

Eletródos de Ni-Zn para produção de hidrogênio por eletrólise ácida

C. S. Torres*, C. F. Malfatti

Laboratório de Pesquisa em Corrosão – Departamento de Metalurgia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre - RS

(Recebido em 28/09/2014; revisado em 29/09/2014; aceito em 18/10/2014)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A produção de hidrogênio através da eletrólise da água tem um papel muito importante em países que possuem potencial para produzir energia elétrica de fontes renováveis. A eletrólise da água tem sido proposta para o uso da capacidade ociosa de usinas hidroelétricas. No entanto, visando à melhoria da eficiência do processo, pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de melhorar a catálise da reação de redução do hidrogênio a partir do desenvolvimento de eletrodos com melhor desempenho. Dessa forma, a seleção de materiais para eletrodos de baixo custo com boa atividade eletrocatalítica é necessária. No presente trabalho, estudou-se a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) empregando-se eletrodos de Ni e Ni-Zn. A caracterização morfológica dos eletrodos foi realizada através de MEV/ EDS e perfilometria e o comportamento eletroquímico foi avaliado a partir de curvas de polarização catódicas. Os resultados mostraram que a adição de Zn promove um aumento na atividade eletrocatalítica da HER, em comparação com eletrodo de níquel.

Palavras-chave: Ni-Zn; produção de hidrogênio; eletrólise.

Abstract:

Hydrogen production by electrolysis of water, have an important role in countries that have great renewable potential for electricity production. The electrolysis of water has been proposed to use the excess capacity of hydroelectric plants. However, to improve process efficiency, research has been undertaken to improve the catalytic reduction reaction of hydrogen from the development of electrodes with better performance. Thus, the selection of low cost electrode materials with good electrocatalytic activity is required. In this work, the hydrogen evolution reaction (HER) employing electrodes of Ni-Zn and Ni was investigated. Morphological characterization of the electrodes was performed using SEM/ EDX and profilometry and electrochemical behavior was evaluated by cathodic polarization curves. The results showed that the addition of Zn promotes the increase the electrocatalytic activity of HER compared to nickel electrode.

Keywords: Ni-Zn; hydrogen production; electrolysis.

1. Introdução

Uma importante técnica de produção de hidrogênio é a eletrólise da água. No entanto, esta técnica possui um custo elevado devido ao seu alto consumo de energia. Recentemente, tem havido um esforço considerável para uma produção de hidrogênio mais barata e eficaz. Para atingir este objetivo, é necessário escolher eletrodos e eletrólitos apropriados [1].

O custo de investimento de capital na eletrólise da água, atualmente, é considerado elevado, principalmente, devido ao uso de eletrodos à base de metais nobres (Pt, Ir, Ru). Trata-se, portanto, necessário desenvolver eletrodos para a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) sem a utilização de metais nobres. Eletrodos de Ni parecem ser os mais promissores, devido à sua alta atividade e preço competitivo. Ligas à base de Ni demonstraram elevada atividade eletrocatalítica na HER e exibem melhor capacidade

catalisadora do que somente Ni por causa do efeito de sinergia entre ligas [2]. Eletrodos de níquel-zinco co-depositados apresentaram atividades eletrocatalíticas eficientes para a HER (reação de desprendimento de hidrogênio) [1].

A reação de desprendimento de hidrogênio em solução aquosa é uma das reações do eletrodo mais amplamente estudada. A HER tem recebido muita atenção devido à sua importância eletroquímica. O custo do hidrogênio pode ser reduzido, diminuindo o sobrepotencial de reação do eletrodo. Apesar da eletrólise da água não ser o método mais barato de produção de hidrogênio, esse processo permite a obtenção de hidrogênio de alta pureza [3].

Neste contexto, o presente trabalho tem com objetivo avaliar as propriedades de eletrodos de Ni e Ni-Zn obtidos por eletrodeposição, estudando suas propriedades, visando à produção de hidrogênio por eletrólise da água em meio ácido

*Email: camilator@gmail.com (C. S. Torres)

2. Materiais e Métodos

Os eletrodos foram obtidos por eletrodeposição em substrato de aço AISI 1020 aço, com uma área superficial de $0,78 \text{ cm}^2$. Antes do processo de eletrodeposição, as amostras foram lixadas com lixa de carboneto de silício (granulometria de 200 a 2500) e posteriormente polidas com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$. As condições das eletrodeposições estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação das diferentes eletrodeposições utilizadas para obtenção dos eletrodos

Eletrodo	Composição e Procedimento
Ni	Solução de níquel tipo Watts, 20 min.
Ni-Zn	Solução de níquel tipo Watts + 20 g L^{-1} de ZnCl_2 (adicionado inicialmente ao banho), 20 min.

