amorfas.

#### **4.6. Sistema Mo-Zn-Cu depositado galvanostaticamente**

A caracterização da atividade catalítica para RDH do revestimento Mo-Zn-Cu obtidos potenciostaticamente não foi possível devido a baixa resistência mecânica e química que o material apresentou em meio alcalino. A

baixa resistência mecânica, nesse caso, refere-se a pouca aderência dos depósitos sobre o substrato de aço. Isso ocorreu devido a rápida oxidação do substrato nos banhos de deposição antes do processo de eletrodeposição, esse fenômeno era causado pela redução espontânea das espécies de Cu(II) sobre o substrato de aço com conseqüente formação de óxidos de Fe pouco aderentes. Por outro lado, a baixa resistência química dos depósitos pode ter sido causada pela elevada quantidade de Zn e por grande parte desse metal estar inserido na rede cristalina do Cu formando ligas (FIG. 14). Como o objetivo era lixiviar o zinco, uma vez que o metal é solúvel em meio fortemente alcalino, a sua dissolução acarretou a fragilização do revestimento como um todo, impossibilitando a aplicação desses depósitos para a RDH.

Decidiu-se então realizar as eletrodeposições do sistema Mo-Zn-Cu galvanostaticamente sobre o substrato de Cu com uma densidade de corrente de  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  por 40 min. A densidade de corrente e o tempo de deposição foram escolhidos a partir de testes preliminares em laboratório considerando a espessura do depósito e a atividade catalítica para a RDH.

Na FIG. 15 são apresentadas as imagens de MEV para os depósitos obtidos galvanostaticamente nas proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu. Nota-se que o depósito obtido no banho com menor concentração de Mo (FIG. 15a) apresentou morfologia compacta, em forma de couve-flor e com contornos de grãos bem definidos. Assim como nos depósitos obtidos potenciostaticamente, as estruturas ficaram menos compactas com o aumento da concentração de Mo nos banhos, como pode ser visto na micrografia para o depósito obtido no banho de razão molar 4:2:1 (FIG. 15c). Como comentado anteriormente, a perda de compactação dos filmes é atribuída ao maior desprendimento de hidrogênio durante a deposição do filme, fazendo com que o crescimento do filme sobre o substrato não seja uniforme e compacto. O maior desprendimento de hidrogênio também é uma evidencia da melhor atividade catalítica desses depósitos.

As estruturas mais abertas aparentam qualitativamente terem maiores áreas superficiais do que as estruturas mais compactas, o que pode ser benéfico para a atividade catalítica desses eletrodos.

Todos os metais do sistema estudado se depositaram homogeneamente sobre o substrato, isso pode ser visto pelo mapeamento bidimensional da composição química realizada no depósito obtido no banho de proporção molar 4:2:1 que está mostrado na FIG. 16.

Para esses depósitos não foram realizadas análises composicionais por EDX, uma vez que o substrato utilizado era Cu e por conta disso os teores relativos de cada metal estariam influenciados pelo pico do substrato.

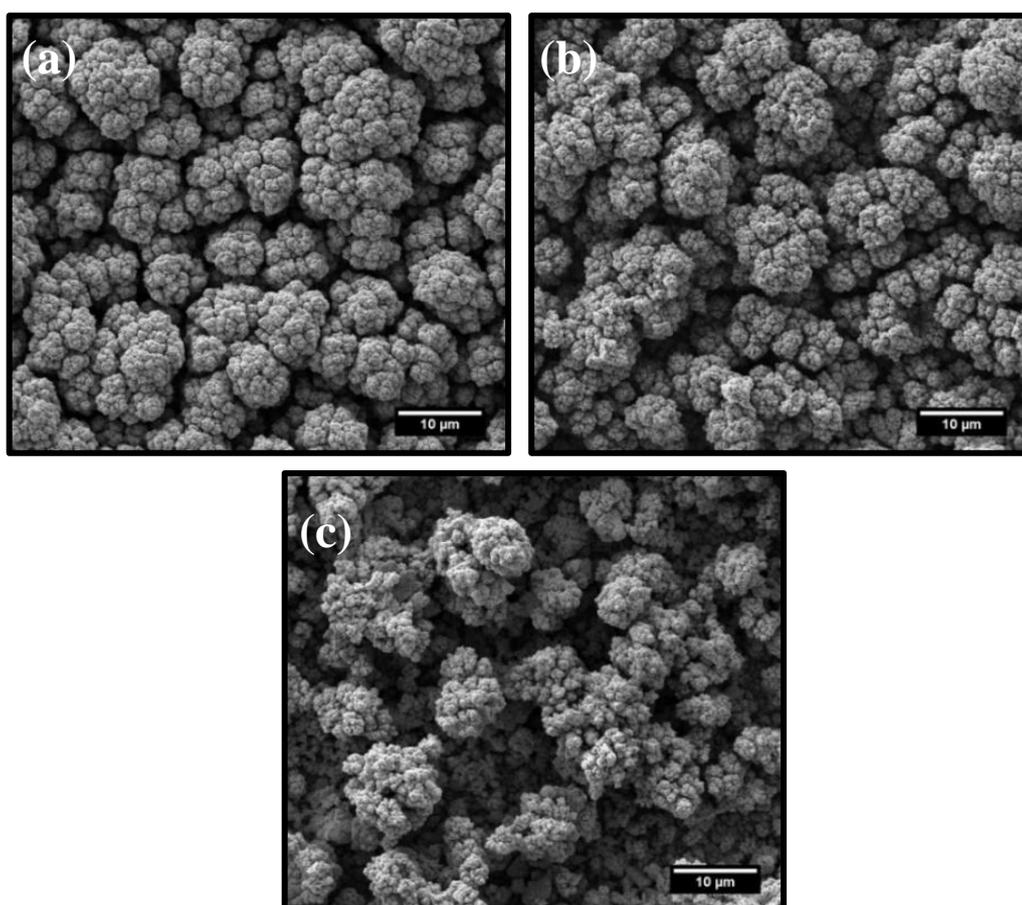


FIGURA 15 – Micrografias obtidas por MEV para os revestimentos obtidos em  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  nos banhos de proporções molares Mo:Zn:Cu de (a) 2:2:1, (b) 3:2:1 e (c) 4:2:1 em substrato de Cu.

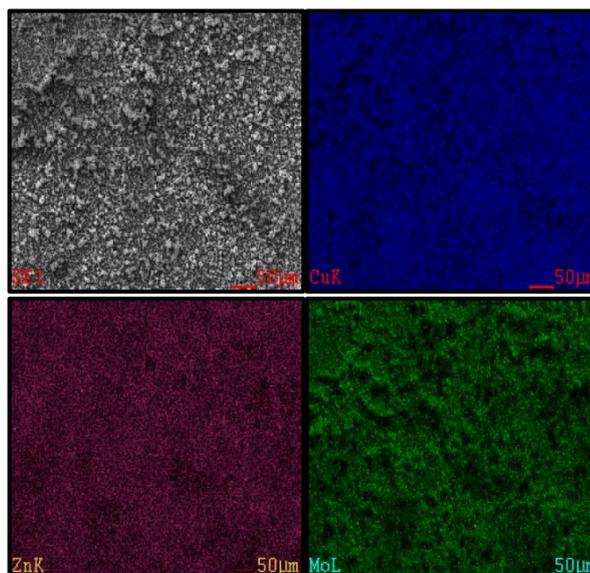


FIGURA 16 - Mapeamento bidimensional por EDX da composição superficial do depósito obtido no banho de proporção molar 4:2:1 de Mo:Zn:Cu.

Os padrões de difração de raio-X para os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares 2:2:1 e 4:2:1 são apresentados na FIG. 17. Para a identificação dos picos de difração foram usados dados de JCPDS<sup>70</sup>.

Diferentemente dos obtidos potenciostaticamente, esses depósitos não apresentaram picos de fases metálicas formadas entre Cu e Zn, a ausência dessas fases contribuiu diretamente para a resistência química desses revestimentos possibilitando sua aplicação como catodo para a RDH. Como comentado anteriormente, a presença de fases formadas entre Cu e Zn e a alta concentração de Zn afetaram diretamente a resistência química dos depósitos em meio fortemente alcalino.

Os padrões de DRX para ambos os filmes não apresentaram outros picos de difração para Zn diferentes daqueles de molibdato de zinco (picos no eixo  $2\theta$  em  $15^\circ$  e  $17,5^\circ$ ), com isso é possível afirmar que a maior parte do Zn eletrodepositado estava nessa forma.

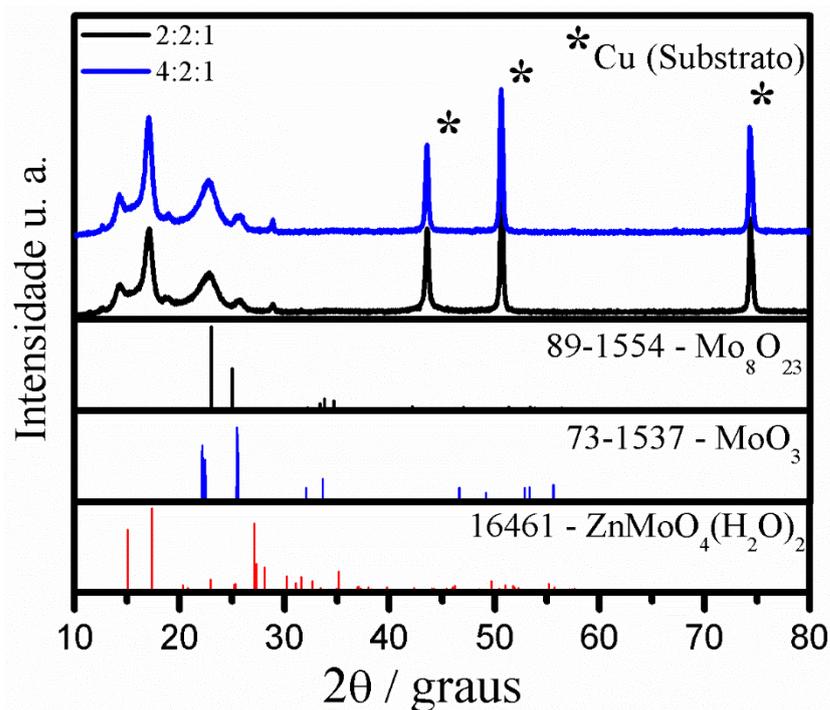


FIGURA 17 - Difratomogramas de raios X dos revestimentos obtidos em  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  nas proporções molares 2:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em substrato de Cu e tempo de deposição de 40 min.

Os três picos largos no eixo  $2\theta$  em  $22,5^\circ$ ,  $26^\circ$  foram identificados com sendo picos de difração das espécies  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  e  $\text{MoO}_3$  de baixa cristalinidade, indicando que a maior parte do Mo nos depósitos está na forma oxidada. Os picos de difração do Cu podem estar sobrepostos aos do substrato. Não foram identificados nenhum pico relacionado à difração de fases intermetálicas entre os metais.

#### 4.7. Estudo da atividade catalítica do sistema Mo-Zn-Cu para a RDH

A atividade catalítica foi avaliada por curvas de polarização catódicas, curvas de Tafel, EIE e ensaio de eletrólise contínua utilizando uma solução de  $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito.

Na FIG. 18 são apresentadas as curvas de polarização linear sem correção de queda ôhmica para os depósitos obtidos galvanostaticamente nos

banhos de proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu após a lixiviação do Zn em solução de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> por 15 min. O sobrepotencial foi calculado considerando o potencial obtido na densidade de corrente igual a zero como sendo o potencial de equilíbrio, i.e.,  $\eta$  (V) = E<sub>medido</sub> - E<sub>equilíbrio</sub>. Inicialmente pode ser notado que o desprendimento de hidrogênio se dá em sobrepotenciais mais positivos para o depósito obtido no banho com maior concentração de Mo. A RDH se inicia em -150 mV de sobrepotencial, concordado com as voltametrias cíclicas mostradas na FIG. 7 que apontavam a melhor atividade catalítica para esses filmes. Nas maiores densidades de corrente onde o desprendimento de hidrogênio ocorre em profusão, os sobrepotenciais para os depósitos obtidos nos banhos 4:2:1 e 3:2:1 se igualam, isso provavelmente deve-se a maior queda ôhmica apresentada pelo depósito com a melhor atividade catalítica provocada pela larga camada de bolhas em sua superfície.

