

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

**“EXPLORANDO A VERSATILIDADE DOS FOSFETOS DE
NÍQUEL NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE MOLÉCULAS
DE INTERESSE ENERGÉTICO E AMBIENTAL”**

Anelisse Brunca da Silva*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

***Bolsa: FAPESP (2020/11756-2) e CNPq (141431/2020-2)**

São Carlos-SP

202



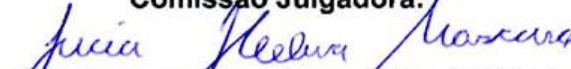
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

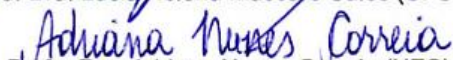
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Anelisse Brunca da Silva, realizada em 29/11/2024.

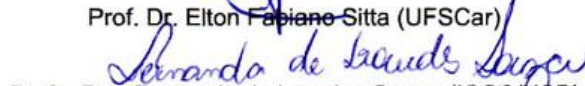
Comissão Julgadora:


Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales (UFSCar)


Profa. Dra. Adriana Nunes Correia (UFC)


Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito (UNESP)


Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)


Profa. Dra. Fernanda de Lourdes Souza (IQSC/USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço profundamente à minha família: à minha mãe, Maria Virgínia, e ao meu irmão, Gabriel Adonis, por seu amor, apoio incondicional e por sempre me proporcionarem as condições necessárias para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao meu esposo, Eduardo Arizono, expresso minha gratidão pelo companheirismo, tanto na vida quanto na pesquisa, pela paciência e pelas colaborações científicas. Obrigada por me tranquilizar (ou ao menos tentar) e mostrar que tudo daria certo no final — e deu. Suas ideias, discussões sobre os resultados e contribuições diretas foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese.

Sou imensamente grata à Professora Lucia Helena Mascaro por me aceitar como sua aluna de doutorado em seu grupo de pesquisa. Obrigada pela confiança, orientação científica ao longo desses anos e pelo carinho com que sempre me tratou.

Agradeço ao Professor Hermenegildo García pela valiosa experiência durante meu estágio na Espanha. Aos membros de seu grupo de pesquisa, em especial ao Dr. Josep Albero, Dr. Jiajun Hu e Dr. Pedro Salazar, agradeço pelo acolhimento e pelo conhecimento compartilhado. Agradeço também ao Dr. Caue Ribeiro pelas valiosas discussões e contribuições sobre os resultados.

Agradeço à Lorena Athie, um verdadeiro exemplo de pesquisadora para mim, por ter me ensinado a usar um potenciostato ainda no ensino médio e por sempre apoiar meu caminho na ciência. Minha gratidão também ao Carlos, por acreditar no meu potencial e me apoiar nos momentos mais difíceis que enfrentei em São Carlos.

À Marina, minha grande amiga e companheira de tangerina pós-almoço, obrigada pelos momentos de risadas, choros e pelo conhecimento sobre H_2 e eletrodeposição que compartilhou comigo.

À professora Dra. Juliana Brito pelos ensinamentos sobre a reação de redução de N_2 , que foram essenciais para os estudos de formação de amônia.

Agradeço ao Marcelo Assis pelo acolhimento, pelas trocas de experiências, pelo carinho, pelas aventuras e por me apresentar às incríveis Giovanna Grasser e Laura Líbero. Nossos momentos na comunidade valenciana foram inesquecíveis.

Aos meus amigos do grupo ERASMUS — Sabine, Dawid, Jonas, Heather, Allyssa, Victor, Fabiane e Gustavo — que tornaram meu período de estágio no exterior

ainda mais especial e me ensinaram a ver a vida de forma mais leve, especialmente a Dawid e Sabine, que sempre me ajudaram no agendamento dos equipamentos de caracterização. CPI CREW, para sempre.

Agradeço também aos muitos colegas e amigos que fiz ao longo do doutorado, em especial ao Christian, Matheus Guardiano, Ana Beatriz, Eloá, Isabelle, Roger, Lauren, Roberta, Mayra, Nathan, Lara e Magno. A amizade de vocês deixou meus dias mais leves e divertidos. Obrigada ao Dyovani Coelho pelo conhecimento compartilhado nas conversas de corredor e pela disposição em sempre ajudar na troca dos cilindros de gás.

Aos técnicos administrativos do LIEC, LCE, EMBRAPA e UPV, agradeço o apoio nas medidas de caracterização que foram essenciais para a compreensão dos resultados obtidos na tese. Em especial a Ali e Roberto pelos ensinamentos na operação dos equipamentos de microscopia e pelo auxílio no tratamento de dados.

Aos demais professores do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de doutorado (Processo n° 2020/11756-2 – CEPID Processo n° 2013/07296-2) e de estágio de pesquisa no exterior (BEPE, Processo n° 2022/15742-1); e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo n° 141431/2020-2), pelo suporte nos primeiros nove meses do doutorado.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. 1 – Potenciais de eletrodo de produtos comuns para a eRCO ₂ em eletrólito aquoso.	19
TABELA 2. 1– Reagentes e materiais sólidos e suas especificações.....	33
TABELA 2. 2 – Soluções e suas especificações.....	34
TABELA 2. 3 – Reagentes líquidos e suas especificações.....	34
TABELA 2. 4– Descrição das condições de obtenção dos eletrodos Ni-P/ <i>Ni foam</i>	36
TABELA 3. 1 – Parâmetros descritivos da atividade catalítica para RDH dos eletrodos de fosfeto de níquel depositados em eletrólito alcalino (1,0 mol L ⁻¹ KOH).....	59
TABELA 3. 2 – Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE utilizando circuito equivalente da FIGURA 3.4.....	62
TABELA 3. 3. Parâmetros de análise de atividade eletrocatalítica com base nas equações 3.7 a 3.10.	65
Tabela 3. 4 – Parâmetros de análise de atividade eletrocatalítica com base nas EQUAÇÕES 3.7, 3.8 e 3.10.	78
TABELA 3. 5 – Comparação dos parâmetros de TOF a -100 mV vs. EPH de catalisadores baseados em fosfeto metálico.....	79
TABELA A. 1 – Curvas de ácidos obtidas em HPLC.....	155
TABELA A. 2 – Valores Rs para todas as amostras em eletrólito alcalino.....	157
TABELA A. 3 – Atividades eletroquímicas para a RDH para diferentes eletrocatalisadores baseados em fosfeto de níquel 1,0 mol L ⁻¹ KOH.....	157
TABELA A. 4 – Atividades eletroquímicas para a RDH para diferentes eletrocatalisadores baseados em fosfeto de níquel 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	158

TABELA A. 5 – Atividades eletroquímicas para a RDH para diferentes eletrocatalisadores baseados em fosfeto de níquel $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato salino..... 159

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 – Produção mundial de hidrogênio de acordo com as fontes de produção utilizadas entre 2021 e 2023. Fonte: Adaptado de <i>Global Hydrogen Review (2023)</i>	4
FIGURA 1. 2 – Diagrama esquemático do mecanismo da RDH em meio ácido e meio alcalino. Fonte: Elaboração própria.....	8
FIGURA 1. 3 – Densidade de corrente de troca para a RDH em função da energia de Gibbs adsorção do átomo de hidrogênio em diferentes metais de transição e catalisadores derivados em eletrólito ácido. Fonte: Adaptada de <i>Advances in Physics</i> , 2, (2017) ²²	11
FIGURA 1. 4 – Esquema ilustrativo do processo de eletrorredução de nitratos (NO_3^-) presentes em águas residuais e subterrâneas contaminadas para a produção de amônia (NH_3). Fonte: Elaboração própria.....	13
FIGURA 1. 5 – (a) Diagrama de Frost-Ebsworth e (b) Diagrama de Pourbaix para espécies nitrogenadas. Fonte: Adaptada de <i>Applied Catalysis B</i> , 236, p.546-568 (2018) ⁴³	15
FIGURA 1. 6 – Representação esquemática das vias de redução direta via transferência de elétrons e a redução via hidrogênio adsorvido na eRNO_3 . Fonte: Adaptada de <i>Applied Sciences</i> , 14, p.8986 (2024) ⁴⁸	16
FIGURA 1. 7 – Representação esquemática de mecanismos representativos para a produção de ureia a partir de NO_x^- e CO_2 . Fonte: Adaptado de <i>Advanced Functional Materials</i> , 34, p.2313420 (2024) ⁸⁸	22
FIGURA 1. 8 – Representação esquemáticas dos efeitos sinérgicos nos fosfetos metálicos: a) $\text{P}^{\delta-}$ e $\text{M}^{\delta+}$ e b) $\text{M}^{\delta+}$ e M^0 . Fonte: Adaptado de <i>ACS Catalysis</i> , 14, p.757-775 (2024) ¹¹¹	26
FIGURA 2. 1 – (a) Célula eletroquímica de compartimento único de vidro borossilicato encamisada. (b) Tampa de teflon com entrada para eletrodo de trabalho, eletrodos de referência e eletrodo auxiliar. Eletrodos de trabalho desenvolvidos: (c) <i>Ni foam</i> (NF) e eletrodo de fosfeto de níquel depositado <i>Ni foam</i> (NF / Ni-P) e (d) papel de carbono (CP), eletrodos de fosfeto de níquel sem modificação (CP / Ni-P), modificados com FeOOH (CP / Ni-P/ δ -FeOOH), e modificação com Sn (CP / Sn(Ni-P)).	40

FIGURA 2. 2 – (a) Célula eletroquímica bi-compartimentada de vidro borossilicato encamisada e separada por uma membrana de Nafion conectada a um bulbo de vidro (trap ácido) utilizada para os ensaios de produção de H ₂ e NO ₃ ⁻ apresentados na seção 3.1 e 3.2, respectivamente. (b) Célula eletroquímica bi-compartimentada de vidro borossilicato e encamisada separada por uma membrana de Nafion conectada utilizada para os ensaios de conversão de CO ₂ , NO ₃ ⁻ e co-redução CO ₂ e NO ₃ ⁻ apresentados na seção 3.3.....	41
FIGURA 2. 3 – (a-b) Célula de fluxo eletroquímica Raman, área ativa: 3,5 cm ² , volume: 4,5 mL. (c) Eletrodo de trabalho utilizado para as análises de Raman <i>in-situ</i>	45
FIGURA 3. 1– Voltamogramas cíclicos do <i>Ni foam</i> em soluções contendo 10 mmol L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₂ e 10 mmol L ⁻¹ + 300 mmol L ⁻¹ NaH ₂ PO ₂ em eletrólito suporte, 0,1 mol L ⁻¹ NH ₄ Cl. v = 50 mV s ⁻¹ . T= 25° C.....	53
FIGURA 3. 2 – (a) Teor de fósforo obtidos a partir de análise de EDX para os filmes preparados nas diferentes condições. (b) Difratomogramas dos filmes Ni-P preparados por eletrodeposição e do substrato <i>Ni Foam</i> sem modificação.....	55
FIGURA 3. 3 – (a) Curva de polarização dos eletrodos Ni-P a 1 mV s ⁻¹ em 1,0 mol L ⁻¹ de KOH. (b) Valores de sobrepotenciais a -10 e -100 mA cm ⁻² para os filmes de Ni-P preparados com as diferentes concentrações cloreto de níquel no banho de deposição.	57
FIGURA 3. 4 – Gráfico de Tafel para os eletrodos preparados com diferentes concentrações de cloreto de níquel, <i>Ni foam</i> e Pt/C.	58
FIGURA 3. 5 – Gráfico de Nyquist para os eletrodos de Ni-P preparados nas diferentes condições. Inserção: Circuito elétrico equivalente.....	61
FIGURA 3. 6 – (a) Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s ⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo para o eletrodo preparado na condição 3-Ni-P. (b) Densidade de corrente em 0,05 V vs. EPH em função da velocidade de varredura, (c) Valores de ECSA e (d) curvas de polarização normalizadas pelos valores de ECSA para os eletrodos preparados com as diferentes concentrações de NiCl ₂ .6H ₂ O.....	63
FIGURA 3. 7 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para: (a-b) <i>Ni foam</i> e (c-d) NF/ 3-Ni-P. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (e-f), e (h) Imagem de	

microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. para o catalisador de Ni-P preparado na condição otimizada.	67
FIGURA 3. 8 – Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDS de (b) Ni, (c) P e (d) O para o filme Ni-P preparado na condição otimizada.	68
FIGURA 3. 9 – Medidas de ângulo de contato. Imagens instantânea de gotículas de água em <i>Ni foam</i> (a) e no eletrodo de fosfeto de níquel otimizado (b).....	69
FIGURA 3. 10– Espectro de XPS (a) exploratório (<i>survey</i>), (b) de alta resolução na região do Ni 2p e (c) de alta resolução na região do Ni e P para o filme de fosfeto de níquel preparado na condição otimizada.	70
FIGURA 3. 11 – Teste de estabilidade a corrente constante de -100 mA cm^{-2} . b) Curvas de polarização registradas a 1 mV s^{-1} antes e depois do teste de estabilidade em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	72
FIGURA 3. 12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura. para o catalisador de Ni-P preparado na condição otimizada antes (a) e após (b) o teste de estabilidade em eletrólito alcalino. Imagens instantânea de gotículas de água para o catalisador de Ni-P antes (a) e após (b) o teste de estabilidade em eletrólito alcalino.....	73
FIGURA 3. 13 – Espectro de XPS (a) exploratório (<i>survey</i>), (b) de alta resolução na região do Ni 2p e (c) de alta resolução na região 2p do P para o filme de fosfeto de níquel preparado na condição otimizada pós-teste de estabilidade.....	74
FIGURA 3. 14 – (a) Produção de hidrogênio experimental e teórica durante eletrólise da água sob eletrodo de fosfeto de níquel otimizado em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH (-100 mA cm^{-2} durante 90 min). (b) Teste de estabilidade da produção de hidrogênio durante 7 ciclos (-100 mA cm^{-2} durante 90 min).	75
FIGURA 3. 15 – (a) Curvas de polarização, (b) Valores de sobrepotencial a -10 , -50 e -100 mA cm^{-2} e (c) Gráfico de Tafel para o eletrodo de Ni-P otimizado obtida em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato salino e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH.	76
Figura 3. 16 – (a) Densidade de corrente em $0,05 \text{ V vs. EPH}$ em função da velocidade de varredura, e (b) curvas de polarização normalizadas pelos valores de ECSA para eletrodo otimizado nos diferentes eletrólitos.	77

FIGURA 3. 17 – Valores de TOF em função do potencial aplicado para o eletrodo 3-Ni-P nos diferentes eletrólitos.....	79
FIGURA 3. 18 – Teste de estabilidade a corrente constante de -100 mA cm^{-2} dos eletrodos 3-Ni-P em e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $\text{PBS } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$	81
FIGURA 3. 19 – Imagens de microscopia eletrônica varredura para o catalisador de Ni-P preparado na condição otimizada antes (a) e após teste de estabilidade em: (b) eletrólito alcalino, (c) eletrólito neutro e (d) eletrólito ácido.	82
FIGURA 3. 20 – Espectro de XPS de alta resolução na região do Ni 2p e de alta 2p do P para o filme de fosfeto de níquel preparado na condição otimizada pós-teste de estabilidade: (a-b) em eletrólito ácido e (c-d) em eletrólito neutro.....	83
FIGURA 3. 21 – Voltamogramas cíclicos representativos da deposição do Ni-P no substrato de papel de carbono em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_2 e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	86
FIGURA 3. 22 – Representação esquemática da síntese do $\delta\text{-FeOOH}$	87
FIGURA 3. 23 – Difratoograma do FeOOH . Na região inferior estão dispostos os padrões de $\delta\text{-FeOOH}$ (JCPDS No. 00-013-0518).....	88
FIGURA 3. 24 – Difratoograma do filme de Ni-P preparado em substrato de papel de carbono. Na região inferior estão dispostos os padrões de Ni (JCPDS No. 00-003-1051), Ni_3P (JCPDS No. 00-034-0501) e grafite (JCPDS No. 00-008-0415).	89
FIGURA 3. 25 – Espectros Raman para o eletrodo CP/ Ni-P e CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$	90
FIGURA 3. 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para os eletrodos (a) Papel de carbono sem modificação (CP), (b, c, e, g) CP/ Ni-P e (d, f, h) CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$	91
FIGURA 3. 27 – Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDS de Ni, P, Fe e O para o eletrodo CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$	92
FIGURA 3. 28 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. para as nanaoplasmas FeOOH sintetizadas.....	93
FIGURA 3. 29 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução para o filme de fosfeto de níquel depositado.	94

FIGURA 3. 30 – Espectro de XPS de alta resolução na região do Ni 2p (a), P 2p (b), Fe 2p (c) e O 1s (d) para o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH.....	95
FIGURA 3. 31 – Curvas de polarização dos eletrodos preparados e do substrato a 5 mV s ⁻¹ em 1,0 mol L ⁻¹ de KOH com (linhas cheias) e sem adição (linhas tracejadas) de 0,10 mol L ⁻¹ KNO ₃	96
FIGURA 3. 32 – Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s ⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo: (a) CP/ Ni-P e (b) CP/ Ni-P/ δ -FeOOH. (c) Densidade de corrente em 0,05 V vs. EPH em função da velocidade de varredura, (d) curvas de polarização normalizadas pelos valores de ECSA.	98
FIGURA 3. 33 – Gráfico de Nyquist para os eletrodos preparados registrados a -0,05 V vs. EPH em (a) 1,0 mol L ⁻¹ KOH e (b) 1,0 mol L ⁻¹ KOH + KNO ₃	99
FIGURA 3. 34 – (a) Eficiência faradaica e (b) taxa de produção de NH ₃ em função do potencial aplicado para os eletrodos CP/ Ni-P e CP/ Ni-P/ δ -FeOOH em 1 mol L ⁻¹ KOH + KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	100
FIGURA 3. 35 – Eficiência faradaica para formação de NO ₂ ⁻ em função do potencial aplicado para os eletrodos CP/ Ni-P e CP/ Ni-P/ δ -FeOOH em 1 mol L ⁻¹ KOH.	101
Figura 3. 36 – Taxa de produção de amônia em -0,30 V vs. EPH em 1,0 mol L ⁻¹ KOH + 0,1 mol L ⁻¹ KNO ₃ para os eletrodos preparados.	102
FIGURA 3. 37 – Comparação do rendimento de NH ₃ e potencial aplicado para eletrorredução de nitrato à amônia em eletrólito alcalino (1 mol L ⁻¹ KOH). ¹⁹¹⁻²⁰¹	103
FIGURA 3. 38 – a) Curvas de voltametria de varredura linear registradas com a amostra CP/ Ni-P/ δ -FeOOH a 5 mVs ⁻¹ em 1,0 mol L ⁻¹ KOH com diferentes concentrações de KNO ₃ . b) Taxa de rendimento de NH ₃ e eficiência Faradaica para o eletrodo Ni-P modificado com δ -FeOOH em diferentes concentrações de KNO ₃ a -0,30 V vs. EPH.	104
FIGURA 3. 39 – Teste de estabilidade para a conversão de nitrato do eletrodo CFP/Ni-P/ δ -FeOOH a -0,3 V vs. EPH em 1,0 mol L ⁻¹ KOH + 0,10 mol L ⁻¹ KNO ₃	105
FIGURA 3. 40 – Espectros de XPS de alta resolução na região do Ni 2p (a), P 2p (b), Fe 2p (c) e O 1s (d) para o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH após 12 ciclos de eletrólise de nitrato.	106

FIGURA 3. 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH antes (a) e após (b) 12 eletrólises consecutivas.....	107
FIGURA 3. 42 – Espectros Raman <i>in-situ</i> registrados em potencial de circuito aberto e em -0,3 V vs. EPH para os eletrodos (a) CP/Ni-P e (b) CP/Ni-P/ δ -FeOOH.	108
FIGURA 3. 43 – Voltamogramas cíclicos representativos da deposição do Sn-Ni-P no substrato de papel de carbono em 0,25 mol L ⁻¹ de NiCl ₂ ·6H ₂ O, 0,30 mol L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₂ e 0,10 mol L ⁻¹ de NaCl na velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	113
FIGURA 3. 44 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para os eletrodos (a-c) CP/ Ni-P e (b-d) CP/ Sn(Ni-P).....	114
FIGURA 3. 45 – Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos de Ni, Sn, P para o eletrodo CP/ Sn(Ni-P).....	115
FIGURA 3. 46– Espectro de XPS de alta resolução na região do Ni 2p (a), Sn 2p (b) e P 2p (c) para o eletrodo CP/ Sn(Ni-P).....	116
FIGURA 3. 47 – Curvas de polarização registradas a 5 mV s ⁻¹ em 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ com saturação de CO ₂ , Ar e com e sem adição de 0,10 mol L ⁻¹ KNO ₃ para os eletrodos: a) CP/ Ni-P e b) CP/ Sn(Ni-P).....	117
FIGURA 3. 48 – Eficiência faradaica para a eRNO ₃ em 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ CO ₃ + KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ e taxa de produção de NH ₃ , NO ₂ ⁻ e H ₂ em função do potencial aplicado para os eletrodos: (a-c) CP/ Ni-P e (b-d) CP/ Sn(Ni-P).	119
FIGURA 3. 49 – Eficiência faradaica para a eRCO ₂ em 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ CO ₃ com saturação de CO ₂ e taxa de produção de CO, ácidos orgânicos (ácido fórmico +ácido acético) e H ₂ em função do potencial aplicado para os eletrodos: (a-c) CP/ Ni-P e (b-d) CP/ Sn(Ni-P).	121
FIGURA 3. 50 – Curvas de polarização registradas para o eletrodo CP/ Sn(Ni-P) a 5 mV s ⁻¹ em 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ + 0,1 mol L ⁻¹ KNO ₃ com saturação de CO ₂ e Ar.	123
FIGURA 3. 51 – (a) Eficiência faradaica para a eRNO ₃ +eRCO ₂ em 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ CO ₃ + KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ e (b) taxa de produção de NH ₃ , NO ₃ ⁻ e ureia em função do potencial aplicado para CP/ Sn(Ni-P). (c) Densidade de corrente parcial para os produtos	

nitrogenados em função do potencial aplicado. (d) Comparação da densidade de corrente parcial para a produção de ureia vs. eficiência faradaica ²⁴¹⁻²⁴⁶	124
FIGURA A. 1 – Curvas analíticas CG com detector TCD para os gases (a) H ₂ e (b) CO.	153
FIGURA A. 2– Curvas analíticas do cromatógrafo iônico para (a) NH ₄ ⁺ e NO ₂ ⁻	153
FIGURA A. 3 – Curva analítica do método do azul de indofenol para quantificação de NH ₃ em soluções alcalinas (1,0 mol L ⁻¹ KOH) usando solução padrão NH ₄ Cl: (a) Espectros UV-Vis das soluções padrão NH ₃ após incubação registrados de 500 a 800 nm em 1,0 mol L ⁻¹ KOH. (b) Curva de calibração usada para estimar a concentração de NH ₃ em KOH 1,0 mol L ⁻¹	154
FIGURA A. 4 – Curva analítica do método DAMO para quantificação de ureia em soluções 0,10 mol L ⁻¹ K ₂ CO ₃ usando solução padrão de ureia (a) Espectros UV-Vis das soluções padrão ureia. (b) Curva de calibração usada para estimar a concentração de ureia em 0,10 mol L ⁻¹ K ₂ CO ₃	154
FIGURA A. 5– Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s ⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo para os eletrodos preparados nas diferentes concentrações de níquel: (a) 1-Ni-P, (b) 2-Ni-P, (c) 3-Ni-P e (d) 4-Ni-P.	156
FIGURA A. 6– Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s ⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo para o eletrodo 3-Ni-P: (a) 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e (b) 1,0 mol L ⁻¹ PBS.	156
FIGURA A. 7 – Espectros de energia dispersiva de raios-X para: (a-b) CP/ Ni-P e (c-d) CP/ Ni-P/ δ-FeOOH.....	160
FIGURA A. 8 – Espectro de XPS exploratório (survey) obtido para o eletrodo CP/Ni-P/δFeOOH.	160
FIGURA A. 9 – Voltamogramas cíclicos registrados para 1,0 M KOH com diferentes concentrações de NO ₂ ⁻ (0,005 a 0,10 mol L ⁻¹). (b) Curva padrão para quantificação de NO ₂ ⁻	161

RESUMO

EXPLORANDO A VERSATILIDADE DOS FOSFETOS DE NÍQUEL NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE MOLÉCULAS DE INTERESSE ENERGÉTICO E AMBIENTAL.

Este estudo investiga como a engenharia de superfície e do "bulk" de catalisadores de Ni-P, sintetizados via eletrodeposição, pode otimizar a seletividade nas reações de eletrorredução de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, NO_3^- e na co-redução de NO_3^- e CO_2 . A influência da razão molar de Ni no banho de deposição foi analisada visando aprimorar as propriedades catalíticas do fosfeto de níquel suportado em espuma de Ni para a Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH). A concentração ideal de Ni resultou em eletrodos com baixos sobrepotenciais e alta durabilidade em diferentes faixas de pH, atingindo 69, 165 e 56 mV a -10 mA cm^{-2} em meios alcalino, neutro e ácido, respectivamente. Esse desempenho foi atribuído à estrutura granular, ampla área de superfície e amorficidade do eletrodo, fatores que favorecem a interação com o eletrólito e aprimoram a cinética da RDH, resultando em um coeficiente de Tafel de 71 mV dec^{-1} . Análises de XPS confirmaram a estabilidade da ligação Ni-P, e a mínima variação de potencial observada nas medições de estabilidade evidenciou a robustez do catalisador em eletrólitos neutros e alcalinos. Para viabilizar sua aplicação na reação de redução de nitrato, o filme de fosfeto de níquel foi depositado em papel de carbono e funcionalizado com nanoplaquetas de $\delta\text{-FeOOH}$. Essa modificação resultou na formação de heteroestruturas CP/Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$, que demonstraram alta eficiência na conversão de nitrato em amônia, suprimindo a RDH e favorecendo a adsorção de NO_3^- . A heteroestrutura atingiu uma eficiência faradaica de $98\% \pm 0,72$ a $-0,3 \text{ V vs. RHE}$, com uma taxa de produção de NH_3 de $8,49 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. A estabilidade foi mantida por 12 ciclos consecutivos, mesmo com o uso de um *binder* verde e não tóxico, preservando a modificação superficial. O $\delta\text{-FeOOH}$ estabilizou intermediários por meio de interações de hidrogênio com grupos -OH da estrutura, controlando a formação de Hads e promovendo a hidrogenação seletiva dos intermediários de NO_3^- . Paralelamente, a incorporação de estanho (Sn) ao fosfeto de níquel mostrou-se uma abordagem estratégica para a co-redução de CO_2 e NO_3^- , redirecionando a seletividade para a produção de monóxido de carbono e suprimindo a RDH competitiva. A adição de Sn levou à formação de depósitos compostos por

nanopartículas cúbicas de fosfeto de níquel e estanho, favorecendo também a síntese de ureia, com eficiência faradaica de até 62%. A sinergia entre os sítios ativos de Sn e Ni possibilitou a ativação simultânea de CO_2 e NO_3^- , promovendo o acoplamento de intermediários. Este estudo destaca o grande potencial dos fosfetos de níquel modificados para aplicações catalíticas, contribuindo para a produção sustentável de produtos de alto valor agregado, como ureia, amônia e H_2 , a partir de moléculas abundantes.

ABSTRACT

EXPLORING THE VERSATILITY OF NICKEL PHOSPHIDES IN THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF MOLECULES OF ENERGY AND ENVIRONMENTAL INTEREST. This study investigates how the surface and bulk engineering of Ni–P catalysts, synthesized via electrodeposition, can optimize selectivity in the electroreduction reactions of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, NO_3^- , and the co-reduction of NO_3^- and CO_2 . The influence of the Ni molar ratio in the deposition bath was analyzed to enhance the catalytic properties of nickel phosphide supported on Ni foam for the Hydrogen Evolution Reaction (HER). The optimal Ni concentration resulted in electrodes with low overpotentials and high durability across different pH ranges, reaching 69, 165, and 56 mV at -10 mA cm^{-2} in alkaline, neutral, and acidic media, respectively. This performance was attributed to the granular structure, large surface area, and amorphous nature of the electrode—factors that favor interaction with the electrolyte and improve the HER kinetics, leading to a Tafel slope of 71 mV dec^{-1} . XPS analyses confirmed the stability of the Ni–P bond, and the minimal potential variation observed in stability measurements demonstrated the robustness of the catalyst in neutral and alkaline electrolytes. To enable its application in the nitrate reduction reaction, the nickel phosphide film was deposited on carbon paper and functionalized with $\delta\text{-FeOOH}$ nanoplates. This modification led to the formation of CP/Ni–P/ $\delta\text{-FeOOH}$ heterostructures, which exhibited high efficiency in nitrate-to-ammonia conversion, suppressing HER and promoting NO_3^- adsorption. The heterostructure achieved a Faradaic efficiency of $98\% \pm 0.72$ at -0.3 V vs. RHE , with an NH_3 production rate of $8.49 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Stability was maintained over 12 consecutive cycles, even with the use of a green, non-toxic binder, preserving the surface modification. $\delta\text{-FeOOH}$ stabilized intermediates through hydrogen bonding with $-\text{OH}$ groups in its structure, controlling the formation of Hads and promoting the selective hydrogenation of NO_3^- intermediates. Simultaneously, the incorporation of tin (Sn) into nickel phosphide proved to be a strategic approach for the co-reduction of CO_2 and NO_3^- , redirecting selectivity toward carbon monoxide production while suppressing competitive HER. The addition of Sn led to the formation of deposits composed of cubic nanoparticles of nickel and tin phosphides, also favoring urea synthesis, with a Faradaic efficiency of up to 62%. The synergy between Sn and Ni active sites enabled the simultaneous activation of CO_2

and NO_3^- , facilitating intermediate coupling. This study highlights the great potential of modified nickel phosphides for catalytic applications, contributing to the sustainable production of high-value-added products such as urea, ammonia, and H_2 from abundant molecules.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	3
1.1 HIDROGÊNIO: VETOR ENERGÉTICO E MATÉRIA PRIMA	4
1.2 – ELETROSSÍNTESE DE AMÔNIA VERDE A PARTIR DE NO_3^-	12
1.3 – ELETROSSÍNTESE DE UREIA PARTIR DE CO_2 E NO_3^-	19
1.4 – A IMPORTÂNCIA DA RDH NA ERCO_2 E ERNO_3^-	24
1.5 – FOSFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	25
OBJETIVOS	30
CAPÍTULO 2	32
EXPERIMENTAL	33
2.1– REAGENTES E SOLUÇÕES	33
2.2 – METODOLOGIAS	35
<i>2.2.1 – Preparação dos filmes de Ni–P em superfícies metálicas</i>	<i>35</i>
<i>2.2.3– Preparação do eletrodo Pt/C em Ni foam</i>	<i>36</i>
<i>2.2.4 – Síntese de $\delta\text{-FeOOH}$</i>	<i>37</i>
<i>2.2.5 – Funcionalização dos filmes CP/ Ni–P com $\delta\text{-FeOOH}$</i>	<i>37</i>
<i>2.2.6 – Preparação dos filmes Sn(Ni–P) em papel de carbono</i>	<i>37</i>
2.3 – CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS	38
2.4 – CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	39
<i>2.4.1 – Reação de Desprendimento de Hidrogênio</i>	<i>42</i>
<i>2.4.2 – Reação de conversão de NO_3^- à NH_3</i>	<i>43</i>
<i>2.4.3– Reação de conversão de CO_2, NO_3^- e co-redução CO_2 e NO_3^-</i>	<i>45</i>
CAPÍTULO 3	51

3.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE FOSFETO DE NÍQUEL (Ni-P) PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO	52
3.1.1 <i>Estudo da eletrodeposição dos filmes de fosfeto de níquel</i>	52
3.1.2 <i>Caracterização morfológica, estrutural e elementar.....</i>	66
3.1.3 <i>Avaliação da durabilidade do filme de fosfeto de níquel em meio alcalino.....</i>	71
3.1.4 <i>Avaliação da atividade eletrocatalítica para a RDH em pH-universal</i>	76
3.1.5 <i>Considerações parciais</i>	83
3.2 ELETRODOS DE Ni-P FUNCIONALIZADOS COM Δ-FeOOH: ALTA EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DE NITRATO À AMÔNIA	85
3.2.1 <i>Síntese e caracterização estrutural.....</i>	85
3.2.2 <i>Avaliação da atividade catalítica para eRNO₃.....</i>	96
3.2.3 <i>Avaliação da estabilidade para a eRNO₃.....</i>	104
3.2.4 <i>Dinâmica estrutural e investigação do sítio ativo de CFP/NiP/δ-FeOOH</i>	107
3.2.5 <i>Conclusões parciais.....</i>	110
3.3 MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS DE Ni-P COM Sn PARA A REDUÇÃO SIMULTÂNEA DE CO₂ E NO₃⁻	112
3.3.1 <i>Síntese e Caracterizações físicas.....</i>	112
3.3.2 <i>Avaliação da performance catalítica para a eRCO₂ e eRNO₃⁻</i>	117
3.3.3 <i>Avaliação da performance para a co-redução eRCO₂ -eRNO₃⁻</i>	122
3.3.4 <i>Conclusões parciais.....</i>	126
CAPÍTULO 4	127
4.1 CONCLUSÕES GERAIS	127
4.2 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE A	153
CURVAS ANALÍTICAS.....	153

APÊNDICE B	162
PERFIL PROFISSIONAL	162

Capítulo 1:

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Capítulo 1

Esta tese de doutorado explora o uso da eletrodeposição para sintetizar e otimizar a atividade catalítica de eletrodos de fosfeto de níquel, visando sua aplicação em reações de redução eletroquímica de moléculas abundantes (H_2 , NO_3^- e CO_2) para a obtenção de produtos de valor agregado.

O trabalho foi realizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos e na EMBRAPA Instrumentação, com parte dos experimentos desenvolvidos durante um estágio de pesquisa de um ano no Instituto de Tecnologia Química da Universitat Politècnica de Valencia, na Espanha.

A tese está organizada em capítulos. O primeiro capítulo introduz o tema e inclui uma revisão da literatura que oferece um panorama atualizado e detalhado dos conceitos teóricos que fundamentam o estudo. Nos capítulos seguintes, são descritas as metodologias empregadas na síntese, caracterização e aplicação dos eletrodos de fosfeto de níquel para a produção de H_2 , NH_3 e ureia (Capítulos 2). O Capítulo 3 apresenta os principais resultados experimentais obtidos, dos quais os dois primeiros já foram publicados em artigos científicos, enquanto o terceiro está em processo de redação. Por fim, o último capítulo reúne as conclusões, discutindo as contribuições e implicações dos resultados ao longo do trabalho.

INTRODUÇÃO

A intensificação da crise ambiental, agravada por atividades humanas que exigem o uso exaustivo de combustíveis fósseis e seus derivados, impõe a necessidade de uma transformação urgente no modo como a energia é produzida e consumida¹. A transição para um futuro sustentável requer a substituição das fontes fósseis por energias renováveis e a adoção de práticas de emissão líquida zero de CO₂ (do inglês, *net-zero*), onde qualquer emissão de carbono para a atmosfera seja compensada pela sua remoção, a fim de evitar o aumento da concentração de carbono e, conseqüentemente o aumento na temperatura média global.

A produção de produtos químicos básicos, como hidrogênio, monóxido de carbono, e amônia, ainda depende majoritariamente de processos de refino químico baseados em recursos fósseis, demandando alto consumo energético e emissão de gases de efeito estufa, especialmente CO₂. Embora tenham ocorrido avanços significativos na descarbonização da indústria, com a redução das emissões de gases de efeito estufa e do consumo energético, esses produtos ainda corresponderam por cerca de 30% das emissões globais de gases de efeito estufa em 2023². Grande parte dessas emissões está diretamente ligada à fabricação de moléculas que são materiais primas que tem importante papel para a produção de compostos mais complexos como plásticos, combustíveis e fertilizantes^{3,4}. Assim, torna-se fundamental desenvolver tecnologias capazes de sintetizar esses produtos químicos básicos por processos mais verdes, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e minimizando as emissões.

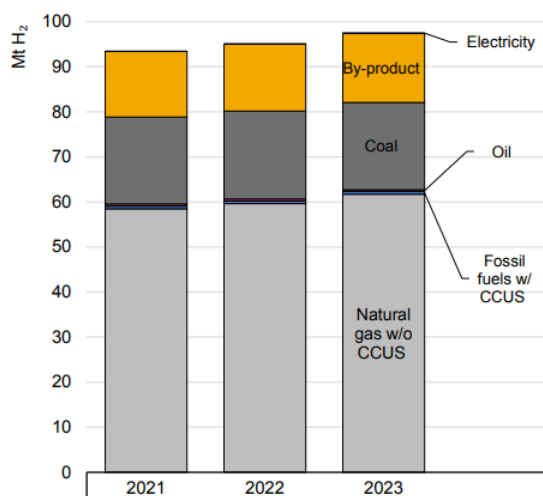
A implementação de tecnologias eletroquímicas na indústria química surge como uma alternativa promissora para tornar os processos mais sustentáveis. Embora a eletrificação da indústria, por si só, não seja suficiente para atender completamente à demanda por esses produtos, ela pode ser integrada aos processos industriais existentes, oferecendo uma nova fonte de matérias-primas. Moléculas inorgânicas pequenas, do inglês *small molecules*, como água, dióxido de carbono, nitrogênio e óxidos de nitrogênio, são uma classe de produtos químicos abundantes e podem ser utilizados como precursoras para obtenção de insumos químicos básicos a partir da redução eletroquímica^{3,4}. A integração de tecnologias eletroquímicas com fontes de energia renováveis constitui uma plataforma estratégica para a valorização dessas moléculas,

promovendo um ciclo econômico mais sustentável, no qual os resíduos de um processo se tornam matéria-prima para outro.

1.1 Hidrogênio: Vetor energético e matéria prima

O hidrogênio, um vetor energético de alta densidade, é essencial para a transição rumo a um sistema energético sustentável. Seu papel central na descarbonização dos setores de energia e indústria decorre tanto de sua alta densidade energética quanto de sua versatilidade como matéria-prima em processos industriais cruciais^{2,5}, como a produção de aço (redução direta do ferro) e a síntese de produtos químicos fundamentais, como amônia e metanol.

Atualmente, a reforma a vapor do gás natural é o principal método de produção de hidrogênio, mas esse processo é responsável por emissões significativas de CO₂, cerca de 920 milhões de toneladas em 2023, conforme reportado na mais recente Revisão Global de Hidrogênio publicada pela Agência Internacional de Energia², FIGURA 1.1.



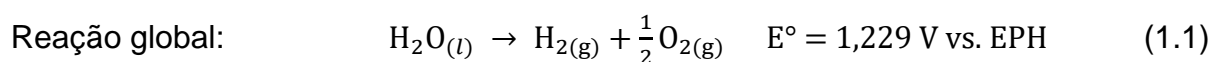
Nota: CCUS, w/ e w/o (do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage, with and without*).

FIGURA 1. 1 – Produção mundial de hidrogênio de acordo com as fontes de produção utilizadas entre 2021 e 2023. Fonte: Adaptado de *Global Hydrogen Review (2023)*.

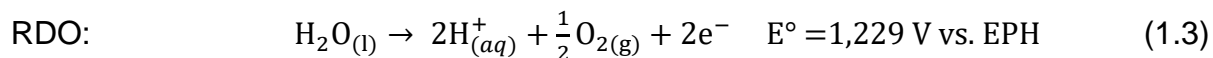
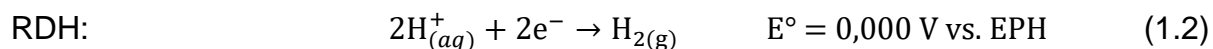
A produção de hidrogênio por métodos mais sustentáveis, como a eletrólise da água, ainda representa uma pequena fração do mercado global. No entanto, essa tecnologia é amplamente considerada uma das mais promissoras para um futuro sustentável, pois possibilita a criação de um ciclo energético limpo, com uma redução significativa nas emissões de gases de efeito estufa^{2,5}. Como resultado diversas projeções de investimentos têm sido feitas para expandir o uso da eletrólise como método principal na produção de hidrogênio.

1.1.1 *Eletrólise da água*

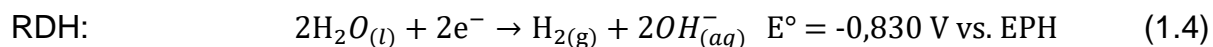
A eletrólise da água acoplada a fontes renováveis de energia elétrica é um processo de obtenção de gás hidrogênio de elevada pureza sem emissão de gases de efeito estufa. A eletrólise da água utiliza energia elétrica para separar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio (EQUAÇÃO 1.1). Durante o processo, o gás hidrogênio é gerado no cátodo através da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), enquanto o gás oxigênio é formado no ânodo pela reação de desprendimento de oxigênio (RDO). As semirreações e os potenciais versus eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) para a RDH e RDO em soluções ácidas e alcalinas estão apresentadas nas EQUAÇÕES 1.2–1.3 e 1.4–1.5^{6,7}, respectivamente.

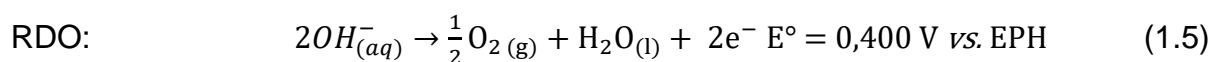


Em soluções ácidas:



Em soluções alcalinas:





O processo de eletrólise da água requer um potencial termodinâmico de 1,23 V vs. EPH). Fora das condições padrão, o potencial de equilíbrio é determinado a partir do potencial termodinâmico, com a adição de um termo que leva em consideração a temperatura e as atividades das espécies químicas envolvidas na reação, conforme descrito na equação de Nernst (EQUAÇÃO 1.7)^{7,8}. Nessa equação, T é a temperatura em Kelvin, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), n representa o número de elétrons envolvidos na reação e “a” a atividade das espécies químicas. Durante o processo de eletrólise, os potenciais dos eletrodos se desviam dos valores de equilíbrio devido à passagem de corrente elétrica pelo sistema.

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log \frac{[a_{\text{produtos}}]}{[a_{\text{reagente}}]} \quad (1.7)$$

Idealmente, a RDH ocorreria no potencial de equilíbrio. Contudo, na prática, é necessário aplicar um potencial superior a esse valor. A diferença entre o potencial aplicado e o de equilíbrio em uma reação eletrocatalítica é denominada sobrepotencial (η)⁶ (EQUAÇÃO 1.8). Esse sobrepotencial representa a energia adicional requerida para superar a barreira cinética, decorrente da elevada energia de ativação envolvida na formação dos intermediários reacionais, e está diretamente relacionado ao mecanismo da RDH.

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilíbrio}} \quad (1.8)$$

O valor de sobrepotencial observado para promover a reação de desprendimento de hidrogênio representa o somatório dos sobrepotenciais necessários para a ativação da reação (η_{atv}), para a manutenção da concentração das espécies reagentes na interface (η_{conc}), a resistência ôhmica do sistema (η_{iR}) e da formação de bolhas na superfície (η_{bolhas})^{6,9}. O sobrepotencial de ativação está diretamente ligado à atividade catalítica do material utilizado, enquanto os sobrepotenciais relacionados à

difusão de reagentes e resistência ôhmica são influenciados por fatores externos, que dificultam a transferência eletrônica e o equilíbrio de cargas no sistema. Enquanto a resistência associada a formação de bolhas resulta do acúmulo de bolhas na superfície do eletrodo levando a uma ligeira perda de área na interface para ocorrer a reação¹⁰. Dessa forma, o sobrepotencial total para a RDH é expresso pela EQUAÇÃO 1.9.

$$\eta = \eta_{atv} + \eta_{conc} + \eta_{iR} + \eta_{bolhas} \quad (1.9)$$

O sobrepotencial de queda ôhmica, resultante da resistência nas interfaces do sistema de medição, pode ser corrigido utilizando a lei de Ohm, onde o sobrepotencial é dado pelo produto da corrente aplicada pela resistência interna do sistema, representada pela resistência da solução, variando linearmente com a corrente^{6,11}. Embora sistemas eletroquímicos comerciais geralmente não operem com a correção do sobrepotencial de queda ôhmica, a subtração do termo η_{iR} é uma ferramenta crucial para avaliar a atividade intrínseca do material¹¹, permitindo uma comparação mais precisa com as performances relatadas na literatura.

1.1.2 *Reação de Desprendimento de Hidrogênio*

A RDH representa metade da reação de separação da água na superfície do cátodo. A produção eletroquímica de hidrogênio abrange essencialmente três reações elementares que ocorrem por meio de duas vias mecanísticas principais: Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovsky^{6,12}, conforme ilustrado na FIGURA 1.2. O mecanismo pelo qual a RDH ocorre depende do pH, do potencial do eletrodo e da natureza dos sítios ativos do eletrocatalisador.

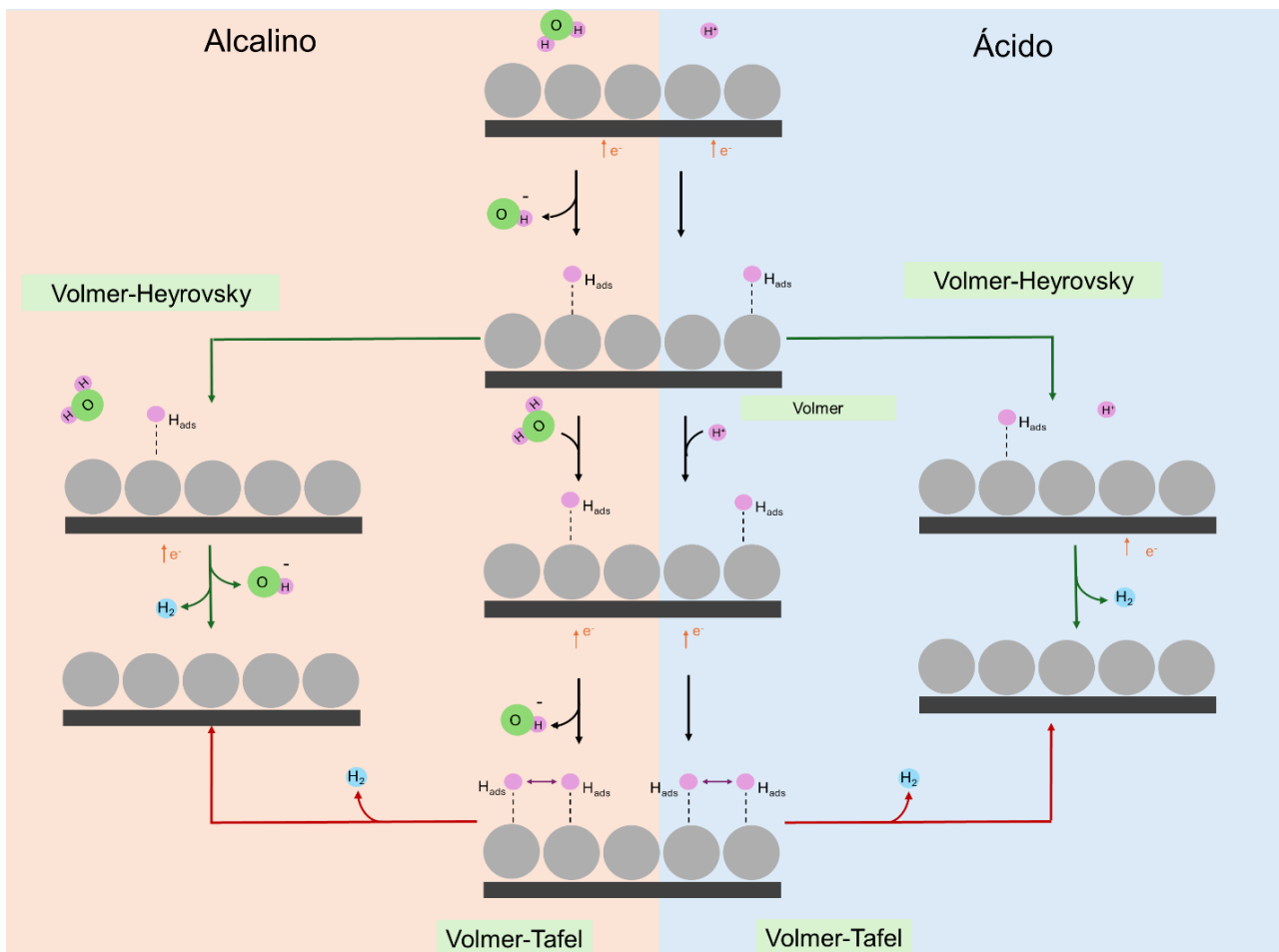
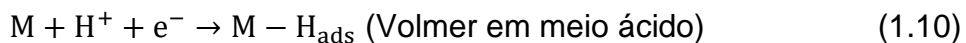
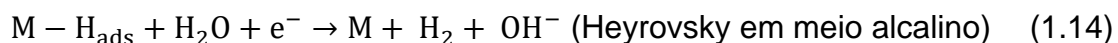


FIGURA 1. 2 – Diagrama esquemático do mecanismo da RDH em meio ácido e meio alcalino. Fonte: Elaboração própria

Ambas as vias mecanísticas iniciam com a reação de Volmer, que consiste na adsorção de hidrogênio em centros ativos livres na superfície do eletrodo a partir de uma transferência de carga^{6,12}. Para sistemas ácidos, os prótons (H^+) se ligam à superfície do catalisador ganhando um elétron (EQUAÇÃO 1.10). Enquanto isso, para ambientes alcalinos e neutros, a reação começa com a adsorção de moléculas de água, seguida pela clivagem da ligação O–H pela transferência de elétrons da superfície do eletrodo para formar as espécies H_{ads} (EQUAÇÃO 1.11).