Os eletrodos foram preparados a partir de uma solução de níquel Watts ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 284 g L^{-1} , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g L^{-1} , H_3BO_3 40 g L^{-1} , Na_2SO_4 $0,1 \text{ g L}^{-1}$). Os filmes foram obtidos aplicando uma densidade de corrente de $0,04 \text{ A cm}^{-2}$ a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação mecânica.

Após a eletrodeposição, os eletrodos de Ni-Zn foram tratados em NaOH 1M durante 24 h e 48 h (processo de lixiviação). Os reagentes utilizados para a preparação do eletrólito foram de grau químico e não foram submetidos a uma purificação adicional.

Os revestimentos de Ni e Ni-Zn foram caracterizados quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV/ EDS) no microscópio Shimadzu modelo SSX-550 e análise de perfilometria (PRO500 3D).

O comportamento eletroquímico foi analisado através de curvas de polarização potenciodinâmicas a partir de potenciais catódicos, com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , utilizando um potenciostato EG&G PAR 273. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos, empregando-se como contra-eletródo um fio de platina e como eletródo de referência um eletródo de calomelano saturado (ECS).

3. Resultados e Discussão

A morfologia superficial dos eletrodos foi analisada usando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 1 mostra as micrografias superficiais dos eletrodos.

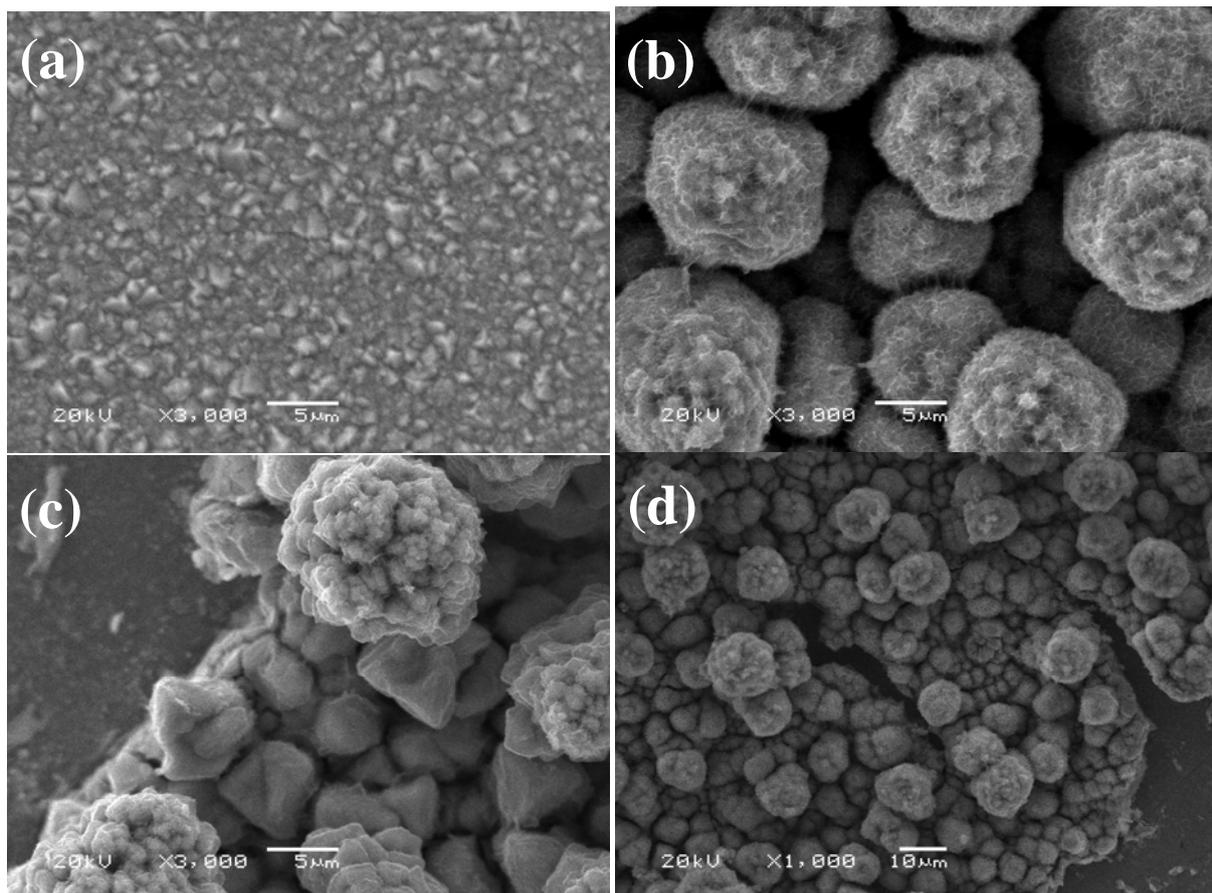


Figura 1. Micrografia da superfície dos eletrodos de (a) Níquel, (b) Ni-Zn antes da lixiviação, (c) Ni-Zn após 24h de lixiviação e (d) Ni-Zn após 48h de lixiviação

