

1.0 INTRODUÇÃO

As previsões de crise no setor de fornecimento de energia sustentada nos combustíveis fósseis motivam a procura de alternativas para superá-la. O hidrogênio é uma alternativa e pode ser obtido a partir da água, que é uma fonte extremamente abundante, através de uma técnica segura e sem risco para o meio ambiente; a eletrólise¹. A produção de hidrogênio por eletrólise da água é muito atrativa do ponto de vista ambiental, apesar de que, ainda, não é um processo competitivo com a produção de combustíveis fósseis. Diante destas perspectivas, um dos principais focos deste trabalho é o desenvolvimento de novos materiais, com baixo custo e alta atividade eletrocatalítica, para a fabricação de eletrolisadores de água mais competitivos². Para isto, nosso trabalho foi dedicado ao desenvolvimento de eletrodos sólidos, fabricados a partir de eletrodeposições de materiais em camadas sobrepostas, que depois foram submetidos a tratamentos térmicos, sob atmosfera controlada, para provocar a interdifusão dos metais.

A perspectiva dos resultados, para os eletrodos obtidos com as técnicas de sobreposição de camadas e posterior tratamento térmico, era de reduzir consideravelmente os sobrepotenciais (η) para reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), que segundo os trabalhos de Hitz et al³ e Hu⁴, tal redução depende da área ativa de contato eletrodo/eletrólito e da composição da superfície do eletrodo.

O sobrepotencial, citado no parágrafo anterior, é um excesso de energia que deve ser aplicado nas células de eletrólise para superar o valor mínimo^{5,6} do equilíbrio reversível [$\Delta E_{rev} = 1,229 \text{ V (} 25^{\circ}\text{C e } 1 \text{ atm)}$]⁷ devido a reação de desprendimento do oxigênio (RDO) no ânodo e para que a RDH aconteça com apreciável velocidade.

Associado ao processo de eletrólise existe ainda a resistência de condução de corrente elétrica através do eletrólito e componentes da célula de eletrólise. Portanto, a diferença de potencial (ΔE), associada ao sobrepotencial da reação é descrita pela equação abaixo,

$$\eta = \Delta E - \Delta E_{rev} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta E = \text{Potencial ou voltagem em produção} \\ \Delta E_{rev} = E_c^0 - E_a^0 ; \text{Potencial reversível da reação global} \end{array} \right.$$

onde o valor de ΔE_{rev} é a diferença dos potenciais de equilíbrio reversível entre o ânodo (E_a^0) e o cátodo (E_c^0).

Num eletrolisador, que trabalha na condição de corrente constante, a voltagem ou tensão total aplicada (ΔV) é a soma das contribuições dos potenciais do ânodo e cátodo (ΔE), incluindo a queda ôhmica (IR) no eletrólito. Portanto as equações são:

$$\Delta E = E_a - E_c \quad [1]$$

$$\Delta V = \Delta E + IR \quad [2]$$

$$\eta = \Delta V - \Delta E_{rev} = (\Delta E - \Delta E_{rev}) + IR \quad [3]$$

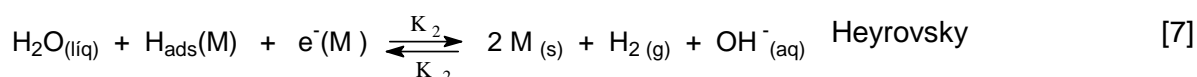
De acordo com a equação 1, o consumo de energia no processo de eletrólise será menor quando se emprega materiais de melhor atividade electrocatalítica e eletrólitos de maior condutividade. Portanto, para estas condições de operação a equação 3 pode ser escrita para a seguinte forma:

$$\eta = (E_a - E_a^e) + (E_c - E_c^e) + IR = \eta_a + \eta_c + IR \quad \text{ou} \quad [4]$$

$$\eta = |\eta_a| + |\eta_c| + IR \quad [5]$$

Nestas equações η_a representa o sobrepotencial no ânodo, onde acontece, em processo simultâneo, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), e η_c é o sobrepotencial no cátodo onde ocorre a RDH.

O mecanismo da RDH é uma seqüência de três possíveis etapas. Nestas etapas o átomo de hidrogênio adsorvido (H_{ads}) é o único intermediário presente em um sítio ativo da superfície do material do cátodo. A etapa determinante do mecanismo, em meio alcalino, é uma das reações descritas abaixo, onde $M_{(s)}$ representa um sítio ativo da superfície do material do eletrodo.



Portanto, a velocidade da reação deve depender do grau de recobrimento (θ) da superfície com o hidrogênio adsorvido, gerado na etapa Volmer, que é seguida pela etapa

de Heyrovsky e/ou uma recombinação de hidrogênio adsorvido, denominada etapa de Tafel representada pela equação 8.

A velocidade (v) da reação da etapa Volmer é descrita pela equação (supondo que $\alpha + \beta = 1$):

$$v_1 = k_1(1 - \theta)\exp[-\beta F\eta/RT] - k_{-1}\theta \exp[(1-\beta)F\eta/RT] \quad [9]$$

onde os parâmetros desta e demais equações, têm os seguintes significados: F é a constante de Faraday; R é a constante universal ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); T é a temperatura absoluta (Kelvin); β é o fator de simetria da barreira de energia de ativação (ΔG^\ddagger); θ é o grau de recobrimento da superfície com o hidrogênio adsorvido (H_{ads}); k_i representa as constantes das velocidades das reações e i_0 é a corrente de troca na interface e no potencial de equilíbrio.

A corrente de troca (i_0) representa o valor absoluto das correntes iguais e opostas que estão presentes nas interfaces eletrodo-solução na condição equilíbrio.

Para a etapa de Volmer, a densidade de corrente elétrica (A.cm^{-2}) ocorre devido à transferência de apenas um elétron, e , é descrita pela seguinte equação, em função da corrente de troca (i_0):

$$i_1 = Fv_1 = F\{k_1(1 - \theta)\exp[-\beta F\eta/RT] - k_{-1}\theta \exp[(1-\beta)F\eta/RT]\} \quad [10]$$

A equação anterior em função da densidade de corrente de troca (i_0) assume a forma:

$$i_1 = i_0\{(1 - \theta)\exp[-\beta F\eta/RT] - \theta \exp[(1-\beta)F\eta/RT]\} \quad [11]$$

A velocidade de reação associada à etapa de Heyrovsky é dada pela equação:

$$v_2 = k_2(\theta)\exp[-\beta F\eta/RT] - k_{-2}(1-\theta)\exp[(1-\beta)F\eta/RT] \quad [12]$$

que, na mesma forma da equação 11, a densidade de corrente desta etapa é,

$$i_H = Fv_2 = F\{k_2(\theta)\exp[-\beta F\eta/RT] - k_{-2}(1-\theta)\exp[(1-\beta)F\eta/RT]\} \quad [13]$$

Percebe-se nas equações anteriores que v_1 e v_2 dependem do grau de recobrimento, logo:

$$\Rightarrow v_1 = k_a(1-\theta) - k_{-a}\theta \quad [14]$$

$$\Rightarrow v_2 = k_b(\theta) - k_{-b}(1-\theta) \quad [15]$$

A terceira etapa do processo é a recombinação de Tafel e envolve a difusão na superfície combinando dois átomos de hidrogênio adsorvidos. Esta etapa não depende, de forma direta, da densidade de corrente e a equação aplicável, é:

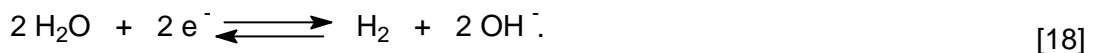
$$\Rightarrow v_3 = k_3(\theta)^2 - k_{-3}(1-\theta)^2 \quad [16]$$

Portanto, a atividade eletrocatalítica de cada material deve ser função da energia de adsorção dos intermediários na superfície do eletrodo⁷.

Essas equações indicam que a atividade eletrocatalítica de cada material deve ser função da energia de adsorção dos intermediários da RDH e função do material do eletrodo. Porém as equações que quantificam as velocidades de RDH em meio alcalino foram tratadas por Bockris^{8,11} e Conway^{9,10}, que considerando a reação eletroquímica como uma única etapa, onde ocorreria a transferência de elétrons (Oxidado + $ne^- \rightleftharpoons$ Reduzido) tem-se a equação de Butler-Volmer demonstrada a partir dessa premissa como (- η catódico):

$$i = i_0 (e^{(1-\beta)n.f.\eta} - e^{-\beta.n.f.\eta}) \quad [17]$$

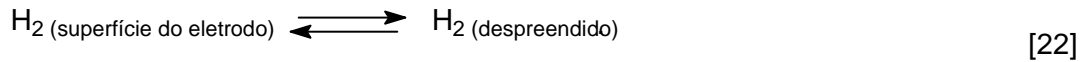
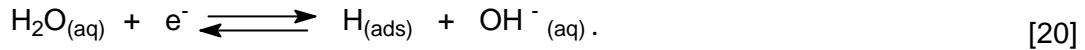
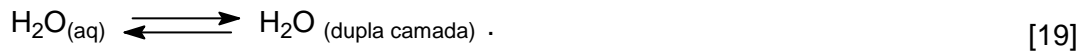
Segundo essa linha de raciocínio, a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em meio alcalino seria descrita por,



tendo uma probabilidade de ocorrência muito pequena, pois necessitaria do tunelamento de dois elétrons no mesmo instante de tempo. A compreensão dos fenômenos envolvidos em uma reação eletroquímica completa é facilitada pelo desdobramento da mesma em suas várias etapas intermediárias. No caso da RDH em meio alcalino, a seqüência de etapas é descrita pelas equações 19 a 22.

Se a reação eletroquímica completa for considerada em mais de uma etapa, o coeficiente angular da reta de Tafel ($\log i$ vs. η) irá depender do número total de elétrons

transferidos na etapa lenta da reação eletroquímica, sendo que a velocidade de reação vai depender da velocidade de produção do composto intermediário de cada etapa.



A etapa intermediária com velocidade de produção mais lenta irá definir a velocidade de produção final da reação eletroquímica completa. A etapa mais lenta da reação eletroquímica completa é chamada de etapa determinante na produção (EDP). O coeficiente angular da curva de Tafel vai depender do comportamento da EDP, não mais do número total de elétrons transferidos na reação completa. Visando facilitar o tratamento de reações em várias etapas, a curva de Tafel para RDH em meio alcalino para os valores de sobrepotenciais acima de 120mV, passa a ser dada por:

$$\ln i = \ln i_0 + \alpha \cdot f \cdot \eta \quad [23]$$

O grande número de estudos sobre a RDH em vários materiais fez com que as EDP para o caso do hidrogênio possuam designações próprias que podem ser utilizadas em discussões de outros processos eletroquímicos com etapas semelhantes. Devido à estudos iniciais em meio ácido, a etapa de formação do hidrogênio adsorvido ficou conhecida como a etapa de descarga, pois o íon H_3O^+ "descarregava" um H^+ no eletrodo. A segunda etapa seria a dessorção do hidrogênio adsorvido pelo eletrodo. A EDP analisada anteriormente é conhecida como descarga lenta seguida de dessorção eletródica rápida. A Tabela 01 apresenta os caminhos mais comuns para RDH em meio alcalino, a nomenclatura para as diferentes EDP, as constantes envolvidas no cálculo do coeficiente de transferência e o valor dos coeficientes de transferência calculados supondo $\beta = 0,5$ (α_T).

A adsorção de hidrogênio pelo eletrodo desempenha um papel importante na análise das EDP^{10,12}, sendo discutida a seguir utilizando definições de corrente catódica e anódica para cada etapa do processo em separado.

Tabela 1. Mecanismos possíveis para as etapas de RDH em meio básico¹⁰.

Etapas da Reação	EDP	δ	ν	r	α	α_T
I. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{(\text{ads})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Volmer	Descarga lenta seguida de recombinação química rápida (DL-RQR).	0	2	1	β	0,5
II. $\text{H}_{(\text{ads})} + \text{H}_{(\text{ads})} \rightleftharpoons \text{H}_2$. Tafel	Descarga rápida seguida de recombinação química lenta (DR-RQL)	2	1	0	2	2,0
III. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{(\text{ads})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Volmer	Descarga lenta seguida de dessorção eletroquímica rápida (DL-DER)	0	1	1	β	0,5
IV. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{e}^- + \text{H}_{(\text{ads})} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OH}^-$. Heyrovski	Descarga rápida seguida de dessorção eletroquímica lenta (DR-DEL)	1	1	1	$1+\beta$	1,5

As pesquisas de Hu⁴ indicaram alguns materiais alternativos para a RDH e sua armazenagem, tais como as ligas de $\text{MnNi}_{3,6}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,27}$ e $\text{LaNi}_{4,9}\text{Si}_{0,1}$. Em outro trabalho, Chialvo¹³ avaliou a atividade eletrocatalítica das ligas codepositadas de Ni e Mo, observando valores de sobrepotenciais bastante baixos = 60 mV, em eletrólito de KOH à temperatura de 70° C.

As revisões de dados cinéticos realizados por Steeb et al¹⁴ para a RDH em meio alcalino, focalizaram as diferenças de comportamento eletrocatalítico entre materiais polidos e os de elevadas áreas superficiais, além dos efeitos eletrocatalíticos resultantes da incorporação de metais e não-metais no retículo do Ni. Este trabalho, também, destacou os critérios essenciais para o desempenho mais eficiente de novos materiais eletródicos em condições de operação industrial.

As pesquisas de Arul Raj e Vasu¹⁵ focalizaram os estudos em diversos depósitos de Níquel sobre Ferro (empregados para RDH em solução alcalina), concluindo que os materiais que apresentavam as melhores propriedades eletrocatalíticas para a RDH, podiam ser classificados na seguinte ordem: Ni-Mo > Ni-Zn (após retirada de Zn em KOH) > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni sobre Ferro. Sendo que o melhor destes materiais, e também o mais estável para RDH, exibia um sobrepotencial de 0,180 V após mais de 1500 horas de eletrólise contínua, sob corrente de 300 mA/cm² em KOH (6 mol.L⁻¹) a temperatura de 80° C.

Giz et al¹⁶ apontou em seu trabalho a possibilidade de obtenção de codepósitos de Ni-Zn e, após a remoção química parcial de Zn, apresentam uma área 2000 vezes maior que a geométrica, com grande estabilidade durante a eletrólise contínua.

Sufredini et al¹⁷ descreveu o desenvolvimento de ligas Ni_(55.1%)-Fe_(44%)-Zn eletrodepositadas, seguida da remoção química do Zn em KOH. Este material se destacou por suas propriedades eletrocatalíticas e estabilidade por mais de 200 horas em eletrólise contínua, sob 135 mA/cm².

Jaksic¹⁸ estudou a RDH sobre Ni e Mo puros e suas ligas, concluindo que as ligas apresentaram uma melhor atividade eletrocatalítica em relação aos respectivos metais puros.

Segundo Conway e Jerkiewicz¹⁹, os metais nobres apresentam o melhor desempenho para a RDH, como por exemplo a platina, que de acordo com os resultados da Figura 1 possui o mais alto valor de densidade de corrente de troca quando comparada aos menos nobres. Ainda, na Figura 1, é possível identificar que o Ni, Co, Fe, Mo possuem valores de densidade de corrente de troca inferiores ao da platina, porém, suas respectivas ligas podem gerar propriedades eletrocatalíticas suficientemente elevadas e com bom desempenho para RDH, a ponto de aproximar a densidade de corrente de troca aos níveis dos metais nobres²⁰. Os trabalhos citados indicam que o Níquel, Molibdênio e Ferro, eletrodepositados em ligas binárias e ternárias, são materiais promissores para serem empregados na RDH.

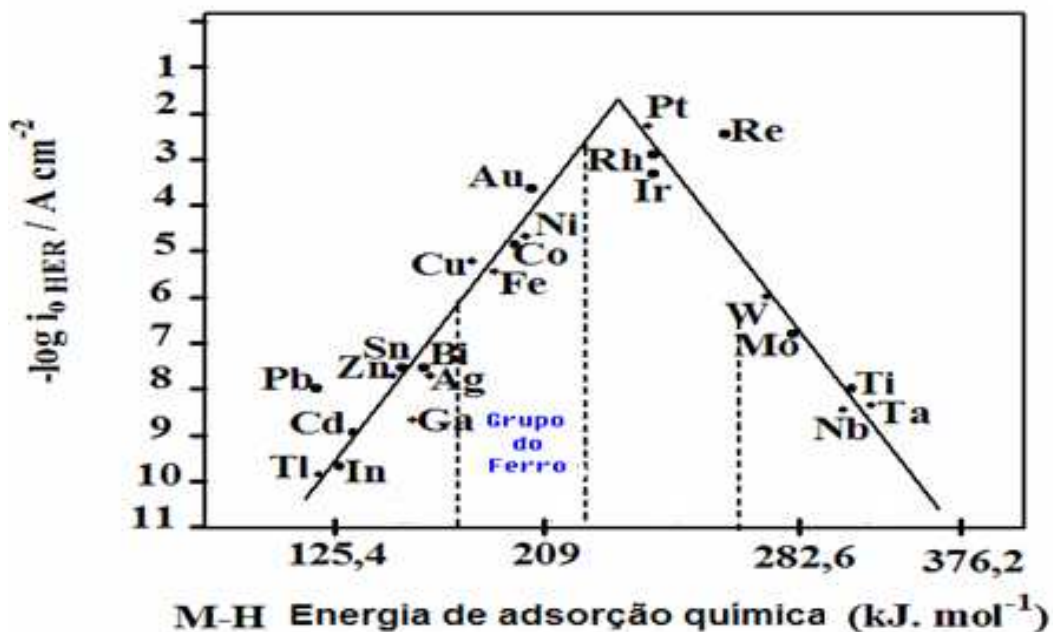


Figura 1. Diagrama do Tipo Volcano Plot.^{19,20}

Este estudo foi direcionado para o desenvolvimento de novos materiais alternativos para eletrodos da RDH, fundamentando-se nas informações dos trabalhos publicados, citados, e somando-se as informações das curvas “Volcano plots”^{19,20}, apresentadas na Figura 1. As pesquisas iniciaram-se a partir dos metais Fe, Ni e das ligas de Co-Mo²².

Deve ser acrescentado que a relação entre os trabalhos de Raj e Vasu¹⁵ com a literatura metalúrgica²¹, ressalta a ótima resistência de Fe, Ni e ligas de Co-Mo ao meio alcalino, sendo então esperado bons resultados para a RDH.

1.1 - Metalurgia

Para possibilitar uma boa compreensão dos conceitos abordados neste trabalho torna-se indispensável o conhecimento geral dos conceitos da metalurgia, podendo destacar-se:

- 1º - Coesão
- 2º - Propriedades Térmicas
- 3º - Deslocamentos
- 4º - Energias de Superfícies
- 5º - Limites de Grãos e Interfaces
- 6º - Energias de Desajustamento de átomos e inclusões
- 7º - Energia dos Defeitos Pontuais
- 8º - Difusão
- 9º - Fluência Lacunar

Estes conceitos abordados definem as bases necessárias ao estudo do tratamento térmico, descrito posteriormente, empregado na realização deste trabalho.

1.1.1 A coesão entre átomos metálicos

As propriedades físicas dos metais estão associadas ao tipo de ligação química que mantém unidos seus átomos (coesão) tornando-os, por exemplo, bons condutores de eletricidade e calor.

Ao supor um modelo para as forças de coesão entre átomos metálicos, é importante considerar que no estado sólido, estes átomos agrupam-se de forma geometricamente ordenada, originando ligações que permitem um “fluxo” de elétrons por retículos cristalinos bem definidos²⁵.

Um modelo aceito para exemplificar a ligação metálica²⁶ propõe que, os metais, ao formarem cátions, momentaneamente podem recapturar elétrons e em seguida perdê-los novamente. O movimento contínuo destes elétrons de um átomo para outro, caracterizam um retículo cristalino que, por sua vez, é constituído de um conjunto de átomos, na forma de cátions, “imersos” em uma “nuvem” ou “mar” de elétrons móveis denominados *elétrons* deslocalizados.

1.1.2 As propriedades térmicas dos materiais

O aquecimento de um metal dá origem ao aparecimento de vários tipos de desordem absorvendo energia térmica e contribuindo para o calor específico.

Tanto o núcleo como os elétrons podem absorver energia separadamente, apesar de que a contribuição dos elétrons no calor específico é desprezível já que em temperaturas ordinárias não há excitação do elétron e mesmo que ocorra, o princípio de Pauli estabelece que um elétron só poderia ocupar um estado quântico não preenchido, o que implica que os elétrons termicamente excitados terão de ir para estados acima da energia de Fermi (E_F). Neste contexto, a termodinâmica permite concluir que os elétrons que não possuem níveis quânticos vazios não podem absorver energia térmica.

A distribuição de Fermi costuma ser representada por um gráfico, identificado na Figura 2, indicando a probabilidade que um estado quântico esteja ocupado, segundo os seguintes critérios:

1º - Probabilidade Unitária significa que o estado esta sempre completamente preenchido.

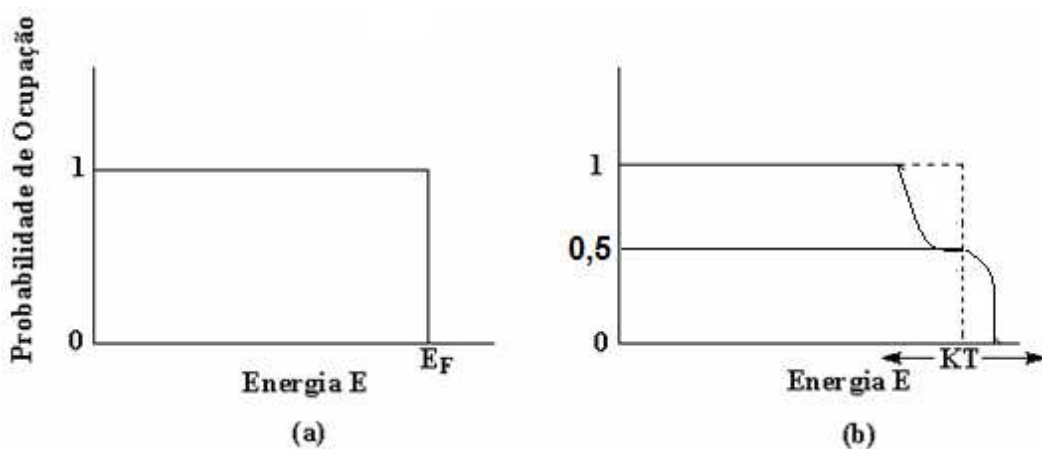


Figura 2. Curva de distribuição de Fermi, (a) a 0 Kelvin, (b) a T Kelvin.

2º - Probabilidade Nula significa que o estado está sempre vazio.

3º - Probabilidade fracionária significa que o estado está ocupado durante essa fração de tempo.

Analisando macroscopicamente uma parte finita de um metal, os estados quânticos individuais são tão numerosos e com energias muito próximas que torna-se muito difícil marca-las separadamente em um diagrama, obrigando a formar uma curva contínua.

Considerando agora a contribuição das vibrações atômicas para o calor específico é possível analisar que os átomos de um cristal nunca estão em repouso. Vibram rapidamente em torno das suas posições de equilíbrio, mesmo a 0 Kelvin e a medida que a temperatura aumenta, aumenta também a amplitude das vibrações, não alterando muito sua frequência, porém aumentando sua energia cinética e potencial da vibração.

A quantidade de energia de vibração absorvida por 1 grau de aumento de temperatura é a capacidade calorífica vibracional, ou por unidade de massa o calor específico vibracional.

Toda a teoria sobre calor específico mantém o volume constante, no entanto se o aquecimento é feito à pressão constante deve-se considerar o efeito da dilatação térmica.

1.1.3 Os deslocamentos

Um deslocamento é um centro de deformação interna em um cristal, sendo que no núcleo do deslocamento os átomos encontram-se significativamente desalinhados, ou deslocados, de modo que a sua energia não pode ser determinada com exatidão pela teoria da elasticidade, porém quanto maiores as distâncias dos deslocamentos menores os deslocamentos atômicos, tornando possível analisá-los fora do núcleo central satisfatoriamente pela teoria da elasticidade.

1.1.4 As energias de superfícies

As energias de superfícies desempenham papel fundamental na determinação das microestruturas e propriedades dos metais e ligas.

Os átomos na superfície do metal possuem uma energia livre superior a dos átomos no interior do metal, visto que não tem ligações coesivas em um dos planos que no caso do ferro, por exemplo, seria de 1/4 em relação ao interior do metal.

As superfícies dos metais quando limpas são muito semelhantes a de um plano paralelo de átomos no interior do metal, no entanto a adsorção de uma pequena quantidade de uma substância, como por exemplo o oxigênio, altera profundamente a estrutura, mesmo antes de se formar uma monocamada absorvida na superfície. Como

exemplo pode-se ressaltar o caso do oxigênio incorporado na superfície do níquel, formando com os átomos superficiais do metal uma espécie de super-rede bidimensional.

A aceitação da eletrodeposição de camadas metálicas diferentes em um substrato também metálico é muito bem justificada pelo conceito: "Dois metais quaisquer com superfícies limpas aderem bem um ao outro, o que é uma consequência da natureza não-seletiva da ligação por elétrons livres."²⁶

Por outro lado, quando um metal líquido de baixa energia de coesão espalha-se livremente sobre uma superfície limpa de um metal de alta energia de coesão, o meio é favorecido já que a diferença de energia na interface metal-metal é bem vinda.

1.1.5 Os limites de grão e interfaces

Um dos parâmetros estruturais mais relevantes para resistência mecânica de um material, é o tamanho de grão da matriz metálica. Para aumentar o limite de elasticidade e a dureza necessita-se minimizar a deformação produzida por deslocamentos dos grãos.

As energias limites do grão de grande desorientação são normalmente medidas pela técnica de ataque térmico, pois quando um poli cristal é aquecido a alta temperatura, formam-se sulcos na superfície do cristal ao longo das linhas de intersecção da superfície com os limites de grão demonstrado na Figura 3.

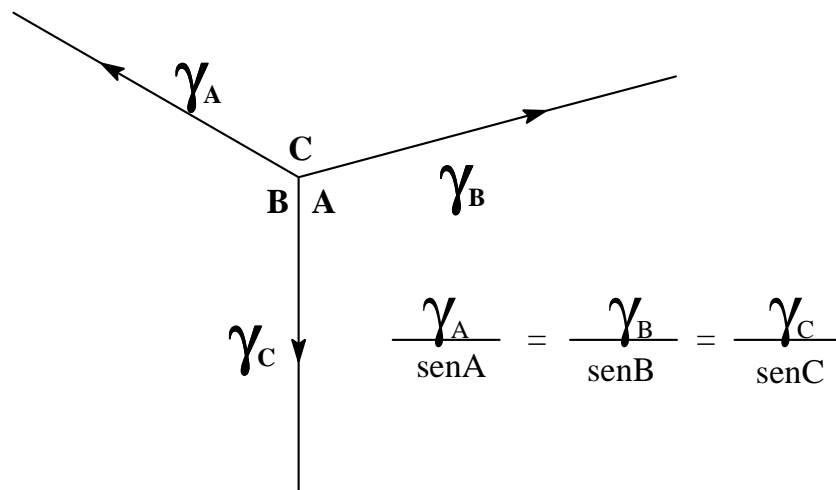


Figura 3. Relação entre as tensões superficiais e os ângulos interfaciais.

A energia interfacial é responsável pela formação de "*maclas de recozimento*" (tipo especial de contorno de grão que separa duas regiões com uma simetria tipo "espelho"), muito freqüentes em metais e ligas com baixas energias de falha de empilhamento, como por exemplo, o latão tanto no estado deformado quanto recozido (Figura 4).

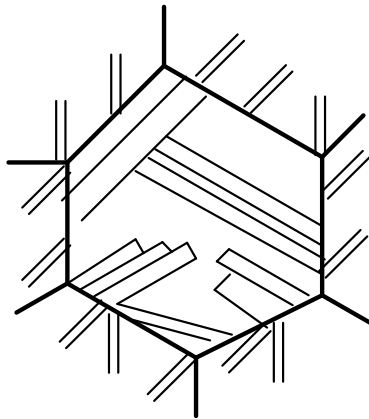


Figura 4. Maclas de recozimento formadas durante o crescimento do grão.

As maclas de recozimento não devem ser confundidas com as maclas de deformação, já que na sua formação não há envolvimento de deslocamento tangencial mecânico, mas sim do crescimento do grão, provocando localmente a desordenação e reordenação da estrutura cristalina. Quando o grão cresce encontra outros grãos formando limites, que muitas vezes possuem maior energia que pode ser reduzida se o grão assumir localmente uma configuração de macla. A macla iniciada continua a crescer até que uma nova orientação do limite do grão obrigue a formar outra macla, deste modo o número de maclas aumenta com o número de novos grãos encontrados durante o seu crescimento.

1.1.6 Energias de Desajustamento de átomos e inclusões

Um fator importante para as ligas sólidas é o tamanho do átomo mostrando claramente que as deformações em torno dos átomos são resultantes do desajustamento.

Embora a teoria da elasticidade não seja, em rigor, aplicável à escala atômica, ela permite, no entanto, fazer uma estimativa, sem bem que grosseira, das energias envolvidas.

Em princípio, pode-se aplicar o mesmo argumento às partículas de uma segunda fase numa liga metálica. No entanto há outros efeitos que permitem obter uma redução apreciável da energia elástica dessas partículas. Se uma partícula tiver uma interface incoerente com a matriz, o tamanho da cavidade onde ela se encontra alojada pode alterar-se livremente para o valor ideal, por perda ou adição de material na interface através de um processo de crescimento interno do cristal, envolvendo a *fluência lacunar*. Em segundo lugar, a energia elástica pode diminuir, mesmo no caso de a interface ser

coerente, se a partícula assumir por crescimento, a forma de um disco plano, em vez da forma esférica.

O motivo está em que as faces do disco na vizinhança do centro, podem deslocar-se elasticamente e com facilidade para fora e para dentro, do mesmo modo que as faces de uma fissura longa podem ser afastadas por uma pequena força. Uma terceira forma de reduzir a energia elástica em torno de uma partícula com desajustamento, é através de uma deformação plástica localizada. Este processo ocorre, sobre tudo durante os tratamentos térmicos, como uma maneira de acomodar deformações resultantes de diferenças nos coeficientes de dilatação térmica da partícula e da matriz. O que se passa é que a partícula consegue arranjar espaço para se alojar, emitindo anéis de deslocamento na forma de cunha para o cristal que a envolve.

Um átomo desajustado de soluto pode reduzir a sua energia elástica migrando para outra irregularidade no material onde poderá encontrar locais mais adequados a sua dimensão. Estes locais existem em interfaces incoerentes e nos núcleos das deslocações, podendo os átomos do soluto ficarem elasticamente ligados a esses locais, com uma energia de ligação igual a uma fração apreciável da energia de desajustamento. Um átomo de soluto que provoque uma expansão da rede será atraído para a região expandida da deslocação, abaixo do meio-plano extra, enquanto que um átomo que provoque uma contração será atraído para o lado comprimido. Esta atração e migração de átomos para deslocações e limites de grão, é responsável por certos efeitos de envelhecimento, que ocorrem em metais e ligas mantidas à temperatura ambiente ou aquecidas a temperaturas ordinárias.

1.1.7 As energias dos efeitos pontuais

O defeito pontual mais importante em um metal é a *lacuna* ou defeito de *Schottky*, isto é, a cavidade deixada num cristal por um átomo ausente. Outro defeito pontual simples é o intersticial, ou seja, um átomo adicional num cristal, mas a sua energia de formação é muito alta para a maioria dos metais, aparecendo em circunstâncias especiais. Pela mesma razão, raramente se cria uma lacuna no interior de um cristal perfeito, porque isso implicaria a criação simultânea de um intersticial; no interior de um cristal perfeito só podem ser criados pares lacuna-intersticial, designados por defeitos de *Frenkel*, conforme Figura 5.

Para evitar esta dificuldade, as lacunas terão de ser criadas em discontinuidades tais como superfícies livres, limites de grão e deslocações, nas quais um átomo pode sair de sua posição sem se transformar num intersticial. No caso de um limite de grão incoerente, os átomos podem abandonar os cristais, passando a fazer parte do material

desordenado do limite de grão, e subseqüentemente, este material pode cristalizar em um ou outro dos cristais, a fim de que a espessura do limite de grão não se torne demasiadamente grande.

Experimentalmente, verifica-se que os limites de grão incoerentes são de fato, tão eficientes como as superfícies livres no que respeita quer à criação ("*fontes*") quer a eliminação ("*sumidouros*") de lacunas. Pode haver também criação ou aniquilação de lacunas nos encaixes em deslocamentos cunha, como indicado na Figura 6. A correspondente adição ou eliminação de uma fila de átomos situados na extremidade do meio-plano faz com a deslocação seja transportada de um plano de escorregamento para o seguinte. Este processo de *salto* é muito importante no comportamento mecânico dos metais a alta temperatura.

Em altas temperaturas, as lacunas formam-se espontaneamente nos cristais, em virtude das suas energias de formação serem relativamente pequenas.