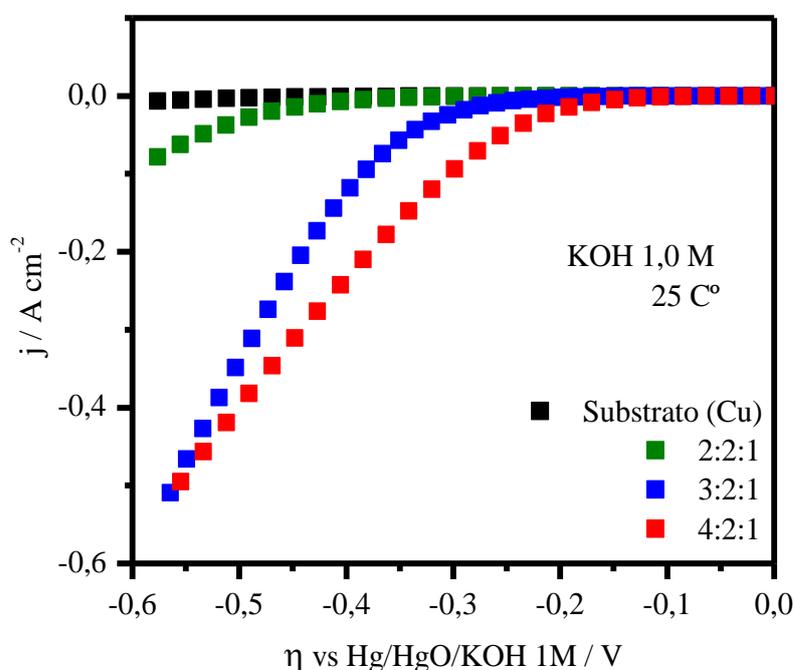


FIGURA 18 - Curvas de polarização catódicas para os depósitos obtidos galvanostaticamente nos banhos de razões molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu e o substrato de Cu em KOH 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e 25° C, em 0,5 V.s<sup>-1</sup>

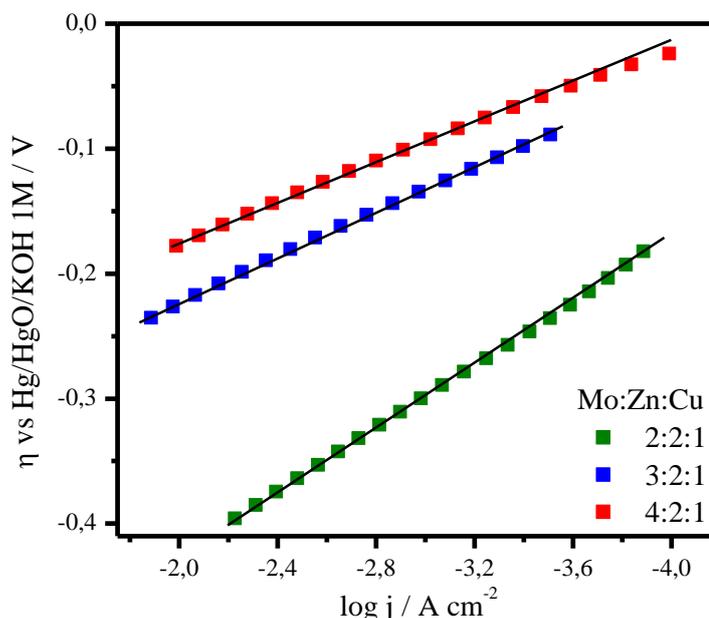


FIGURA 19 - Retas de Tafel para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares de 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Cu:Zn em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>

A partir das curvas de polarização mostradas na FIG. 18 foram construídos os diagramas de Tafel para as regiões de baixo sobrepotencial que estão apresentados na FIG. 19 e estimados alguns parâmetros cinéticos como a inclinação de Tafel ( $b$ ) e a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) calculados a partir da equação de Tafel (EQ. 8). Esses parâmetros estão apresentados na TAB. 4. conjuntamente com os valores do sobrepotencial para uma densidade de corrente de  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A comparação entre os três eletrodos revela que os depósitos obtidos nos banhos com maiores concentrações de Mo apresentaram os menores valores do coeficiente de Tafel e os maiores valores para a densidade de corrente de troca. Esses resultados estão coerentes, visto que o depósito obtido no banho com proporção molar 4:2:1 apresentou um sobrepotencial 298 mV menor do que aquele obtido no banho de proporção molar 2:2:1 na densidade de corrente de  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  para a RDH. A partir destes resultados pode-se inferir que, o

eletrodo obtido no banho 4:2:1 teria o menor gasto energético para produção de  $H_2$  dentre os eletrodos estudados nesse sistema.

TABELA 4 - Parâmetros cinéticos para a RDH sobre os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares 2:2:1, 3:2:1 e 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 25° C

| Mo:Zn:Cu | -b<br>(mVdec <sup>-1</sup> ) | j <sub>0</sub><br>(μAcm <sup>-2</sup> ) | -η <sub>100</sub><br>(mV) |
|----------|------------------------------|---|---------------------------|
| 2:2:1    | 126                          | 3,32                                    | 598                       |
| 3:2:1    | 90                           | 33,7                                    | 385                       |
| 4:2:1    | 77                           | 59,4                                    | 300                       |

Quando comparado os resultados obtidos para o depósito com melhor atividade catalítica com outros materiais encontrados na literatura como a liga Ni-Cu<sup>27</sup> onde em η = -300 mV é alcançado -65 mA cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente em KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup>, verifica-se que este valor é menos da metade daquele alcançado pelo eletrodo Mo-Zn-Cu. Eletrodos largamente utilizados como catodos na produção industrial de H<sub>2</sub> por eletrólise como Ni-Mo<sup>73</sup> que em densidade de corrente de -100 mA cm<sup>-2</sup> e solução eletrolítica de KOH 5,0 mol L<sup>-1</sup> apresenta sobrepotencial para RDH de -215 mV, enquanto o eletrodo produzido nesse trabalho apresenta um sobrepotencial -300 mV na mesma densidade de corrente e em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Desse modo, pode-se inferir que os eletrodos de Mo-Zn-Cu seriam bons candidatos ao uso como catodos na produção de H<sub>2</sub>.

Como dito anteriormente a inclinação da reta de tafel (b) tem relação direta com o mecanismo reacional da RDH. De acordo com os modelos gerais propostos na literatura<sup>26,31,73</sup> os mecanismos reacionais de Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel podem apresentar três diferentes inclinações para a

reta de Tafel: 116,3, 38,8 ou 29,1 mV dec<sup>-1</sup> em 20 °C. Quando a RDH ocorre pelo mecanismo Volmer-Heyrovsky com a reação de Heyrovsky sendo a etapa determinante de velocidade (e.d.v), a inclinação seria aproximadamente -38,8 mV dec<sup>-1</sup> e quando a RDH se processa pelo mecanismo Volmer-Tafel com a e.d.v sendo Tafel, a inclinação é de -29,1 mV dec<sup>-1</sup>. Entretanto, segundo KUBISZTAL et al.<sup>73</sup> quando a inclinação da reta de Tafel apresenta um valor próximo de 116,3 mV dec<sup>-1</sup> a RDH segue o mecanismo Volmer-Heyrovsk, mas sendo impossível determinar a e.d.v apenas pela a inclinação da reta de Tafel. Porém, como a cobertura da superfície pelos átomos de hidrogênio adsorvidos deve aumentar com o aumento do sobrepotencial negativo aplicado, a etapa determinante de velocidade deve ser a Heyrovsky.<sup>73,74</sup>

Como mostrados na TAB. 4 os valores da inclinação da reta de Tafel de 126 e 90 mV dec<sup>-1</sup> para os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares 2:2:1 e 3:2:1, respectivamente, indicam que a RDH sobre esses eletrodos se processa pelo mecanismo Volmer-Heyrovsk. Para o depósito obtido no banho 4:2:1 o mecanismo para RDH pode ser uma mistura entre Volmer-Heyrovsky tendo as etapas de Volmer e Heyrovsky determinantes de velocidade em diferentes sítios ativos, uma vez que a inclinação de Tafel apresenta um valor característico entre 38,8 e 116,3 mV dec<sup>-1</sup>.

A e.d.v do mecanismo reacional da RDH pode ser comprovado a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Isto é possível porque os processos que ocorrem na superfície do eletrodo como as interações eletrodo/solução podem ser descritos pelos circuitos equivalentes, que incluem capacitâncias e resistências.<sup>45</sup>

Alguns trabalhos na literatura<sup>45,61,75,76</sup> apontam que três diferentes circuitos equivalentes podem ser utilizados para modelar os processos superficiais que ocorrem durante a RDH, sendo estes um circuito semelhante ao tipo Randles, e outros dois com duas constantes de tempo, como mostrado na Figura 20.

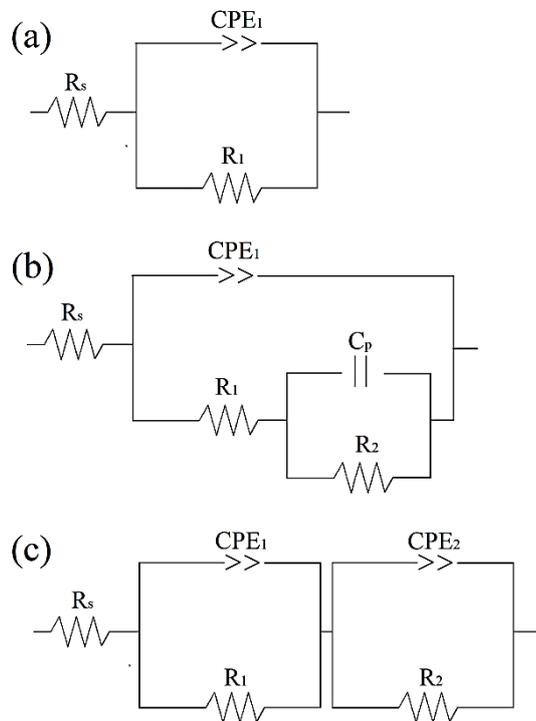


FIGURA 20: Circuitos elétricos equivalentes utilizados para modelar os processos descritos pelas espectroscopias de impedância eletroquímica na RDH: (a) modelo de uma constante de tempo (1CT), (b) modelo de duas constantes de tempo em paralelo (2CTP) e (c) modelo de duas constantes de tempo em série (2CTS) (adaptado de HERRAIZ-CARDONA, et. al., 2011)<sup>45</sup>

Para esses circuitos foi utilizado o elemento de fase constante (*Constant Phase Element – CPE*) que corrige o comportamento anômalo da impedância, uma vez que as capacitâncias medidas para esses materiais desviam do comportamento ideal devido as irregularidades e/ou rugosidades da superfície do eletrodo. O CPE é definido na representação de impedância como.<sup>45</sup>

$$Z_{CPE} = [Q * (i * \omega)^n]^{-1} \quad (\text{EQ. 17})$$

onde  $Q$  é uma constante de unidade  $F s^{n-1}$  e  $n$  está relacionado ao ângulo de rotação,  $\omega$  é a frequência angular (em  $\text{rad s}^{-1}$ ) e  $i$  é um número imaginário.

