

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Eletrodos compósitos de Ni-PAni para a produção de hidrogênio Camila dos Santos Torres^a, Tiago Falcade^b, Célia de Fraga Malfatti^c

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. Nickel, nickel alloys and nickel composite have been intensively used for this application. In this context, the present work aims to develop composite electrodes Ni-PAni from a Watts nickel bath containing particles of PAni in suspension. The electrode morphology was characterized by SEM and profilometry and the electrochemical behavior was evaluated by potentiodynamic polarization.

Keywords: Ni, Ni-PAni, eletrodos, hydrogen.

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. Um dos materiais mais investigados para essa aplicação têm sido o níquel e suas ligas, ou ainda e compósitos de níquel. Neste contexto, o presente trabalho visa desenvolver eletrodos compósitos de Ni-PAni a partir de uma solução de níquel tipo Watts contendo partículas de polianilina em suspensão. Os eletrodos obtidos foram caracterizados quanto à morfologia por MEV e perfilometria e quanto ao comportamento eletroquímico por polarização potenciodinâmica.

Palavras-chave: Ni, Ni-PAni, eletrodos, hidrogênio.

^a Mestre, Engenheira Metalúrgica - Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS

^b Mestre, Engenheiro Metalúrgico - Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS

^c Prof^a. Dra. Célia de Fraga Malfatti - Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS

Introdução

Atualmente as principais fontes de energia são fóssil, nuclear, hidrelétrica, biomassa, eólica e solar (1). O hidrogênio é adaptável a maior parte das tecnologias de utilização de energia existentes, sem modificações maiores, e é considerado como tendo a maior eficiência de conversão em energia, sendo a produção deste um assunto extremamente importante (2).

Uma das vantagens do hidrogênio é que existem muitas maneiras de produzi-lo, incluindo a eletrólise da água, reforma de hidrocarbonetos e conversão de biomassa por processos termoquímicos e biológicos (3,4,5).

Uma forma sustentável para gerar hidrogênio que tem sido proposta e estudada é a produção a partir da biomassa. Este método de produção tem sido sugerido como um processo de transição entre a atual produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis (que representa 97% da produção (6)) e a produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água (4). A geração de hidrogênio a partir da biomassa pode ser considerada como renovável, pois o CO₂ liberado pode ser capturado por plantas vivas para gerar a biomassa necessária ao processo.

As propriedades de um eletrodo para a eletrólise da água são os seguintes: grande área superficial ativa, estabilidade eletroquímica, boa condutibilidade elétrica, baixo sobrepotencial e baixo custo (7,8). Pesquisas têm sido realizadas em materiais compósitos (9,10,11) e ligas de níquel como cátodos também foram examinadas extensivamente e provaram serem eficazes para a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) em soluções alcalinas (12).

A eletrodeposição de metais e ligas foi também é utilizado para obter revestimentos industriais, que permitem que os materiais menos nobres possam ser usados como substrato. Outra alternativa é a elaboração de revestimentos compósitos metal-partículas, obtidos por processos químicos ou eletroquímicos. Estes processos consistem na incorporação de partículas que são adicionadas ao eletrólito (13,14,15).

Polímeros condutores como a polianilina e seus derivados são muito atrativos como matrizes na incorporação de metais eletrocatalisadores tais como platina (16, 17, 18). Metais de baixo custo, como níquel, também vêm sendo depositados em polímeros condutores, resultando em sistemas estáveis com boa atividade catalítica (19, 20, 21).

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da incorporação de partículas de polianilina (PANi) na matriz de níquel metálico como eletrodo para produção de hidrogênio por eletrólise da água contendo glicerina em meio alcalino.

Metodologia

A polianilina utilizada neste estudo foi obtida a partir do oxidação do seu monômero em HCl, utilizando de persulfato de amônio como o agente oxidante (22, 23). Os eletrodos foram obtidos por eletrodeposição em substrato de aço AISI 1020 aço, com uma área superficial de 0,78 cm². Antes do processo de eletrodeposição, os substratos de aço foram lixadas com lixa

de carboneto de silício (granulometria de 200 a 2500) e posteriormente polidas com pasta de diamante de 1 μm . A descrição dos sistemas avaliados no presente trabalho está listada na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição das amostras

Revestimento	Composição do eletrólito
Ni	Solução de Níquel Watts, 20 min.
Ni-PAni	Solução de Níquel Watts + PAni (100 g L^{-1}), 20 min.