A descarga/dessorção da molécula de hidrogênio nas rotas Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovsky podem ser descritas como vias químicas e eletroquímicas, respectivamente^{8,10}. Na via Volmer-Tafel, as espécies de hidrogênio adsorvidas pareadas se combinam para formar a ligação H–H e desprender H₂ (EQUAÇÃO 1.12). Enquanto na rota Volmer-Heyrovsky, a molécula H₂ é produzida a partir da reação entre os átomos de hidrogênio adsorvidos e prótons ou moléculas de água, a depender do pH do meio, prótons para eletrólitos ácidos e moléculas de água para eletrólitos alcalinos (EQUAÇÕES 1.13 e 1.14)⁸.



Em meio neutro ou quase-neutro, o mecanismo para a RDH envolve etapas mais complexas devido à participação de moléculas de água e prótons e ocorre por um processo de redução de duas etapas^{13,14}. Em sobrepotenciais extremamente baixos, os prótons são os reagentes primários, e a reação segue os mecanismos para meios ácidos. À medida que o sobrepotencial aumenta, os prótons em solução são rapidamente consumidos, e o reagente dominante é trocado por moléculas de H₂O, seguindo as rotas mecanísticas mencionadas anteriormente para meios alcalinos/neutros¹⁵.

Conforme mencionado anteriormente, o sobrepotencial está associado tanto a cinética de transferência de carga quanto o transporte de massa na interface eletrodo/eletrólito. A equação de Butler-Volmer relaciona o sobrepotencial associado a cinética de transferência de carga do eletrodo e à densidade de corrente⁶. Para valores de sobrepotencial muito negativos, a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada para a equação de Tafel (EQUAÇÃO 1.15), que estabelece uma relação linear entre o logaritmo da densidade de corrente e o sobrepotencial.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \log j_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \log j \quad (1.15)$$

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

A equação de Tafel pode ser apresentada na forma de uma equação de primeiro grau ($\eta = \alpha - b \log j$), e pelo gráfico do sobrepotencial pelo logaritmo da densidade de corrente obtém-se o coeficiente de Tafel (b) e a densidade de corrente de troca (j_0) que é o intercepto da curva^{12,16}. A partir desses dois valores, é possível obter informações sobre o mecanismo da RDH e sobre a cinética de transferência de carga para os eletrocatalisadores estudados. Quanto menor o valor do coeficiente de Tafel, a taxa de reação (densidade de corrente) é mais sensível a mudanças de voltagem do eletrodo, indicando uma cinética de reação mais acelerada^{17,18}.

1.1.3 – Eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de hidrogênio

A eficiência do processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água depende principalmente da interação entre a superfície do catalisador e o hidrogênio adsorvido (H_{ads}). A adsorção e a dessorção de hidrogênio na superfície do eletrodo são processos competitivos: se o hidrogênio se adsorver muito fortemente no sítio ativo, a dessorção será dificultada, enquanto uma adsorção fraca impedirá a formação de gás H_2 . Segundo o princípio de Sabatier⁸, um catalisador ideal para a reação de desprendimento de hidrogênio deve apresentar uma energia de ligação moderada com o átomo de hidrogênio, garantindo um equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção.

A atividade catalítica dos materiais para RDH pode ser avaliada pela relação entre a densidade de corrente de troca (um parâmetro cinético) e a energia de adsorção do hidrogênio (um parâmetro termodinâmico), a partir do gráfico de Volcano^{19,20} (FIGURA 1.3). Independentemente do eletrólito, a etapa de adsorção do átomo de hidrogênio na superfície do catalisador influencia diretamente na cinética de formação do gás hidrogênio. Embora a medição experimental das densidades de corrente de troca em eletrólito alcalino seja uma ferramenta útil para prever a atividade catalítica dos materiais

nesse meio, é importante considerar que a formação da ligação H-M (Reação de Volmer) em eletrólitos alcalinos também depende da capacidade do catalisador de promover a dissociação da água e energia de ligação de hidróxido. Portanto, a teoria da energia de ligação de hidrogênio pode não ser suficiente para descrever todos os parâmetros que influenciam a atividade catalítica em meios alcalinos^{21,22}.

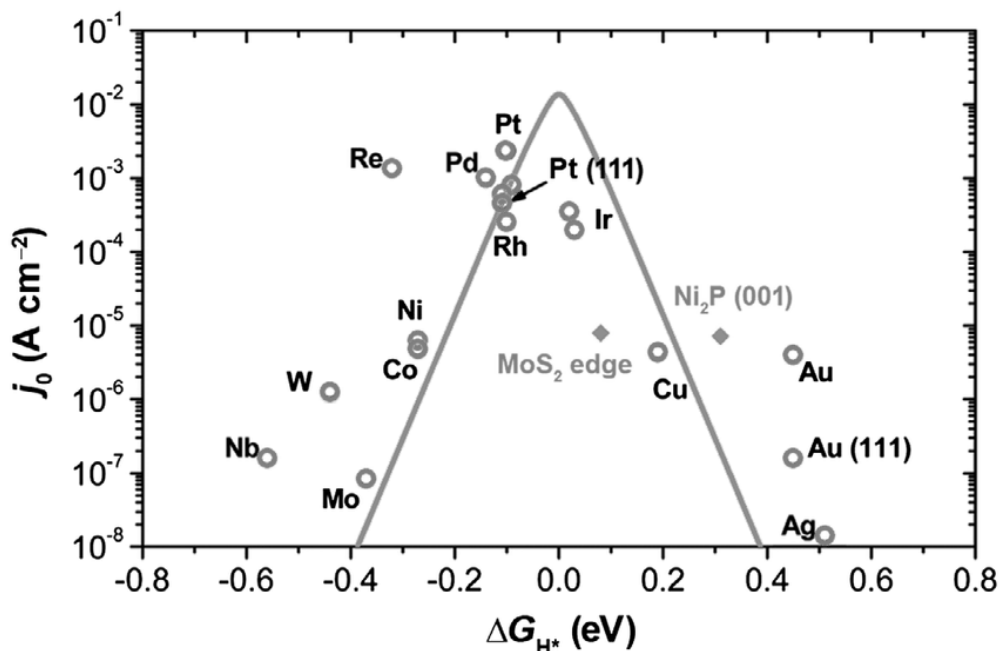


FIGURA 1. 3 – Densidade de corrente de troca para a RDH em função da energia de Gibbs adsorção do átomo de hidrogênio em diferentes metais de transição e catalisadores derivados em eletrólito ácido. Fonte: Adaptada de *Advances in Physics*, 2, (2017)²².

No gráfico tipo "Volcano" da FIGURA 1.3, observa-se que os catalisadores do grupo da platina apresentam a maior densidade de corrente de troca e uma energia de adsorção de hidrogênio moderada (ΔG_{H^*})^{8,12}. Os catalisadores à esquerda da Pt possuem valores de ΔG_{H^*} mais negativos, indicando uma adsorção de hidrogênio mais forte, o que dificulta a dessorção e, conseqüentemente, a liberação do gás hidrogênio. Em contraste, os materiais à direita da Pt se ligam ao hidrogênio de forma mais fraca, o que impede a formação de intermediários estáveis na superfície do eletrodo, suprimindo a eficiência da RDH. Devido ao alto custo e à escassez de Pt, além de sua baixa

estabilidade e performance em eletrólitos alcalinos¹², há uma necessidade crescente de desenvolver materiais alternativos compostos por elementos mais abundantes como o Ni.

O catalisador ideal para a RDH deve possuir uma boa distribuição de sítios ativos, com densidade eletrônica ideal para garantir uma força de ligação moderada com o hidrogênio adsorvido. Além disso, deve apresentar baixa resistência à transferência de carga nas interfaces eletrodo-eletrólito e ser estável no meio eletrolítico. Esses fatores são cruciais para maximizar a transferência eletrônica e facilitar o transporte de massa dos reagentes e produtos na superfície do eletrocatalisador⁹.

Dentre os diversos materiais estudados como eletrocatalisadores para a RDH, os selenetos^{23,24}, sulfetos^{25,26} e fosfetos^{27–29} de metais de transição se destacam pelas propriedades eletrônicas distintas adquiridas pela inserção da espécie não-metálica na rede cristalina dos metais. Nesse contexto, os fosfetos de metais de transição (FMT) se apresentam como uma classe extremamente promissora de catalisadores, devido às suas propriedades anticorrosivas em uma ampla faixa de pH^{30,31}. Além disso, os átomos de fósforo podem atuar como bases de Lewis, servindo como sítios de adsorção de hidrogênio, com energia de ligação favorável, com ΔG_{H^+} próxima de zero³². Os efeitos eletrônicos referentes a presença de fósforo nos catalisadores baseados em FMT estão discutidos na seção 1.5.

1.2– Eletrossíntese de amônia verde a partir de NO_3^-

A amônia (NH_3) é um composto químico fundamental, com aplicações que vão além da agricultura. Seu papel como fertilizante, desde o desenvolvimento do processo Haber-Bosch, tem sido crucial para garantir a segurança alimentar mundial³³. Além disso, a NH_3 tem se mostrado uma promissora molécula para o armazenamento de energia, oferecendo vantagens como facilidade de armazenamento e transporte em comparação com o H_2 ³⁴. No entanto, a produção industrial de NH_3 , dominada pelo processo Haber-Bosch, apresenta um alto custo ambiental, sendo responsável por mais de 2% das emissões globais de gases de efeito estufa³⁵. Essa elevada emissão, estimada em mais de 2,16 kg de CO_2 por kg de NH_3 produzido³⁵, impulsiona a busca por rotas de síntese mais sustentáveis.

A redução eletroquímica de nitrogênio (eRN₂) para a síntese de amônia, utilizando fontes renováveis de energia, apresenta-se como uma alternativa promissora à produção tradicional de amônia. Entretanto, essa tecnologia enfrenta desafios significativos, como a baixa solubilidade do N₂ em soluções aquosas, a alta energia necessária para romper a tripla ligação do N₂ e a competição com a reação de desprendimento de hidrogênio, que precisam ser superados para tornar a eRN₂ um processo eficiente e economicamente viável.

Por outro lado, outras fontes de nitrogênio que poderiam ser convertidas em amônia são frequentemente negligenciadas, especialmente aquelas relacionadas a resíduos: As águas residuais, tanto industriais quanto superficiais e subterrâneas, são ricas em nitratos (NO₃⁻)^{36,37}. Atualmente, o tratamento de água de última geração envolve um processo de desnitrificação conduzido por microrganismos, que convertem esses nitratos em N₂³⁸. Uma abordagem atraente para aumentar a taxa de rendimento na produção de amônia seria a eletrorredução desses nitratos³⁹. A conversão eletroquímica de nitrato pode atuar como uma ferramenta ambiental e uma alternativa para recuperar amônia para fertilizantes ou aplicações industriais (FIGURA 1.4), economizando energia e estabelecendo um ciclo antropogênico para o nitrogênio.

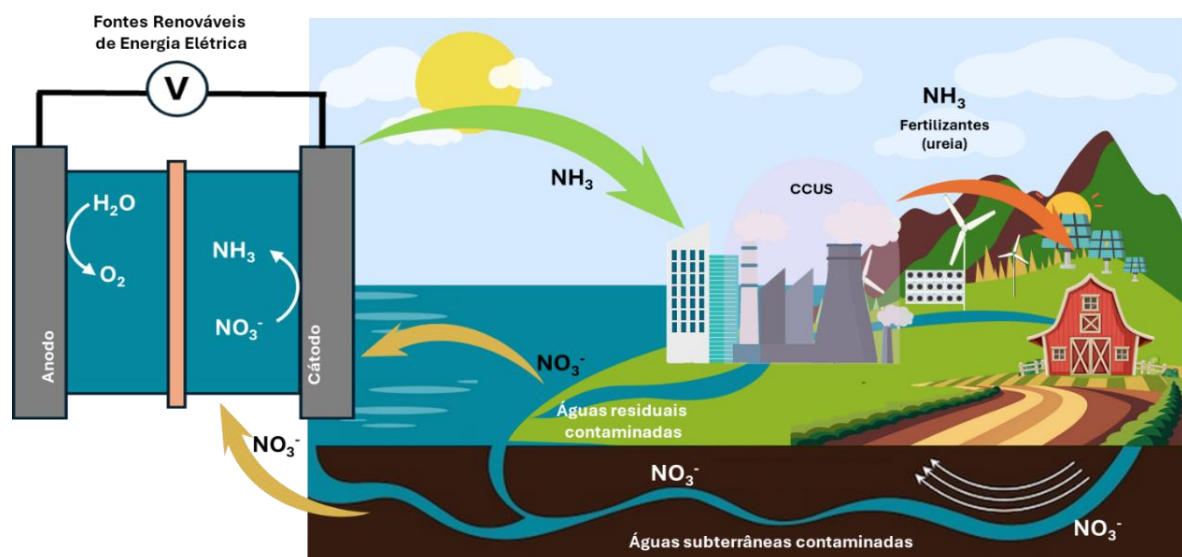
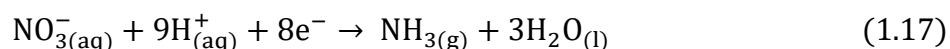
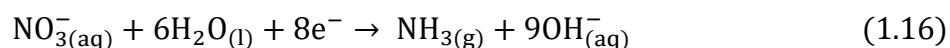


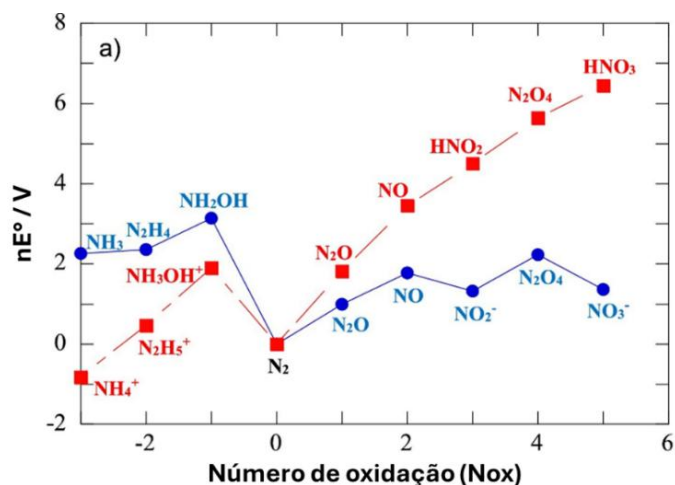
FIGURA 1. 4 – Esquema ilustrativo do processo de eletrorredução de nitratos (NO₃⁻) presentes em águas residuais e subterrâneas contaminadas para a produção de amônia (NH₃). Fonte: Elaboração própria.

1.2.1 *Reação de redução de nitrato*

A redução eletroquímica de nitrato ($e\text{RNO}_3^-$) é um processo multieletrônico complexo, que envolve a transferência de 8 elétrons para converter o nitrogênio do estado de oxidação +5 para o estado reduzido -3^{40} . A reação de redução de NO_3^- em eletrólito alcalino e ácidos estão descritas nas EQUAÇÕES 1.16 e 1.17, respectivamente.



Embora o NO_3^- apresente boa solubilidade em água e uma ligação $\text{N}=\text{O}$ relativamente mais fraca ($+204 \text{ kJ mol}^{-1}$) em comparação com a tripla ligação do $\text{N}_2^{41,42}$, a $e\text{RNO}_3^-$ ainda é desafiadora devido à complexidade dos mecanismos e das múltiplas etapas envolvidas. Como resultado, diversos intermediários e produtos podem ser formados, como nitrito (NO_2^-), óxido nitroso (N_2O), gás nitrogênio (N_2), amônia (NH_3), óxido nítrico (NO)⁴³, entre outros. O diagrama de Frost-Ebsworth e o diagrama Pourbaix da FIGURA 1.5 demonstram que os produtos mais estáveis termodinamicamente nas condições padrão são o N_2 e a NH_3 .



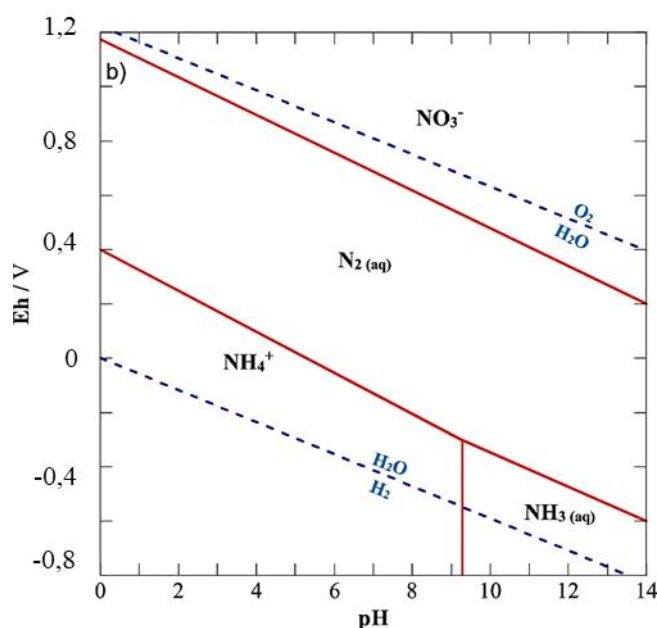


FIGURA 1. 5 – (a) Diagrama de Frost-Ebsworth e (b) Diagrama de Pourbaix para espécies nitrogenadas. Fonte: Adaptada de *Applied Catalysis B*, 236, p.546-568 (2018)⁴³.

A seletividade e os mecanismos envolvidos na formação de amônia a partir da eletrorredução de nitrato são fortemente influenciados pela disponibilidade de prótons no eletrólito e pela concentração de íons nitrato. Existem duas principais vias mecanísticas para essa redução eletroquímica: a via de redução indireta e a via de redução direta.

A redução indireta de NO_3^- ocorre em meios fortemente ácidos, com altas concentrações de íons nitrato ($1\text{--}4 \text{ mol L}^{-1}$)⁴⁴. Nessa via, o nitrato não participa diretamente na transferência de elétrons para a formação de amônia. Em vez disso, a espécie ativa responsável pela transferência de elétrons é o NO^+ (mecanismo de Schmid) ou o radical NO_2° (mecanismo de Vetter), o que inicia um mecanismo autocatalítico para a formação dos intermediários reacionais ativos⁴⁵. Devido à natureza autocatalítica desse processo, a via indireta pode oferecer maior eficiência faradaica, já que a transferência eletrônica é necessária apenas para a conversão dos intermediários reacionais a amônia^{44,46}. Entretanto, a necessidade de elevadas concentrações de nitrato e pH extremamente ácidos limitam a viabilidade desse caminho reacional para aplicações em remediação ambiental, uma vez que águas residuais industriais geralmente possuem

concentrações de nitrato inferiores a $1-4 \text{ mol L}^{-1}$, motivo pelo qual há predominância da via mecanística direta de conversão de nitrato à amônia⁴⁷.

O processo de redução eletrocatalítica direta de NO_3^- para amônia pode ser dividido em duas etapas principais: (1) a redução dos íons nitrato adsorvidos ($\text{NO}_3^-_{\text{ads}}$), à superfície do eletrocatalisador, resultando na formação de nitrito ($\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$); e, posteriormente, (2) a hidrogenação sequencial do nitrito adsorvido, culminando na produção de amônia^{48,49}. Nesta via reacional, a redução do nitrato adsorvido é, geralmente, considerada a etapa determinante de velocidade da reação independentemente do pH do meio reacional^{46,50}.

A redução eletroquímica direta pode ser categorizada pelo mecanismo de formação desse $\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$ em redução via hidrogênio adsorvido e redução via elétrons^{50,51}. Na redução via hidrogênio adsorvido, o H_{ads} atua como agente redutor, participando da redução progressiva dos intermediários adsorvidos⁵², como $\text{NO}_3^-_{\text{ads}}$, $\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$ e NO_{ads} , até a formação de amônia. Em condições ácidas, a elevada disponibilidade de prótons facilita a hidrogenação do nitrito adsorvido ($\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$) pelo mecanismo via redução direta, formando intermediários como NO_{ads} (óxido nítrico adsorvido), que é hidrogenado sucessivamente até a formação de amônia⁵³. Por outro lado, em condições neutras e alcalinas, a redução do nitrato é dependente do processo de dissociação da água para formação das espécies H_{ads} na superfície do eletrocatalisador⁵⁴.

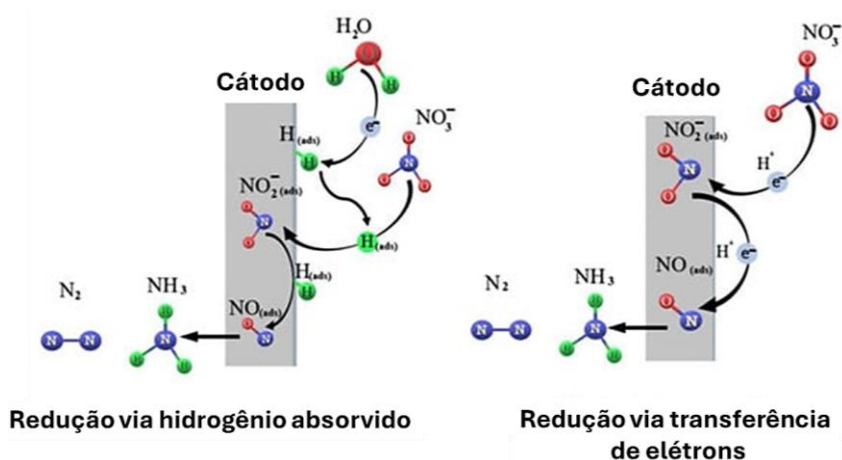


FIGURA 1. 6 – Representação esquemática das vias de redução direta via transferência de elétrons e a redução via hidrogênio adsorvido na eRNO₃. Fonte: Adaptada de *Applied Sciences*, 14, p.8986 (2024)⁴⁸.

A redução do nitrato ocorre por meio da adsorção dos íons nitrato e seus intermediários na superfície do catalisador, que são sucessivamente hidrogenados em diferentes etapas, até que o produto de interesse, a amônia, seja formado. Ao final das etapas de hidrogenação, a molécula de NH_3 desorve da superfície do catalisador, completando o ciclo reacional. Em catalisadores não seletivos, a desorção precoce de intermediários NO_x interrompe a sequência reacional, desviando o caminho da reação e, frequentemente, resultando na formação de gás nitrogênio (N_2) como produto, o que resulta em baixa eficiência no processo de formação de amônia^{40,55}.

1.2.2 *Eletrocatalisadores para a eRNO₃*

Embora promissor, o processo eRNO_3^- enfrenta desafios com a complexidade da redução multieletrônica e a competição com a reação de desprendimento de hidrogênio, que comprometem a eficiência do processo de conversão. Para superar essas limitações, os eletrocatalisadores devem possuir boa capacidade de adsorção dos íons NO_3^- , rápida transferência de elétrons para os sítios ativos e promover boa adsorção dos intermediários reacionais. Ademais, a eRNO_3^- envolve a geração e o consumo de hidrogênio adsorvido, proveniente da dissociação da molécula de água. Para alcançar uma alta conversão de nitrato em NH_3 , é essencial que os sítios ativos apresentem uma capacidade moderada de adsorção de hidrogênio, evitando sua rápida recombinação para formação de H_2 ⁵⁶. Portanto, diferentes materiais eletrocatalisadores podem levar a diferentes mecanismos de redução, e o desempenho da reação eletroquímica de redução de nitrato varia significativamente dependendo do eletrocatalisador.

Os catalisadores de metais de transição abundantes como Fe, Cu, Ni e Co vêm sendo amplamente estudados para a eRNO_3^- ^{40,57}, devido à alta ocupação dos orbitais d, e camadas de orbital d vazias que podem injetar elétrons nos orbitais moleculares de menor energia (LUMO π^*) dos nitratos⁵⁸. Dentre esses metais, o cobre é o material amplamente explorado devido a sua boa adsorção dos íons nitrato na superfície^{59,60}; entretanto sua baixa estabilidade e fraca atividade catalítica de formação de H_{ads} dificultam a seletividade para a produção de amônia a baixos sobrepotenciais.

Eletrocatalisadores à base de níquel, especialmente os FMT, têm se mostrado promissores para a redução eletroquímica de nitrato. Seu mecanismo catalítico favorece reações de hidrogenação^{61,62}, como a $e\text{RNO}_3^-$, ao estabilizar o hidrogênio adsorvido (H_{ads}) gerado durante a reação de Volmer. Além disso, a configuração eletrônica dos fosfetos de níquel proporciona alta condutividade e estabilidade⁶³.

A presença de fósforo na estrutura desses materiais promove a co-adsorção de íons nitrato e hidrogênio⁶⁴, facilitando a hidrogenação e aumentando a seletividade para formação de amônia em comparação com o catalisador de Ni sem modificação⁶⁵. Estudos de DFT realizados por Wu e colaboradores⁶⁶ foram conduzidos para prever o desempenho na $e\text{RNO}_3^-$ de fosfetos monometálicos. Observou-se que o catalisador Ni_2P exibe boa atividade catalítica em baixos sobrepotenciais, com adsorção intermediária dos íons NO_3^- . Em sobrepotenciais mais elevados, o aumento da competição com RDH é evidenciado, devido ao favorecimento da adsorção de prótons. Apesar de sua excelente estabilidade, muitos eletrodos baseados em Ni_2P apresentam eficiência limitada na conversão e produção de amônia^{67,68}, sugerindo a necessidade de promover a melhor adsorção de íons nitrato e dos intermediários reacionais na superfície do catalisador.

A formação de estruturas híbridas envolve a integração estratégica de diversas propriedades de materiais em estruturas compostas para aprimorar a funcionalidade e facilitar mecanismos reações complexas, que utiliza reações sequenciais dentro de um único sistema^{61,63}. Essa abordagem pode melhorar significativamente a $e\text{RNO}_3^-$ ⁶⁹, aproveitando as propriedades únicas de cada componente para maximizar a eficiência e seletividade por meio de interações sinérgicas.

Recentemente, a formação de heteroestruturas com óxidos/oxi-hidróxidos de Fe e Co⁷⁰⁻⁷² vem sendo explorada para melhorar a adsorção de NO_3^- . Qu et al.⁷³ estudaram a engenharia de fase cristalina de FeOOH e seu desempenho eletrocatalítico para a redução de NO_3^- . Com base em estudos experimentais e cálculos teóricos, os autores descobriram que a fase δ - FeOOH apresenta um comportamento único, derivado da formação de ligações de hidrogênio entre os intermediários δ - FeOOH e NO_{ads} , aumentando seletivamente a adsorção desses intermediários. Assim, a modificação com oxi-hidróxidos de ferro pode ser uma estratégia promissora para modificar a superfície do eletrodo de fosfeto de níquel, com o objetivo de promover a adsorção de intermediários

reacionais e suprimir a RDH, aumentando significativamente as taxas de conversão e a seletividade para a formação de amônia.

1.3 – Eletrossíntese de ureia partir de CO₂ e NO₃⁻

O desenvolvimento de tecnologias para captura, armazenamento e utilização de CO₂ tem sido amplamente estudado para viabilizar um ciclo antropogênico sustentável para o uso de CO₂. A conversão eletroquímica de CO₂ (eRCO₂) apresenta diversas vantagens, como a operação em condições mais brandas de temperatura e pressão, a possibilidade de controle da reação por meio de ajustes de parâmetros externos, o potencial de aplicação em larga escala e a capacidade de integração do sistema eletroquímico com fontes renováveis de energia elétrica. No entanto, a alta estabilidade termodinâmica do CO₂, caracterizada por uma energia livre de Gibbs de formação de -94,6 kcal mol⁻¹ e uma alta energia de dissociação da ligação C=O de 127,2 kcal mol⁻¹, representa um desafio significativo.

A redução de CO₂ ocorre na interface eletrodo-eletrólito e pode ser resumida pelas seguintes etapas: (i) adsorção de CO₂ na superfície do catalisador; (ii) transferência de elétrons e/ou migração prótons para a clivagem da ligação C–O e formação de intermediários; (iii) rearranjo dos intermediários para produzir espécies redutoras, dessorção do(s) produto(s) do catalisador e difusão para o eletrólito.⁷⁴

Em eletrólito aquoso, eRCO₂ ocorre através de reações de transferência multieletrônica assistida por prótons, denominadas reações de hidrogenação de CO₂, possibilitando a formação de diversos produtos incluindo, monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), metanol (CH₃OH), metano (CH₄), etanol (C₂H₅OH) e etano (C₂H₆) pela transferência 2, 4, 6, 8, 12, e 14 elétrons ^{75,76}. Os processos de ativação e/ou hidrogenação do CO₂, envolvem etapas de ganho e perda de elétrons, adsorção e dessorção da superfície do eletrocatalisador e possuem lenta cinética resultando em elevados sobrepotenciais para as reações de conversão de CO₂.⁷⁷

TABELA 1. 1 – Potenciais de eletrodo de produtos comuns para a eRCO₂ em eletrólito aquoso.

Produto	Semirreação	E / V vs. EPH ^a
CO	$\text{CO}_{2(g)} + 2e^- + 2\text{H}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-0,11
HCOOH	$\text{CO}_{2(g)} + 2e^- + 2\text{H}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{HCOOH}_{(l)}$	-0,20
CH ₃ OH	$\text{CO}_{2(g)} + 6e^- + 6\text{H}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0,03
CH ₄	$\text{CO}_{2(g)} + 8e^- + 8\text{H}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0,17
C ₂ H ₅ OH	$2\text{CO}_{2(g)} + 12e^- + 12\text{H}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0,09
C ₂ H ₆	$2\text{CO}_{2(g)} + 14e^- + 14\text{H}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6_{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0,144
H ₂	$\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	0,000

^a Potenciais em condições padrão com pH = 0 e 25 °C.⁷⁸

O potencial de equilíbrio para a reação de desprendimento de hidrogênio é termodinamicamente comparável aos potenciais para as reações de redução de CO₂, e cineticamente mais favorável que a eRCO₂.^{18,79} Portanto, a RDH compete fortemente com a eRCO₂, prejudicando eficiência de conversão do CO₂. Outro fator que contribui para o favorecimento da RDH, em comparação a eRCO₂, é a baixa solubilidade do CO₂ em soluções aquosas, 0,033 mol L⁻¹ a 25°C e 1 atm,⁸⁰ devido à menor de disponibilidade de CO₂ na superfície do catalisador, implicando em limitações de transferência de massa para a formação dos produtos carbonáceos.⁷⁵

Nos últimos anos, muitos esforços para a compreensão dos mecanismos reacionais e desenvolvimento de materiais catalíticos para a conversão de CO₂ em diferentes produtos de valor agregado, desde produtos C₁ como CO, CH₄ e HCOOH, até produtos C₂₊ mais densos em energia como C₂H₄, C₂H₅OH e C₃H₈OH. Além disso, a eRCO₂ produz apenas formação de ligação C–O, C–H e C–C, o que restringe a produção de produtos químicos.

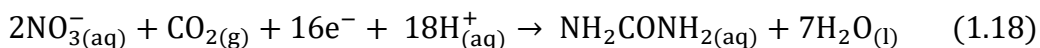
Neste sentido, a obtenção de moléculas mais complexas pela eletrossíntese é mais indicada como um processo químico fino para obtenção de moléculas de interesse. Entretanto, algumas moléculas mais complexas que envolvem a formação de ligações C–N, como ureia, metilamina e etilamina, são desafiadoras para serem formadas de forma eficiente pelo processo eletrocatalítico devido à complexidade

das reações^{81,82}. Uma estratégia promissora consiste em acoplar a redução eletroquímica de CO₂ com a de espécies nitrogenadas (NO₃⁻, NO₂⁻, NO), possibilitando a produção de compostos de alto valor agregado e contribuindo para a mitigação das emissões de CO₂ e NO_x. Essa abordagem abre novas possibilidades para a produção de fertilizantes nitrogenados de forma mais sustentável⁸³.

Comparado à produção industrial convencional de ureia, que consome grandes quantidades de energia e opera em condições severas, a síntese eletroquímica oferece uma alternativa mais eficiente e ambientalmente amigável⁸³. No entanto, o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos e estáveis, bem como a otimização das condições de reação, são essenciais para tornar essa tecnologia comercialmente viável.

1.3.1 Co-redução eletroquímica de NO₃⁻ e CO₂: ureia

A formação eletroquímica de ureia a partir de CO₂ e NO₃⁻ é apresentada na reação global expressa na EQUAÇÃO 1.18, a qual envolve a transferência de 16 elétrons^{84,85}. O processo de co-redução eletroquímica de CO₂ e NO₃⁻ à ureia envolve as etapas transferência multieletrônica para formação dos intermediários reacionais nas eRCO₂ e eRNO₃ e posterior etapa química de acoplamento C–N em sítios catalíticos próximos^{86,87}. Dessa forma, é necessário o uso de catalisadores capazes de promover ambas as reações de redução, simultaneamente.



Apesar de numerosos estudos, os mecanismos exatos que governam a formação de ureia por meio da redução eletroquímica simultânea de CO₂ e compostos nitrogenados ainda não são completamente compreendidos. A Figura 1.7 ilustra a complexidade desse processo, com diversos caminhos reacionais possíveis⁸⁵. As principais vias mecanísticas propostas sugerem que a formação da ligação C–N pode ocorrer no acoplamento de diferentes intermediários reativos, como (NO_{ads} e CO_{2ads}), (NH_{2ads} e COOH_{ads}), (NO_{ads} e CO_{ads}) e (NH_{ads} e CO_{ads})⁸⁸.

Até o momento, existem dois mecanismos principais propostos para este processo, incluindo 1) o mecanismo, no qual as espécies nitrogenadas ligada à superfície se acoplam ao CO_2 gasoso para formar ligações C–N ($\text{N} + \text{CO}_2$); 2) o mecanismo Langmuir-Hinshelwood, onde as espécies C e N adsorvidas se integraram em ligações C–N (espécies nitrogenadas adsorvidas + $\text{COOH}_{\text{ads}}/\text{CO}_{\text{ads}}$). Foi verificado que a redução direta de amônia (NH_3) e monóxido de carbono (CO) não resulta na formação de ureia, indicando que a presença de CO_2 e espécies nitrogenadas mais oxidadas é crucial para a formação da ligação C–N⁸⁶.

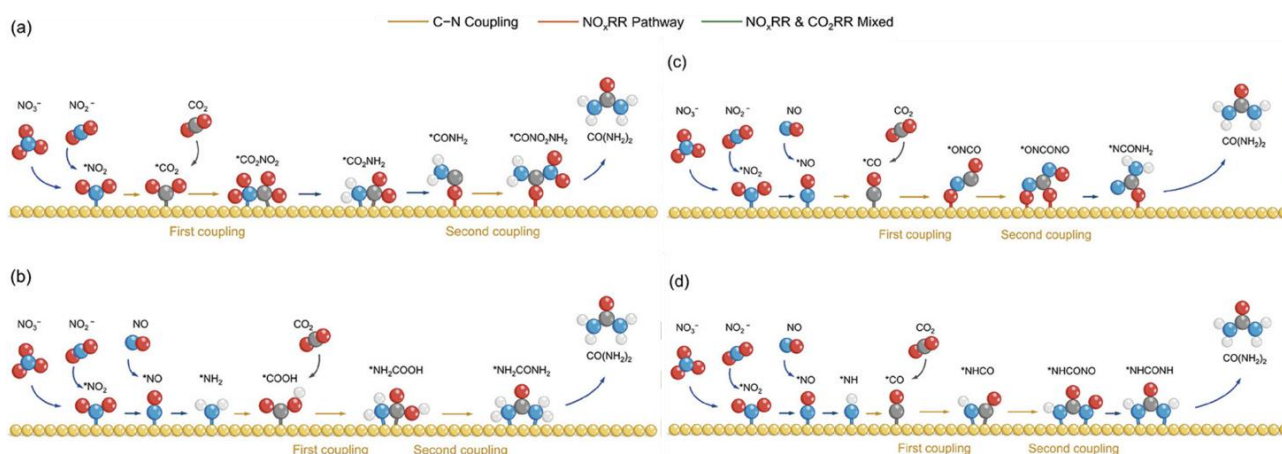


FIGURA 1. 7 – Representação esquemática de mecanismos representativos para a produção de ureia a partir de NO_x^- e CO_2 . Fonte: Adaptado de *Advanced Functional Materials*, 34, p.2313420 (2024)⁸⁸.

A ocorrência de reações secundárias, como a redução do CO_2 a CO e HCOOH , a redução de NO_3^- a NO_2^- e NH_3 e a RDH que competem com a formação da ureia, diminuindo a seletividade do processo de conversão^{87,88}. Para superar esses desafios, é crucial desenvolver eletrocatalisadores altamente eficientes e seletivos. Esses catalisadores devem apresentar sítios ativos específicos para a adsorção e ativação de ambos os reagentes, favorecendo a formação da ligação C–N e minimizando a geração de subprodutos⁸⁹. Além disso, a estabilidade dos catalisadores em condições de reação é fundamental para garantir a durabilidade do processo de conversão.

1.3.2 *Eletrocatalisadores para a co-redução de NO_3^- e CO_2*

O pré-requisito para alcançar o acoplamento C–N é a catálise eficiente das respectivas reações de eRCO_2 e eRNO_3^- . Esses intermediários podem então reagir entre si para gerar os compostos desejados, embora também levem à formação de subprodutos variados, dependendo do tipo de catalisador utilizado. Assim, o desenvolvimento de catalisadores para melhorar o rendimento e a eficiência do acoplamento C–N é um desafio significativo, considerando a necessidade de serem materiais bifuncionais para a redução de CO_2 e NO_3^- . Entretanto, nem todos os catalisadores eficientes para a eRCO_2 também são favoráveis para a ativação de eRNO_3^- , restringindo ainda mais as opções para eletrocatalisadores para a eletrossíntese de ureia a partir de CO_2 ⁸⁹. A formação de estruturas híbridas baseadas na combinação de materiais que possuem propriedades catalíticas individuais para a eRCO_2 e eRNO_3^- pode ser uma estratégia interessante para obtenção de catalisadores eficientes^{90,91}.

Estudos teóricos⁸⁸ demonstram que o CO_{ads} é o principal intermediário para a formação de ureia, por apresentar menor barreira energética para o acoplamento da ligação C–N. Na etapa de redução de CO_2 para CO , uma gama de eletrocatalisadores bem definidos, incluindo metálicos e não metálicos, estão disponíveis. Eletrocatalisadores de metais nobres, como Au e Ag, são considerados a principal classe para a eRCO_2 , com seletividade para CO superior a 80%, pois conseguem estabilizar o intermediário COOH_{ads} ⁹²; contudo, esses materiais apresentam custo elevado. Alternativamente, alguns catalisadores não nobres, como Sn e Ni, demonstraram capacidade de redução de CO_2 a CO e HCOOH pela sua capacidade adsorção do intermediário COOH_{ads} e HCOO_{ads} ^{93,94}, oferecendo uma opção mais econômica e promissora. A seletividade de catalisadores à base de Sn e Ni para a formação de CO frente ao HCOOH pode ser controlada pela modulação da estrutura do catalisador^{93,95,96}.

A formação de múltiplos sítios ativos com diferentes energias de adsorção para intermediários reacionais a partir da utilização de sistemas bimetálicos pode promover a redução eletroquímica de nitrato^{97,98}. Shih e colaboradores⁹⁹ verificaram que a formação de estruturas híbridas de Sn/Ni promoveram a seletividade para formação de NO_2^- , limitando para a eRNO_3^- . Além disso, devido à fraca adsorção de hidrogênio, a incorporação de Sn pode ser utilizada como uma ferramenta para suprimir a RDH durante

o processo de eletrólise¹⁰⁰. Tendo em vista a aplicabilidade de fosfetos de níquel para a redução eletroquímica de nitrato e de catalisadores de Sn para a conversão de CO₂, a formação de estruturas híbridas a partir destes materiais podem ser interessantes para a aplicação na eletrossíntese de ureia a partir de CO₂.

1.4 – A importância da RDH na eRCO₂ e eRNO₃⁻

Para minimizar o impacto antropogênico nos ciclos biogeoquímicos, a abordagem eletroquímica apresenta-se como uma ferramenta promissora, em que o hidrogênio, tanto em sua forma molecular (H₂) quanto atômica (H_{ads}), é gerado por meio da reação de desprendimento de hidrogênio. A eficiência da redução eletroquímica do nitrato à amônia depende diretamente da disponibilidade de H_{ads} e/ou prótons na superfície do catalisador. O H_{ads} desempenha um papel crucial na hidrogenação dos intermediários reacionais ao longo do processo de redução do nitrato. Sendo parte integrante da RDH, a formação de H_{ads} é fortemente influenciada pelo pH do meio¹⁰¹. Em condições ácidas, a formação de H_{ads} é favorecida; contudo, se o eletrocatalisador não apresentar atividade suficiente para a redução eficiente do nitrato, o excesso de H_{ads} pode competir com a reação de redução, promovendo o desprendimento de hidrogênio gasoso e diminuindo a eficiência do processo. Por outro lado, em meios alcalinos, é fundamental que o catalisador exiba cinética favorável para a dissociação da molécula de água, o que contribui para evitar a formação de subprodutos menos hidrogenados, como N₂ e NO₂⁻
56.

A transferência de prótons é um processo fundamental na eRCO₂¹⁰², influenciando tanto a formação de intermediários quanto a seletividade para produtos específicos. A afinidade por adsorver átomos de hidrogênio e a cinética de transferência para a interface catalítica desempenham um papel fundamental na determinação da atividade e seletividade desse processo. No entanto, na literatura^{75,76} muitos autores buscam a inibição completa da transferência de prótons visando inibir a RDH. Muitas vezes o processo de redução das moléculas de CO₂¹⁰³ também é inibido como consequência da ausência ou baixa disponibilidade de prótons^{104,105}. Deste modo, assim como na redução de íons nitrato, a modulação da dinâmica de transferência de prótons surge como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de sistemas eficientes

para a $e\text{RCO}_2$ ^{102,103,105}. Essa abordagem visa otimizar o potencial das reações de redução de CO_2 assistidas por prótons, através da concepção de eletrocatalisadores com sítios ativos específicos para a geração de prótons^{103,105}. Esses eletrocatalisadores devem ser capazes de promover a transferência acoplada de prótons e elétrons, aumentando, assim, a eficiência na formação de produtos hidrogenados.

1.5 – Fosfetos de metais de transição

Os fosfetos de metais de transição são materiais formados a partir da combinação de fósforo com metais do bloco d e f, conhecidos catalisadores para o processo de hidrogenação, como hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessnitrogenação (HDN) e hidrodessulfurização (HDS)^{106–108}. Nos últimos anos, os fosfetos de metais de transição vêm sendo explorados como potenciais eletrocatalisadores para diversas reações eletroquímicas, incluindo RDH, RDO, $e\text{RN}_2$, $e\text{RNO}_3$ e $e\text{RCO}_2$ ^{31,109,110}.

O grande diferencial dos fosfetos em comparação a outros catalisadores baseados em metais de transição, como os catalisadores *single-atoms*, $m\text{Xene}$ e nitretos, é a facilidade de ajuste de suas propriedades eletrônicas através da variação nas proporções de metal/fósforo e da dopagem com diferentes espécies metálicas. Essa versatilidade não só amplia o leque de estruturas de fosfetos metálicos disponíveis, como também possibilita a modificação de estruturas catalíticas fornecendo uma ampla gama de sítios catalíticos ajustáveis, conforme as características específicas de diferentes reações.

1.5.1 Propriedades eletrônicas de FMT

Assim como na formação de materiais bimetálicos, a adição do P modifica as propriedades eletrônicas locais nos sítios metálicos da superfície do catalisador. Nos fosfetos metálicos¹¹¹, o fósforo geralmente atua como retirador de elétrons, e os sítios metálicos adquirem uma carga positiva ($\text{M}^{\delta+}$), tornando-se altamente ativos para reações que exigem esses sítios carregados positivamente (FIGURA 1.8a). O efeito retirador do fósforo na estrutura dos FMT depende da quantidade de fósforo e a valência de δ^+ da posição dos metais centrais na tabela periódica. Assim, uma pequena variação da razão estequiométrica M–P é suficiente para modificar a estrutura eletrônica e as propriedades

catalíticas do FMT. O efeito sinérgico da interação entre o fósforo carregado negativamente e os metais positivamente carregados podem favorecer a adsorção dos reagentes.

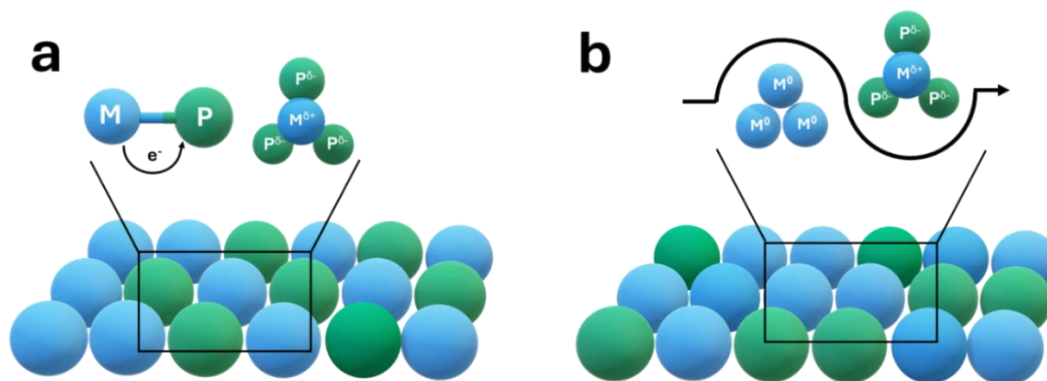


FIGURA 1. 8 – Representação esquemática dos efeitos sinérgicos nos fosfetos metálicos: a) $P^{\delta-}$ e $M^{\delta+}$ e b) $M^{\delta+}$ e M^0 . Fonte: Adaptado de *ACS Catalysis*, 14, p.757-775 (2024)¹¹¹.