O modelo 1CT (FIG. 20 a) é um circuito elétrico equivalente do tipo Randles no qual a capacitância da dupla camada foi substituída pelo elemento de fase constante. O modelo 2CTP (FIG. 20b) mostra a resposta da RDH caracterizado por suas constantes de tempo, a primeira constante de tempo  $\tau_1$  ( $CPE_1 - R_1$ ) é diretamente relacionado com a cinética de transferência de carga e a segunda,  $\tau_2$  ( $C_p - R_2$ ), é associada a adsorção de hidrogênio (ambos constantes de tempo variam com o potencial aplicado). Por outro lado, no modelo 2CTS (FIG. 20c) somente uma das duas constantes de tempo, a  $\tau_2$ ( $CPE_2 - R_2$ ), é associado com a cinética da RDH, sendo a primeira constante de tempo (independente do potencial aplicado) relacionada a processos oriundos da porosidade e/ou rugosidade da superfície do eletrodo.<sup>26,45,61,77</sup>

Na FIG. 21 são mostrados os diagramas de Nyquist e Bode para o revestimento de Mo-Zn-Cu de melhor atividade catalítica obtido no banho de proporção molar 4:2:1, em solução de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em  $25^\circ\text{C}$ . As medidas foram efetuadas com uma perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$  sobre os potenciais aplicados de  $-1,0$ ,  $-1,05$  e  $-1,1 \text{ V}$  referentes aos sobrepotenciais para RDH de  $-20$ ,  $-70$  e  $-120 \text{ mV}$ , juntamente com as curvas do ajuste utilizando o circuito 2CTP (FIG. 20b) no intervalo de frequências de  $10 \text{ mHz}$  a  $10 \text{ kHz}$ . Os ajustes foram realizados com o software EIS Spectrum Analyser, versão 1.0 escrito por Bondarenko A. S. e Ragoisha G. A<sup>78</sup>. As medidas de EIE foram efetuadas nos primeiros sobrepotenciais para a RDH onde os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio na superfície dos eletrodos são descritos pelo EIE. Para sobrepotenciais mais negativos onde a RDH ocorre vigorosamente as bolhas de  $\text{H}_2$  causam interferências impossibilitando a análise.

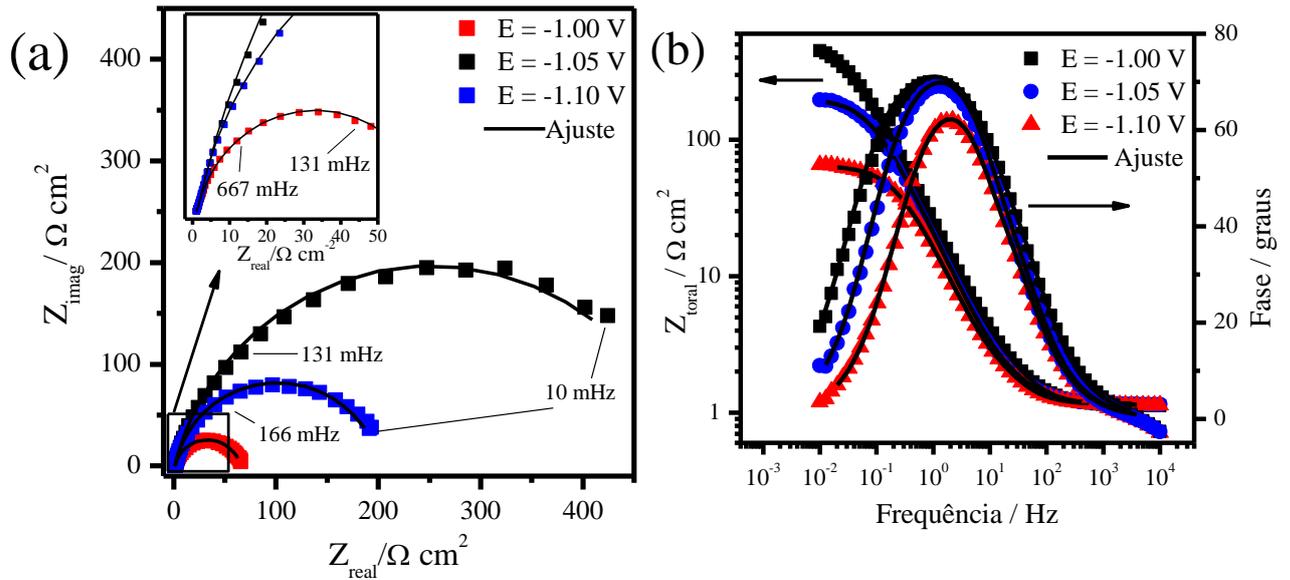


FIGURA 21: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) de espectroscopia de impedância eletroquímica para o filme de Mo-Zn-Cu obtido no banho de proporção molar 4:2:1 em solução de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> com perturbação de  $\pm 10$  mV sobre os potenciais de -1,0, -1,05, -1,1 V no intervalo de frequências de 10 mHz a 10 kHz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste.

No diagrama de Nyquist e Bode para o revestimento de Mo-Zn-Cu mostrados na FIG. 21 pode ser observado apenas a contribuição de um semicírculo (uma constante de tempo). Portanto, o modelo 1CT (FIG. 20 a) poderia ter sido utilizado para descrever este sistema, entretanto, ele não representou satisfatoriamente os diagramas obtidos. Utilizou-se então os modelos 2CTP e 2CTS no ajuste dos dados e o circuito equivalente 2CTP (FIG. 20 b) foi o que melhor se ajustou as medidas de EIE. Entretanto, pelo modelo de circuito equivalente utilizando dois semicírculos era esperado serem observados nos diagramas de Nyquist e Bode dos processos, mas apenas um semicírculo (e uma constante de tempo) apareceram em nossos resultados. Segundo GIZ et al.<sup>79</sup>, isto ocorre porque a impedância nesses casos é dominada pela combinação em paralelo de  $C_p - R_2$  de tal forma que somente o semicírculo proveniente desta constante pode ser notado.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados com o modelo 2CTP (FIG. 20b) estão mostrados na TAB. 5, incluindo os valores de Q e n associados ao CPE e os valores de  $\chi^2$ , que expressa a variação entre os dados experimentais e do ajuste. Para calcular os valores da capacitância equivalente a partir dos parâmetros do CPE utilizou-se a EQ. 18<sup>45</sup>.

$$C_{eq} = [Q * (R_s^{-1} + R_1^{-1})^{(n-1)}]^{(1/n)} \quad (\text{EQ. 18})$$

TABELA 5: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIE para o depósito de Mo-Zn-Cu obtido no banho de proporção molar 4:2:1, utilizando um circuito equivalente com duas constantes de tempo em paralelo (2CTP).

| E (V) | $\chi^2$ | R <sub>s</sub><br>Ωcm <sup>2</sup> | R <sub>1</sub><br>Ωcm <sup>2</sup> | R <sub>2</sub><br>Ωcm <sup>2</sup> | CPE                  |       | C <sub>eq</sub><br>mFcm <sup>-2</sup> | C <sub>p</sub><br>mFcm <sup>-2</sup> |
|-------|----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|-------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|       |          |                                    |                                    |                                    | Q/F s <sup>n-1</sup> | n     |                                       |                                      |
| -1,00 | 4,9E-4   | 1,13                               | 13,4                               | 490,2                              | 8E-3                 | 0,833 | 2,83                                  | 0,78                                 |
| -1,05 | 3,0E-4   | 1,16                               | 8,6                                | 192,4                              | 9E-3                 | 0,856 | 3,84                                  | 1,2                                  |
| -1,10 | 9,4E-5   | 1,14                               | 8,1                                | 56,0                               | 1,1E-2               | 0,841 | 4,59                                  | 1,7                                  |

Para os potenciais aplicados de -1,0, -1,05 e -1,1 V, os valores da resistência da solução (R<sub>s</sub>) permaneceram praticamente constantes, resultado esperado visto que a solução de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e a distância entre os eletrodos de trabalho e referência não foram variados.

No modelo de circuito equivalente utilizado (FIG. 20b), a constante de tempo  $\tau_1$  (CPE – R<sub>1</sub>) é associado à cinética de transferência de carga (reação de Heyrovsky, EQ. 7), enquanto que a constante de tempo  $\tau_2$  (C<sub>p</sub> – R<sub>2</sub>) é

associado ao acúmulo de carga decorrente da adsorção dos átomos de hidrogênio na superfície do eletrodo e a resistência de transferência de carga para formação da espécie  $M-H_{ads}$  (reação de Volmer, EQ. 5).

A partir da TAB. 5 observa-se que o aumento do potencial aplicado pouco afetou o valor de  $R_1$  (variação de  $-5,3 \Omega \text{ cm}^2$  com o aumento de 100 mV), entretanto o valor de  $R_2$  diminuiu de 490,2 para  $56 \Omega \text{ cm}^2$ . Por outro lado, os valores da capacitância equivalente ( $C_{eq}$ ) e de  $C_p$  apresentaram um pequeno aumento com a variação do potencial aplicado (aumento de  $1,75 \text{ mF cm}^{-2}$  para  $C_{eq}$  e de  $0,92 \text{ mF cm}^{-2}$  para  $C_p$ ). Esses dados mostraram que a medida que se aumenta o sobrepotencial aplicado, a resistência  $R_2$  torna-se cada vez menor. Isso se deve ao fato de que o processo de adsorção é facilitado (etapa de Volmer) e o processo de transferência de carga domina a resposta de impedância à medida que o potencial aumenta. Por essa razão, a etapa determinante de velocidade para esse eletrodo deve ser Heyrovsky.<sup>45</sup>

#### **4.8. Desempenho do depósito Mo-Zn-Cu na eletrólise contínua**

Para o eletrodo com melhor atividade catalítica, nesse caso o depósito obtido no banho 4:2:1, foi estudado o desempenho para a eletrólise contínua da água. Para isso foi realizado uma cronopotenciometria na densidade de corrente de  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  por 48 h em KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que antes e depois da eletrólise foram obtidas as curvas de polarização catódicas de  $-0,9$  a  $-1,5 \text{ V}$  em  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  para observar o processo de desativação do eletrodo frente a RDH.

Na FIG. 22 é apresentada a cronopotenciometria obtida em 48 h (gráfico inserido na figura) e as curvas de polarização lineares antes e depois da eletrólise. Inicialmente pode ser notado que nas primeiras 12 h de eletrólise o potencial para manter a densidade de corrente variou aproximadamente 90 mV para potenciais mais negativos, e após as 12h de eletrólise o potencial permaneceu quase constante. A variação de potencial medido nas primeiras 12 h

indica uma certa desativação inicial do eletrodo. Vários fatores podem influenciar nesse processo tais como, a mudança química do filme, neste caso, a redução dos óxidos, a perda de material eletroativo da superfície do eletrodo pela grande quantidade de hidrogênio desprendido e o envenenamento da superfície do eletrodo pela eletrodeposição de eventuais impurezas na solução eletrolítica.<sup>31,80</sup> Avaliando as curvas de polarização antes e depois da eletrólise contínua (FIG. 22) percebe-se que quase não houve alteração do perfil de variação da densidade de corrente e o potencial aplicado para ambas as curvas, assim, pode-se concluir que mesmo após as 48 h de eletrólise a atividade catalítica desse eletrodo permaneceu praticamente inalterada.

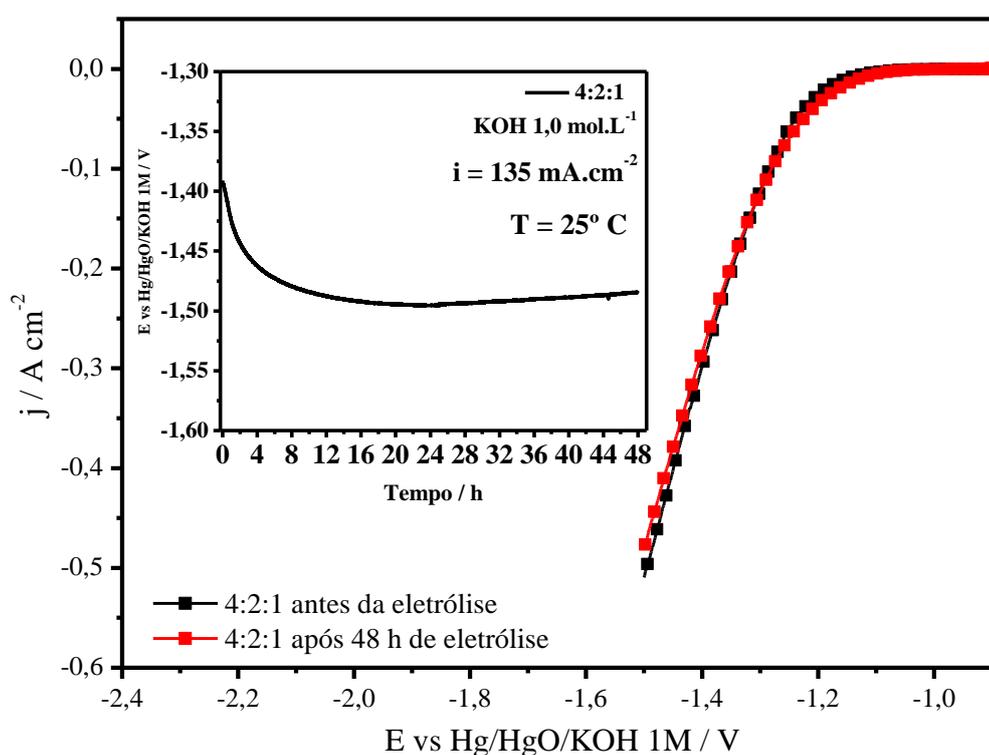


FIGURA 22 - Curva da variação do potencial pelo tempo em uma densidade de corrente constante de  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  em 48 h (gráfico inserido na figura) e curvas de polarização linear catódicas de  $-0,9$  a  $-1,5 \text{ V}$  para o depósito obtido no banho 4:2:1 de Mo:Zn:Cu em solução de  $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25^\circ \text{ C}$ .