As micrografias obtidas mostram que a camada de níquel (Figura 1(a)) apresenta boa uniformidade. É possível observar a partir da Figura 1(b) que a camada eletrodepositada de Ni-Zn apresenta uma morfologia globular grosseira antes da lixiviação. A Figura 1(c) mostra a micrografia do eletrodo de Ni-Zn após 24h de lixiviação, a mesma apresenta uma superfície com partículas arredondadas com glóbulos esféricos incorporados a uma camada compacta mais interna. A imersão em solução alcalina, que promoveu a remoção parcial de Zn, alterou consideravelmente a morfologia do eletrodo, resultando em uma superfície com diversas rachaduras e muito mais porosa (Figura 1(d)).

A formação destas fissuras é muito importante na utilização de eletrodos, pois as fissuras, sendo preenchidas

com o eletrólito, aumentam a superfície interna, acessível à evolução de gás, que não seria possível em superfícies fechadas. Fissuras como as geradas pela lixiviação levam a caminhos de difusão suficientemente curtos de hidrogênio dissolvido, para a liberação mais rápida do gás evitando a acumulação de excesso de gás nos microporos [4], mas deve-se considerar que a lixiviação sofrida pelos eletrodos de Ni-Zn pode, além de aumentar a área superficial ativa, ocasionar parte da atividade dos eletrodos de devido à dezincificação.

Foram realizadas medidas de perfilometria para a caracterização topográfica dos eletrodos. A Figura 2 mostra as imagens tridimensionais obtidas no perfilômetro dos eletrodos de Ni e Ni-Zn.