Os filmes compósitos de níquel com incorporação de polianilina 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 $0,1 \text{ g L}^{-1}$) contendo 100 g L^{-1} de partículas de polianilina. As suspensões foram preparadas 24 horas antes da elaboração dos revestimentos compósitos e submetida a 30 minutos de agitação em ultrassom para promover a dispersão das partículas. 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.

A polianilina obtida na forma de pó foi caracterizada quanto à distribuição granulométrica através da utilização do granulômetro a laser Cilas 1064. A morfologia das partículas de PAni e dos revestimentos obtidos foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Shimatzu modelo SSX-550 e o software Imagetools foi utilizado para determinar a espessura dos revestimentos.

O comportamento eletroquímico foi analisado através de curvas de polarização potenciostáticas, com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , utilizando um potenciostato PAR 273. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução KOH 1M com 1 mol L^{-1} de glicerina, pH 13,8. 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).

Resultados e discussão

A Figura 1(a) mostra a curva de distribuição granulométrica das partículas de PAni obtida por granulometria a laser. É possível observar que a PAni possui uma ampla faixa de distribuição granulométrica com a maior parte das partículas apresentando diâmetro menos que $10 \mu\text{m}$. No entanto, a partir da imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Figura 1(b)) é possível observar que o tamanho das partículas é ainda menor, porém as partículas apresentam-se aglomeradas.

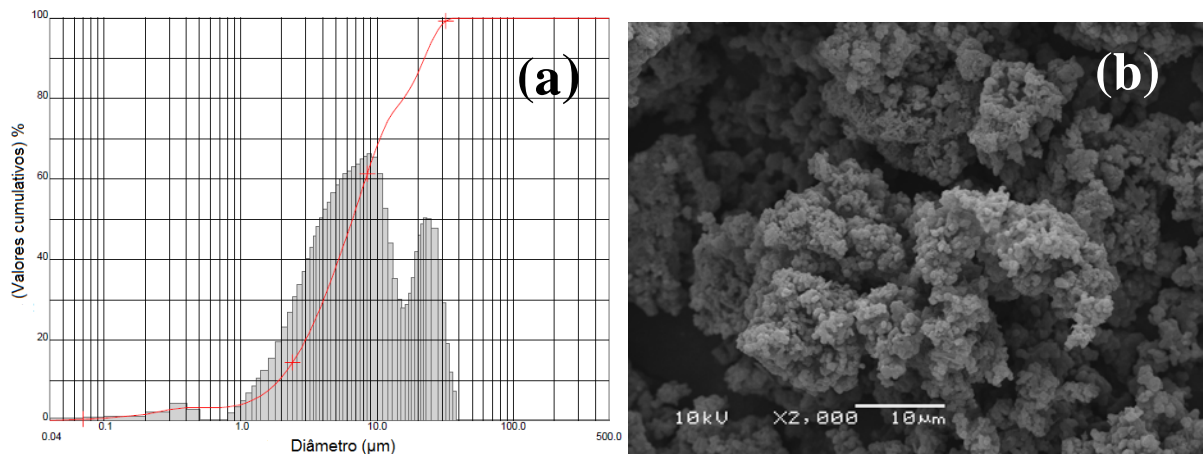


Figura 1 - Distribuição granulométrica das partículas de Polianilina (a) e Micrografia eletrônica de varredura da PANi (b).

A Fig. 2(a) apresenta a micrografia do revestimento de níquel. Como pode ser observado a superfície do revestimento apresenta uma boa uniformidade. A imagem obtida para o revestimento de Ni-PAni é mostrada na Figura 2(b). O revestimento composto apresentou uma distribuição regular e homogênea das partículas de PANi incorporadas. A presença de vazios também é observada, que gerou uma área exposta de 10,47%, utilizando o software ImageJ. Esses vazios podem estar associados a partículas que não foram completamente incorporadas ao revestimento composto ou ainda a partículas que se desprenderam do revestimento durante o processo de eletrodeposição do revestimento composto.