## PARTE II: Estudo do sistema Ni-Mo-Cu

Nessa etapa são apresentados os resultados obtidos para o sistema Ni-Mo-Cu. Para esse sistema o objetivo foi avaliar a atividade catalítica para a RDH visto que as caracterizações da eletrodeposição dessa liga já foram discutidos na literatura.<sup>28,52-54,81</sup>

Em vista das dificuldades encontradas na aplicação do sistema Mo-Zn-Cu para a reação de desprendimento de hidrogênio causada em parte pela presença do Zn na composição dos depósitos decidiu-se substituir os íons metálicos de Zn(II) por um metal com boa atividade catalítica. Nesse sentido, o níquel que é um metal não nobre e com ótima atividade catalítica sendo um dos materiais mais utilizados na produção industrial de H<sub>2</sub> pela eletrólise alcalina da água<sup>45</sup> foi escolhido na substituição do Zn.

Os depósitos foram obtidos galvanostaticamente em uma densidade de corrente de -50 mA cm<sup>-2</sup> e tempo de deposição de 40 minutos. Os parâmetros para a eletrodeposição foram propostos a partir de testes em laboratório levando em conta a espessura dos filmes e a atividade catalítica dos mesmos.

### 4.9. Análise morfológica, composicional e estrutural dos depósitos Ni-Mo-Cu

As imagens de MEV que mostram a morfologia superficial dos depósitos Ni-Mo e Ni-Mo-Cu em diferentes magnificações estão apresentados na FIG. 23. Como pode ser observado, ambos os depósitos de Ni-Mo-Cu exibiram uma superfície compacta, irregular e com algumas rachaduras. As imagens mostram ainda que os filmes eletrodepositados de Ni-Mo-Cu recobriram homogeneamente a superfície do substrato acompanhando as ranhuras deixadas pelo polimento. As imagens inseridas nas FIG. 23a e b em maiores magnificações indicam que os depósitos apresentam contornos de grãos bem definidos sendo estes em formas piramidais e arredondados de diferentes

tamanhos. Em contraste, a superfície do revestimento do sistema Ni-Mo (FIG. 23c) é bastante lisa com grãos tão pequenos que não pôde ser visto com as magnificações aplicadas. É obvio que as rachaduras e estruturas irregulares dos depósitos de Ni-Mo-Cu aumentam consideravelmente as suas áreas superficiais em comparação à estrutura lisa apresentada pelo depósito de Ni-Mo. As imagens do mapeamento bidimensional da composição química por EDX para o depósito obtido no banho de proporção molar 1,5:1:0,12 (FIG. 24) indicam uma distribuição homogênea de todos os elementos sobre a superfície do eletrodo.

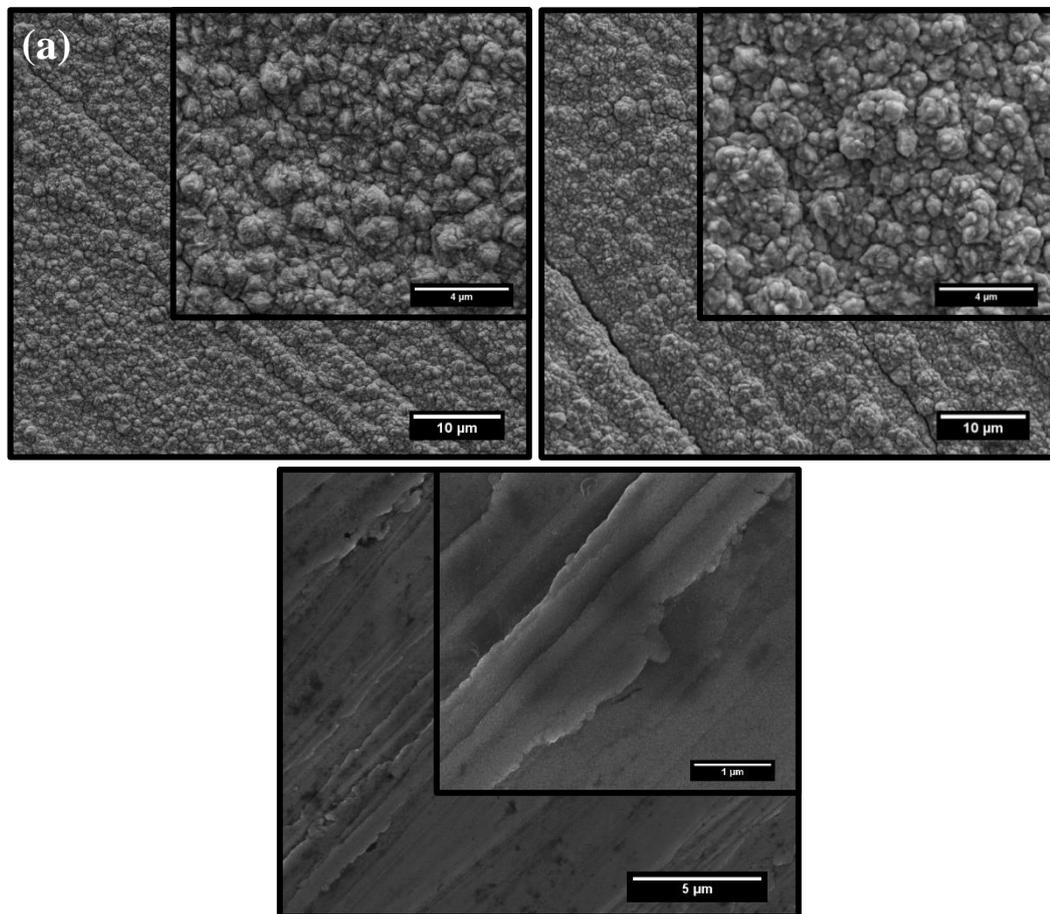


FIGURA 23 - Morfologia superficial dos depósitos obtidos nos banhos de razões molares de Ni:Mo:Cu (a) 1,5:1:0,06, (b) 1,5:1:0,12 e de (c) Ni:Mo 1,5:1 em  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  sobre substrato de aço 1010.

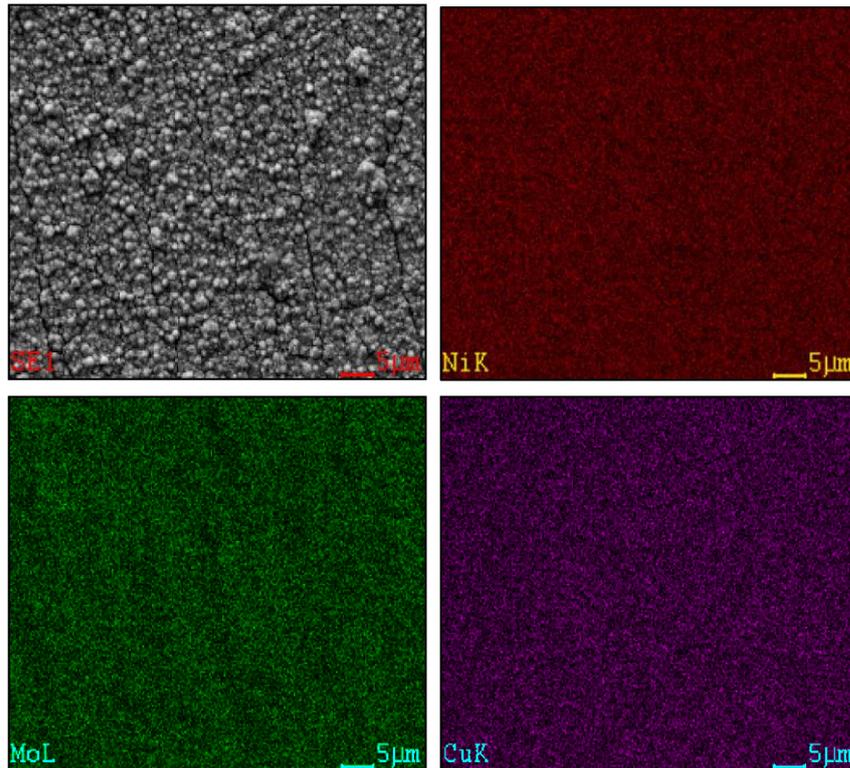


FIGURA 24 - Mapeamento bidimensional por EDX da composição superficial do depósito obtido no banho de proporção molar 1,5:1:0,12 em Ni:Mo:Cu.

A composição dos revestimentos de Ni-Mo-Cu (FIG. 25) apresentaram mudanças com a variação da concentração de Cu nos banhos, sendo que no depósito obtido no banho de proporção 1,5:1:0,06 o Cu foi o componente majoritário com 48 % seguido pelo Ni com 31%. Com o aumento da concentração de Cu(II) nos banhos Ni foi o componente majoritário com 39%. Para ambos os revestimentos o teor de molibdênio ficou entre 8 e 12%. O depósito de Ni-Mo apresentou uma grande quantidade de oxigênio na sua composição, que pode ser referente a deposição de espécies oxidadas de Mo. Já os depósitos Ni-Mo-Cu apresentaram um pequeno teor desse elemento, de 10 a 13%, indicando a presença de poucas espécies oxidadas e a possível presença de Mo metálico nestes filmes.

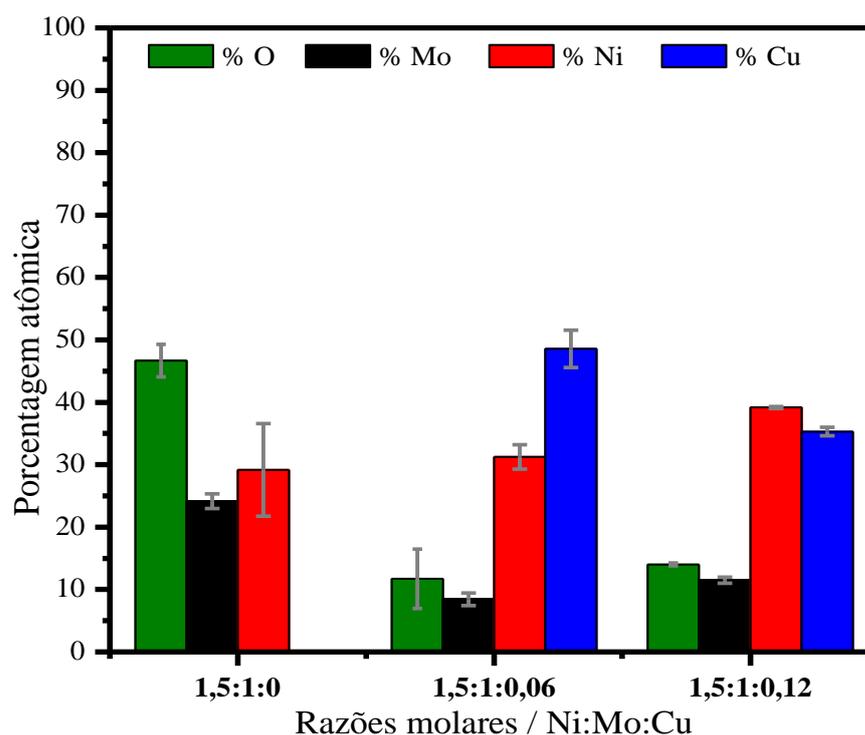


FIGURA 25 - Composição química para os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares de 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  sobre substrato de aço 1010.