Ademais, a densidade eletrônica do P desempenha importante papel na adsorção e estabilização dos intermediários¹¹². Assim, a modificação da hibridização do fósforo a partir do aumento do conteúdo de metal e/ou introdução de outras espécies presentes na estrutura do eletrocatalisador pode aumentar ou diminuir a energia de ligação dos possíveis adsorventes na superfície do catalisador¹¹³ e controlar a seletividade da reação. Na RDH, por exemplo, os átomos de fósforo carregados negativamente ($P^{\delta-}$) diminuem a densidade eletrônica dos centros metálicos ($M^{\delta+}$), enfraquecendo a força da ligação M-H, e estimulam a dessorção de H, portanto, a formação de H_2 ^{32,114}. Esse efeito também é observado na eletrorredução de CO_2 (e RCO_2), na qual a presença de sítios metálicos próximos facilita a adsorção de CO_2 ¹¹⁵ e o subsequente processo de hidrogenação dos intermediários para a formação de metanol¹¹⁶. A imobilização de nanopartículas de Ni_2P em um substrato contendo N e P melhora a distribuição da nuvem eletrônica, promovendo uma repulsão entre o Ni e os prótons¹¹⁷, o que favorece a adsorção seletiva de N_2 .

Dependendo da proporção entre o metal e o fósforo, os fosfetos podem ser classificados como ricos em metal ou ricos em fósforo. Geralmente, os FMT ricos em

fósforo exibem comportamento semicondutor, mas apresentam maior estabilidade química^{118,119}. Em contraste, os FMT ricos em metais apresentam sítios metálicos distintos, no estado metálico (M^0) e nos sítios catiônicos ($M^{\delta+}$) (FIGURA 1.8b), que confere elevada condutividade elétrica devido à maior deslocalização de elétrons na valência dos sítios M^0 e os sítios $M^{\delta+}$ atuam ativamente na adsorção e estabilização dos intermediários reacionais^{120,121}. Essas características sinérgicas dos fosfetos metálicos destacam a viabilidade dos FMT para uma ampla gama de aplicações em reações eletrocatalíticas.

1.5.2 Fosfeto de níquel

O fosfeto de níquel (Ni-P) tem sido considerado material potencial devido à sua estrutura eletrônica e composições politrópicas (Ni_3P , Ni_2P , Ni_5P_4 e NiP_2) que permitem aplicações em diferentes processos de catálise heterogênea^{111,122}. A semelhança entre as etapas de adsorção e dessorção de hidrogênio em HDS e na RDH indicou que fosfetos metálicos poderiam atuar como eletrocatalisadores ativos e promover reações de hidrogenação eletroquímicas¹²³. Liu e Rodriguez¹²⁴, por meio de cálculos baseados na Teoria Funcional de Densidade (do inglês, *Density Functional Theory, DFT*), identificaram o Ni_2P como catalisador promissor para a reação de desprendimento de hidrogênio, previsão confirmada por estudos experimentais¹²³. No entanto, os resultados ainda se mostraram inferiores aos dos catalisadores à base de platina, motivando intensos esforços nos últimos anos para aprimorar o desempenho do Ni-P, não só para a RDH, mas também para viabilizar sua aplicação em outros sistemas de conversão eletroquímica.

A proporção adequada de P é crucial no desenvolvimento de eletrocatalisadores de alto desempenho catalítico. Os fosfetos de níquel apresentam excelente resistência à corrosão em uma ampla faixa de pH, devido às interações únicas entre fósforo e metal. Em particular, a resistência à corrosão dos fosfetos de níquel está relacionada diretamente com o teor de fósforo presente no catalisador. Kim et al.¹²⁵ observaram que a estrutura NiP_2 , com maior teor de fósforo, apresentou maior estabilidade eletroquímica em eletrólito alcalino que o material Ni_2P . Por outro lado, Laursen e colaboradores¹²⁶ demonstraram que estruturas de fosfetos metálicos ricos em

metal, como o Ni_3P , podem oferecer boa estabilidade em meio ácido, proporcionando maior resistência à corrosão do que outros eletrocatalisadores à base de níquel, como as ligas de Ni e NiMo. A síntese de eletrocatalisadores de fosfeto de níquel com misturas de fases ricas em metal e em fósforo (como $\text{Ni}_5\text{P}_4/\text{Ni}_2\text{P}$) mostrou excelente estabilidade e atividade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio em ampla faixa de pH¹²⁷, indicando que materiais com fases mistas são uma boa alternativa, versáteis e adequados para aplicações com variação de pH.

Além disso, a carga composicional de fósforo nos fosfetos de níquel também mostrou influenciar a seletividade dos produtos da redução eletroquímica de CO_2 . Calvino *et al.*¹²⁸, não só demonstraram que é possível modular a seletividade da conversão eletroquímica de CO_2 a produtos C_2 em Ni-P pela utilização de estruturas ricas em fósforo, mas os autores também observaram que a utilização de estruturas ricas em metal, como Ni_3P , promoveu a predominância de formação de compostos C_1 , enquanto estruturas ricas em fósforo, como NiP_2 , favoreceram a formação de produtos multicarbono, como metilglioxal e furandiol. Esta correlação foi também reportada por Fields e colaboradores¹¹², que verificaram através de cálculos de DFT que, para FMT, os sítios de fósforo são os principais responsáveis pela adsorção de intermediários reacionais. O grau de fosfidação no fosfeto de níquel é possível ser controlado e provou ser uma ferramenta eficiente para ajustar a estrutura eletrônica, favorecendo a adsorção de espécies hidrogenadas e de H_{ads} , o que impulsiona a adsorção e conversão de amônia¹²⁹.

Existem várias abordagens para sintetizar eletrocatalisadores baseados em Ni-P, mas a maioria requer várias etapas sendo uma a etapa de fosforização térmica em atmosfera inerte, levando a formação de grandes quantidades de fosfina (PH_3). A técnica de eletrodeposição, por outro lado, oferece a vantagem de operar em temperatura ambiente e permitir a produção em larga escala de eletrodos em diferentes substratos. Além disso, eletrocatalisadores de fosfeto metálico obtidos por eletrodeposição tendem a formar de filmes predominantemente amorfos ou semicristalinos¹³⁰, o que é vantajoso para a RDH, pois as estruturas desordenadas dos fosfetos amorfos apresentam grande abundância de sítios ativos. Controlar a composição do catalisador Ni-P é essencial para otimizar sua resposta catalítica e estabilidade, sendo que os FMT semicristalinos

apresentam benefícios em relação aos materiais cristalinos, como maior área de superfície específica e menor resistência eletrolítica na interface eletrodo/eletrólito^{130,131}. Estudos de diferentes autores^{132–134} já demonstraram resultados promissores para Ni–P eletrodepositado em eletrólitos ácidos e alcalinos; contudo, ainda faltam investigações consistentes sobre o desempenho de filmes de Ni–P eletrodepositados para a RDH em uma ampla faixa de pH.

Apesar do potencial dos fosfetos de níquel como catalisadores para diversas reações de redução, como a conversão de CO₂ e NO₃⁻, muitos materiais aplicados são sintetizados por métodos que envolvem tratamentos térmicos e deposição subsequente no substrato com uso de ligantes sintéticos. A obtenção de eletrodos semicristalinos pode oferecer uma vantagem ao construir sítios catalíticos sinérgicos que regulam simultaneamente múltiplas etapas elementares da reação. A formação de heteroestruturas e a modificação do substrato de crescimento surgem como estratégias eficazes para melhorar a seletividade e o desempenho dos eletrodos de Ni–P, ampliando suas aplicações em processos de conversão de moléculas abundantes.

Neste sentido, este estudo visa compreender como a engenharia das propriedades de superfície e *bulk* de catalisadores à base de Ni–P, preparados por eletrodeposição, pode ser utilizada para otimizar a seletividade nas diferentes reações de redução. Através da variação da composição química e da estrutura cristalina do material, procurou-se identificar as correlações entre as propriedades catalíticas e a seletividade para a formação dos diferentes produtos nas reações de redução eletroquímica de interesse. Ao explorar a versatilidade dos fosfetos de níquel obtidos por eletrodeposição, este trabalho de tese propõe novas estratégias para otimizar a performance desses materiais em reações eletroquímicas essenciais para a transição energética e a sustentabilidade ambiental.

Objetivos

De modo geral, o presente trabalho teve como objetivo investigar a versatilidade de fosfetos de níquel obtidos por eletrodeposição em processos eletroquímicos de interesse ambiental e energético, especificamente na redução de H_2O , NO_3^- e co-redução de NO_3^- e CO_2 . Ao estudar a reação de desprendimento de hidrogênio e a hidrogenação eletroquímica de pequenas moléculas, buscou-se explorar abordagens para expandir a aplicabilidade dos eletrodos de fosfeto de níquel eletrodepositado, implementando estratégias de modificação para otimizar a seletividade e a eficiência nos processos de conversão. Para a melhor compreensão do estudo proposto, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Sintetizar eletrodos de Ni-P por eletrodeposição;
- b) Investigar a influência da concentração de Ni^{2+} na solução de deposição sobre a composição elementar, morfologia e estrutura dos eletrodos de Ni-P, correlacionando essas características com a atividade eletrocatalítica para a RDH em meio alcalino;
- c) Avaliar a aplicabilidade dos eletrodos de Ni-P em diferentes condições de pH, comparando sua atividade eletrocatalítica e estabilidade na RDH em eletrólitos ácido, neutro e alcalino, a fim de determinar a faixa de operação mais eficiente;
- d) Desenvolver heterointerfaces entre os filmes eletrodepositados de Ni-P e nanopartículas de $\delta\text{-FeOOH}$, modificando a superfície dos eletrodos para explorar sinergias catalíticas na adsorção e ativação de espécies reagentes;
- e) Estudar o impacto da modificação dos eletrodos de Ni-P com nanopartículas de $\delta\text{-FeOOH}$ na atividade eletrocatalítica para a redução eletroquímica de nitrato (eRNO_3^-) à amônia, avaliando seletividade, eficiência faradaica e mecanismos de reação envolvidos;
- f) Sintetizar depósitos de Sn(Ni-P) por eletrodeposição, controlando a incorporação de estanho nos filmes de Ni-P para ajustar propriedades eletrônicas e estruturais que possam favorecer a atividade catalítica.
- g) Investigar a influência da introdução de Sn nos filmes de Ni-P na co-redução eletroquímica de CO_2 e NO_3^- , analisando seletividade, eficiência faradaica e

mecanismos de reação na formação de ureia, visando potencializar a conversão de moléculas abundantes em produtos de valor agregado.

Capítulo 2:

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

Neste capítulo, os reagentes utilizados serão apresentados e detalhadas as metodologias empregadas na síntese, caracterização e aplicação dos eletrodos de fosfeto de níquel produzidos no desenvolvimento deste trabalho.

2.1– Reagentes e soluções

Todos os reagentes e materiais empregados nesta tese foram utilizados sem nenhum processo de purificação adicional e estão especificados nas TABELA 2. 1, TABELA 2. 2 e TABELA 2. 3. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Millipore Milli-Q.

TABELA 2. 1– Reagentes e materiais sólidos e suas especificações.

Nome	Fórmula química	Pureza (%)	Marca
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	99,5	MERCK
Ácido dipicolínico	C ₇ H ₅ NO ₄	99	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	99	Sigma-Aldrich
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	98	Sigma-Aldrich
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	99	Sigma-Aldrich
Citrato de sódio dihidratado	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	99	Sigma-Aldrich
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	99,5	Sigma-Aldrich
Cloreto de estanho II	SnCl ₂ .2H ₂ O	99,9	Sigma-Aldrich
Cloreto de níquel hexaidratado	NiCl ₂ .6H ₂ O	99	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	99	Sigma-Aldrich
Cloreto férrico	FeCl ₃	97	Sigma-Aldrich
Diacetilmonoxima	C ₄ H ₇ NO ₂	99	Sigma-Aldrich
Etil-celulose	C ₂₃ H ₂₄ N ₆ O ₄	97	Sigma-Aldrich

Fosfato de potássio dibásico	K_2HPO_4	99	Sigma-Aldrich
Fosfato de potássio monobásico	KH_2PO_4	99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	99	Sigma-Aldrich
Hipofosfito de sódio	NaH_2PO_2	99,5	Sigma-Aldrich
Nitrato de potássio	KNO_3	99,5	Sigma-Aldrich
Sulfato ferroso amoniacal hexaidratado	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	99,997	Sigma-Aldrich
Tiosemicarbazida	$NH_2CSNHNH_2$	98	Sigma-Aldrich
Ureia	NH_2CONH_2	99,5	Sigma-Aldrich
Nafion 117	N117	—	FuelCellStore
<i>Ni foam</i>	Ni	99,5	Goodfellow
Papel de carbono TGP-H-60	C	—	ThermoScientific
Pt em carbono grafitizado	Pt/C	20,0	Sigma-Aldrich

TABELA 2. 2 – Soluções e suas especificações.

Nome	Fórmula química	Composição (%)	Marca
Ácido clorídrico	HCl	37	Êxodo
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98	Sigma-Aldrich
Ácido nítrico	HNO_3	70	Êxodo
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98	Sigma-Aldrich
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	35	Sigma-Aldrich
Solução de Nafion® 117	$(C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4)_x$	5	Sigma-Aldrich

TABELA 2. 3 – Reagentes líquidos e suas especificações.

Nome	Fórmula	Pureza (%)	Marca
------	---------	------------	-------

química			
Etanol	C ₂ H ₆ O	99,8	Éxodo/ Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	99,5	Sigma-Aldrich

2.2 – Metodologias

2.2.1 – Preparação dos filmes de Ni-P em superfícies metálicas

Os filmes de Ni-P utilizados nesse trabalho foram preparados pelo método de deposição eletroquímica utilizando *Ni foam* (espuma de níquel). Antes de qualquer processo deposição eletroquímica, os substratos *Ni foam* foram cortados nas dimensões 1,5 x 0,5 e 1,5 x 1,0 cm (altura x largura), respectivamente, e limpos em isopropanol, solução de HCl 3,0 mol L⁻¹ e água destilada em banho ultrassônico por 10 min cada. Após o tratamento em ácido, as folhas foram lavadas com água destilada e secas com N₂. Após a limpeza nos solventes e na solução ácida, os substratos passaram por um processo de tratamento em plasma de nitrogênio, utilizando um limpador de plasma Zhengzhou CY-P2L-B, durante 60 s, utilizando uma potência de 80 WRF e 400 mL min⁻¹ de fluxo de N₂.

Os filmes de fosfeto de níquel foram obtidos através da co-eletrodeposição. A composição do banho e corrente aplicada na deposição foram definidas adaptando-se a metodologia descrita por Saadi et al.¹³⁵. Para isso, uma solução composta por NiCl₂.6H₂O 0,05 mol L⁻¹, 0,10 mol L⁻¹ NaH₂PO₂ e 0,20 mol L⁻¹ NH₄Cl foi adicionado na mesma ordem, com pH 4 ajustado com solução de H₃PO₄, e utilizada como banho de deposição. Antes da eletrodeposição, a solução foi desaerada por 15 min, mantendo-se um fluxo de N₂ durante todo o experimento. A deposição ocorreu aplicando -250 mA cm⁻² por aproximadamente 15 min¹³⁶, e a temperatura do sistema foi mantida a 25 °C. A área geométrica exposta para deposição em todos os substratos foi 1 cm².

Após ensaios iniciais, realizou-se um estudo para otimizar os parâmetros de eletrodeposição dos filmes de Ni-P, visando maximizar sua atividade catalítica na reação de desprendimento de hidrogênio. Investigou-se a influência das concentrações de níquel do banho na atividade eletrocatalítica e propriedades eletroquímicas e todos os

depósitos foram preparados em triplicata. A TABELA 2. 4 resume as diferentes condições experimentais utilizadas neste estudo.

TABELA 2. 4– Descrição das condições de obtenção dos eletrodos Ni–P/ *Ni foam*.

Eletrodo	Ni⁺² mol L⁻¹	H₂PO₂⁻ mol L⁻¹	j mA cm⁻²
NF/ 1-Ni–P	0,06		
NF/ 2-Ni–P	0,12		
NF/ 3-Ni–P	0,25	0,30	-250
NF/ 4-Ni–P	0,37		

2.2.2 – Preparação dos filmes de Ni–P em papel de carbono (CP/ Ni–P)

Para as aplicações nas reações de redução de CO₂ e nitrato, optou-se por utilizar como substrato o papel de carbono (do inglês *Carbon paper*, CP) de 1,5 x 1,0 cm com 0,19 mm de espessura por sua porosidade e hidrofobicidade capaz de promover a adsorção dos intermediários reacionais e diminuir a seletividade para a reação de desprendimento de hidrogênio. Antes da deposição, o CP foi limpo em banho ultrassônico com acetona e água Milli-Q, seguido de secagem em estufa a 60 °C por 2 h.

A deposição dos filmes de fosfeto de níquel foi feita por voltametria cíclica, devido à dificuldade em obter filmes homogêneos utilizando cronoamperometria neste substrato. A solução de deposição, cuja composição foi otimizada em estudos prévios da seção anterior, continha 0,25 mol L⁻¹ de NiCl₂·6H₂O, 0,30 mol L⁻¹ de NaH₂PO₂ e 0,10 mol L⁻¹ de NaCl, ajustada para pH 4 com H₃PO₄. A escolha do cloreto de sódio como eletrólito de suporte visou minimizar a contaminação por amônia, evitando interferências nos resultados de conversão de nitrato. A deposição foi realizada em uma área delimitada 1,0 cm² do substrato, com intervalo de potencial entre -0,40 V e -1,60 V vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻ (KCl saturado) a 50 mV s⁻¹ por 80 ciclos. Após a deposição, os filmes foram lavados com água Milli-Q, secos sob fluxo de argônio e armazenados sob vácuo.

2.2.3– Preparação do eletrodo Pt/C em Ni foam

Um eletrodo de Pt/C, utilizado como referência de atividade catalítica para a RDH, foi preparado pelo método de *drop-casting*. Uma tinta contendo 20 mg de Pt/C comercial, dispersa em 1 mL de etanol e 160 μL de solução Nafion® 117, foi depositada sobre o *Ni foam* ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) e seca em temperatura ambiente. Esse eletrodo foi utilizado para comparar a atividade eletrocatalítica na reação de desprendimento de hidrogênio.

2.2.4 – Síntese de $\delta\text{-FeOOH}$

As nanopartículas lamelares de óxido-hidróxido de ferro foram sintetizadas por um método assistido por ultrassom, adaptado da metodologia descrita por Azevedo et al. (2017)¹³⁷. Em um banho ultrassônico, 100 mL de solução aquosa de NaOH 2 mol L^{-1} foram adicionados gota a gota a 100 mL de solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,050 mol L^{-1} . Após a adição, 2,5 mL de H_2O_2 foram adicionados e a mistura foi mantida sob ultrassom por 15 min. As nanopartículas formadas foram separadas por filtração a vácuo, lavadas exaustivamente com água Milli-Q e etanol, e secas em estufa a 60 °C por 12 h.

2.2.5 – Funcionalização dos filmes CP/ Ni–P com $\delta\text{-FeOOH}$

Após a eletrodeposição, a superfície do eletrodo fosfeto de níquel foi modificada por deposição por gotejamento de uma suspensão coloidal das FeOOH (CP/ Ni–P/ FeOOH). A suspensão foi preparada dispersando 5 mg do material em 450 μL de etilenoglicol e 50 μL de solução de etil celulose a 50% (m/v) sob ultrassom por 15 min. Após a deposição de 25 μL da suspensão sobre os filmes de fosfeto de níquel, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 220 °C em atmosfera de ar por 30 min. Como eletrodos de controle, amostras de FeOOH foram depositadas diretamente sobre o papel de carbono e denominadas CP/ FeOOH.

2.2.6 – Preparação dos filmes Sn(Ni–P) em papel de carbono

Os filmes de fosfeto de níquel modificados com estanho também foram preparados pelo método de co-deposição eletroquímica. Para isso, preparou-se 20 mL de um banho de deposição composto por $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0,20 mol L^{-1}), H_3BO_3 (0,10 mol L^{-1}) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,050 mol L^{-1}) solubilizados nessa ordem. Após a solubilização dos

sais em ultrassom, adicionou-se 0,25 mol L⁻¹ de NiCl₂·6H₂O, 0,30 mol L⁻¹ de NaH₂PO₂ e 0,10 mol L⁻¹ de NaCl. A deposição foi feita por voltametria cíclica (80 ciclos, 50 mV s⁻¹) entre -0,40 e -1,60 V vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻(KCl saturado) em uma área de 1,0 cm². Após a deposição, os filmes foram lavados, secos e armazenados sob vácuo.

2.3 – Caracterizações Físicas

A morfologia dos eletrodos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução. As imagens foram adquiridas em um microscópio FE-SEM *Thermo Scientific* modelo JEOL-JSM-7500F (10 kV) e em um microscópio ZEISS GeminiSEM 500. Ambos os equipamentos estavam equipados com detectores de energia dispersiva de raios X (EDX), permitindo a análise elementar e mapeamento das espécies da superfície dos eletrodos. Para os filmes preparados e as nanopartículas de FeOOH, também foram feitas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o auxílio dos microscópios eletrônicos Tecnai F20 e JEOL JEM2100F, operando a uma tensão de aceleração de 200 kV.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 e em um PANalytical Cubix-pro, ambos utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados com uma velocidade de varredura de 2,0° min⁻¹ na faixa angular de 10° a 80° (2 θ). A análise e indexação dos padrões de difração foram realizadas utilizando o *software* X'Pert HighScore Plus versão 3.0.

A caracterização vibracional dos eletrodos foi realizada por espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro *Horiba Jobin Yvon-Labram HR* equipado com um laser de excitação de 514 nm.

As propriedades de molhabilidade dos materiais foram avaliadas por meio de medidas de ângulo de contato estático, utilizando um goniômetro de contato da *BiolinScientific* modelo *Theta Lite*. As medidas foram realizadas a cada 10 s durante um período de 60 s após a deposição da gota de água.

A composição elementar e o estado químico dos elementos presentes na superfície dos eletrodos foram investigados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy*). As análises foram

realizadas em um espectrômetro *Scienta Omicron* ECSA 2SR e em um SPECS com detector *Phoibos* 150 MCD-9, utilizando radiação Al K α (1486,7 eV) como fonte de excitação. A calibração dos espectros foi realizada utilizando o pico de carbono 1s em 284,7 eV como referência. O *software* CasaXPS (versão 2.3) foi utilizado para a análise e deconvolução dos espectros de alta resolução das espécies de interesse.

2.4 – Caracterizações Eletroquímicas

No desenvolvimento deste trabalho utilizou-se como eletrodo auxiliar uma haste de grafite para as eletrodeposições e investigações da produção de hidrogênio. Para as eletrólises de redução de CO₂, redução de NO₃⁻, e co-redução de CO₂ e NO₃⁻ empregou-se uma rede de platina (1 cm², 99.99%). Os eletrodos de referência utilizados foram Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(KCl saturado) e Hg/HgO/OH⁻(KOH 1.0 mol L⁻¹), ambos confeccionados em laboratório. Os valores de potenciais estão referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Para a conversão dos potenciais utilizou-se as seguintes EQUAÇÕES:

$$E_{(\text{EPH})} = E_{(\text{Ag(s)/AgCl(s)/Cl}^{-}(\text{KCl saturado}))} + 0,197 + (0,059 \times \text{pH}) \text{ V} \quad (2.1)$$

$$E_{(\text{EPH})} = E_{(\text{Hg/HgO/OH}^{-}(\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}))} + 0,098 + (0,059 \times \text{pH}) \text{ V} \quad (2.2)$$

As células eletroquímicas empregadas variaram de acordo com a reação estudada. Para os experimentos de eletrodeposição dos eletrodos de fosfeto de níquel e avaliação da atividade catalítica para a RDH, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, de vidro borossilicato, com volume interno de 35 mL, termostaticada a 25 °C. A tampa de Teflon[®] da célula possuía entradas para os eletrodos de trabalho (*Ni foam* e papel de carbono), auxiliar e referência, além de duas entradas para borbulhamento de gás nitrogênio. Para as eletrodeposições a célula foi preenchida com 20 mL do banho de deposição. A célula eletroquímica utilizada está apresentada na FIGURA 2. 1.

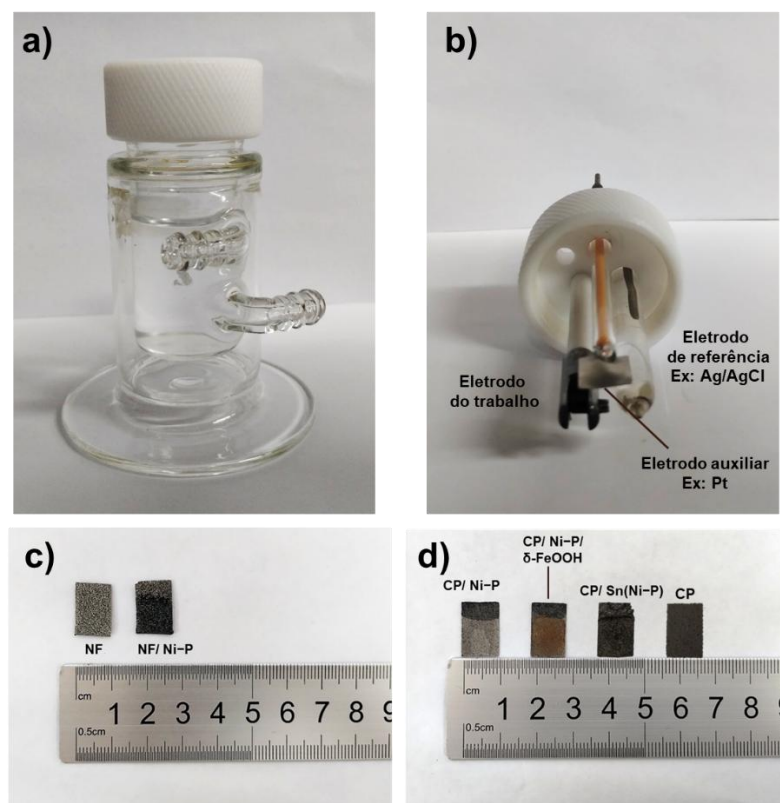


FIGURA 2. 1 – (a) Célula eletroquímica de compartimento único de vidro borossilicato encamisada. (b) Tampa de teflon com entrada para eletrodo de trabalho, eletrodos de referência e eletrodo auxiliar. Eletrodos de trabalho desenvolvidos: (c) *Ni foam* (NF) e eletrodo de fosfeto de níquel depositado *Ni foam* (NF / Ni-P) e (d) papel de carbono (CP), eletrodos de fosfeto de níquel sem modificação (CP / Ni-P), modificados com FeOOH (CP / Ni-P/ δ -FeOOH), e modificação com Sn (CP / Sn(Ni-P)).

Para a aplicação e avaliação da atividade catalítica dos materiais, utilizou-se uma célula eletroquímica bi-compartimentada selada, com compartimentos separados por uma membrana de troca catiônica (Nafion 117). A célula, confeccionada em vidro borossilicato, possuía uma tampa de teflon com entradas para os eletrodos de trabalho e referência, além de duas entradas para borbulhamento de gás (FIGURA 2. 2). Nas medidas de eletrólise de nitrato e CO₂, a saída de gás foi conectada a um bulbo de vidro borossilicato contendo solução ácida, atuando como *trap* para a amônia produzida.

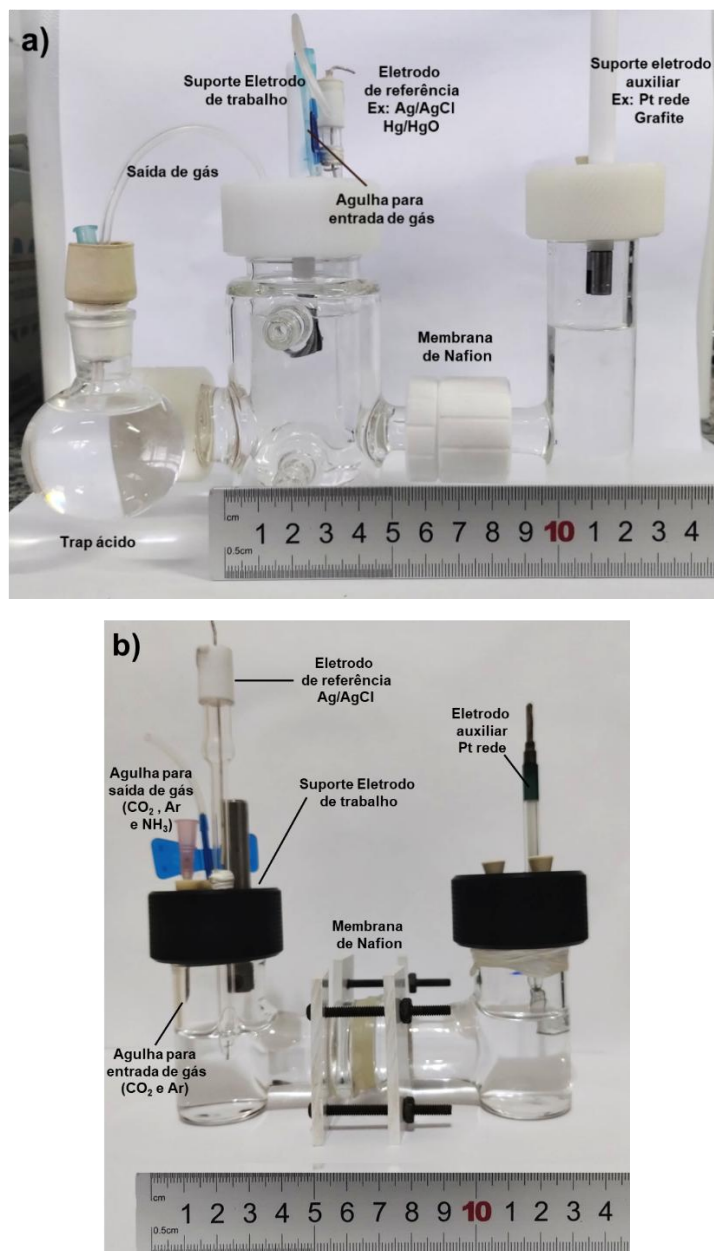


FIGURA 2. 2 – (a) Célula eletroquímica bi-compartimentada de vidro borossilicato encamisada e separada por uma membrana de Nafion conectada a um bulbo de vidro (trap ácido) utilizada para os ensaios de produção de H₂ e NO₃⁻ apresentados na seção 3.1 e 3.2, respectivamente. (b) Célula eletroquímica bi-compartimentada de vidro borossilicato e encamisada separada por uma membrana de Nafion conectada utilizada para os ensaios de conversão de CO₂, NO₃⁻ e co-redução CO₂ e NO₃⁻ apresentados na seção 3.3.

Previamente aos ensaios eletroquímicos, a membrana de Nafion 117 foi limpa em solução de peróxido de hidrogênio (1 h, 80°C), seguida de lavagem com água Milli Q (1h, 80°C) e posteriormente a funcionalização em solução de ácido sulfúrico 2 mol L⁻¹ (1 h, 80 °C) ¹³⁸. Após a funcionalização, as membranas foram lavadas e armazenadas em água Milli-Q. Entre os processos de eletrólise, as membranas foram reativadas em solução de peróxido de hidrogênio 5% (1 h, 80 °C), água Milli Q 1 h, 80 °C), e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (1 h, 80 °C) para eliminar possíveis contaminações.

O estudo do desempenho dos catalisadores preparados foi realizado empregando as técnicas de voltametria cíclica, de voltametria de varredura linear, potenciostática e galvanostática. A seguir serão apresentados as técnicas eletroquímicas e os detalhes da montagem experimental para cada sistema estudado.

2.4.1 – Reação de Desprendimento de Hidrogênio

Um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N foi usado para todos os testes eletroquímicos usando uma célula de configuração de três eletrodos. Para essas medições, um eletrodo Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻(KCl saturado) foi usado em soluções ácidas e neutras (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 1 mol L⁻¹ tampão fosfato salino, respectivamente), e um eletrodo Hg/HgO/OH⁻ para solução alcalina (1,0 mol L⁻¹ KOH) foram empregados como eletrodos de referência, e como eletrodo auxiliar uma haste de grafite. Os eletrodos de trabalho de fosfato de níquel foram usados com uma área exposta de 1 cm².

As curvas de voltametria de varredura linear (do inglês *linear sweep voltammetry*, LSV) foram realizadas a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹ sem compensação de queda ôhmica (iR). Antes de registrar as curvas de polarização, os eletrodos Ni-P preparados foram polarizados a -50 mA cm⁻² por 15 min para ativação. A partir das curvas de polarização foram estimados os seguintes parâmetros eletroquímicos para a reação de desprendimento de hidrogênio: sobrepotenciais a -10 e -100 mA cm⁻², coeficiente de Tafel (b) e a densidade de corrente de troca (j₀)¹⁸.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada a -0,05 V vs. EPH e em potencial de circuito aberto com uma amplitude de 10 mV na faixa de frequência de 10 kHz a 10 MHz. Os testes de durabilidade foram conduzidos aplicando -100 mA cm⁻² nos eletrólitos H₂SO₄, PBS e KOH por, pelo menos, 16 h.

A área de superfície eletroquimicamente ativa foi avaliada por voltametria cíclica em intervalo de potencial referente à região em que o eletrodo apresentava comportamento capacitivo. As velocidades de varreduras aplicadas foram 50, 75, 100, 125 e 150 mV s^{-1} para todos os eletrólitos avaliados.

A eficiência faradaica para produção de hidrogênio foi determinada utilizando uma célula do tipo H montada com o eletrodo de fosfeto de níquel otimizado acoplado a um sistema de drenagem de gás. A célula H foi separada usando uma membrana N117 Nafion, e as eletrólises foram realizadas em uma densidade de corrente aplicada constante de -100 mA cm^{-2} por 1,5 h.

2.4.2 – Reação de conversão de NO_3^- à NH_3

As análises eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Gamry Interface 1000, utilizando uma célula eletroquímica tipo H com compartimentos separados por uma membrana Nafion 117. O eletrodo de referência Hg/HgO/OH^- ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$) foi utilizado em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos CP depositados foram utilizados diretamente como eletrodos de trabalho com área exposta de 1 cm^2 . O volume de eletrólito $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito na célula H foi de 60 mL no compartimento catódico e 50 mL no anódico.

As curvas de voltametria de varredura linear foram registradas a uma velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} entre o intervalo de potencial de 0,10 a $-0,80 \text{ V vs. EPH}$. Os experimentos foram realizados nas soluções de eletrólito com e sem adição de $\text{KNO}_3 \text{ } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

A capacitância de camada dupla dos eletrodos foi obtida pelo registro de curvas de voltametria cíclica com velocidades de varredura variando de 10 a 200 mV s^{-1} para estimar a área de superfície eletroquimicamente ativa. Os ensaios de EIE foram realizados a $-0,10 \text{ V vs. EPH}$ de 10 kHz a 0,10 Hz com 10 mV de amplitude nos eletrólitos neutro e alcalino com e sem adição de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .

Para os estudos de eletrólise de nitrato, a célula eletroquímica foi purgada com Ar (99,99%) 20 mL min^{-1} por 20 min. Experimentos de eletrólise foram realizados por uma hora através da aplicação de potencial constante variando entre $-0,10 \text{ V}$ a $-0,80 \text{ V vs. EPH}$ para avaliar o desempenho das amostras preparadas. Após a eletrólise, a

célula foi purgada com argônio por 30 min e amostras dos compartimentos catódico, anódico e *trap* ácido foram coletadas para quantificação de NH_3 , NO_2^- e N_2H_4 .

Além de investigar o potencial aplicado, estudos foram conduzidos para avaliar o desempenho do catalisador em diferentes concentrações de NO_3^- , otimizar o potencial aplicado, e avaliar a estabilidade do eletrodo na conversão de NO_3^- à NH_3 . Todos os experimentos de eletrólise foram reproduzidos em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados.

As análises de espectroscopia Raman operando *in situ* foi conduzida usando um espectrômetro LabRAM HR Confocal Raman Microscope. A excitação do comprimento de onda foi de 532 nm usando uma célula de fluxo eletroquímica Raman comercial adquirida da Redoxme® usando como eletrólito $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1} + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (FIGURA 2.3a-b). Para isso, os eletrodos foram depositados em uma área ativa de $3,5 \text{ cm}^2$, conforme demonstrado na FIGURA 2.3c. Os espectros Raman foram coletados usando o eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de fio de platina, e um $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-$ (KCl saturado) foi usado como eletrodo de referência. Os espectros foram coletados em potencial de OCP e a $-0,30 \text{ V}$ vs. EPH foram coletados após 20 min de eletrólise em potencial constante.

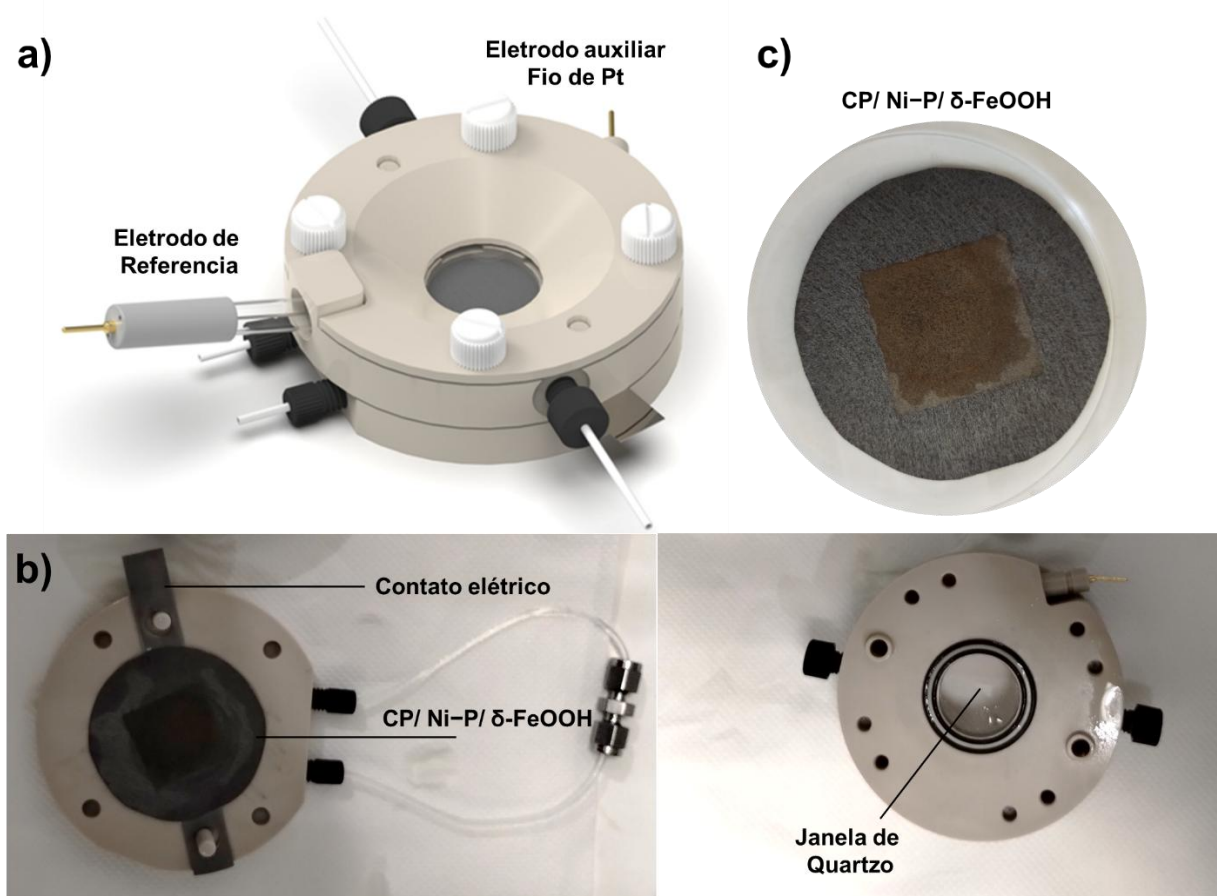


FIGURA 2. 3 – (a-b) Célula de fluxo eletroquímica Raman, área ativa: 3,5 cm², volume: 4,5 mL. (c) Eletrodo de trabalho utilizado para as análises de Raman *in-situ*.

2.4.3 – Reação de conversão de CO₂, NO₃⁻ e co-redução CO₂ e NO₃⁻

Os ensaios eletroquímicos também foram realizados em célula tipo H separada por uma membrana de Nafion 117 utilizando os eletrodos de fosfeto de níquel com e sem modificação com Sn (1,0 x 1,0 cm) e uma rede de platina como eletrodo de trabalho e auxiliar, respectivamente. O volume de eletrólito K₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ da célula H foi de 27,5 mL para cada compartimento, com *headspace* de 2,5 mL. Antes de cada reação, o eletrólito foi pré-saturado com CO₂ ou Ar por 30 minutos com fluxo de 40 mL min⁻¹. Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se o potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N da *Metrohm*.

As curvas de polarização foram registradas no intervalo de potencial de 0,05 a -1,0 V vs. EPH com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, no eletrólito com saturação

de Ar e CO₂ com e sem adição de 0,1 mol L⁻¹ de KNO₃. Além das curvas de polarização, os eletrodos foram caracterizados quanto a sua área eletroquimicamente ativa a partir da capacitância da dupla camada estimada pelo registro de voltamogramas cíclicos nas diferentes velocidades, conforme mencionado anteriormente.

As eletrólises de conversão de CO₂ foram realizadas a potencial contante variando de -0,10 a -0,90 V vs. EPH por uma hora. Após as eletrólises alíquotas do *headspace* e do eletrólito foram retiradas para quantificação dos produtos.

Para os ensaios de co-redução de CO₂ e NO₃⁻, utilizou-se uma célula eletroquímica bi-compartimentada conectada a um *trap* ácido. O eletrólito, composto por uma solução aquosa de K₂CO₃ 0,10 mol L⁻¹ e KNO₃ 0,10 mol L⁻¹, foi saturado com CO₂ por 30 minutos a uma vazão de 40 mL min⁻¹. As eletrólises de ureia foram conduzidas sob fluxo contínuo de CO₂ (15 mL min⁻¹) por 1 hora, aplicando-se potenciais entre -0,10 e -0,90 V vs. EPH. Após cada experimento, alíquotas das soluções dos compartimentos da célula e do *trap* ácido foram coletadas para análise. O gás proveniente do *trap* ácido foi armazenado em uma bolsa de amostragem (Instrutherm®, 1 L) para posterior análise dos produtos gasosos.

2.5 – Identificação dos produtos gerados

2.5.1 – Métodos cromatográficos

A análise dos gases H₂, CH₄, CO, C₂H₆ e C₂H₄ foi realizada por cromatografia gasosa (do inglês *Gas Chromatography*, GC) utilizando um equipamento Agilent GC8860 equipado com detectores de condutividade térmica (do inglês *Thermal conductivity detector - TCD*) e de ionização de chama (do inglês *flame ionization detector, FID*). As amostras gasosas, coletadas em seringas *gas-tight* de 250 µL a partir de células vedadas ou sacos amostradores, foram injetadas em uma coluna capilar carboxen 1010 Plot (30 m x 0,53 mm x 0,04 µm). O gás hélio com fluxo de 4 mL min⁻¹ foi utilizado como gás de arraste. As condições de análises foram: temperatura do injetor 150 °C, temperatura dos detectores TCD e FID 200 e 250° C, respectivamente, forno com temperatura inicial de 30° C, mantido por 10 min, seguido de aquecimento a 30 °C min⁻¹ até 80 °C e mantendo-se nesta temperatura por 5 min e por fim aquecimento a 30 °C min⁻¹ até 230° C mantendo-se por 7 min. O tempo total de corrida foi de 28,67 min. Os tempos

de retenção dos gases foram: H₂ (3 min), CO (8.5 min), CH₄ (15 min), C₂H₆ (22 min) e C₂H₄ (24 min). As curvas analíticas para os gases H₂ e CO estão apresentadas na FIGURA A. 1 do APÊNDICE A.

Os ácidos orgânicos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência em um cromatógrafo líquido (HPLC, Agilent modelo 1260 Infinity II Prime) equipado com detector UV 214 nm, uma coluna Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%) (300 x 7,8 mm) foi usada para separar os produtos a uma temperatura de 25° C com fluxo de eluição de 0,6 mL min⁻¹, utilizando uma solução 2,5 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ como fase móvel e volume de injeção de amostra de 25 µL. O tempo total de corrida foi de 26,00 min e os tempos de retenção foram de 9,12, 17 e 18 min para os ácidos oxálico, tartárico, fórmico e acético, respectivamente. As curvas analíticas para os ácidos acético e fórmico estão apresentadas na TABELA A. 1.

Empregando a técnica de cromatografia iônica (930 Compact IC Flex conectado a um Compact Autosampler 863, Metrohm), foi possível analisar os íons NO₃⁻, NO₂⁻ e NH₄⁺ nas amostras provenientes da co-redução de CO₂ e NO₃⁻. Para tal, foram utilizadas as colunas Metrosep A Supp 5 - 140/ 4.0 e Metrosep C Supp 2 - 250/ 4.0 para a análise das espécies aniônicas e catiônicas, respectivamente. A análise das espécies aniônicas foi realizada com uma vazão de 0,70 mL min⁻¹ do eluente 3,20 e 1,00 mmol L⁻¹ carbonato/bicarbonato a 25°C. Já as espécies catiônicas foram analisadas com o eluente preparado pela mistura 0,70 mmol L⁻¹ ácido dipicolínico + 1,70 mmol L⁻¹ ácido nítrico a uma vazão de 1,20 mL min⁻¹. As amostras foram previamente filtradas utilizando um filtro de PTFE de 0,45 µm, e 20 µL de cada amostra foram injetados no cromatógrafo. Na FIGURA A. 2 estão apresentadas as curvas analíticas utilizadas na quantificação dos íons nitrito e amônio.

2.5.2 – Métodos espectrofotométricos

A quantificação da amônia foi realizada por espectrofotometria UV-Vis utilizando o método colorimétrico do indofenol azul, conforme kit comercial Spectroquant® N-NH₄. Primeiramente, uma curva de calibração para NH₃ foi construída em soluções padrões de NH₃ nas soluções de eletrólito com adição de NH₄OH de 0,05 a 3,00 mg L⁻¹. Para a análise com o kit de amônio, em 5,0 mL de amostra foram adicionados 0,60 mL

do reagente NH4-1, seguido de uma micro colher (fornecida no kit) do reagente NH4-2, e a amostra foi agitada por 5 minutos. Após 10 minutos, foram adicionadas quatro gotas do reagente NH4-3 e após 20 minutos, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (Cary 5 G UV-vis-NIR, Varian) na faixa de 500 a 800 nm. Previamente à análise, 200 µL de solução de ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ foram adicionados como uma etapa de correção de pH para os ensaios em eletrólito alcalino (KOH) antes da quantificação de amônia para evitar perda de amônia das amostras. Esta etapa de correção de pH também foi realizada para a construção das curvas analíticas. Os espectros de absorção e a curva analítica obtida estão apresentados na FIGURA A. 3 do APÊNDICE A.