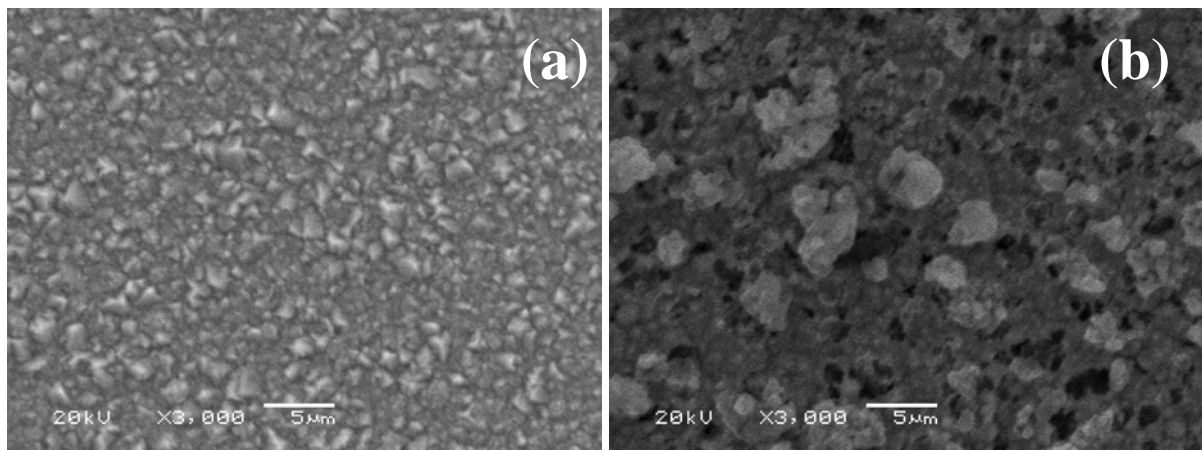


Figura 2 - Micrografia da superfície das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-PAni.

A Figura 3 mostra a imagem em corte transversal dos revestimentos obtidos. É possível observar que o revestimento de níquel apresentou espessura de camada de $13 \pm 0,95 \mu\text{m}$ (Figura 3(a)), enquanto o revestimento composto Ni-PAni (Figura 3(b)) apresentou uma espessura de camada de $20,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$. O revestimento composto Ni-PAni (Figura 3(b)) também apresentou cobertura regular e distribuição homogênea das partículas na matriz metálica de níquel.

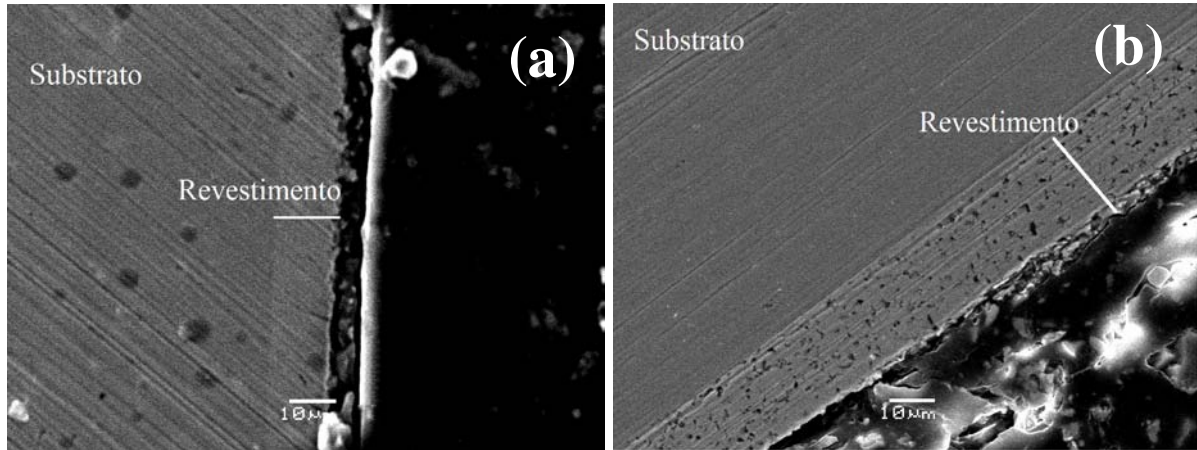


Figura 3 - Micrografia do corte transversal das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-PAni.