Tendo em consideração o fato que os íons Mo(VI) nos banhos de deposição não se reduzem para Mo metálico separadamente ou na presença de cobre, sendo possível apenas com metais do grupo do Fe, é proposto que a eletrodeposição da liga Ni-Mo-Cu possui dois processos de deposição, sendo estes a deposição de forma regular de Ni-Cu e a deposição induzida de Ni-Mo.<sup>28</sup> Isto é comprovado pelos padrões de DRX dos revestimentos apresentados na FIG. 26, nos quais ambos os depósitos de Ni-Mo-Cu apresentaram picos de difração das ligas Ni<sub>4</sub>Mo (JCPDS 65-1533) e NiCu (JCPDS 65-7246). Os picos de difração para o depósito obtido no banho de proporção molar 1,5:1:0,12 apresentaram maiores intensidades em relação aos picos do substrato, devido a maior espessura desse filme em relação ao obtido no banho de proporção molar 1,5:1:0,06.

Para o filme depositado de Ni-Mo apenas os picos de difração do substrato apareceram, esse resultado pode ser devido a fina espessura desse depósito ou a deposição somente de espécies amorfas de Ni e Mo.

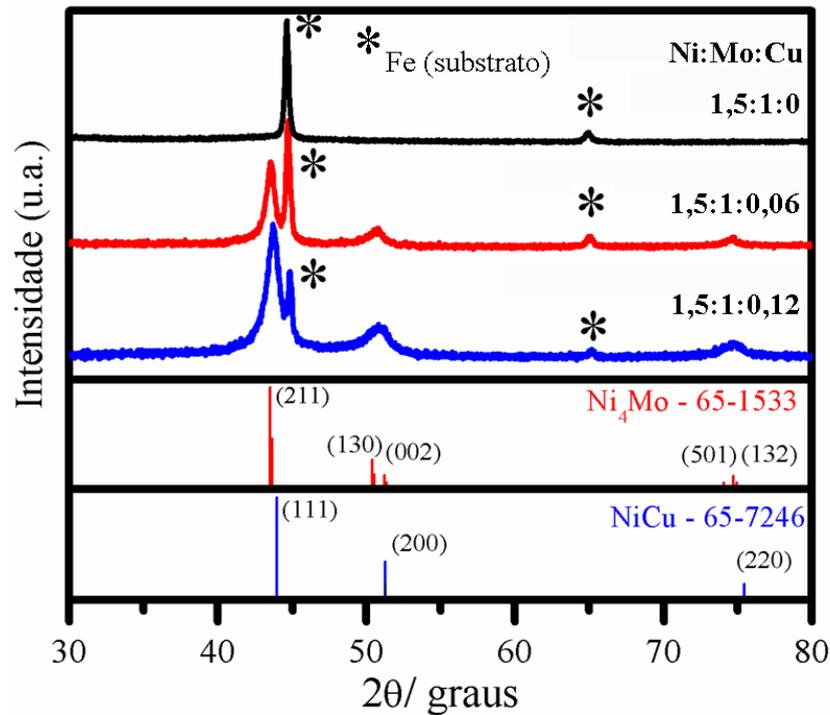


FIGURA 26 - Difratomogramas de raios X dos revestimentos obtidos nos banhos de proporções molares 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  sobre substrato de aço.

#### 4.10. Avaliação da atividade catalítica para a RDH dos depósitos de Ni-Mo-Cu

Os revestimentos Ni-Mo-Cu apresentaram ótima resistência mecânica e química em solução alcalina concentrada, assim optou-se por estudar a atividade catalítica em um eletrólito de KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  que é o eletrólito normalmente utilizado para a reação de desprendimento de hidrogênio.<sup>27,28,82</sup> Para comparação, a atividade do revestimento de Ni-Mo foi medida nas mesmas condições.

Na FIG. 27 estão apresentadas as curvas de polarização linear catódicas para os revestimentos de Ni-Mo-Cu e Ni-Mo sem correção da queda ôhmica. O potencial de equilíbrio foi medido considerando o potencial de circuito aberto (OCP, *Open Circuit Potential*) dos revestimentos na solução eletrolítica de KOH monitorado durante 5 min, assim o sobrepotencial foi calculado utilizando a equação  $\eta$  (V) =  $E_{\text{medido}} - E_{\text{equilíbrio}}$ , onde  $E_{\text{equilíbrio}}$  foi o potencial de circuito aberto medido.

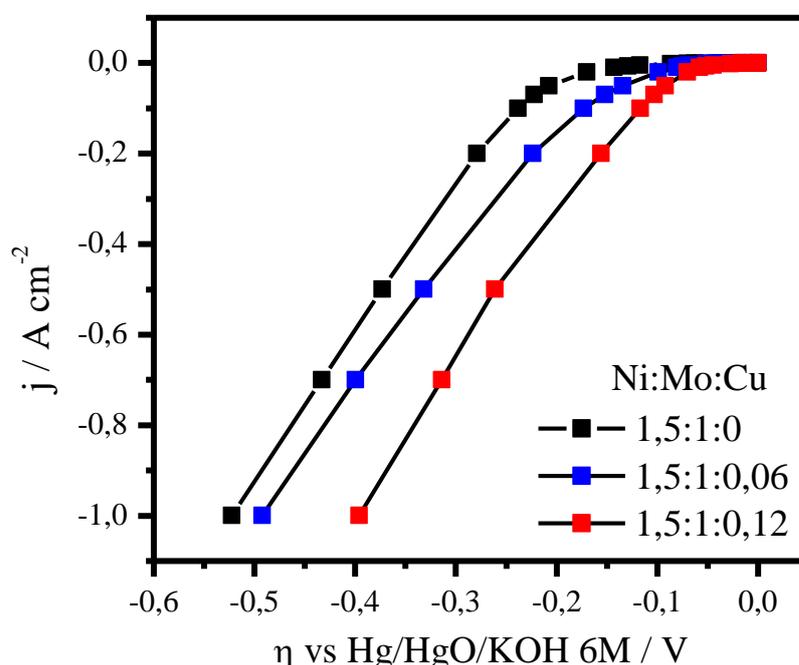


FIGURA 27 - Curvas de polarização linear catódicas ponto a ponto para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu. Curvas galvanostáticas obtidas ponto a ponto no intervalo de densidades de corrente de  $-1 \times 10^{-6}$  a  $-1,0 \text{ A.cm}^{-2}$  em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

As curvas de polarização para os três eletrodos apresentaram um comportamento segundo Tafel que indica uma reação de desprendimento de hidrogênio controlada puramente pela cinética<sup>28</sup>. Pode ser observado que o início da RDH ocorreu em sobrepotenciais mais positivos para os eletrodos de Ni-Mo-Cu em comparação aquele de Ni-Mo (100 mV a menos de sobrepotencial que para o revestimento de Ni-Mo-Cu obtido no banho

1,5:1:0,12). Adicionalmente, as densidades de corrente catódicas em um mesmo sobrepotencial, que é proporcional a velocidade de desprendimento de hidrogênio, foram maiores para os eletrodos de Ni-Mo-Cu.

Como exemplo, a densidade de corrente para revestimento de Ni-Mo-Cu obtido no banho de proporção molar 1,5:1:0,12 no sobrepotencial de -250 mV vs Hg/HgO é de  $-472 \text{ mA cm}^{-2}$  que é maior que a densidade obtida para Ni-Mo no mesmo sobrepotencial, que foi de  $-0,135 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ou seja, a atividade eletrocatalítica para a RDH no eletrodo Ni-Mo-Cu foi melhorada notavelmente pela introdução de Cu quando se comparado ao eletrodo de Ni-Mo. Aparentemente, o desempenho aprimorado do eletrodo Ni-Mo-Cu para a RDH é atribuído à sua composição química e microestrutura.

A partir das curvas de polarização mostrado na FIG. 27 foram construídos os diagramas de Tafel para as regiões de baixo sobrepotencial que estão apresentados na FIG. 28 e estimados alguns parâmetros cinéticos como a inclinação de Tafel (b) e a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) calculados a partir da equação de Tafel (EQ. 8), esses parâmetros estão apresentados na TAB. 6.

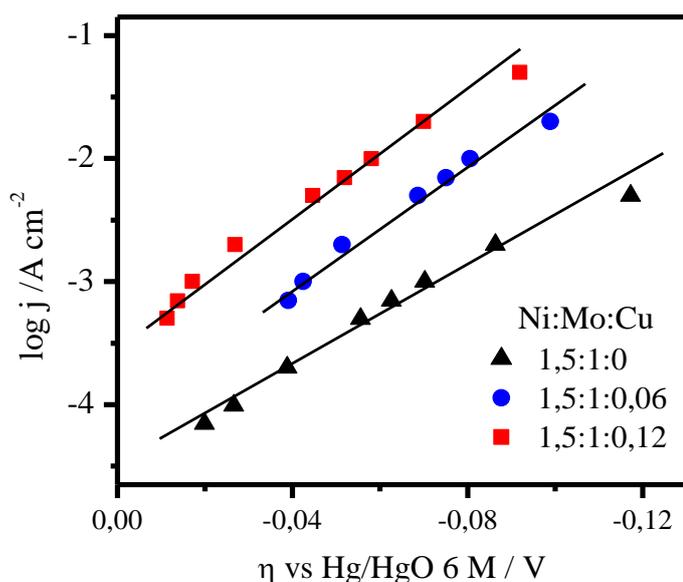


FIGURA 28 - Retas de Tafel para os depósitos obtidos nos banhos de razões molares de 1,5:1:0 (Ni:Mo), 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Na TAB. 6 pode-se observar que a densidade de corrente de troca para RDH nos revestimentos de Ni-Mo-Cu foram maiores do que a do eletrodo de Ni-Mo, isso indica que a atividade intrínseca do revestimento de liga de Ni-Mo-Cu é superior ao do revestimento Ni-Mo. O aumento da atividade intrínseca do material pode ser correlacionado com a etapa de adsorção de hidrogênio da RDH. Como mostrado pelo gráfico de *Volcano* na FIG. 3 o Ni apresenta elevada energia livre de adsorção de hidrogênio fazendo com que interaja fortemente com estes átomos, dificultando assim a etapa de dessorção de hidrogênio e reduzindo a velocidade da RDH. Por outro lado, o Cu interage com o hidrogênio fracamente, não conseguindo estabilizar o estado intermediário reduzindo a velocidade da reação.<sup>20</sup> A junção dos átomos de Ni e Cu leva a um material que apresenta nem muito fortes ou nem fracas energias de ligação para o átomo de hidrogênio, tornando as etapas de adsorção e dessorção de hidrogênio mais rápidas em comparação aquelas do revestimento de Ni-Mo.

TABELA 6 - Parâmetros cinéticos para a RDH sobre os depósitos obtidos nos banhos de proporções molares 1,5:1:0, 1,5:1:0,06 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> e 25 °C

| Ni:Mo:Cu   | -b<br>(mVdec <sup>-1</sup> ) | j <sub>0</sub><br>(μAcm <sup>-2</sup> ) | -η <sub>100</sub><br>(mV) |
|------------|------------------------------|---|---------------------------|
| 1,5:1:0    | 44,43                        | 25                                      | 239                       |
| 1,5:1:0,06 | 37,2                         | 71                                      | 173                       |
| 1,5:1:0,12 | 42,1                         | 4,0x10 <sup>2</sup>                     | 116                       |

Por meio da inclinação de Tafel pode ser sugerido o mecanismo predominante para a RDH. As inclinações em torno de -40 mV dec<sup>-1</sup> para os depósitos de Ni-Mo-Cu e Ni-Mo mostradas na TAB. 5 sugerem Volmer-

Heyrovsky com a etapa de Heyrovsky sendo a determinante de velocidade para a RDH sobre estes eletrodos.

Na FIG. 29 estão apresentados os diagramas de Nyquist e Bode para o revestimento obtido no banho 4:2:1 de melhor atividade catalítica, em solução de KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> em 25 °C. As medidas foram efetuadas com uma perturbação de  $\pm 10$  mV sobre os potenciais aplicados de -0,95, -0,975 e -1,0 V Vs Hg/HgO referentes aos sobrepotenciais para RDH de -25, -50 e -75 mV, juntamente com as curvas do ajuste utilizando o circuito 2CTS (FIG. 20c) no intervalo de frequências de 10 mHz a 10 kHz. As medidas de EIE foram efetuadas nos primeiros sobrepotenciais para a RDH onde os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio na superfície dos eletrodos são descritos pelo EIE.