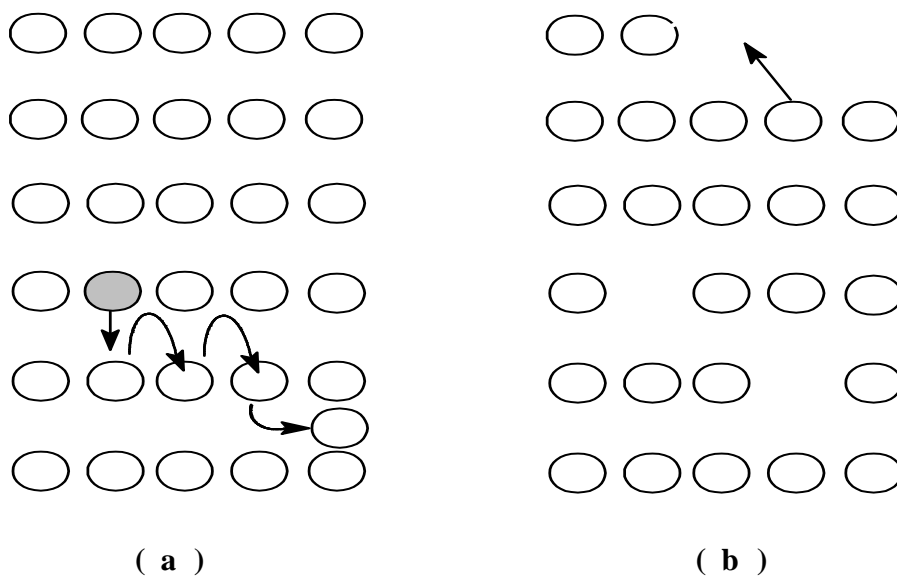


Figura 5. (a) Defeito de Frenkel e (b) defeitos de Schottky em um cristal.

A formação de uma lacuna num dado local num cristal, por meio de um processo termodinamicamente reversível, requer um trabalho essencialmente para retirar o átomo desse local e coloca-lo na superfície do cristal.

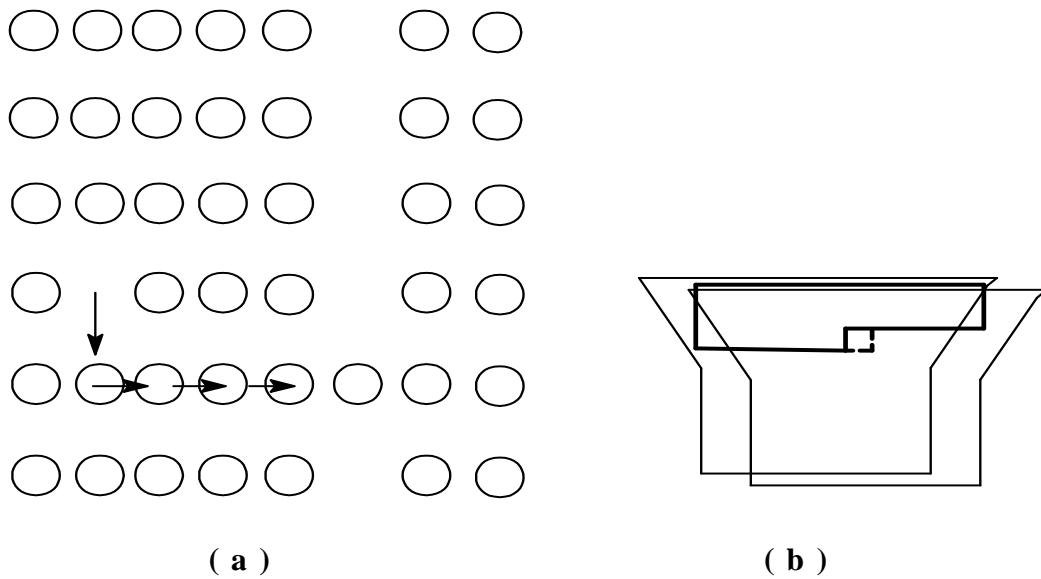


Figura 6. (a) Salto de uma deslocação cunha por criação (ou aniquilação) de lacunas; (b) um encaixe, no qual ocorre este processo.

As lacunas de origem térmica podem ser detectadas através de pequenas alterações de diversas propriedades físicas, como por exemplo, a resistividade elétrica, o parâmetro de rede, a densidade, a dilatação térmica e o calor específico. Estas alterações podem ser observadas diretamente a temperaturas próximas do ponto de fusão e em certos casos podem ser preservadas por meio de uma têmpera rápida a partir dessas temperaturas.

1.1.8 Conceito sobre difusão em estado sólido

A difusão no estado sólido é importante pois determina ou influencia muitos processos de tratamento térmico utilizados para melhorar as propriedades dos metais e ligas. Um bom exemplo é fornecido pela difusão do carbono e do azoto dissolvidos intersticialmente no ferro empacotado em um sistema cúbico de corpo centrado (C.C.C.), para qual se dispõe de valores experimentais muito precisos. O processo atômico, neste caso, é simplesmente o salto de um átomo de soluto entre duas posições intersticiais vizinhas. A energia de ativação E_D é sobretudo a que provém da energia de deformação necessária para afastar os átomos de ferro vizinhos e permitir que o átomo de soluto salte através deles. Esta energia de deformação conduz a uma diminuição transitória das constantes elásticas e da frequência de vibração e portanto a um aumento da entropia vibracional.

Quanto menor o átomo mais fácil é a sua difusão em meio com espaços maiores, o que explica a difusão mais notória do hidrogênio em contato com o metal oriundo, por exemplo, de uma eletrólise ou reação química.

A auto difusão é um campo quase que totalmente elucidado visto que o principal processo seja a migração de lacunas, podendo ser justificado por:

1º - Energia de ativação (E_D): um átomo em uma rede cristalina só pode saltar para um local adjacente na própria rede se:

- i . o local estiver vazio
- ii. energia do átomo equivalente a energia de ativação (salto)

A Tabela 2 apresenta alguns valores experimentais de E_D para a auto difusão em metais cúbicos obtidos por migração de radio-isótopos. A difusão é, em geral, anisotrópica nos cristais de menor simetria.

2º - Efeito Kirkendall: nas ligas binárias substitucionais pode acontecer que uma das espécies atômicas se difunda mais rapidamente do que a outra. Isto seria impossível se os átomos se movessem por mera troca de posições, já que cada salto de um átomo seria acompanhado de um salto "compensador" do outro átomo em sentido contrário; mas já é possível na difusão por lacunas, porque nesse caso teremos, na verdade, uma liga "ternária" formados por átomos A, átomos B e lacunas L. Uma rápida corrente de A em um dado sentido pode, portanto, ser compensada por uma corrente igual de B + L em sentido contrário, com a corrente L a compensar a lentidão da corrente B. Note que este efeito evidência a difusão desigual das ligas metálicas.

Tabela 2. Valores de auto-difusão em metais²⁶.

Metal	$(E_D) = (\text{kJ mol}^{-1})$	E_D / RT_f
Pb	100	20
Ag	184	18
Au	176	16
Cu	197	17,5
Co	280	19
Fe- γ	310	20
Fe- α	280	18,5
Nb	439	19
W	549	19,5

Abaixo, na Figura 7, encontra-se a experiência que determina a espécie migratória mais rápida, sendo que nesta prática, em específico, um bloco de latão-□ com finos fios de

molibdênio, atuando como marcadores de posição original da superfície, são colocados no interior de um bloco de cobre e em seguida recozido.

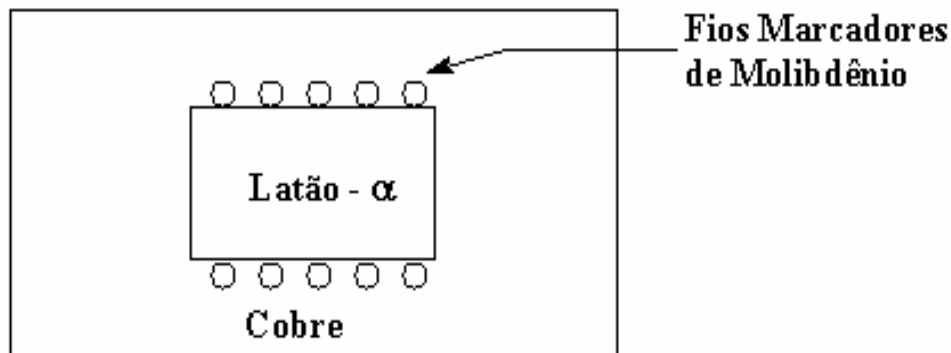


Figura 7. Uma montagem para demonstração do efeito de Kirkendall.

A medida que o cobre (bloco) e o zinco (latão) se difundem os marcadores variam suas posições em um deslocamento superior ao esperado de acordo com a variação do parâmetro de rede. Conclui-se então que mais átomos de zinco abandonaram a amostra (latão) do que os que nela entraram (cobre), visto que a velocidade de migração do zinco é superior ao do cobre, diminuindo assim o tamanho do bloco central (latão). Na verdade as lacunas entraram no bloco central e desapareceram em falhas existentes.

Em uma liga binária cada componente possui seu coeficiente de difusão D_A e D_B e o efeito de Kirkendall é observado quando $D_A \neq D_B$, tendo em vista que se migração desigual não originar qualquer porosidade é definido um *coeficiente global de difusão química* D , dado por: $D = c_B D_A + c_A D_B$ ²⁵, onde c_A e c_B são as concentrações atômicas respectivas e se $c_A \ll 1$, então $D \cong D_A$.

Empiricamente o efeito de Kirkendall promove a formação de porosidade, principalmente quando as lacunas geradas acabam se condensando em inclusões existentes ocasionando o aparecimento de cavidades em volta delas.

Em geral o coeficiente de difusão de uma liga metálica, que raramente possui curvas simétricas, é uma função da composição, como por exemplo, nas várias ligas de cobre o coeficiente aumenta de uma ordem de grandeza a medida que a composição cresce a partir do cobre puro até ao limite da solubilidade, o que não é de surpreender já que as forças coesivas nas ligas variam, em geral, com a composição e determinam, por sua vez, a energia de ativação para a difusão.

O simples salto do átomo para a lacuna (imóvel) não é possível, pois a energia para tal fenômeno possibilita apenas um movimento desse átomo entre os mesmos dos locais vizinhos.

Em geral os coeficientes de difusão de um metal soluto para um metal solução diferem no máximo de um fator 10 em relação ao metal base. Quando o soluto é menos coesivo que o solvente possui maior velocidade de migração, como por exemplo, $D_{\text{arsênio}} = 7,6 D_{\text{cobre}}$ no cobre a 1000K, já se o soluto é mais coesivo a sua migração é mais lenta, como por exemplo, $D_{\text{níquel}} = 0,12 D_{\text{cobre}}$ no cobre a 1000K.

Na difusão térmica é muito comum encontrar valores D_0 com muitas grandezas inferiores dos valores teóricos, sendo que nestes casos a energia de difusão (E_D) é também baixa, sendo então D_0 e E_D anormais. A explicação para tal fenômeno é que em alguns casos à baixas temperaturas ocorre uma rápida e limitada difusão ("*curto circuitar*") ao longo de canais especiais que possuem uma estrutura facilitadora de movimento atômico com baixas energias de ativação. Os baixos valores de D_0 resultam então de uma pequena "*seção reta*" desses canais condutores, sendo que em altas temperaturas a difusão é rápida por todo o sólido já que toda a "*seção reta*" encontra-se aberta a este tipo de difusão (D_0 e E_D neste caso são normais).

Em baixas temperaturas (baixos valores de E_D) a difusão cessa imediatamente ao término dos canais condutores, pois RT é muito pequeno em relação a E_D para difusão normal, sendo então que nestes casos a difusão é *sensível a estrutura*, aumentando ou diminuindo de acordo com a densidade de deslocamentos, limites de grãos e outras irregularidades existentes no material.

Existem três tipos de canais condutores:

1º Limites de grão - atuam como se fossem um "canal de escoamento" descarregando átomos nos cristais adjacentes e tornando possível o acesso desses átomos a regiões que seriam inacessíveis, durante o mesmo intervalo de tempo por meio da difusão direta na rede cristalina. Tal efeito pode ser observado na Figura 8 abaixo:

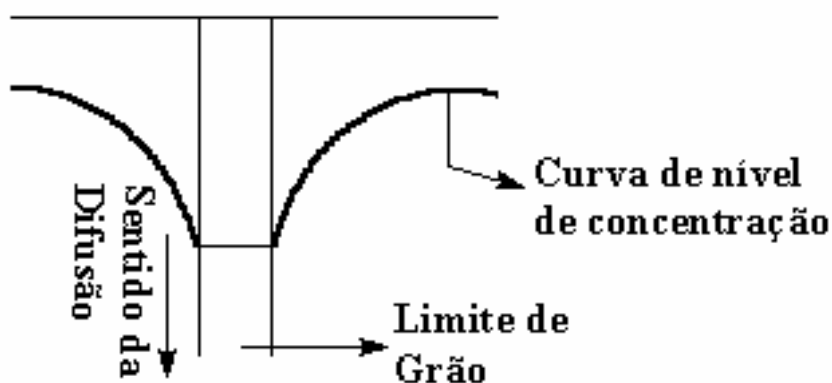


Figura 8. Difusão em um limite de grão.

2º Heterogeneidades Químicas - os metais de maior mobilidade trocam mais freqüentemente de posição com as lacunas, restringindo o seu movimento à rede com os demais átomos vizinhos a liga.

3º Linhas de Deslocações - vias decorrentes das imperfeições do material.

Valendo a pena ressaltar que a difusão em uma superfície livre é geralmente mais rápida do que no interior de um cristal, mas pode variar apreciavelmente com a estrutura da superfície.

1.1.9 A fluência lacunar

Em condições de não equilíbrio, uma dada fonte de lacunas como, por exemplo, uma superfície livre pode produzir mais lacunas do que as eliminadas, ou vice-versa.

Esta situação é explicada pelo efeito de Kirkendall, que por conseqüência define que os átomos retirados de uma região do material são depositados em outra região, de modo que, em geral, ocorre uma alteração de forma. Esta deformação lenta é designada por fluência lacunar.

O movimento predominante e sistemático das lacunas em uma dada direção sobrepõem-se aos seus movimentos aleatórios, representando a resposta do sistema a uma força oriunda de qualquer fonte, tendo seu valor sempre definido em termos de variação de energia livre decorrente da deformação produzida pela corrente global de lacunas.

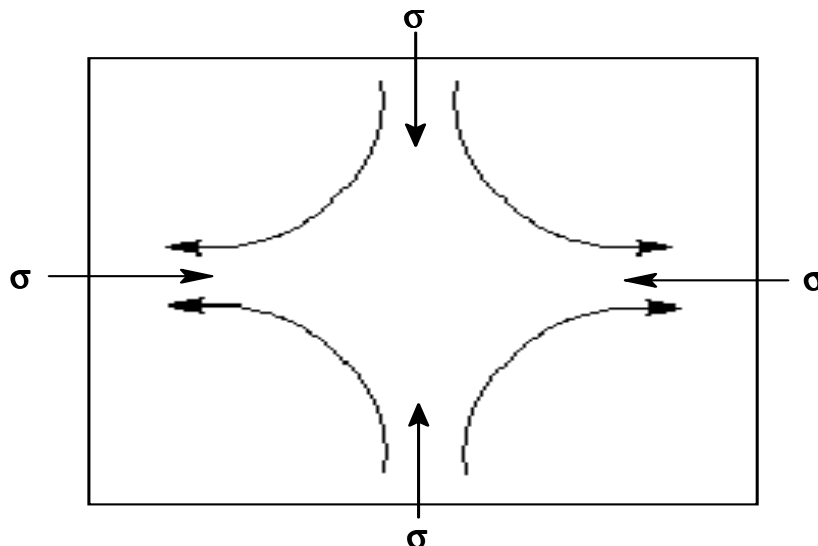


Figura 9. Deformação por fluência lacunar.

A Figura 9 ilustra o fenômeno da fluência lacunar, onde as faces movem-se na direção da tensão aplicada σ que nelas atua, em conseqüência da criação de lacunas nas

faces em tensão, as quais migram em seguida nas direções indicadas, sendo finalmente eliminadas nas faces em compressão.

A fluência lacunar é um processo lento, considerada pertinente a altas temperaturas e sendo que a velocidade de fluência varia linearmente com a tensão, torna-se importante para tensões muito baixas.

1.2 O tratamento térmico

Tratamento térmico é definido como "o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidos os metais ou ligas metálicas, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de esfriamento, com o objetivo de alterar as suas propriedades ou conferir-lhes características determinadas."²⁷

O tratamento térmico, aliado ao tempo de exposição da peça a uma dada temperatura e a maneira de resfriamento alteram em maior ou menor escala as estruturas das ligas metálicas e conseqüentemente suas propriedades.

Na siderurgia os principais objetivos dos tratamentos térmicos são:

- remoção de tensões internas (oriundas de esfriamento desigual, trabalho mecânico ou outra causa);
- aumento ou diminuição da dureza;
- aumento da resistência mecânica;
- melhora da ductibilidade;
- melhora da usinabilidade;
- melhora da resistência ao desgaste;
- melhora das propriedades de corte;
- melhora da resistência à corrosão;
- melhora da resistência ao calor;
- modificação das propriedades elétricas e magnéticas;

Vale a pena ressaltar que o tratamento térmico na siderurgia é dado à liga formada por fusão dos materiais, melhorando uma ou mais propriedades conseguida com o prejuízo de outras, por exemplo, o aumento da ductibilidade provoca simultaneamente a queda nos valores de dureza e resistência à tração.

É necessário que o tratamento térmico seja escolhido e aplicado criteriosamente, para que os inconvenientes apontados sejam reduzidos ao mínimo.

A simples aplicação de um tratamento térmico não altera a composição química das ligas, porém para promover alterações parciais ou integrais das propriedades mecânicas na superfície, faz-se necessário combinar operações de aquecimento e

resfriamento em condições que conduzem a uma mudança parcial da composição química da liga e, conseqüentemente, uma modificação de suas propriedades mecânicas. A estes tratamentos dá-se o nome de "tratamentos termo-químicos".

Os fatores que influenciam os tratamentos térmicos são:

Aquecimento - altera uma ou mais propriedades mecânicas dos materiais desde que seja mantida acima da temperatura crítica, ou seja, garante total dissolução de eventuais compostos superficiais presentes.

Velocidade de Aquecimento - embora na grande maioria dos casos seja fator secundário, apresenta relevada importância, principalmente quando as ligas apresentam tensões residuais em que um aquecimento muito rápido pode provocar empenamento ou fissuras na sua estrutura.

Temperatura de Aquecimento - geralmente é um fator fixo e dependente das estruturas finais desejadas.

Tempo de permanência à temperatura de Aquecimento - intimamente ligada a temperatura de aquecimento podendo alterar inclusive o tamanho final do grão resultante. O fator determinante para o tempo de exposição encontra-se vinculado ao risco da liga oxidar-se e suas propriedades superficiais ficarem comprometidas.

Resfriamento - é o fator mais importante, pois é ele que determina efetivamente a estrutura e, em conseqüência, as propriedades finais das ligas, destacando-se que os meios mais comuns de resfriamento são - ambiente de forno, ar e misturas líquidas de diferentes pontos de ebulição e viscosidade.

A taxa de resfriamento dos materiais depende basicamente do tipo do meio de resfriamento aplicado, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Velocidades relativas de resfriamento no centro de uma esfera de níquel-cromo de 4mm de diâmetro, na faixa de temperaturas entre 720°C a 550°C durante resfriamento a partir de 860°C em vários meios.

Meio de Resfriamento	Velocidade relativa de resfriamento para diâmetros de:		
	1"	2"	3"
O mais drástico (teórico)	1,23	0,30	0,14
Água em agitação	1,00	0,27	0,13
Óleo em agitação	0,40	0,18	0,093
Corrente de Ar	0,032	0,0157	0,0102
Ar tranqüilo	0,0152	0,0075	0,0048

Os fatores determinantes para a escolha do tratamento térmico no trabalho exposto foram:

- 1º - Escolha de um meio não agressivo para a amostra
- 2º - Velocidade de aquecimento
- 3º - Velocidade de resfriamento

Os conceitos, ora apresentados, permitiram tirar conclusões de que o tratamento térmico acelera a interdifusão de átomos de metais, e por sua vez, a interdifusão deve promover um estado estrutural mais estável para as ligas metálicas, ou seja, de menos energia livre.

1.3 Os materiais eletrodepositados

As propriedades químicas e físicas das superfícies metálicas geradas são dependentes do tipo do banho e do tratamento térmico^{24,25}.

As primeiras aplicações de banhos eletrolíticos eram para decoração e proteção de materiais. Porém, com a necessidade da confecção de eletrodos especiais para produção de filmes com características elétricas, mecânicas e magnéticas^{21,24} obrigou a um desenvolvimento significativo dos processos de eletrodeposição.

Os processos de eletrodeposição dependem de parâmetros termodinâmicos e cinéticos e eletroquímicos, como transferência de massa e transferência de carga.

A compreensão dos fenômenos envolvidos nas eletrodeposições possuem outros diferenciais tais como estrutura e composição dos eletrodepósitos que sofrem fortes influências pelas variáveis do processo, tais como densidade de corrente, temperatura, agitação e etc.

Além dos fenômenos já citados, deve-se ressaltar que no caso de depósitos de ligas, como por exemplo Mo-Co, as concentrações dos íons, temperatura do sistema e velocidades de migração em uma dada densidade de corrente alteram as codeposições finais, havendo a necessidade de encontrar ou elaborar banhos que resultem em eletrodepósitos exigidos.

Analisando as variáveis é possível classificar os processos de eletrodeposição em cinco sistemas³⁰.

Codeposição Regular - processo controlado por difusão, onde as variáveis do processo são determinados pelas concentrações dos íons metálicos na camada de difusão catódica. É possível aumentar a deposição do metal mais nobre, aumentando a temperatura, agitação, concentração total do metal ou ainda diminuindo a densidade de

corrente do meio. Este tipo de codeposição ocorre tanto em íons livres quanto nos íons complexos. Destacam-se as ligas de estanho-chumbo, bismuto-cobre etc..

Codeposição Irregular - controlada em maior extensão pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão, sendo que os efeitos das variáveis dos eletrodepósitos são divididos em duas grandes classes: - quando a teoria de difusão é respeitada ou não.

Codeposição de Equilíbrio - deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados, ou seja, a razão molar dos íons metálicos é equivalente a razão dos metais eletrodepósitos.

Codeposição Anômala - ocorre quando o metal menos nobre se eletrodeposita preferencialmente. Este comportamento não ocorre aleatoriamente, mas depende de condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação, podendo ocorrer com íons livres ou complexados estando freqüentemente associado à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro).

Codeposição Induzida - ocorrem com metais que não podem ser depositados individualmente como é o caso do molibdênio, tungstênio e germânio que acabam sendo eletrodepositados na forma de ligas com metais do grupo do ferro.

É possível classificar os três primeiros sistemas em codeposição normal já que o metal mais nobre é depositado preferencialmente, ao contrário dos dois últimos em que o metal menos nobre tem preferência.

A literatura^{22,24} dispõe atualmente de uma grande variedade de banhos eletrolíticos visando atender tanto as necessidades industriais como as de pesquisa.

Os banhos descritos abaixo foram utilizados neste trabalho de pesquisa.

1.3.1 A eletrodeposição de ferro

Segundo a literatura³⁰ que relata as eletrodeposições de ferro, existe um direcionamento maior para a área industrial, e o motivo dos estudos deste metal se deram principalmente por suas bem definidas propriedades magnéticas.

Atualmente o ferro é eletrodepositado, principalmente a partir de banhos de sulfatos e/ou cloretos de Fe^{2+} , evitando a presença dos íons fosfato que diminuem a eficiência da eletrodeposição.

Os banhos de sulfato de Fe^{2+} produzem depósitos lisos e normalmente cinza escuro, com a desvantagem de possuírem baixa resistência mecânica, porém com a vantagem de serem operados à temperaturas próximas de $25^{\circ}C$ se comparados, por exemplo, aos banhos de cloreto de Fe^{2+} juntamente com o cloreto de cálcio que trabalham com temperaturas próximas de $90^{\circ}C$.

Os banhos mais comuns e com bons resultados são os de sulfato ferroso amoniacal muito usados, por exemplo, no revestimento de partes internas de máquinas.

Tabela 4. Composição e operação para os banhos de ferro²².

Tipo de Solução	Sais	[g/L]	Temp. °C	pH	i_0 Cátodo (A/dm ²)
1. Sulfato					
1º Tipo					
i. baixo pH	FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O	350	25	2,8 - 3,4	2
ii. alto pH	FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O	350	25	4,0 - 4,5	2
2º Tipo					
i. baixo pH	FeSO ₄ .7H ₂ O com (NH ₄) ₂ SO ₄	250 120	60	2,1 - 2,4	6 - 10
ii. alto pH	FeSO ₄ .7H ₂ O com (NH ₄) ₂ SO ₄	250 120	60	4,0 - 4,5	2
2. Clorídrico quente					
	FeCl ₂ . 4H ₂ O	300	90	0,8 - 1,5	6,5
	CaCl ₂	335			
3. Fluorborato					
	Fe(BF ₄) ₂	226	55 - 60	2,0 - 3,0	2 - 10
	NaCl	10			
4. Clorídrico					
	FeCl ₂ .4H ₂ O	240	25 - 40	5,0 - 5,5	2 - 5
	KCl	180			
5. Sulfato - Clorídrico					
	FeSO ₄ .7H ₂ O	250	40 - 43	3,5 - 5,5	5 - 10
	FeCl ₂ . 4H ₂ O	42			
	NH ₄ Cl	20			

O sulfato ferroso amoniacal deve ser o único componente do banho ou adicionado a outros sais de sulfato, como sódio, magnésio e alumínio, para não comprometer a eficiência das eletrodeposições. A composição dos banhos altera as propriedades finais dos depósitos, ressaltando que a presença do íon amônio dificulta a oxidação do Fe²⁺.

Na Tabela 4 é possível observar uma faixa de pH demonstrada para os banhos de sulfatos a 25^oC. Esta faixa específica é devido ao fato do hidróxido de férrico precipitar em pH \cong 3,5 e o hidróxido ferroso em pH \cong 6,0, portanto, valores de pH que se afastem da faixa indicada resultam em baixa eficiência e alta fragilidade do depósito.

Em altas faixas de pH são mantidas constantes as baixas concentrações de Fe³⁺, já que é em baixo pH que este íon se precipita, porém em valores mais altos de pH os depósitos em banhos de sulfatos são ricos em tensões (frágeis), sendo que a melhor faixa de pH para evitar tal fenômeno é entre 4,0 - 5,0.

A temperatura também é uma variável determinante na seleção do banho, já que em altas temperaturas são possíveis altas densidades de corrente e consumos de lodos formados, porém deve-se tomar o cuidado em não operar com temperaturas muito próximas da ebulição da solução, muito menos com correntes muito elevadas, para que o depósito mantenha-se uniforme.

Tendo em vista o descrito sobre os banhos de ferro, foi escolhido para o nosso trabalho o banho de sulfato do 2^o Tipo em alto pH, presente na Tabela 4, pois além de trabalhar com uma faixa de temperatura acessível, os baixos valores de densidade de corrente catódica minimizavam significativamente a RDH, aumentando a eficiência do banho, bem como sua resistência mecânica.

1.3.2 A eletrodeposição de níquel

O níquel é um dos metais mais aplicados nas eletrodeposições, quer sejam decorativas ou química/fisicamente úteis.

A história evolutiva das eletrodeposições do níquel data de 125 anos atrás, quando em 1843 R. Bötter anunciou o primeiro depósito de níquel obtido a partir de um banho contendo íons níquel e sulfato de amônio.

Seguindo a mesma linha de pesquisa que Roseleur, Adams em 1869 efetuou o primeiro depósito de níquel em bases industriais.

A medida que as pesquisas foram avançando, novos componentes ganharam destaque nos banhos, como por exemplo, o ácido bórico e os íons cloreto, além das alterações nos valores de pH e temperatura.

Dentro os vários tipos de banhos, é possível destacar os banhos de Watts²² que possuem um excelente rendimento e o níquel depositado apresenta boa resistência mecânica.

A fórmula original do banho de Watts é:

Sulfato de níquel NiSO ₄ . 6H ₂ O	240 - 340 g/L
Cloreto de níquel NiCl ₂ . 6H ₂ O	30 - 60 g/L

Ácido Bórico H_3BO_3 30 - 40 g/L

Sendo que o uso de sulfato de níquel hexahidratado ocorre pelo fato de ser um sal barato e seu ânion não se reduz no cátodo e nem se oxida no ânodo durante o processo, já os íons cloreto possuem a principal função de melhorar a dissolução anódica reduzindo a polarização e incrementando a condutividade do banho.

O ácido bórico possui a principal função de controle de pH durante a formação do filme.

1.3.3 A eletrodeposição da liga cobalto-molibdênio

O molibdênio é um dos metais de difícil eletrodeposição isolada, porém, é fácil depositá-lo na forma de liga com metais do grupo do ferro, uma vez que, individualmente a deposição de seu óxido é favorecida, como pode ser observado no diagrama de potenciais de oxidação apresentado na Figura 10.

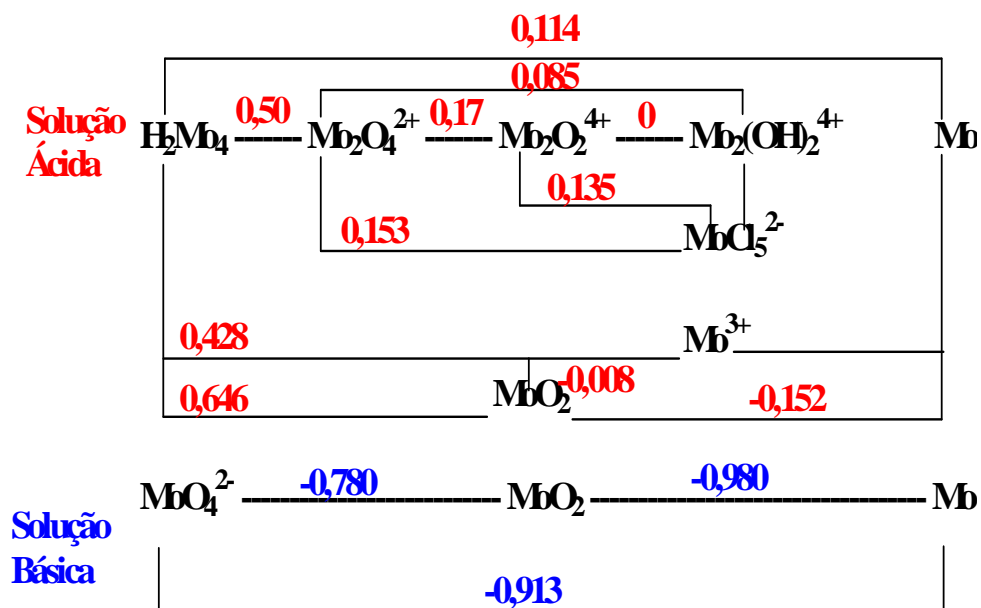


Figura 10. Diagrama de W. Latiner. Potenciais de redução e oxidação do molibdênio em meio ácido e meio básico³¹.

O cobalto, inicialmente depositado com níquel, ganhou espaço nas pesquisas sobre eletrodeposição, principalmente devido as suas propriedades magnéticas, sendo muito visado pela indústria eletrônica e nas RDH.

A eletrodeposição de ligas contendo cobalto e molibdênio com ânodo de cobalto possuem propriedades mecânicas muito interessantes, principalmente se expostas a um tratamento térmico, contribuindo muito para o aumento da resistência à corrosão em meio ácidos e básicos.

A formulação de banhos para deposição de molibdênio, níquel, fósforo e tungstênio descritas na literatura²², ressaltam que as deposições das ligas são dependentes da densidade de corrente, temperatura e concentração de íons cobalto II (Co^{2+}), sendo que as deposições em específico de tungstênio e molibdênio com suas respectivas ligas, incluem a presença de ácido cítrico ou outros hidróxi-ácidos alifáticos como agentes complexantes, aumentando a eficiência da deposição por mecanismos ainda não elucidados.

A composição do banho para a eletrodeposição da liga de cobalto e molibdênio (Co-Mo) encontra-se exposta na Tabela 5, e apresenta uma alta densidade de corrente com uma eficiência catódica da ordem de 50%, sendo necessário agitação constante não só para uniformização do depósito, como também para minimizar os efeitos desvantajosos da RDH.

Tabela 5. Composição do banho para deposição da liga Cobalto- Molibdênio (Co-Mo), com rendimento cátodo de 50% e deposição de molibdênio da ordem de 40%²².

Sulfato de Cobalto	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	85g/L
Molibdato de Sódio	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48g/L
Citrato de Sódio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100g/L
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	até pH 10,5
Temperatura		25 ^o C
Densidade de corrente catódica		10A/dm ²
Ânodo	Cobalto	

2.0 OBJETIVOS

Desenvolvimento e caracterizações de materiais alternativos para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) aplicados na eletrólise da água.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Desenvolvimento de programa de aquisição de dados

A primeira etapa do trabalho foi o desenvolvimento de um programa para aquisição de dados e levantamento das curvas de polarização sem as contribuições do efeito da queda Ôhmica. O programa operava um Potenciostato multifuncional AUTOLAB PGSTAT-

30, que executava saltos de correntes sucessivos, semelhante a um sistema galvanostático. Para cada corrente determinada o sistema efetua 10 saltos aplicados no eletrodo onde ocorre a RDH. Em cada um dos 10 saltos, para a mesma corrente, o equipamento faz a leitura de 10 valores de potenciais na condição de sistema desligado por 1ms. Por esta metodologia evita-se a queda ôhmica nas leituras dos potenciais respectivos a cada corrente aplicada. Portanto, a média de cada 100 pontos coletados pelo software, corresponde a um ponto na curva de Tafel. O gráfico representativo deste processo de aquisição de dados é apresentado na Figura 11. Maiores informações sobre o software encontram-se no anexo I.