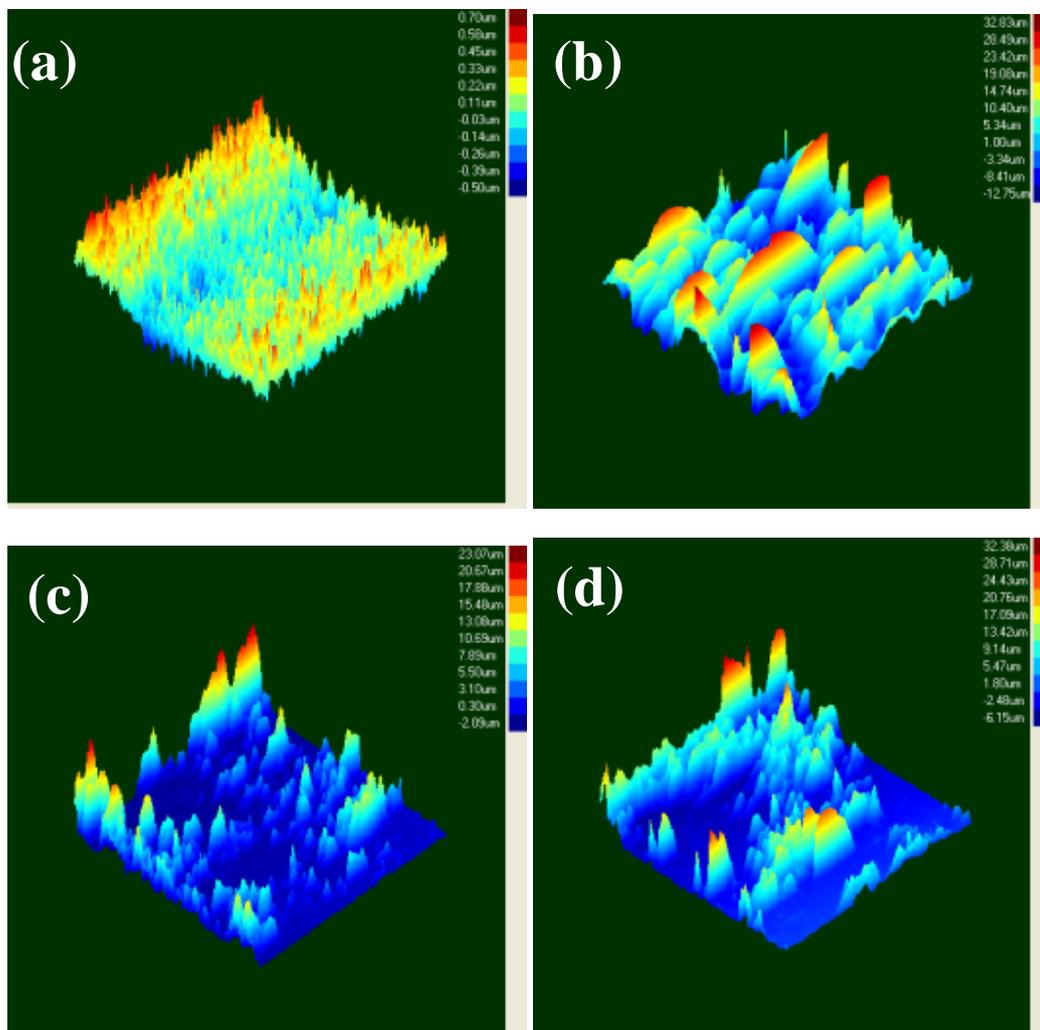


Figura 2. Imagem tridimensional obtida no perfilômetro dos eletrodos de (a) Níquel, (b) Ni-Zn antes da lixiviação, (c) Ni-Zn após 24 h de lixiviação e (d) Ni-Zn após 48 h de lixiviação

Observa-se que o revestimento de Ni (Figura 2(a)) é menos rugoso do que os eletrodos de Ni-Zn (Figura 2(b)-(d)). Eletrodos de Ni-Zn, preparados por lixiviação do Zn, são normalmente empregues como materiais catódicos para

produção de hidrogênio, devido à sua capacidade para gerar elevadas correntes por unidade de superfície. Esta propriedade é devido principalmente à sua alta área superficial originada da porosidade e fissuras [1,5,6].

Para conhecer a distribuição dos elementos químicos presentes nas camadas eletrodepositadas de Ni e Ni-Zn foi realizado um mapeamento por EDS, gerando mapas composicionais dos elementos desejados.

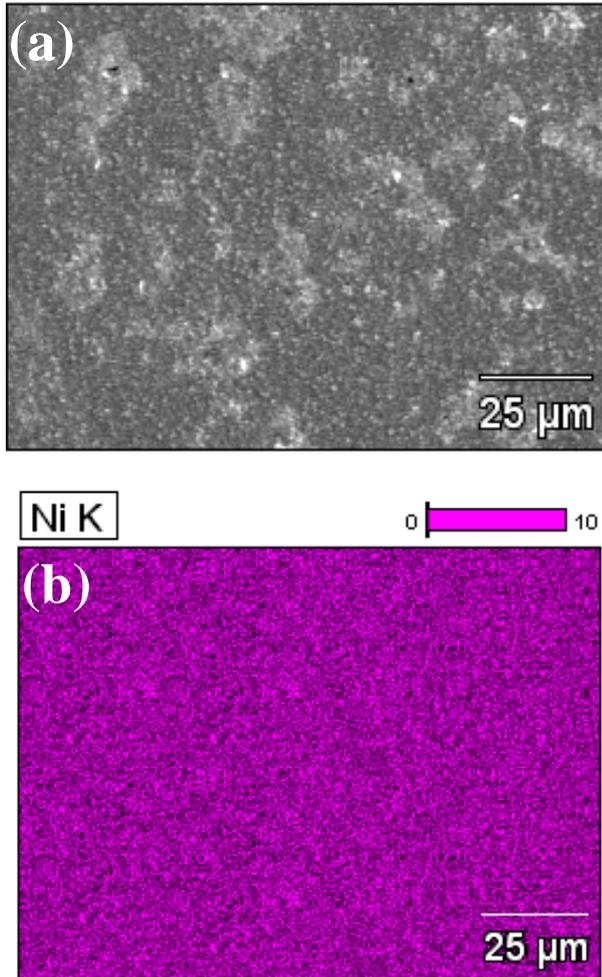


Figura 3. Imagem obtida no MEV para o eletrodo de Ni: (a) por elétrons secundários e (b) imagem de mapeamento do elemento Ni

A Figura 3 apresenta o mapeamento do eletrodo de níquel, é possível observar a distribuição homogênea do elemento constituinte do revestimento. No mapeamento apresentado na Figura 4, o eletrodo de Ni-Zn antes da lixiviação apresenta uma camada tridimensional com uma distribuição homogênea dos elementos Ni e Zn por toda a superfície da amostra.