A Figura 4 mostra as imagens tridimensionais obtidas no perfilômetro das camadas eletrodepositadas de Ni e Ni-PAni. A Tabela 2 apresenta os valores de rugosidade.

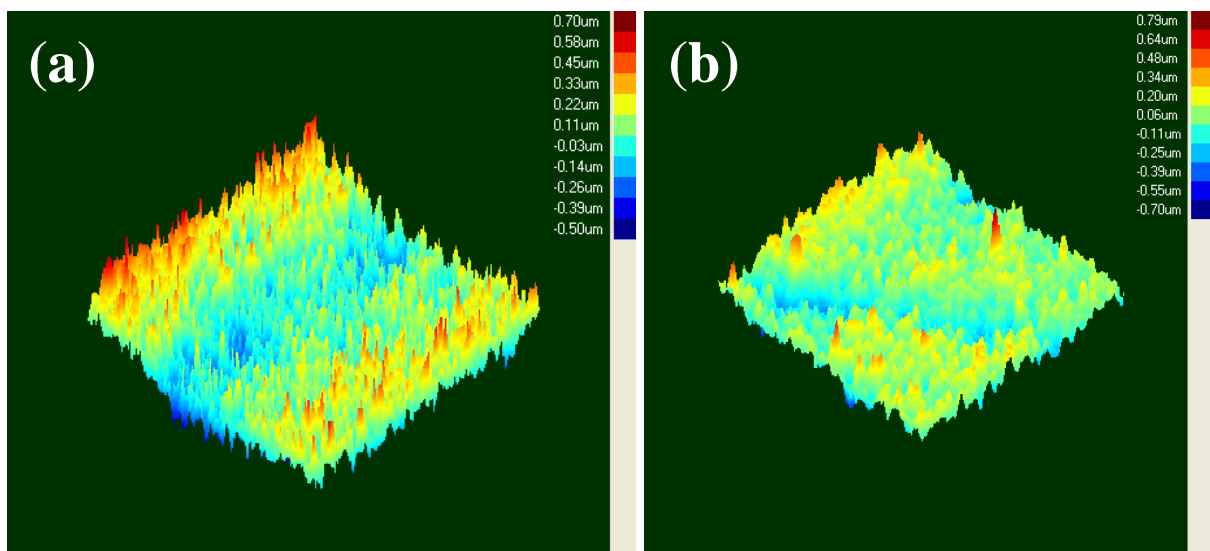


Figura 4 - Imagem tridimensional obtida no perfilômetro das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-PAni.

A caracterização permite quantificar Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), Rms (rugosidade quadrática média) e Ry (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação).

Tabela 2 - Medidas de rugosidade das superfícies das amostras de Ni e Ni-PAni.

Rugosidade (μm)	Ni	Ni-PAni
Ra	$0,05 \pm 0,006$	$0,14 \pm 0,18$
Rms	$0,07 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,22$
Ry	$0,54 \pm 0,20$	$1,01 \pm 0,78$

Observa-se que o revestimento de Ni (Figura 4(a)) é menos rugoso do que o revestimento de Ni-PAni (Figura 4(b)).

A Figura 5 mostra as curvas de polarização obtidas para os eletrodos revestidos com níquel e com níquel-polianilina em meio alcalino com adição de glicerina (solução de KOH 1M com 1 mol.L⁻¹ de glicerina, pH 13,8).