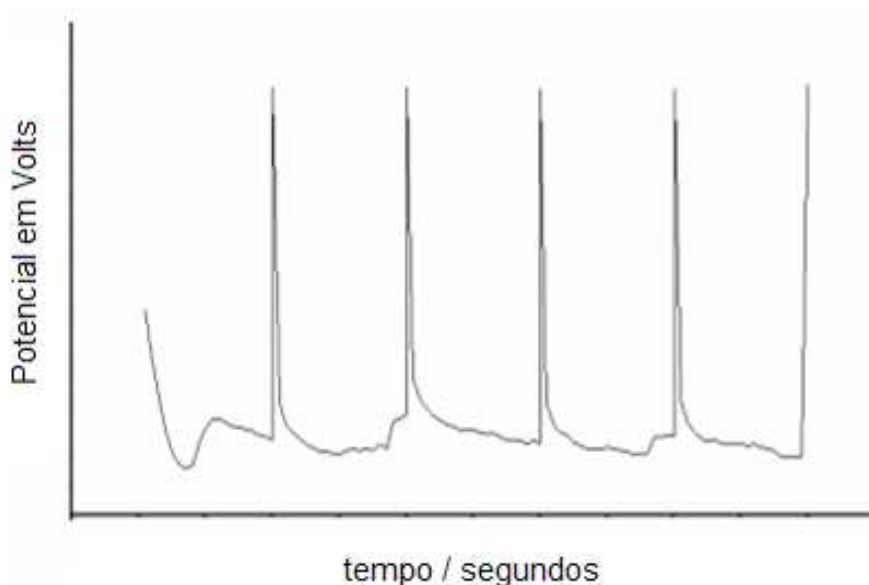


Figura 11. Saltos galvanostáticos versus eletrodo de referência do tipo Hg/HgO, KOH (6 mol.L⁻¹).

3.2 Desenvolvimento e construção da célula eletroquímica

A célula eletroquímica, representada nas Figuras 12 e 13, foi fabricada em vidro pirex, mantendo constante a distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência para todos os experimentos eletroquímicos. Dentre as inúmeras características da célula, destaca-se o posicionamento vertical da superfície do eletrodo de trabalho, possibilitando o livre escoamento do gás hidrogênio para cima durante a aquisição de dados para as curvas de polarização.

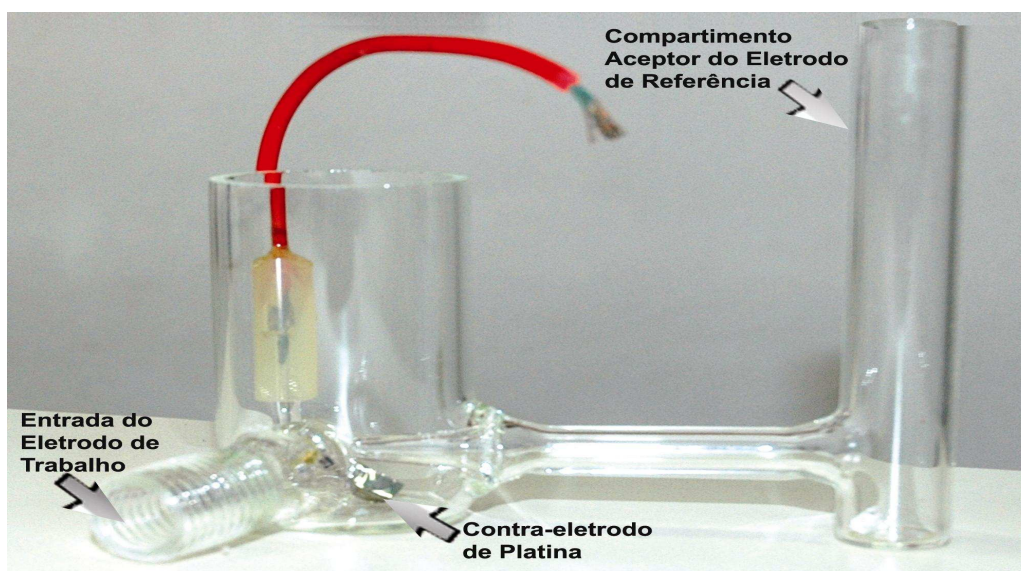


Figura 12. Fotografia da célula projetada para a RDH .

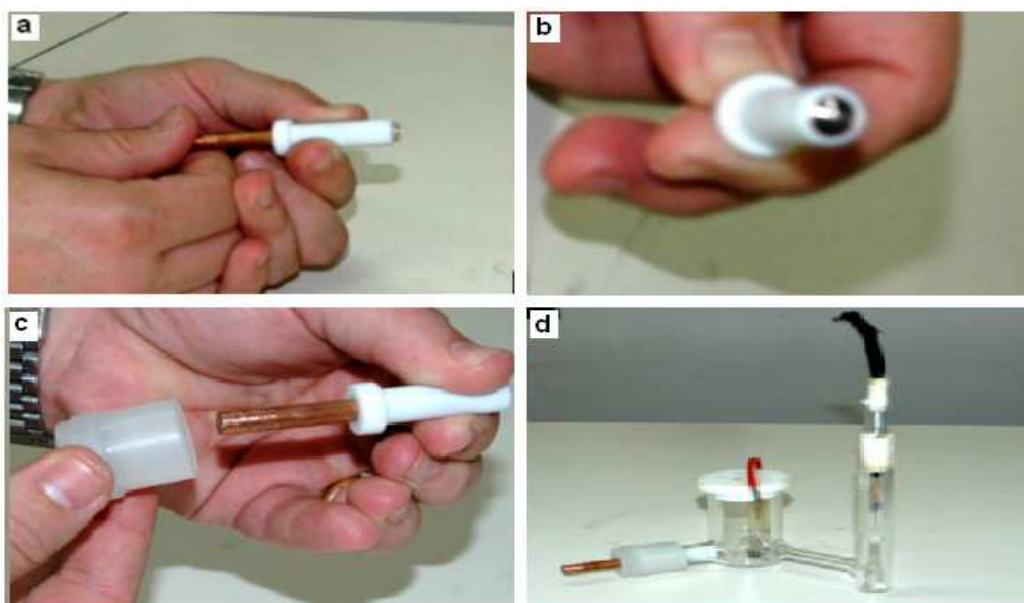


Figura 13. Seqüência de fotos desde a introdução do eletrodo no suporte móvel, até a célula eletroquímica pronta.

3.3 Eletrodeposições e eletrodos de trabalho

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções eletrolíticas e eletrodeposições eram de qualidade P.A. O material para substrato dos eletrodos eram obtidos de uma barra cilíndrica de cobre de diâmetro 5 mm. As eletrodeposições eram realizadas na superfície da seção transversal e as laterais eram igualmente demarcadas

nestes cilindros, garantindo assim, sempre a mesma área de eletrodeposição, como pode ser visto na Figura 14. Os eletrodepósitos foram realizados sob condições galvanostáticas, controlando-se a carga circulada, com o Potenciostato multifuncional AUTOLAB PGSTAT 30. As principais características de cada banho encontram-se apresentadas nas Tabelas 6, 7 e 8.

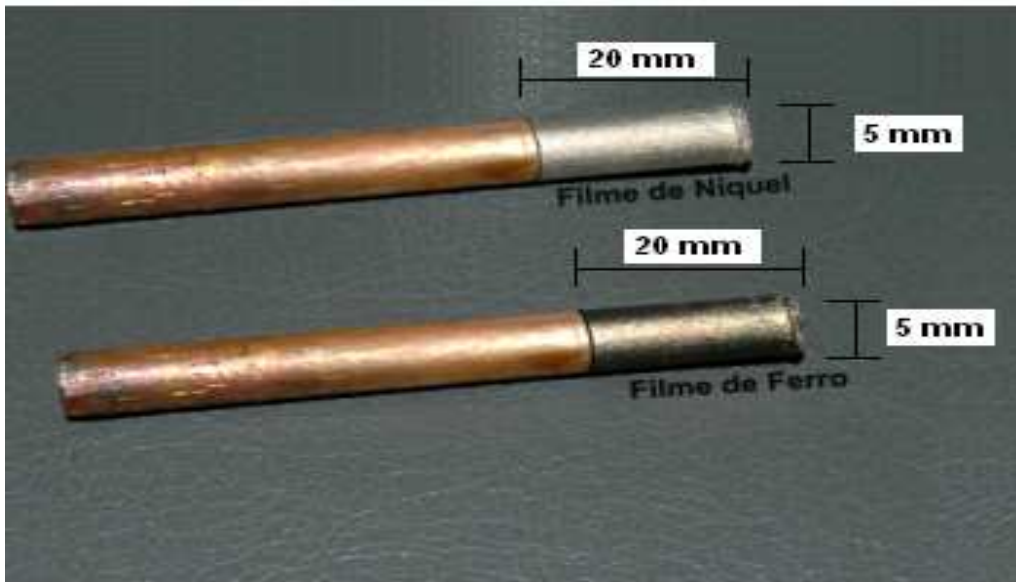


Figura 14. Exemplo de eletrodos de trabalho, áreas demarcadas.

Para evitar a oxidação, ao final de cada eletrodeposição os eletrodos de trabalho foram encapsulados em tubos de vidro sob atmosfera controlada com $N_2(g)$ ultrapuro; Figura 15. A pressão interna do tubo era reduzida para 15 mmHg e o tubo de vidro era lacrado. Tal redução da pressão interna dos tubos fez-se necessária para evitar que os mesmos estourassem quando submetidos ao tratamento térmico em temperaturas elevadas.

Outro fato foi observado nas análises por EDS, indicando que as amostras encapsuladas com $N_2(g)$ ultrapuro e pressões internas superiores a 30 mmHg formavam nitretos metálicos nas superfícies dos eletrodos de trabalho, quando submetidas a tratamentos térmicos de 800°C / 24 horas. Eletrodos desta natureza foram descartados.

Tabela 6. Condições de preparação dos eletrodos com uma camada eletrodepositada^{22,31}.

Depósito	Tipo de Banho	Corrente / Tempo	Espessura do filme teórica
Ni	Watts	30 mA/cm ² - 1 hora	369 μm
Fe	Sulfato-alto pH	20 mA/cm ² - 1 hora	265 μm
CoMo	40% de Mo	100 mA/cm ² - 1 hora	1009 μm

Tabela 7. Condições de preparação dos eletrodos com duas camadas eletrodepositadas^{22,31}.

	Tipo de Banho	Corrente / Tempo	Espessura do filme teórica
1º Depósito			
Ni	Watts	30 mA/cm ² - 1 hora	369 µm
Fe	Sulfato-alto pH	20 mA/cm ² - 1 hora	265 µm
CoMo	40% de Mo	100 mA/cm ² - 1 hora	1009 µm
2º Depósito			
Fe	Sulfato-alto pH	20 mA/cm ² - 7 min	31 µm
Ni	Watts	30 mA/cm ² - 5 min	31 µm
CoMo	40% de Mo	100 mA/cm ² - 2 min	33 µm

Tabela 8. Condições de preparação dos eletrodos com duas camadas eletrodepositadas^{22,31}.

2º Depósito	Tipo de Banho	Corrente / Tempo	Espessura do filme teórica
Fe	Sulfato-alto pH	20 mA/cm ² - 7 min	31 µm
Ni	Watts	30 mA/cm ² - 5 min	31 µm
CoMo	40% de Mo	100 mA/cm ² - 2 min	33 µm



Figura 15. Foto de um eletrodo encapsulado.

Segundo os trabalhos de Frederick²² e Chiaverini²⁶, as propriedades químicas e físicas das superfícies metálicas geradas são dependentes, não somente do tipo do banho eletrolítico utilizado, mas também do tratamento térmico a qual a liga é submetida.

Ao final das eletrodeposições, os eletrodos eram encapsulados e submetido ao tratamento térmico, previamente pesquisado e específico para cada caso.

3.4 O Eletrodo de Referência

O eletrodo de Referência foi construído com um tubo de vidro (diâmetro de 5 mm) em que a ponta estava selada com um fio de platina, sendo este o único contato condutor entre o meio interno e o externo.

O tubo foi preenchido com uma solução de $\text{KOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$, e imerso nesta solução um capilar com ponta porosa, que continha 3 mL de uma mistura macerada de mercúrio metálico com óxido de mercúrio II.

O esquema representativo do eletrodo de referência encontra-se demonstrado na Figura 16.

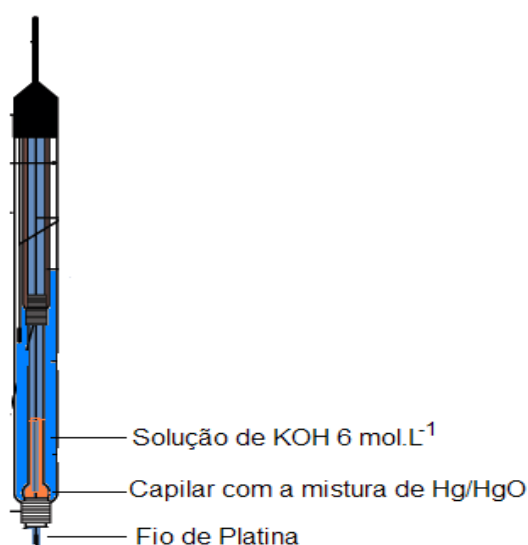


Figura 16. Esquema representativo de um eletrodo de Referência Hg/HgO/OH^- .

3.5 Os tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos (TT) foram realizados num forno programável (EDGCON 3P). As condições dos tratamentos térmicos para cada tipo específico de material pesquisado estão descritos nas Tabelas 9 e 10. Assim, para cada material, foram previamente investigadas várias temperaturas e identificado o tratamento térmico mais adequado. Ao final de cada etapa, a forno foi desligado e o eletrodo só foi retirado temperatura ambiente. A cápsula protetora de vidro só fora rompida antes da utilização dos eletrodos nos experimentos da RDH.

Tabela 9. Condições de tratamento térmico (TT) para eletrodos de trabalho com apenas uma camada eletrodepositada.

1º Depósito	Tipo de Banho	Corrente / Tempo	Tratamento Térmico
Ni	Watts	3 A / dm ² / 1 hora	400°C / 24h ; 500°C / 24h 600°C / 24h ; 700°C / 24h 800°C / 24h
Fe	Sulfato-alto pH	2 A / dm ² / 1 hora	Idem
CoMo	40% de Mo	10 A / dm ² / 1 hora	Idem

Tabela 10. Condições do tratamento térmico para eletrodos de trabalho com 02 depósitos e diferentes metais eletrodepositados.

1º Depósito	Tipo de Banho	Corrente / Tempo	2º Depósito	Tipo de Banho	Corrente / Tempo	Tratamento Térmico/24h.
Ni	Watts	3A/dm ² /1 hora	Fe	Sulfato-alto pH	2A/dm ² / 5min	400°C/500°C 600°C/700°C 800°C
Fe	Sulfato-alto pH	2A/dm ² /1 hora	Ni	Watts	3A/dm ² / 5min	Idem
CoMo	40% de Mo	10A/dm ² /1 hora	Ni	Watts	3A/dm ² / 5min	Idem
CoMo	40% de Mo	10A/dm ² /1 hora	Fe	Sulfato-alto pH	2A/dm ² / 5min	Idem
Ni	Watts	3A/dm ² /1 hora	CoMo	40% de Mo	10A/dm ² / 5min	Idem
Fé	Sulfato-alto pH	2A/dm ² /1 hora	CoMo	40% de Mo	10A/dm ² / 5min	Idem

3.6 O Eletrólito

A solução de KOH (6 mol.L⁻¹), utilizada para todas as análises de RDH na obtenção das curvas de Tafel, foi preparada com reagente Merck (PA) e submetida à uma pré-eletrólise contínua sob densidade de corrente de 135 mA/cm² durante 200 horas. Na pré-eletrólise foram utilizados eletrodos de lâminas de platina. Depois da pré-eletrólise a solução foi armazenada em frasco escuro e mantida sob condições controladas para evitar a contaminação com o ar.

3.7 As Técnicas de Análises

As técnicas empregadas neste trabalho foram: crono-potenciometria, em um potenciostato multifuncional AUTOLAB PGSTAT 30, Microscopia de Força Atômica (MFA) em área delimitada de 20 x 20 nm e aparelho Shimadzu Modelo FPM-9500J3, Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV), Microscopia de Energia Dispersiva (EDS); Difração de Raios-X em difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 com radiação incidente Cu-K α , Si com padrão interno; 40 kV, 40 mA e velocidade de varredura igual a 1grau/min em 2 θ .

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises dos resultados foram realizadas por comparação dos parâmetros obtidos para a RDH entre eletrodos sem tratamento térmico (STT) com os respectivos materiais submetidos ao tratamento térmico (TT).

Os resultados dos difratogramas de Raios-X revelaram que os eletrodos formados por uma camada de único metal eletrodepositado não sofriam alteração da estrutura cristalográfica quando estes eram tratados termicamente. Entretanto, se o material era composto por diferentes metais eletrodepositados, então, a estrutura cristalográfica era modificada pelo efeito do tratamento térmico.

As curvas de Tafel foram obtidas a uma temperatura de 25 $^{\circ}$ C, pressão de 1 atm, em meio alcalino (KOH - 6 mol.L $^{-1}$), com eletrodo de referência Hg/HgO/OH $^{-}$ (6 mol.L $^{-1}$).

As Tabelas com valores retirados das curvas de Tafel, são referentes as três últimas décadas das curvas.

4.1 Eletrodos de níquel eletrodepositado

Os difratogramas de Raios-X - Figura 17 e as análises por EDS - Figura 18, evidenciaram que a composição química presente na superfície apresentava como único constituinte o Níquel eletrodepositado. Isto permite afirmar que o cobre do substrato não migrou até a superfície, durante o tratamento térmico.

Os difratogramas de Raios-X realizados nos eletrodos de Níquel, também comprovaram a existência de um sistema cristalográfico cúbico que não sofreu alteração depois de ter sido submetido a um tratamento térmico máximo de 800 $^{\circ}$ C / 24h. Este resultado está em acordo com os relatos de Swanson³³ para os casos de tratamento térmico inferior a 1000 $^{\circ}$ C³⁴.

A análise dos resultados de varreduras de EDS - Figura 20, na região da junção metálica Cobre-Níquel, demonstrou que o tratamento térmico a 800°C por 24 horas, gerou uma interfase de liga Ni-Cu; que não progrediu através da camada de níquel.

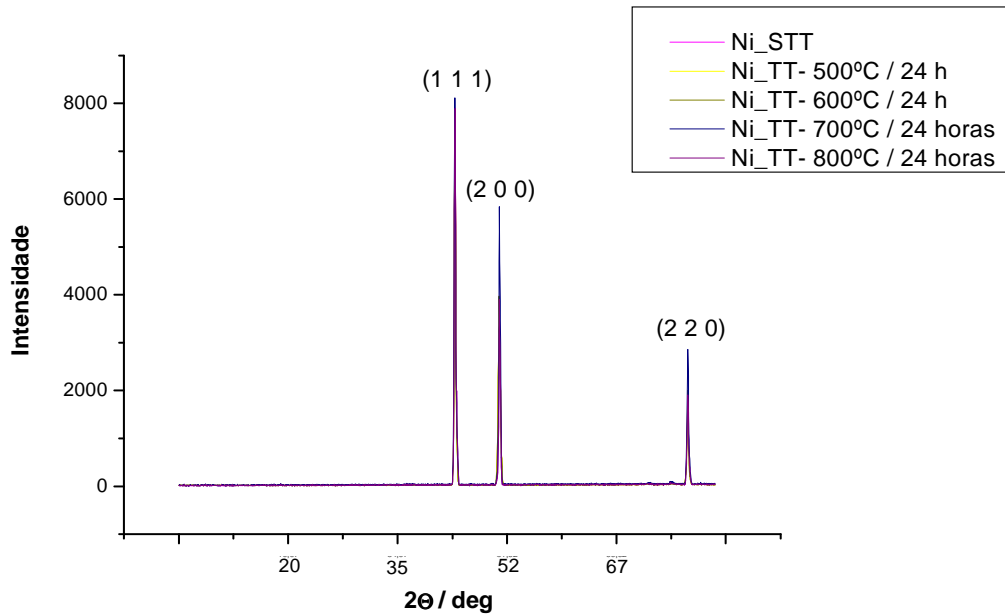


Figura 17 - Difratograma das amostras de Níquel³³.

Os resultados, apresentados na Figura 19, mostram as alterações da estrutura topográfica superficial dos eletrodos de Ni eletrodepositado e submetidos ao tratamento térmico. As alterações na superfície estão relacionadas ao rearranjo da camada de Níquel²⁴, já que os átomos permanecem com maior força de coesão no interior da estrutura cristalográfica e menor força de coesão na superfície.

A análise dos resultados de varreduras de EDS para a região de junção metálica Cobre/Níquel - Figura 20 – região 3, demonstra que o tratamento térmico de 800°C por 24 horas aplicado aos eletrodos de Níquel eletrodepositados promoveu uma interdifusão de Ni-Cu.

Por outro lado, as análises em MFA - Figuras 22 e 23, demonstram que as alterações da superfície do Níquel eletrodepositado iniciaram-se em temperaturas de 600°C e ao atingir os 800°C provocou um aumento de 125% na rugosidade média da superfície (RMS). Estes resultados e os parâmetros da RDH estão descritos na Tabela 11.

Os resultados apresentados na Tabela 12, as análises de superfícies de EDS, MEV e MFA, associados com os resultados obtidos para as curvas de Tafel - Figura 24, revelam que o aumento da temperatura do tratamento térmico do Níquel eletrodepositado, se limitado em 800°C, diminui o seu sobrepotencial para RDH em meio alcalino.

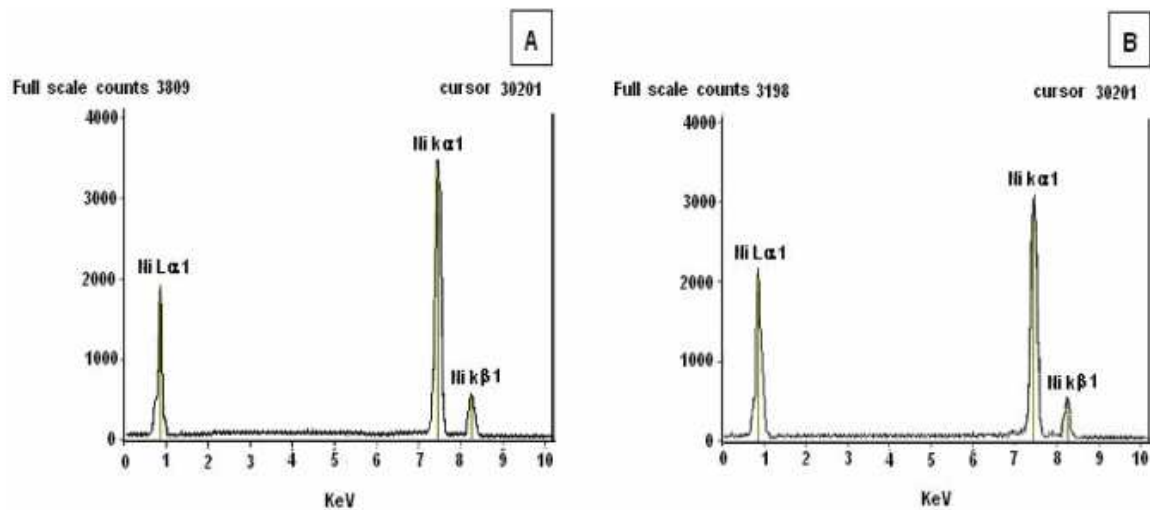


Figura 18. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com eletrodepósito de Níquel em substrato de cobre. A – Eletrodo de Níquel STT; B – Eletrodo de Níquel TT - 800°C / 24 horas.

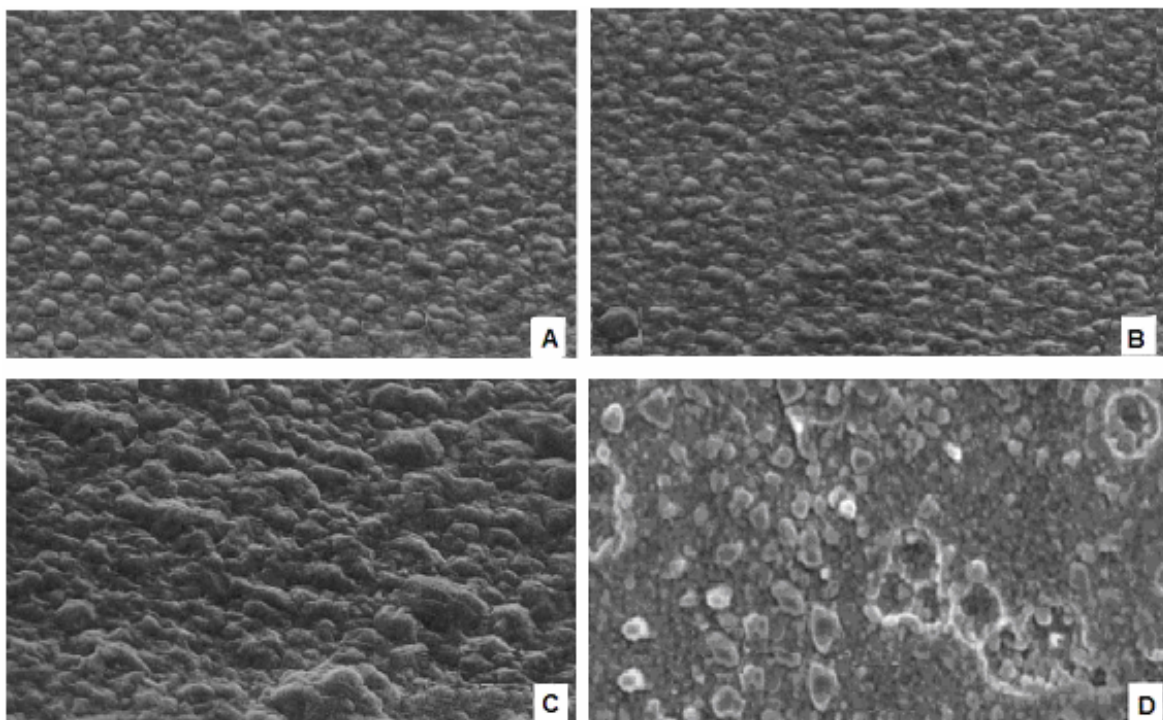


Figura 19. Efeito do tratamento térmico visualizado em MEV. A) Eletrodo de Níquel - STT; B) Eletrodo de Níquel TT - 600°C / 24h; C) Eletrodo de Níquel TT - 700°C / 24h; D) Eletrodo de Níquel TT - 800°C / 24h. Aumento: 1500X.

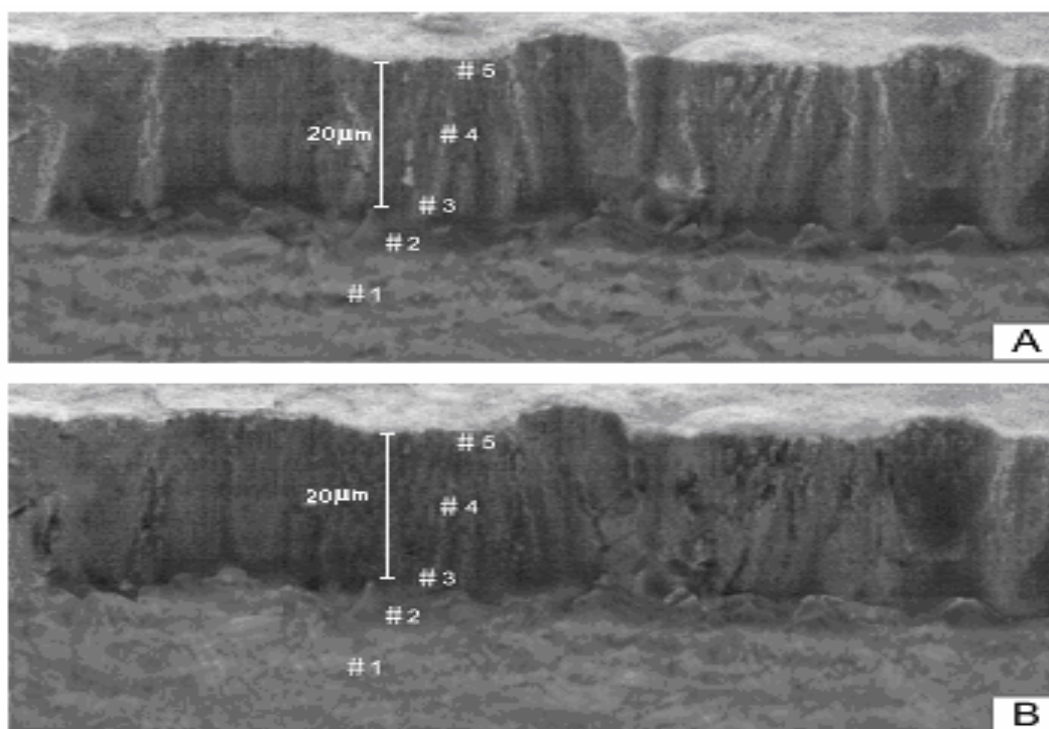


Figura 20. Mapeamento da composição, EDS/MEV para a seção transversal de uma camada de Níquel depositado em substrato de Cobre. a-) STT; b-) TT - 800°C / 24 h.

O abaixamento do sobrepotencial, neste caso em específico, não somente depende das propriedades catalíticas, mas também é favorecido pelo aumento da área do eletrodo. Crnkovic et al³⁵ demonstrou que o aumento de área, obtido pela retirada de zinco em filmes contendo ligas ternárias, reduz sensivelmente os valores dos sobrepotenciais para RDH em meio alcalino - Tabela 13, porque reduz a densidade de corrente.

Tabela 11. Valores de RMS (20 x 20 nm) para as amostras de Níquel.

Eletrodo	RMS
Ni – Sem Tratamento Térmico	166 nm
Ni – Tratado Térmicamente a 600°C / 24h	210 nm
Ni – Tratado Térmicamente a 700°C / 24h	292 nm
Ni – Tratado Térmicamente a 800°C / 24h	374 nm

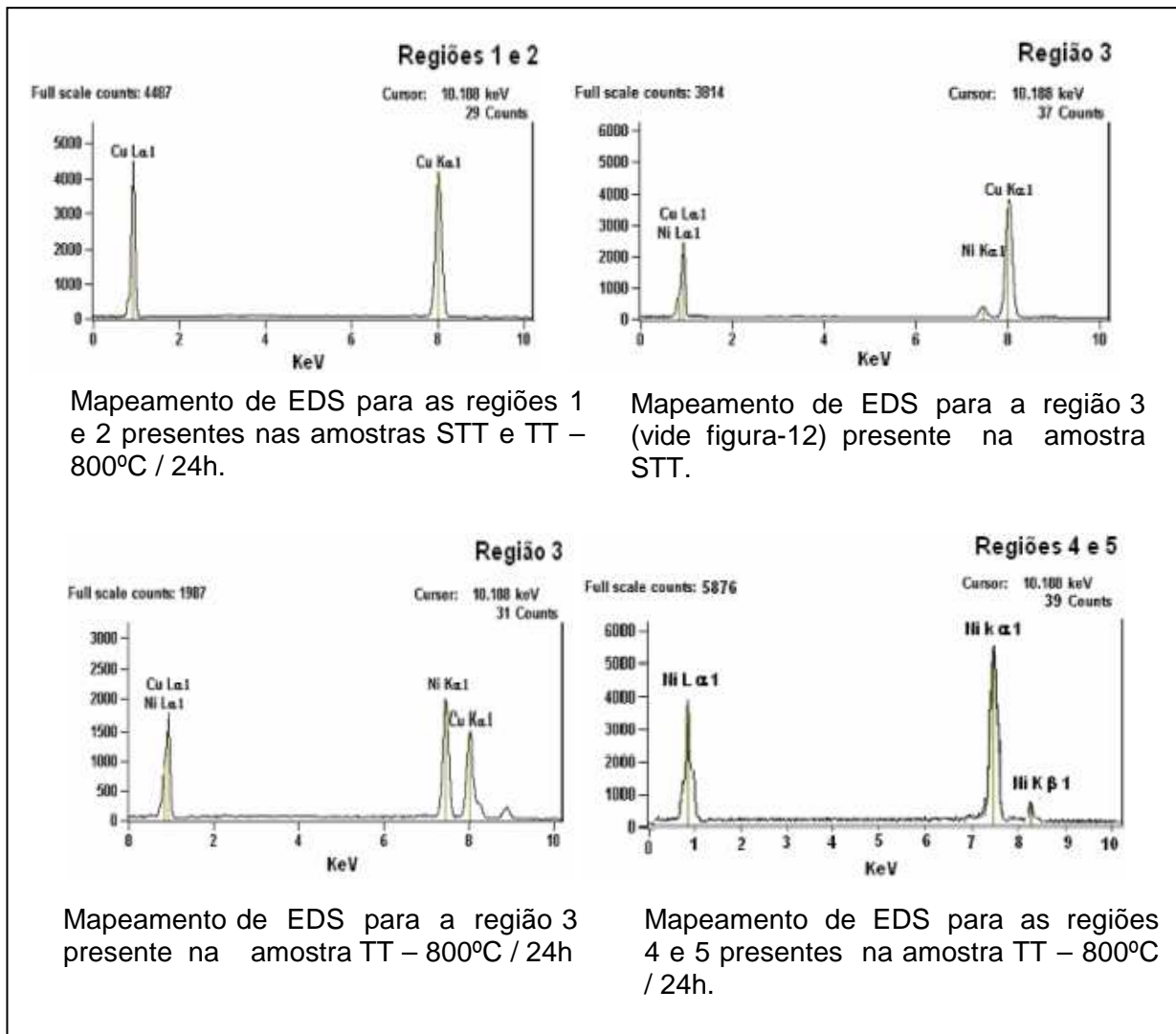


Figura 21. Resultados do mapeamento de EDS da seção transversal de uma camada de Níquel depositada em substrato de Cobre.

