

Estudos da reação de desprendimento de hidrogênio sobre eletrodepósitos de Co-Mo

Marcelo Rodrigues M. Borges (IC)*, Paulo Naftali da S. Casciano (PQ), Renato A. C. Santana (PQ), Pedro de Lima-Neto (PQ), Adriana N. Correia (PQ)

Grupo de Eletroquímica e Corrosão, DQAFQ-UFC, Fortaleza-CE, Brasil, e-mail: marceloquimico@yahoo.com.br

Palavras Chave: Eletrodeposição, Co-Mo, Eletrocatalise

Introdução

O desenvolvimento de revestimentos com propriedades eletrocatalíticas para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) tem proporcionado o estudo de novos materiais, dentre eles os eletrodepósitos à base de molibdênio. Assim, objetivou-se verificar a influência dos parâmetros de eletrodeposição (densidade de corrente e pH) de Co-Mo, utilizando Planejamento Fatorial (PF), na área eletroativa, nas Curvas de Polarização em Estado Estacionário (CPEE) e nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X.

Resultados e Discussão

Para a obtenção dos eletrodepósitos sobre cobre, a composição da solução eletrolítica de Co-Mo foi $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 17,5 g L^{-1} , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,82 g L^{-1} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50,5 g L^{-1} , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ 17,5 mg L^{-1} e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 8,5 g L^{-1} . Os parâmetros de eletrodeposição estão indicados na Tabela, com carga de eletrodeposição igual a 300 C.

Tabela: Valores de densidade de corrente (i / mA cm^{-2}) e pH para deposição, bem como o percentual de Mo e espessura real (μm) dos depósitos e cargas (mC) dos processos de oxidação.

Depósito	i	pH	% Mo	Q	Espessura
A	30	6	27±1	1,7	13
B	60	6	28±1	3,5	9
C	45	7	29±1	3,0	11
D	30	8	31±1	2,2	11
E	60	8	32±1	3,5	7

Os eletrodepósitos apresentaram trincas (Figura 1). A Tabela apresenta a composição das camadas, com as análises por PF sugerindo que a variável pH é a de maior influência e a única estatisticamente significativa na composição. O coeficiente de regressão para o modelo utilizado foi de 0,98.

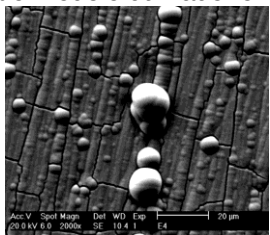
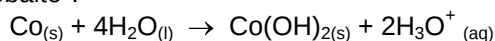


Figura 1: Imagem de MEV característica de todos os eletrodepósitos de Co-Mo obtidos.

A área ativa dos eletrodepósitos foi avaliada por voltametria cíclica, em NaOH 0,5 mol L^{-1} , a partir do cálculo da carga referente ao processo de oxidação do cobalto¹.



As análises por PF mostraram que as variáveis influenciaram positivamente no valor da carga do processo de oxidação dos revestimentos onde a variável densidade de corrente é a de maior influência e a única estatisticamente significativa. O coeficiente de regressão para o modelo utilizado foi de 0,97 prevendo uma relação entre as variáveis e a resposta (área eletroativa). Como o eletrodepósito E apresentou maior área ativa, o mesmo foi utilizado para a obtenção das retas de Tafel em diferentes temperaturas, que estão apresentadas na Figura 2.

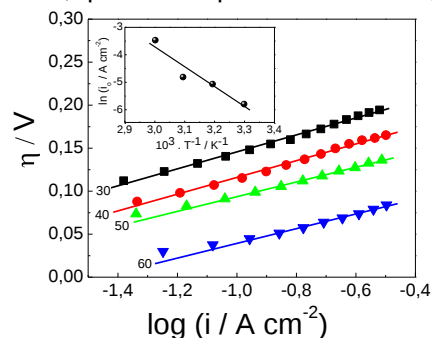


Figura 2: Retas de Tafel obtidas em temperaturas expressas em $^{\circ}\text{C}$ e, como inserção, gráfico de Arrhenius para a RDH.

A partir dos coeficientes lineares e angulares (91 mV dec^{-1}) foi possível determinar $\ln i_0$. Pelo gráfico de Arrhenius, determinou-se a energia de ativação aparente para a RDH, como sendo igual a 60,5 kJ mol^{-1} , semelhante ao valor obtido por Correia *et al.* sobre superfície de cobalto¹.

Conclusões

O pH é o fator de maior influência na composição dos eletrodepósitos, enquanto que a densidade de corrente é o fator de maior influência na área ativa dos eletrodepósitos. É possível sugerir o mecanismo Volmer-Heyrovsky a partir do coeficiente de Tafel.

Agradecimentos

UFC, CNPq, Funcap, FINEP.

¹Correia, A. N.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. *Electrochemistry Communications*. **1999**, 1, 600.