A quantificação da ureia foi realizada por espectrofotometria UV-Vis utilizando o método colorimétrico do diacetilmonoxima (DAMO), adaptado da metodologia descrita por Li e colaboradores¹³⁹. A reação entre a ureia e o reagente DAMO resulta na formação de um complexo colorido, cuja absorbância é diretamente proporcional à concentração de ureia. As soluções reagentes foram preparadas da seguinte forma: solução de DAMO-TSC (2,5 g de DAMO e 50 mg de tiosemicarbazida em 500 mL de água Milli-Q) e solução férrica (50 mg de FeCl₃, 50 mL de H₃PO₄, 150 mL de H₂SO₄ e 300 mL de água destilada). Para a análise, 1 mL da amostra, 2 mL da solução férrica e 1 mL da solução de DAMO-TSC foram misturados e aquecidos a 100 °C por 15 min. Após o resfriamento, a absorbância do complexo formado foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Cary 5 G UV-vis-NIR, Varian) na região entre 400 e 600 nm. A FIGURA A. 4 do APÊNDICE A mostra os espectros de absorção e a curva analítica obtida.

2.5.3 – Cálculos da eficiência faradaica e taxa de produção

As eficiências faradaicas foram calculadas utilizando a EQUAÇÃO 2.4, em que n representa o número de mols do produto formado e corresponde ao número de elétrons necessários para a sua formação (n= 2 para H₂, CO, HCOOH e NO₂⁻; n= 8 para CH₃COOH e NH₃; n=16 para ureia), F é a constante de Faraday (96485,33 C mol⁻¹) e Q apresenta a carga total transferida no sistema durante o processo de eletrólise.

$$EF = \frac{n \cdot F \cdot e}{Q} \times 100\% \quad (2.3)$$

A taxa de formação dos produtos por área de eletrodo por hora de eletrólise foi estimada utilizando EQUAÇÃO 2.4. Nessa equação, C representa a concentração do produto, V é o da solução volume (em litros), t é o tempo de eletrólise e A área do eletrodo. A concentração C pode ser expressa tanto em termos de massa de produto (mg L^{-1}) quanto em número de mols (mmol L^{-1}).

$$\textit{Taxa de produção} = \frac{C \cdot V}{t \cdot A} \quad (2.4)$$

Capítulo 3:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 3

Neste capítulo serão apresentados alguns dos resultados mais relevantes que foram obtidos durante a realização deste projeto de doutorado, os quais foram reunidos em três diferentes seções.

A Seção 3.1 aborda a eletrodeposição e caracterização de filmes de Ni-P e sua aplicação como eletrodos para a RDH. Os resultados apresentados contemplam o estudo para seleção do substrato e da otimização dos parâmetros de deposição dos filmes de fosfeto de níquel (concentração de precursores e corrente de deposição). Os resultados obtidos nesse estudo foram publicados: *One-step electrodeposited nickel phosphide electrode for pH-universal electrochemical hydrogen production. Electrochimica Acta, 475, 143679, 2024.*

A Seção 3.2 apresenta os resultados obtidos durante o estágio de um ano no exterior realizado no grupo de pesquisa do Professor Hermenegildo Garcia, no Instituto de Tecnología Química da Universidade Politécnica de Valência, na cidade de Valência, Espanha. Durante esse período, foi desenvolvido o projeto intitulado “New approach for Haber Bosch process and urea synthesis using coupled electrochemical devices.” Os resultados foram obtidos em colaboração com os pesquisadores do grupo do Professor Hermenegildo Garcia (UPV) e do Dr. Cauê Ribeiro (EMBRAPA – São Carlos). Nesta seção, é detalhado o estudo de eletrocatalisadores de Ni-P/ δ -FeOOH para a redução eletroquímica de NO_3^- a NH_3 , cujos resultados estão compilados em um artigo publicado: Improving Nitrate-to-Ammonia Conversion Efficiency on Electrodeposited Nickel Phosphide via Surface δ -FeOOH Modification, *Journal of Materials Chemistry A, 2025.*

Na Seção 3.3, são apresentados os resultados obtidos em colaboração com o Professor Hermenegildo Garcia e o Dr. Cauê Ribeiro, focados no estudo da redução eletroquímica simultânea de CO_2 e NO_3^- para a formação de ureia utilizando eletrodos eletrodepositados de Sn-Ni-P. Este trabalho foi iniciado na Espanha e finalizado no Brasil.

3.1 Eletrodeposição de filmes de fosfeto de níquel (Ni-P) para a reação de desprendimento de hidrogênio

Neste trabalho, investigou-se o desempenho de filmes de fosfeto de níquel como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de hidrogênio. A RDH foi escolhida como ponto de partida devido à sua importância como reação modelo para avaliar a atividade catalítica de novos materiais e como etapa fundamental na produção de hidrogênio verde. Compreendendo os mecanismos e fatores que influenciam a cinética da RDH nesses materiais, foi possível otimizar as condições experimentais e selecionar o material mais promissor para produção de hidrogênio.

O trabalho utilizou a eletrodeposição como metodologia para o desenvolvimento dos eletrodos de fosfeto de níquel, por ser um método simples que oferece vantagens como a possibilidade de utilização de diferentes substratos, boa aderência, e operação em condições ambiente de temperatura e pressão (25° C e 1 atm). A escassez de metodologias para a preparação de filmes de fosfetos de níquel com propriedades eletrocatalíticas adequadas para aplicação em pH universal motivou o estudo e desenvolvimento desta etapa do trabalho.

3.1.1 Estudo da eletrodeposição dos filmes de fosfeto de níquel

Neste trabalho, filmes de fosfeto de níquel foram depositados eletroquimicamente sobre *Ni foam*. A escolha do *Ni foam* como substrato se justifica por sua alta área superficial, resistência à corrosão e estabilidade mecânica, que favorecem a deposição de filmes aderentes.

Inicialmente, foram realizados estudos exploratórios do processo de crescimento do filme de fosfeto de níquel sobre o substrato *Ni foam*. Para isso, registrou-se voltamogramas cíclicos entre 0,30 e -1,40 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}(\text{KCl saturado})$ a 50 mV s^{-1} em soluções contendo 300 mmol L^{-1} de NaH_2PO_2 e da mistura de 10 mmol L^{-1} NiCl_2 + 300 mmol L^{-1} NaH_2PO_2 em eletrólito suporte, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NH_4Cl . Os perfis voltamétricos do substrato nas diferentes soluções estão apresentados na FIGURA 3.1.

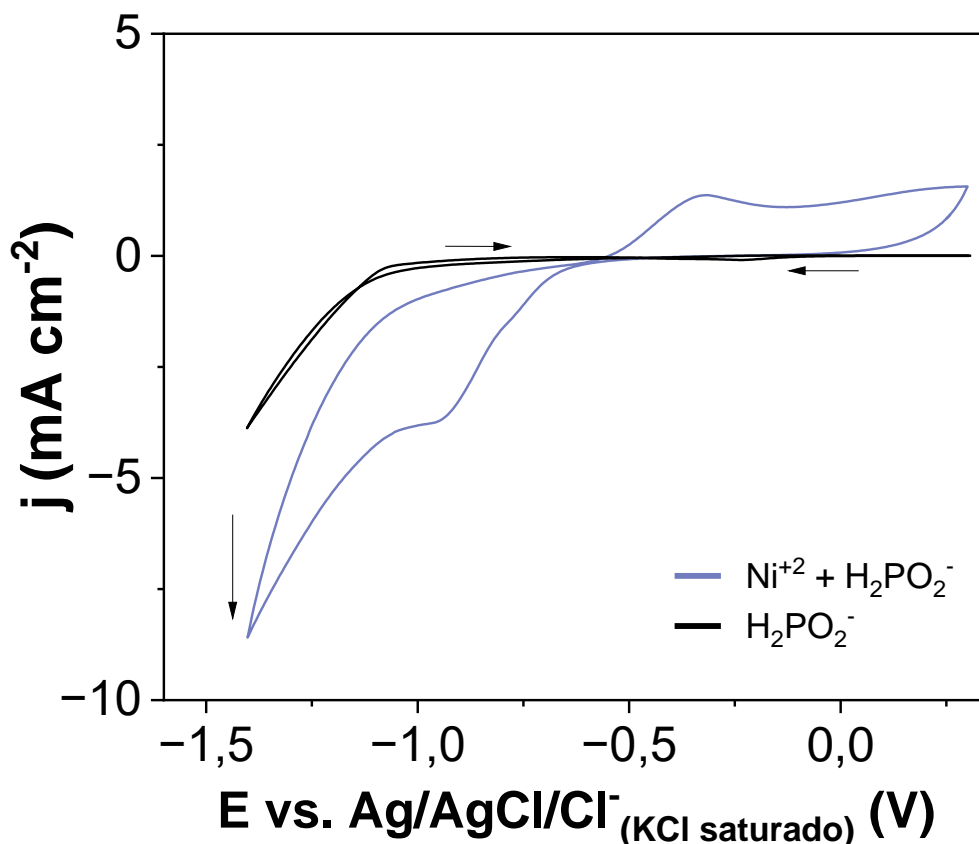
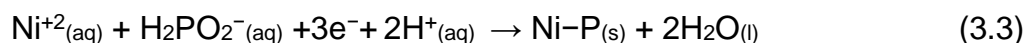
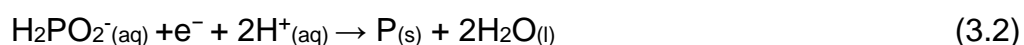


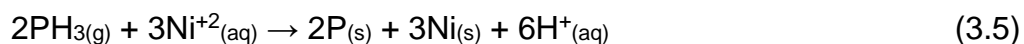
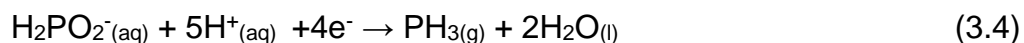
FIGURA 3. 1- Voltamogramas cíclicos do *Ni foam* em soluções contendo 10 mmol L^{-1} de NaH_2PO_2 e $10 \text{ mmol L}^{-1} + 300 \text{ mmol L}^{-1}$ NaH_2PO_2 em eletrólito suporte, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NH_4Cl . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

A deposição eletroquímica de fosfeto de níquel sobre *Ni foam* foi evidenciada pelo aparecimento de um evento de redução em $-1,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{KCl saturado})}$ (FIGURA 3.1), associado à redução simultânea dos íons Ni^{2+} e das espécies de fósforo¹⁴⁰. A presença de um evento de oxidação com início em $-0,50 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{KCl saturado})}$ no voltamograma contendo os íons Ni^{2+} em solução está associada à dissolução do depósito formado a partir da oxidação do Ni^{141} . Verifica-se também que a ausência de íons níquel no eletrólito resulta apenas na redução de prótons, através da ausência de eventos de redução e oxidação no perfil voltamétrico para esta solução.

Ohno et al.¹⁴¹ propuseram que o mecanismo de formação de filmes de fosfeto metálico se baseia na redução direta dos íons hipofosfito levando à formação de átomos de fósforo adsorvidos na superfície do eletrodo (EQUAÇÃO 3.1). Esses átomos de fósforo se difundem através do filme metálico em crescimento (EQUAÇÃO 3.2), combinando-se com os átomos de níquel adsorvidos para formar as espécies Ni–P (EQUAÇÕES 3.3).



No entanto, a literatura aponta que a formação de depósitos de fosfetos metálicos pode ocorrer mediante indução, no qual os íons hipofosfitos são inicialmente reduzidos à fosfina (EQUAÇÃO 3.4). A fosfina, por sua vez, é reduzida a fósforo elementar adsorvido na superfície do eletrodo, impulsionada pela redução simultânea de íons metálicos (EQUAÇÃO 3.5). Estudos experimentais de deposição de fosfetos metálicos^{135,141,142} sugerem que a formação de depósitos de M–P pode envolver ambos os mecanismos, sendo a presença dos íons metálicos em solução essencial para a formação dos depósitos.



A concentração de íons níquel no banho de deposição é um fator crítico devido à natureza do mecanismo de formação dos filmes, influenciando na taxa de deposição e na formação das fases cristalinas ou amorfas do material. A redução do hipofosfito é um processo indireto, dependendo da presença de íons níquel para atuar como centros de nucleação e promover a redução à fósforo elementar¹⁴³.

Neste trabalho, a variação da concentração de cloreto de níquel no banho de deposição foi escolhida como estratégia para investigar a influência da estequiometria Ni/P na atividade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio. Para a deposição, foi escolhido o método de cronoamperometria em alta densidade de corrente, com o objetivo de favorecer a formação de bolhas durante o processo. Esse fenômeno pode resultar na criação de filmes mais porosos e com uma estrutura predominantemente amorfa^{144–146}, características que podem ser benéficas para a atividade catalítica.

Para avaliar a presença de níquel (Ni) e fósforo (P) nos filmes eletrodepositados, foi realizada uma análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X. A FIGURA 3.2a apresenta o teor de P incorporado nos filmes, evidenciando uma tendência de aumento do teor de fósforo com o incremento da concentração de NiCl_2 , atingindo seu valor máximo na condição 3-Ni-P. Além disso, análises de difração de raios-X (FIGURA 3.2b) foram conduzidas para avaliar a cristalinidade dos filmes depositados. Os padrões de DRX dos filmes de Ni-P não exibiram picos cristalinos significativos em relação ao substrato não modificado, apenas um leve aumento nos padrões de difração, sugerindo uma baixa cristalinidade para todos os fosfeto de níquel eletrodepositados.

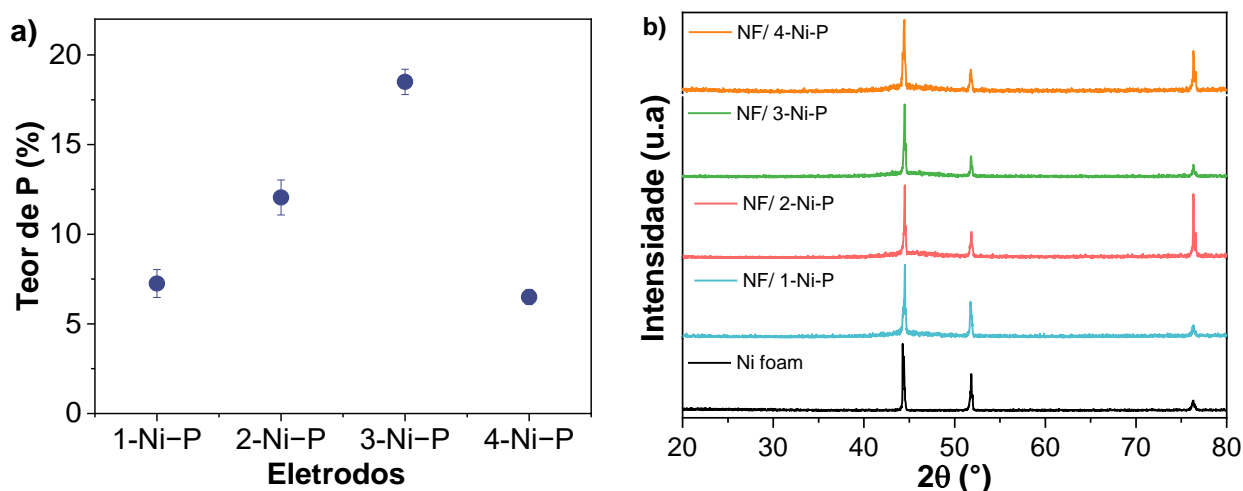


FIGURA 3. 2 – (a) Teor de fósforo obtidos a partir de análise de EDX para os filmes preparados nas diferentes condições. (b) Difratomogramas dos filmes Ni-P preparados por eletrodeposição e do substrato *Ni Foam* sem modificação.

Após as análises de composição e cristalinidade, foi realizada a avaliação da atividade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio, com base nos valores de sobrepotencial necessários para atingir densidades de corrente de -10 e -100 mA cm^{-2} (η_{10} e η_{100}). Na literatura, os valores de η_{10} são amplamente utilizados como parâmetro de comparação de performance, uma vez que uma densidade de corrente de -10 mA cm^{-2} corresponde a aproximadamente 10% de eficiência em dispositivos solares para a geração de hidrogênio. A escolha de avaliar também os valores de sobrepotencial a -100 mA cm^{-2} permite investigar a aplicabilidade dos eletrodos em condições próximas às densidades de corrente empregadas em eletrolisadores em escala industrial, fornecendo uma visão mais prática do desempenho dos materiais sob demandas energéticas mais elevadas.

Para tanto, os eletrodos foram submetidos a testes de eletrocatalise da RDH, registrados por voltametrias lineares de varredura em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . O material com menor sobrepotencial é considerado o mais eficiente como catalisador, pois exige menor energia para promover a reação. As curvas de polarização foram corrigidas para compensar a resistência elétrica (queda ôhmica) da solução entre o eletrodo de referência e eletrodo de trabalho. A correção foi feita a partir da EQUAÇÃO 3.6, medição da resistência da solução (R_s) em potencial de circuito aberto. Os valores de R_s obtidos para o *Ni foam*, NF/Pt/C e NF/ 3-Ni-P estão apresentados na TABELA A.2.

$$E_{\text{corrigido}} = E_{\text{medido}} - (j \times R_s) \quad (3.6)$$

A FIGURA 3.3a apresenta as curvas de polarização, após correção de queda ôhmica, obtidas para os eletrodos de fosfeto de níquel preparados, comparando-os com o substrato e com o eletrodo de platina/carbono preparado com o catalisador comercial. Nessas curvas, observa-se um aumento exponencial da corrente catódica com o potencial aplicado, evidenciando que todos os fosfeto de níquel eletrodepositados demonstraram atividade eletrocatalítica para a RDH independente da concentração de níquel no banho de deposição.

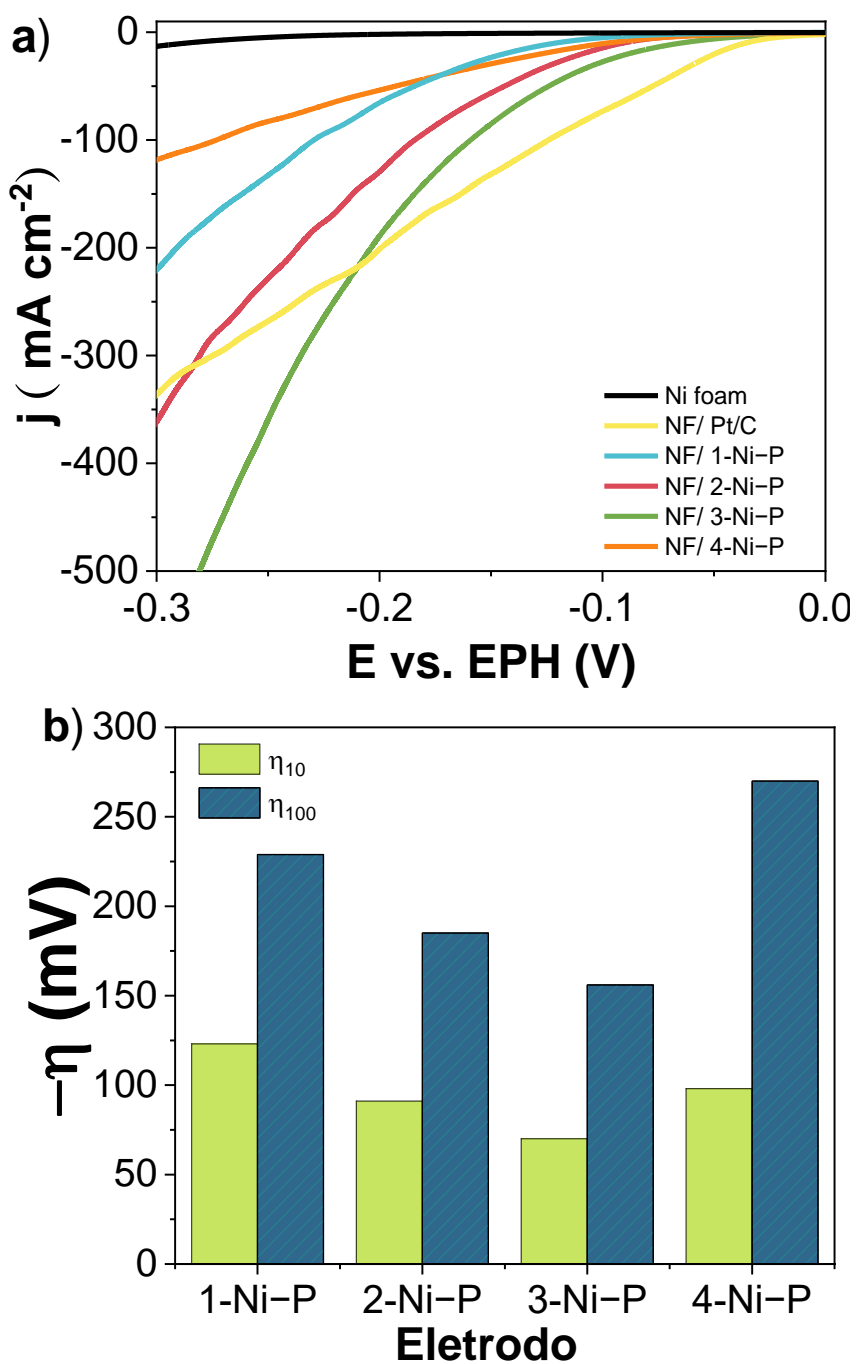


FIGURA 3. 3 – (a) Curva de polarização dos eletrodos Ni-P a 1 mV s^{-1} em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. (b) Valores de sobrepotenciais a -10 e -100 mA cm^{-2} para os filmes de Ni-P preparados com as diferentes concentrações cloreto de níquel no banho de deposição.

A FIGURA 3.3b apresenta os sobrepotenciais η_{10} e η_{100} para todas os eletrodos preparados. Observa-se que o eletrodo preparado na condição 3-Ni-P requer

um sobrepotencial de apenas 69 mV para atingir -10 mA cm^{-2} , significativamente inferior ao dos eletrodos 1-Ni-P (125 mV), 2-Ni-P (91 mV), 4-Ni-P (98 mV) e do substrato NF sem material depositado (250 mV). Embora o eletrodo Pt/C apresente um sobrepotencial de 36 mV a -10 mA cm^{-2} , o eletrodo 3-Ni-P demonstrou superioridade em altas densidades de corrente, superando o desempenho do Pt/C para correntes superiores a 250 mA cm^{-2} .

A partir dos voltamogramas obtidos, foi construído o gráfico de Tafel (sobrepotencial vs. logaritmo da densidade de corrente), apresentado na FIGURA 3.4. Este gráfico é uma ferramenta fundamental para investigar a cinética da RDH, permitindo determinar a constante de Tafel, b e a densidade de corrente de troca¹⁷, j_0 descritos pela EQUAÇÃO 1.15 da seção 1.2.

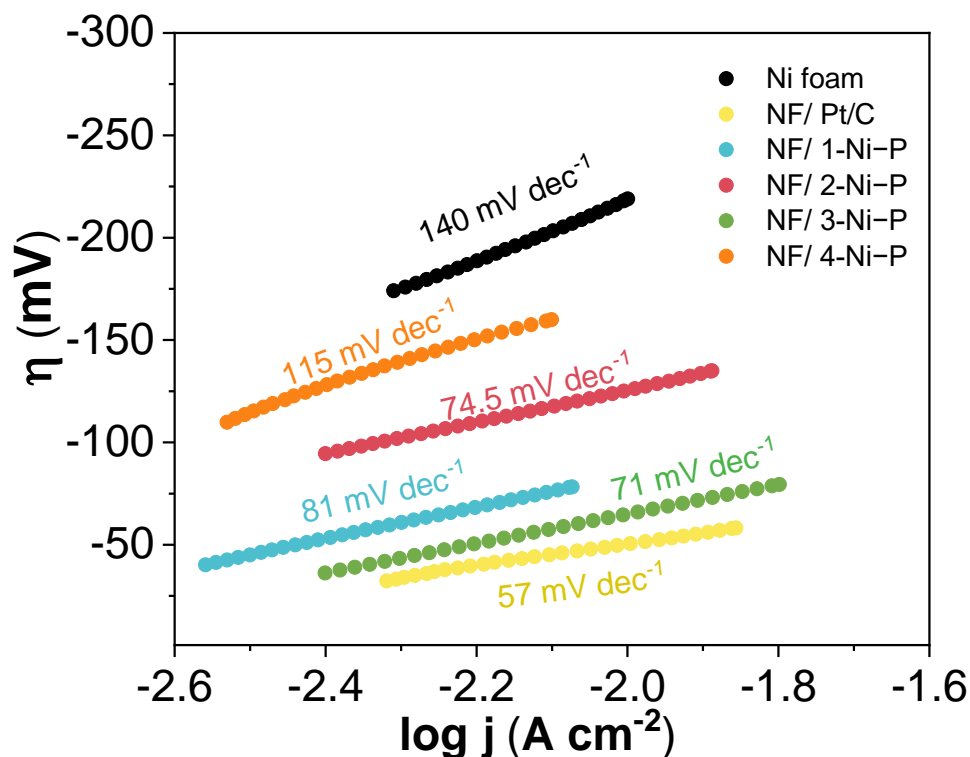


FIGURA 3. 4 – Gráfico de Tafel para os eletrodos preparados com diferentes concentrações de cloreto de níquel, *Ni foam* e Pt/C.

Conforme apresentado na FIGURA 3.4, o eletrodo preparado na condição 3-Ni-P apresentou o menor coeficiente de Tafel (71 mV dec^{-1}), em comparação com o

substrato *Ni foam* (140 mV dec^{-1}) e com os eletrodos preparados com as diferentes concentrações de cloreto de níquel. Os valores de b estão apresentados na TABELA 3.1 e indicam que todos os eletrodos Ni–P seguem o mecanismo de Volmer-Heyrovsky^{147,148}. No mecanismo de Volmer-Heyrovsky, a RDH começa com a adsorção da molécula de água, seguida pela clivagem da ligação O–H por meio da transferência de elétrons da superfície do eletrodo, formando espécies adsorvidas de hidrogênio (H_{ads}). A formação de H_2 ocorre a partir da reação entre os átomos de hidrogênio adsorvidos e as moléculas de água no meio alcalino¹⁴⁷. O menor valor de b do eletrodo 3-Ni–P indica que a etapa de dissociação da água foi significativamente acelerada em comparação ao *Ni foam* e aos outros eletrodos de Ni–P, resultando em maior atividade catalítica.

TABELA 3. 1 – Parâmetros descritivos da atividade catalítica para RDH dos eletrodos de fosfeto de níquel depositados em eletrólito alcalino ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$).

Eletrodo	η_{10} (mV)	η_{100} (mV)	b (mV dec⁻¹)	j_0 (mA cm⁻²)
NF/ Pt/C	$36 \pm 2,51$	$122 \pm 2,46$	57,0	2,590
NF/ 1-Ni–P	$123 \pm 4,50$	$229 \pm 5,85$	81,0	0,20
NF/ 2-Ni–P	$91 \pm 4,0$	$185 \pm 3,68$	74,5	0,490
NF/ 3-Ni–P	$69 \pm 2,0$	$156 \pm 1,18$	71	2,289
NF/ 4-Ni–P	$98 \pm 3,05$	$270 \pm 3,81$	115	0,675

Os valores de b calculados indicam uma tendência de redução nos coeficientes de Tafel à medida que a concentração de íons níquel no banho de deposição aumenta. Os íons de níquel positivamente carregados tendem a formar oxi-hidróxido de níquel na interface eletrodo/eletrólito devido à adsorção de íons hidróxido (OH^-) provenientes do eletrólito^{15,149}. Estudos prévios relataram a formação de óxido-hidróxidos interfaciais em eletrodos de fosfeto metálico, o que favorece a etapa de clivagem da molécula de água (etapa de Volmer)¹⁵⁰. Esse efeito acelera a cinética da reação de desprendimento de hidrogênio e resulta em menores coeficientes de Tafel.

Como observado anteriormente, o eletrodo NF/4-Ni–P apresentou desempenho inferior em relação aos demais, exibindo o maior coeficiente de Tafel, com

valor semelhante ao do substrato NF não modificado. Esse baixo desempenho pode ser atribuído ao excesso de Ni(OH)_2 na superfície do eletrodo¹⁵¹, o que compromete a performance da fase Ni-P, que, por sua vez, é superior aos eletrodos baseados em Ni(OH)_2 reportados na literatura.

A densidade de corrente de troca, que reflete a atividade catalítica intrínseca no potencial de equilíbrio ($\eta = 0$), foi determinada a partir das curvas de Tafel. Os valores de j_0 para os eletrodos de Ni-P eletrodepositados estão listados na TABELA 3.1. Destaca-se que o j_0 do eletrodo NF/ 3-Ni-P é de $2,289 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo ligeiramente inferior ao do eletrodo preparado com Pt/C comercial ($2,59 \text{ mA cm}^{-2}$). O elevado valor de j_0 obtido para o eletrodo 3-Ni-P sugere uma maior taxa de transferência de elétrons do electrocatalisador para promover a RDH, justificando o desempenho superior do eletrodo na RDH em comparação aos resultados reportados na literatura (TABELA A.3).

Medidas de EIE foram realizadas para comparar eficiência do transporte de carga nos depósitos Ni-P preparados a $-0,050 \text{ mV vs. EPH}$. A FIGURA 3.5 mostra os gráficos de Nyquist para os eletrodos Ni-P preparados com as diferentes concentrações de Ni no banho de deposição. Para estimar os valores de resistência de transferência de carga, foi utilizado o circuito equivalente apresentado na FIGURA 3.5, no qual R_{filme} e Q_{filme} estão associados a resistência e à pseudocapacitância do contato entre o depósito de Ni-P e o substrato *Ni foam*, e Q_{tc} e R_{tc} referem-se à capacitância e à resistência do processo de transferência de carga.

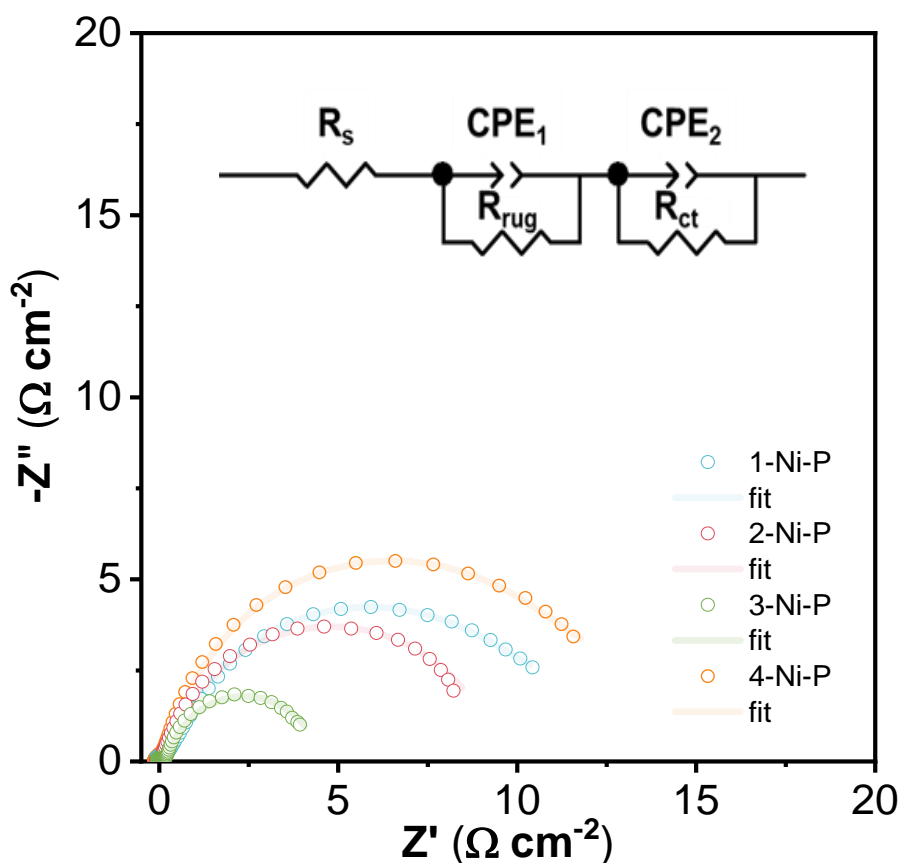


FIGURA 3. 5 – Gráfico de Nyquist para os eletrodos de Ni-P preparados nas diferentes condições. Inserção: Circuito elétrico equivalente.

Na TABELA 3.2, observa-se que o eletrodo NF/ 3-Ni-P apresentou uma resistência de transferência de carga significativamente menor ($4,22 \Omega \text{ cm}^2$) em comparação com os eletrodos 1-Ni-P ($11,30 \Omega \text{ cm}^2$), 2-Ni-P ($9,34 \Omega \text{ cm}^2$) e 4-Ni-P ($12,79 \Omega \text{ cm}^2$), indicando uma maior eficiência de transferência de carga nesse eletrodo. A menor resistência de transferência de carga do eletrodo 3-Ni-P, em relação ao 4-Ni-P, reforça a hipótese de que a geração excessiva de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na superfície do eletrodo 4-Ni-P compromete sua condutividade elétrica, resultando em um desempenho eletrocatalítico inferior. O eletrodo NF/ 3-Ni-P, com a menor resistência, apresenta a maior densidade de corrente de troca e o menor coeficiente de Tafel, indicando uma atividade intrínseca superior para a RDH.

TABELA 3. 2 – Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE utilizando circuito equivalente da FIGURA 3.4.

Eletrodo	R_s (Ω cm²)	R_{filme} (Ω cm²)	R_{tc} (Ω cm²)
1-Ni-P	0,85	0,64	11,30
2-Ni-P	0,50	0,21	9,34
3-Ni-P	0,34	0,62	4,22
4-Ni-P	0,69	0,67	12,79

A determinação da ECSA dos filmes de Ni-P depositados foi realizada como descrito anteriormente, para obter informações das propriedades intrínsecas dos sítios ativos do material. As curvas voltamétricas apresentadas na FIGURA 3.6a e na FIGURA A.5 (APÊNDICE A) foram utilizadas para estimar a pseudocapacitância de dupla camada (C_{dl}). Conforme apresentado na FIGURA 3.6b, o eletrodo 3-Ni-P exibe um alto valor de C_{dl} de 10,03 mF cm⁻², notavelmente maior que 1-Ni-P (3,53 mF cm⁻²), 2-Ni-P (4,95 mF cm⁻²) e 4Ni-P (4,04 mF cm⁻²). Este valor é superior a outros fosfetos relatados na literatura 8,64 mF cm⁻² e 5,82 mF cm⁻² ^{152,153}. O valor de C_{dl} mais elevado observado para o eletrodo 3-Ni-P pode estar associado a mais exposição aos sítios ativos e indica que o depósito foi preparado na concentração otimizada de NiCl₂.6H₂O no banho de deposição.

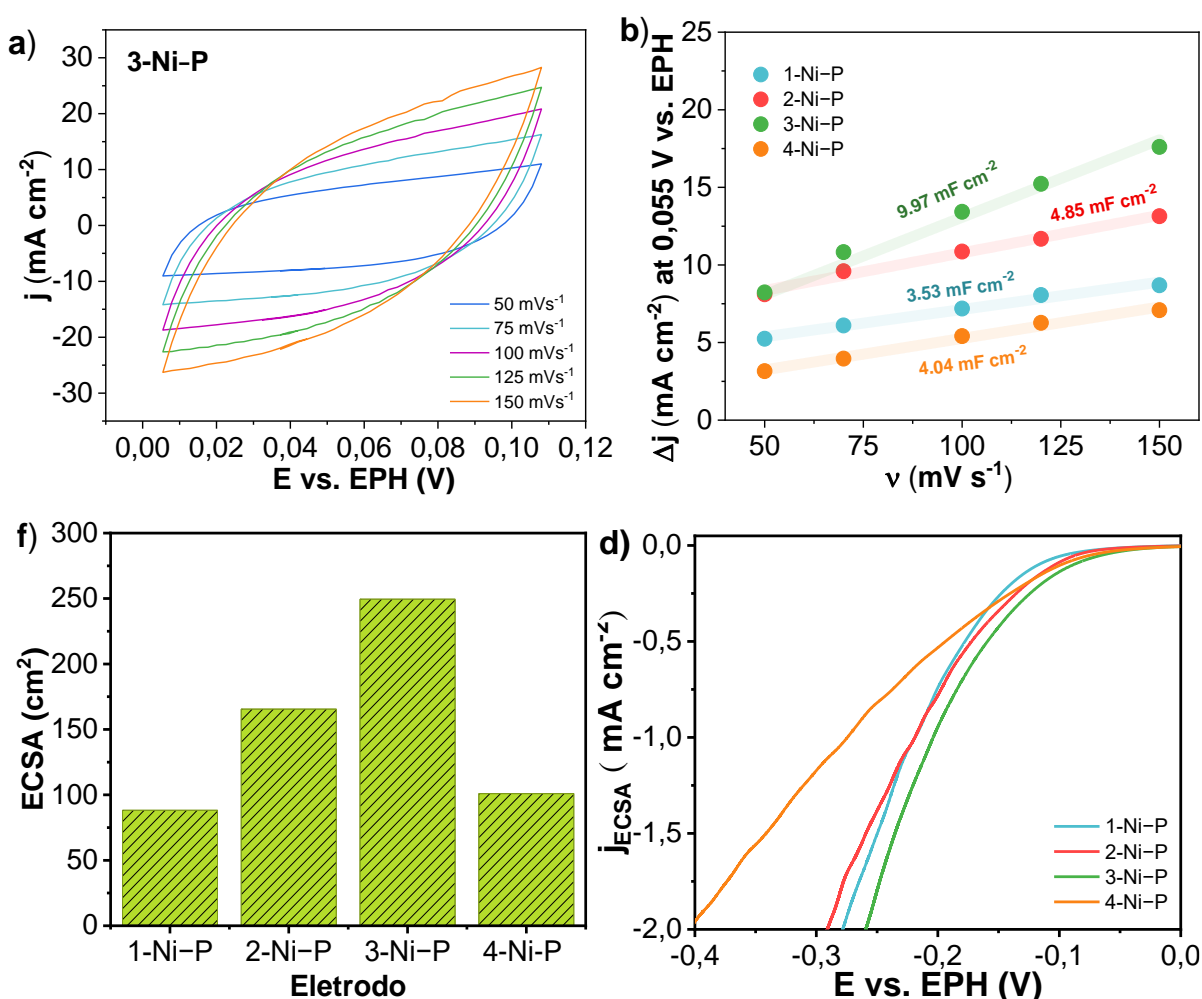


FIGURA 3. 6 – (a) Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s^{-1} no intervalo de potencial capacitivo para o eletrodo preparado na condição 3-Ni-P. (b) Densidade de corrente em 0,05 V vs. EPH em função da velocidade de varredura, (c) Valores de ECSA e (d) curvas de polarização normalizadas pelos valores de ECSA para os eletrodos preparados com as diferentes concentrações de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A partir dos valores de C_{dl} (pseudocapacitância), foi possível estimar parâmetros importantes para a eficiência eletrocatalítica intrínseca dos materiais, como a área de superfície ativa eletroquímica (ECSA) e o fator de rugosidade (FR) dos depósitos preparados, conforme as EQUAÇÕES 3.7 e 3.8. O fator de rugosidade é o parâmetro que relaciona a ECSA e a área geométrica do eletrodo ¹⁵⁴.

$$a. \text{ECSA (cm}^2\text{)} = \frac{C_{dl} \text{ of the Ni-P (mF cm}^{-2}\text{)}}{\text{capacitância da dupla-camada, } C_s(0.04 \text{ mF cm}^{-2}\text{) per cm}^2_{\text{ECSA}}} \quad (3.7)$$

$$b. FR = \frac{ECSA}{\text{área geométrica}} \quad (3.8)$$

A ECSA (FIGURA 3.6c) aumenta gradualmente com a concentração do precursor de níquel, atingindo um máximo no eletrodo 3-Ni-P. Os valores calculados para a ECSA e FR estão apresentados na TABELA 3.3. Esse aumento na ECSA e no FR sugere a deposição de um revestimento mais uniforme e poroso no substrato, o que resulta em uma maior exposição dos sítios ativos, facilitando o transporte de massa e melhorando o desempenho para a RDH. Por outro lado, há uma diminuição nos valores de ECSA e FR para o eletrodo preparado com a maior concentração de Ni (4-Ni-P), resultante da agregação das partículas eletrodepositadas, que leva a uma morfologia mais compacta do filme dificultando a exposição dos sítios ativos comprometendo a interação com o eletrólito¹⁵⁵. Para eliminar o efeito da área superficial e comparar a atividade intrínseca dos eletrodos de Ni-P na RDH, as curvas de polarização foram normalizadas pela ECSA (FIGURA 3.5d). Mesmo após essa normalização, o eletrodo 3-Ni-P apresentou o melhor desempenho entre todos os eletrodos preparados.

A frequência de rotatividade (do inglês Turnover Frequency, TOF) é um parâmetro intrínseco da atividade catalítica do material, representando a quantidade de produto formado por sítio ativo por unidade de tempo. Para os filmes de Ni-P, o TOF foi estimado com base nos valores de densidade de corrente a -100 mV vs. EPH, assumindo uma eficiência faradaica de 100% para a produção de hidrogênio (EQUAÇÃO 3.9).

Inicialmente, a quantidade total de H₂ produzido foi calculada a partir da densidade de corrente, enquanto o número de sítios ativos na superfície foi estimado usando o fator de rugosidade (EQUAÇÃO 3.10). Assim, os valores de TOF dos filmes de Ni-P foram determinados pela razão entre o número de mols de H₂ produzidos e o número de sítios ativos na superfície (EQUAÇÃO 3.11). Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 3.3.

$$c. \text{Número total de } H_2 \text{ (100\% de Eficiência Faradáica)} = \left(j \frac{mA}{cm^2} \right) \times \left(\frac{1 C s^{-1}}{1000 mA} \right) \times \frac{1 \text{ mol elétrons}}{96,485.3 C} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol elétrons}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas } H_2}{1 \text{ mol } H_2} \quad (3.9)$$

$$d. \text{Sítios de superfície} = FR \times (1.164 \times 10^{15}) \quad (3.10)$$

$$e. \text{TOF} = \frac{\text{número total de moléculas de } H_2}{\text{número de sítios de superfície}} \quad (3.11)]$$

TABELA 3. 3. Parâmetros de análise de atividade eletrocatalítica com base nas equações 3.7 a 3.10.

Eletrodo	1-Ni-P	2-Ni-P	3-Ni-P	4-Ni-P
Pseudocapacitância (mF cm²)	3,53	6,62	10,03	4,04
ECSA (cm²)^a	88,25	165,5	250,7	101,00
FR^b	44,1	82,75	124,75	50,5
Sítios de superfície (cm²)^c	5,13 × 10 ¹⁶	7,06 × 10 ¹⁶	1,45 × 10 ¹⁷	5,88 × 10 ¹⁶
Número total de H₂ (s⁻¹ cm⁻²)^d	1,59 × 10 ¹⁶	4,45 × 10 ¹⁶	1,09 × 10 ¹⁷	3,22 × 10 ¹⁶
-j at -100 mV (mA cm²)	5,11	14,26	35	10,31
TOF (s⁻¹)^e	0,310	0,46	0,64	0,54

A análise dos valores apresentados na TABELA 3.3 revela que o eletrodo 3-Ni-P exibe o mais alto valor de TOF (0,64 s⁻¹ a -100 mV), justificando a sua atividade catalítica superior para a reação de desprendimento de hidrogênio. Embora os valores de TOF sejam obtidos por meio de aproximações baseadas em superfícies metálicas planas e possam não representar com precisão o material sintetizado, eles permitem fazer uma comparação eficaz entre os diferentes eletrodos e evidenciam a otimização do sistema com a variação da concentração de cloreto de níquel no banho de deposição.

A variação da concentração de níquel no banho de deposição promoveu um aumento gradual do teor de fósforo nos filmes, atingindo um máximo com a concentração específica de cloreto de níquel (0,25 mol L⁻¹). Essa alteração na composição impacta diretamente a atividade catalítica dos materiais. O eletrodo 3-Ni-P, preparado com a

concentração otimizada de níquel, apresentou a maior área superficial eletroquímica (ECSA) e a menor resistência de transferência de carga, refletindo-se em menores sobrepotenciais η_{10} e η_{100} . Esses resultados indicam que o ajuste preciso da concentração de níquel no banho de deposição é essencial para a obtenção de filmes de fosfeto de níquel com propriedades catalíticas significativamente aprimoradas, sugerindo sua aplicação promissora em eletrolisadores.

3.1.2 Caracterização morfológica, estrutural e elementar

Em seguida foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e microscopia eletrônica de transmissão para analisar a morfologia e estrutura do filme de fosfeto de níquel preparado na condição otimizada. Nas FIGURAS 3.7a-b e 3.7c-d, observa-se que o substrato de NF foi bem recoberto pelo filme de fosfeto de níquel, o qual é constituído por microesferas aglomeradas que formam uma estrutura granular.

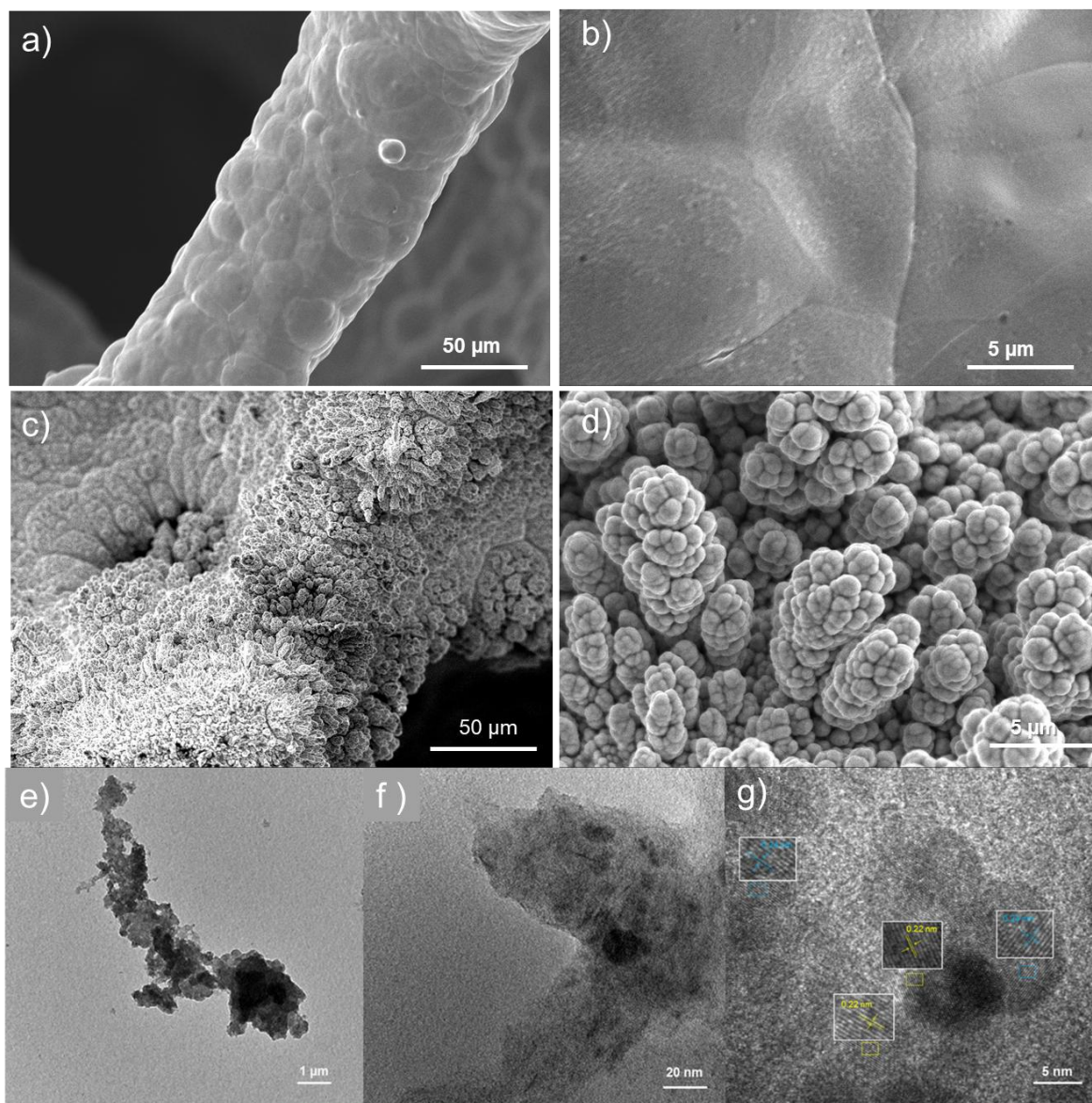


FIGURA 3. 7 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para: (a-b) Ni foam e (c-d) NF/ 3-Ni-P. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (e-f), e (h) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. para o catalisador de Ni-P preparado na condição otimizada.