De acordo com os dados das Tabelas 12 e 13 é possível verificar um aumento de área de 125% (RMS) para um abaixamento do sobrepotencial de 50 mV.

Por sua vez, não ocorreu uma significativa alteração nos valores dos coeficientes angulares, e isto permite afirmar que não ocorreu uma mudança de mecanismo para RDH sobre os eletrodos de Níquel, mesmo quando submetidos ao tratamento térmico.

Os resultados definidos nas curvas de Tafel - Figura 24, para RDH com eletrodos de Níquel eletrodepositado, demonstraram um aumento acentuado no sobrepotencial a partir de correntes acima de 200 mA. Este fenômeno deve ser associado a queda ôhmica que ocasiona a saturação da superfície do eletrodo com o hidrogênio.

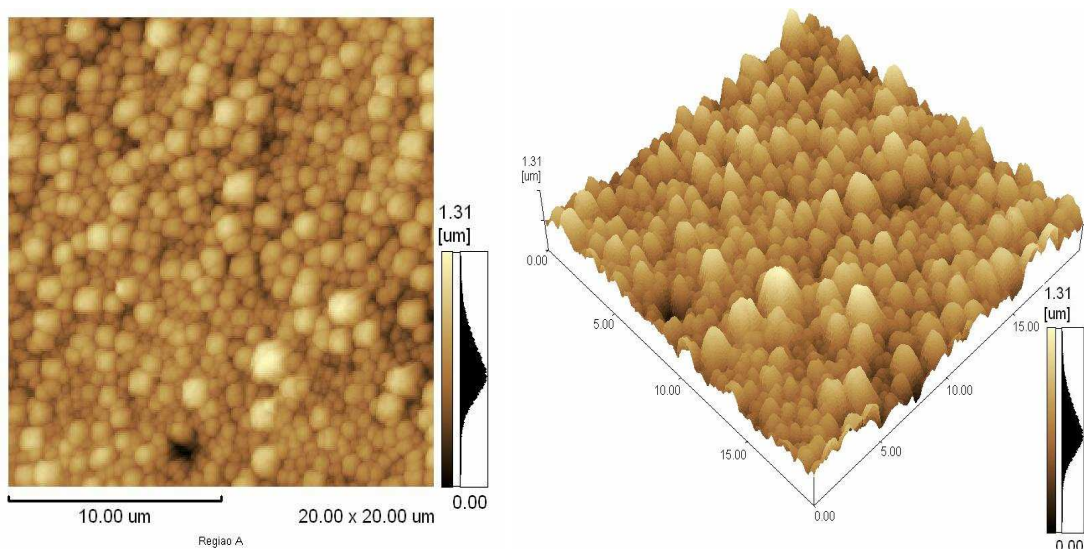


Figura 22. Análise topográfica, em microscópio de força atômica, de um eletrodo de Níquel sem tratamento térmico com RMS: 166 nm.

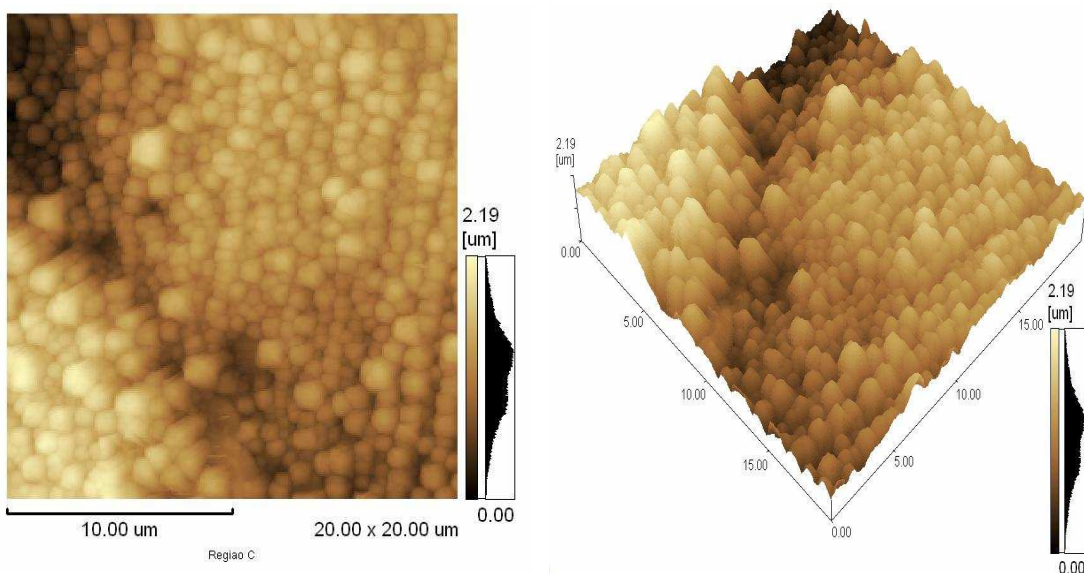


Figura 23. Análise topográfica, em microscópio de força atômica, de um eletrodo de Níquel tratado a 800°C por 24 horas em atmosfera controlada com RMS: 374 nm.

Tabela 12. Resultados e parâmetros extraídos das curvas de Tafel para os eletrodos de Níquel.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
Ni_STT	85 mV.dec^{-1}	163 nm	506 mV
Ni_TT – 400°C/24h	85 mV.dec^{-1}	164 nm	506 mV
Ni_TT - 500°C/24h	86 mV.dec^{-1}	166 nm	506 mV
Ni_TT - 600°C/24h	85 mV.dec^{-1}	210 nm	505 mV
Ni_TT - 700°C/24h	83 mV.dec^{-1}	292 nm	477 mV
Ni_TT - 800°C/24h	80 mV.dec^{-1}	374 nm	456 mV

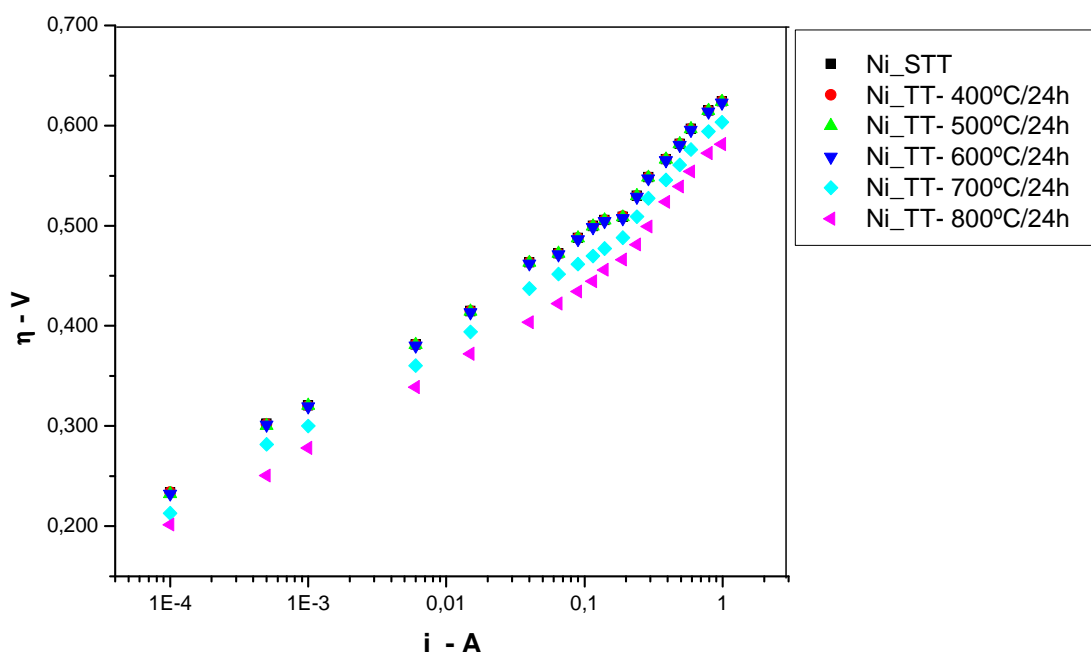


Figura 24. Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de Níquel eletrodepositado e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 13. Resultados comparativos para os eletrodos de Níquel sem tratamento térmico e tratados a 800°C/24h.

Eletrodos	Coeficiente Angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
Ni- STT	85 mV.dec^{-1}	166 nm	506 mV
Ni_-TT - 800°C/24h	80 mV.dec^{-1}	374 nm	456 mV

4.2 Eletrodos de Ferro eletrodepositado

As informações nas análises de difratogramas de Raios-X - Figura 25, e mapeamento por EDS - Figura 26, evidenciam que a composição química presente na superfície apresenta como constituintes o Ferro eletrodepositado e o Oxigênio. Isto comprova que o Cobre do substrato não migrou até a superfície pelo efeito do tratamento térmico.

Além das técnicas de Raio-X e mapeamento por EDS, os eletrodos com eletrodepósitos de Ferro também foram estudados e analisados pelas técnicas de MEV - Figura 27, e MFA - Figuras 28 e 29. Essas análises revelaram que estes eletrodos sofriam uma rápida oxidação na superfície e as curvas de Tafel - Figura 30, demonstraram que este era material apresentava os piores resultados para a RDH.

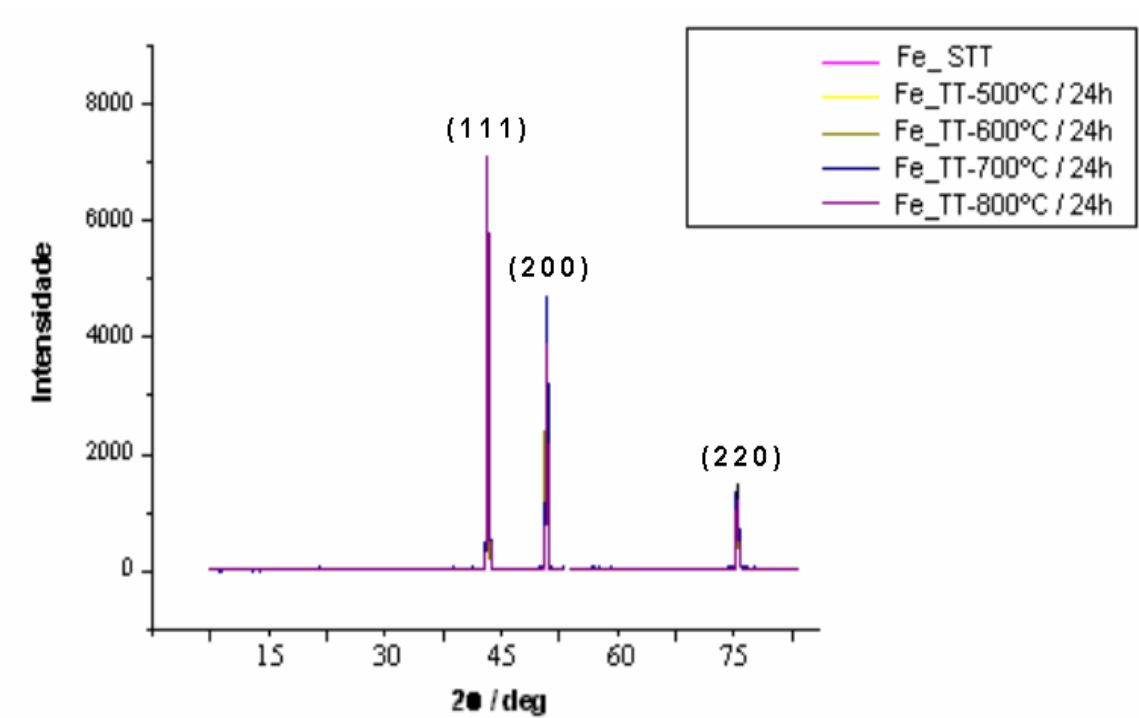


Figura 25. Difratoograma das amostras de Ferro³⁶.

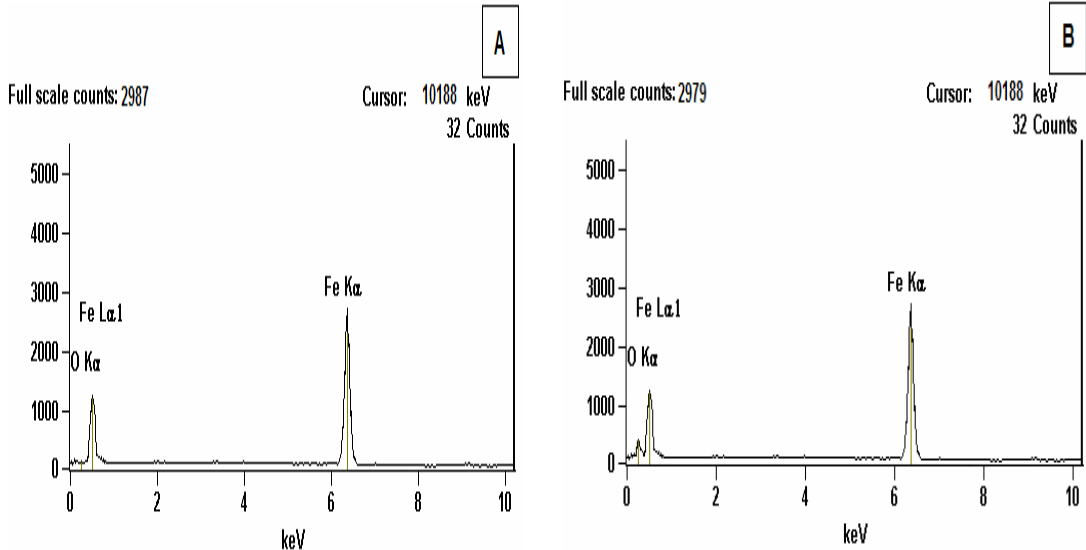


Figura 26. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de Ferro em substrato de cobre para: A – Eletrodo de Ferro STT; B – Eletrodo de Ferro TT - 800°C / 24 h.

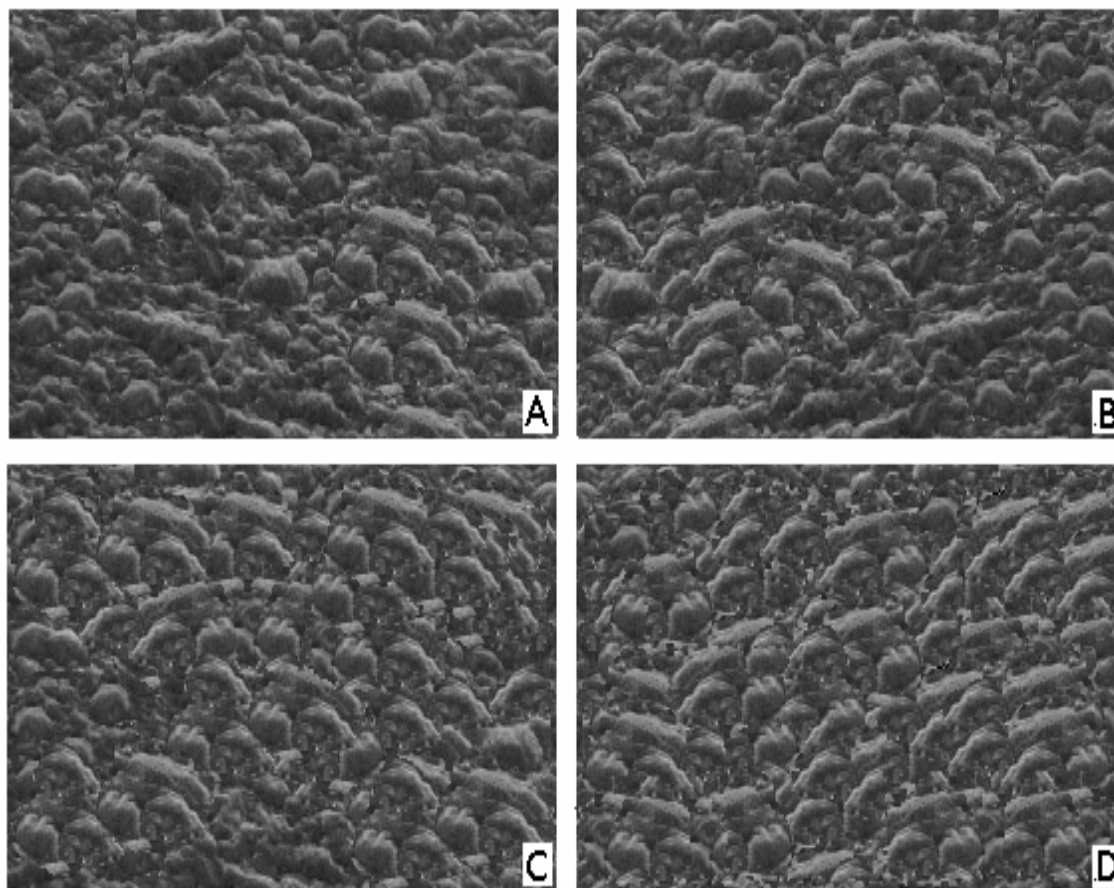


Figura 27. Resultados das análises de MEV para: A) Eletrodo de Ferro – STT; B) Eletrodo de Ferro – TT – 600°C / 24h; C) Eletrodo de Ferro – TT – 700°C / 24h; D) Eletrodo de Ferro – TT – 800°C/24h. Aumento: 1500X.

Os resultados de MEV apresentados na Figura 27, evidenciam que o tratamento térmico provocou uma alteração do arranjo estrutural dos "grãos" de ferro eletrodepositados. Esta alteração foi mais acentuada em 800°C, podendo estar associada a auto-difusão e migração térmica entre o Ferro e o Cobre. Neste caso em particular, a superfície sofreu um aumento de área de 34%, conforme pode ser verificada na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de RMS (20x20 nm) para as amostras de Ferro.

Eletrodo	RMS
Fe – STT	299 nm
Fe – TT 600°C / 24h	301 nm
Fe – TT 700°C / 24h	389 nm
Fe – TT 800°C / 24h	401 nm

Comparando as informações de análise da superfície por EDS, MEV e MFA, com os resultados obtidos pelas curvas de Tafel, representados na Figura 30, observa-se um

aumento progressivo do sobrepotencial (η) até quando o tratamento térmico é realizado em temperatura de 600°C, ocorrendo então, um abaixamento nos valores de η conforme demonstrado na Tabela 15.

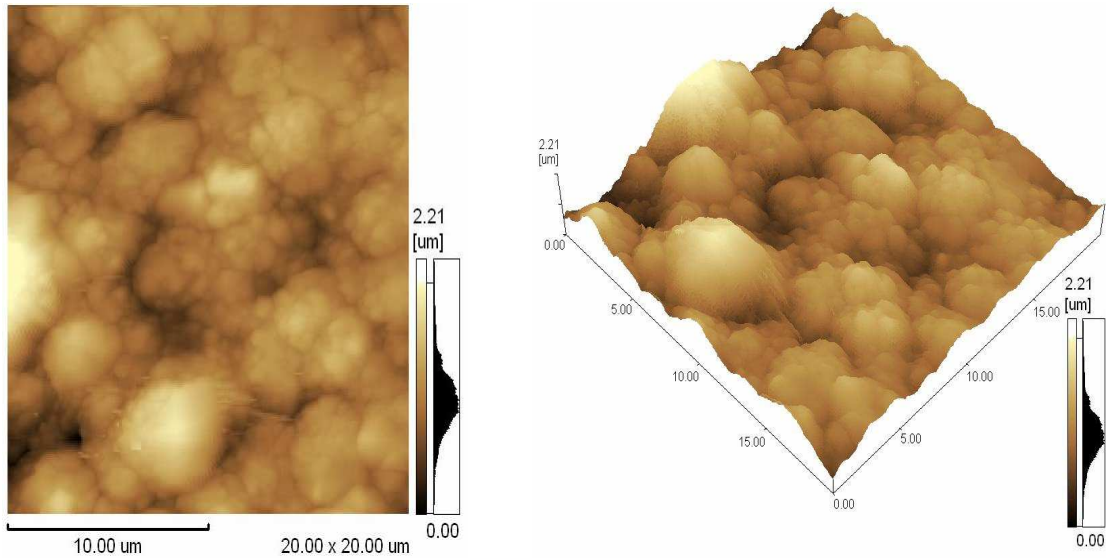


Figura 28. Análise topográfica, em microscópio de força atômica, de um eletrodo de Ferro STT - RMS: 299 nm.

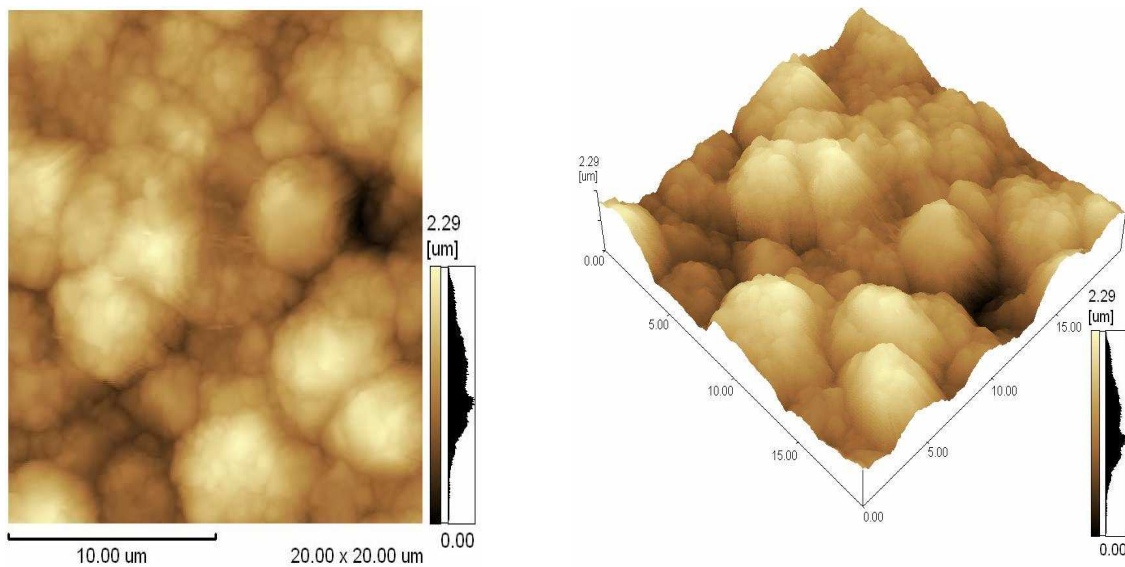


Figura 29. Análise topográfica, em microscópio de força atômica, de um eletrodo de Ferro TT - 800°C / 24h. RMS: 401 nm.

Este comportamento possui ligação direta com o fato da camada de óxido de Ferro formada, atingir seu ápice a 600°C de tratamento térmico do eletrodo, observável pela constância de altura do pico de oxigênio (EDS – Figura 20) entre 700°C e 800°C de tratamento térmico.

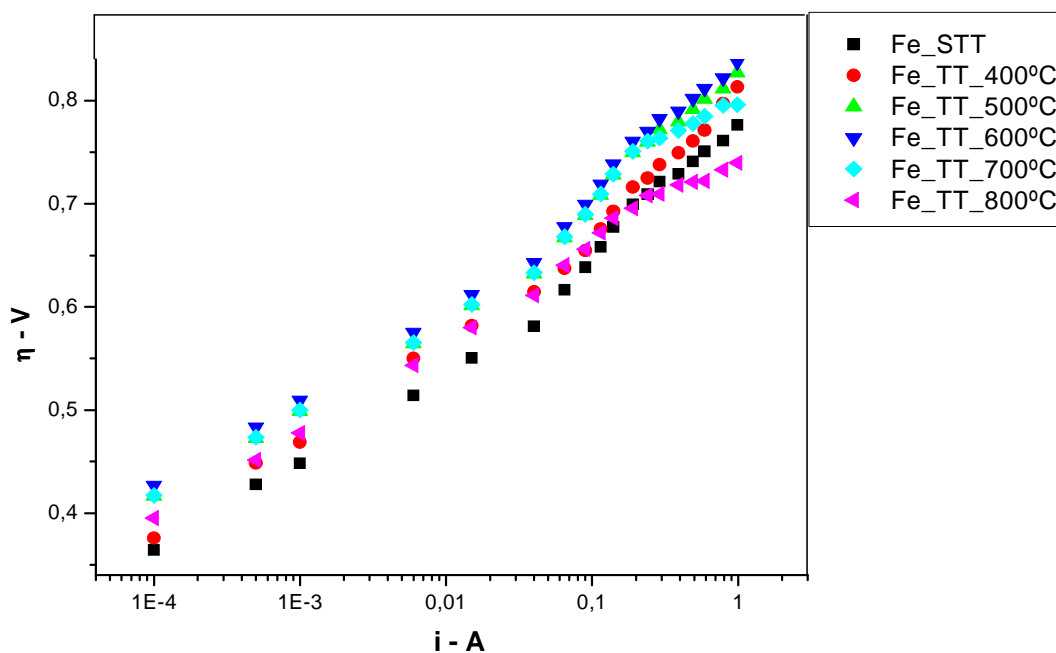


Figura 30. Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de Ferro eletrodepositado e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 15. Resultados retirados das curvas de Tafel para RDH em eletrodos de Ferro eletrodepositado e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Eletrodos	Coefficiente angular	$i = 135 \text{ mA}$
Fe_STT	95 mV.dec^{-1}	549 mV
Fe_TT - 400°C	96 mV.dec^{-1}	578 mV
Fe_TT - 500°C	95 mV.dec^{-1}	603 mV
Fe_TT - 600°C	95 mV.dec^{-1}	606 mV
Fe_TT - 700°C	95 mV.dec^{-1}	605 mV
Fe_TT - 800°C	91 mV.dec^{-1}	580 mV

A baixa modificação nos valores dos coeficientes angulares apresentados na Tabela 15, não é expressiva para identificar uma possível mudança de mecanismo para RDH. O aumento progressivo do sobrepotencial observado nas curvas de Tafel - Figura 30, pode estar relacionado a uma queda ôhmica do sistema, devido as cavidades nas superfície do eletrodos, preenchidas pelas bolhas de gás hidrogênio.

4.3 Eletrodos de Cobalto-Molibdênio eletrodepositados.

Para os eletrodos de Co-Mo, as análises de Raio-X - Figura 31, e mapeamento de varredura por EDS - Figura 32, não indicaram alteração na estrutura cristalográfica, nem na composição química da superfície do eletrodo mesmo quando submetido a tratamento térmico.

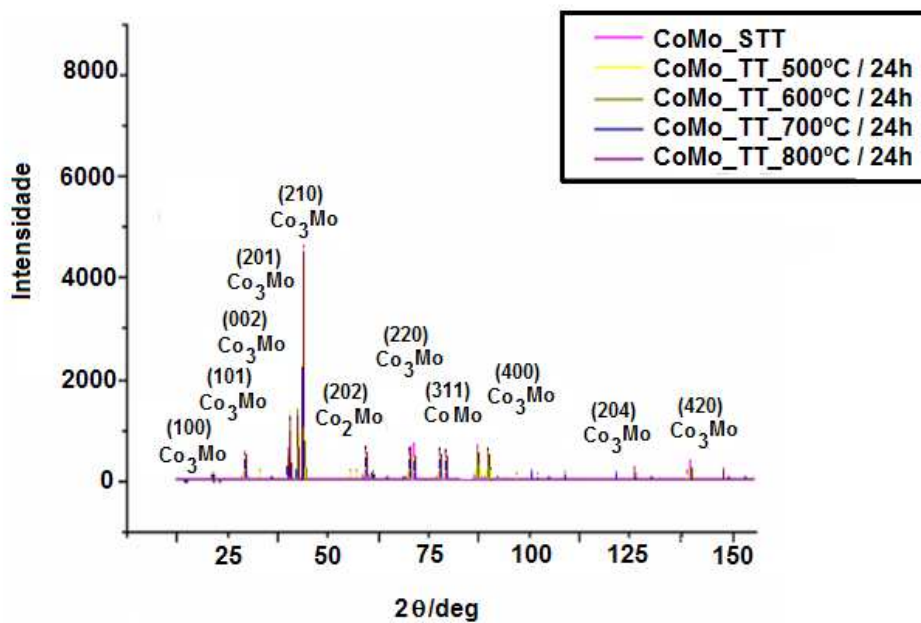


Figura 31. Difratoograma das amostras de Cobalto-Molibdênio ³⁷.

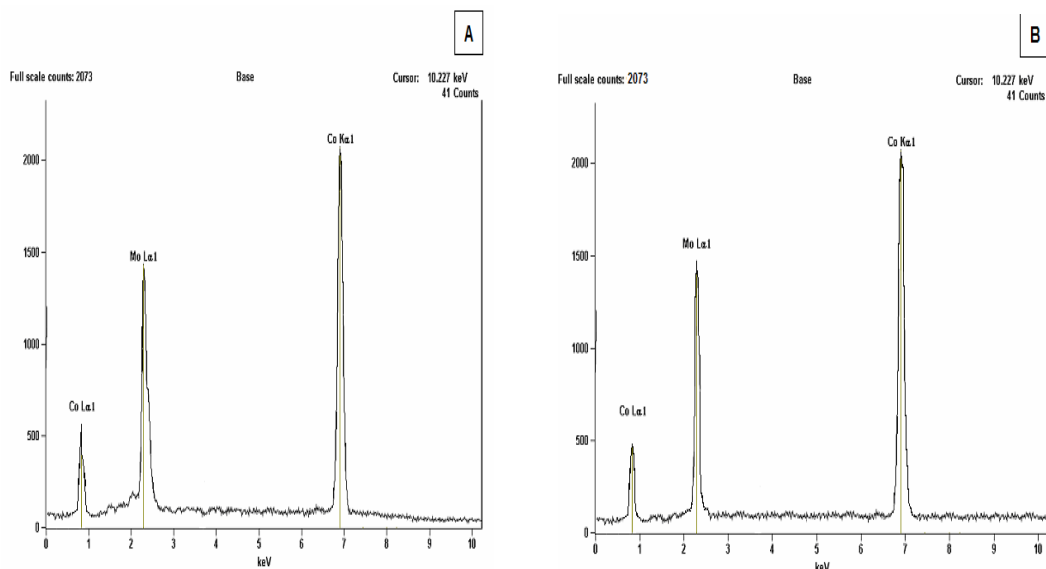


Figura 32. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de Cobalto-Molibdênio em substrato de cobre para: A) Eletrodo de Co-Mo STT; B) Eletrodo de CoMo TT - 800°C / 24 h.

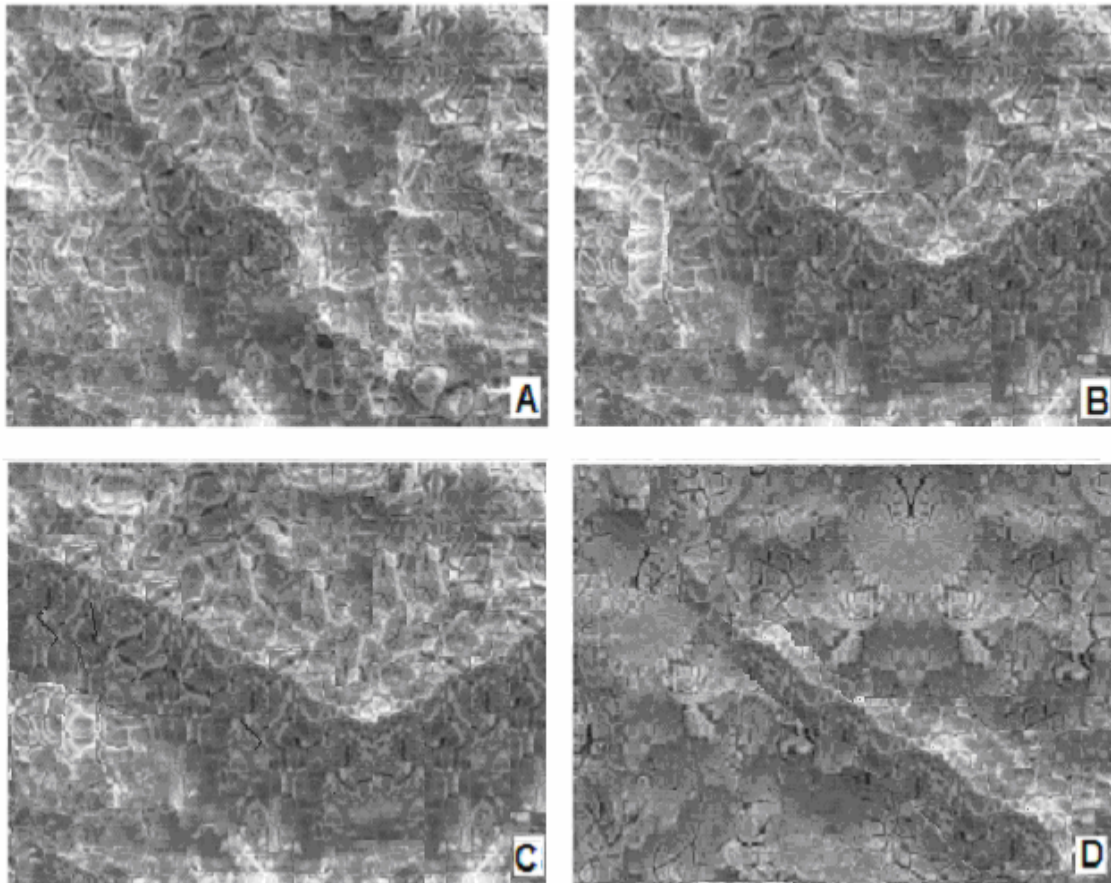


Figura 33. Resultados das análises de MEV: A) Co-Mo STT ; B) Co-Mo TT - 600°C / 24h; C) Co-Mo TT - 700°C / 24h; D) Co-Mo TT - 800°C / 24h. Aumento: 1500X.