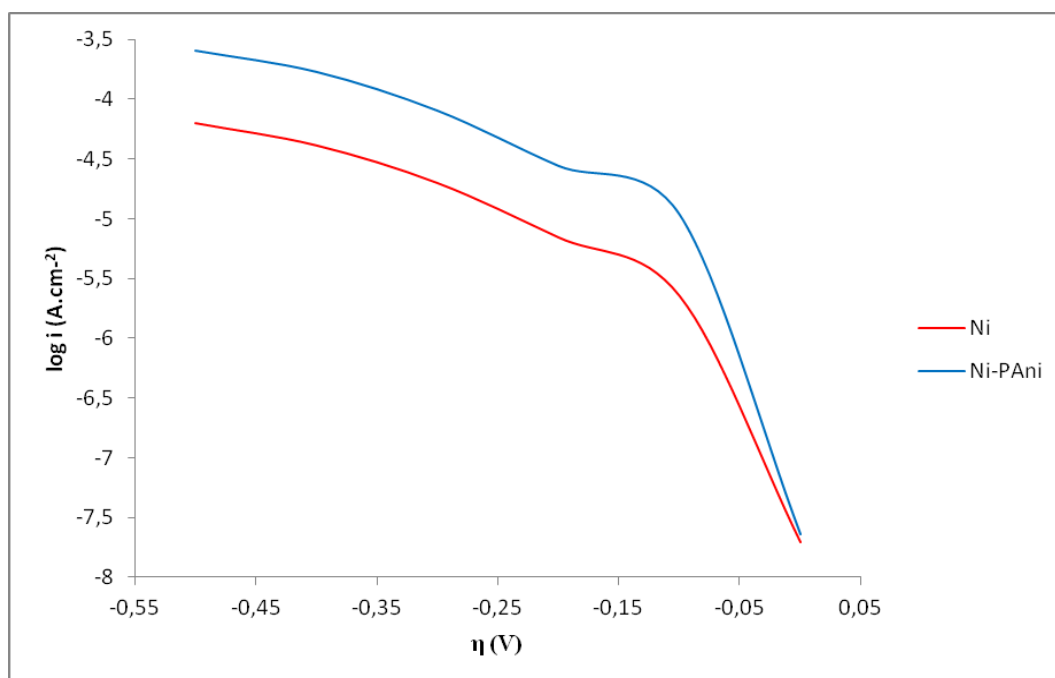


Figura 5 - Curvas de polarização dos eletrodos de Ni e Ni-PAni em KOH 1 M com 1 mol/L de glicerina. Velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹.

Pode-se observar a partir das curvas de polarização que é possível realizar eletrólise da água com adição de glicerina para produção de hidrogênio com sobrepotenciais relativamente baixos, empregando-se para isso eletrodos de Ni e Ni-PAni.

De acordo com a Figura 5, o eletrodo de Ni apresentou menor HER comparativamente ao eletrodo de Ni-PAni. É conhecido que uma melhoria das propriedades eletrocatalíticas pode ser conseguida através da mudança da composição da superfície e da sua microestrutura e morfologia (24, 25). A atividade do eletrodo pode ser elevada pelo aumento da área

superficial e/ou pela atividade intrínseca do material do eletrodo (26), uma estrutura porosa é caracterizada por um alto fator de rugosidade. Resultados obtidos em trabalhos anteriores (15) mostraram que a incorporação de PANi em eletrodos de níquel favoreciam a reação de redução de hidrogênio, e esse fenômeno parecia estar associado principalmente à modificação a morfologia da superfície pela incorporação de PANi o que promoveu o aumento da área superficial contribuindo dessa forma para uma melhor atividade catalítica da HER.

Conclusões

É possível obter revestimentos compósitos de Ni-Pani com boa regularidade a partir de uma suspensão de níquel contendo partículas de polianilina em suspensão. As imagens de MEV mostram uma distribuição homogênea das partículas de PANi na matriz de níquel.

Os eletrodos de Ni-PANi apresentaram uma maior área superficial ativa o que levou a uma diminuição dos valores de sobrepotencial quando comparado com o eletrodo de Ni.

O emprego de eletrodos de Ni e Ni-Pani para a produção de hidrogênio por eletrólise em meio contendo glicerina mostrou-se promissor para gerar hidrogênio a partir da utilização de resíduos oriundos, por exemplo, do processo de obtenção do biodiesel.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro da CAPES e da FAPERGS.