A Figura 5 mostra o mapeamento do eletrodo de Ni-Zn após 24h de lixiviação, pode-se observar uma mudança na superfície do eletrodo, os elementos Ni e Zn estão distribuídos uniformemente por toda a superfície da camada remanescente após a lixiviação, já nas áreas sem presença da camada o sinal do Fe é mais intenso devido ao substrato de aço.

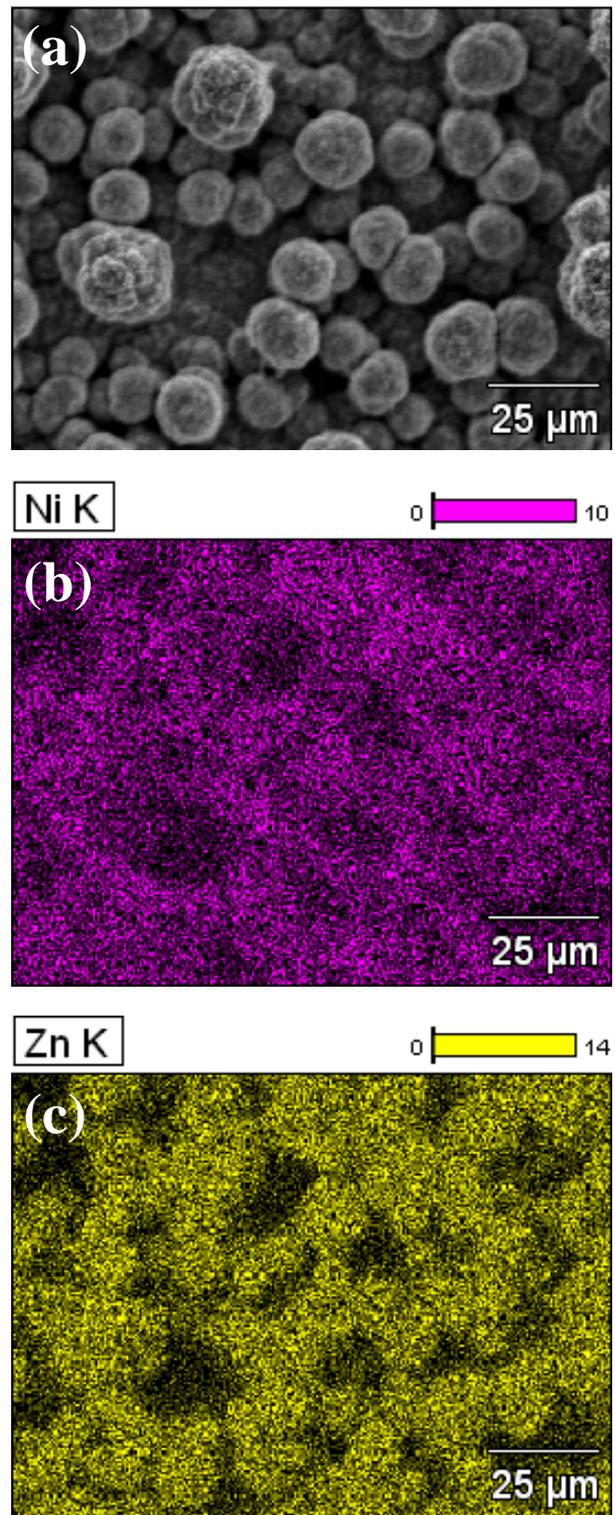


Figura 4. Imagem obtida no MEV para o revestimento de Ni-Zn antes da lixiviação (a) por elétrons secundários, (b) imagem de mapeamento do elemento Ni e (c) imagem de mapeamento do elemento Zn