Tabela 16. Resultados retirados das curvas de Tafel e microscopia de força atômica para os eletrodos de Co-Mo.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
MoCo_STT	90 mV.dec^{-1}	48 nm	215 mV
MoCo_400°C	90 mV.dec^{-1}	49 nm	202 mV
MoCo_500°C	90 mV.dec^{-1}	45 nm	204 mV
MoCo_600°C	90 mV.dec^{-1}	49 nm	202 mV
MoCo_700°C	89 mV.dec^{-1}	53 nm	184 mV
MoCo_800°C	83 mV.dec^{-1}	57 nm	150 mV

As análises de MEV apresentadas na Figura 33 mostram uma superfície plana com baixa rugosidade, exceto para o caso de tratamento térmico a 800°C, onde ocorre um aumento de 19% da área de RMS, conforme está demonstrado na Tabela 16.

Este pequeno aumento de área é descartável se comparado com o aumento da área dos demais materiais. Devido a isto foi associado que o abaixamento de 30% no

sobrepotencial - Tabela 16, é devido a alterações nas propriedades catalíticas melhoradas pelo tratamento térmico aplicado.

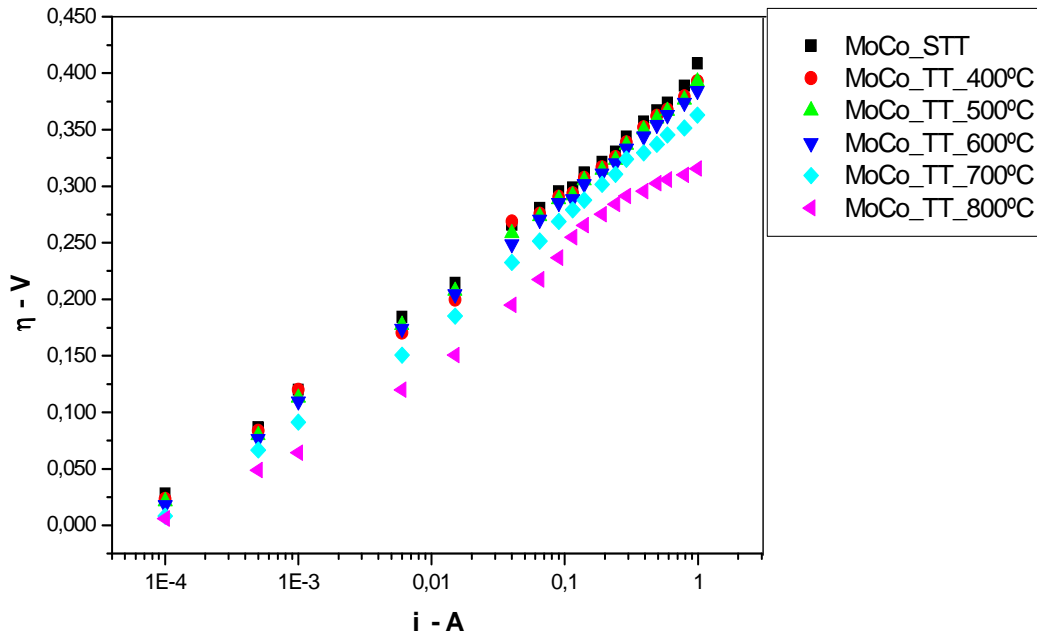


Figura 34. Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de Co-Mo submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

As análises de microscopia de força atômica - Figuras 35 e 36, comprovam a existência de uma superfície com baixa rugosidade, conforme observado nas fotos de MEV.

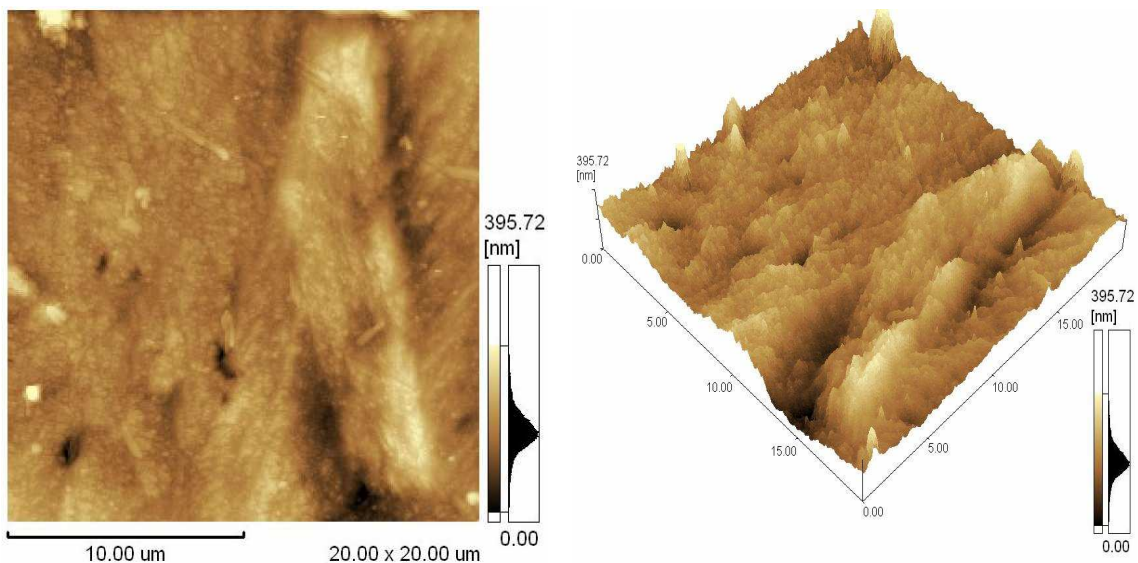


Figura 35. Análise topográfica, em microscópio de força atômica, de um eletrodo de Cobalto-Molibdênio STT. – RMS : 48 nm.

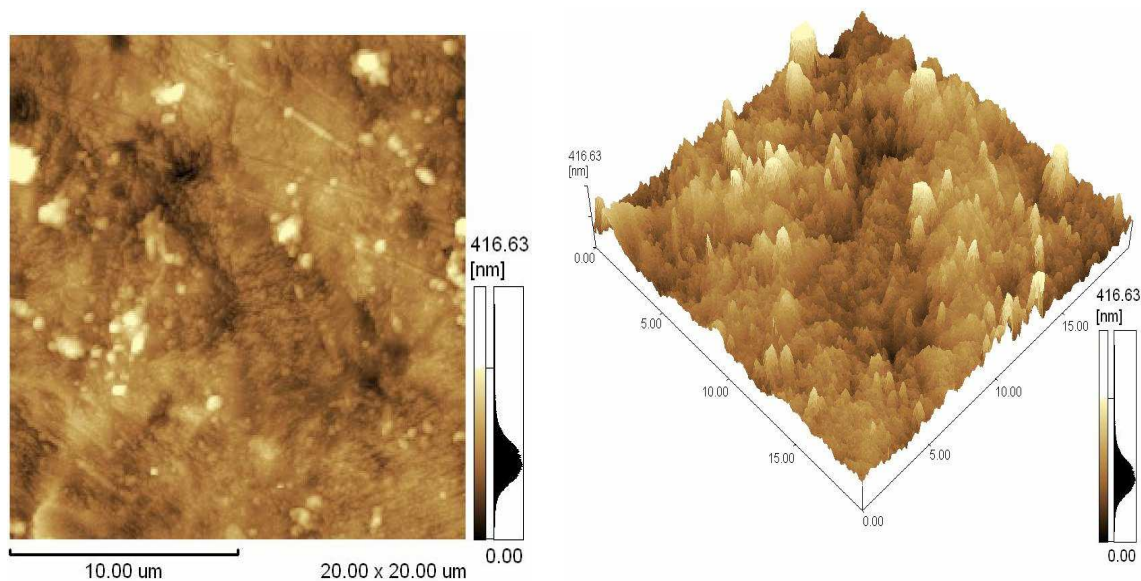


Figura 36. Análise topográfica, em microscópio de força atômica, de um eletrodo de Cobalto-Molibdênio TT 800°C / 24h. – RMS : 57 nm.

4.4 Eletrodos de Níquel eletrodepositado sobre Ferro (Fe/Ni)

Os resultados obtidos por difratogramas de Raios-x -Figura 37 e EDS - Figura 38, indicaram que as camadas de Ferro e Níquel eletrodepositadas não sofreram alteração cristalográfica quando submetidas ao tratamento térmico, porém o Ferro presente nas camadas inferiores migrou até a superfície do Níquel quando o tratamento térmico era superior a 800°C / 24h.

As alterações de superfície, demonstradas na análise em MEV - Figura 39, mostram uma semelhança com os depósitos de Níquel puro - Figura 18, tratados em temperatura inferiores a 600°C. Acima desta temperatura inicia-se uma perceptível alteração do tamanho dos grãos ou alteração do relevo superficial. A análise em MFA -

Figuras 40 e 41 comprovaram, que o aumento na granulação da superfície estava associada a um aumento da área de até 52% - Tabela 17.

Os resultados apresentados na Tabela 17 mostram que ocorreu uma gradativa diminuição dos valores de sobrepotenciais quando estes eletrodos eram tratados em temperaturas limitadas até 700°C / 24h. Em temperaturas superiores, o afloramento excessivo de ferro na superfície do níquel aumentava o sobrepotencial para a RDH.

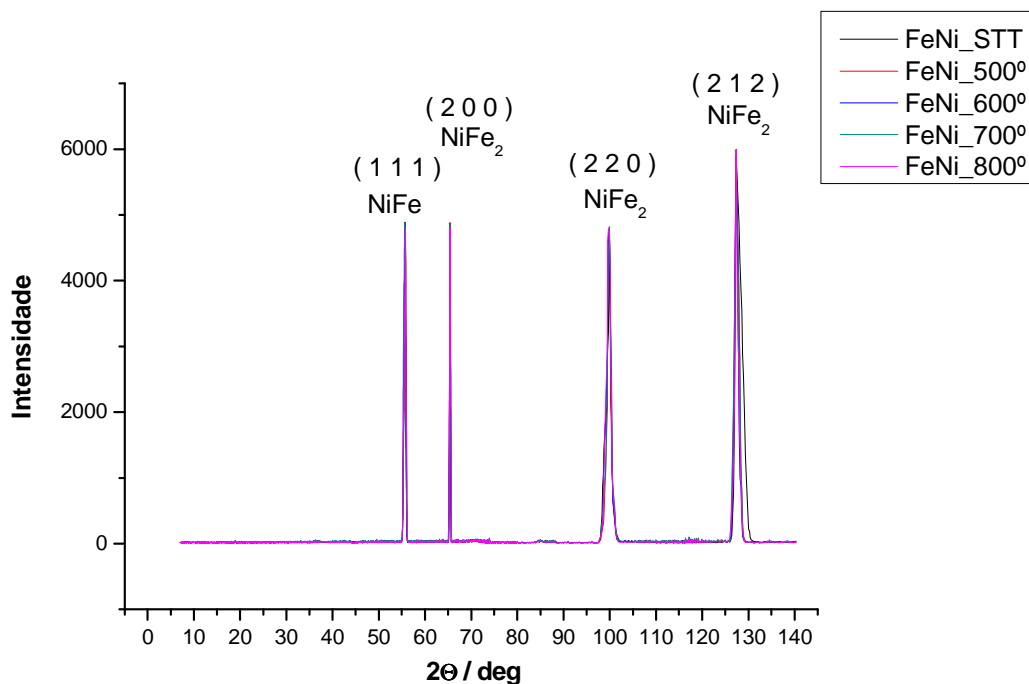


Figura 37. Difratoograma das amostras de Fe/Ni³⁷

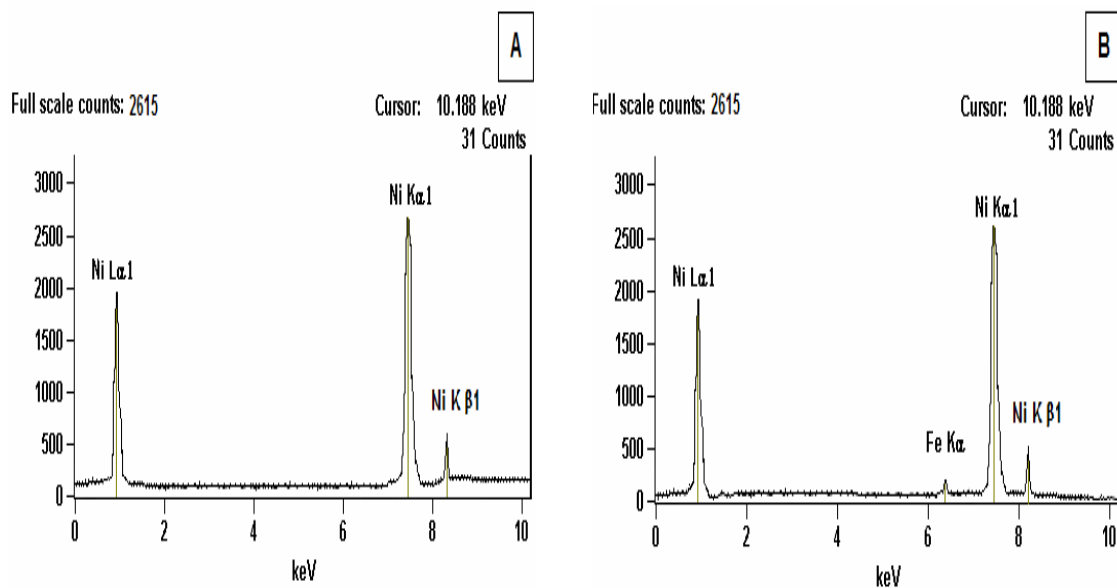


Figura 38. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósitos de duas camadas, sendo a primeira de Ferro e a segunda de Níquel em substrato de cobre: A – STT; B – TT - 800°C / 24 h.

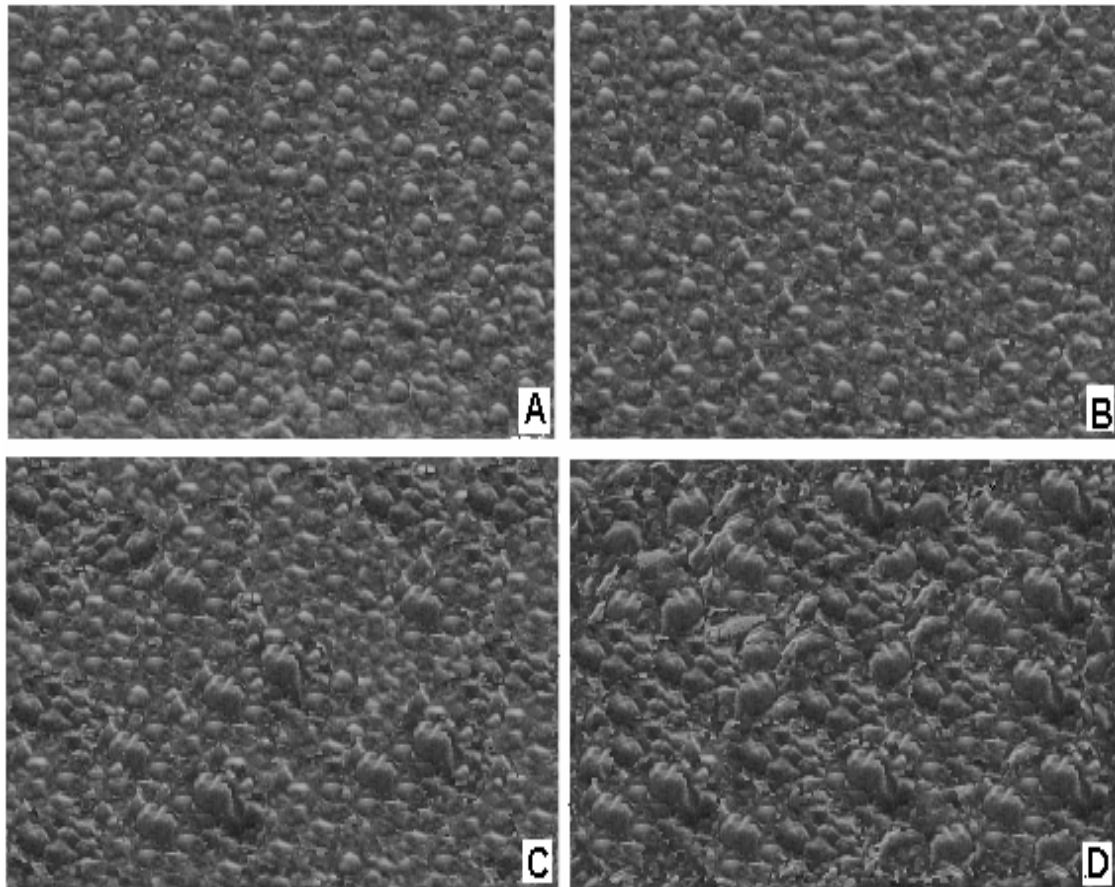


Figura 39. Resultados das análises com MEV: A) Eletrodo de Ferro/Níquel – STT; B) Eletrodo de Ferro/Níquel – TT – 600°C / 24h; C) Eletrodo de Ferro/Níquel – TT – 700°C / 24h; D) Eletrodo de Ferro/Níquel – TT – 800°C / 24h. Aumento: 1500X.

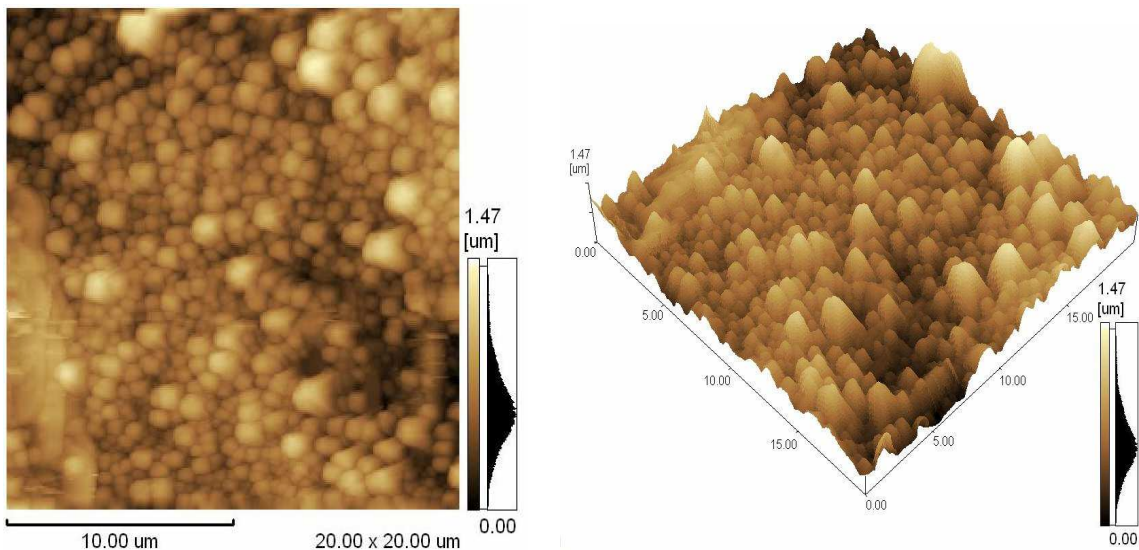


Figura 40. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Ferro-Níquel STT. – RMS : 211 nm.

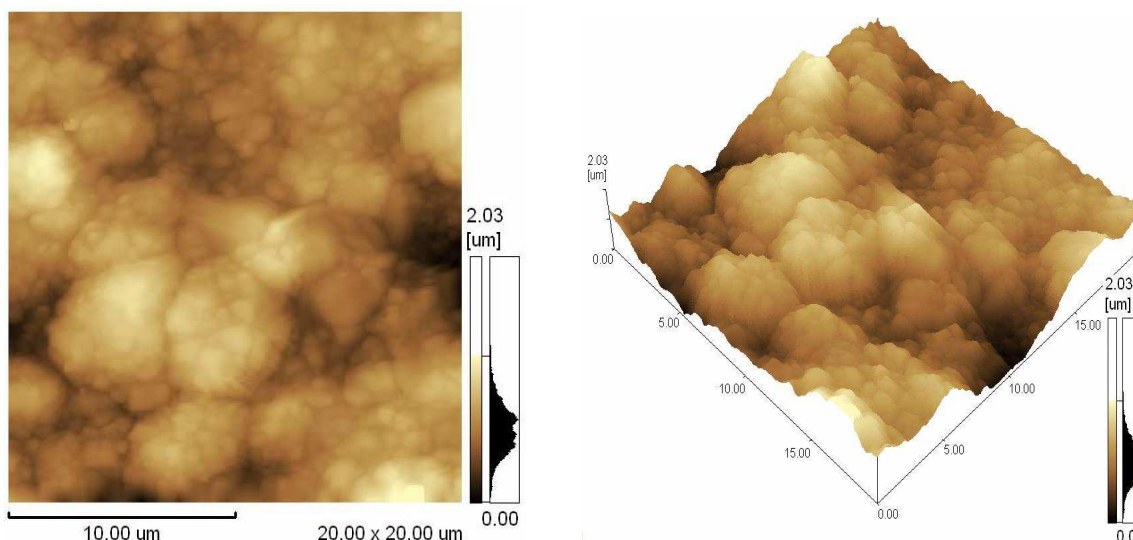


Figura 41. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Ferro-Níquel TT-800°C / 24h. RMS : 326 nm.

Tabela 17. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos de Ferro/Níquel.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
FeNi_STT	71 mV.dec^{-1}	211 nm	190 mV
FeNi_400°C	71 mV.dec^{-1}	209 nm	187 mV
FeNi_500°C	71 mV.dec^{-1}	211 nm	178 mV
FeNi_600°C	62 mV.dec^{-1}	259 nm	155 mV
FeNi_700°C	59 mV.dec^{-1}	301 nm	158 mV
FeNi_800°C	64 mV.dec^{-1}	326 nm	165 mV

4.5 Eletrodos de Ferro eletrodepositado sobre Níquel (Ni/Fe)

As informações obtidas das análises por difratogramas de Raios-X - Figura 43, evidenciam que a composição química presente na superfície de eletrodos de Níquel-Ferro não sofreu alteração cristalográfica, mantendo o mesmo difratograma de Raios-X apresentado na liga Ferro-Níquel - Figura 36. No entanto, o mapeamento por EDS - Figura 44, comprova que os eletrodepósitos submetidos até 600°C de tratamento térmico, apresentam o Ferro como único constituinte na superfície do eletrodo, caracterizando que o Níquel presente nas camadas inferiores só migrou até a superfície do Ferro pelo efeito do tratamento térmico a partir de 700°C / 24h.

Por sua vez, as análise de MFA - Figuras 47 e 48, evidenciaram que a morfologia ou a granulação da superfície não sofreu grandes variações, com um aumento máximo de 25% da área - Tabela 18.

Os resultados apresentados na Tabela 18 indicam um aumento nos valores dos sobrepotenciais à temperatura de tratamento térmico máxima de 500°C / 24h. Este fato foi atribuído à oxidação do Ferro na superfície em temperaturas superiores a 600°C, ocasionando um abaixamento nos valores dos sobrepotenciais e provocando uma ligeira queda do coeficiente angular das retas de Tafel.

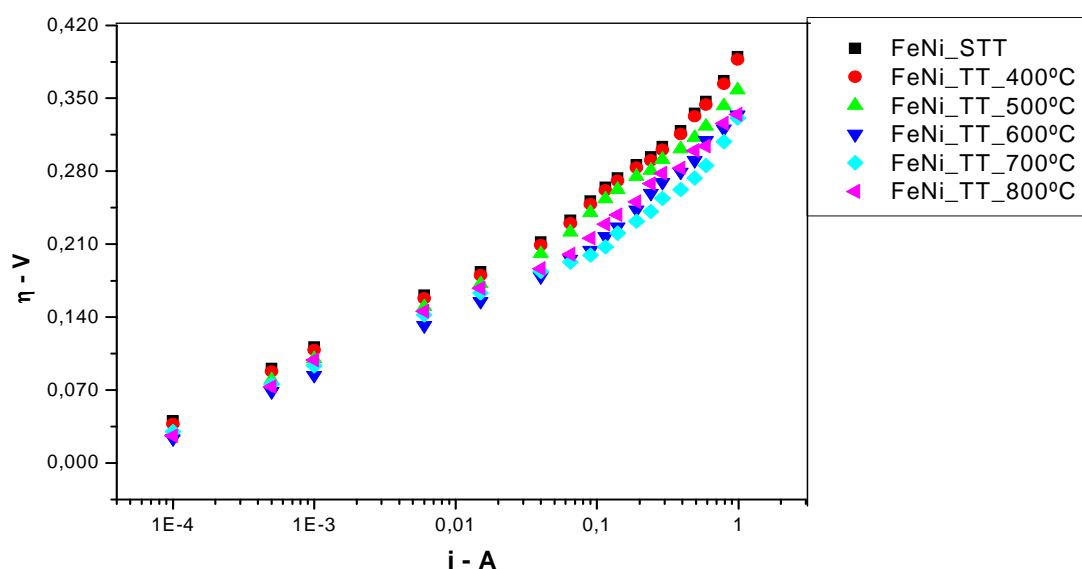


Figura 42. Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de Fe/Ni.

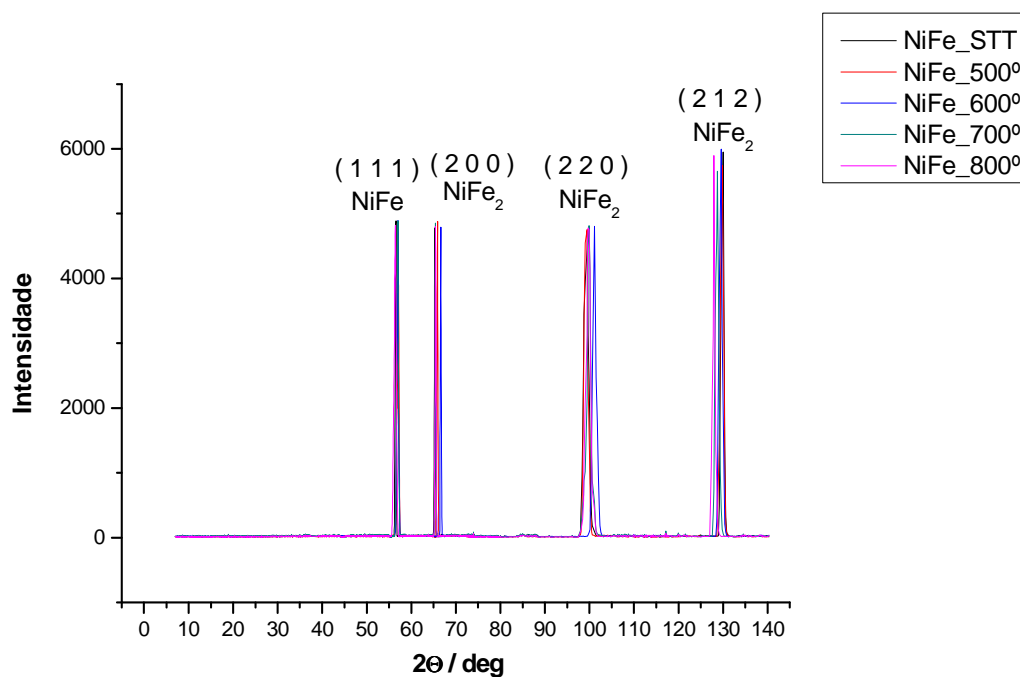


Figura 43. Difratoograma das amostra de Níquel-Ferro³⁷.

Tabela 18. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos de Ni/Fe.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
NiFe_STT	89 mV.dec^{-1}	360 nm	491 mV
NiFe_400°C	88 mV.dec^{-1}	360 nm	505 mV
NiFe_500°C	89 mV.dec^{-1}	360 nm	531 mV
NiFe_600°C	91 mV.dec^{-1}	380 nm	518 mV
NiFe_700°C	80 mV.dec^{-1}	407 nm	464 mV
NiFe_800°C	75 mV.dec^{-1}	450 nm	460 mV

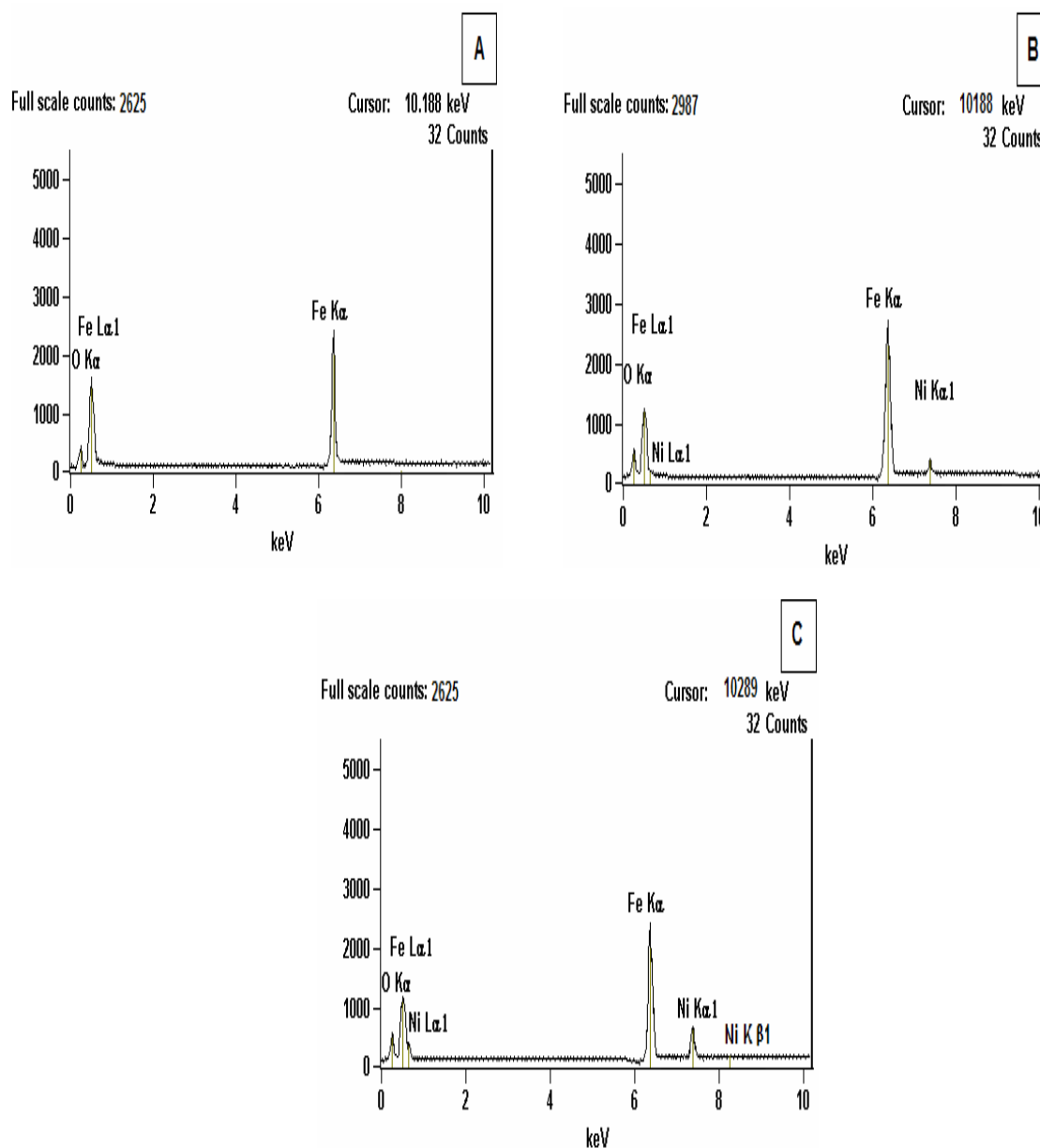


Figura 44. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósitos de duas camadas, sendo a primeira de Níquel e a segunda de Ferro em substrato de cobre: A – STT; B – TT 700°C / 24 horas; C – TT 800°C / 24 h.

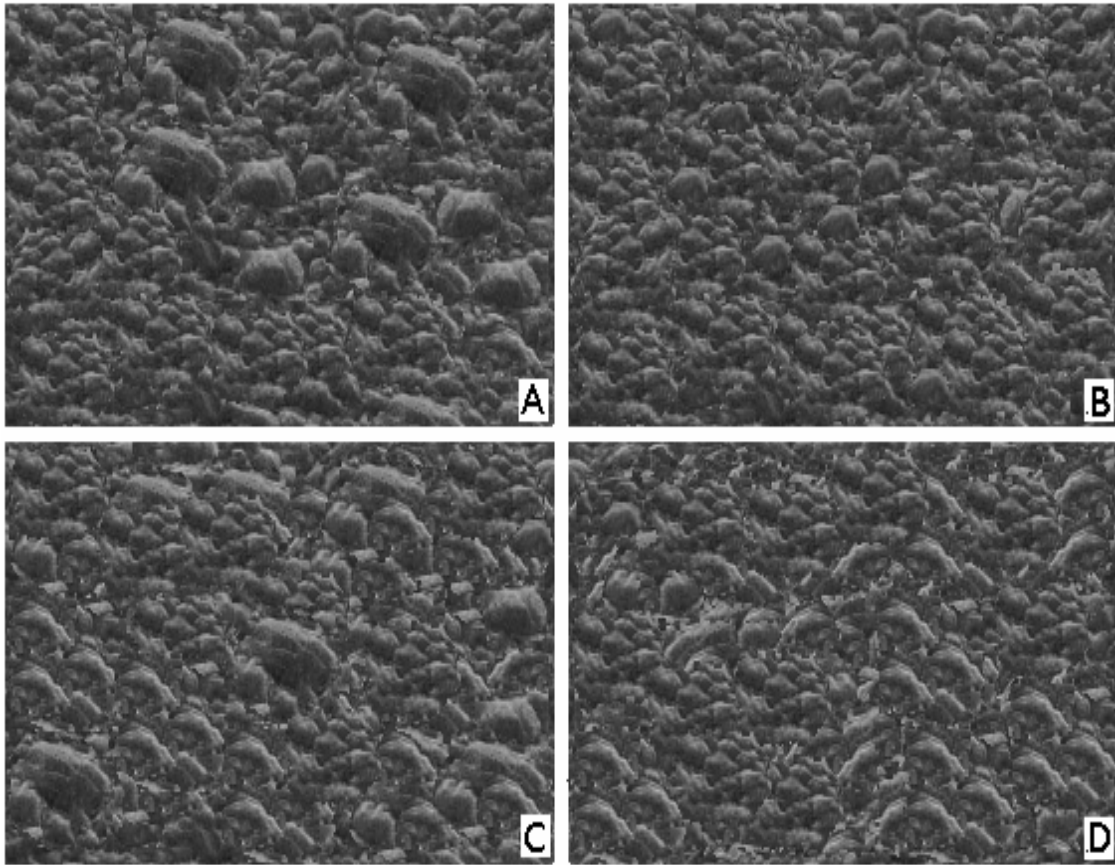


Figura 45. Resultados das análises de MEV: A) Eletrodo de Níquel/Ferro – STT; B) Eletrodo de Níquel/Ferro – TT – 600°C / 24h; C) Eletrodo de Níquel/Ferro – TT – 700°C / 24h; D) Eletrodo de Níquel/Ferro – TT – 800°C / 24h. Aumento: 1500X.