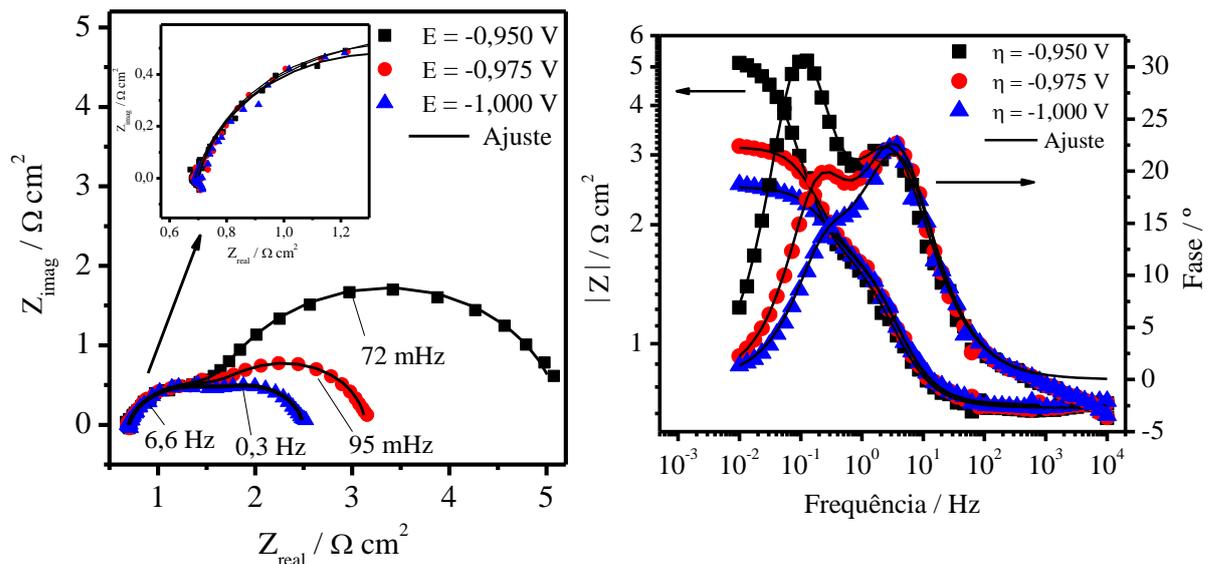


FIGURA 29: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) de espectroscopia de impedância eletroquímica para o filme de Ni-Mo-Cu obtido no banho na proporção molar 1,5:1:0,12 em solução de KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> com perturbação de  $\pm 10$  mV sobre os potenciais de -0,95, -0,975, -1,00 V no intervalo de frequências de 10 mHz a 10 kHz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste.

No diagrama de Nyquist e Bode para o revestimento de Ni-Mo-Cu mostrados na FIG. 29 pode ser observado a contribuição de dois semicírculos

(duas constantes de tempo), sendo o semicírculo em maiores frequências (detalhe inserido na FIG. 29a) praticamente não afetado pelo aumento do potencial aplicado. Considerando estes resultados, o modelo 2CTS (FIG. 20c) foi escolhido para descrever este sistema visto que somente uma das duas constantes de tempo, a  $\tau_2(CPE_2 - R_2)$ , é relacionado com a cinética da RDH, sendo a primeira constante de tempo (independente do potencial aplicado) associada apenas a processos oriundos da porosidade e/ou rugosidade da superfície do eletrodo.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados com o modelo 2CTS (FIG. 20b) estão mostrados na TAB. 7, incluindo os valores de Q e n associados ao CPE e os valores de  $\chi^2$ , que expressam a variação entre os dados experimentais e do ajuste. Para calcular os valores das capacitâncias equivalentes ( $C_1$  e  $C_2$ ) a partir dos parâmetros de  $CPE_1$  e  $CPE_2$  utilizou-se a EQ. 18.

TABELA 7: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIE para o depósito de Ni-Mo-Cu obtido no banho na proporção molar 1,5:1:0,12, utilizando um circuito equivalente com duas constantes de tempo em série (2CTP).

| E<br>(V) | $\chi^2$ | $R_s$<br>$\Omega\text{cm}^2$ | $R_1$<br>$\Omega\text{cm}^2$ | $R_2$<br>$\Omega\text{cm}^2$ | CPE <sub>1</sub>        |      | CPE <sub>2</sub>        |      | $C_1$<br>$\text{Fcm}^{-2}$ | $C_2$<br>$\text{Fcm}^{-2}$ |
|----------|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|------|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|
|          |          |                              |                              |                              | Q<br>$\text{F s}^{n-1}$ | n    | Q<br>$\text{F s}^{n-1}$ | n    |                            |                            |
| -0,95    | 4E-4     | 0,68                         | 1,0                          | 3,4                          | 0,13                    | 0,82 | 0,83                    | 0,99 | 0,068                      | 0,82                       |
| -0,975   | 3E-4     | 0,69                         | 1,4                          | 1,0                          | 0,84                    | 0,98 | 0,11                    | 0,85 | 0,82                       | 0,064                      |
| -1,0     | 2E-4     | 0,71                         | 0,93                         | 0,8                          | 0,75                    | 0,94 | 0,08                    | 0,95 | 0,69                       | 0,067                      |

A partir da TAB. 7 observa-se que o aumento do potencial aplicado pouco afetou o valor de  $R_1$  (valores próximos de  $1,0 \Omega \text{ cm}^2$ ), entretanto o valor de  $R_2$  diminuiu de 3,4 para  $0,8 \Omega \text{ cm}^2$ . Por outro lado, o valor da capacitância equivalentes  $C_1$  aumentou uma ordem de grandeza (de  $0,068$  para  $0,69 \text{ F cm}^{-2}$ ) enquanto o valor de  $C_2$  diminuiu de 0,82 para  $0,067 \text{ F cm}^{-2}$ . O maior valor da resistência  $R_2$  que, nesse caso, é associado à resistência de transferência de carga (etapa de Heyrovsky) em relação a  $R_1$ , a princípio indica que a etapa de Heyrovsky é a determinante de velocidade. Por tanto, o mecanismo da RDH sobre os eletrodos de Ni-Mo-Cu se processa por Volmer-Heyrovsky com Heyrovsky a etapa determinante de velocidade.<sup>45</sup>

#### **4.11. Avaliação do efeito da temperatura na atividade catalítica para a RDH**

A avaliação do efeito da temperatura sobre a atividade catalítica do revestimentos foi avaliada por curvas de polarização linear catódicas no intervalo de potenciais de -0,9 a -1.2 V vs Hg/HgO em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  nas temperaturas de 293, 303, 313, 323 e 333 K para o depósito obtido no banho de razão molar 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu e para o revestimento de Ni-Mo (FIG. 30). O potencial de equilíbrio foi medido considerando o potencial de circuito aberto (OCP) dos revestimentos na solução eletrolítica de KOH monitorado durante 5 min, com o  $\eta \text{ (V)} = E_{\text{medido}} - E_{\text{equilíbrio}}$ .

Nota-se que para ambos os revestimentos o aumento da temperatura do eletrólito leva a um pronunciado efeito sobre a velocidade da RDH. O efeito da temperatura é mais pronunciado para o revestimento de Ni-Mo-Cu, uma vez que uma variação de 40 K levou a um aumento na densidade de corrente de  $225 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $550 \text{ mA cm}^{-2}$ , considerando o sobrepotencial de -250 mV. No entanto, para a liga Ni-Mo a densidade de corrente passou de  $-90 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $-225 \text{ mA cm}^{-2}$ , no mesmo sobrepotencial. A maior densidade de corrente obtida

para o depósito de Ni-Mo-Cu em comparação a de Ni-Mo reflete a menor energia de ativação que Ni-Mo-Cu apresenta para RDH.

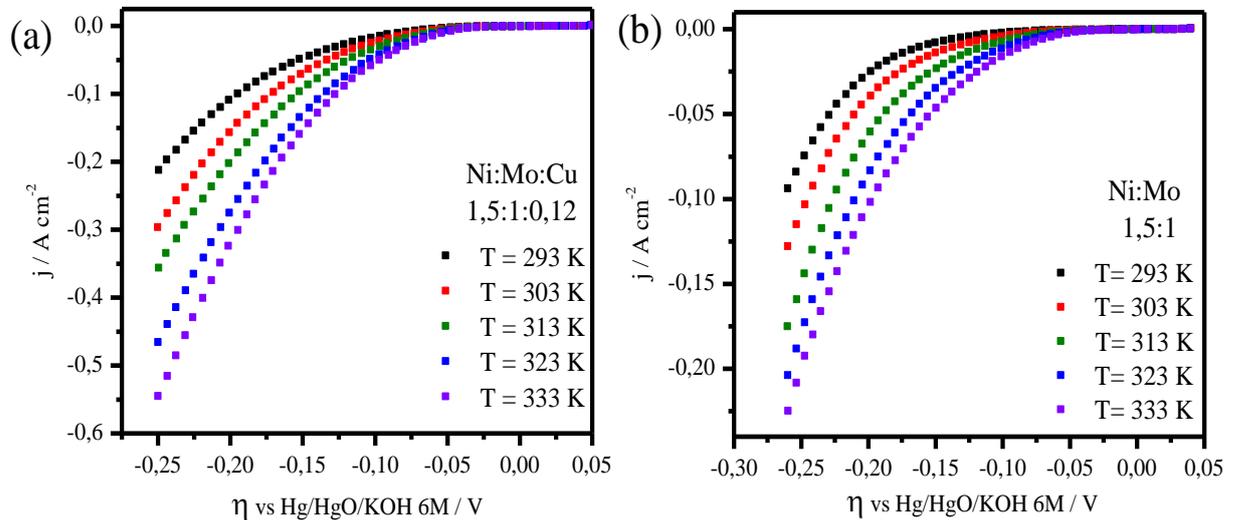


FIGURA 30 - Influencia da temperatura do eletrólito sobre a atividade catalítica dos revestimentos (a)Ni-Mo-Cu 1,5:1:0,12 e (b) Ni-Mo 1,5:1. Curvas de polarização catódicas em KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup>.

Para ambos os revestimentos foram construídas as curvas de Tafel referentes às curvas de polarização mostradas na FIG. 30 e a partir destas foram calculadas as densidades de corrente de troca ( $j_0$ ) que são diretamente proporcionais as constantes cinéticas para cada temperatura. A curva obtida fazendo  $\log j_0$  vs  $T^{-1}$  exibe uma relação linear (FIG. 31) possibilitando a obtenção da energia de ativação eletroquímica para a RDH, que pode ser calculada usando uma equação de Arrhenius modificada mostrada na equação abaixo.<sup>80</sup>

$$\log j_0 = \log A - \Delta E_{\text{ativ.}} / 2,303RT \quad (\text{EQ. 19})$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura e  $\Delta E_{\text{ativ}}$  é a energia de ativação. O valor de  $E_{\text{ativ}}$  encontrado para o revestimento Ni-Mo-Cu foi de 32,8 kJ mol<sup>-1</sup> enquanto para Ni-Mo foi de 58,7 kJ.mol<sup>-1</sup>. Xia et al.<sup>28</sup> encontraram valores de  $\Delta E_{\text{ativ}}$  de 21 kJ mol<sup>-1</sup> e 36 kJ mol<sup>-1</sup> para revestimentos de Ni-Mo-Cu e

Ni-Mo, respectivamente. Já Krstajic et al.<sup>63</sup> encontrou o valor de  $59,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  para  $\Delta E_{\text{ativ}}$  do eletrodo de Ni-Mo.