Referências bibliográficas

- (1) MARSHALL, A.T.; HAVERKAMP, R.G. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions in a PEM electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4649-4654, 2008.
- (2) BOTTON, J.P. **Líquidos Iônicos como Eletrólitos para Reações Eletroquímicas**. Tese, UFRGS, 2007.
- (3) MARSHALL, A.; SUNDE, S.; TSYPKIN, M.; TUNOLD, R. Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2320-2324, 2007.
- (4) NAVARRO, R.; PENÑA, M.; FIERRO, J. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 3952-3991, 2007.
- (5) NI, M.; LEUNG, D.; LEUNG, M.; SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 461-472, 2006.

-
-
- (6) KORONEOS, C.; DOMPROS, A.; ROUMBAS, G.; MOUSSIOPOULOS, N. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1443–1450, 2004.
- (7) YAZICI, B.; TATLI, G.; GALIP, H.; ERBIL, M. Investigation of Suitable Cathodes for the Production of Hydrogen Gas by Electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 20, p. 957-965, 1995.
- (8) TANAKA, S.; HIROSE, N.; TANAKI, T. Evaluation of Raney nickel cathodes prepared with aluminum powder and tin powder. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.25, p.481-485, 2000.
- (9) FLORES, E.N.; OMANOVIC, S. Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, p. 182-194, 2005.
- (10) SIMPRAGA, R.; TREMILIOSI-FILHO G.; QIAN, S.Y.; CONWAY, B.E. In situ determination of the 'real area factor' in H₂ evolution electrocatalysis at porous Ni-Fe composite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 424, p.141-151, 1997.
- (11) ORINAKOVÁ, R.; FILKUSOVÁ, M. Hydrogen evolution on microstructured polypyrrole films modified with nickel. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 927-931, 2010.
- (12) SIMPRAGA, R.; BAI, L.; CONWAY, B.E.. Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites: effect of Cd content and nature of substrate. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 628-641, 1995.
- (13) GRAYDON, J.W.; KIRK, D.W. Suspension Electrodeposition of Phosphorus and Copper. **Journal of Electrochemical Society**, v. 137, p. 2061-2066, 1990.
- (14) HONG, Q.; YAO, G. Development of Iron Matrix Antifriction Composite Coatings. **Metal Finishing**, v. 96, p. 16, 1998.
- (15) DALLA CORTE, D.A.; TORRES, C.; CORREA, P.S.; RIEDER, E.S.; Malfatti, C.F. The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3025-3032, 2012.
- (16) FENELON, A.M.; BRESLIN, C.B. The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: corrosion protection properties. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 4467-4467, 2002.

-
- (17) GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P.N.; CAIRNS, E.J. Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p. 1795-1803, 1994.
- (18) ZHOU, H.H.; JIAO, S.Q.; CHEN, J.H.; WEI, W.Z.; KUNUG, Y.F. Effects of conductive polyaniline (PANI) preparation and platinum electrodeposition on electroactivity of methanol. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 455-459, 2004.
- (19) GIRIJA, T.C.; SANGARANARAYANAN, M.V. Polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors e influence of Triton X-100. **Journal of Power Sources**, v. 159, p. 1519-1526, 2006.
- (20) HOUDAYER, A.; SCHNEIDER, R.; BILLAUD, D.; GHANBAJA, J.; LAMBERT, J. New polyaniline/Ni(0) nanocomposites: synthesis, characterization and evaluation of their catalytic activity in Heck couplings. **Synthetic Metals**, v. 151, p. 165-174, 2005.
- (21) TRUNG, T.; TRUNG, T.H.; HA, C.S. Preparation and cyclic voltametry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 984-990, 2005.
- (22) MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Special Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317-332, 1989.
- (23) CAMPOS, T.L.A.; KERSTING, D.F.; FERREIRA, C.A. Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, p. 3-5, 1999.
- (24) HU, W. Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 111-118, 2000.
- (25) CARDONA, I.C.; ORTEGA, E.; HERRANZ, V.P. Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1308-1315, 2000.
- (26) LASIA, A. **Hydrogen evolution**. In: Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA, editors. Handbook of fuel cell technology. John Wiley and Sons Ltd., p. 416, 2003.