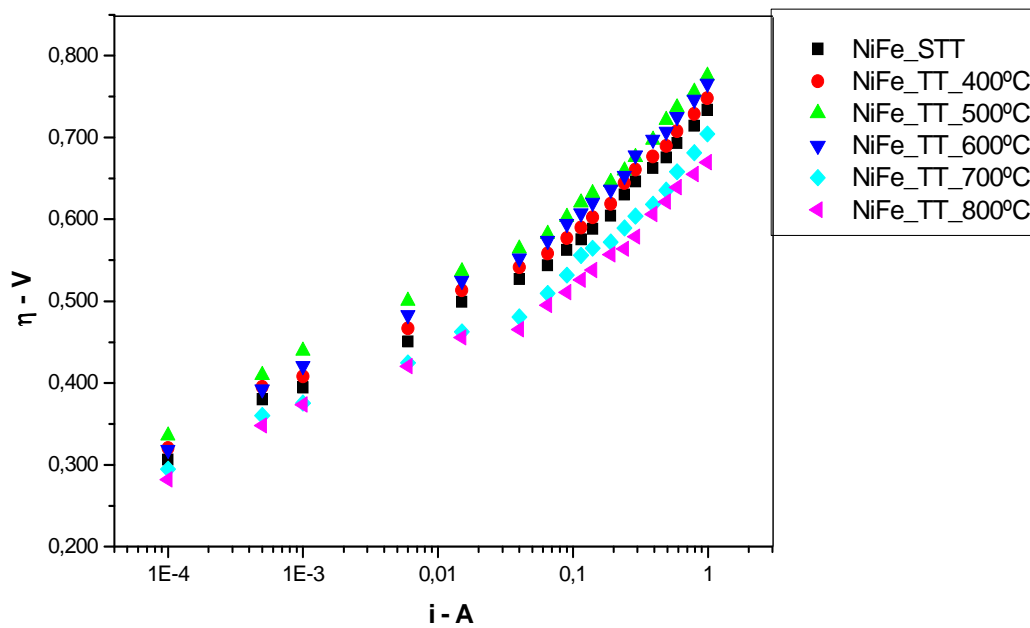


Figura 46. Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de Ni/Fe.

A oxidação do Ferro presente na superfície do eletrodo é detectada por mapeamento de EDS mesmo sem tratamento térmico, porém o pico característico do óxido acentua-se em temperaturas superiores a 600°C, como pode ser observado na Figura 44.

Os eletrodepósitos submetidos a análises de MEV - Figura 45, demonstraram semelhança com os eletrodepósitos de Ferro - Figura 27 até tratamento térmico de 600°C / 24h.

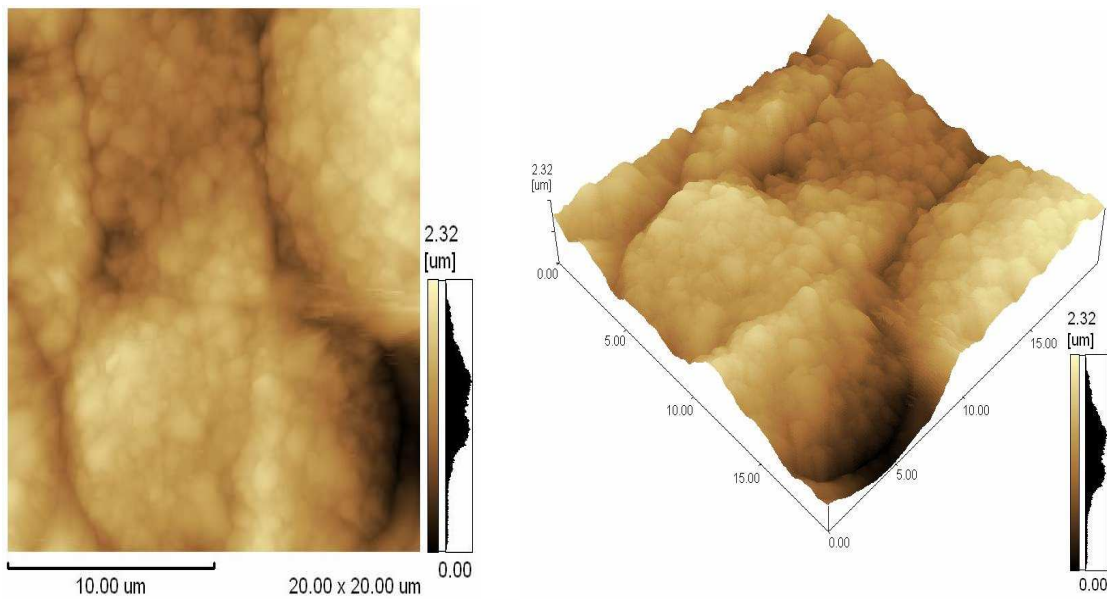


Figura 47. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Níquel-Ferro STT. – RMS : 360 nm

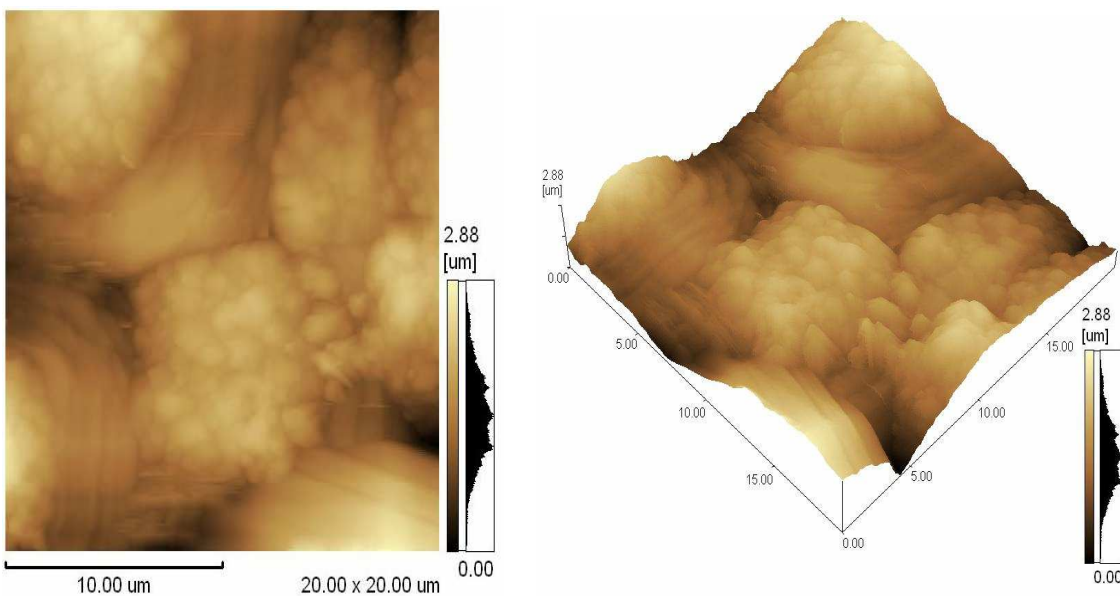


Figura 48. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Níquel-Ferro TT - 800°C / 24h – RMS : 450 nm.

4.6 Eletrodos de Cobalto-Molibdênio eletrodepositados sobre Ferro (Fe/Co-Mo)

As informações nas análises por mapeamento em EDS -Figura 49, evidenciam que a composição química presente na superfície dos eletrodos de Ferro-Cobalto-Molibdênio, apresentam como únicos constituintes o Cobalto e o Molibdênio eletrodepositados. Isto demonstra que o tratamento térmico não foi suficiente para obrigar o Ferro presente nas camadas inferiores aflorar até a superfície de Cobalto-Molibdênio.

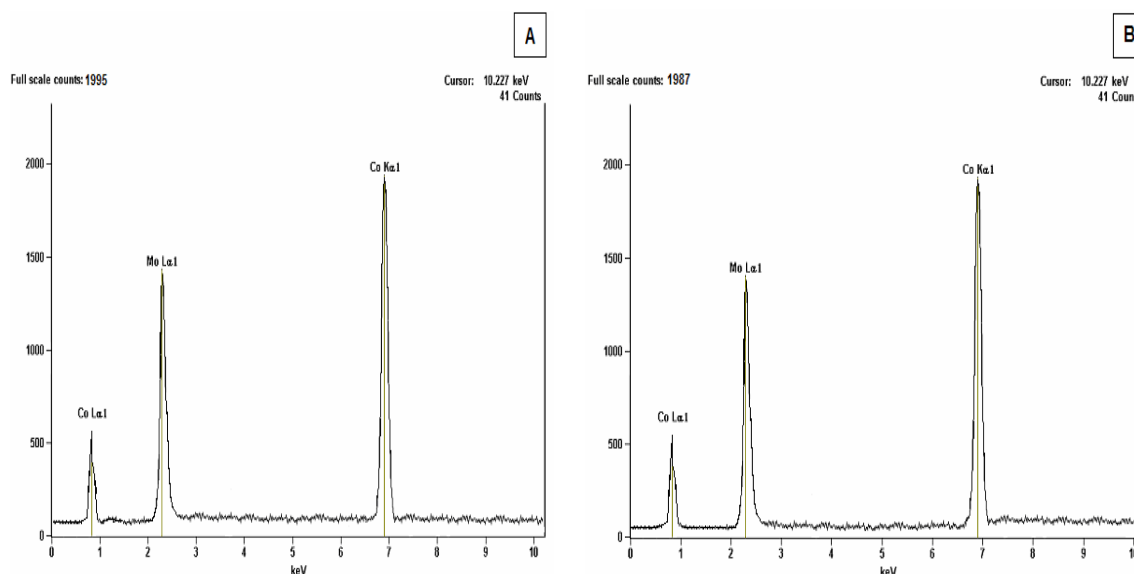


Figura 49. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósitos de duas camadas, sendo a primeira de Ferro e a segunda de Molibdênio/Cobalto em substrato de cobre: A – STT; B – TT - 800°C / 24 h.

A análise de MEV – Figura 50, identifica pouca mudança na estrutura superficial dos eletrodos submetidos a tratamento térmico, característica marcante de todos os eletrodos em que Cobalto-Molibdênio foram eletrodepositados na superfície.

Analisando a Figura 50, pode-se observar que a partir de 700°C de tratamento térmico a única mudança estrutural presente é o aparecimento de possíveis fissuras na estrutura.

A análise de MFA - Figuras 51 e 52, comprova que o eletrodo de Fe-Mo-Co não sofreu alteração significativa na estrutura superficial quando submetido a tratamento térmico, o que justifica o aumento de somente 23% na área de RMS demonstrado na Tabela 19, e uma pequena queda de 17 mV nos valores do sobrepotencial observados nas curvas de Tafel.

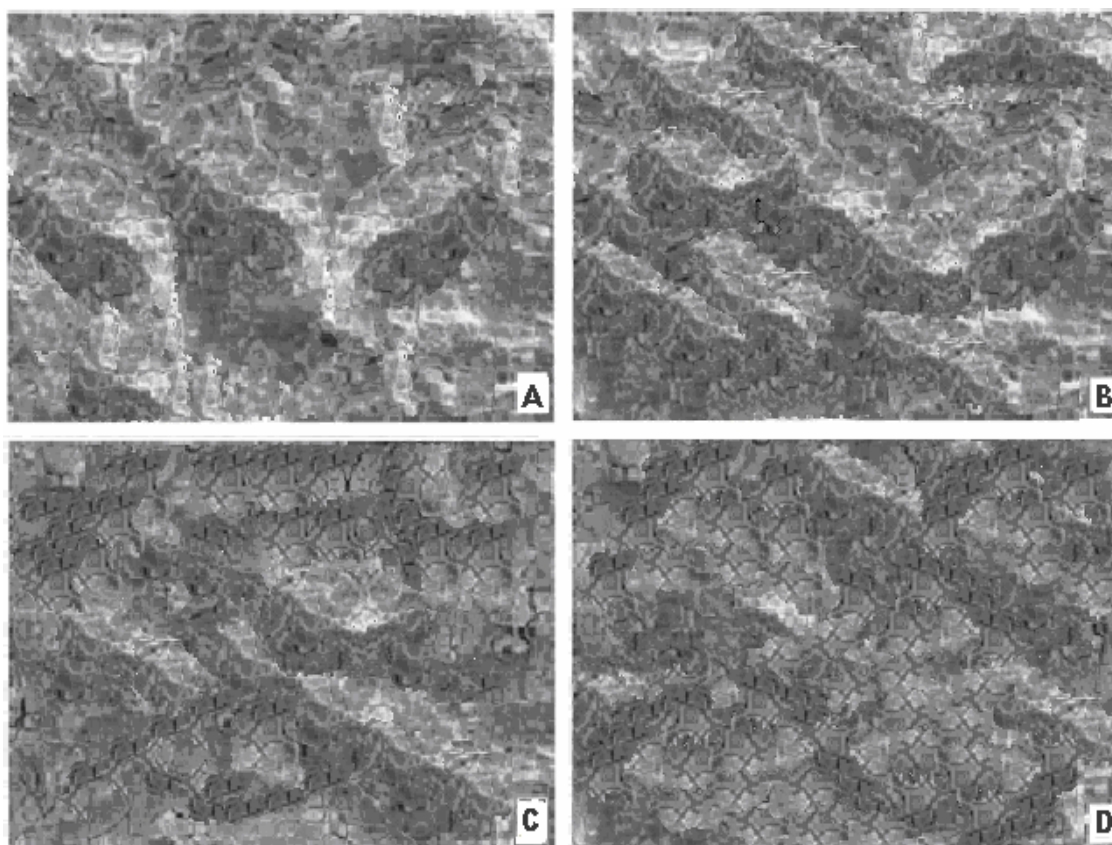


Figura 50. Resultados das análises de MEV para: A) Eletrodo de Ferro-Cobalto-Molibdênio – STT; B) Eletrodo de Ferro/Cobalto-Molibdênio – TT – 600°C / 24h; C) Eletrodo de Ferro/Cobalto-Molibdênio – TT – 700°C / 24h; D) Eletrodo de Ferro/Cobalto-Molibdênio – TT – 800°C / 24h. Aumento de 1500 X.

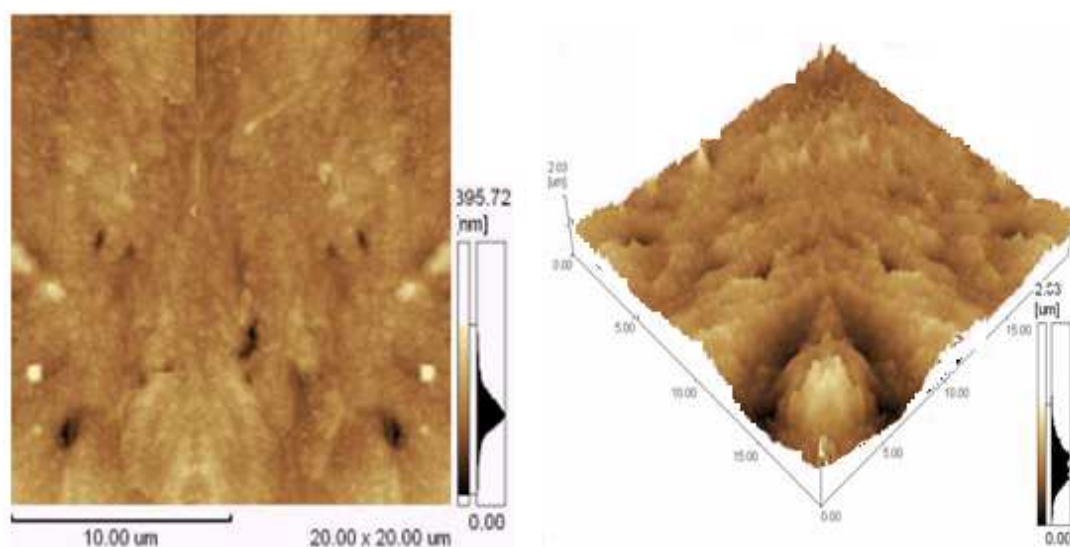


Figura 51. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Ferro/Cobalto-Molibdênio STT - RMS : 51 nm.

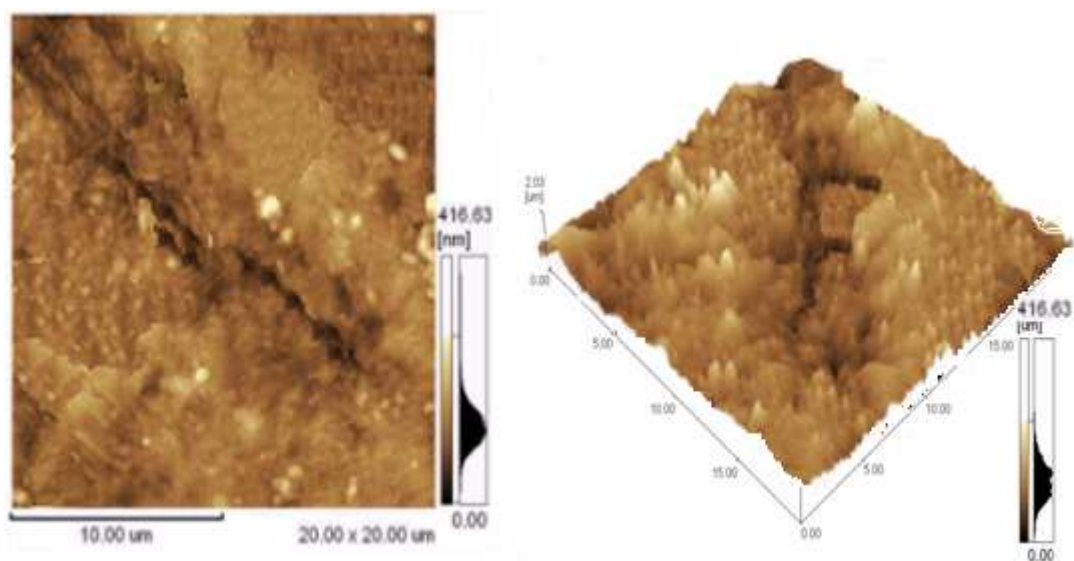


Figura 52. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Ferro/Cobalto-Molibdênio TT – 800°C / 24h. RMS : 63 nm.

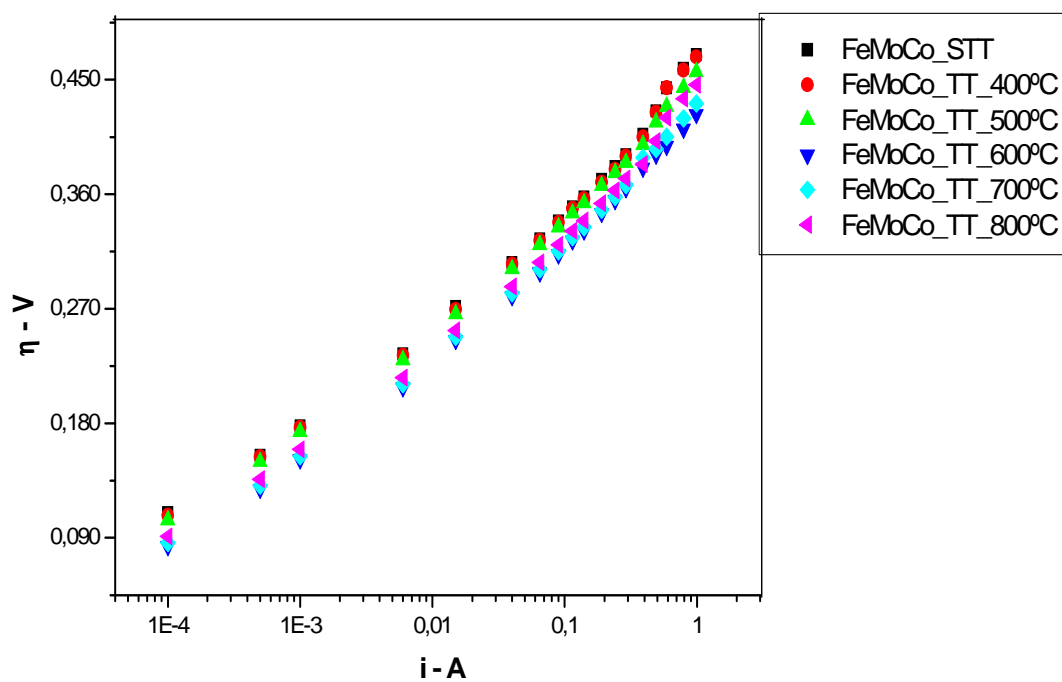


Figura 53. Curvas de Tafel para RDH dos eletrodos de Fe/Co-Mo.

Tabela 19. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos de Fe/Co-Mo.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
FeMoCo-STT	80 mV.dec^{-1}	51 nm	271 mV
FeMoCo-400°C	80 mV.dec^{-1}	52 nm	270 mV
FeMoCo-500°C	81 mV.dec^{-1}	54 nm	266 mV
FeMoCo-600°C	80 mV.dec^{-1}	54 nm	247 mV
FeMoCo-700°C	80 mV.dec^{-1}	58 nm	248 mV
FeMoCo-800°C	80 mV.dec^{-1}	63 nm	254 mV

4.7 Eletrodos de Ferro eletrodepositado sobre Cobalto-Molibdênio (Co-Mo/Fe)

As informações das análises por EDS – Figura 54, evidenciaram que, somente, o Cobalto presente nas camadas inferiores conseguiu migrar até a superfície do Ferro e isto só acontecia quando a temperatura do tratamento térmico era da ordem dos 800°C / 24h. Nestes casos, o mapeamento por EDS revelou a presença de Cobalto na superfície dos eletrodos e verificou-se, via MEV – Figura 55, que a estrutura da superfície foi sendo alterada gradativamente a medida que se aumentava a temperatura de tratamento. Em temperaturas menos elevadas os grãos são desordenados e grandes, até o aparecimento de uma estrutura de baixo relevo, porém a rugosidade não é baixa.

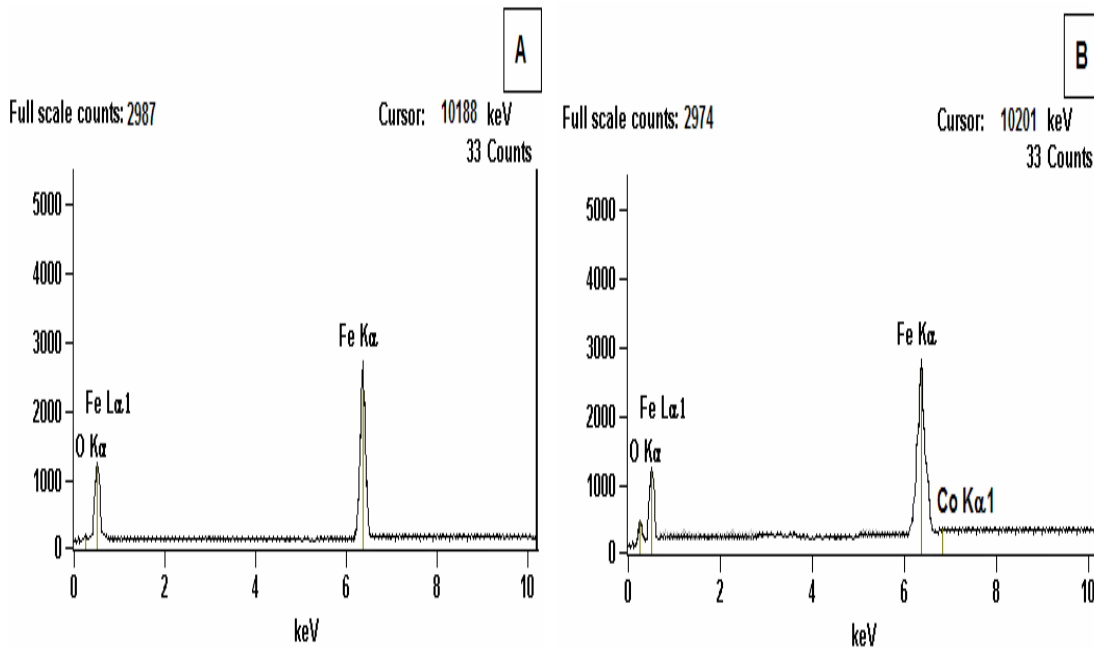


Figura 54. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósitos de duas camadas, sendo a primeira de Molibdênio/Cobalto e a segunda de Ferro em substrato de cobre: A – STT; B – TT - 800°C / 24 h.

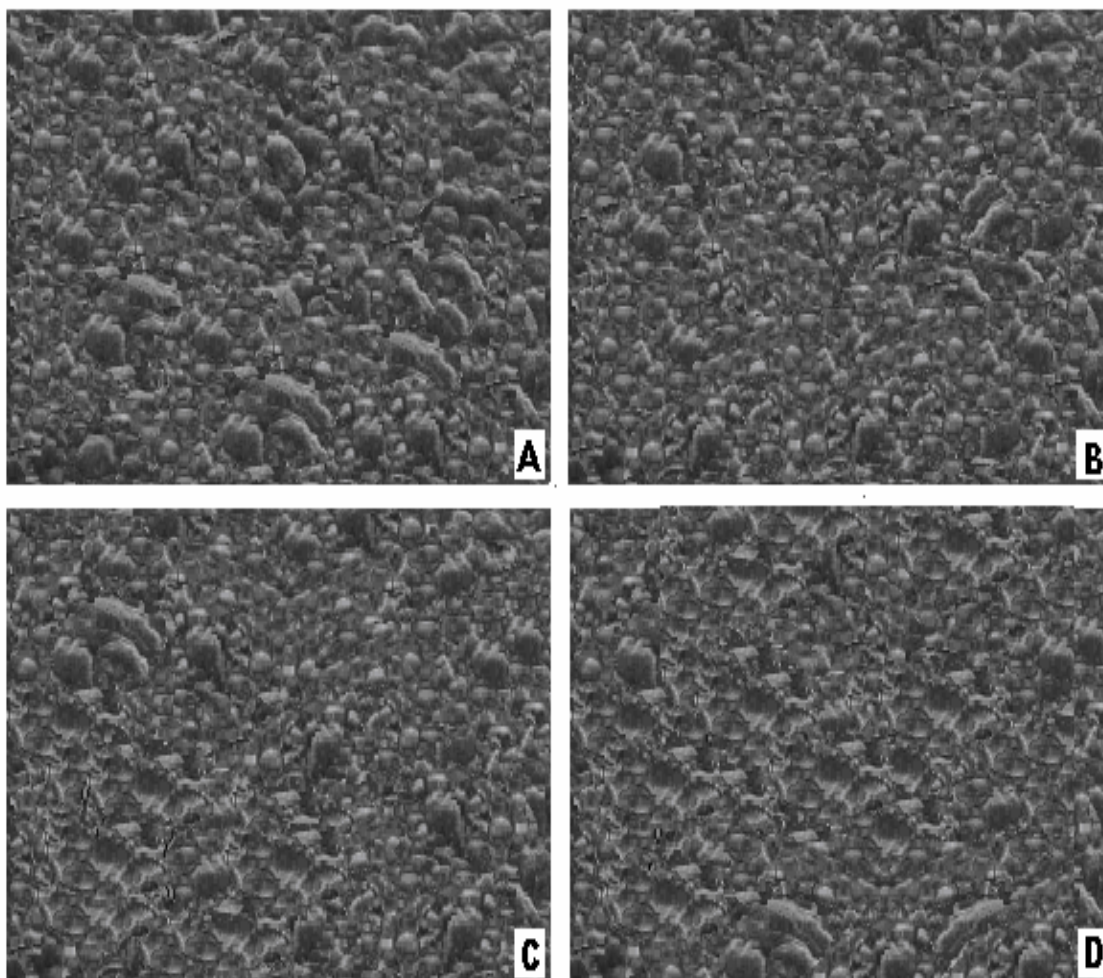


Figura 55. Resultados das análises com MEV: A) Eletrodo de Co-Mo/Fe – STT; B) Eletrodo de Co-Mo/Fe – TT – 600°C / 24h; C) Eletrodo de Co-Mo/Fe – TT – 700°C / 24h; D) Eletrodo de Co-Mo/Fe – TT – 800°C / 24h. Aumento: 1500X.

Os resultados de RMS – Tabela 20, mostram um aumento da área superficial foi de apenas 8%. Sendo assim, a diminuição nos valores dos sobrepotenciais não pode ser associada ao aumento de área, mas a presença do Cobalto na superfície.

Tabela 20. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos de Co-Mo/Ferro.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
MoCoFe_STT	61 mV.dec^{-1}	481 nm	457 mV
MoCoFe_400°C	88 mV.dec^{-1}	489 nm	466 mV
MoCoFe_500°C	88 mV.dec^{-1}	495 nm	480 mV
MoCoFe_600°C	89 mV.dec^{-1}	497 nm	445 mV
MoCoFe_700°C	82 mV.dec^{-1}	508 nm	440 mV
MoCoFe_800°C	80 mV.dec^{-1}	518 nm	438 mV

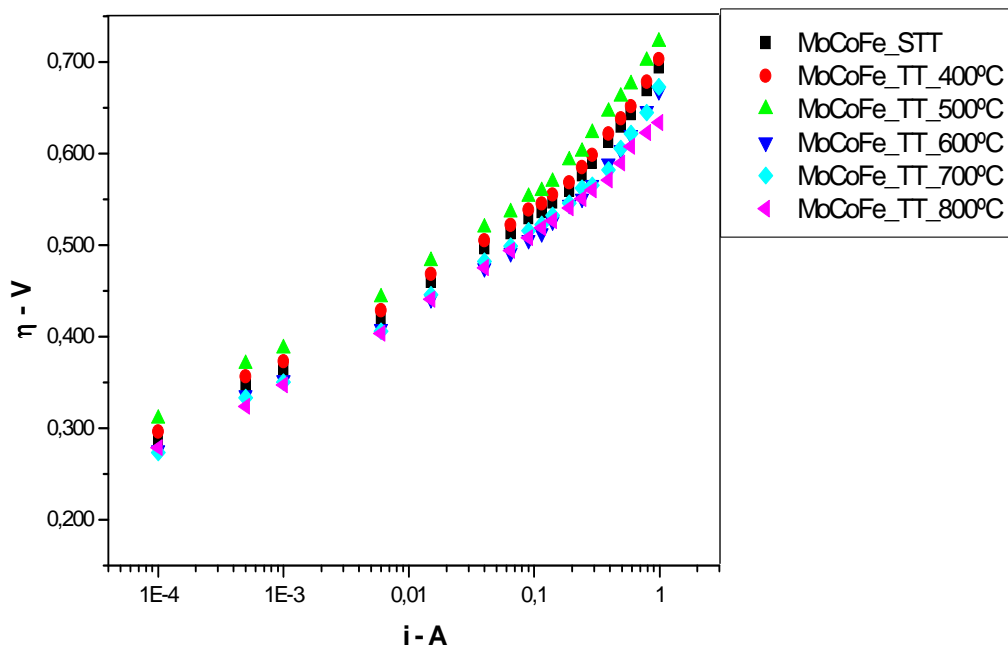


Figura 56. Curvas de Tafel para RDH dos eletrodos de Co-Mo/Fe.