A nanoestrutura granular do filme de fosfeto de níquel otimizado foi confirmada a partir das imagens de MET, conforme demonstrado nas FIGURAS 3.7e-f. As análises de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução revelam que a estrutura do catalisador de fosfeto de níquel é predominantemente amorfa. Na FIGURA 3.7g, observa-se que, em meio à estrutura amorfa do material, surgem algumas regiões

com padrões repetitivos de átomos, denominados como franjas de planos cristalinos. Nestas regiões, foram identificadas franjas de planos cristalinos correspondentes aos planos (111) da fase Ni_2P ($d = 0,22 \text{ nm}$) e (210) da fase NiP_2 ($d = 0,24 \text{ nm}$), sugerindo a coexistência de ambas as fases em uma matriz amorfa. Apesar dessas regiões de baixa cristalinidade, há a predominância da fase amorfa, corroborada pelos resultados de difração de raios X apresentado anteriormente. Ademais, os mapeamentos MEV-EDX nas FIGURAS 3.8b, 3.8c e 3.8d para os elementos Ni, P e O, respectivamente indicam que o níquel e o fósforo estão uniformemente distribuídos sobre o filme de granulado fosfato de níquel.

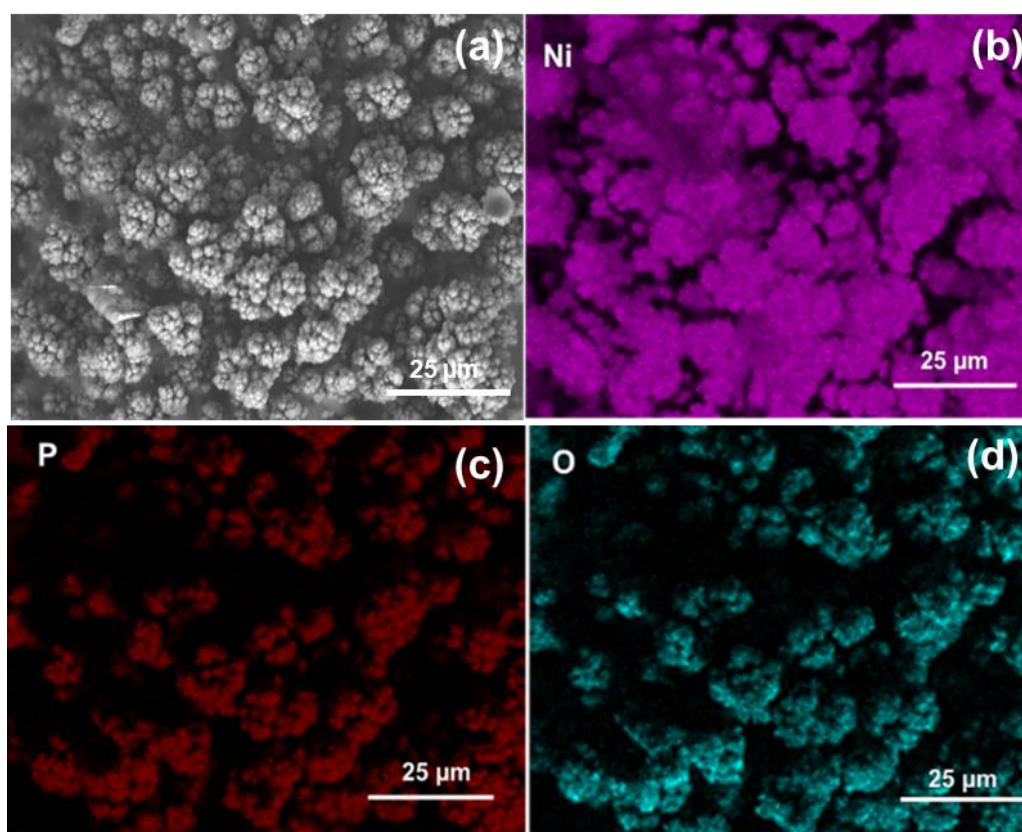


FIGURA 3. 8 – Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDS de (b) Ni, (c) P e (d) O para o filme Ni-P preparado na condição otimizada.

A estrutura amorfa do filme de fosfato de níquel, com a presença de pequenas regiões cristalinas, confere ao material uma elevada área superficial, favorecendo a interação com o eletrólito. Essa maior interação é evidenciada pela

diminuição do ângulo de contato com a água, conforme demonstrado nas análises de ângulo de contato (FIGURA 3.9).

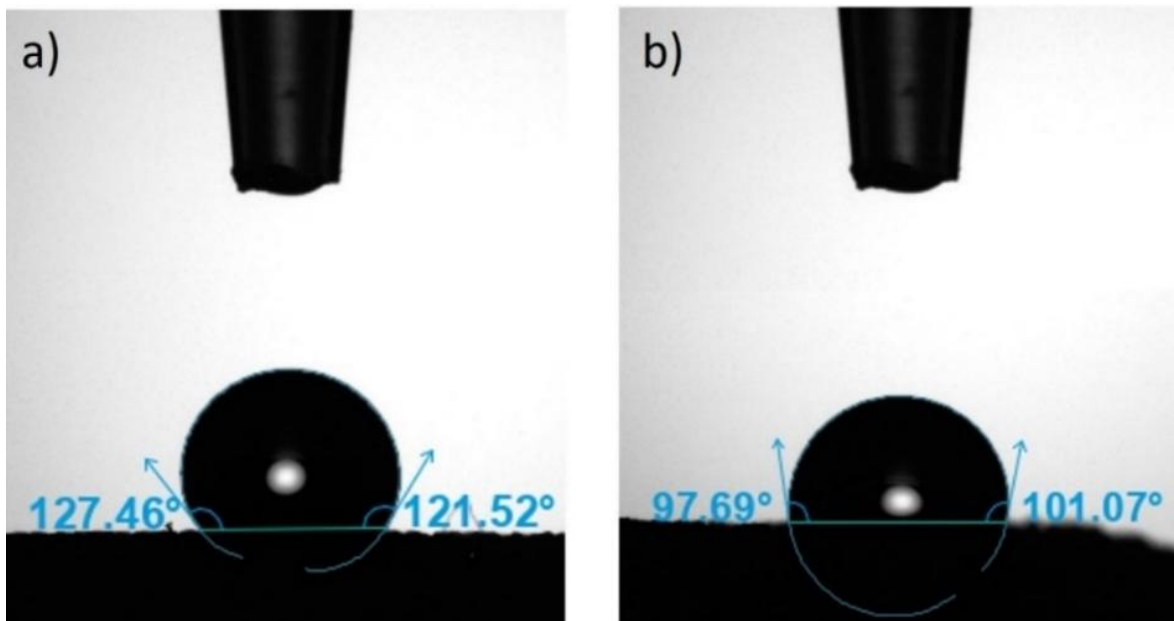


FIGURA 3. 9 – Medidas de ângulo de contato. Imagens instantânea de gotículas de água em *Ni foam* (a) e no eletrodo de fosfeto de níquel otimizado (b).

A hidrofiliabilidade da superfície do eletrodo, ou seja, sua capacidade de interagir com o eletrólito, é crucial para a eficiência da reação de desprendimento de hidrogênio. A forte interação entre o eletrólito e a superfície do eletrodo reduz a tensão interfacial, facilitando a nucleação e o crescimento das bolhas de hidrogênio e promovendo sua rápida remoção da superfície do eletrodo¹⁵⁶. Essa rápida remoção das bolhas libera os sítios ativos¹⁵⁷, permitindo que a reação continue ocorrendo de forma eficiente. Em contraste, o substrato de *Ni foam* não modificado apresenta um ângulo de contato médio de 124,48° com a água, indicando uma menor hidrofiliabilidade, que reflete em uma menor eficiência¹⁵⁸ para promover a reação de desprendimento de hidrogênio.

Para maior entendimento da composição química da superfície do filme de Ni-P, realizou-se análise XPS. No espectro exploratório (*survey*) da FIGURA 3.10.a, verifica-se a presença dos elementos Ni, P e O. Os espectros resultantes para as regiões de alta resolução do P (2p), Ni (2p) são mostrados na FIGURA 3.10b e 3.10c, respectivamente.

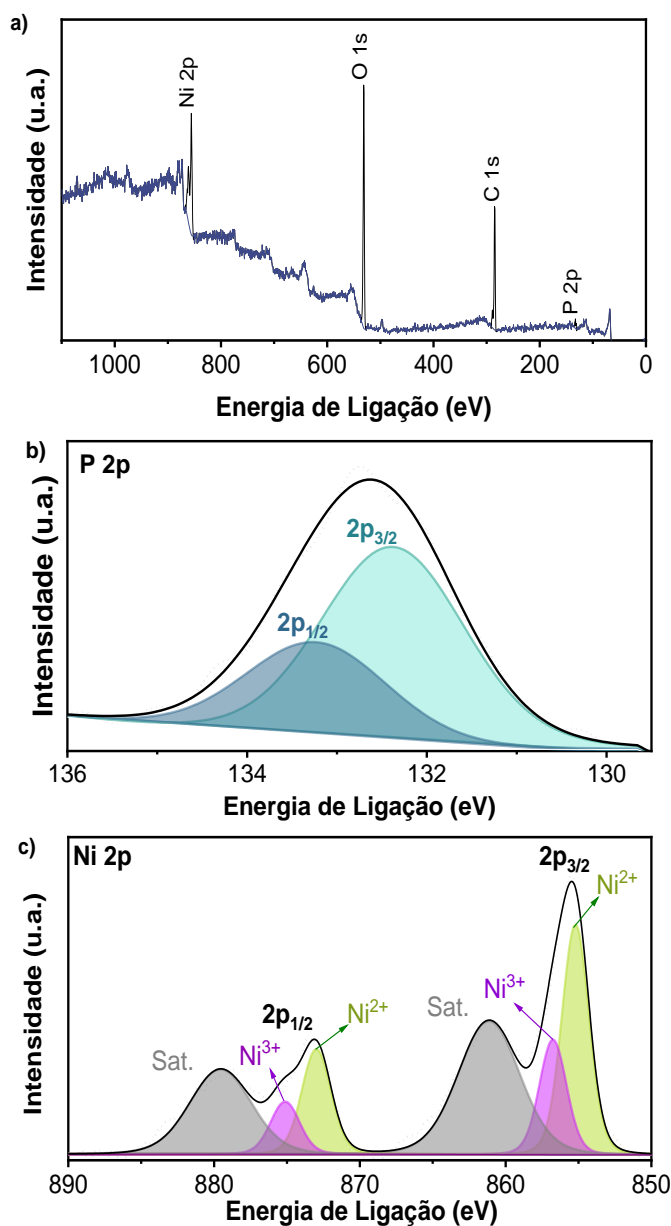


FIGURA 3. 10– Espectro de XPS (a) exploratório (*survey*), (b) de alta resolução na região do Ni 2p e (c) de alta resolução na região do Ni e P para o filme de fosfeto de níquel preparado na condição otimizada.

O espectro de alta resolução na região do Ni 2p, apresentado na FIGURA 3.10b, apresenta regiões do orbital 2p_{3/2} e 2p_{1/2} com dois picos satélites em aproximadamente 861,6 e 879,5 eV^{159,160}. Os picos deconvoluídos com energia de ligação de 856,1 e 875,11 correspondem aos íons Ni²⁺ e Ni³⁺, respectivamente¹⁶⁰. Na região do P 2p, os picos deconvoluídos com valores de energia de ligação em

aproximadamente 132,4 e 133,2 eV correspondem aos níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, respectivamente, que são característicos de P ligado a oxigênio. A formação de espécies PO_x na superfície é atribuída à oxidação do fósforo por exposição ao ar, comumente observada nos fosfetos metálicos preparados pelo método de eletrodeposição^{161,162}. A elevada área superficial do filme de fosfeto de níquel eletrodepositado favorece a oxidação e o desaparecimento das ligações P–M nas análises de XPS¹⁴². Entretanto, a formação de espécies de fosfeto de níquel pelo método de eletrodeposição pode ser comprovada tanto pela elevada concentração de fósforo nas análises de EDS quanto pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

3.1.3 Avaliação da durabilidade do filme de fosfeto de níquel em meio alcalino

Para avaliar a estabilidade e durabilidade do eletrocatalisador de fosfeto de níquel sob condições operacionais, foi realizado um teste de durabilidade eletroquímica. O eletrodo foi submetido a uma densidade de corrente catódica constante de -100 mA cm^{-2} em uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, típica para a produção de hidrogênio em células de combustível alcalinas. O teste foi conduzido ao longo de 30 h, permitindo uma análise das características físicas e dos parâmetros eletroquímicos do material após um período prolongado de operação. Após o teste, foram monitorados o sobrepotencial para densidades de corrente de 10 e 100 mA cm^{-2} (η_{10} e η_{100}), além da morfologia, composição elementar e química da superfície.

A FIGURA 3.11a apresenta a curva de potencial versus tempo registrada durante a aplicação constante de -100 mA cm^{-2} por 30 h. O eletrodo de Ni–P demonstrou uma degradação insignificante durante a eletrólise de longo prazo. Após a adição de eletrólito fresco, o eletrodo retornou ao sobrepotencial inicial e permaneceu estável. As curvas de polarização, registradas antes e depois da eletrólise, também apresentaram diferenças mínimas nos valores de sobrepotencial (FIGURA 3.11b).

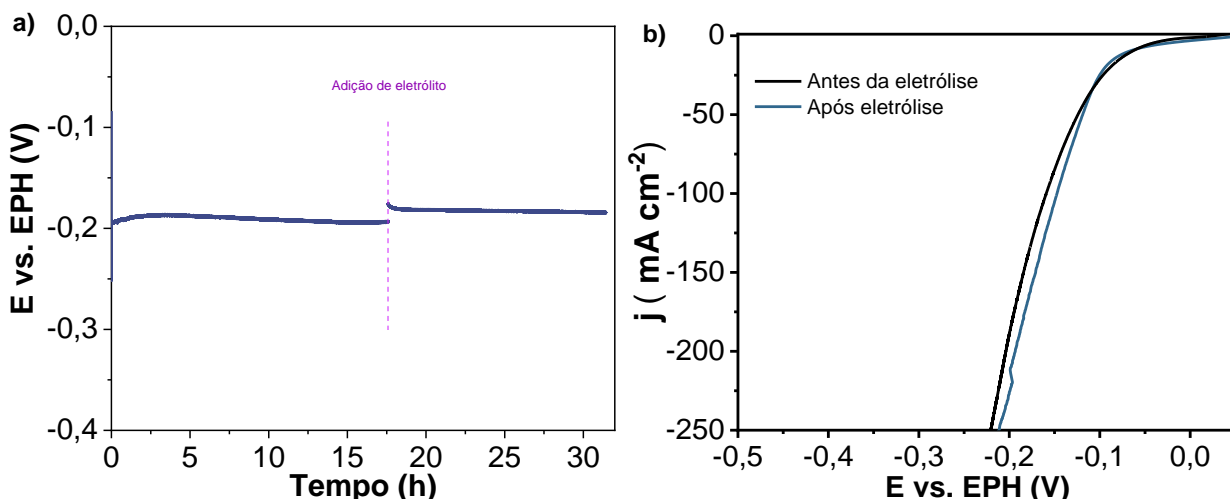


FIGURA 3. 11 – Teste de estabilidade a corrente constante de -100 mA cm^{-2} . b) Curvas de polarização registradas a 1 mV s^{-1} antes e depois do teste de estabilidade em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Após as 30 h de eletrólise, a morfologia do eletrodo de fosfeto de níquel eletrodepositado foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. As imagens de MEV apresentadas na FIGURA 3.12a-b revelam uma mudança na morfologia, com a transição de microesferas para uma estrutura mais compacta. Essa alteração na morfologia do filme parece ser resultado de uma reorganização estrutural, que, no entanto, não afetou significativamente a resposta eletroquímica do eletrodo. Além disso, a análise do ângulo de contato mostrou um aumento na molhabilidade da superfície após a eletrólise contínua (FIGURA 3.12c-d), o que está associado à reestruturação da superfície. Desta forma, pode-se considerar que a boa estabilidade do eletrodo de Ni-P pode ser atribuída ao seu alto fator de rugosidade e à sua hidrofiliçidade, que favorecem a interação com o eletrólito e facilitam a liberação de bolhas.

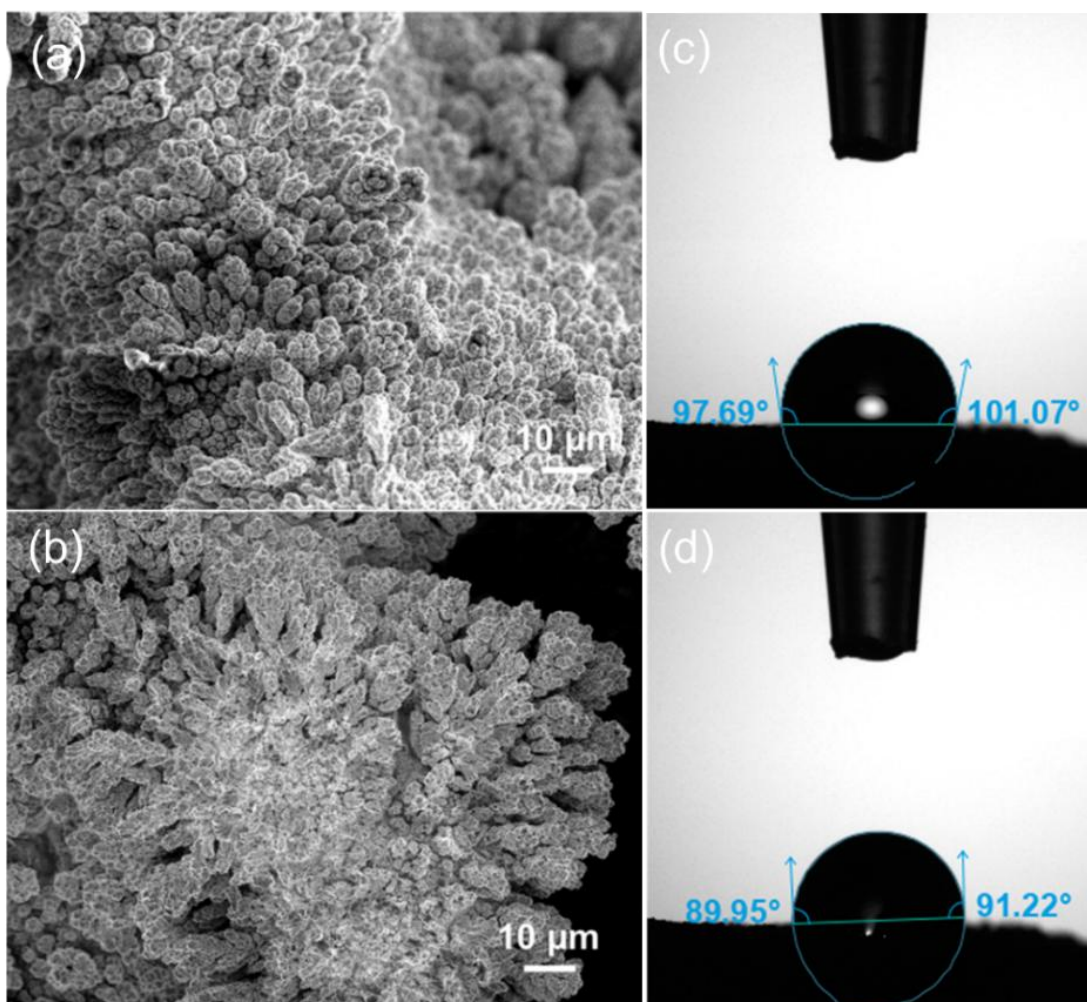


FIGURA 3. 12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura. para o catalisador de Ni-P preparado na condição otimizada antes (a) e após (b) o teste de estabilidade em eletrólito alcalino. Imagens instantânea de gotículas de água para o catalisador de Ni-P antes (a) e após (b) o teste de estabilidade em eletrólito alcalino.

Nas FIGURAS 3.13a e 3.13b estão apresentados os espectros de alta resolução na região do Ni 2p e P 2p, para o eletrodo de fosfato de níquel após eletrólise. A análise de XPS após o teste de eletrólise revelou uma diminuição da intensidade relativa na região de alta resolução de Ni²⁺ em comparação com o eletrodo recém-preparado (FIGURA 3.13a). Também foi possível observar um duplete associado à espécie metálica de níquel (Ni⁰) associada a liga Ni-P. Nos espectros de alta resolução de P 2p (FIGURA 3.13b), verificou-se a presença de picos deconvoluídos em 129,8 e

130,3 eV, atribuídos à ligação P–Ni, sugerindo a remoção dos óxidos formados na superfície por exposição ao ambiente durante o processo de eletrólise exaustiva.

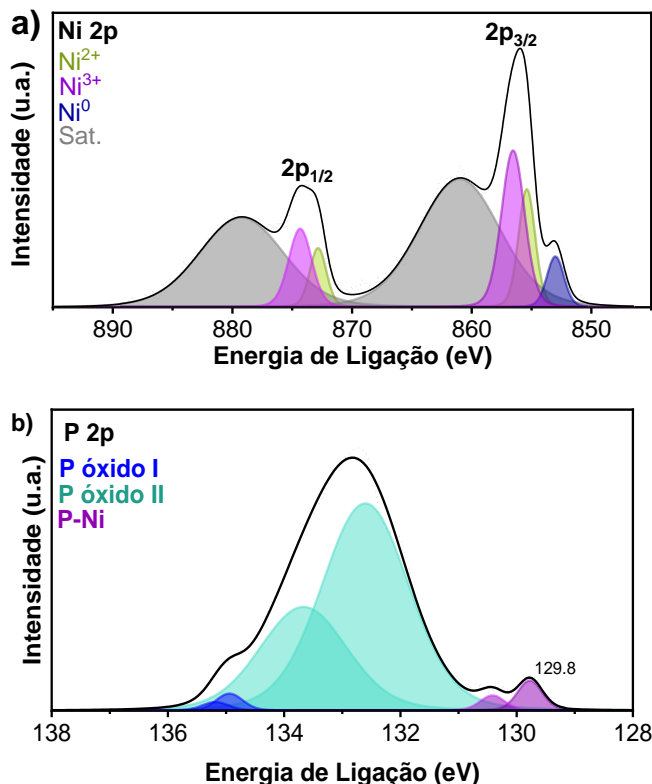


FIGURA 3. 13 – Espectro de XPS (a) exploratório (*survey*), (b) de alta resolução na região do Ni 2p e (c) de alta resolução na região 2p do P para o filme de fosfeto de níquel preparado na condição otimizada pós-teste de estabilidade.

A produção de H₂ gerada durante a RDH em meio alcalino foi determinada utilizando um sistema de coleta de gás acoplado à análise por cromatografia gasosa. FIGURA 3.14a apresenta a curva de produção de H₂ em função do tempo, demonstrando a alta eficiência para a produção de H₂ pelo eletrodo otimizado. A estabilidade do eletrodo foi avaliada por meio de ciclos de 90 minutos a -100 mA cm⁻², conforme mostrado na FIGURA 3.14b. Após 7 ciclos, verifica-se que a atividade eletrocatalítica do eletrodo de fosfeto de níquel permaneceu praticamente constante, apresentando apenas pequenas flutuações na produção de hidrogênio atribuídas principalmente a perdas por vazamento. Esses resultados confirmam o excelente desempenho do eletrodo de fosfeto de níquel

eletrodepositado, apresentando alta eficiência para produção de hidrogênio e estabilidade na RDH em meio alcalino.

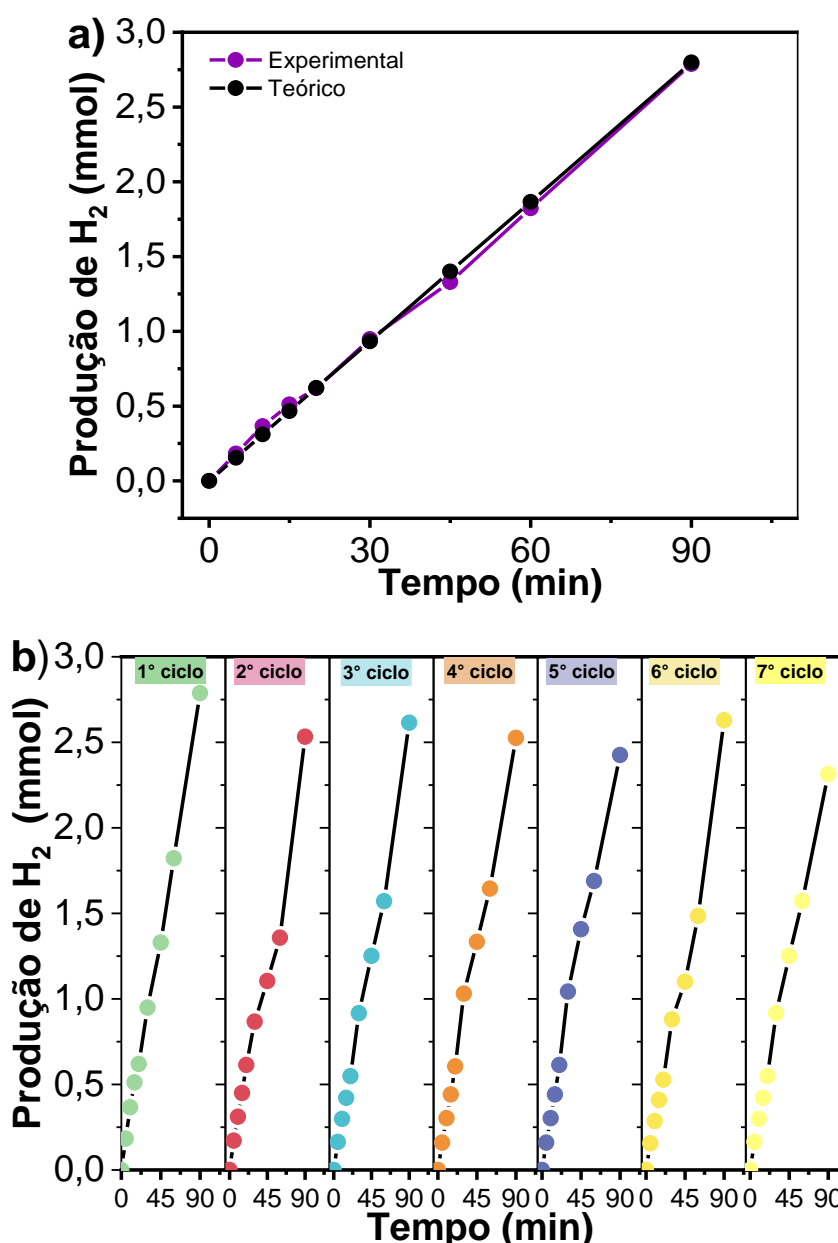


FIGURA 3. 14 – (a) Produção de hidrogênio experimental e teórica durante eletrólise da água sob eletrodo de fosfeto de níquel otimizado em $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ (-100 mA cm^{-2} durante 90 min). (b) Teste de estabilidade da produção de hidrogênio durante 7 ciclos (-100 mA cm^{-2} durante 90 min).

3.1.4 Avaliação da atividade electrocatalítica para a RDH em pH-universal

A versatilidade da aplicação do Ni-P para a RDH foi avaliada em diferentes pHs, utilizando soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e PBS $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A FIGURA 3.15a mostra que o eletrodo exibe maior atividade em meio ácido, necessitando de sobrepotenciais de 45 e 122 mV para alcançar densidades de corrente de -10 e -100 mA cm^{-2} , respectivamente. Em eletrólito neutro, o sobrepotencial aumenta significativamente ($\eta_{10} = 215 \text{ mV}$), indicando uma performance inferior para a reação de desprendimento de hidrogênio.

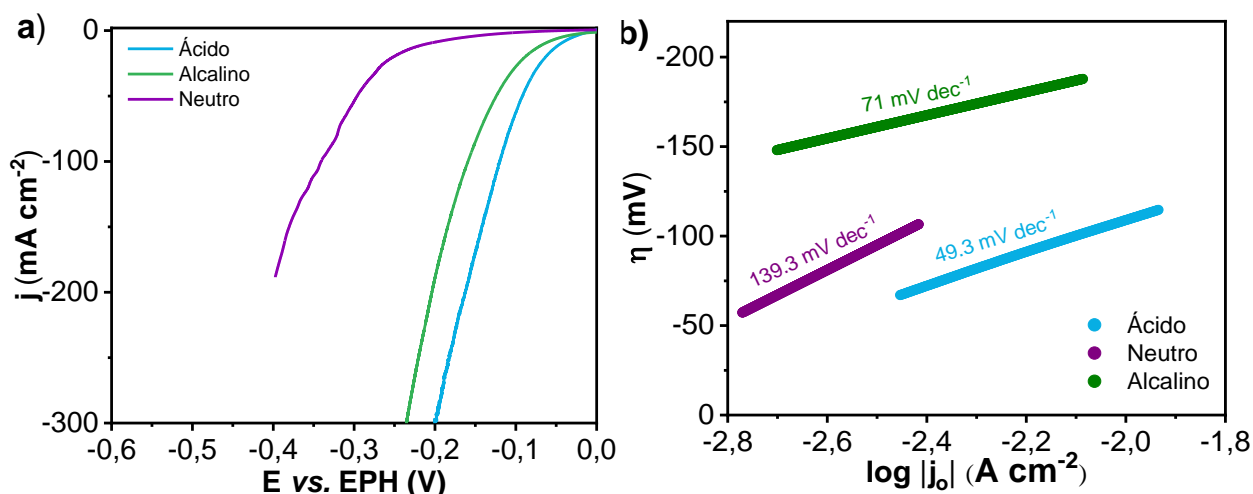


FIGURA 3. 15 – (a) Curvas de polarização, (b) Valores de sobrepotencial a -10 , -50 e -100 mA cm^{-2} e (c) Gráfico de Tafel para o eletrodo de Ni-P otimizada obtida em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato salino e $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$.

A análise dos coeficientes de Tafel (FIGURA 3.15b) indica que o mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio segue o modelo *Volmer-Heyrovsky* para em todos os valores de pHs testados ácido e alcalino, com inclinações de 49 e 71, respectivamente. O elevado coeficiente de Tafel de $139,3 \text{ mV dec}^{-1}$ observado para o meio neutro demonstra que a etapa limitante da reação é a etapa de adsorção do H (Etapa de Volmer).

A maior inclinação de Tafel observada no meio neutro sugere uma cinética mais lenta, possivelmente devido à complexidade do mecanismo da RDH, onde tanto as moléculas de água quanto os íons H_3O^+ dissociados participam na produção de H_2 .

Embora a utilização de tampões ajude a mitigar esse efeito, comparado aos eletrólitos altamente ácidos ou alcalinos, a cinética da reação em meio neutro ainda é substancialmente mais lenta devido à maior resistência oferecida pelos eletrólitos neutros. Apesar do desempenho em meio neutro ser inferior, o eletrodo de Ni-P otimizado demonstra um desempenho competitivo quando comparado a outros electrocatalisadores reportados na literatura para todos os eletrólitos analisados (TABELAS A.3, A.4 e A.5).

A área de superfície ativa eletroquímica do eletrodo 3-Ni-P também foi estimada nos diferentes eletrólitos como descrito anteriormente, as curvas voltamétricas e os valores de pseudocapacitância estão apresentados na FIGURA A.6 (APÊNDICE A) e FIGURA 3.16, respectivamente. Esses valores foram utilizados para os cálculos dos parâmetros apresentados na TABELA 3.4 que representam a atividade catalítica intrínseca do depósito de Ni-P preparado para a RDH.

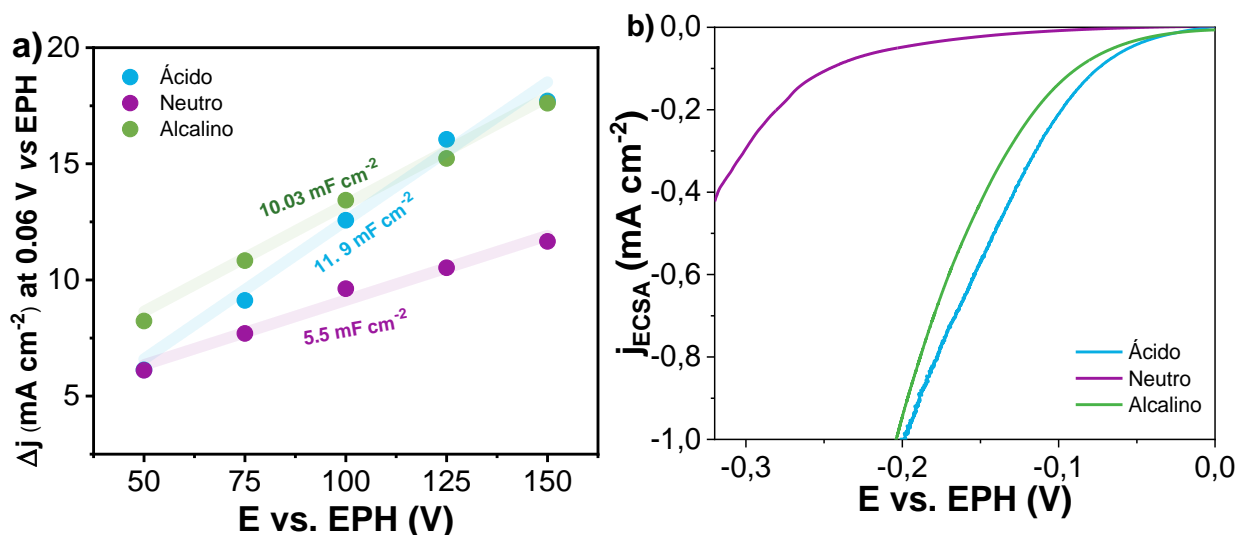


Figura 3. 16 – (a) Densidade de corrente em $0,05 \text{ V vs. EPH}$ em função da velocidade de varredura, e (b) curvas de polarização normalizadas pelos valores de ECSA para eletrodo otimizado nos diferentes eletrólitos.

Os valores de capacitância de dupla camada (C_{dl}) obtidos para o eletrodo 3-Ni-P (FIGURA 3.16a) mostram resultados semelhantes nas condições extremas de pH, com valores de $10,03 \text{ mF cm}^{-2}$ em meio alcalino e $11,9 \text{ mF cm}^{-2}$ em meio ácido. A

ECSA calculada a partir desses valores de C_{dl} também foi semelhante (TABELA 3.4), confirmando que o eletrodo eletrodepositado possui uma grande ECSA em ambos os meios, o que contribui para seu excelente desempenho eletrocatalítico. Além disso, foi realizada a normalização das curvas de voltametria de varredura linear para eliminar a contribuição da ECSA (FIGURA 3.16b). Observa-se que a atividade intrínseca do eletrodo 3-Ni-P em meios alcalino e ácido é bastante semelhante. No entanto, em condições neutras, a atividade eletrocatalítica é menor, provavelmente devido à menor condutividade do eletrólito e à cinética mais lenta da reação de desprendimento de hidrogênio.

Tabela 3. 4 – Parâmetros de análise de atividade eletrocatalítica com base nas EQUAÇÕES 3.7, 3.8 e 3.10.

Eletrólito	Ácido	Neutro	Alcalino
Pseudocapacitância (mF cm²)	11,92	5,5	10,03
FR	148,75	68,75	125,35
Sítios de superfície (cm²)	$1,73 \times 10^{17}$	$5,24 \times 10^{16}$	$1,46 \times 10^{17}$
ECSA (cm²)	297,5	137,5	250,7

A maior atividade intrínseca em meios alcalinos e ácidos é claramente demonstrada nas curvas de TOF em função do potencial aplicado apresentadas na FIGURA 3.17. Para os filmes de Ni-P, os valores de TOF variam conforme o tipo de eletrólito (ácido, alcalino ou neutro) devido às diferenças na cinética da reação e nas interações com a superfície do material. Em meios ácidos e alcalinos, a reação RDH ocorre mais rapidamente, uma vez que a maior condutividade e a abundância de prótons (H^+) ou íons hidróxido (OH^-) facilitam o processo, resultando em valores de TOF mais elevados para todos os potenciais aplicados.

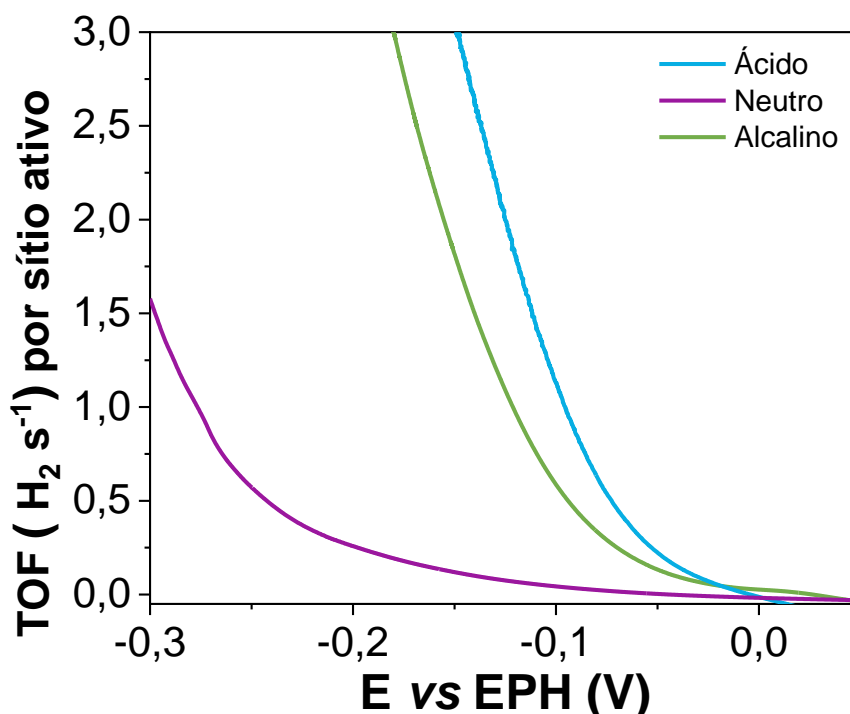


FIGURA 3. 17 – Valores de TOF em função do potencial aplicado para o eletrodo 3-Ni-P nos diferentes eletrólitos.

O eletrodo 3-Ni-P exibiu valores de TOF de $1,14 \text{ s}^{-1}$ em meio ácido, $0,59 \text{ s}^{-1}$ em meio alcalino e $0,05 \text{ s}^{-1}$ em meio neutro para o potencial de $-0,10 \text{ V vs. EPH}$. Esses elevados valores de TOF podem ser atribuídos à estrutura granular do material, que favorece uma alta densidade de sítios ativos expostos na superfície do eletrodo, resultando em um desempenho excepcional para a reação de desprendimento de hidrogênio. Essa atividade para a RDH intrinsecamente superior deve ser atribuída à estrutura granular Ni-P suportada na estrutura 3D do NF, que resulta em boa condutividade e hidrofiliabilidade favorecendo a liberação de bolhas de H_2 , especialmente em altas densidades de corrente. Tais resultados superam os valores reportados para outros catalisadores à base de fosfeto metálico, conforme ilustrado na TABELA 3.5, ressaltando o grande potencial do 3-Ni-P para aplicações em eletrolisadores e outras tecnologias de conversão de energia.

TABELA 3. 5 – Comparação dos parâmetros de TOF a -100 mV vs. EPH de catalisadores baseados em fosfeto metálico.

Cátodo	Eletrólito	TOF ₁₀₀ (s ⁻¹)	Ref
	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,14	
Ni-P	1,0 mol L ⁻¹ PBS	0,05	Este trabalho
	1,0 mol L ⁻¹ KOH	0,64	
Ni ₃ P	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0,08	163
	1,0 mol L ⁻¹ KOH	1.4x10 ⁻³	
CoP/Ni ₅ P ₄ /CoP	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,22	164
Co ₂ P/RGO	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0,5	165
	1,0 mol L ⁻¹ KOH	0,62	
CoS Ni P	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,26	166
Ni _x P _y -325	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,6	167
Ni-P	1,0 mol L ⁻¹ KOH	0,8	168
	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0,09	
Ni ₂ P-Ni ₁₂ P ₅ @Ni ₃ S ₂ /NF	1,0 mol L ⁻¹ PBS	0,06	169
	1,0 mol L ⁻¹ KOH	0,15	

A estabilidade do eletrodo 3-Ni-P em uma ampla faixa de pH foi avaliada por eletrólise contínua a uma densidade de corrente de -100 mA cm^{-2} (FIGURA 3.18). Em meio ácido, observou-se uma flutuação do sobrepotencial após 12 horas de operação com uma taxa de aumento no sobrepotencial de $4,75 \text{ mV h}^{-1}$, fenômeno que não ocorreu durante os testes em condições alcalinas e neutras que apresentaram taxa no aumento no sobrepotencial de apenas $0,12$ e $0,09 \text{ mV h}^{-1}$, respectivamente.

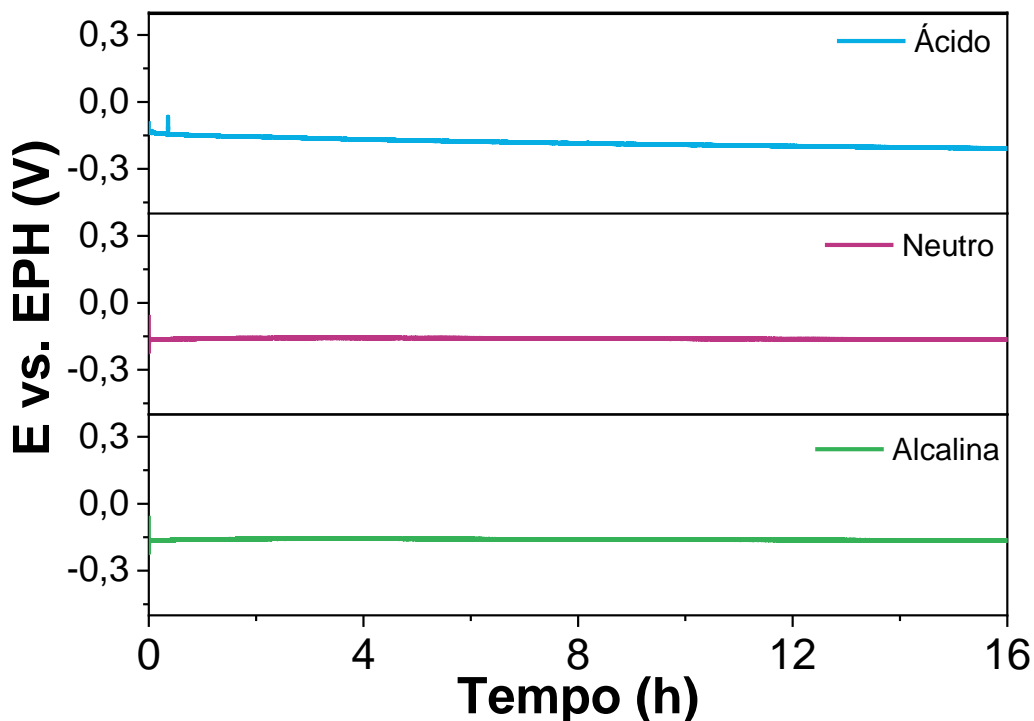


FIGURA 3. 18 – Teste de estabilidade a corrente constante de -100 mA cm^{-2} dos eletrodos 3-Ni-P em e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, PBS $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A análise das superfícies do filme NF/ 3-Ni-P após a eletrólise contínua foi realizada por meio de MEV e XPS. As imagens de MEV pós-eletrólise (FIGURA 3.19) revelaram, no eletrodo testado em eletrólito ácido, a exposição do substrato de espuma de Ni, sugerindo uma perda significativa de material durante o processo. Essa hipótese foi corroborada pela análise XPS, que não detectou picos relacionados a espécies de fósforo (FIGURA 3.20), indicando uma degradação considerável do filme.

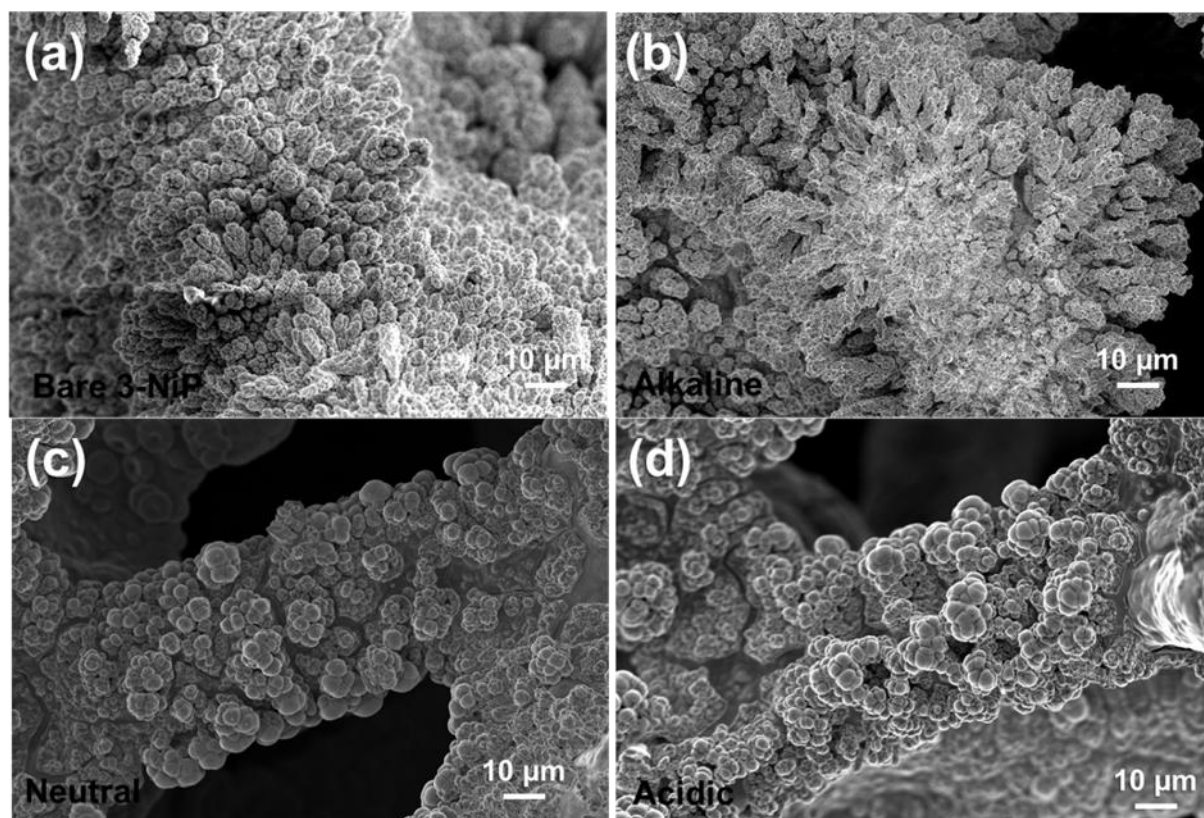


FIGURA 3. 19 – Imagens de microscopia eletrônica varredura para o catalisador de Ni-P preparado na condição otimizada antes (a) e após teste de estabilidade em: (b) eletrólito alcalino, (c) eletrólito neutro e (d) eletrólito ácido.