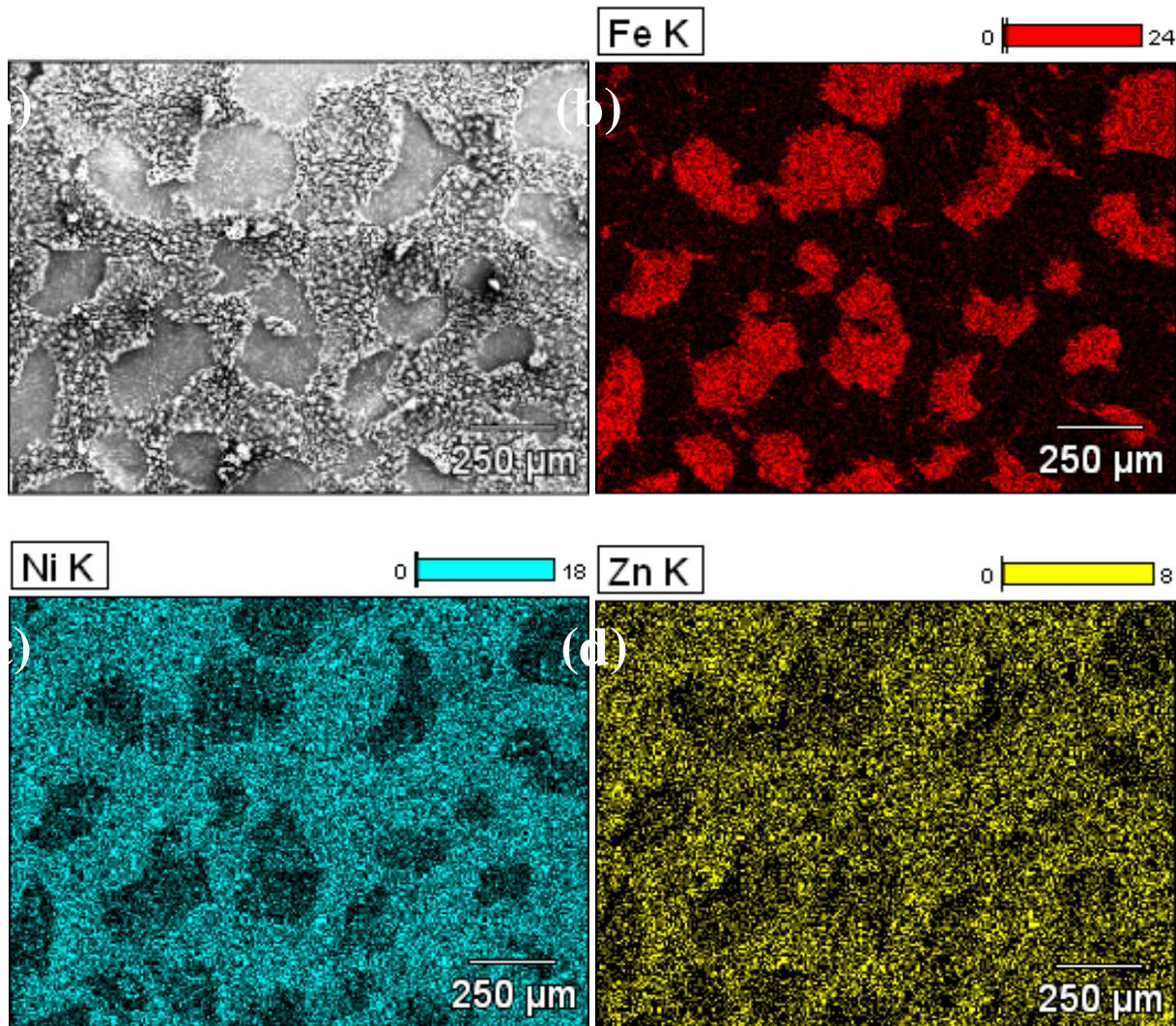


Figura 5. Imagem obtida no MEV para o eletrodo de Ni-Zn após 24h de lixiviação (a) por elétrons secundários, (b) imagem de mapeamento do elemento Fe, (c) imagem de mapeamento do elemento Ni e (d) imagem de mapeamento do elemento Zn

O mapeamento do eletrodo de Ni-Zn após 48h de lixiviação (Figura 6) apresenta também uma distribuição homogênea dos elementos Ni e Zn na camada remanescente, porém, devido ao maior tempo de lixiviação deste eletrodo a área que corresponde ao elemento Fe é maior se comparada ao eletrodo de Ni-Zn lixiviado por 24h.

A lixiviação cáustica é acompanhada pela perda de volume que leva a formação de poros e fissuras, obtendo-se uma superfície altamente catalítica, adequada para utilização na eletrólise alcalina da água [7,8].

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada através de curvas de polarização catódicas em meio alcalino. A Figura 7 mostra o comportamento eletroquímico dos eletrodos em estudo com relação à sua aplicação na eletrólise em meio ácido.

Como visto na Figura 7, os sobrepotenciais são menores quando os eletrodos de Ni-Zn lixiviados são utilizados. Este

comportamento pode estar relacionado a uma alta área superficial ativa e porosidade dos eletrodos. Os eletrodos de Ni-Zn lixiviados apresentaram comportamento muito semelhante. Também foi detectado Zn por EDS nos eletrodos lixiviados, parte desta corrente desenvolvida pode ser devido à corrosão do Zn.

Embora a densidade de corrente de troca seja frequentemente utilizada para caracterizar a atividade eletrocatalítica de um eletrodo, é mais apropriado avaliar a atividade catalítica em alguma corrente fixa ou sobrepotencial que seja relevante para a operação do gerador de hidrogênio [9].