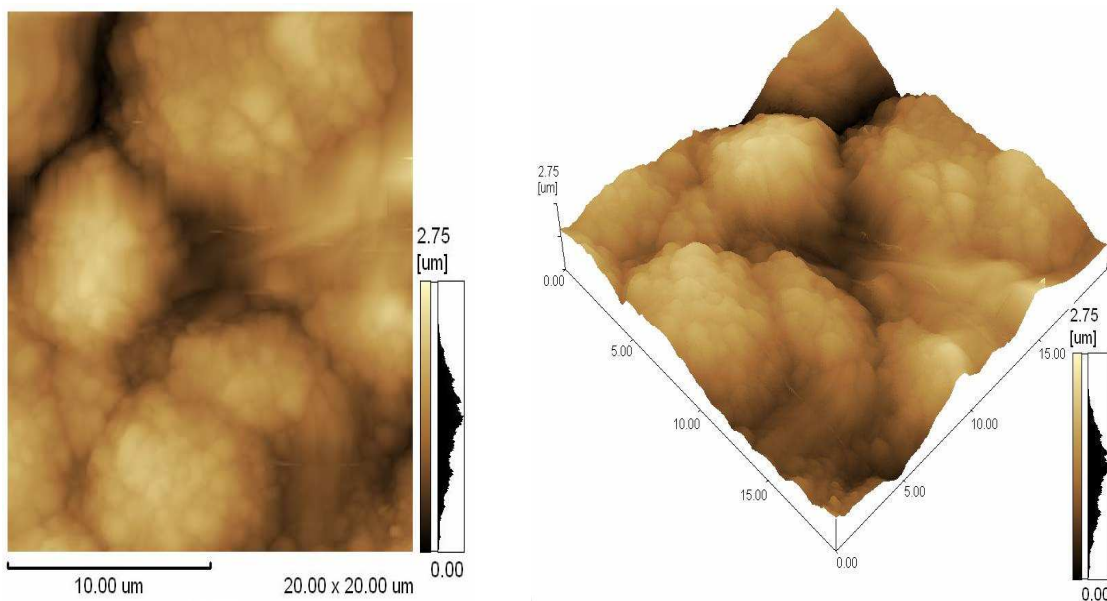


Figura 57. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Cobalto-Molibdênio/Ferro STT - RMS : 481 nm.

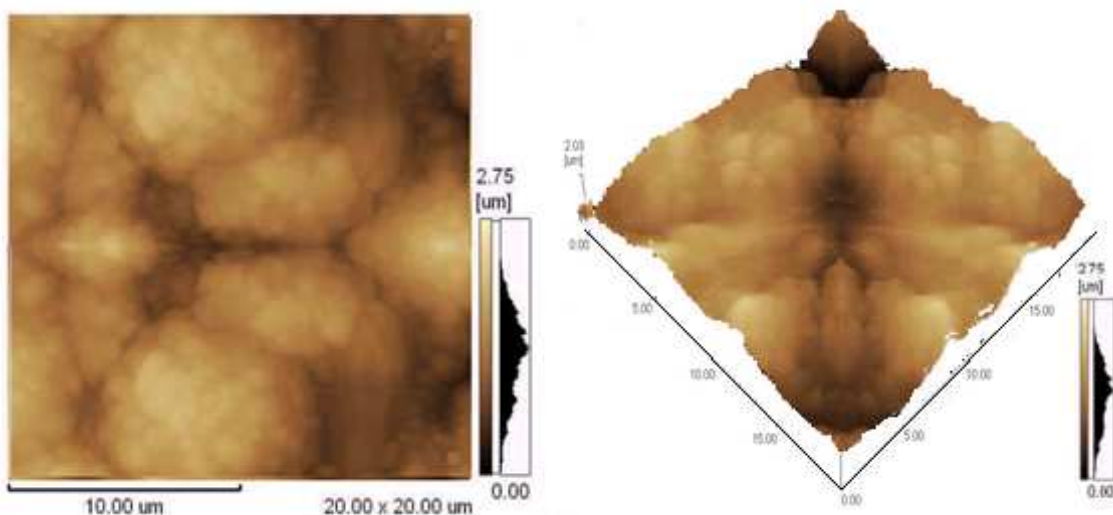


Figura 58. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Cobalto-Molibdênio/Ferro TT - 800° / 24h. RMS : 518 nm.

4.8 Eletrodos de Níquel eletrodepositado sobre Cobalto-Molibdênio (Co-Mo/Ni)

As análises por mapeamento EDS – Figura 59, evidenciaram que, somente, o Cobalto presente nas camadas inferiores conseguia migrar até a superfície do Níquel pelo efeito do tratamento térmico e quando a temperatura era da ordem dos 800°C/24h. Este tipo de comportamento é semelhante ao que foi observado com os eletrodos de Co-Mo/Fe. As análises de MEV - Figura 60 identificaram uma mudança gradativa na morfologia da superfície com o decorrer do tratamento térmico. Inicialmente os grãos são desordenados, até o aparecimento de uma estrutura de baixo relevo, porém não de baixa rugosidade.

Os resultados de RMS - Tabela 21 comprovam um aumento de área gradativo de acordo com o aumento do tratamento térmico ao qual o eletrodo foi exposto. Estes resultados de RMS mostram que o aumento da área foi de 16% e não justifica o abaixamento do sobrepotencial. Este abaixamento deve ser associado ao aparecimento do Cobalto na superfície do Níquel.

As curvas de Tafel - Figura 61, e os resultados da Tabela 21 possibilitam identificar que o aumento da temperatura do tratamento térmico, promove a diminuição no sobrepotencial dos eletrodos. O valor de 99 mV (a 135 mA/cm²) foi o menor de sobrepotencial entre todas as ligas pesquisadas neste trabalho.

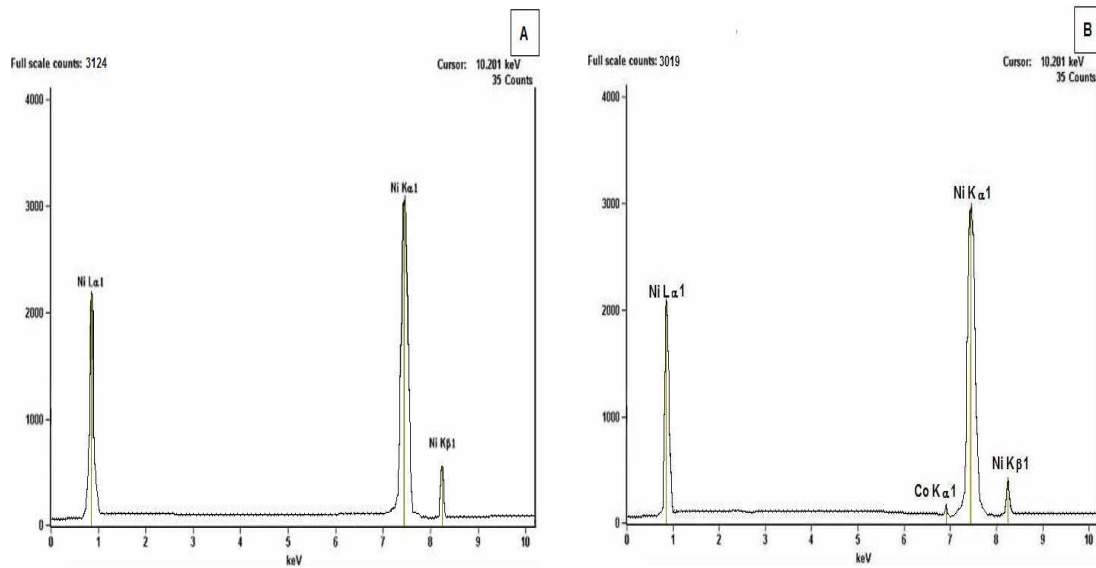


Figura 59. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósitos de duas camadas, sendo a primeira de Molibdênio/Cobalto e a segunda de Níquel em substrato de cobre: A – STT; B – TT - 800°C / 24 h.

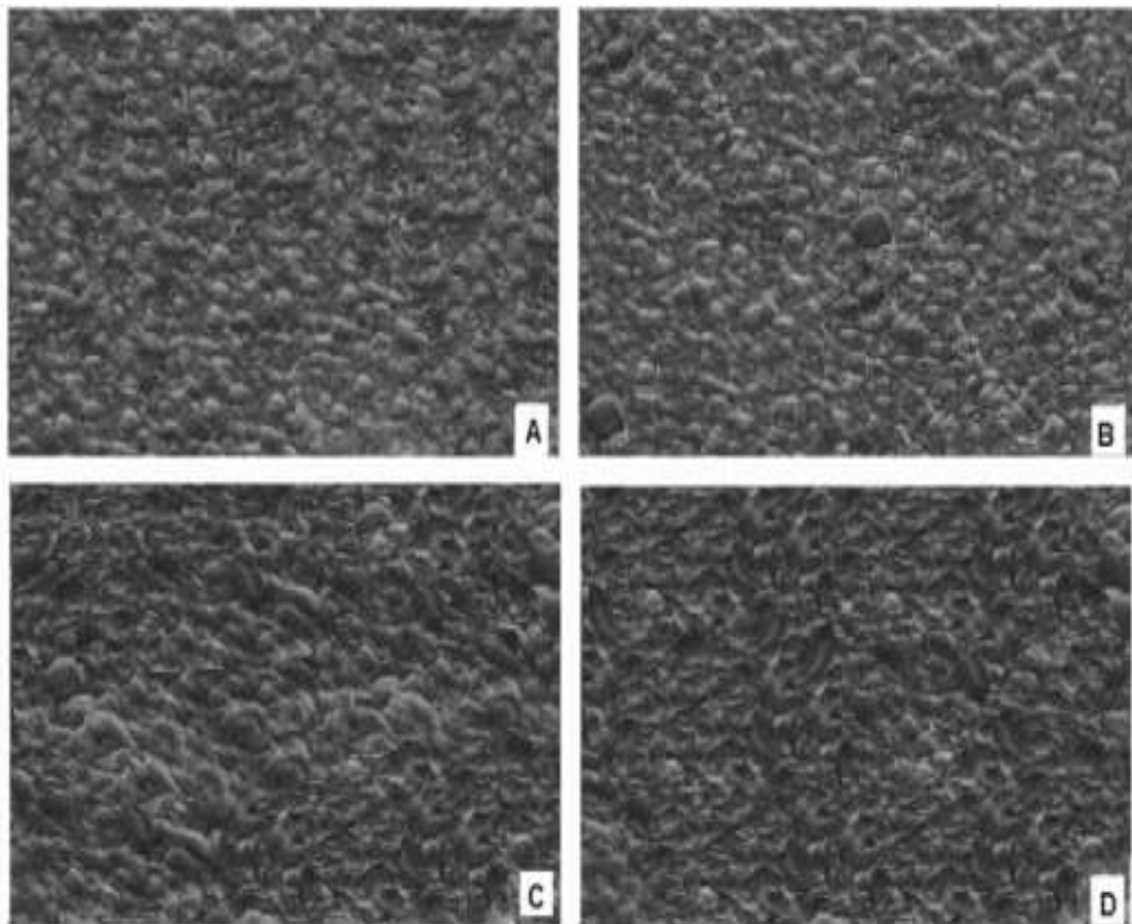


Figura 60. Resultados das análises de MEV: A) Eletrodo de Co-Mo/Ni – STT; B) Eletrodo de Co-Mo/Ni – TT – 600°C / 24h; C) Eletrodo de Co-Mo/Ni – TT – 700°C / 24h; D) Eletrodo de Co-Mo/Ni – TT – 800°C / 24h. Aumento: 1500X.

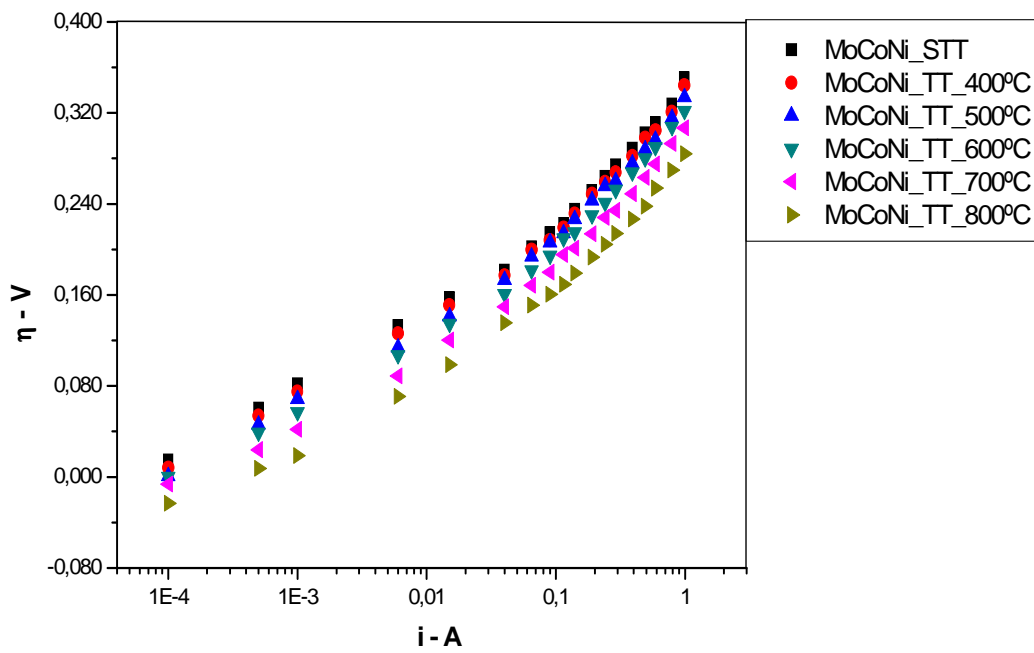


Figura 61. Curvas de Tafel para RDH dos eletrodos de Co-Mo/Ni.

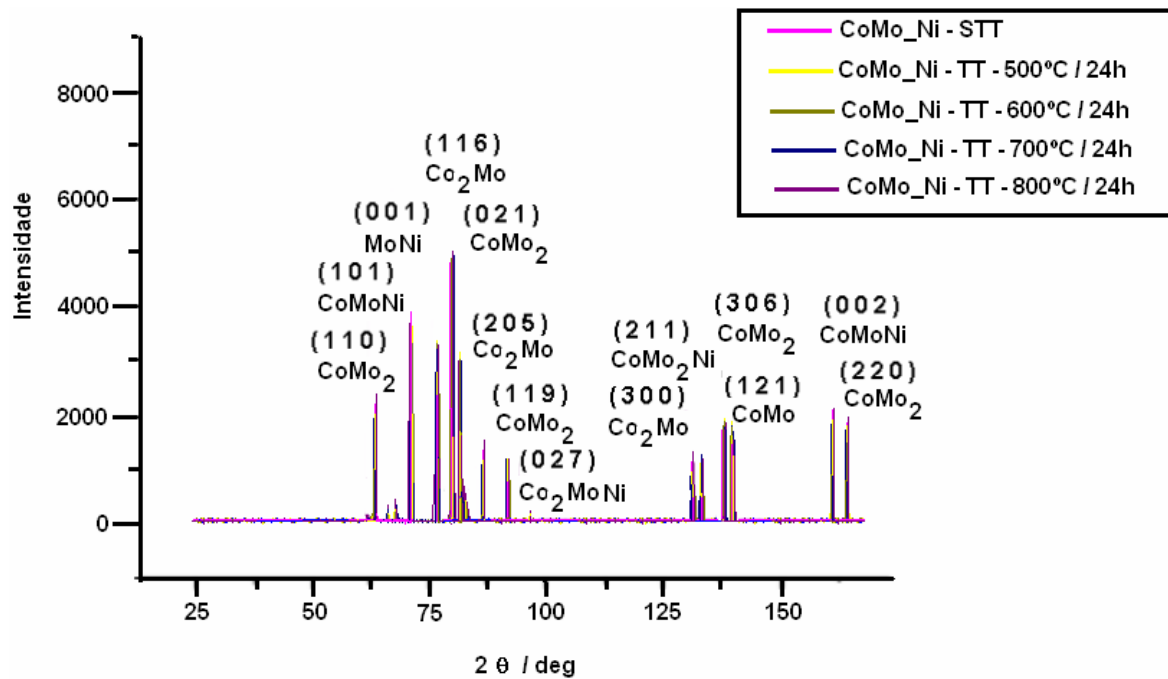


Figura -62. Difratoograma das amostras de Co-Mo/Ni

Analisando os resultados dos difratogramas de Raios-X, pode-se observar que não ocorreu alteração das estruturas cristalográficas dos eletrodos submetidos a tratamento térmico.

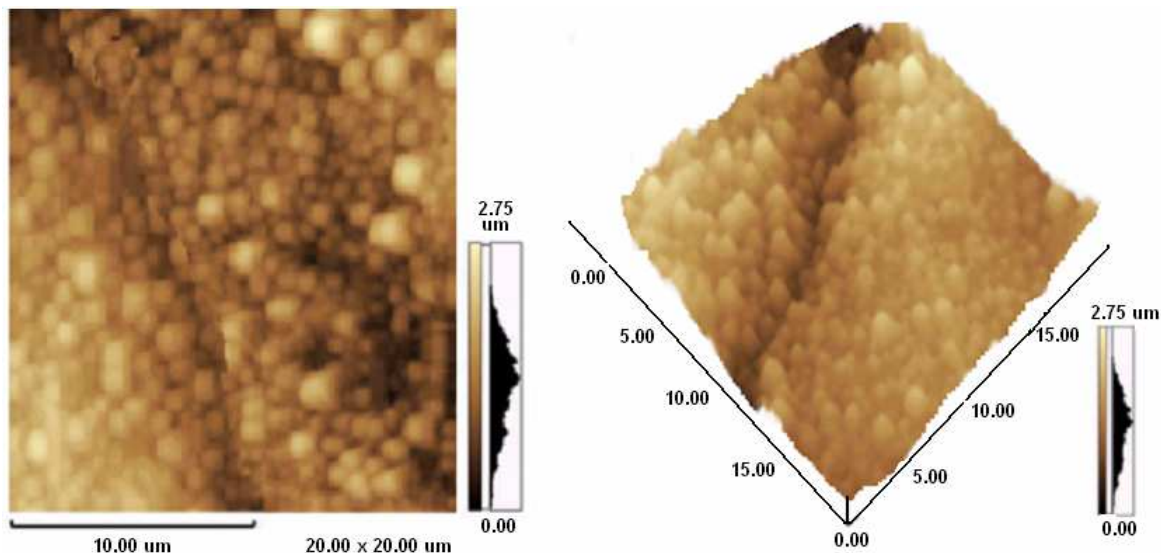


Figura 63. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Cobalto-Molibdênio/Níquel STT - RMS : 292 nm.

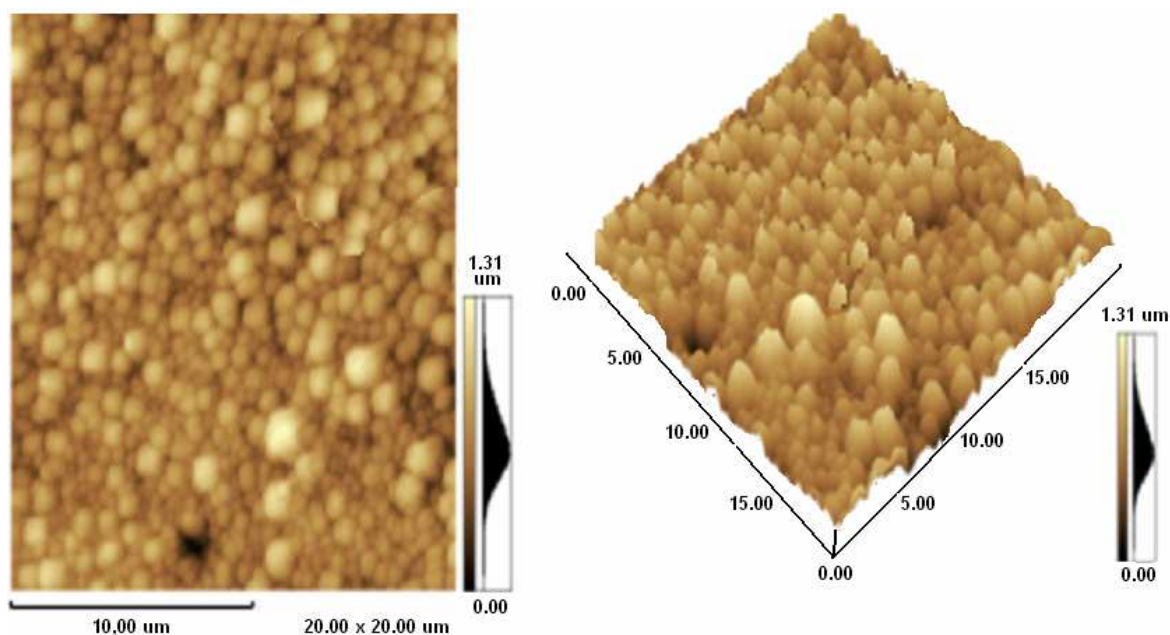


Figura 64. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Cobalto-Molibdênio/Níquel TT – 800°C / 24h. RMS : 339 nm.

Tabela 21. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos de Co-Mo/Níquel.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	$i = 135 \text{ mA/cm}^2$
MoCoNi_STT	68 mV.dec^{-1}	292 nm	160 mV
MoCoNi_400°C	69 mV.dec^{-1}	297 nm	153 mV
MoCoNi_500°C	70 mV.dec^{-1}	302 nm	146 mV
MoCoNi_600°C	69 mV.dec^{-1}	301 nm	137 mV
MoCoNi_700°C	69 mV.dec^{-1}	311 nm	121 mV
MoCoNi_800°C	66 mV.dec^{-1}	339 nm	99 mV

4.9 Eletrodos de Cobalto-Molibdênio eletrodepositados sobre Níquel (Ni/Co-Mo)

De maneira semelhante aos eletrodos de Fe/Co-Mo, observou-se que o Níquel, quando presente na camada inferior, não consegue atravessar e aflorar na superfície da camada de Cobalto-Molibdênio. As análises com MEV – Figura 66, identificaram uma insignificante alteração na morfologia superficial dos eletrodos depois de submetidos à tratamento térmico, comprovadas por difratometria de Raios-X que não sofreu alteração alguma da Figura 62. É importante enfatizar que de ligas de Co-Mo não possibilitavam a migração de outros metais por suas camadas – Figura 65. Esta é uma propriedade marcante e foi observada para todas camadas Cobalto-Molibdênio que foram eletrodepositados como camada externa, ou seja, na superfície.

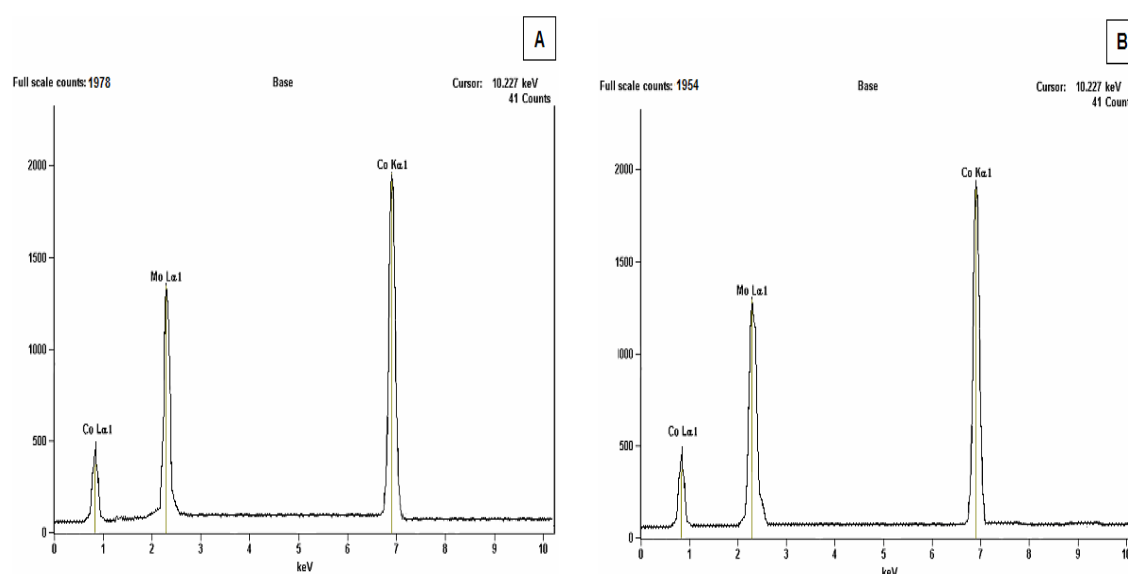


Figura 65. Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósitos de duas camadas, sendo a primeira de Níquel e a segunda de Molibdênio/Cobalto em substrato de cobre: A – STT; B – TT 800°C / 24 h.

Tabela 22. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos de Ni/Co-Mo.

Eletrodos	Coeficiente angular	RMS	I = 135mA
Ni-MoCo-STT	86 mV.dec ⁻¹	80 nm	240 mV
Ni-MoCo-400°C	85 mV.dec ⁻¹	81 nm	239 mV
Ni-MoCo-500°C	85 mV.dec ⁻¹	81 nm	237 mV
Ni-MoCo-600°C	84 mV.dec ⁻¹	85 nm	233 mV
Ni-MoCo-700°C	79 mV.dec ⁻¹	91 nm	149 mV
Ni-MoCo-800°C	65 mV.dec ⁻¹	96 nm	103 mV

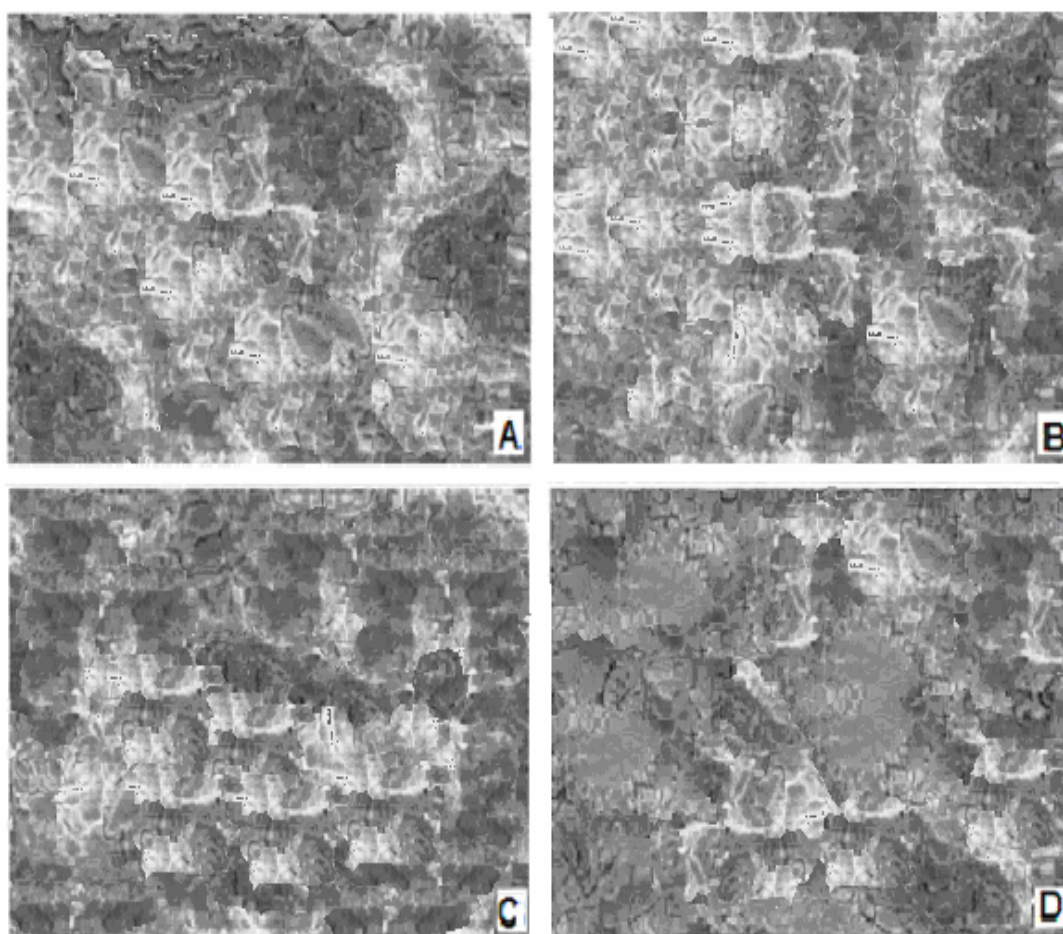


Figura 66. Resultados das análises de MEV: A) Eletrodo de Ni/Co-Mo – STT; B) Eletrodo de Ni/Co-Mo – TT – 600°C / 24h; C) Eletrodo de Ni/Co-Mo – TT – 700°C / 24h; D) Eletrodo de Ni/Co-Mo – TT – 800°C / 24h. Aumento: 1500X.

As análises em MFA mostram que a alteração da área foi de somente 18% RMS - Tabela 22 e um decréscimo de sobrepotencial da ordem do 40 mV.

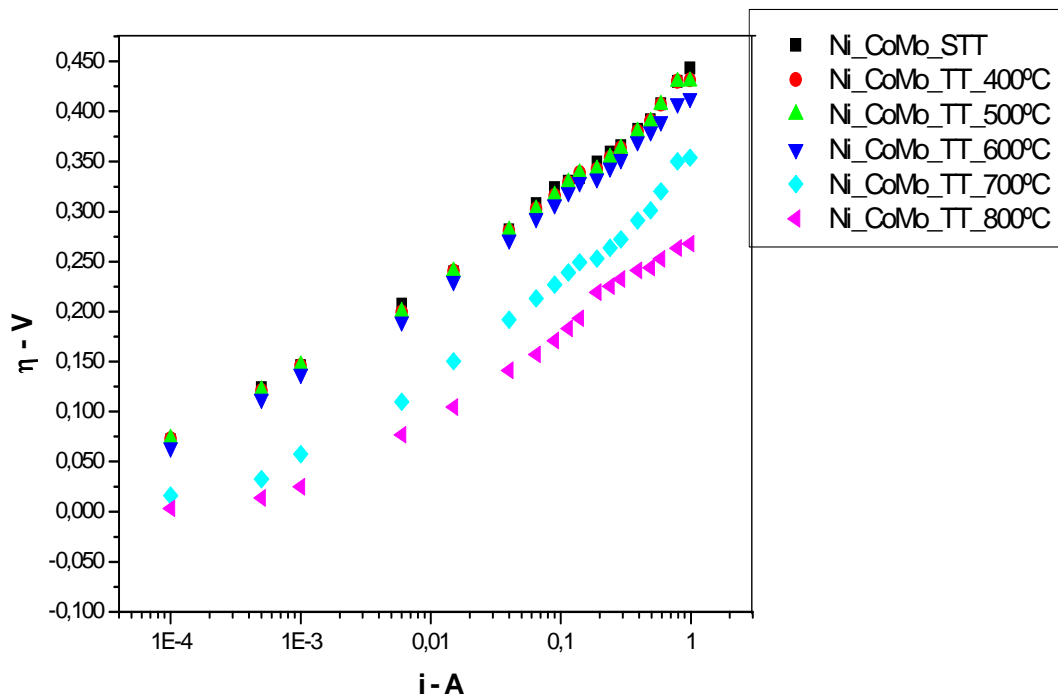


Figura 67. Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de Ni/Co-Mo.

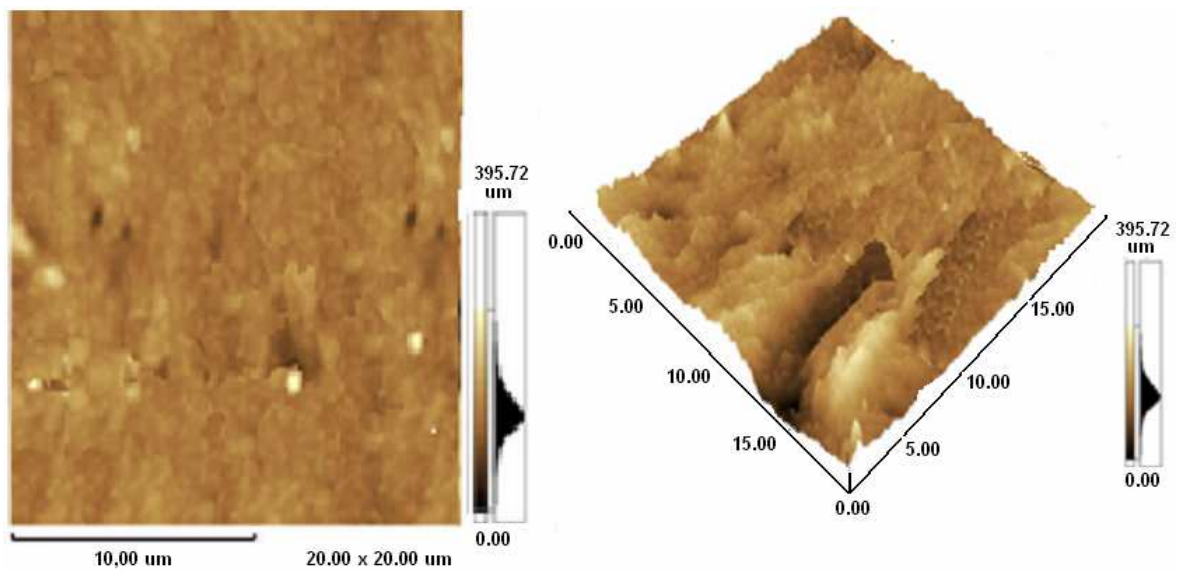


Figura 68. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Níquel/Cobalto-Molibdênio STT - RMS : 80 nm.