Em meio neutro, a morfologia do eletrodo manteve-se predominantemente composta por microesferas, com uma leve perda de material observada (FIGURA 19). Essa alteração estrutural aparenta estar associada a uma reorganização do filme, sem impacto significativo na estabilidade do fosfeto de níquel. A análise XPS pós-eletrólise (FIGURA 3.20c-d) reforçou a integridade do filme, como indicado pelos espectros de alta resolução de Ni 2p, que exibiram picos referentes aos íons Ni^{2+} e Ni^{3+} , além da manutenção da ligação P-Ni nos espectros de P 2p (FIGURA 3.20d).

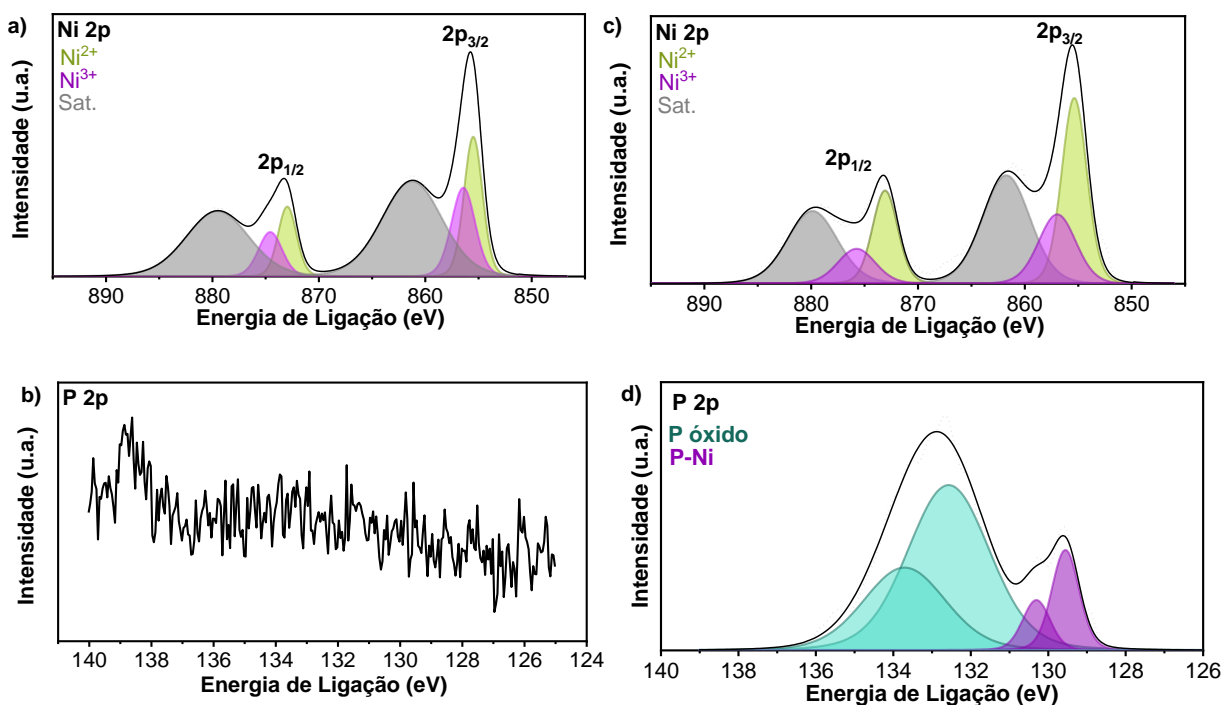


FIGURA 3. 20 – Espectro de XPS de alta resolução na região do Ni 2p e de alta 2p do P para o filme de fosfeto de níquel preparado na condição otimizada pós-teste de estabilidade: (a-b) em eletrólito ácido e (c-d) em eletrólito neutro.

As TABELAS A.3, A.4 e A.5 indicam que o eletrodo 3-Ni-P apresentou um desempenho eletrocatalítico superior em comparação com a maioria dos catalisadores de fosfeto de níquel eletrodepositados relacionados na literatura. Além disso, o desempenho do eletrodo foi comparável a catalisadores fabricados por métodos mais complexos, que envolvem múltiplas etapas e tratamento térmico de elevadas temperaturas. Assim, o eletrodo NF/ 3-Ni-P eletrodepositado demonstrou excelentes características para aplicação em HER em uma ampla faixa de pH.

3.1.5 Considerações parciais

Em resumo, foi sintetizado com sucesso um eletrodo de NF/ Ni-P altamente eficiente por meio de eletrodeposição em uma única etapa com alta densidade de corrente. A concentração de cloreto de níquel no banho de deposição teve um impacto direto na composição do depósito e no desempenho do eletrodo de Ni-P. Uma concentração ótima de níquel resulta em desempenho superior, com baixos

sobrepotenciais em uma ampla faixa de pH. O desempenho destacado do eletrodo NF/3-Ni-P é atribuído à sua grande área de superfície eletroquímica e rugosidade, que favorecem uma melhor interação com o eletrólito. O 3-Ni-P demonstra uma eficiência notável na RDH, com baixos sobrepotenciais e alta durabilidade em uma ampla faixa de pH. Além disso, o eletrodo de 3-Ni-P depositado apresentou atividade eletrocatalítica superior em condições de pH universal, comparado a outros catalisadores baseados em fosfeto de níquel descritos na literatura, que foram sintetizados por meio de múltiplas etapas e tratamento térmico. Este trabalho destaca que a eletrodeposição é uma excelente abordagem para desenvolver eletrocatalisadores de Ni-P relativamente estáveis para a RDH em condições de pH universal.

3.2 Eletrodos de Ni–P funcionalizados com δ -FeOOH: alta eficiência na redução de nitrato à amônia

Nesta seção, serão apresentados os resultados experimentais obtidos durante o meu estágio de pesquisa no exterior (BEPE-FAPESP). Na seção anterior, foi destacado o excelente desempenho do eletrodo de fosfeto de níquel eletrodepositado na RDH em eletrólitos alcalinos e neutros. Aproveitando a elevada atividade catalítica desses eletrodos para RDH e sua capacidade de formar hidrogênio adsorvido (H_{ads}), exploramos a aplicação desses eletrodos na $eRNO_3$ ¹⁷⁰. A idéia foi utilizar a capacidade de formação de H_{ads} dos eletrodos Ni–P para facilitar a etapa de hidrogenação dos intermediários NO_x durante a reação de redução de nitrato. Para mitigar a predominância da RDH, adotou-se a modificação superficial dos filmes de fosfeto de níquel com δ -FeOOH, uma estratégia baseada em evidências experimentais e teóricas reportadas na literatura^{171 172} que sugerem uma forte interação (adsorção e estabilização) entre o δ -FeOOH e os intermediários NO_x .

3.2.1 Síntese e caracterização estrutural

Neste trabalho, utilizou-se papel de carbono (CP) como substrato para a eletrodeposição dos filmes de fosfeto de níquel. A escolha do papel de carbono foi motivada não apenas por seu menor custo, mas também pela tentativa de minimizar a RDH devido à maior hidrofobicidade do substrato. A técnica de eletrodeposição foi ajustada para voltametria cíclica, pois o método cronoamperométrico não proporcionou depósitos uniformes.

O crescimento dos filmes de Ni-P no papel de carbono foi realizado por voltametria cíclica, em um banho de deposição contendo cloreto de níquel e hipofosfito de sódio, aplicando 80 ciclos a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos da eletrodeposição de Ni-P, apresentados na FIGURA 3.21, mostram picos de redução associados à formação do fosfeto de níquel, semelhante ao observado nos estudos exploratórios com *Ni foam* (seção 3.1.1). A evolução dos picos de deposição acompanha o surgimento de um filme acinzentado sobre o papel de carbono.

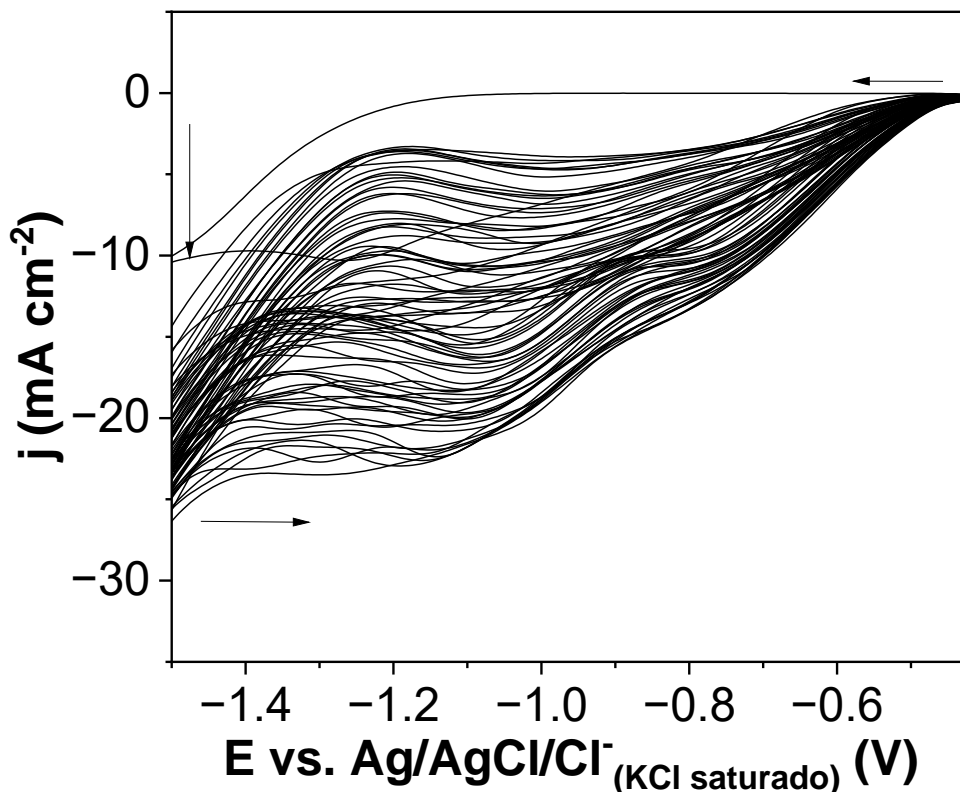


FIGURA 3. 21 – Voltamogramas cíclicos representativos da deposição do Ni-P no substrato de papel de carbono em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_2 e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Após a eletrodeposição, os eletrodos CP/ Ni-P foram modificados superficialmente com a adição de uma suspensão de $\delta\text{-FeOOH}$ em etilenoglicol contendo etil celulose como *binder*. O oxi-hidróxido de ferro foi sintetizado por um método assistido por ultrassom, onde íons Fe^{2+} foram precipitados pela adição de hidróxido de sódio^{173,174}, resultando na formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que foi parcialmente oxidado com a adição de peróxido de hidrogênio para formação da fase FeOOH , conforme mostrado na FIGURA 3.22.

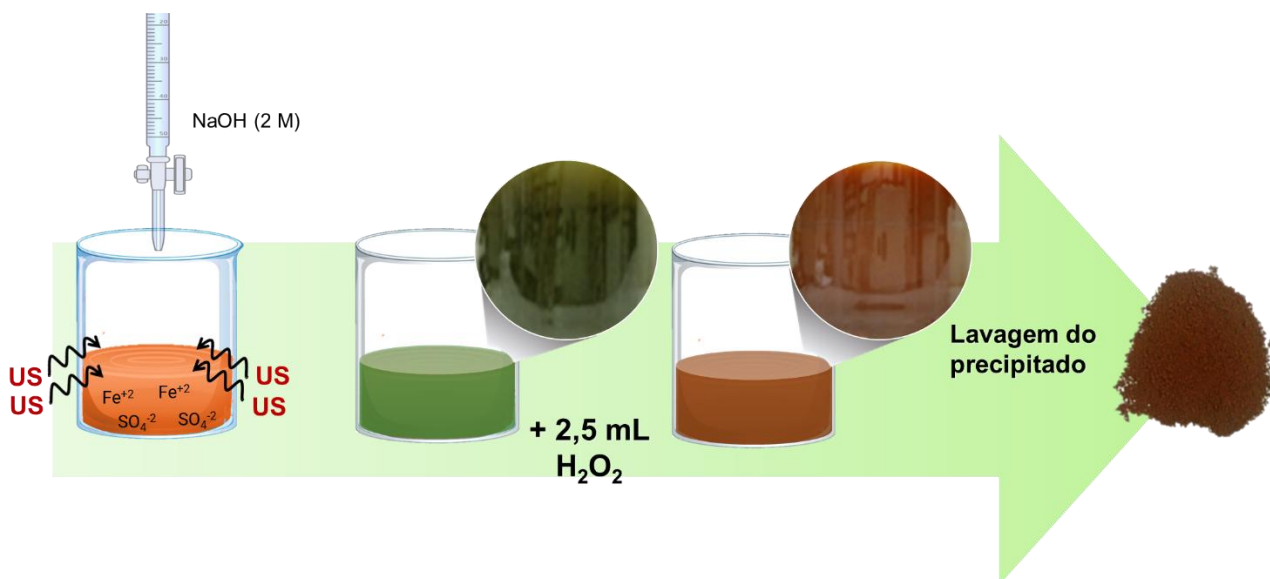


FIGURA 3. 22 – Representação esquemática da síntese do δ -FeOOH.

As caracterizações cristalográficas do FeOOH sintetizado e dos filmes de fosfato de níquel foram realizadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X. O difratograma de DRX para o FeOOH (vide FIGURA 3.23) revelaram picos de difração característicos nos planos (100), (002), (102) e (110), que foram indexados à fase δ -FeOOH¹⁷⁵, de acordo com o arquivo JCPDS No. 00-013-0518. O alargamento observado dos picos de difração indica que o material obtido possui tamanho de cristalito pequeno.

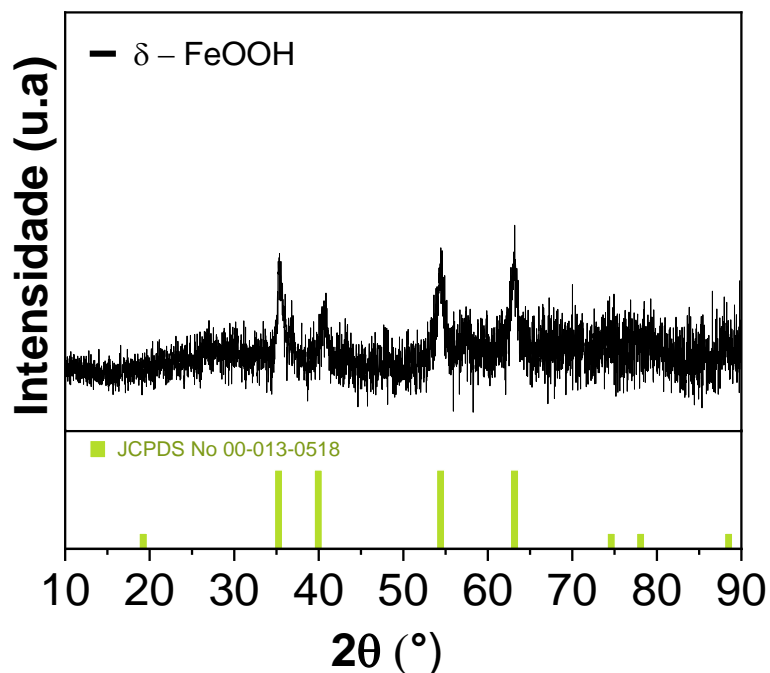


FIGURA 3. 23 – Difratoograma do FeOOH. Na região inferior estão dispostos os padrões de δ -FeOOH (JCPDS No. 00-013-0518).

Conforme demonstrado no capítulo anterior, apesar de os filmes de fosfato de níquel apresentarem baixa cristalinidade, é possível identificar a presença de regiões cristalinas por MET. Deste modo, com o objetivo de confirmar a incorporação de fósforo na estrutura do material depositado e investigar a fase cristalina obtida, fez-se o tratamento térmico em baixa temperatura sob atmosfera redutora. Este procedimento visou evitar a oxidação do depósito e promover a cristalização do material. A escolha da temperatura foi baseada em uma análise detalhada da literatura, garantindo que fosse suficiente para induzir a cristalização do filme eletrodepositado, sem induzir a mudança de fase. Assim, o eletrodo foi submetido a um tratamento térmico a 350°C em atmosfera de argônio por 2h. Os difratogramas de raios-X para o material amorfo e tratado termicamente estão apresentados na FIGURA 3.24.

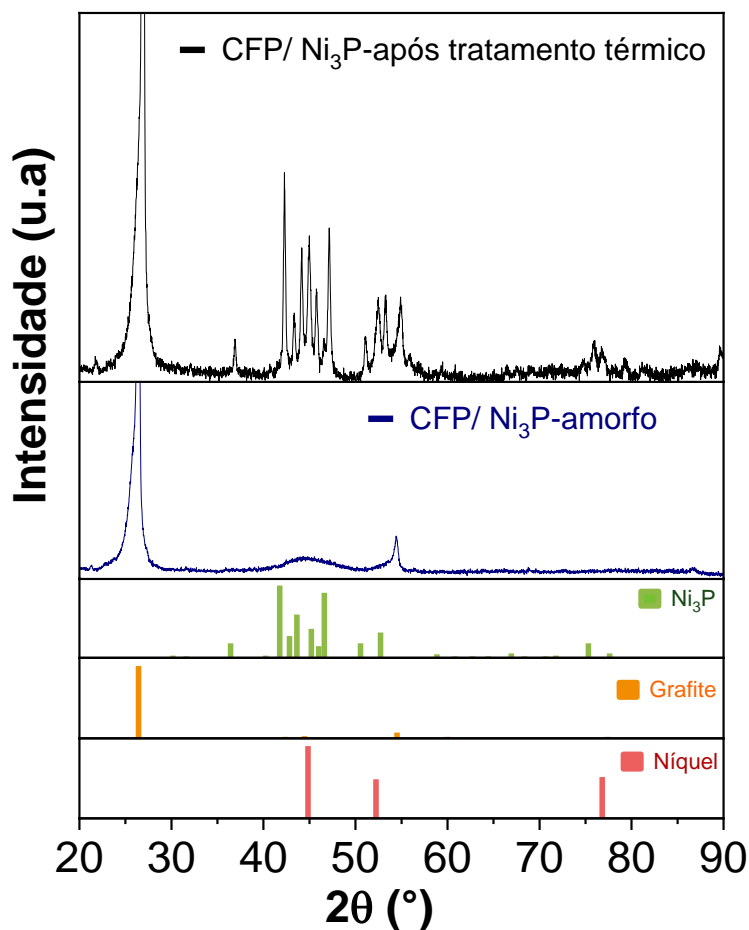


FIGURA 3. 24 – Difratograma do filme de Ni-P preparado em substrato de papel de carbono. Na região inferior estão dispostos os padrões de Ni (JCPDS No. 00-003-1051), Ni₃P (JCPDS No. 00-034-0501) e grafite (JCPDS No. 00-008-0415).

Os padrões de DRX do eletrodo fabricado pela deposição de Ni-P sobre papel de carbono Toray apresentados na FIGURA 3.24, revelaram picos de difração característicos do substrato, além de uma pequena ondulação entre 40° e 60°, indicando a presença de uma fase amorfa ou de cristais com tamanho de grão muito pequeno¹⁷⁶. Essa fraca cristalinidade, também foi verificada nos filmes depositados sob *Ni foam* (Capítulo 3.1), e é característica da metodologia empregada para a síntese dos fosfetos de níquel. Após o tratamento térmico, observou-se um aumento significativo na cristalinidade do filme (FIGURA 3.24). Os picos de difração na faixa de 35° a 55° foram indexados à fase cristalina Ni₃P¹⁷⁷ (JCPDS No. 00-034-0501), confirmando a formação

de fosfeto de níquel. A presença de picos de difração de níquel metálico pode ser explicada pela baixa incorporação de fósforo durante o processo de eletrodeposição ou pela decomposição parcial do Ni_3P durante o aquecimento^{178,179}.

Os eletrodos de Ni-P amorfos com e sem a modificação superficial com o $\delta\text{-FeOOH}$ foram caracterizados por espectroscopia Raman (FIGURA 3.25). O eletrodo de fosfeto de níquel amorfo não apresentou modos vibracionais aparentes, reforçando a amorficidade do material sintetizado. Os espectros Raman obtidos para o eletrodo modificado com o oxi-hidróxido de ferro, apresentaram as bandas típicas da fase $\delta\text{-FeOOH}$ (297 , 400 e 664 cm^{-1})¹⁸⁰, corroborando com o difratograma de DRX que exibiram picos da fase delta oxi-hidróxido de ferro. Além disso, foi possível verificar uma banda em 494 cm^{-1} foi atribuída à vibração de Ni-O¹⁸¹, formada pela interação entre o Ni metálico na superfície com o oxihidróxido.

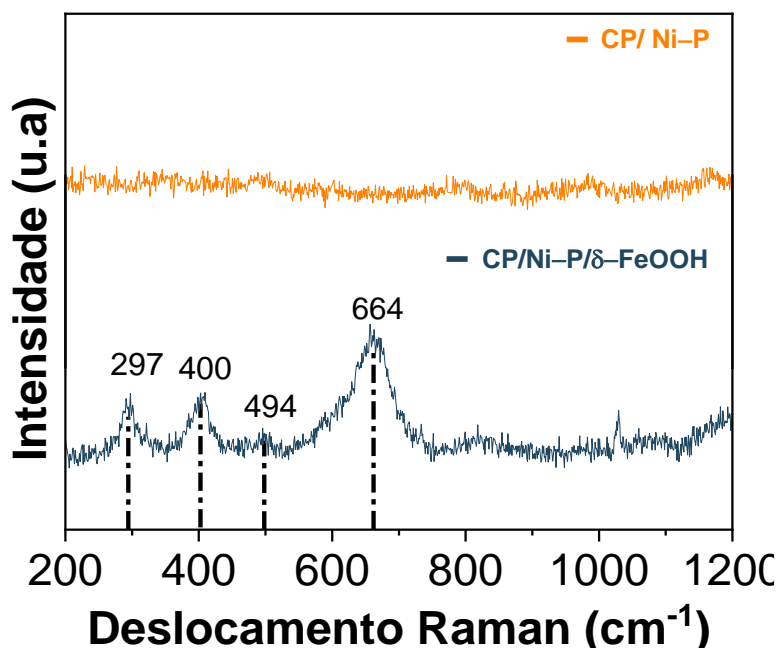


FIGURA 3. 25 – Espectros Raman para o eletrodo CP/ Ni-P e CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$.

As morfologias dos eletrodos de fosfeto de níquel (CP/ Ni-P) e dos eletrodos modificados com o $\delta\text{-FeOOH}$ (CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$) foram analisadas por meio

de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e as imagens obtidas estão apresentadas na FIGURA 3.25.

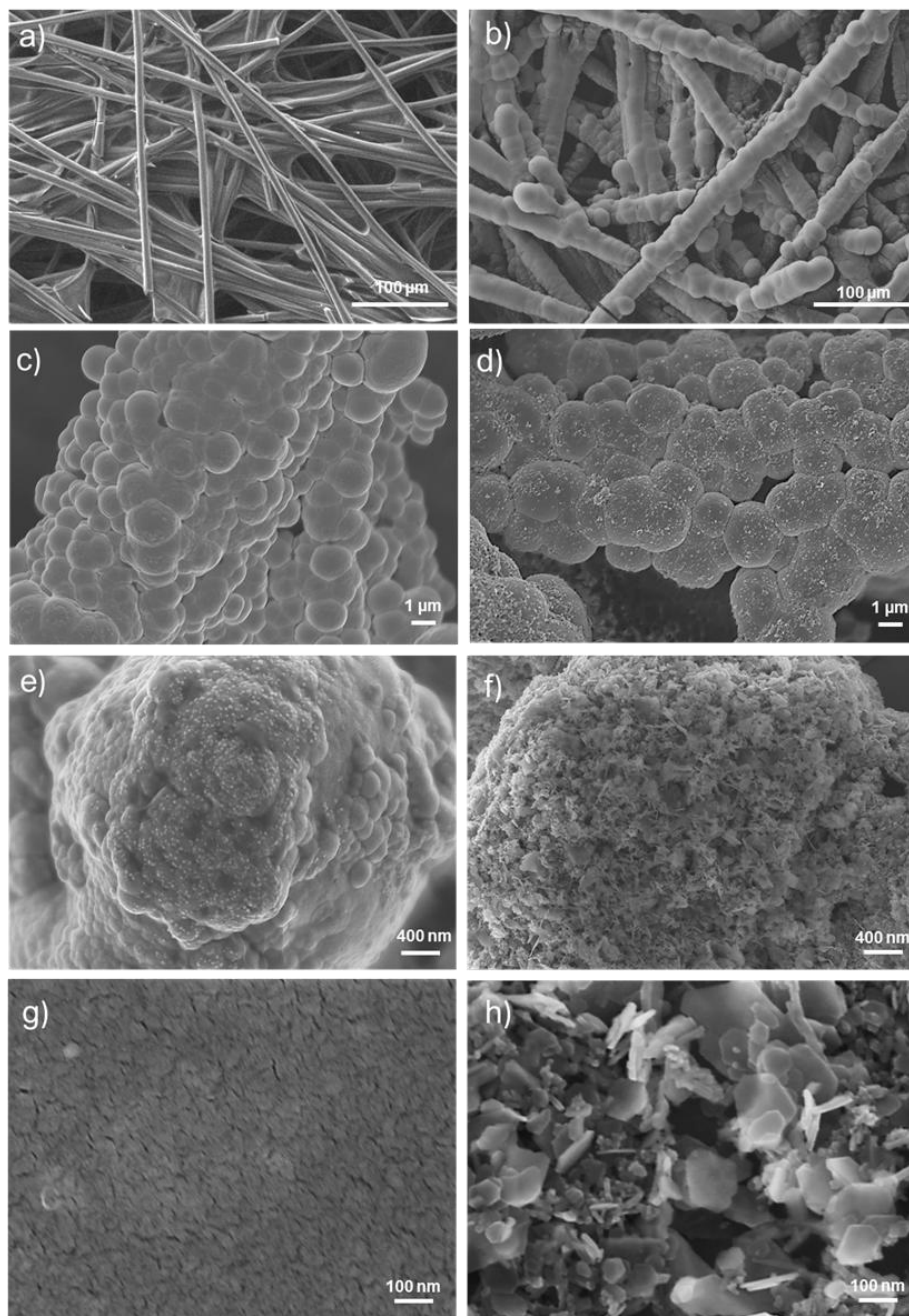


FIGURA 3. 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para os eletrodos (a) Papel de carbono sem modificação (CP), (b, c, e, g) CP/ Ni-P e (d, f, h) CP/ Ni-P/ δ -FeOOH.

As FIGURAS 3.26b e 3.26c mostram que o filme de fosfeto de níquel é composto por micropartículas esféricas que formam um revestimento uniforme sobre as fibras do papel de carbono (FIGURA 3.26a). As imagens MEV do eletrodo modificado com FeOOH (FIGURA 3.26d) revelaram a presença do δ -FeOOH, distribuídas de forma homogênea sobre o depósito de fosfeto de níquel. Em imagens com maior ampliação (Figuras 3.26 f-h), é possível observar que o δ -FeOOH possui morfologia de nanoplacas de que cobrem completamente a estrutura granular dos filmes de fosfeto de níquel (FIGURAS 3.26 g-h)

A análise de mapeamento elemental do filme de Ni–P amorfo decorado com as nanoplacas de δ -FeOOH (FIGURA 3.27) demonstra a distribuição homogênea dos elementos Fe, O, Ni e P no eletrodo CP/ Ni–P/ δ -FeOOH. A partir dos espectros de energia dispersiva de raios X (FIGURA A.7), foi possível estimar a razão elemental média Ni/P no depósito de fosfeto de níquel, que resultou em 2,68. Esse valor sugere que o material está próximo da fase Ni_3P , conforme indicado nas análises de difração de raios X pós-tratamento térmico do filme.

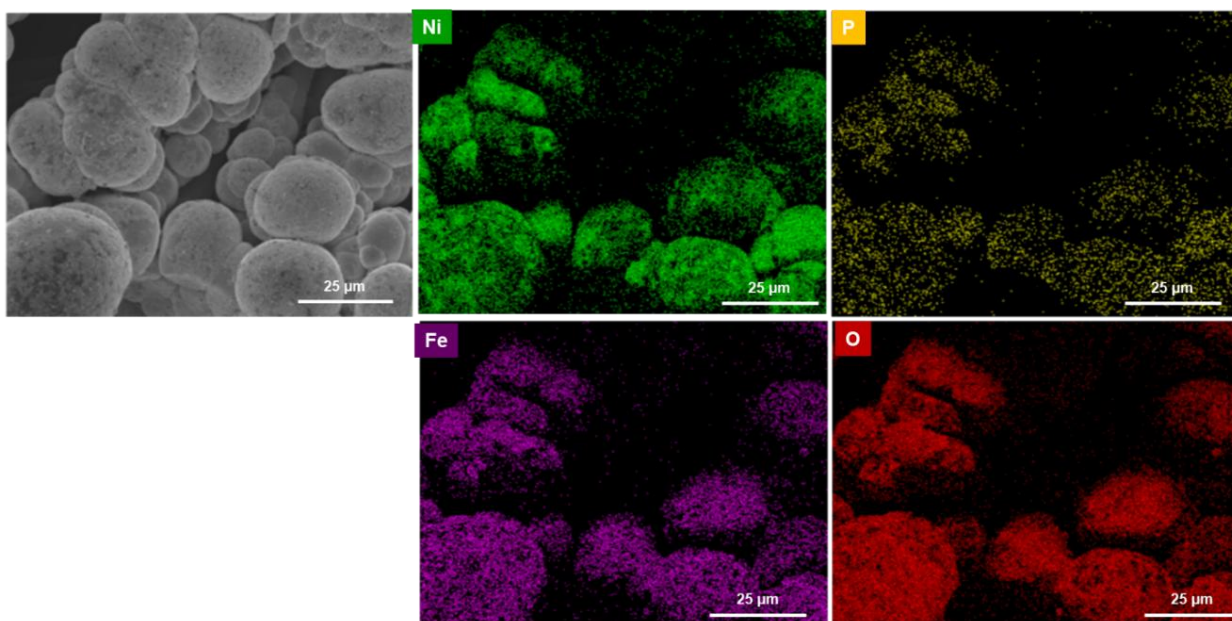


FIGURA 3. 27 – Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDS de Ni, P, Fe e O para o eletrodo CP/ Ni–P/ δ -FeOOH.

A estrutura e morfologia das nanoplacas de δ -FeOOH sintetizadas foram caracterizadas adicionalmente por microscopia de transmissão de alta resolução. A imagem MET (FIGURA 3.28a-b) confirmou a estrutura lamelar das amostras de δ -FeOOH, que apresentaram uma morfologia em forma de nanoplacas. As franjas de rede observadas na FIGURA 3.28c foram indexadas à fase δ -FeOOH, com espaçamentos interplanares de 0,23 nm e 0,26 nm correspondentes às facetas (002) e (100)¹⁸⁰, respectivamente, confirmando obtenção da fase delta oxi-hidróxido de ferro.

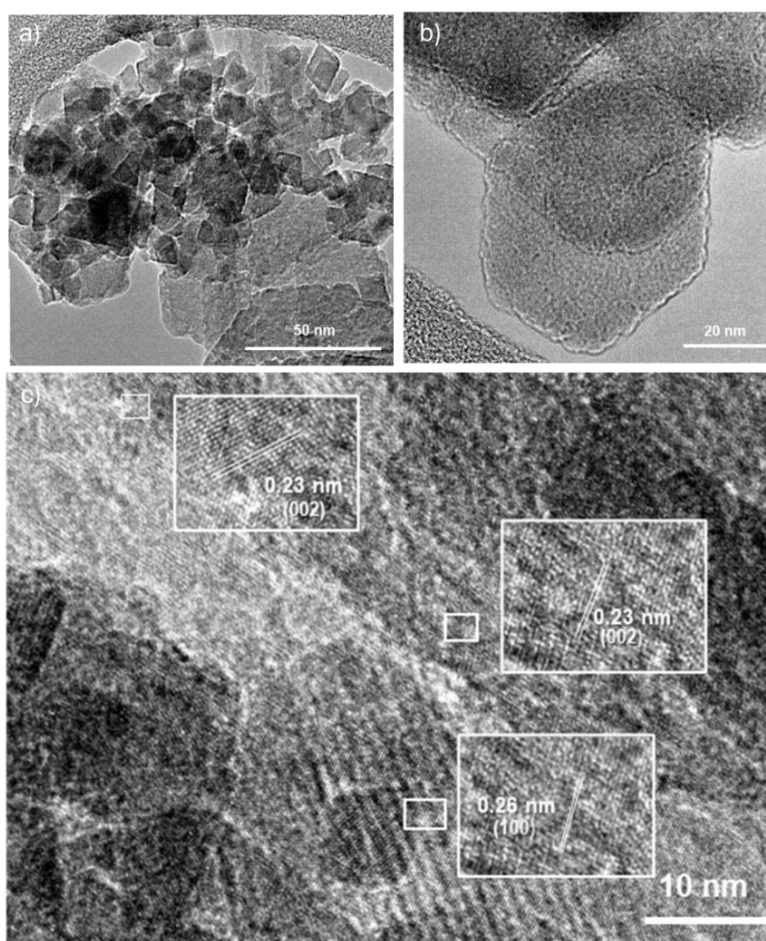


FIGURA 3. 28 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. para as nanoplacas FeOOH sintetizadas.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução confirma a baixa cristalinidade do fosfato de níquel, previamente observada em filmes eletrodepositados de fosfato metálico^{176,179}. As imagens revelaram a presença de poucas

microrregiões cristalinas (FIGURA 3.29a). Na amostra de fosfeto de níquel de baixa cristalinidade, foi indexado um espaçamento interplanar de 0,246 nm, correspondente à faceta (231) do $\text{Ni}_3\text{P}^{182}$ (FIGURA 3.29b), indicando a presença de regiões com fase monocristalina de fosfeto de níquel. Além disso, a fase identificada nas imagens HRTEM das microrregiões cristalinas corresponde ao padrão de DRX do fosfeto de níquel tratado termicamente, reforçando que, embora o filme eletrodepositado apresente baixa cristalinidade, existem regiões cristalinas localizadas.

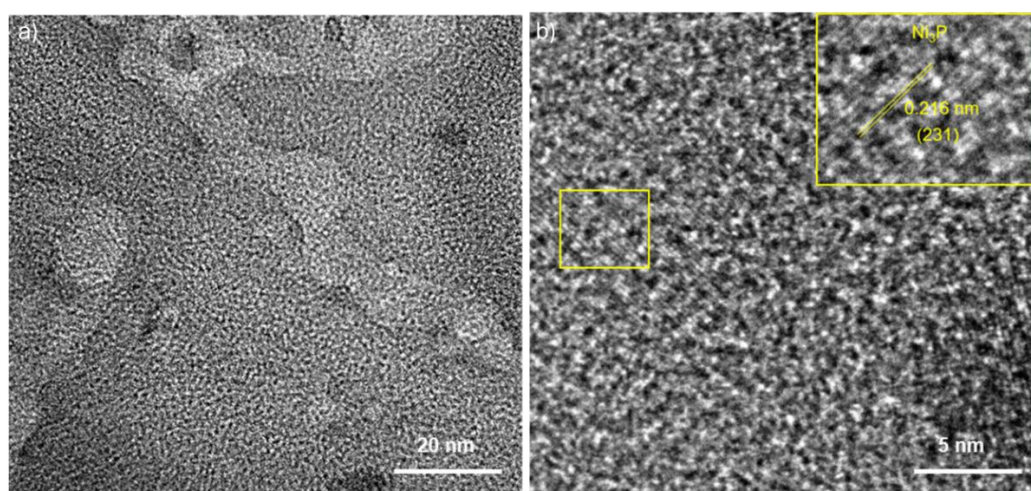


FIGURA 3. 29 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução para o filme de fosfeto de níquel depositado.

A composição elementar da superfície do eletrodo CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$ foi determinada a partir de análise de XPS. O espectro *survey* (FIGURA A.8) confirmou a presença de níquel, ferro, oxigênio e fósforo na amostra. Os espectros de alta resolução de Ni 2p, P 2p, Fe 2p e O 1s (FIGURAS 3.30a-d) permitiram uma análise detalhada dos estados de oxidação e das ligações químicas presentes na superfície.

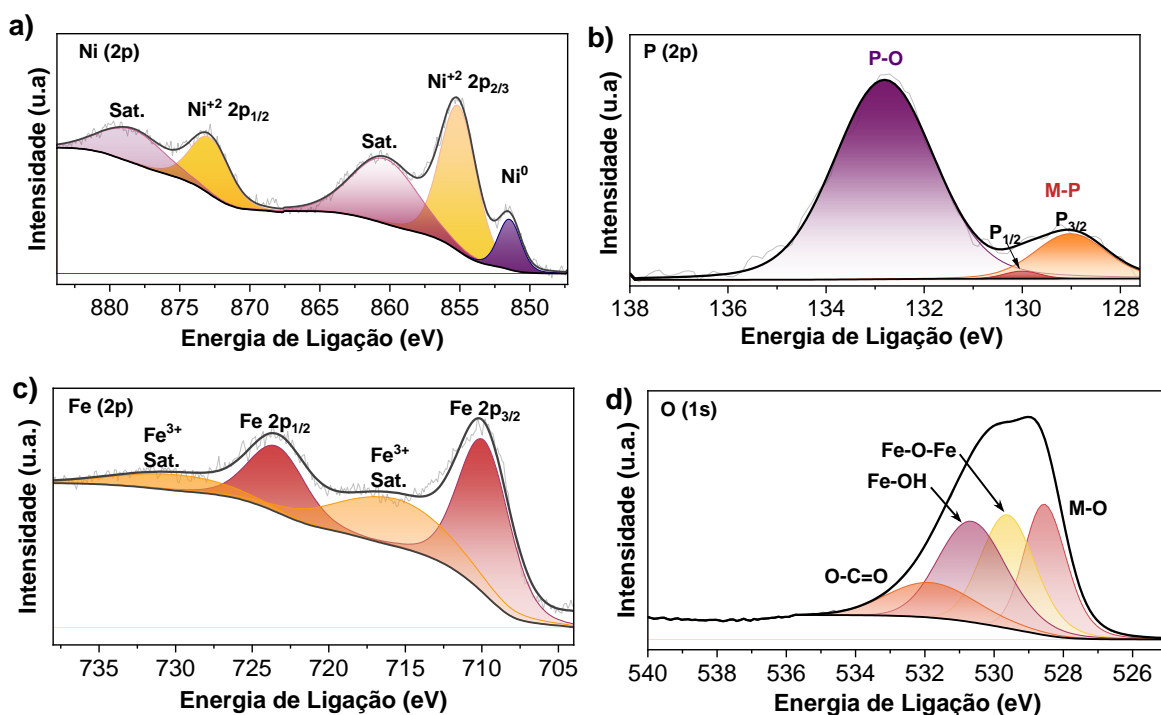


FIGURA 3. 30 – Espectro de XPS de alta resolução na região do Ni 2p (a), P 2p (b), Fe 2p (c) e O 1s (d) para o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH.

O espectro de Ni 2p (FIGURA 3.30a) apresenta dois picos principais de spin-órbita em 855,3 e 873,1 eV, atribuídos ao Ni^{2+} ¹⁸³, acompanhados por picos satélites em 860,5 e 879 eV ¹⁸⁴. O duplete em 851,2 eV é atribuído ao Ni^0 , devido à interação do níquel metálico com as espécies metaloides Ni-P na amostra ^{184,185}, conforme relatado por outros autores para amostras de Ni_3P ^{183,186}. A deconvolução do espectro de P 2p (FIGURA 3.30 b) apresentou dois picos principais em 129,0 eV e 130,1 eV, atribuídos aos componentes de spin-órbita $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ das ligações Ni-P, respectivamente. A presença desses picos confirma a formação da fase Ni_3P . Um pico adicional em 132,8 eV foi atribuído às ligações P-O, resultado da oxidação superficial do fósforo após a exposição ao ar.

O espectro de alta resolução de Fe 2p (FIGURA 3.30c) apresenta dois picos principais de spin-órbita em 723,6 e 709,9 eV, atribuídos ao Fe^{3+} , acompanhado por picos satélites em 716,5 e 730,6 eV ¹⁸⁴. O espectro de O 1s (FIGURA 3.30d) revela a presença de múltiplas espécies de oxigênio. O pico em 532,1 eV é atribuído ao oxigênio ligado a carbono (O-C=O) atribuído ao *binder* etil celulose, enquanto os picos em 530,9 eV e

529,8 eV são atribuídos ao oxigênio em grupos hidroxila (Fe–OH) e nas ligações Fe–O–Fe do δ -FeOOH, respectivamente^{187,188}. O pico em 528,8 eV, identificado como M–O, é provavelmente atribuído a uma combinação de ligações Fe–O do δ -FeOOH e Ni–O, resultante da interação entre o óxido de ferro e o composto de níquel-fósforo^{189,190}. Essa atribuição é corroborada pelo aparecimento do modo vibracional associada a ligação Ni–O no espectro Raman da FIGURA 3.25.

3.2.2 Avaliação da atividade catalítica para $e\text{RNO}_3$

Os experimentos de redução eletroquímica de nitrato foram realizados em uma célula eletroquímica tipo H, sob condições de temperatura ambiente. A atividade eletrocatalítica dos eletrodos preparados foi avaliada inicialmente através do registro de curvas de polarização por varredura linear em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH, com e sem a adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 . As curvas de polarização obtidas estão apresentadas na FIGURA 3.31.

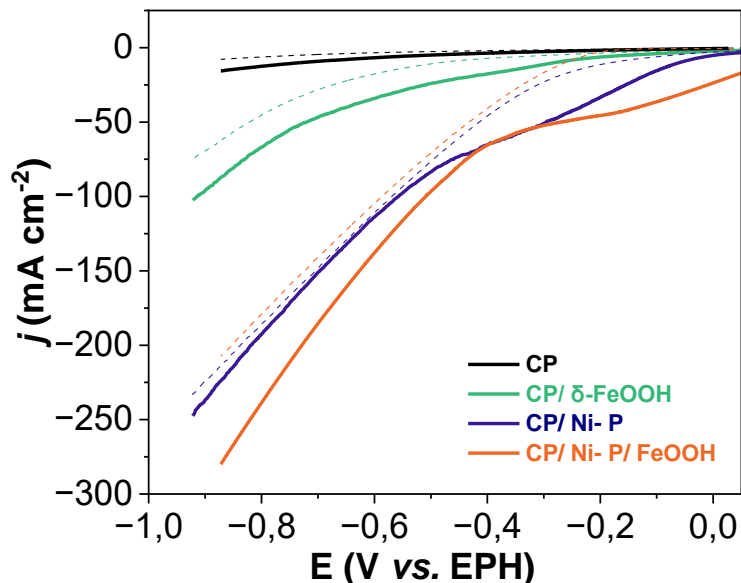


FIGURA 3. 31 – Curvas de polarização dos eletrodos preparados e do substrato a 5 mV s^{-1} em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH com (linhas cheias) e sem adição (linhas tracejadas) de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 .

A FIGURA 3.31 apresenta o aumento pronunciado na densidade de corrente e um deslocamento significativo no potencial *onset* para potenciais mais

positivos com a adição de KNO_3 para todos os eletrodos avaliados. Em contrapartida, o papel de carbono exibiu um aumento insignificante, indicando baixa atividade catalítica para a redução de nitrato, o que confirma que a atividade observada está diretamente relacionada aos catalisadores depositados. Os eletrodos individuais de Ni–P e $\delta\text{-FeOOH}$ apresentaram comportamentos eletroquímicos distintos com a presença de íons nitrato na solução. O eletrodo Ni–P demonstrou uma densidade de corrente significativamente maior em comparação com a amostra de $\delta\text{-FeOOH}$. No entanto, o deslocamento positivo no potencial de *onset* não foi tão expressivo quanto no eletrodo de $\delta\text{-FeOOH}$, sugerindo uma seletividade diferente a eRNO_3 .

Na ausência de nitrato no eletrólito (conforme indicado pelas linhas tracejadas na FIGURA 3.31), o eletrodo individual CP/ Ni–P apresentou o melhor desempenho para a reação de desprendimento de hidrogênio, com um sobrepotencial de -165 mV para -10 mA cm^{-2} , em comparação com -240 mV para o eletrodo CFP/ Ni–P/ $\delta\text{-FeOOH}$. O eletrodo de $\delta\text{-FeOOH}$ mostrou o pior desempenho para RDH, comportamento esperado para oxi-hidróxidos, que tendem a ter uma ligação mais forte de hidrogênio com o grupo O-H na superfície, resultando em cinética lenta na etapa de desprendimento de H_2 . Em comparação com os eletrodos individuais, o eletrodo CP/ Ni–P/ $\delta\text{-FeOOH}$ apresentou a maior densidade de corrente no eletrólito de $\text{KOH}+\text{KNO}_3$ e uma mudança mais significativa no potencial de *onset*, sugerindo uma capacidade catalítica superior para a conversão de nitrato.

Os valores de pseudocapacitância foram estimados para estudar o efeito da adição das nanoplaquetas de $\delta\text{-FeOOH}$ na área de superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo depositado de Ni–P. Os voltamogramas cíclicos registrados para estimativa da C_{dl} dos eletrodos CP/ Ni–P e CP/ Ni–P/ $\delta\text{-FeOOH}$ são apresentados na FIGURA 3.32a e 3.32b, respectivamente.