A fim de comparar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos na HER fixou-se o sobrepotencial e então comparou-se as densidades de corrente resultantes, ou seja, a quantidade de hidrogênio que seria produzida por cada eletrodo. Os resultados para o sobrepotencial de -150 mV (que

está na faixa esperada para um eletrolisador) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Características eletroquímicas dos eletrodos testados em H_2SO_4 0,5 M

Eletrodo	j_{-150} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Ni	0,38
Ni-Zn 24h	4,33
Ni-Zn 48h	2,73

A quantidade de hidrogênio que pode ser produzido utilizando os eletrodos de Ni-Zn lixiviados são maiores do que se o eletrodo de Ni for utilizado. A atividade eletrocatalítica avaliada em condições relevantes para a operação de um eletrolisador mostra que a atividade dos eletrodos estudados diminui na direção de Ni-Zn 24h > Ni-Zn 48h > Ni.

A informação obtida a partir dos dados de polarização mostra que todos os eletrodos de Ni-Zn lixiviados são mais ativos para a HER do que o eletrodo de Ni, devido principalmente a um aumento no número de sítios ativos para a reação, isto é, aumento da área superficial.

Deve-se levar em consideração também que parte desta atividade dos eletrodos de Ni-Zn lixiviados pode ser atribuída à dezincificação, onde o Zn que não foi dissolvido durante a lixiviação pode estar reagindo durante os ensaios eletroquímicos, causando um aumento na atividade catalítica. O Zn dissolve em conjunto com o surgimento de uma estrutura porosa, estruturalmente mais fraca[10]. O aumento progressivo da área superficial resultou em menores valores de sobrepotencial para HER que refletiu nos parâmetros de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização. Este comportamento é relatado em diversos trabalhos [1,5,11].