Como já esperado a energia de ativação para Ni-Mo-Cu foi menor quando comparado com Ni-Mo, mostrando que a presença de Cu nos revestimentos realmente melhora a suas atividades catalítica, o que sugere a existência interações sinérgicas entre Ni, Mo e Cu.<sup>28</sup>

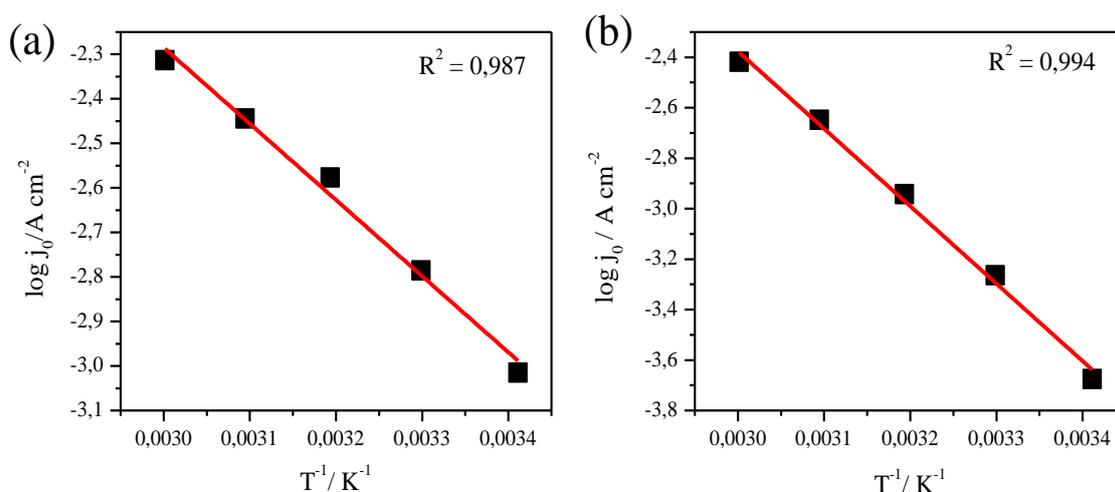


FIGURA 31 - Gráfico de Arrhenius para os revestimentos Ni-Mo-Cu (a) e Ni-Mo (b).

#### 4.12. Análise de eletrólise contínua

Para o revestimento de Ni-Mo-Cu com melhor atividade catalítica e para o eletrodo de Ni-Mo o desempenho como catalisadores para a eletrólise contínua da água foi avaliado por croptenciometria na densidade de corrente de  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  por 48 h em solução de KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Como mostrado na FIG. 32 os dois eletrodos possuem perfis muito semelhantes no processo de eletrólise, mas o eletrodo de Ni-Mo-Cu apresenta um potencial de 80 mV mais positivo em comparação ao eletrodo de Ni-Mo, indicando que a presença de Cu melhora a atividade catalítica do eletrodo. Nota-se ainda que nas primeiras 8 hs de eletrólise o potencial para manter a densidade de corrente em ambos os eletrodos, variou apenas 20 mV para potenciais mais

negativos, permanecendo esse potencial quase constante até as 48 h de eletrólise. Essa pequena variação de potencial mostra que ambos os eletrodos são bastante estáveis e não sofrem grandes desgastes de material pelo processo de desprendimento de hidrogênio. A variação de potencial medido nas primeiras 8 h indica um pequeno processo de desativação do eletrodo que, nesse caso, pode estar correlacionado ao envenenamento da superfície do eletrodo pela eletrodeposição de eventuais impurezas na solução eletrolítica.<sup>31,83</sup>

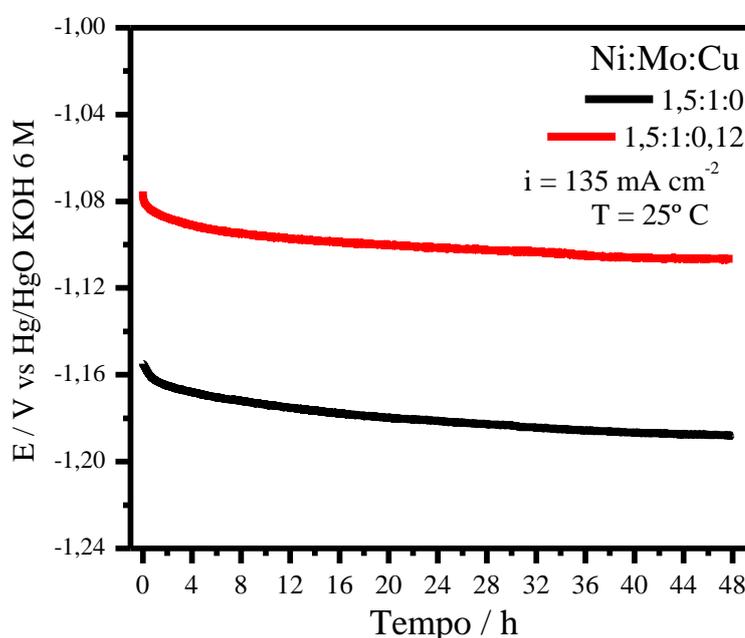


FIGURA 32 - Curva da variação do potencial pelo tempo em uma densidade de corrente constante de  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  em 48 para o depósito obtido no banho 1,5:1:0 e 1,5:1:0,12 de Ni:Mo:Cu em KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> e 25° C.

Por meio de todas as caracterizações em relação à atividade eletrocatalíticas dos revestimentos de Ni-Mo-Cu pode-se inferir que esses eletrodos podem vir a ser utilizado como eletrocatalisadores para a produção de H<sub>2</sub> em maior escala pela eletrólise alcalina da água visto que esse material apresenta boa estabilidade em soluções alcalinas concentradas, baixo sobrepotencial para RDH e baixo preço.

## 5. CONCLUSÕES

Os revestimentos de Mo-Zn-Cu exibiram diferentes estruturas dependendo da quantidade de  $\text{MoO}_4^{2-}$  nos banhos de deposição, essas estruturas eram em forma de couve-flor e compactas, e com o aumento da concentração de Mo(VI) nos banhos deposição, passaram a ser bem menos compactas.

A partir dos difratogramas de DRX para os depósitos do sistema Mo-Zn-Cu obtidos em -1,5 V pode-se inferir que os revestimentos de Mo-Zn-Cu são uma mistura de fases intermetálicas entre Cu e Zn e fases amorfas entre Mo e Cu, além de espécies oxidadas de molibdênio com características totalmente amorfas. Por outro lado, os depósitos obtidos em  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  não apresentaram picos de fases metálicas formadas entre Cu e Zn, e a ausência dessas fases contribuiu diretamente para a resistência química desses revestimentos possibilitando sua aplicação como catodo para a RDH.

Os depósitos de Mo-Zn-Cu obtidos em  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  com maiores quantidades de Mo exibiram as melhores atividades eletrocatalíticas para RDH, sendo que correntes da ordem de  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  foram obtidas em -300 mV de sobrepotencial para o depósito obtido no banho de razão molar 4:2:1 de Mo:Zn:Cu. As inclinações de Tafel próximas ao valor de  $-116,3 \text{ mV dec}^{-1}$  e a espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram um mecanismo do tipo Volmer-Heyrovsk com a etapa de Heyrovsky a determinante de velocidade para a RDH.

Já os depósitos de Ni-Mo-Cu exibiram uma morfologia compacta, irregular e com contornos de grãos bem definidos, sendo estes em formas piramidais e arredondados de diferentes tamanhos. Em contraste, a superfície do revestimento de Ni-Mo foi bastante lisa com grãos tão pequenos que não pôde ser visto com as magnificações aplicadas.

Os difratogramas de DRX indicaram a formação de fases como  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  e  $\text{NiCu}$ . Os depósitos obtidos nos banhos com maiores concentrações de  $\text{Cu(II)}$  exibiram melhores propriedades eletrocatalíticas para RDH, sendo que correntes da ordem de  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  foram obtidas em  $-116 \text{ mV}$  de sobrepotencial. As inclinações de Tafel próximas a  $38 \text{ mV.dec}^{-1}$  e a espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram um mecanismo do tipo Volmer-Heyrovsk com a etapa de Heyrovsky sendo a determinante de velocidade para a reação de RDH.

Em resumo, os filmes de Ni-Mo-Cu exibiram as melhores atividade eletrocatalítica e estabilidade para a RDH comparativamente aos filmes de Mo-Zn-Cu, o que já era esperado em vista das ótimas propriedades eletrocatalíticas do níquel.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VEZIROĞLU, T. N.; ŞAHİN, S.; 21st Century's energy: Hydrogen energy system. *Energy Convers. Manag.* **49**(7),1820-1831, 2008.
2. BALAT, M.; Bioethanol as a vehicular fuel: A critical review. *Energy Sources.* **31**(14),1242-1255, 2009.
3. LUO, Z.; MIAO, R.; HUAN, T. D.; MOSA, I. M.; POYRAZ, A. S.; ZHONG, W.; CLOUD, J. E.; KRIZ, D. A.; THANNEERU, S.; HE, J.; ZHANG, Y.; RAMPRASAD, R.; SUIB, S. L.; Mesoporous MoO-x material as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions. *Adv. Energy Mater.* **6**(16), 2016.
4. KAPDAN, I. K.; KARGI, F.; Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.* **38**(5),569-582, 2006.
5. BALAT, H.; KIRTAY, E.; Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. *Int. J. Hydrogen Energy.* **35**(14),7416-7426, 2010.
6. VENKATA MOHAN, S.; VIJAYA BHASKAR, Y.; SARMA, P. N.; Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia. *Water Res.* **41**(12),2652-2664, 2007.
7. CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS; Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários, 2010.
8. YOLCULAR, S.; Hydrogen production for energy use in European Union Countries and Turkey. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **31**(15),1329-1337, 2009.
9. RAFFI, S. A.; MASSUQUETTI, A.; ALVES, T. W.; Os investimentos estatais na geração de hidrogênio no Brasil. *Rev. Eletronica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.* **16**,3099-3112, 2013.
10. DOS SANTOS, K. G.; ECKERT, C. T.; DE ROSSI, E.; BARICCATTI, R. A.; FRIGO, E. P.; LINDINO, C. A.; ALVES, H. J.; Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **68**(July 2016),563-571, 2017.
11. ZHAO, S.; HUANG, J.; LIU, Y.; SHEN, J.; WANG, H.; YANG, X.; ZHU, Y.; LI, C.; Multimetallic Ni-Mo/Cu nanowires as nonprecious and efficient full water splitting catalyst. *J. Mater. Chem. A.* **5**(8),4207-4214, 2017.
12. GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; DUCH, M.; ESTEVE, J.; VALLÉS, E.;

- Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation. *Electrochim. Acta.* **51**(16),3214-3222, 2006.
13. KUBLANOVSKY, V. S.; YAPONTSEVA, Y. S.; Electrocatalytic properties of Co-Mo alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte. *Electrocatalysis.* **5**(4),372-378, 2014.
  14. BUDMAN, E.; VENTURES, D.; Alkaline noncyanide zinc plating. *Met. Finish.* (February),60-63, 1995.
  15. LEROY, R. L.; Industrial water electrolysis: Present and future. *Int. J. Hydrogen Energy.* **8**(6),401-417, 1983.
  16. SANTOS, D. M. F.; SEQUEIRA, C. A. C.; FIGUEIREDO, J. L.; Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim. Nova.* **36**(8),1176-1193, 2013.
  17. WANG, M.; WANG, Z.; GONG, X.; GUO, Z.; The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **29**,573-588, 2014.
  18. BALAT, M.; Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int. J. Hydrogen Energy.* **33**(15),4013-4029, 2008.
  19. CARMO, M.; FRITZ, D. L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D.; A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy.* **38**(12),4901-4934, 2013.
  20. MORALES-GUIO, C. G.; STERN, L.-A.; HU, X.; Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.* **43**(18),6555-6569, 2014.
  21. MARCETA KANINSKI, M. P.; 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. *Int. J. Hydrogen Energy.* **36**(9),5227-5235, 2011.
  22. MAUER, A. E.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J.; The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis. *Electrochim. Acta.* **52**(11),3505-3509, 2007.
  23. BOCCA, C.; BARBUCCI, A.; CERISOLA, G.; The influence of surface finishing on the electrocatalytic properties of nickel for the oxygen evolution reaction (OER) in alkaline solution. **23**(4),939-960, 1998.
  24. CASCIANO, P. N. S.; BENEVIDES, R. L.; SANTANA, R. A. C.; CORREIA, A. N.; DE LIMA-NETO, P.; Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction. *J. Alloys Compd.* **723**,164-171, 2017.
  25. SANCHES, L. S.; DOMINGUES, S. H.; CARUBELLI, A.; MASCARO, L. H.; Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions. *J. Braz. Chem. Soc.* **14**(4),556-563, 2003.