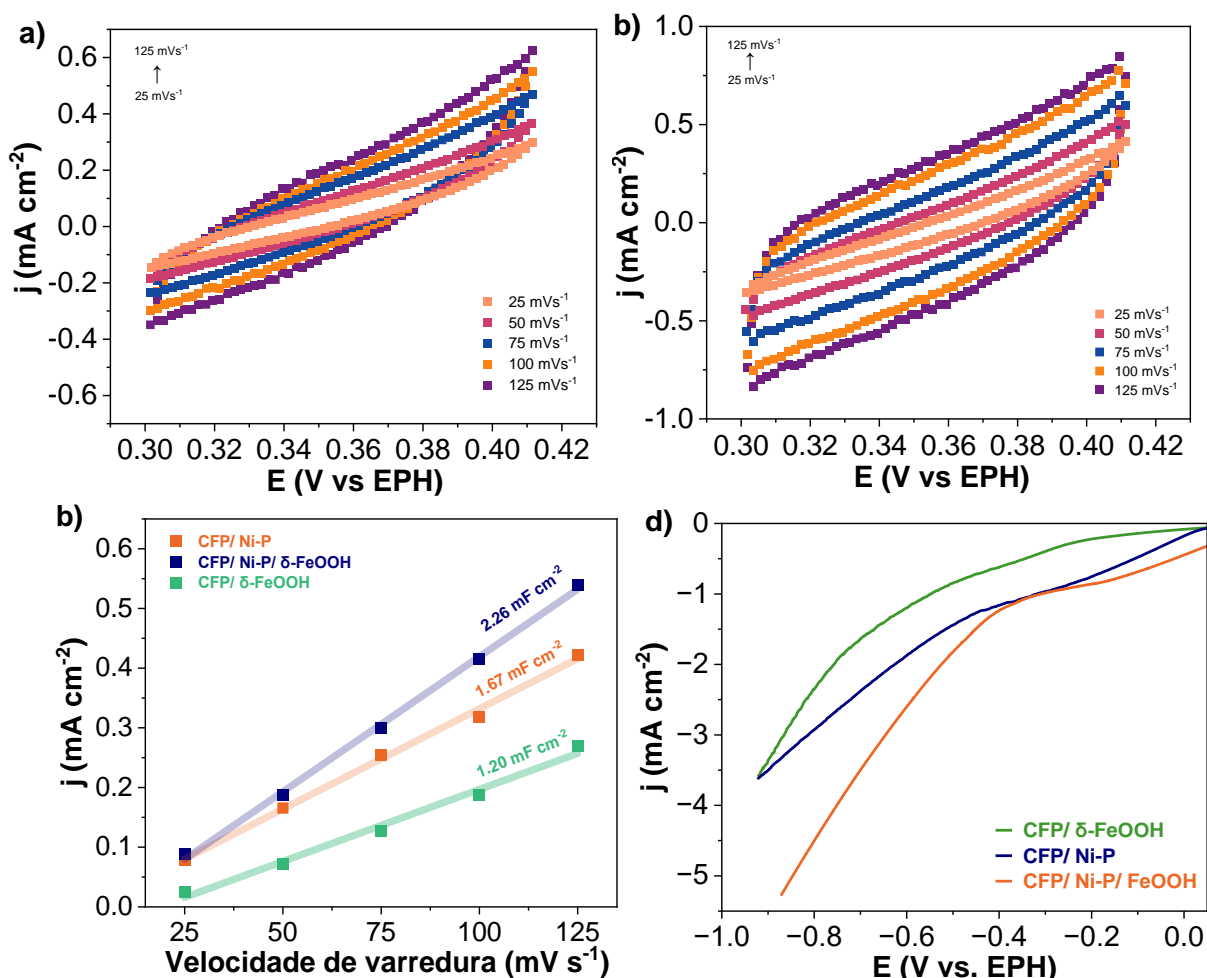


FIGURA 3.32 – Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo: (a) CP/ Ni-P e (b) CP/ Ni-P/ δ-FeOOH. (c) Densidade de corrente em 0,05 V vs. EPH em função da velocidade de varredura, (d) curvas de polarização normalizadas pelos valores de ECSA.

Com base nos valores C_{dl} estimados e apresentados na FIGURA 3.32c, verifica-se que o eletrodo CP/ Ni-P/ δ-FeOOH apresentou uma área de superfície eletroquimicamente ativa de 55 cm², um pequeno aumento em comparação com os eletrodos individuais CP/ Ni-P (41,7 cm²) e CFP/δ-FeOOH (30 cm²). Esses resultados indicam que a integração dos dois catalisadores (Ni-P e δ-FeOOH) no eletrodo CP /Ni-P/ δ-FeOOH promovem o aumento da atividade catalítica para a reação de redução de nitrato por um aumento da área superficial além da maior capacidade de adsorção do nitrato na superfície. Também, as curvas de polarização normalizadas pela ECSA,

mostradas na FIGURA 3.32d, evidenciam que o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH apresenta uma densidade de corrente maior ao longo da faixa de potenciais investigada. Isso confirma que o eletrodo heteroestruturado possui uma atividade eletrocatalítica superior, contribuindo para um desempenho mais eficiente na $e\text{RNO}_3$.

A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) revela uma importante melhora no desempenho eletrocatalítico com a incorporação de nanoplaquetas de δ -FeOOH ao eletrodo de Ni-P (FIGURA 3.33). Observa-se uma diminuição no tamanho do semi-círculo no diagrama de Nyquist, na presença de nitrato, indicando uma menor resistência de transferência de carga para a reação de redução desta espécie. Esse resultado sugere que a integração de δ -FeOOH facilita o processo de transferência de carga, tornando a reação mais eficiente.

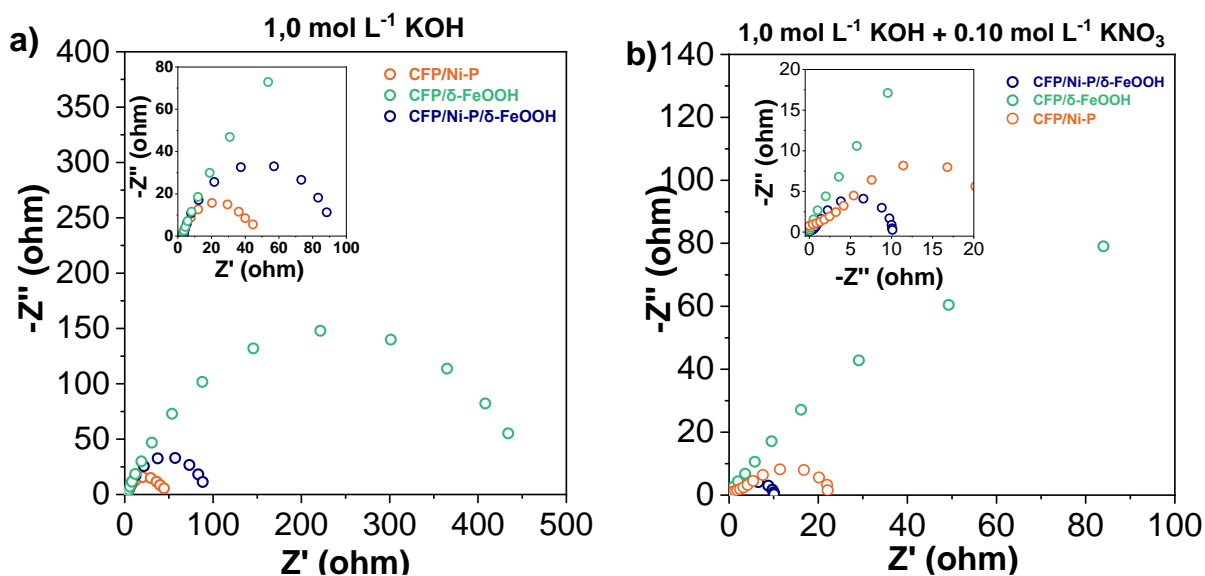


FIGURA 3. 33 – Gráfico de Nyquist para os eletrodos preparados registrados a $-0,05 \text{ V}$ vs. EPH em (a) $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ e (b) $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH} + \text{KNO}_3$.

Na ausência de íons nitrato (FIGURA 3.33a), o eletrodo CP/ Ni-P exibe a menor resistência de transferência de carga, o que aponta para sua alta atividade na reação de desprendimento de hidrogênio. Entretanto, quando íons nitrato estão presentes (FIGURA 3.33b), o eletrodo CP/Ni-P/ δ -FeOOH demonstra a menor resistência de transferência de carga, sugerindo que sua cinética para a $e\text{RNO}_3$ é mais favorável. A sinergia entre Ni-P e δ -FeOOH parece ser o fator determinante para esse

desempenho superior. O δ -FeOOH pode atuar como um co-catalisador, ajustando a estrutura eletrônica a interface eletrodo/eletrólito e promovendo a adsorção e subsequente redução de moléculas de nitrato. Além disso, as nanoplaquetas de δ -FeOOH, devido ao seu tamanho nanométrico, aumentam significativamente a quantidade de sítios ativos disponíveis para interações com os íons nitrato e intermediários reacionais, o que contribui para uma maior eficiência catalítica na $e\text{RNO}_3$.

Experimentos contínuos de eletrólise de nitrato foram realizados com potenciais variando de -0,10 a -0,80 V vs. EPH para otimizar o desempenho para produção de amônia. As FIGURAS 3.34a e 3.34b exibem as eficiências faradaicas dependentes do potencial e as taxas de produção de amônia para os eletrodos de Ni-P não modificados e modificados com as nanoplaquetas de δ -FeOOH.

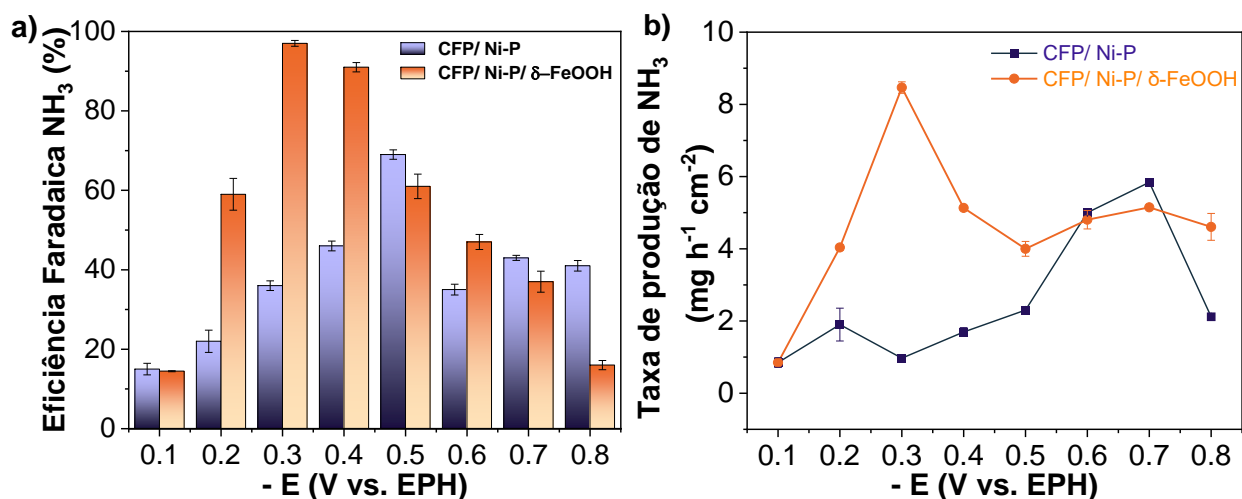


FIGURA 3. 34 – (a) Eficiência faradaica e (b) taxa de produção de NH_3 em função do potencial aplicado para os eletrodos CP/ Ni-P e CP/ Ni-P/ δ -FeOOH em $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH} + \text{KNO}_3 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A modificação do eletrodo CP/ Ni-P com δ -FeOOH revelou um significativo aprimoramento na redução eletroquímica de nitrogênio a amônia (FIGURA 3.34). Enquanto o eletrodo CP/ Ni-P alcançou uma eficiência faradaica de $69,0 \pm 1,2\%$ a -0,50 V vs. EPH e uma taxa de produção de amônia de $5,84 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ a -0,70 V vs. EPH, o eletrodo modificado apresentou um desempenho superior, atingindo o pico de eficiência faradaica de $98,0 \pm 0,7\%$ a um sobrepotencial mais baixo de -0,3 V vs. EPH, com uma

taxa de produção de amônia de $8,49 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Esses resultados indicam que a presença de $\delta\text{-FeOOH}$ na superfície do eletrodo promoveu um aumento substancial na atividade catalítica e seletividade para a formação de amônia. Por outro lado, para o eletrodo modificado com oxi-hidróxido de ferro, a redução da taxa de conversão de amônia para potenciais superiores a $-0,60 \text{ V vs. EPH}$ está acompanhada de um aumento na seletividade para a produção de hidrogênio via RDH. Isso sugere que, em potenciais mais negativos, a presença de $\delta\text{-FeOOH}$ pode favorecer a produção de hidrogênio em vez da formação de amônia, mostrando um comportamento distinto em relação ao eletrodo CP/ Ni-P.

A formação de nitrito (NO_2^-) como subproduto foi estimada por um método eletroanalítico, utilizando um eletrodo de carbono vítreo para a detecção de nitrito a partir do monitoramento do pico de oxidação referente ao processo de oxidação de nitrito a nitrato. A curva de calibração obtida para o eletrodo está apresentada na FIGURA A.9. A FIGURA 3.35 apresenta as porcentagens de eficiência faradaica para a conversão de nitrato a nitrito em função do potencial aplicado.

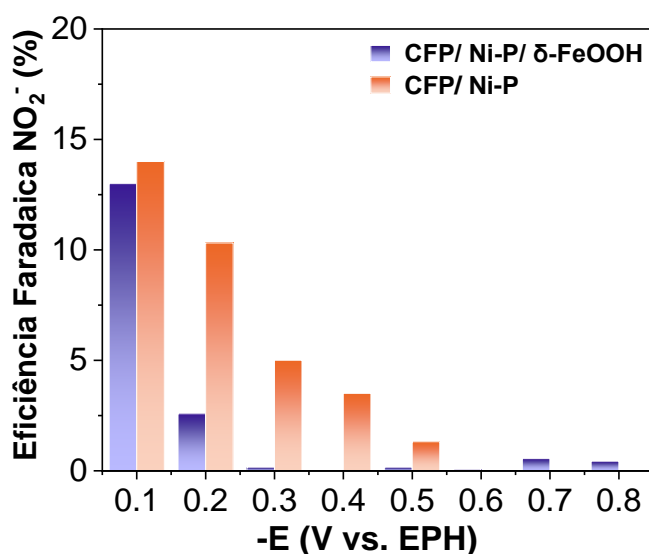


FIGURA 3. 35 – Eficiência faradaica para formação de NO_2^- em função do potencial aplicado para os eletrodos CP/ Ni-P e CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$ em $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$.

Observa-se na Figura 3.35 que, para ambos os eletrodos, a eficiência faradaica do nitrito diminui com o aumento do potencial catódico. No entanto, essa diminuição é mais acentuada para o eletrodo CP/ Ni-P/ $\delta\text{-FeOOH}$, que juntamente com

os resultados apresentados na FIGURA 3.34, indicam uma maior seletividade para a formação de amônia nesse eletrodo.

Experimentos de controle foram realizados utilizando os eletrodos de papel de fibra de carbono (CP) e CP/ δ -FeOOH foram realizados para eliminar possíveis contaminações externas e validar a contribuição dos materiais para o desempenho catalítico (FIGURA 3.36).

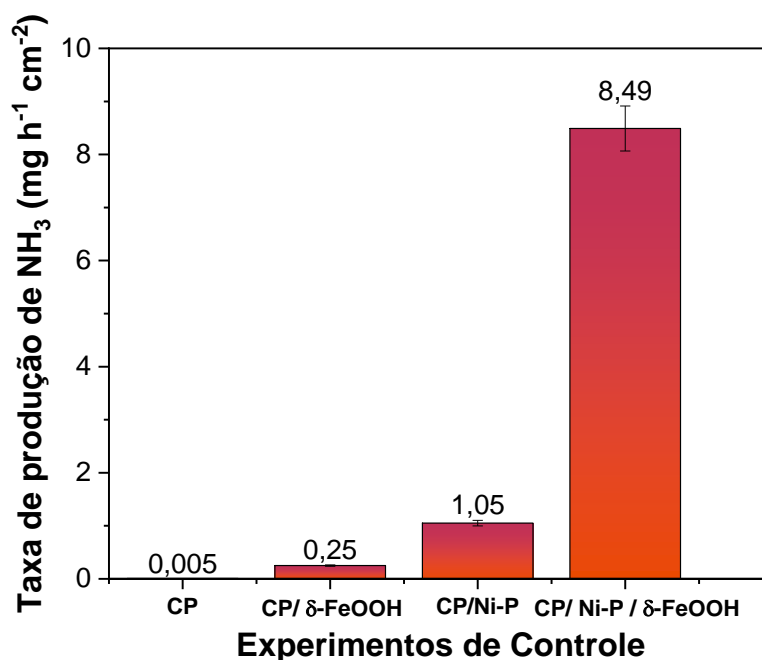


Figura 3. 36 – Taxa de produção de amônia em -0,30 V vs. EPH em 1,0 mol L⁻¹ KOH + 0,1 mol L⁻¹ KNO₃ para os eletrodos preparados.

Pela FIGURA 3.36 verifica-se que o eletrodo CP/ δ -FeOOH apresentou baixa capacidade de conversão de nitrato à amônia em -0,30 V vs. EPH, com uma taxa de produção de 0,25 mg h⁻¹ cm⁻², enquanto o papel de carbono não apresentou rendimento significativo para a produção de amônia.

Os eletrodos desenvolvidos neste trabalho demonstraram desempenho superior em comparação à maioria dos eletrocatalisadores reportados na literatura para a redução eletroquímica de nitrato em meio alcalino, resultando em eficiência faradaica e taxa de produção de amônia significativamente mais elevadas, especialmente sob baixos sobrepotenciais como pode ser verifica na FIGURA 3.37.

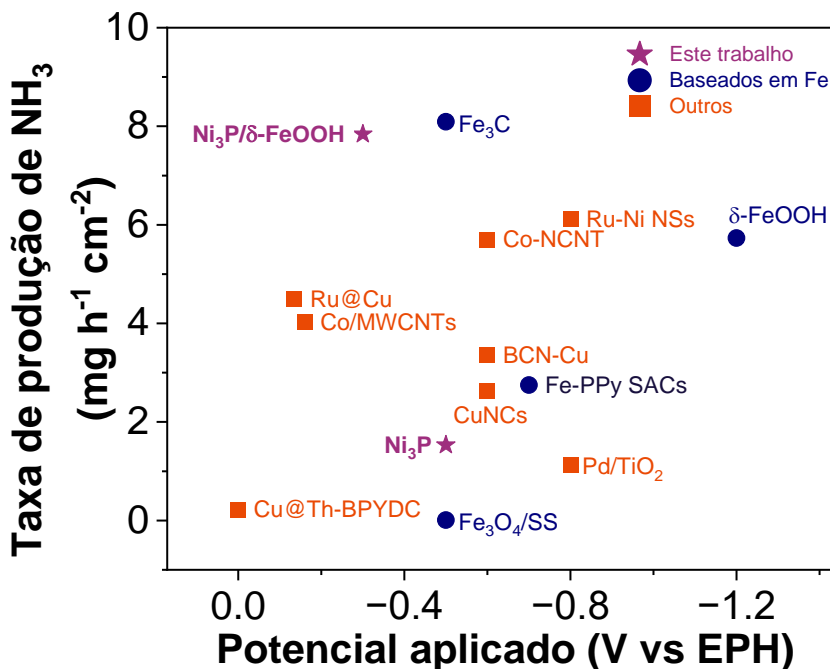


FIGURA 3. 37 – Comparação do rendimento de NH₃ e potencial aplicado para eletrorredução de nitrato à amônia em eletrólito alcalino (1 mol L⁻¹ KOH).^{191–201}

A heterojunção desenvolvida foi avaliada para a eletrorredução de nitrato em diferentes concentrações de NO₃⁻, com o objetivo de avaliar a aplicabilidade do eletrocatalisador. As concentrações de 0,005, 0,025, 0,050, 0,075 e 0,10 M de NO₃⁻ foram selecionadas por abrangerem a faixa de íons de óxidos de nitrogênio (NO₃⁻ e NO₂⁻) presentes em águas residuais industriais e águas subterrâneas contaminadas^{202–204}. As curvas de voltametria linear do sistema CP/ Ni–P/ δ-FeOOH em diferentes concentrações de nitrato estão ilustradas na FIGURA 3.38a. Observa-se que o aumento na concentração de nitrato no eletrólito resulta em uma redução do potencial de *onset*, acompanhada por um significativo aumento na densidade de corrente, indicando que o eletrocatalisador CP/ Ni–P/ δ-FeOOH pode promover a redução de nitrato em diferentes concentrações.

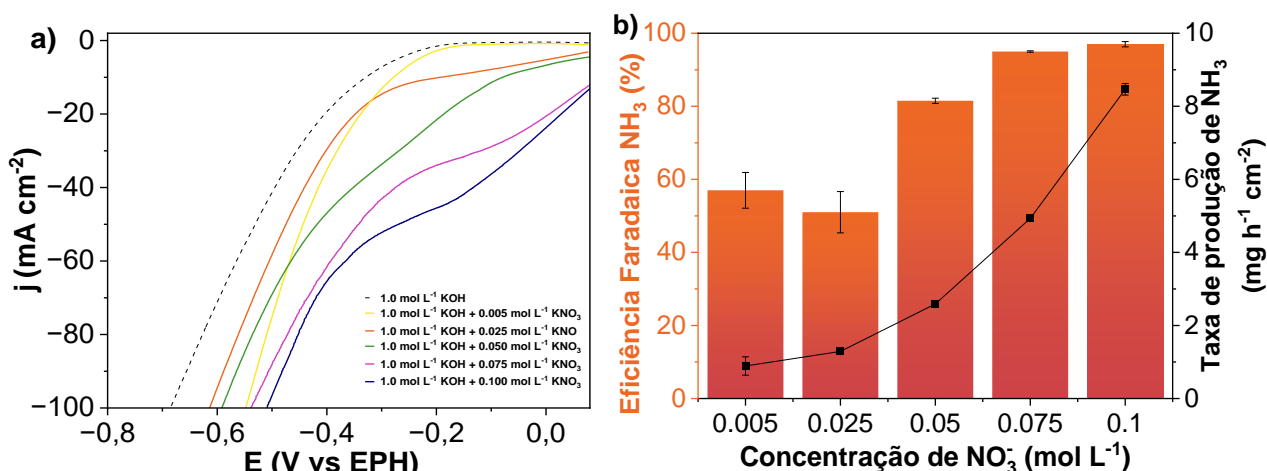


FIGURA 3. 38 – a) Curvas de voltametria de varredura linear registradas com a amostra CP/ Ni–P/ δ -FeOOH a 5 mVs^{-1} em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH com diferentes concentrações de KNO_3 . b) Taxa de rendimento de NH_3 e eficiência Faradaica para o eletrodo Ni–P modificado com δ -FeOOH em diferentes concentrações de KNO_3 a $-0,30 \text{ V vs. EPH}$.

Com base nas taxas de produção de amônia e nas eficiências faradaicas apresentadas na FIGURA 3.38b, verifica-se que ambos os parâmetros aumentam gradativamente com a concentração de nitrato no eletrólito. Apesar de uma leve queda na eficiência faradaica em concentrações mais baixas de nitrato, a taxa de produção de amônia de $1,1 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ainda é comparável à de alguns dos principais catalisadores reportados na literatura^{202,205}. Esses resultados demonstram o desempenho superior do sistema CP/ Ni–P/ δ -FeOOH, sugerindo a sua aplicabilidade no tratamento de águas residuais industriais.

3.2.3 Avaliação da estabilidade para a $e\text{RNO}_3$

A estabilidade do eletrodo CP/ Ni–P/ δ -FeOOH para a conversão do nitrato à amônia foi avaliada através de aplicação do eletrodo em 12 ciclos consecutivos de eletrólise na condição otimizada de potencial (FIGURA 3.39). Verifica-se que o catalisador manteve seu desempenho ao longo de mais de dez ciclos, preservando a elevada taxa de produção de amônia e uma eficiência faradaica de $\sim 94\%$. Além disso, o método de construção da heterojunção pela utilização da etil celulose como *binder* se demonstrou uma boa estratégia para obter um eletrodo estável durante os ciclos de *start-*

up e *shutdown*. Comparado com a literatura, o eletrodo exibiu comportamento de estabilidade semelhante a catalisadores autossuportados^{206–208} e estabilidade eletroquímica superior aos eletrodos preparados usando polímeros sintéticos como Nafion®^{73,209} e poli(metacrilato de metila) (PMMA)²¹⁰.

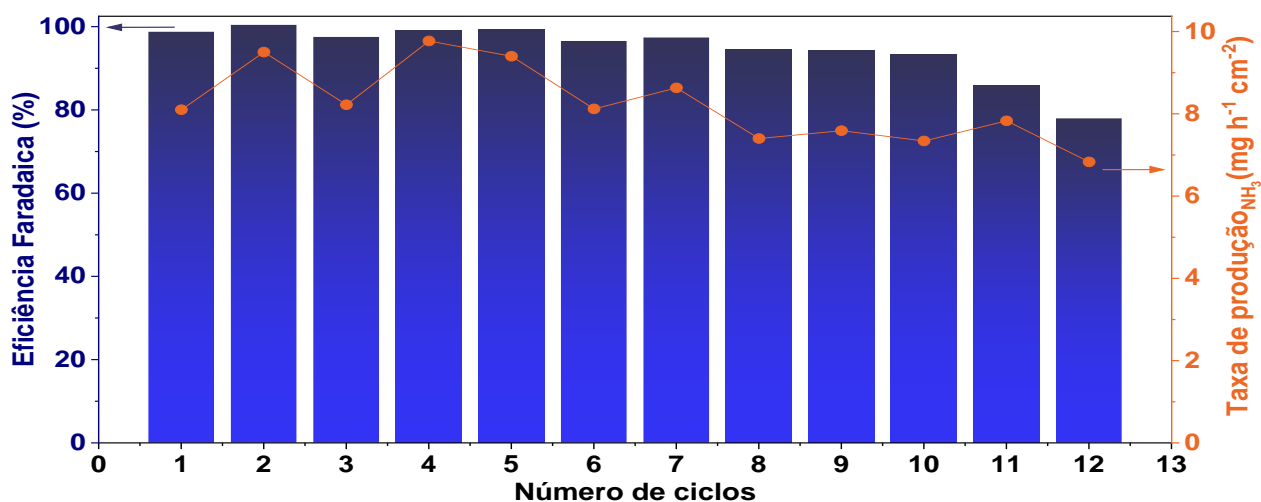


FIGURA 3. 39 – Teste de estabilidade para a conversão de nitrato do eletrodo CFP/Ni-P/ δ -FeOOH a -0,3 V vs. EPH em 1,0 mol L⁻¹ KOH + 0,10 mol L⁻¹ KNO₃.

A análise XPS no eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH após testes consecutivos de eletrólise foi realizada para verificar a estabilidade do catalisador e os estados químicos dos elementos presentes na superfície. Para a região do Fe 2p (FIGURA 3.40a), os picos observados correspondem ao Fe³⁺, e, de acordo com o observado anteriormente (Figura 3.30c), não há indícios de redução do ferro para formação de ferro metálico. A diminuição na intensidade dos picos sugere uma reestruturação parcial do FeOOH ao longo do tempo, mas a atividade catalítica permanece praticamente inalterada. Isso indica que a reestruturação é limitada e que a celulose é eficaz em manter o FeOOH na superfície do depósito Ni–P.

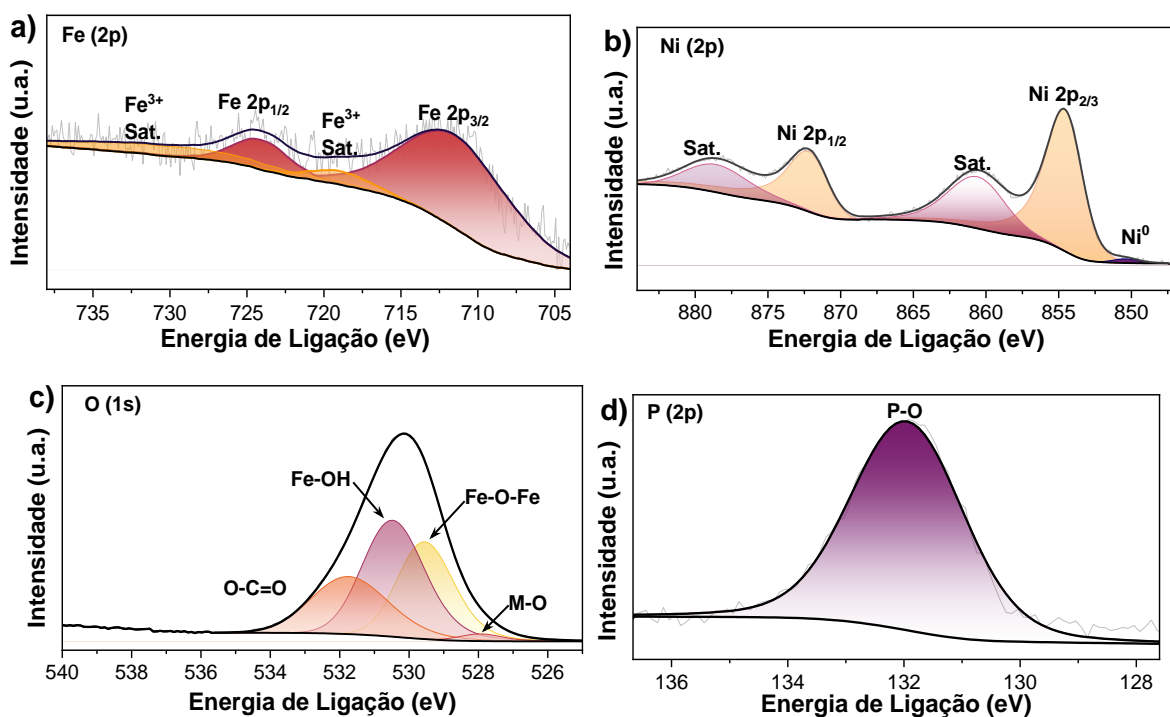


FIGURA 3. 40 – Espectros de XPS de alta resolução na região do Ni 2p (a), P 2p (b), Fe 2p (c) e O 1s (d) para o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH após 12 ciclos de eletrólise de nitrato.

No espectro de Ni 2p (FIGURA 3.40b), há uma mudança na intensidade do pico em ~ 851 eV, que se refere ao $\text{Ni}^{\delta+}$, indicando uma possível reestruturação da superfície, comum em fosfetos de níquel após eletrólise em eletrólitos alcalinos por longos períodos ^{211,212}. Não há, contudo, sinais de lixiviação de fósforo da superfície, o que é positivo para a estabilidade do catalisador. Nos espectros de P 2p (FIGURA 3.40c), é observado um processo de oxidação do fosfeto superficial devido aos ciclos repetidos de *start-up* e *shutdown* do sistema eletroquímico, algo que está de acordo com a literatura.

A região O 1s (FIGURA 3.40d) mostra uma redução na intensidade do pico Fe-O-Fe, confirmando a reestruturação do δ -FeOOH. Apesar dessa reestruturação, uma quantidade significativa de nanoplaquetas de δ -FeOOH permanece na superfície do Ni-P, como evidenciado pelas imagens de MEV (FIGURA 3.41). A intensidade do pico M-O também se enfraquece, o que pode estar associado à formação de Fe-O e Ni-O durante o processo de reestruturação da superfície do eletrodo. Esses resultados indicam que, apesar de algumas mudanças estruturais, o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH mantém sua

atividade catalítica e estabilidade após sucessivos ciclos de eletrólise, destacando sua adequação para aplicações de longo prazo.

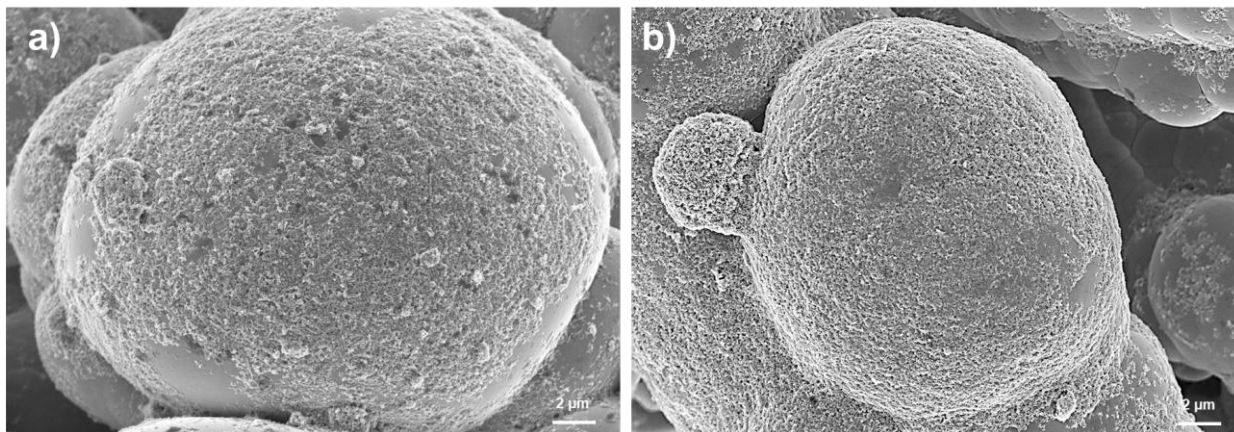


FIGURA 3. 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o eletrodo CP/ Ni-P/ δ -FeOOH antes (a) e após (b) 12 eletrólises consecutivas.

3.2.4 Dinâmica estrutural e investigação do sítio ativo de CFP/NiP/ δ -FeOOH

Análises de eletroespectroscopia Raman in situ foram realizados para investigar a alteração na seletividade do processo de redução de nitrato com a modificação de δ -FeOOH na superfície de Ni–P. As análises foram feitas em potencial de circuito aberto e sob a condição ideal para a $e\text{RNO}_3$ no eletrodo CP/ Ni–P/ δ -FeOOH e CP/ Ni–P/ δ -FeOOH ($-0,3\text{ V vs. EPH}$ em solução de $0,1\text{ M KNO}_3$). Os espectros Raman apresentados na FIGURA 3.42 foram coletados após 20 min de eletrólise em potencial constante, a fim de detectar intermediários presentes na superfície do catalisador.

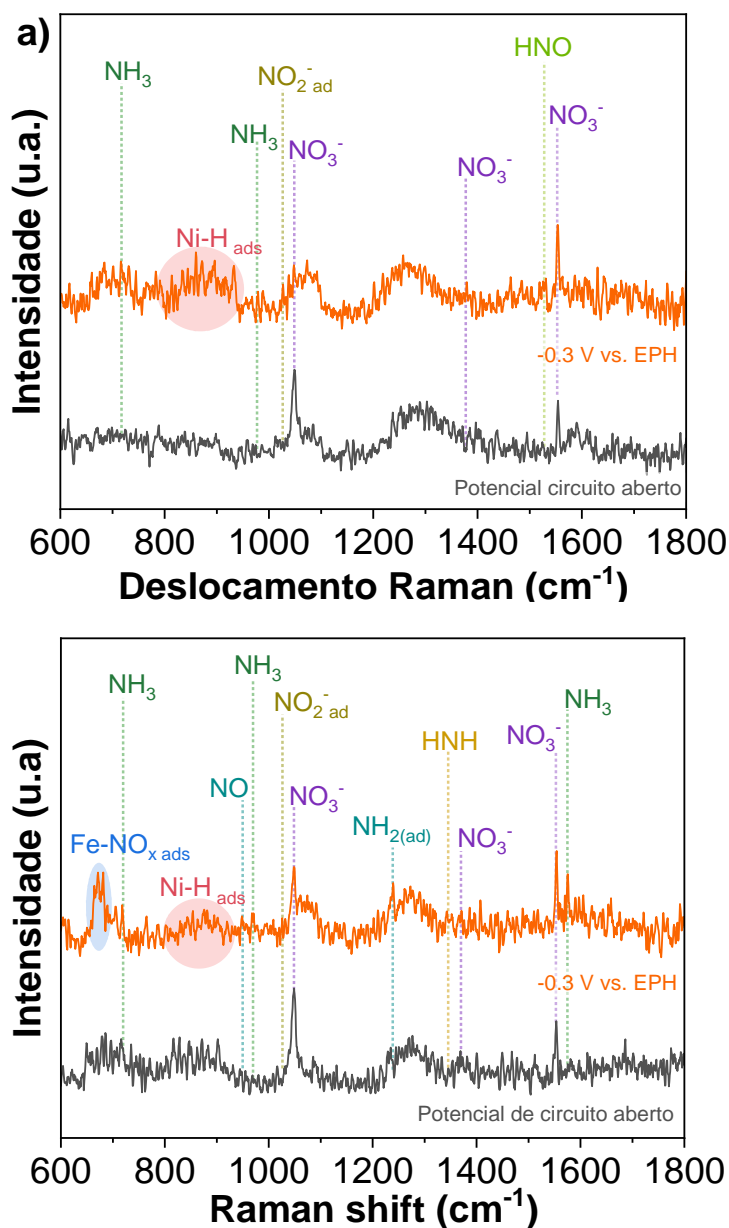


FIGURA 3. 42 – Espectros Raman *in-situ* registrados em potencial de circuito aberto e em -0,3 V vs. EPH para os eletrodos (a) CP/Ni-P e (b) CP/Ni-P/δ-FeOOH.

Na FIGURA 3.42, verifica-se que para ambos os eletrodos, com e sem a modificação de FeOOH, observou-se uma diminuição na intensidade do pico de estiramento do NO₃⁻ em solução, localizado em 1048 cm⁻¹ ^{213,214} (FIGURA 3.42a), o que demonstra que o Ni-P, mesmo sem modificação, é capaz de reduzir nitrato em meio alcalino. Paralelamente, com a aplicação do potencial, surge uma banda larga entre 800 e 950 cm⁻¹, atribuída ao H^{*} adsorvido, proveniente da dissociação da água ²¹⁵. No caso

do Ni–P modificado com δ -FeOOH, a intensidade dessa banda foi menor, indicando que a presença do δ -FeOOH na superfície do Ni–P limita a geração de H^* adsorvido. Isso sugere que o δ -FeOOH equilibra a quantidade de hidrogênio ativo disponível para a redução do nitrato, evitando a formação excessiva de H_{ads}^* e, conseqüentemente, o desprendimento de H_2 , favorecendo uma redução seletiva e eficiente do nitrato.

Nos espectros Raman do eletrodo CP/ Ni–P puro, observou-se a formação do intermediário HNO, com um pico em torno de 1529 cm^{-1} , associado à vibração N=O do HNO ²¹⁶. Isso implica que o NO adsorvido na superfície do catalisador é convertido em HNO, mesmo em meio alcalino, devido à formação de um microambiente ácido próximo à superfície do eletrodo, comportamento frequentemente observado em catalisadores à base de níquel. Esses resultados indicam que a modificação com δ -FeOOH desempenha um papel crucial na modulação da geração de hidrogênio ativo e na prevenção do desprendimento de H_2 ²¹⁷, promovendo a seletividade da redução de nitrato através do controle da formação de intermediários ²¹⁸.

Embora o intermediário HNO possa ser atribuído aos espectros Raman de Ni–P, apenas picos de baixa intensidade associados ao NH_3 podem ser identificados (714 cm^{-1} ²¹⁶ e 974 cm^{-1} ²¹⁹), e o pico para o NH_3 ligado à superfície do catalisador em 1574 cm^{-1} da deformação assimétrica do NH_3 ²¹³ não foi verificado. Esses resultados corroboram com a baixa taxa de formação de NH_3 e EF observada para o eletrodo CP/Ni–P. Em contraste, após a modificação com as nanoplaquetas de oxi-hidróxido de ferro, picos mais intensos para NH_3 foram observados, com o pico mais proeminente em 1575 cm^{-1} que pode ser atribuído ao modo de deformação assimétrica N-H do NH_3 ligado aos sítios de Fe com comportamento ácido de Lewis ²¹⁴. Outros picos intensos são vistos em 714 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , que estão relacionados aos modos vibracionais e à deformação HNH da NH_3 , respectivamente ²¹⁴. Além disso, um novo pico pode ser observado em 1235 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , ambos associados ao intermediário NH_2OH adsorvido na superfície δ -FeOOH ^{213,220}, o que concorda com as informações oferecidas pelo DEMS online reportada anteriormente para as fases FeOOH¹⁷², indicando uma mudança no mecanismo de redução de nitrato com a modificação.

Além disso, quando o potencial de $-0,30\text{ V vs. EPH}$ é aplicado, um novo pico amplo e intenso aparece em torno de 664 cm^{-1} , possivelmente relacionado à

coordenação de Fe-NO_x^{221,222} que apresenta um deslocamento Raman entre 570–660 cm⁻¹ em comparação ao complexo nitroxil e hemes devido à estabilização do intermediário NO_x (*NO, *NO₂, *NO₃) pela ligação de hidrogênio^{223,224} entre os grupos hidroxila expostos no FeOOH e os átomos de oxigênio presentes no intermediário nitrato. Com base na análise Raman *in-situ* para o eletrodo Ni–P não modificado, a reação de despreendimento de hidrogênio é favorecida frente a redução de NO₃⁻. A RDH para fosfatos de níquel eletrodeposição em eletrólito alcalino geralmente ocorre pelas etapas de Volmer e Heyrovsky.

Após a modificação com δ-FeOOH, ocorre uma mudança significativa na seletividade da reação, que passa RDH para eRNO₃. Nesse contexto, o papel principal do Ni–P é gerar H_{ads} adsorvido pela dissociação da água (etapa de Volmer), fornecendo hidrogênio suficiente para promover a hidrogenação eficiente dos intermediários reacionais, resultando na formação de amônia (NH₃). Além disso, o δ-FeOOH não apenas estabiliza esses intermediários, mas também inibe o acoplamento de hidrogênios (etapa de Heyrovsky), evitando a evolução indesejada de hidrogênio molecular (H₂).

A maior seletividade na redução de nitrato pode ser atribuída aos chamados efeitos catalíticos de retransmissão²²⁵, que surgem a partir da heterojunção entre os sítios catalíticos adjacentes de FeOOH e Ni–P. O FeOOH facilita a adsorção e ativação do NO₃⁻ e seus intermediários de NO_x, enquanto os sítios de níquel (Ni) reduzem a barreira de energia necessária para a hidrogenação dos intermediários adsorvidos, promovendo a conversão de nitrato em NH₃ de forma mais eficiente. Além disso, no eletrodo modificado, o Ni–P intensifica a transferência de carga entre os sítios ativos e os grupos de adsorção, diminuindo a energia de adsorção dos intermediários eRNO₃ no δ-FeOOH. Essa interação sinérgica entre Ni–P e δ-FeOOH não só melhora a eficiência da transferência eletrônica, mas também promove a hidrogenação seletiva dos intermediários, resultando em um desempenho catalítico superior na redução de nitrato.

3.2.5 Conclusões parciais

Foi demonstrado que as heteroestruturas CP/ Ni–P/ δ-FeOOH são eletrocatalisadores altamente eficientes para a conversão de nitrato em amônia,

operando em baixos potenciais e mantendo desempenho robusto mesmo em condições de baixa concentração de NO_3^- . A modificação da superfície do eletrodo amorfo de Ni–P, suprime a reação de desprendimento de hidrogênio ao controlar a formação excessiva de H_{ads}^* adsorvido, resultando em um aumento na taxa de produção de amônia e na eficiência faradaica. O uso de um material com morfologia de nanoplacas ativa para a modificação superficial melhorou significativamente os sítios ativos para a adsorção de NO_3^- , promovendo também um pequeno aumento na ECSA do Ni–P eletrodepositado. Além disso, o papel do fosfeto de níquel (Ni–P) no processo de eletrorredução de nitrato (eRNO_3) muda após essa modificação. Foi observado que o $\delta\text{-FeOOH}$ facilita a adsorção do NO_3^- , atuando simultaneamente como estabilizador dos intermediários reacionais, enquanto a função principal do Ni–P é gerar H^* adsorvido por meio da dissociação da água. O catalisador heteroestruturado também demonstrou excelente estabilidade, resistindo a mais de dez ciclos consecutivos de eRNO_3 , sem perda significativa de desempenho. A eficiência faradaica manteve-se elevada, com aproximadamente 94% de EF. sendo retidos, mesmo na ausência de *binders* de polímeros sintéticos. O eletrodo apresentou ainda uma produção substancial de amônia, mesmo em condições de concentração reduzida de NO_3^- . Por fim, este trabalho ressalta o potencial da combinação de CP/ Ni–P / $\delta\text{-FeOOH}$ para a eletrossíntese de amônia, oferecendo uma abordagem promissora para a modificação de eletrodos eletrodepositados e para a otimização da atividade catalítica em processos de redução de nitrato.

3.3 Modificação de eletrodos de Ni–P com Sn para a redução simultânea de CO₂ e NO₃⁻

Considerando que todas as reações de conversão eletroquímica de moléculas abundantes, como CO₂ e NO₃⁻, envolvem a transferência multieletrônica assistida por prótons — frequentemente ocorrendo por meio de processos de hidrogenação eletroquímica, nos quais a formação de hidrogênio adsorvido facilita a geração de intermediários reacionais — e o crescente interesse na obtenção de produtos mais complexos a partir de sistemas eletroquímicos, propôs-se o estudo da capacidade dos eletrodos de fosfeto de níquel para promover simultaneamente a redução de íons nitrato e CO₂ a produtos de interesse, como amônia, gás de síntese (CO + H₂) e ureia.

Tendo em vista que estudos anteriores destacam a importância da formação de CO como intermediário chave na síntese de ureia⁸⁸, optou-se por modificar os filmes de fosfeto de níquel eletrodepositados com estanho (Sn), um dos metais de transição amplamente explorados na literatura para o desenvolvimento de electrocatalisadores devido à sua eficiência na geração de monóxido de carbono e ácido fórmico¹⁰⁹. Esta etapa do trabalho teve como objetivo promover a formação de estruturas Sn(Ni–P) por meio da introdução de Sn na estrutura do material via eletrodeposição e avaliar sua aplicabilidade na promoção da redução simultânea de CO₂ e NO₃⁻ para a síntese de ureia.

3.3.1 Síntese e Caracterizações físicas

Os eletrodos de fosfeto de níquel modificados com estanho foram sintetizados por eletrodeposição em uma solução contendo íons Sn²⁺. A deposição foi realizada via voltametria cíclica, com o papel de carbono utilizado como substrato. Nesta etapa, o objetivo principal foi incorporar o Sn ao eletrodo, sem priorizar a otimização do processo de deposição. Para isso, foram mantidas as concentrações de Ni²⁺ e NaH₂PO₂ utilizadas em experimentos anteriores, com a adição de Sn²⁺ e citrato de sódio. Os voltamogramas cíclicos de deposição registrados na superfície do papel de carbono são apresentados na FIGURA 3.43, demonstrando que o perfil de deposição é mantido com o pico de redução em -1,10 V vs Ag/AgCl/Cl⁻ (KCl saturado) que foi associado com a formação

o filme de fosfeto metálico. A incorporação de estanho no banho de deposição não alterou significativamente o perfil de deposição do filme de fosfeto de níquel.

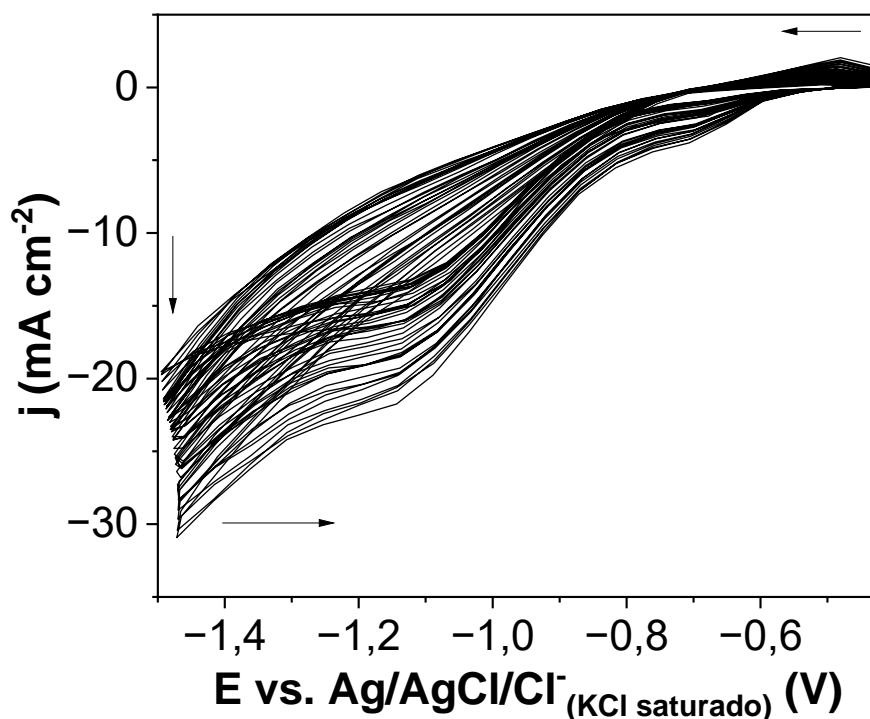


FIGURA 3. 43 – Voltamogramas cíclicos representativos da deposição do Sn–Ni–P no substrato de papel de carbono em 0,25 mol L⁻¹ de NiCl₂·6H₂O, 0,30 mol L⁻¹ de NaH₂PO₂ e 0,10 mol L⁻¹ de NaCl na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Após a deposição eletroquímica, os filmes de CP/ Ni–P e CP/ Sn(Ni–P) foram caracterizados quanto sua morfologia e composição. A morfologia da superfície do eletrodo Sn(Ni–P) foi analisada por MEV, FIGURA 3.44.