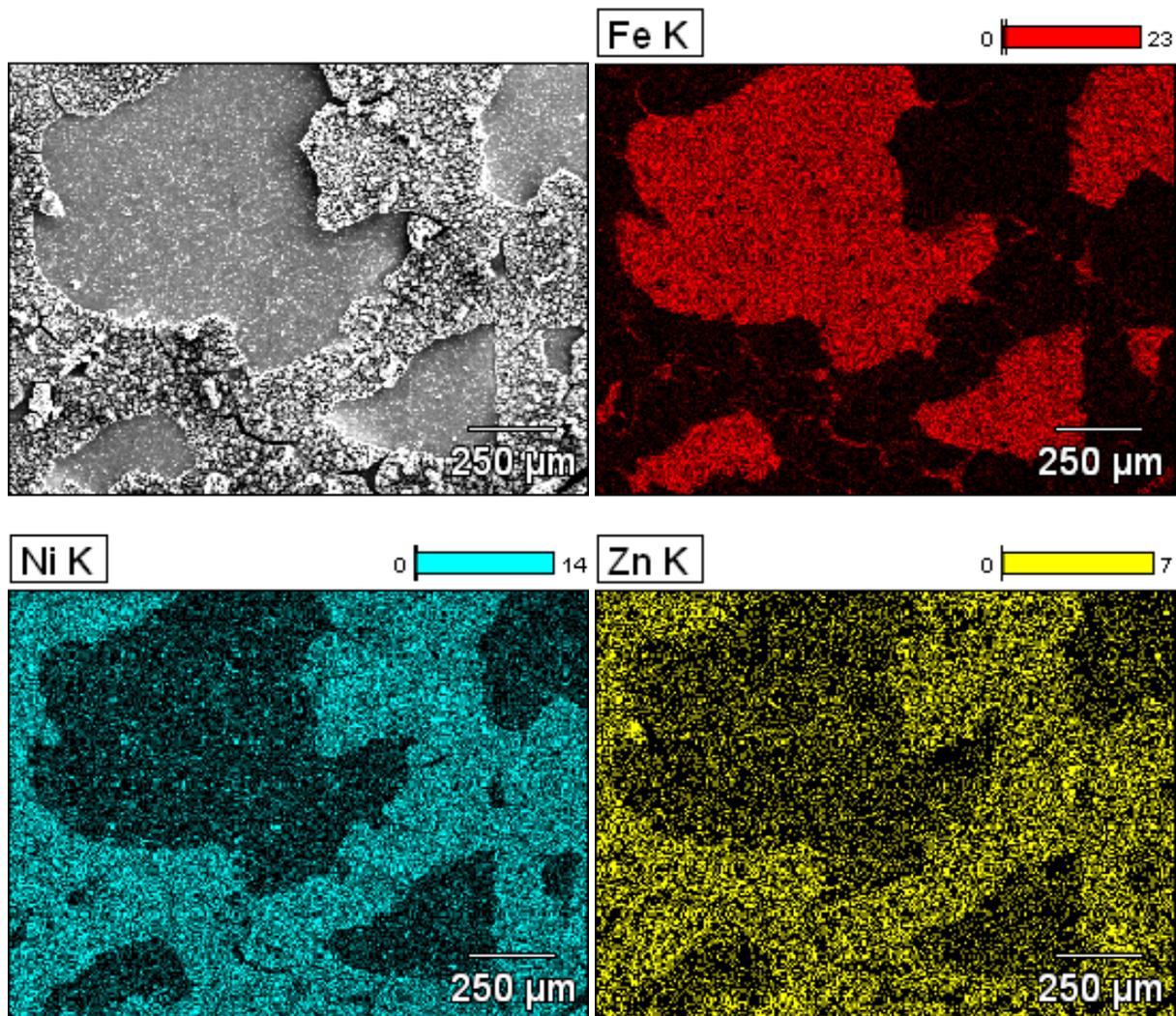


Figura 6. Imagem obtida no MEV para o eletrodo de Ni-Zn após 48h de lixiviação (a) por elétrons secundários, (b) imagem de mapeamento do elemento Fe, (c) imagem de mapeamento do elemento Ni e (d) imagem de mapeamento do elemento Zn

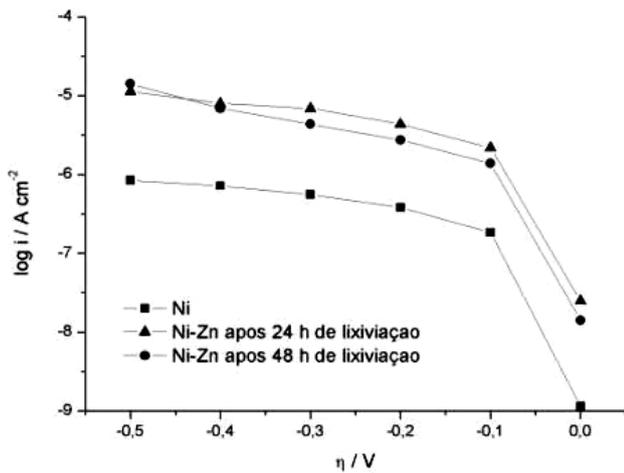


Figura 7. Curvas de polarização dos eletrodos em H_2SO_4 0,5 M, pH 0. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}

4. Conclusões

A técnica de eletrodeposição se mostrou uma técnica simples para a produção de eletrodos. Os eletrodos de Ni-Zn lixiviados apresentaram uma alta área superficial ativa o que levou a uma diminuição dos valores de sobrepotencial quando comparado com o eletrodo de Ni.

Referências

- [1] Solmaz, R., Kardas, G. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. *Energy Conversion and Management*, 48, 583-591, 2007.
- [2] Jiang, N., Meng, H-M., Song, L-J., Yu, H-Y. Study on Ni-Fe-C cathode for hydrogen evolution from seawater electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8056-8062, 2010.
- [3] Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., Angelini, E. Electrocatalytic behaviour of Co-Ni-R (R = Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6696-6703, 2008.
- [4] Borucinski, T., Rausch, S., Wendt, H. Smooth Raney nickel coatings for cathodic hydrogen evolution by chemical gas phase reaction of nickel electrode surfaces. *Journal Applied Electrochemistry*, 22, 762-773, 1992.
- [5] Sheela, G., Pushpavanam, M., Pushpavanam, S. Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 627-633, 2002.
- [6] Birry, L., Lasia, A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes. *Journal Applied Electrochemistry*, 34, 735-749, 2004.
- [7] Borucinski, T., Rausch, S., Wendt, H. Smooth Raney nickel coatings for cathodic hydrogen evolution by chemical gas phase reaction of nickel electrode surfaces. *Journal Applied Electrochemistry*, 22, 762-773, 1992.
- [8] Tanaka, S. I., Hirose, N., Tanaki, T. Evaluation of Raney nickel cathodes prepared with aluminum powder and titanium hydride powder. *Journal Electrochemical Society*, 146, 2477-2480, 1999.
- [9] Flores, E.N., Omanovic, S. Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242, 182-194, 2005.
- [10] Sohn, S. Kang, T. The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu-40Zn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 335, 281-289, 2002.
- [11] Cardona, I.H., Ortega, E., Gómez L.V., Herranz, V.P. Electrochemical Characterization of a NiCo/Zn Cathode for Hydrogen Generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 11578-11587, 2011.