26. NAVARRO-FLORES, E.; CHONG, Z.; OMANOVIC, S.; Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *J. Mol. Catal. A Chem.* **226**(2),179-197, 2005.
27. WANG, K.; XIA, M.; XIAO, T.; LEI, T.; YAN, W.; Metallurgically prepared NiCu alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Mater. Chem. Phys.* **186**,61-66, 2017.
28. XIA, M.; LEI, T.; LV, N.; LI, N.; Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Cu alloy coating electrode. *Int. J. Hydrogen Energy.* **39**(10),4797-4802, 2014.
29. JAKSIC, M. M.; Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer-engel theory for bonding in metals and intermetallic phases. *Electrochim. Acta.* **29**(11),1539-1550, 1984.
30. KITA, H.; KURISU, T.; Electrocatalysis by d and sp metals. *J. Res. Inst. Catal.* **21**(3),200-246, 1973.
31. CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O.; Electrolytic hydrogen evolution kinetics and its relation to the electronic and adsorptive properties of the metal. *J. Chem. Phys.* **26**(3),532-541, 1957.
32. AZIZI, O.; JAFARIAN, M.; GOBAL, F.; HELI, H.; MAHJANI, M. G.; The investigation of the kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on tin. *Int. J. Hydrogen Energy.* **32**(12),1755-1761, 2007.
33. CONWAY, B. E.; GILEADI, E.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; Significance of nonsteady-state A-C and D-C measurements in electrochemical adsorption kinetics. *J. Electrochem. Soc.* **112**(3),341, 1965.
34. ANTOZZI, A. L.; BARGIONI, C.; IACOPETTI, L.; MUSIANI, M.; VÁZQUEZ-GÓMEZ, L.; EIS study of the service life of activated cathodes for the hydrogen evolution reaction in the chlor-alkali membrane cell process. *Electrochim. Acta.* **53**(25),7410-7416, 2008.
35. VETTER, K. J.; *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects.* New York, NY: ACADEMIC PRESS; 1967.
36. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* 2nd ed. New York, NY: JOHN WILEY & SONS, INC.; 2001.
37. NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADOTTIR, A.; KITCHIN, J. R.; CHEN, J. G.; PANDELOV, S.; STIMMING, U.; Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J. Electrochem. Soc.* **152**(3),J23, 2005.
38. SHERVEDANI, R. K.; LASIA, A.; Study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Mo-P electrodes in alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.* **145**(7),2219, 1998.
39. KRSTAJIĆ, N. V.; LAČNJEVAC, U.; JOVIĆ, B. M.; MORA, S.; JOVIĆ,

- V. D.; Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part II: The Ni-MoO<sub>2</sub> coatings electrodeposited from nickel chloride-ammonium chloride bath containing MoO<sub>2</sub> powder particles. *Int. J. Hydrogen Energy*. **36**(11),6450-6461, 2011.
40. KRSTAJIĆ, N. V.; GAJIĆ-KRSTAJIĆ, L.; LAČNJEVAC, U.; JOVIĆ, B. M.; MORA, S.; JOVIĆ, V. D.; Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: The Ni-MoO<sub>x</sub> coatings electrodeposited from Watt's type bath containing MoO<sub>3</sub> powder particles. *Int. J. Hydrogen Energy*. **36**(11),6441-6449, 2011.
41. STASZAK-JIRKOVSKÝ, J.; MALLIAKAS, C. D.; LOPES, P. P.; DANILOVIC, N.; KOTA, S. S.; CHANG, K.-C.; GENORIO, B.; STRMCNIK, D.; STAMENKOVIC, V. R.; KANATZIDIS, M. G.; MARKOVIC, N. M.; Design of active and stable Co–Mo–S<sub>x</sub> chalcogenes as pH-universal catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nat. Mater.* **15**(2),197-203, 2015.
42. GONZALEZ, E. R.; AVACA, L. A.; TREMILIOSI-FILHO, G.; MACHADO, S. A. S.; FERREIRA, M.; Hydrogen evolution reaction on Ni-S electrodes in alkaline solutions. *Int. J. Hydrog. Energy*. **19**(1),17-21, 1994.
43. ZHENG, Z.; LI, N.; WANG, C. Q.; LI, D. Y.; ZHU, Y. M.; WU, G.; Ni-CeO<sub>2</sub> composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy*. **37**(19),13921-13932, 2012.
44. DALLA CORTE, D. A.; TORRES, C.; CORREA, P. D. S.; RIEDER, E. S.; MALFATTI, C. D. F.; The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*. **37**(4),3025-3032, 2012.
45. HERRAIZ-CARDONA, I.; ORTEGA, E.; PÉREZ-HERRANZ, V.; Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits. *Electrochim. Acta*. **56**(3),1308-1315, 2011.
46. SUFFREDINI, H. B.; CERNE, J. L.; CRNKOVIC, F. C.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; CARLOS, Ä.; SA, U. DE; PAULO, Ä.; Recent developments in electrode materials for water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. **25**,415-423, 2000.
47. MACHADO, S. A. S.; TIENGO, J.; DE LIMA NETO, P.; AVACA, L. A.; A novel procedure in the galvanic deposition of Zn alloys for the preparation of large area Ni and Ni-Co surfaces. *J. Appl. Electrochem.* **26**(4),431-437, 1996.
48. SANCHES, L. S.; DOMINGUES, S. H.; MARINO, C. E. B.; MASCARO, L. H.; Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings. *Electrochem. commun.* **6**(6),543-548, 2004.
49. ASSIS, O. B. G.; CRNKOVIC, F. C.; MACHADO, R.; AVACA, L. A.;

- FERRANTE, M.; MACHADO, S. A. S.; Powder metallurgy processing of Ni-Co base electrodes for application in water electrolysis. *Mater. Sci. Forum.* **299-300**,371-375, 1999.
50. CORREIA, A. N.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni-Co ultramicroelectrodes. *Electrochem. commun.* **1**,600-604, 1999.
51. DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A.; PLATA-TORRES, M.; TORRES-HUERTA, A. M.; ARCE-ESTRADA, E. M.; HALLEN-LÓPEZ, J. M.; Kinetic study of hydrogen evolution reaction on Ni<sub>30</sub>Mo<sub>70</sub>, Co<sub>30</sub>Mo<sub>70</sub>, Co<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> and Co<sub>10</sub>Ni<sub>20</sub>Mo<sub>70</sub> alloy electrodes. *Mater. Charact.* **55**(1),83-91, 2005.
52. BELTOWSKA-LEHMAN, E.; CHASSAING, E.; VU QUANG, K.; Electrodeposition of Ni-Cu-Mo ternary alloys from citrate electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* **21**(7),606-611, 1991.
53. BELTOWSKA-LEHMAN, E.; Electrodeposition of protective Ni-Cu-Mo coatings from complex citrate solutions. *Surf. Coatings Technol.* **151-152**,440-443, 2002.
54. BELTOWSKA-LEHMAN, E.; OZGA, P.; CHASSAING, E.; Pulse electrodeposition of Ni-Cu-Mo alloys. *Surf. Coatings Technol.* **78**(1-3),233-237, 1996.
55. LUO, D.; HU, W.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, G.; Study on amorphous Ni-Mo-Fe-Zn coating electrocatalyst for hydrogen evolution in alkaline solution. *J. Mater. Sci. Technol.* **12**(3),190-194, 1996.
56. 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. *Int. J. Hydrogen Energy.* **29**(3),249-254, 2004.
57. GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G.; *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. 1st ed. New York, NY: Springer; 2011.
58. ZENG, Y.; LI, Z.; MA, M.; ZHOU, S.; In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys. *Electrochem. commun.* **2**(1),36-38, 2000.
59. MARLOT, A.; KERN, P.; LANDOLT, D.; Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni-rich electrolytes. *Electrochim. Acta.* **48**(1),29-36, 2002.
60. PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D.; Induced codeposition III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron. *J. Electrochem. Soc.* **144**(5),1672-1680, 1997.
61. BIRRY, L.; LASIA, A.; Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **34**(7),735-749, 2004.
62. MOUSAVI, R.; BAHROLOLOOM, M. E.; DEFLORIAN, F.; ECCO, L.;

- Improvement of corrosion resistance of Ni-Mo alloy coatings: Effect of heat treatment. *Appl. Surf. Sci.* **364**,9-14, 2016.
63. KRSTAJIC, N. V.; JOVIC, V. D.; GAJIC-KRSTAJIC, L.; JOVIC, B. M.; ANTOZZI, A. L.; MARTELLI, G. N.; Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *Int. J. Hydrogen Energy.* **33**(14),3676-3687, 2008.
64. KAZIMIERCZAK, H.; OZGA, P.; SOCHA, R. P.; Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions. *Electrochim. Acta.* **104**,378-390, 2013.
65. GOTOU, M.; ARAKAWA, T.; WATANABE, N.; HARA, T.; TOMITA, T.; HASHIMOTO, A.; TAKANASHI, H.; KOIWA, I.; Copper-molybdenum source ratio and complexing agent for high molybdenum content in electrodeposited cu-mo. *J. Electrochem. Soc.* **161**(12),D628-D631, 2014.
66. SLUPSKA, M.; OZGA, P.; Electrodeposition of Sn-Zn-Cu alloys from citrate solutions. *Electrochim. Acta.* **141**,149-160, 2014.
67. SHIN, S.; PARK, C.; KIM, C.; KIM, Y.; PARK, S.; LEE, J. H.; Cyclic voltammetry studies of copper, tin and zinc electrodeposition in a citrate complex system for CZTS solar cell application. *Curr. Appl. Phys.* **16**(2),207-210, 2016.
68. SANCHES, L. S.; Estudo da eletrodeposição de ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W com aplicações tecnológicas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008, Tese de Doutorado.
69. GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E.; Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* **556**,137-145, 2003.
70. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Powder Diffraction File — PDF-2. Pennsylvania, ICDD, 2000.
71. JUSKENAS, R.; KARPAVICIENE, V.; PAKSTAS, V.; SELSKIS, A.; KAPOCIUS, V.; Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with d-mannitol. *J. Electroanal. Chem.* **602**(2),237-244, 2007.
72. KAZIMIERCZAK, H.; OZGA, P.; SWIATEK, Z.; BIELANSKA, E.; Characterisation of Zn-Mo alloy layers electrodeposited from aqueous citrate solution. *J. Alloys Compd.* **578**,82-89, 2013.
73. KUBISZTAL, J.; BUDNIOK, A.; LASIA, A.; Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder. *Int. J. Hydrogen Energy.* **32**(9),1211-1218, 2007.
74. LASIA, A.; RAMI, L.; Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al alloy electrodes. *J. applied Electrochem.* **22**,376, 1990.

75. HITZ, C.; LASIA, A.; Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **500**(1-2),213-222, 2001.
76. Y. CHOQUETTE, L. BROSSARD, A. LASIA, H. M.; Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on raney nickel composite coated electrode by AC impedance technique. *J. Electrochem. Soc.* **137**(6),1723-1730, 1990.
77. CASTRO, E. B.; DE GIZ, M. J.; GONZALEZ, E. R.; VILCHE, J. R.; An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes. *Electrochim. Acta.* **42**(6),951-959, 1997.
78. BONDARENKO A. S., RAGOISHA G. A. In *Progress in Chemometrics Research*, Pomerantsev A. L. Nova Science Publishers: New York, 89–102, 2005.
79. GIZ, M. J. D. E.; FERREIRA, M.; Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Zn and Ni-S cathodes \*. **23**,641-645, 1993.
80. BOCKRIS, J. O.; POTTER, E. C.; The mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction. *J. Electrochem. Soc.* **99**(4),169, 1952.
81. RAJ, I. A.; VASU, K. I.; Transition metal-based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution: Electrocatalysis on nickel-based ternary electrolytic codeposits. *J. Appl. Electrochem.* **22**(5),471-477, 1992.
82. HONG, S. H.; AHN, S. H.; CHOI, J.; KIM, J. Y.; KIM, H. Y.; KIM, H. J.; JANG, J. H.; KIM, H.; KIM, S. K.; High-activity electrodeposited NiW catalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **349**,629-635, 2015.
83. SAFIZADEH, F.; GHALI, E.; HOULACHI, G.; Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A Review. *Int. J. Hydrogen Energy.* **40**(1),256-274, 2015.