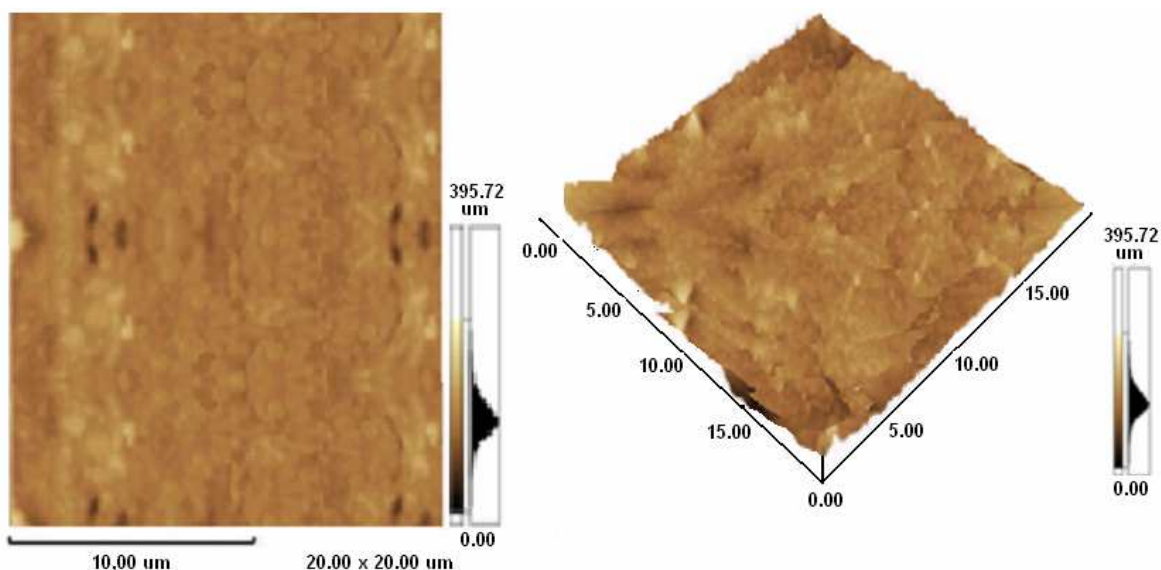


Figura 69. Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de Níquel/Cobalto-Molibdênio TT - 800°C / 24h. RMS : 96 nm.

5.0 COMPARATIVOS DE RESULTADOS

Tabela 23. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos.

Eletrodos - STT	I = 135mA	Eletrodos - TT - 400°C	I = 135mA
Ni	506 mV	Ni	506 mV
Fe	549 mV	Fe	578 mV
MoCo	215 mV	MoCo	202 mV
Fe-Ni	190 mV	Fe-Ni	187 mV
Ni-Fe	491 mV	Ni-Fe	505 mV
Fe-MoCo	271 mV	Fe-MoCo	270 mV
MoCo-Fe	457 mV	MoCo-Fe	466 mV
Ni-MoCo	240 mV	Ni-MoCo	239 mV
MoCo-Ni	160 mV	MoCo-Ni	153 mV

Os melhores resultados obtidos para os eletrodos sem tratamento térmico são aqueles que possuem a camada externa revestida de Níquel.

O tratamento térmico a 400°C pouco alterou os valores para os coeficientes de Tafel, sendo que, em temperaturas de tratamento térmico superiores a 600°C os decaimentos, no caso de materiais que não possuem o elemento Ferro exposto, passam a ser significativos com um abaixamento médio de 30 mV.

Tabela 24. Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos.

Eletrodos -TT - 700°C	I = 135mA	Eletrodos - TT - 800°C	I = 135mA
Ni	477 mV	Ni	456 mV
Fe	605 mV	Fe	580 mV
MoCo	184 mV	MoCo	150 mV
Fe-Ni	158 mV	Fe-Ni	165 mV
Ni-Fe	464 mV	Ni-Fe	460 mV
Fe-MoCo	248 mV	Fe-MoCo	254 mV
MoCo-Fe	440 mV	MoCo-Fe	438 mV
Ni-MoCo	149 mV	Ni-MoCo	103 mV
MoCo-Ni	121 mV	MoCo-Ni	99 mV

6.0 CONCLUSÕES

- Os codepósitos de Co-Mo/Ni, tratados a 800°C/24h, apresentaram os melhores resultados para a RDH. Neste caso foi conseguido o menor sobrepotencial é da ordem de $\eta = 99 \text{ mV}$ a 135 mA.cm^{-2} .
- Os eletrodepósitos de Níquel, Ferro, Cobalto-Molibdênio sobre substrato de Cobre não sofreram alteração na composição química da sua superfície devido ao tratamento térmico máximo de 800°C / 24h.
- Todos os materiais eletrodepositados e submetidos a tratamento térmico apresentaram aumento da área específica de suas superfícies. Este tipo de resultado foi mais acentuado nos eletrodo de Níquel eletrodepositado; cerca de 125% de aumento da área. O menor aumento de área foi observado nos codepósitos externos de Cobalto-Molibdênio.
- O aumento de área promovido pelo tratamento térmico pode substituir técnicas de fabricação de eletrodos sólidos codepositados com posterior extração de um dos componentes da liga por via química.
- A alteração nos valores dos sobrepotenciais para RDH em meio alcalino foi associada, em alguns casos ao aumento da atividade eletrocatalítica e em outros ao aumento da área. Ambos os casos são decorrentes do tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas.
- Os eletrodepósitos de Ferro, mesmo quando submetidos á tratamento térmico, apresentaram os piores resultados para a RDH.
- Os eletrodepósitos de Níquel, quando submetidos a tratamento térmico, apresentam resultados melhores que o Ni sem tratamento térmico.
- O encapsulamento dos eletrodos em atmosfera inerte e baixa pressão foi adequado para evitar-se a formação e crescimento de camadas dos óxidos na superfície dos eletrodepósitos durante o tratamento térmico.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.faperj.br/interna> - acessada em 25/03/2006
- [2] Divisek, J.; Schmitz, H.; Bteffen, B.; *Electrochim. Acta*, v. 39, p. 1723, 1994.
- [3] Hitz, C.; Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 532, p. 133, 2000
- [4] Hu, W; *Int. Journal of Hydrogen Energy*; v. 25, p. 111, 2000.
- [5] LeRoy, R.L.; *Int. J. Hydrogen Energy*; v. 8, p.401, 1983.
- [6] Delahay, P.; *Double Layer and Electrokinetics*; Inter Science-Jhon Willey & Sons, New York, 1964.
- [7] Ticianelli, A. Edson; R.E. Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica*. Editora da Universidade de São Paulo, 1998.
- [8] Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry* Plenum Press, 1970, 5ª edição.
- [9] Conway, B. E.; *Determination of Mechanism of Electrode Reactions Involving Adsorbed Species*; *Electrochemistry*; MTP International Review of Science, 1972.
- [10] Conway, B. E.; Salomon, M.; *Electrochem. Acta*; v. 9, p. 1599, 1964.
- [11] Bockris, J. O. M.; Srinivasan, S.; *Electrochem. Acta*; v. 9, p. 31, 1964.
- [12] Devanathan, M. A. V.; Selvaratnam, M.; *Trans. Faraday Soc.*, v. 56, p. 1820, 1964.
- [13] Chialvo, M. R.G.; Chialvo, A. C.; *Journal of Electroanal. Chem.*; v. 415, p. 97, 1996.
- [14] Steeb, H.; Seeger, H.; Ab Oud; *Int. Journal of Hydrogen Energy*; v. 19, p. 683, 1992.
- [15] Raj, A. I.; Vasu, K. I.; *Int. Journal of Hydrogen Energy*; v. 17, p. 413, 1992.
- [16] Giz, M. J.; Bento, S. C.; González, E. R. *Int. Journal of Hydrogen Energy*; v. 25, p.621, 2000.
- [17] Sufredini, H. B.; Cern, F. C.; Crnkovic, F. C.; Machado, S. A. S.; *Int. Journal of Hydrogen Energy*; v. 25, p. 415, 2000.
- [18] Jaksic, J.M; Vojnovic, M.V.; Krstajic, N.V.; *Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes*; v. 45, p. 4151-8, 2000.
- [19] CONWAY,B.E. and JERKIEWICZ, G.; *Relation of Energies and Coverages of Underpotential and Overpotential Deposited H at Pt and other Metals to the "Volcano Curve" for Cathodic H₂ Evolution Kinetics*; *Electrochimica Acta*; v. 45, p. 4075-83, 2000.
- [20] Parsons, R.; *Transactions of Faraday Society*; v. 54, p. 1053, 1958.
- [21] Leonídio, C.; *Tecnologia do Metal*; Plátano Editora, Lisboa-Portugal, 1976.
- [22] Frederick, A. L. H.; *Modern Eletroplating*; The Eletrochemical Society INC. Princeton, N.J. 3ª ed.
- [23] Lantold, D.; *Electrochimica Acta*; v. 39, p. 1075, 1994

- [24] Brenner, A.; *Electrodeposition of alloys - Principles and Practice*; v.1 e 2, Academic Press, New York, 1984.
- [25] Chiaverini, V.; *Aços e Ferros Fundidos - Características Gerais - Tratamentos Térmicos - Principais Tipos*; Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 4ª ed., p. 71, 1977.
- [26] Cottrell, A. H.; *Introdução a Metalurgia*. Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa, 2ª ed.
- [27] Jaksic, J. M.; Zhang, Y.; Song, D.; Wang, Y.; *Materials Chemistry and Physics*; v. 41, p. 141, 1995.
- [28] Swanson, H. E.; Tatge, E.; *Natl. Bur. Stand (U.S.), Circ. 539, 359, I1 (1953)*
- [29] Leith, S.D.; Wang, W.; Schwartz, D.T.; *J. Electrochem. Soc*; v.145, p.2827, 1999.
- [30] Tabela Periódica de Elementos. <http://www.webelements.com.br>
- [31] Halliday, A.; Resnick, R.; Walker, J.; *Fundamentos de Física 3*; 4ª ed.; apêndice F, G.
- [32] Swanson, H. E.; Tatge, E.; *Natl. Bur. Stand (U.S.), Circ. 539, 359, I1 (1953)*.
- [33] *Metals Handbook*, Am. Soc. for Metals, Cleveland, Ohio, p. 1114, 1948.
- [34] Crnkovic, F. C.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrosys*; *Int. J. Hydrogen Energy*; v. 29, p.249-54, 2004.
- [35] Ahmed, Z.; Bevan, J., C.; *Mineral Mag.*, 44, 225, (1981).
- [36] *Natl. Bur. Stand (U.S.), Monogr.*, 25, 14, 82 (1977).
- [37] Jung, Z., *Kristallorg*, 65, 320, (1927).
- [38] Faust, L.; *Trans. Electrochem. Soc.*, v. 78, p.394, 1984.
- [39] Megalofonos, S.K.; Papayannakos, N.G.; *Int. J. Hydrogen Energy*; v.16, p.319, 1991.
- [40] Balthasar, W.; Hambleton, D. J.; *Int. J. Hydrogen Energy*; v.5, p. 21, 1980.
- [41] Donten, M.; Cesiulis, H.; Stojek, Z.; *Electrochim. Acta*; v.45, p.3389, 2000..
- [42] Takasaki, A.; Homma, T.; *J. of Alloys and Compounds*; v. 340, p. 127, 2002.
- [43] Niu, A. J.; Yao, S. B.; Zhou, S.; *Electrochemistry Communications*; v. 2, p. 139, 1999.
- [44] Liu, S. ; Zhang, Q.; Wang, E. ; Dong, S.; *Electrochemistry Communications*; v. 1, p. 365, 1999.
- [45] Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R.; *J. Electrochem. Soc.*; v. 443, p. 174, 1998.
- [46] Gomez, E.; Pellicer, E.; Valles, E.; *J. Of Electroanalytical Chemistry*; v. 556, p.137, 2003.
- [47] Afshar, A. G.; Dolati, M.; Ghorbani, M.; *Mat. Chem. Phys*, V. 77, p. 352, 2002

[48] Winand, R.; *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 1091, 1993

ANEXO 1

A função do software é criar um sistema de crono-potenciometria galvanostática com 10 pulsos de corrente no potenciostato AUTOLAB. Para isto aplica-se um pulso de corrente e desliga-se 1 ms antes de medir o potencial. Esta etapa consiste dos pulsos 1 e 2.

No pulso 1 a corrente de 1 mA por 1 segundo, que após esse 1 segundo será a célula desligada por 1 ms e durante esse 1 ms será adquirido pelo software 10 pontos de potencial. Em seguida será aplicado outro pulso de corrente (pulso 2) durante 1 segundo e depois a célula é desligada novamente por 1 ms e o potencial é medido.

Isto se repete por cinco vezes.

Para se obter o demais pulsos é só criar outros procedimentos alterando o valores dos pulsos.

No project foi especificado o local onde os arquivos de procedimento estiverem salvos e onde os dados serão salvos.

Para um número maior de repetições basta apenas copiar o procedimento do project quantas vezes forem necessárias.

Para montar o gráfico de uma TAFEL, por exemplo, a sugestão é coletar o último ponto da curva do pulso em que a célula está desligada e plotar em outro programa gráfico, origin, por exemplo.

Abaixo, encontram-se as cópias das programações presentes no software:

- Linhas de programas presentes fornecidas abaixo:

Pulso 1	yaxis.prec.check	-.2	2
	ed=-1	0	1E-15
[CX]	yaxis.prec.place	0	1E-15
xaxis.dmin= 0	s= 3	1	1E-15
xaxis.dmax= 45	zaxis.dmin= 0	1	0
xaxis.axtext=t / s	zaxis.dmax= 1	0	10
xaxis.ticks.major	zaxis.axtext=Sec	.1	0
check= 0	ond / V	0	0
xaxis.ticks.minor	zaxis.ticks.major	1.5137	0
check= 0	check= 0	.05	0
xaxis.ticks.major	zaxis.ticks.minor	0	0
= 9	check= 0	1	0
xaxis.ticks.minor	zaxis.ticks.major	0	0
= 1	= 6	3	0
xaxis.ticks.positi	zaxis.ticks.minor	1	0
on= 0	= 1	2	1
xaxis.majorgrido	zaxis.ticks.positi	2	1
n= 0	on= 2	0	0
xaxis.minorgrido	zaxis.majorgrido	1	0
n= 0	n= 0	0	0
xaxis.interpos= 1	zaxis.minorgrido	45	0
xaxis.scaletype=	n= 0	0	0
0	zaxis.interpos= 2	0	298
xaxis.format= 0	zaxis.scaletype=	0	1
xaxis.prec.check	0	0	0
ed=-1	zaxis.format= 1	0	1
xaxis.prec.place	zaxis.prec.check	.000001	.0001
s= 1	ed=-1	0	.1
yaxis.dmin=-	zaxis.prec.place	1E-10	.02
.00000075	s= 3	0	.001
yaxis.dmax=		0	9
.00000075	200,40	0	.001
yaxis.axtext=i / A	3	0	9
yaxis.ticks.major	1	0	.001
check= 0	7.5E-07	0	9
yaxis.ticks.minor	-7.5E-07	1	.001
check= 0	1	0	9
yaxis.ticks.major	9	1	.001
= 6	1	1	9
yaxis.ticks.minor	1	0	.0002
= 1	0	0	.0002
yaxis.ticks.positi	4	10	.001
on= 1	0	1	.001
yaxis.majorgrido	0	-.22	.001
n= 0	0	.000005	.005
yaxis.minorgrido	0	-.000005	.003
n= 0	0	.0001	.05
yaxis.interpos= 1	.0000005	1000	.05
yaxis.scaletype=	1	0	.05
0	0	1	1
yaxis.format= 1	1	-1	9

1	-.18	0	0
9	-.19	0	
1	-.19	0	12/07/2005
9	0	0	19:18:29
1	.09	0	
9	0	0	Second / V
1	.095	0	
9	0	0	
.005	.1	0	
.005	0	0	
.005	.105	0	
.005	0	0	
.005	.11	0	
.005	0	0	
.005	11	0	
.005	101	0	
.005	111	0	
.005	201	0	
-.2	211	0	
-.15	301	0	
-.15	311	0	
-.16	401	0	t / s
-.16	402	.01	Second / V
-.17	0	2	Second / V
-.17	0	0	
-.18	0	0	

As linhas de comando demonstradas são oriundas de janelas e funções presentes no AUTOLAB e que estão demonstradas passo a passo abaixo:

1º Salva-se o pulso 1 em uma pasta no PC acoplado ao potenciostato AUTOLAB:

2º O pulso encontra-se na pasta "D:\Claudio\RelatórioAnual\Programa2\pulso1"

3º Inicia-se o Potenciostato AUTOLAB clicando no ícone GPES

4º Seleciona-se o método:

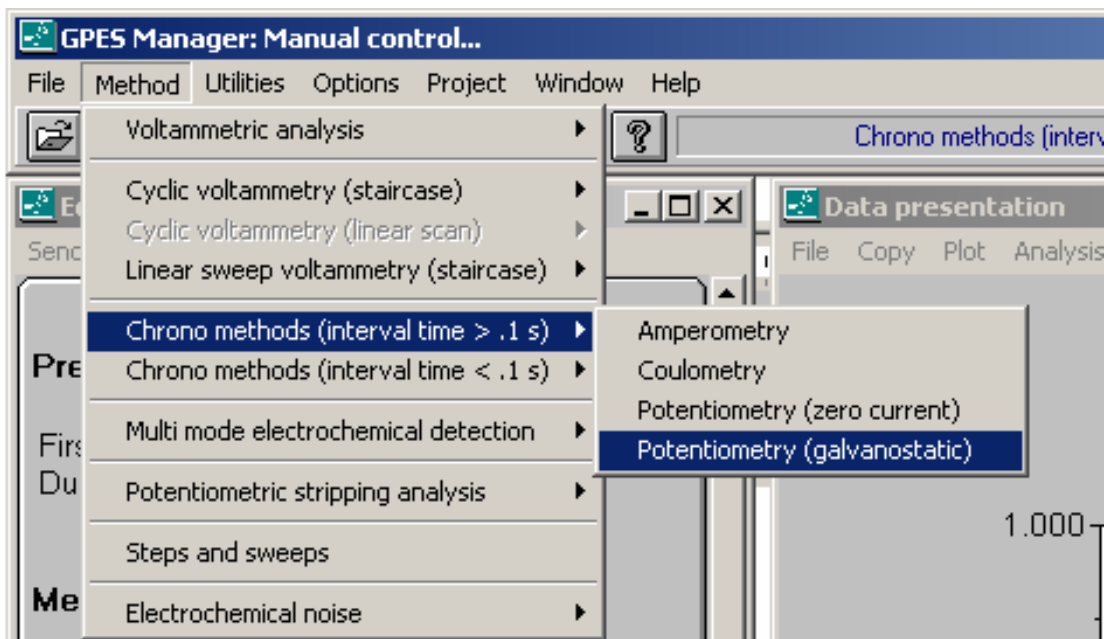


Figura 70. Seleção do método.

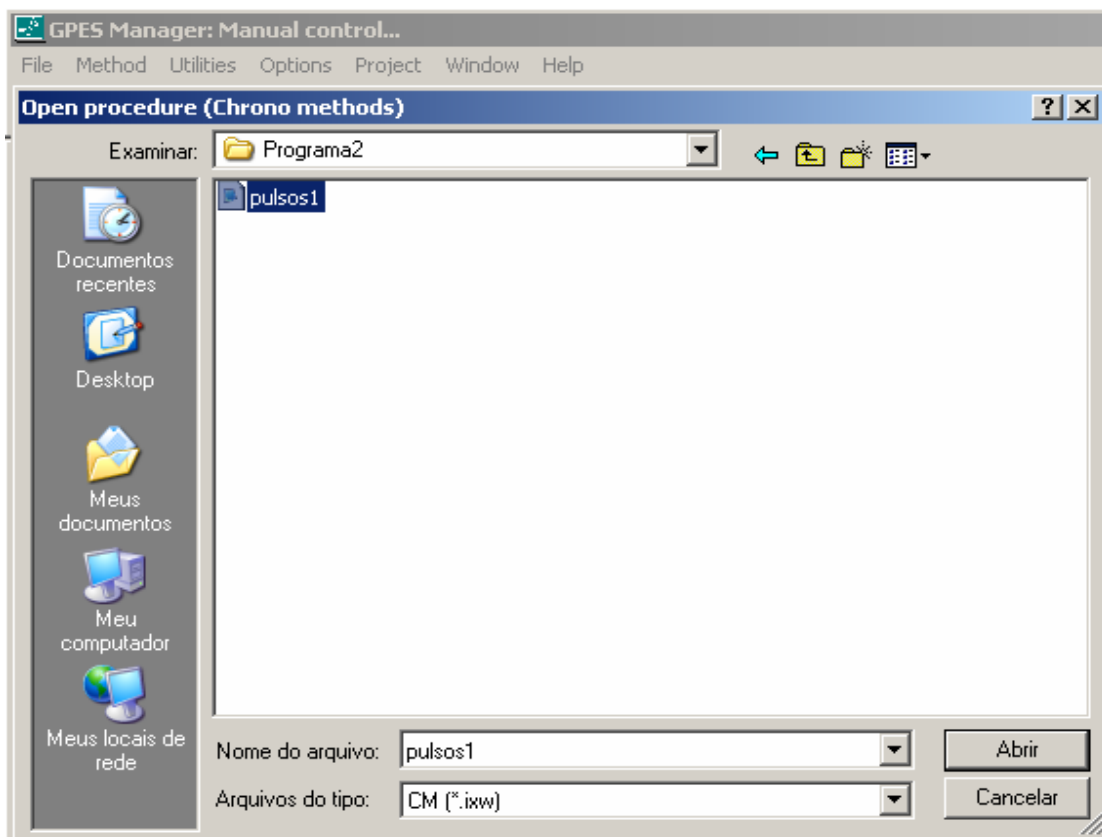


Figura 71. Seleção das linhas de comando.

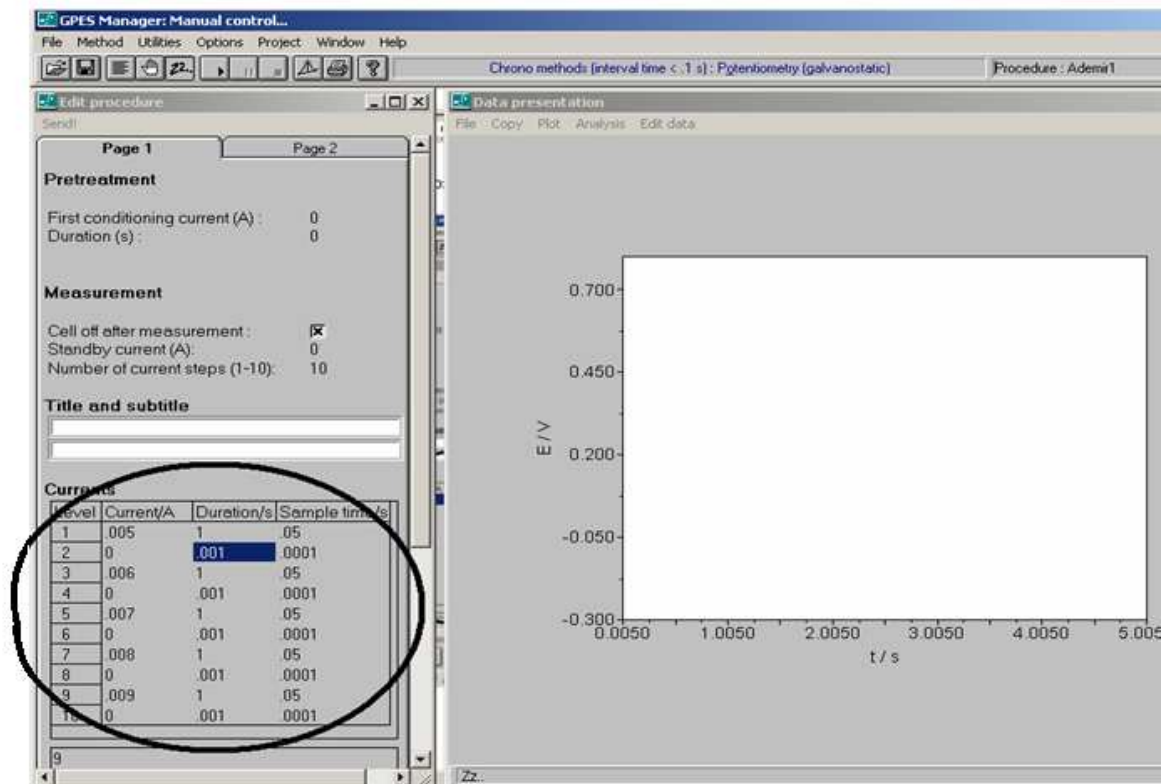


Figura 72. Correntes e tempos pré-selecionados.

Neste ponto é possível alterar as correntes para cada pulso e salvá-las normalmente com os nomes de: pulso2, pulso3 e etc.

Foram criados um total de 10 pulsos, variando a corrente da seguinte maneira:

Pulso1. → $-5,0 \cdot 10^{-3} \text{A}$ a $-2,5 \cdot 10^{-2} \text{A}$
Pulso2. → $-3 \cdot 10^{-2} \text{A}$ a $-5,0 \cdot 10^{-2} \text{A}$
Pulso3. → $-5,5 \cdot 10^{-2} \text{A}$ a $-7,5 \cdot 10^{-2} \text{A}$
Pulso4. → $-8,0 \cdot 10^{-2} \text{A}$ a $-1,0 \cdot 10^{-1} \text{A}$
Pulso5. → $-1,1 \cdot 10^{-1} \text{A}$ a $-1,5 \cdot 10^{-1} \text{A}$

Pulso6. → $-1,6 \cdot 10^{-1} \text{A}$ a $-2,0 \cdot 10^{-1} \text{A}$
Pulso7. → $-2,1 \cdot 10^{-1} \text{A}$ a $-2,5 \cdot 10^{-1} \text{A}$
Pulso8. → $-2,6 \cdot 10^{-1} \text{A}$ a $-3,0 \cdot 10^{-1} \text{A}$
Pulso9. → $-3,1 \cdot 10^{-1} \text{A}$ a $-3,5 \cdot 10^{-1} \text{A}$
Pulso10. → $-3,6 \cdot 10^{-1} \text{A}$ a $-4 \cdot 10^{-1} \text{A}$

Após o término da criação dos pulsos inicia-se a criação do projeto, em que serão dados os comandos para aplicar os pulsos e salvá-los ao final.

Para isto abre-se a janela de Project :

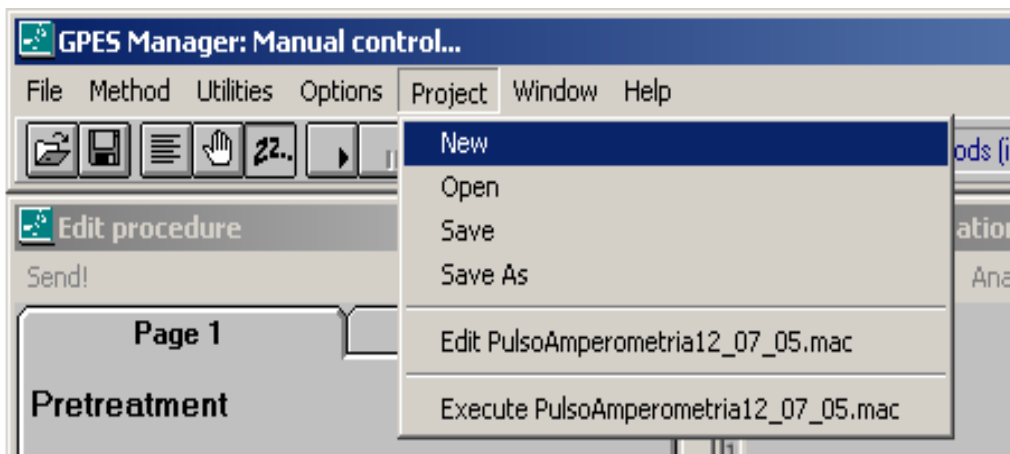


Figura 73. Criação de um novo projeto a ser executado

Criando um novo projeto uma janela se abre e nela devem ser digitados os comandos para abertura dos pulsos e local para salvar.

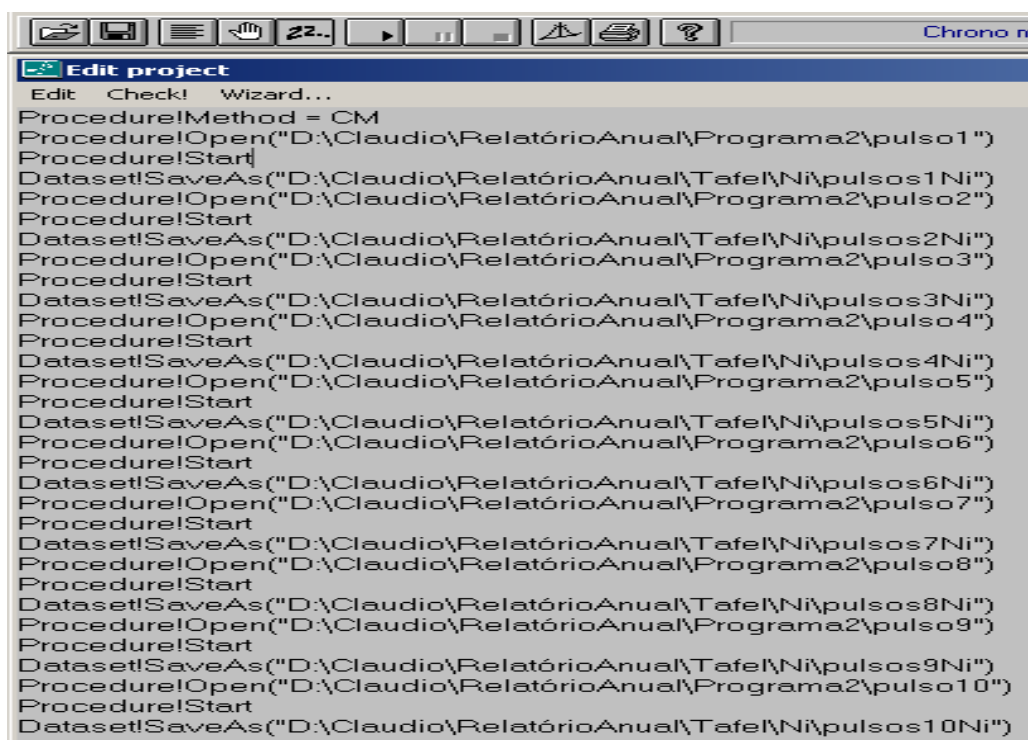


Figura 74. Edição de um novo projeto.

Seleciona-se a opção check, que deverá verificar as linhas de programação identificando as pastas onde encontram-se os pulsos, bem como, onde serão salvos. Se estiver tudo em ordem basta clicar em OK e posteriormente em Project + Execute * .mac.

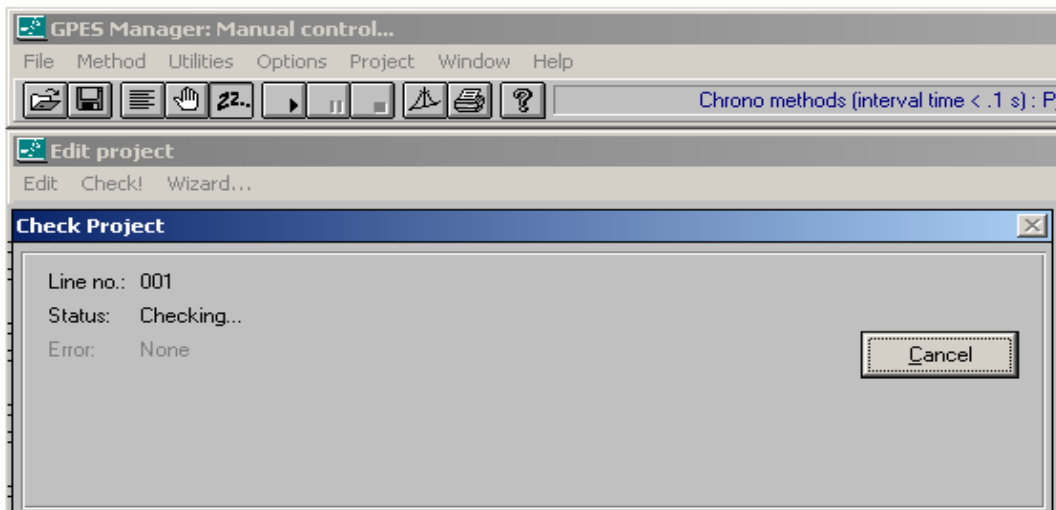


Figura 75. Software confere as linhas de programação e os destinos para salvar os dados.

O software aplicar todos os pulsos e cabe ao operador retirar os pontos pertinentes as medidas.

Abaixo encontra-se um exemplo de pulso aplicado, salientando as principais regiões que devem ser analisadas.

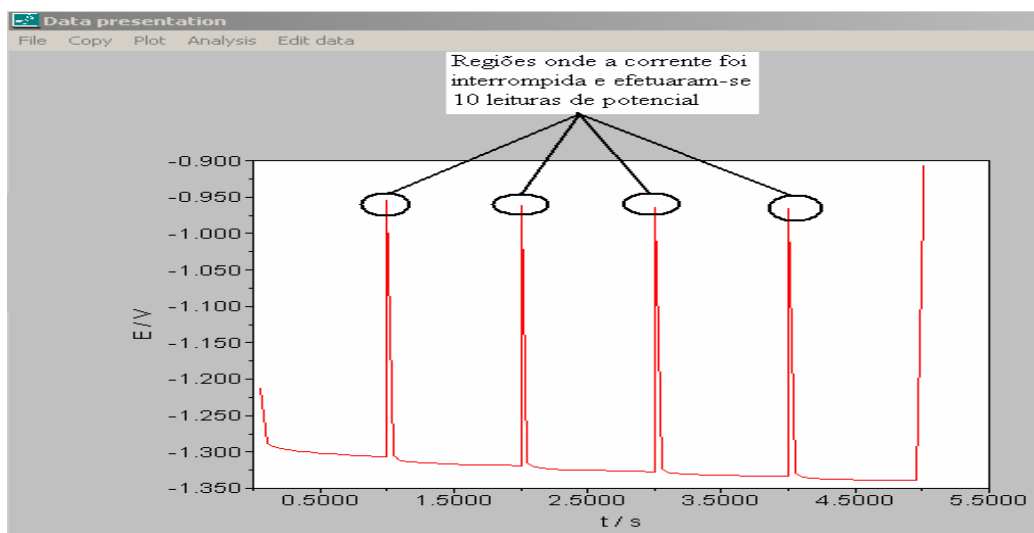


Figura 76. Gráfico de saltos das correntes.

Na representação gráfica demonstrada as correntes estão negativas para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