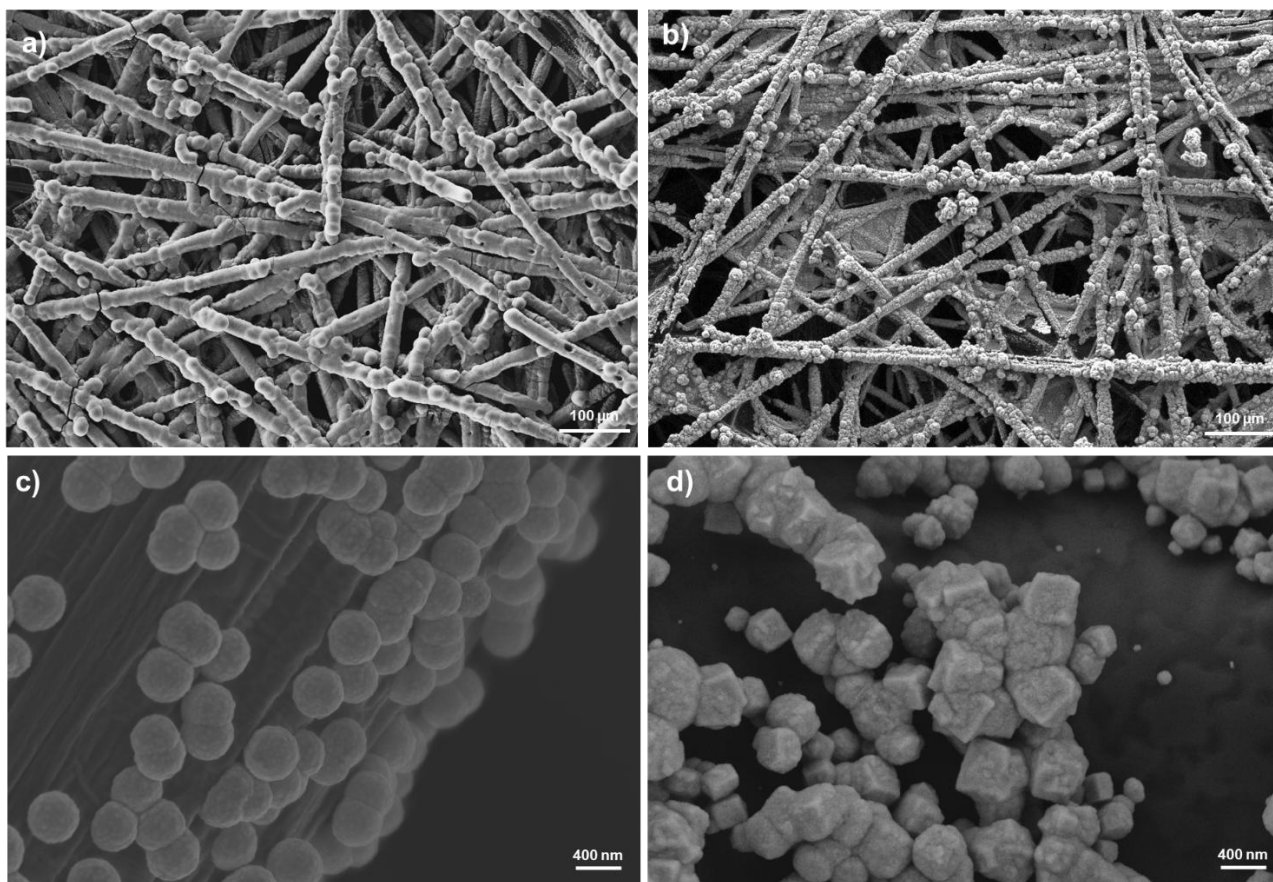


FIGURA 3. 44 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para os eletrodos (a-c) CP/ Ni-P e (b-d) CP/ Sn(Ni-P).

A FIGURA 3.44a e 3.44b revela que o método de eletrodeposição promoveu o recobrimento das fibras de carbono mais expostas, formando revestimentos com microestrutura distintas para os eletrodos CP/ Ni-P e CP/ Sn(Ni-P). Observa-se que, em ambos os materiais, há a formação de depósitos nas regiões entre as fibras. As imagens de MEV do eletrodo CP/ Sn(Ni-P) (FIGURA 3.44 c-d) revelam que a microestrutura globular do fosfeto de níquel e a morfologia cúbica do material depositado na presença de estanho é cúbica e granulada, demonstrando que a presença de Sn^{2+} no banho de deposição promove alteração da morfologia das partículas depositada e confere maior rugosidade nos depósitos. Além disso, em imagens com maior ampliação das áreas internas do filme, é possível observar que o material é formado por aglomerados de nanopartículas.

A análise de mapeamento elemental do eletrodo CP/ Sn(Ni-P), apresentada na FIGURA 3.45, revela a distribuição homogênea dos elementos Ni, Sn e P no material depositado. Sn P,

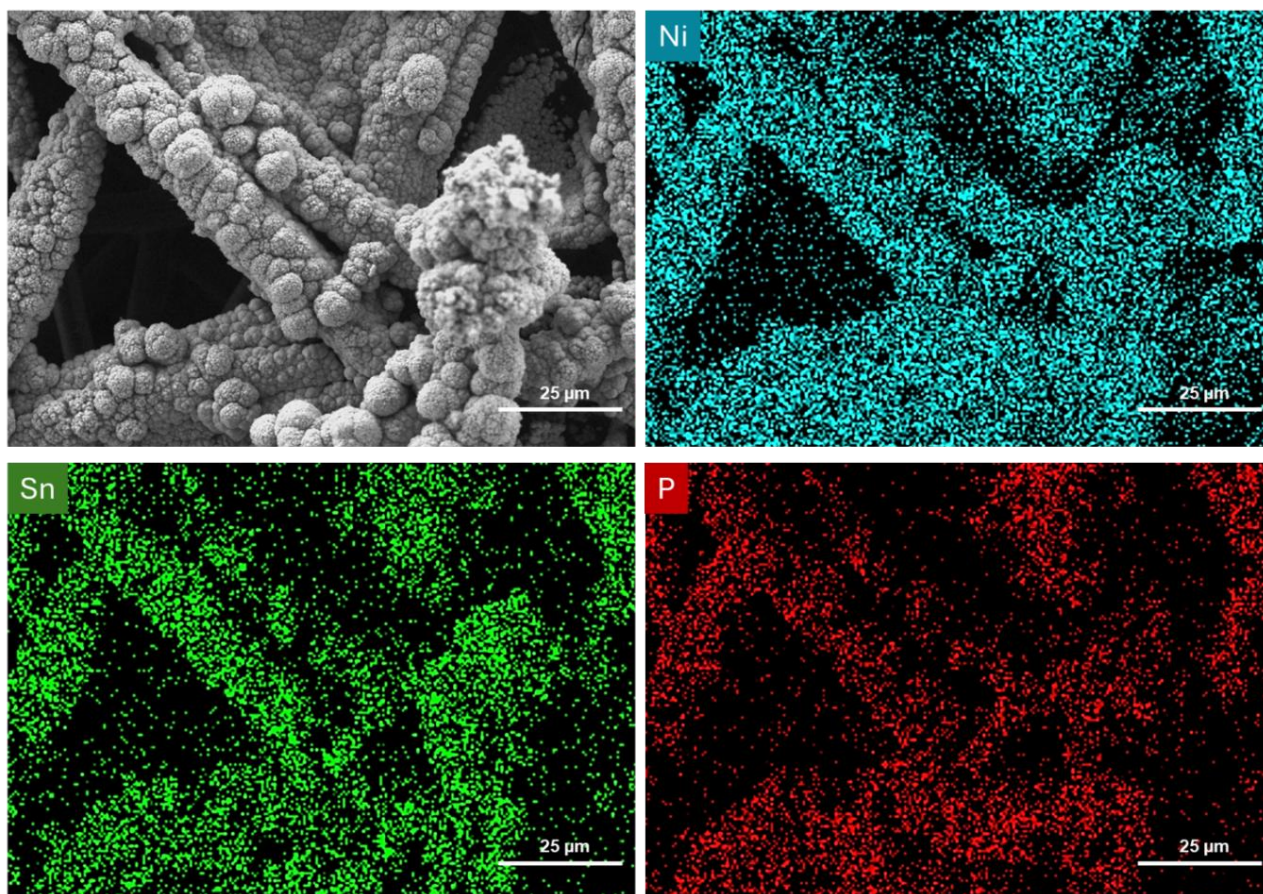


FIGURA 3. 45 – Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos de Ni, Sn, P para o eletrodo CP/ Sn(Ni-P).

Para melhor entendimento da composição química da superfície do eletrodo CP/ Sn(Ni-P), realizou-se análise de XPS, cujos resultados dos espectros de alta resolução para as regiões Ni 2p, Sn 2p e P 2p, estão apresentadas na FIGURA 3.46.

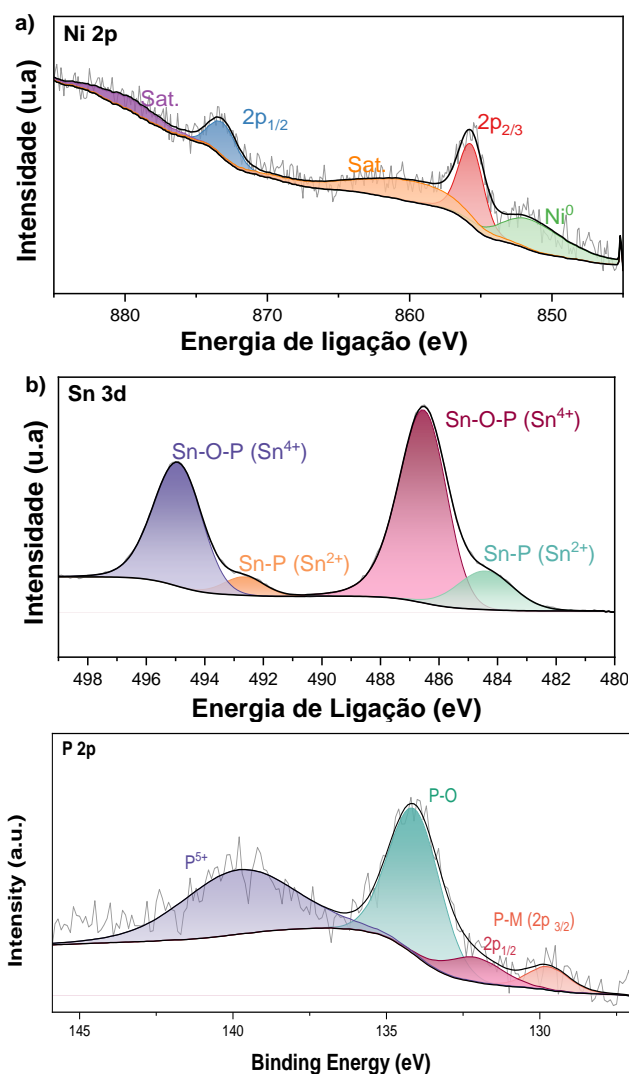


FIGURA 3. 46– Espectro de XPS de alta resolução na região do Ni 2p (a), Sn 2p (b) e P 2p (c) para o eletrodo CP/ Sn(Ni-P).

A análise do espectro de XPS na região do Ni 2p (FIGURA 3.46a) revela a presença de dois picos principais em 855,3 e 873,1 eV, característicos do Ni²⁺. Além disso, um duplete em 851,2 eV é atribuído ao níquel metálico, indicando a presença de Ni⁰, possivelmente associado tanto à fase Ni-P quanto à Ni-Sn, conforme relatado na literatura^{184,185}. No espectro de Sn 2p, os picos em 486,5 e 494,9 eV são característicos do Sn⁴⁺ (Sn-O-P), enquanto os picos em 485,2 e 484,4 eV indicam a presença de Sn²⁺ e Sn⁰, respectivamente^{226,227}. A deconvolução do espectro de P 2p (FIGURA 3.30b) revela dois picos principais em 129,0 e 131 eV, atribuídos às ligações P-M, como esperado

para fosfetos metálicos. Os picos adicionais em 134,1 e 137,9 eV são atribuídos à oxidação superficial do fósforo, formando espécies como P–O e P^{5+} 161,162,228.

3.3.2 Avaliação da performance catalítica para a $e\text{RCO}_2$ e $e\text{RNO}_3^-$

Para avaliar a atividade electrocatalítica dos eletrodos preparados para as reações individuais de $e\text{RNO}_3$ e $e\text{RCO}_2$, foram registradas curvas de polarização em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2CO_3 , com saturação de Ar, saturação de CO_2 e contendo íons nitrato em solução (sob saturação de Ar). As curvas de polarização obtidas para os eletrodos CP/ Ni–P e CP/ Sn(Ni–P) no intervalo de potencial de 0,1 a -1,0 V vs. EPH estão apresentadas na FIGURA 3.47.

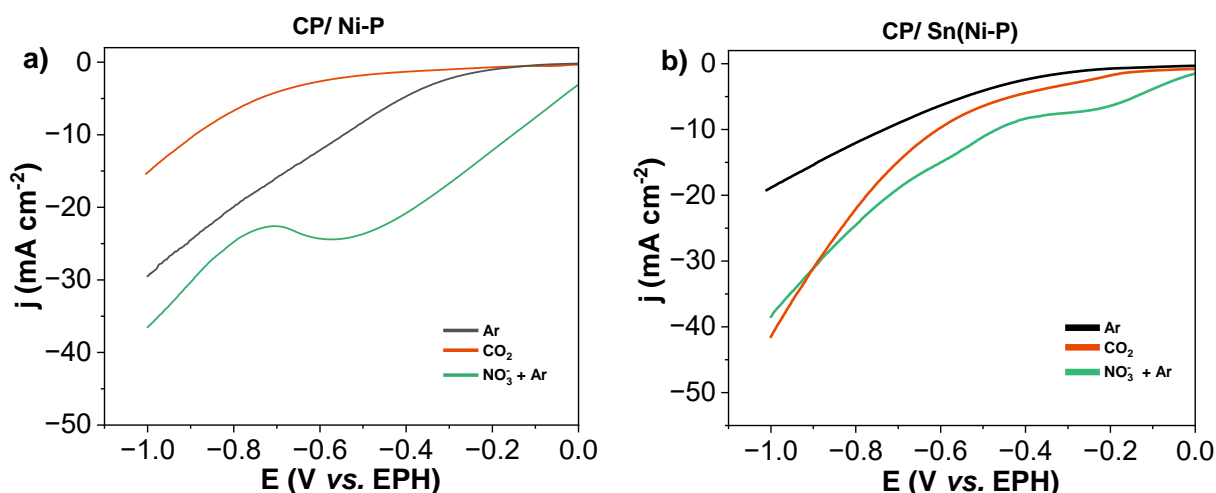


FIGURA 3. 47 – Curvas de polarização registradas a 5 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2CO_3 com saturação de CO_2 , Ar e com e sem adição de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 para os eletrodos: a) CP/ Ni–P e b) CP/ Sn(Ni–P).

Para ambos os eletrodos avaliados, nos voltamogramas lineares, FIGURA 3.47, na ausência de íons NO_3^- e CO_2 , a corrente registrada em eletrólito saturado com Ar está associada somente à reação de desprendimento de hidrogênio. O eletrodo CP/ Ni–P apresentou maior atividade catalítica para a RDH, indicando uma maior facilidade para promover a RDH. O eletrodo modificado com Sn diminui a atividade catalítica para a RDH, aumentando o sobrepotencial e diminuindo a densidade de corrente máxima de aproximadamente 30% a -1,0 V vs. EPH. Entretanto, a introdução de CO_2 no eletrólito

provoca um deslocamento do potencial de início de aumento da corrente para valores mais positivos, além de um aumento significativo na densidade de corrente. Esses resultados indicam uma maior capacidade de adsorção de CO₂ e demonstram a elevada atividade catalítica desse eletrodo para a reação de redução eletroquímica de CO₂.

A saturação do eletrólito com CO₂ resulta em uma diminuição significativa na densidade de corrente máxima alcançada para o eletrodo CP/ Ni-P, além de um deslocamento negativo do potencial de início da reação, indicando uma inibição da reação de desprendimento de hidrogênio. Esse comportamento, também relatado por outros estudos para eletrocatalisadores à base de níquel^{229–231}, pode ser atribuído à competição entre a adsorção de CO₂ e a redução da molécula de água nos sítios eletroativos, levando a menor disponibilidade de sítios responsáveis por promover a RDH. Isso acontece devido a adsorção de CO₂ aos sítios catalíticos levando a menor disponibilidade de sítios para promover a RDH.

Na presença de íons nitrato em solução, ambos os eletrodos mostram um aumento significativo na densidade de corrente e um deslocamento positivo no potencial de *onset*, conforme observado na seção 3.2.2, evidenciando a ocorrência da reação de redução de nitrato.

Para investigar o desempenho eletrocatalítica dos materiais para a redução eletroquímica de nitrato e redução eletroquímica de dióxido de carbono, foram realizadas eletrólises a potencial constante para as reações individuais. A atividade catalítica para a eRNO₃ foi avaliada por eletrólise a potencial constante, variando o potencial de -0,10 a -0,90 V vs. EPH. A amônia e o nitrito foram quantificados por cromatografia iônica, e o hidrogênio por cromatografia gasosa. As FIGURAS 3.48a e 3.48b apresentam as eficiências faradaicas para a formação de NH₃, NO₂⁻ e H₂ em função do potencial aplicado para os eletrodos CP/ Ni-P e CP/ Sn(Ni-P), respectivamente.

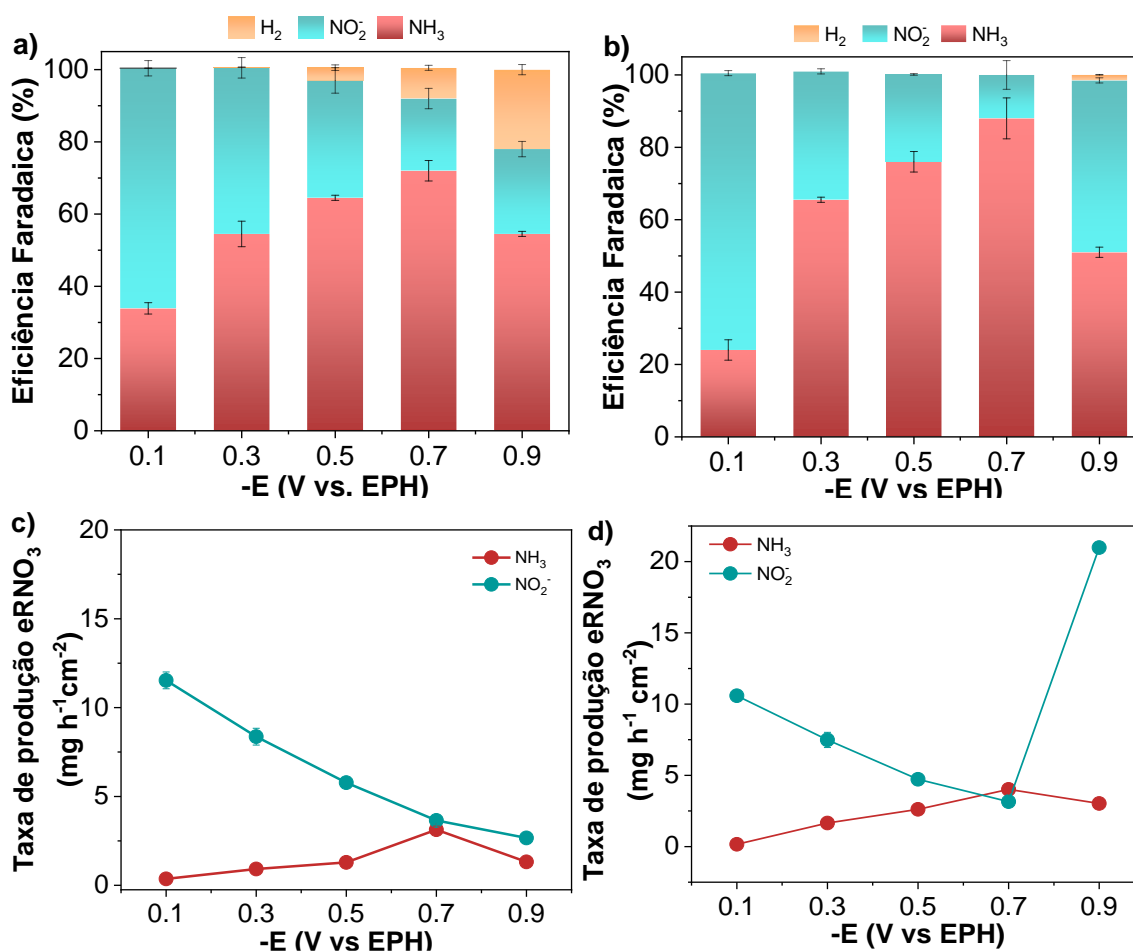
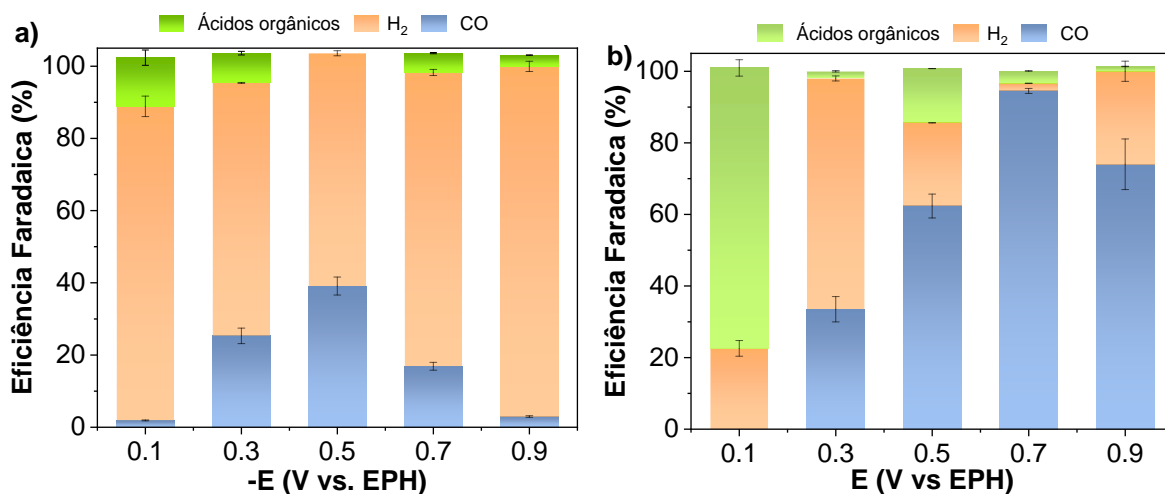


FIGURA 3. 48 – Eficiência faradaica para a eRNO₃ em 0,1 mol L⁻¹ K₂CO₃ + KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e taxa de produção de NH₃, NO₂⁻ e H₂ em função do potencial aplicado para os eletrodos: (a-c) CP/ Ni-P e (b-d) CP/ Sn(Ni-P).

A análise dos dados de eficiência faradaica (Figura 3.48a) indica que a modificação do eletrodo com estanho (CP/ Sn(Ni-P)) promoveu um ligeiro aumento de 16% na eficiência faradaica máxima para a produção de amônia, alcançando $88,0 \pm 0,19\%$ a $-0,70$ V vs. EPH, em comparação com o eletrodo não modificado (CP/ Ni-P), que apresentou uma eficiência máxima de $72,0 \pm 0,83\%$. Além disso, a taxa de formação de amônia máxima observada para o eletrodo modificado (Figura 3.48d) foi de $4,01$ mg h⁻¹ cm⁻², superior aos $3,13 \pm 0,20$ mg h⁻¹ cm⁻² obtidos para o filme de fosfeto de níquel. As taxas de produção e eficiência faradaica obtidas para o eletrodo CP/ Sn(Ni-P) são comparáveis aos valores reportados na literatura para eletrodos baseados em estanho sob condições semelhantes^{232–236}, evidenciando o potencial deste material para a

produção eletroquímica de amônia pela conversão de nitrato. Além disso, o catalisador Sn(Ni-P) promoveu a inibição de desprendimento de gás hidrogênio sem prejudicar a formação de H_{ads} para a hidrogenação dos intermediários de redução de nitrato, similarmente ao observado para o eletrodo de Ni-P modificado com FeOOH por análise de Raman *in-situ*.

Com o objetivo de avaliar a potencialidade dos eletrodos para a produção de ureia, que envolve a co-redução de CO_2 e espécies nitrogenadas, investigou-se a atividade catalítica dos eletrodos CP/ Sn(Ni-P) e CP/ Ni-P para a redução eletroquímica de CO_2 no mesmo intervalo de potencial avaliado para a $eRNO_3$ (0,10 a -0,90 V vs. EPH). Após as eletrólises, os produtos da $eRCO_2$, incluindo gases (H_2 , CO) e líquidos (álcoois e ácidos orgânicos), foram quantificados por cromatografia gasosa e líquida. As FIGURAS 3.49a-c e 3.49b-d apresentam as eficiências faradaicas e as taxas de produção para a formação de H_2 , CO e ácidos orgânicos (ácido fórmico + ácido acético) para os eletrodos CP/ Ni-P e CP/ Sn(Ni-P), respectivamente.



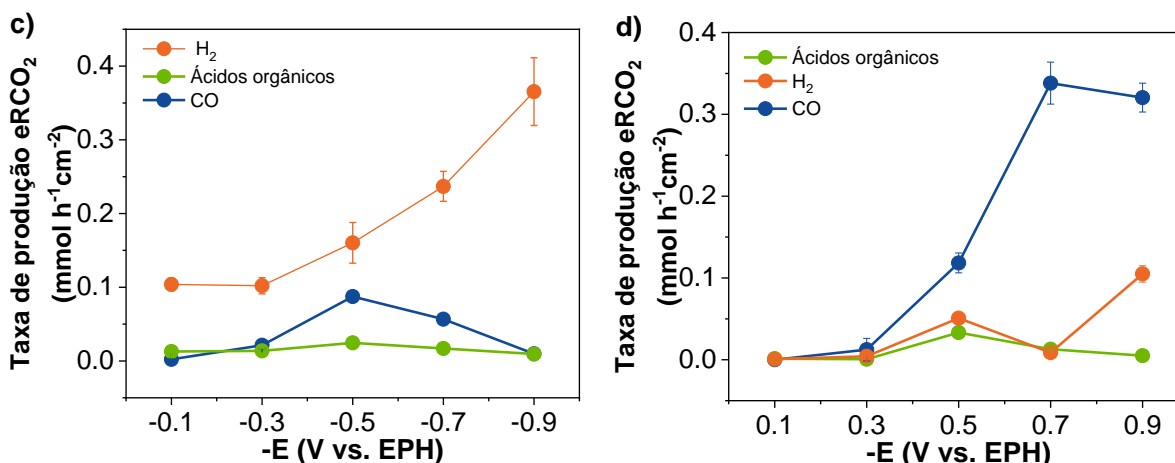


FIGURA 3. 49 – Eficiência faradaica para a $eRCO_2$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ com saturação de CO_2 e taxa de produção de CO, ácidos orgânicos (ácido fórmico + ácido acético) e H_2 em função do potencial aplicado para os eletrodos: (a-c) CP/ Ni-P e (b-d) CP/ Sn(Ni-P).

As FIGURA 3.49a e 3.49c demonstram que a reação de desprendimento de hidrogênio é predominante no eletrodo CP/ Ni-P em todo o intervalo de potencial estudado. Apesar da forte adsorção de CO_2 que limita a disponibilidade de sítios ativos para a RDH, conforme demonstrado na FIGURA 3.47a, os sítios remanescentes exibem alta atividade para a produção de H_2 , superando a formação de produtos de redução de CO_2 . Embora tenha sido possível alcançar uma eficiência máxima de $33,5 \pm 0,70\%$ para a produção de CO em $-0,50 \text{ V vs. EPH}$, a taxa de produção de produtos carbonáceos permanece significativamente menor em comparação com a RDH.

Na FIGURA 3.49, observa-se que a incorporação de Sn ao eletrodo de fosfeto de níquel resulta em um aumento significativo na atividade catalítica e seletividade para a redução eletroquímica de CO_2 frente à reação de desprendimento de hidrogênio. Essa melhoria é atribuída à maior capacidade do estanho em promover a formação e estabilização de intermediários da redução de CO_2 ²³⁰. Por outro lado, o níquel, devido à sua maior afinidade por hidrogênio, catalisa preferencialmente a reação de desprendimento de hidrogênio, sendo efetivo para promover a eletrólise da molécula de água mesmo na presença de espécies competitivas, como íons nitrato e dióxido de carbono.

A seletividade para a formação de CO (FIGURA 3.49d) aumenta linearmente com o aumento do potencial catódico, atingindo um máximo de $94,5 \pm 0,70$

% em -0,70 V vs. EPH. Essa melhoria é atribuída à capacidade do estanho em modular a estrutura eletrônica do catalisador de fosfeto de níquel e criar sítios ativos mais favoráveis à redução de CO_2 . Os resultados obtidos demonstram uma eficiência catalítica para a produção de CO superior com menor sobrepotencial aos melhores valores reportados na literatura para eletrocatalisadores à base de níquel^{230,237–239} e comparáveis a catalisadores baseados em metais nobres^{92,240}. Ademais, a excelente resposta catalítica do eletrodo CP/ Sn(Ni–P) para promover a $e\text{RNO}_3$ e $e\text{RCO}_2$, demonstram que esse catalisador pode ser promissor para promover a formação de compostos organonitrogenados.

3.3.3 Avaliação da performance para a co-redução $e\text{RCO}_2$ - $e\text{RNO}_3$

Após avaliar individualmente a atividade catalítica do eletrodo CP/ Sn(Ni–P) nas reações de redução de íons nitrato e dióxido de carbono, investigou-se sua performance catalítica na redução simultânea dessas espécies para formação de ureia. Na FIGURA 3.50 estão apresentadas as curvas de polarização registradas para o eletrodo modificado com Sn em solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ com e sem saturação de CO_2 . Observa-se que na presença de saturação de CO_2 , há um ligeiro incremento na densidade de corrente máxima para potenciais mais negativos, o que sugere a possibilidade de ocorrência simultânea das reações de redução eletroquímica de NO_3^- e CO_2 .

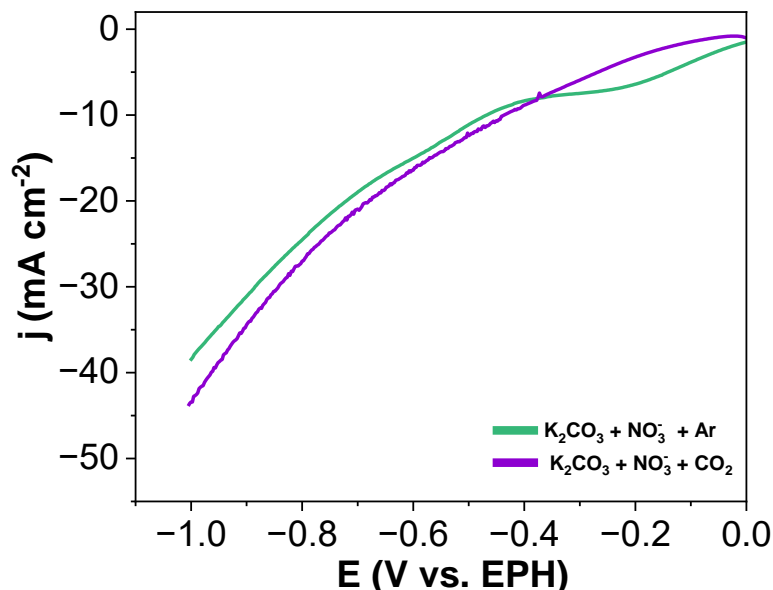


FIGURA 3. 50 – Curvas de polarização registradas para o eletrodo CP/ Sn(Ni-P) a 5 mV s⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de K₂CO₃ + 0,1 mol L⁻¹ KNO₃ com saturação de CO₂ e Ar.

Para avaliar da atividade catalítica na eletrossíntese de ureia, utilizou-se uma célula eletroquímica tipo-H separada por uma membrana de Nafion, por meio de eletrólises a potencial constante. A concentração de ureia foi quantificada pelo método colorimétrico com diacetilmonoxima (DAMO) após as eletrólises. Além de ureia, foram monitorados a formação dos produtos gasosos (CO, H₂), amônia (NH₃) e nitrito (NO₂⁻) por cromatografia gasosa e de íons. Os rendimentos dos produtos em cada potencial foram calculados a partir da média de três medições independentes. Os valores de eficiência faradaica e a taxa de produção para os produtos da redução simultânea de NO₃⁻ e CO₂ estão apresentados na FIGURA 3.51a e 3.51b, respectivamente.

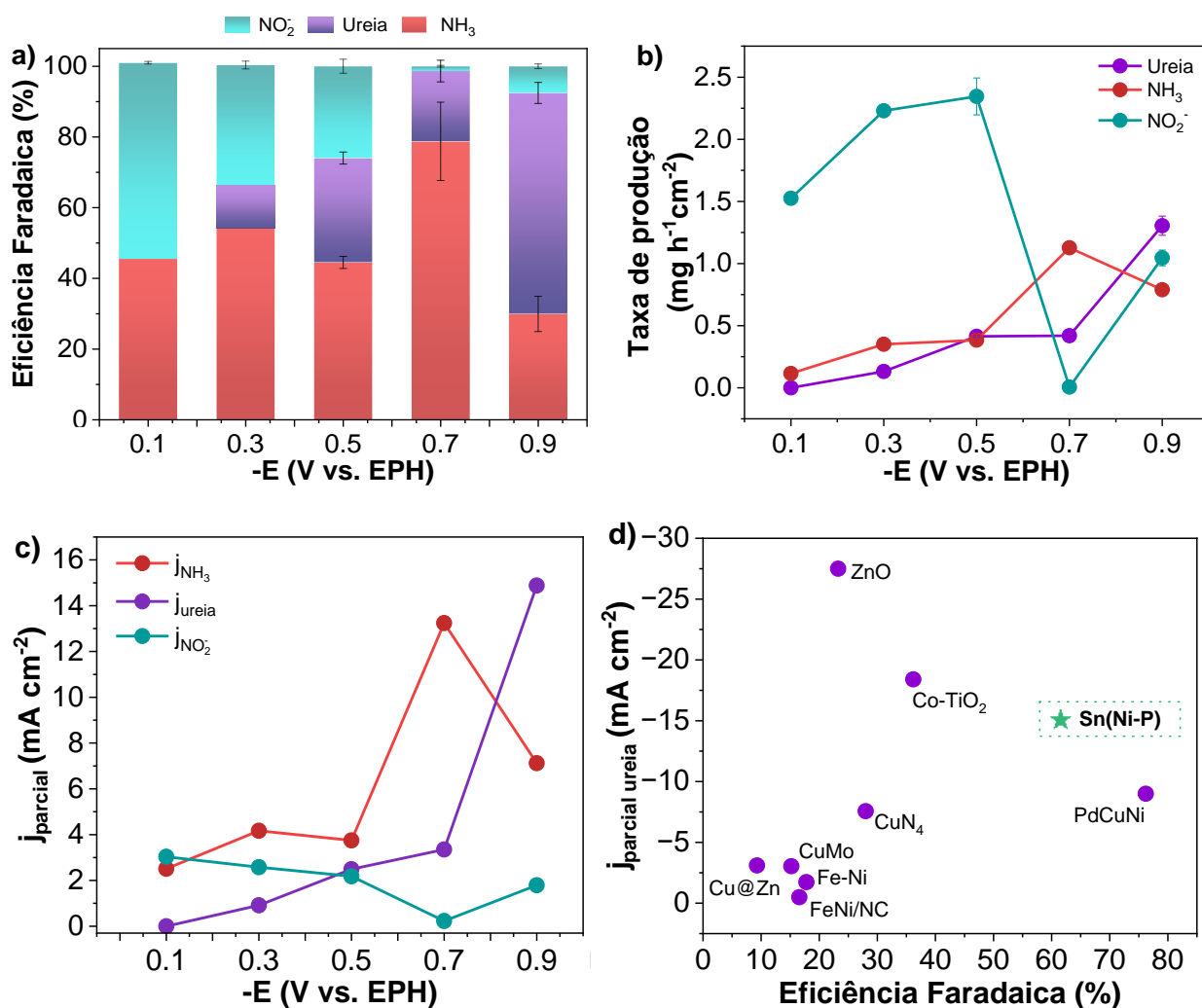


FIGURA 3. 51 – (a) Eficiência faradaica para a $e\text{RNO}_3 + e\text{RCO}_2$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) taxa de produção de NH_3 , NO_3^- e ureia em função do potencial aplicado para CP/ Sn(Ni-P). (c) Densidade de corrente parcial para os produtos nitrogenados em função do potencial aplicado. (d) Comparação da densidade de corrente parcial para a produção de ureia vs. eficiência faradaica^{241–246}.

A partir das eficiências faradaicas nos diferentes potenciais (FIGURA 3.51a), verifica-se que a formação de ureia tem início a partir de $-0,30 \text{ V vs. EPH}$, coincidindo com o potencial de início da formação de CO, como observado na FIGURA 3.49b. Este resultado sugere que o CO é o reagente limitante no processo de acoplamento C-N, uma vez que a formação de ureia depende do acoplamento dos intermediários CO_{ads} com espécies nitrogenadas mais oxidadas (NO_{ads}) e/ou mais

reduzidas ($\text{NH}_{2\text{ads}}$) adsorvidas na superfície do catalisador⁸⁸. No entanto, o máximo de eficiência faradaica para a formação de ureia ($62,53 \% \pm 2,21$) é obtido em $-0,90 \text{ V vs. EPH}$, e não no potencial ótimo para a formação de CO ($-0,70 \text{ V vs. EPH}$). Essa diferença pode ser explicada pela maior disponibilidade de íons nitrito (NO_2^-) neste potencial, como observado na FIGURA 3.51b, e o favorecimento da formação da ligação C-N devido a menor barreira energética⁸⁶ para o acoplamento de espécies NO_{ads} e CO_{ads} ⁸⁸.

A ausência de CO nos gráficos de eficiência faradaica e taxa de produção pode ser explicada pelo consumo imediato de seus intermediários na reação de formação de ureia. Apesar da identificação qualitativa de CO por cromatografia gasosa, a baixa concentração desse composto, abaixo do limite de quantificação do equipamento, inviabilizou sua quantificação. Adicionalmente, a baixa solubilidade do CO_2 no eletrólito favorece a redução de nitrato, levando à formação preferencial de compostos nitrogenados, como a amônia e nitrito.

Utilizando os valores de eficiência faradaica e a corrente total da eletrólise, foi possível determinar a densidade de corrente parcial para cada produto formado durante a redução simultânea de NO_3^- e CO_2 . Essa análise permitiu quantificar a fração da corrente total direcionada para a formação de cada espécie. A FIGURA 3.51c apresenta a relação entre as densidades de corrente parciais para ureia, amônia e nitrito em função do potencial aplicado. Observa-se que a maior densidade de corrente parcial para a eletrossíntese de ureia foi de $14,8 \text{ mA cm}^{-2}$ em ($-0,90 \text{ V vs. EPH}$)A comparação com os resultados reportados na literatura (FIGURA 3.51d) evidencia o desempenho superior do eletrodo desenvolvido, tanto em termos de densidade de corrente parcial quanto de eficiência faradaica. Conforme observado na FIGURA 3.51d, os valores de eficiência faradaica para a formação de ureia a partir de NO_3^- e CO_2 reportados na literatura geralmente permanecem abaixo de 50%. Entretanto, alguns estudos alcançam EF de até 80% utilizando catalisadores à base de metais nobres. Neste trabalho, demonstra-se que o eletrodo de fosfeto de níquel e estanho apresentou uma eficiência faradaica de 62,53% superior à dos materiais baseados em metais de transição abundantes reportados, mantendo uma excelente densidade de corrente parcial.

A presença dos diferentes sítios metálicos (Ni e Sn) promove um efeito sinérgico na formação de ureia, integrando a afinidade dos sítios de Sn pela geração de

CO_{ads} e $\text{NO}_{2\text{ads}}$ com a elevada capacidade dos sítios de níquel para transferir hidrogênio ao intermediário gerado na etapa de acoplamento. Esses resultados demonstram que o eletrodo proposto, desenvolvido por meio de um método simples e utilizando materiais abundantes, é uma excelente alternativa para a produção eletroquímica de ureia a partir de nitrato e dióxido de carbono.

3.3.4 Conclusões parciais

Conclui-se que a modificação do fosfeto de níquel pela incorporação de estanho (Sn) induziu uma alteração na seletividade das reações de redução eletroquímica, tanto do dióxido de carbono (CO_2) quanto dos íons nitrato (NO_3^-) devido heterogeneidade dos sítios metálicos no material formado (Ni–Ni, Sn–Ni, Sn–Sn, Ni–P e Sn–P, Sn–O–P), conforme demonstrado pelas análises de XPS. Essa modificação catalítica resultou na supressão da reação competitiva de desprendimento de hidrogênio, principalmente em potenciais catódicos mais elevados, tanto na redução de CO_2 quanto na redução de NO_3^- . Em particular, a influência da modificação foi ainda mais evidente na redução de CO_2 , onde se observou um aumento significativo na produção de monóxido de carbono, atingindo EF de 94,5 % a -0,70 V vs. EPH, enquanto a RDH, inicialmente favorecida no fosfeto de níquel puro, foi significativamente reduzida.

A existência de dois sítios metálicos no eletrocatalisador, possibilitou sua utilização para o acoplamento da ligação C-N e formação de ureia a partir de CO_2 e NO_3^- . O Sn atuou como sítio ativo para a adsorção e ativação da molécula de CO_2 , promovendo a formação de CO. Paralelamente, os sítios níquel atuaram como centros ativos para a redução de prótons e a transferência de hidrogênio ao intermediário gerado na etapa de acoplamento. A ausência de uma mudança significativa na seletividade dos produtos nitrogenados na redução eletroquímica do nitrato sugere que ambos os metais podem estar envolvidos na redução do nitrato a intermediários reativos (NO_2^- e/ou NH_3), os quais, em seguida, se combinam com o $^*\text{CO}$ para formar a ureia. Dessa forma, conclui-se que a sinergia entre os sítios de estanho e níquel foi essencial para a formação da ureia, com uma eficiência faradaica máxima de 62% a -0,90 V vs. EPH, alcançando densidades de corrente parciais competitivas com os valores reportados na literatura.

Capítulo 4:

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4.1 CONCLUSÕES GERAIS

As investigações realizadas neste trabalho permitiram avanços significativos na compreensão da versatilidade dos eletrodos de fosfeto de níquel (Ni-P) obtidos por eletrodeposição em processos eletroquímicos de interesse ambiental e energético. A partir dos objetivos propostos, foram alcançados os seguintes resultados principais:

A eletrodeposição demonstrou ser uma técnica eficaz para a síntese de eletrodos de Ni-P com controle estrutural e composicional. A influência da concentração de Ni^{2+} na solução de deposição foi sistematicamente avaliada, revelando que modificações na morfologia e na composição impactam diretamente a atividade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Os eletrodos de Ni-P apresentaram desempenho notável na RDH em uma ampla faixa de pH, com eficiência superior em meio alcalino. A estabilidade e a atividade eletrocatalítica variaram conforme o pH, permitindo identificar condições ideais de operação.

A formação de heterointerfaces entre Ni-P e $\delta\text{-FeOOH}$ proporcionou ganhos expressivos na adsorção e ativação de espécies reagentes. Essa modificação aprimorou a seletividade e a eficiência faradaica na redução eletroquímica de nitrato (eRNO_3^-) para amônia, demonstrando a relevância de interações sinérgicas entre os materiais.

A incorporação controlada de estanho nos eletrodos de Ni-P permitiu ajustes nas propriedades eletrônicas e estruturais, conferindo maior flexibilidade no projeto de catalisadores otimizados para diferentes aplicações.

Os resultados obtidos destacam a relevância dos eletrodos de Ni-P como plataformas versáteis e eficientes para processos de conversão eletroquímica, contribuindo para o avanço de estratégias sustentáveis voltadas à produção de hidrogênio e ao tratamento de poluentes. A abordagem de modificação dos eletrodos com diferentes materiais abre perspectivas promissoras para o aprimoramento da seletividade e eficiência dos processos estudados. Assim, este trabalho fornece uma base sólida para futuros desenvolvimentos na área de eletrocatalise aplicada à conversão de pequenas moléculas de interesse ambiental e energético

4.2 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IEA. *Global Hydrogen Review 2021*. (2021).
2. Energy Agency, I. *Global Hydrogen Review 2024*. (2024).
3. Gabrielli, P. *et al.* Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources. *One Earth* **6**, 682–704 (2023).
4. Huo, J., Wang, Z., Oberschelp, C., Guillén-Gosálbez, G. & Hellweg, S. Net-zero transition of the global chemical industry with CO₂-feedstock by 2050: feasible yet challenging. *Green Chemistry* **25**, 415–430 (2023).
5. Meng, F. *et al.* Planet-compatible pathways for transitioning the chemical industry. *Proc Natl Acad Sci U S A* **120**, e2218294120 (2023).
6. Ticianelli, E. Antonio. & Gonzalez, E. Rafael. *Eletroquímica : princípios e aplicações*. 220 (2005).
7. Shih, A. J. *et al.* Water electrolysis. *Nature Reviews Methods Primers* **2022 2:1 2**, 1–19 (2022).
8. Chatenet, M. *et al.* Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem Soc Rev* **51**, 4583–4762 (2022).
9. Lao, M. *et al.* From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **98**, 107231 (2022).
10. Mortier, F. A. ; ; *et al.* Navigating Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Descriptors for Electrocatalyst Design. *Catalysts* **2024, Vol. 14, Page 608 14**, 608 (2024).
11. Sauv e, E. R. *et al.* Open circuit potential decay transients quantify interfacial pH swings during high current density hydrogen electrocatalysis. *Joule* **8**, 728–745 (2024).
12. Dubouis, N. & Grimaud, A. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. *Chem Sci* **10**, 9165–9181 (2019).
13. Zhou, Z. *et al.* Electrocatalytic hydrogen evolution under neutral pH conditions: current understandings, recent advances, and future prospects. *Energy Environ Sci* **13**, 3185–3206 (2020).
14. Katsounaros, I. *et al.* The effective surface pH during reactions at the solid–liquid interface. *Electrochem commun* **13**, 634–637 (2011).

15. Anantharaj, S. *et al.* Strategies and Perspectives to Catch the Missing Pieces in Energy-Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Angewandte Chemie - International Edition* **60**, 18981–19006 (2021).
16. Raveendran, A., Chandran, M. & Dhanusuraman, R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Adv* **13**, 3843–3876 (2023).
17. Karmakar, A. *et al.* From Proximity to Energetics: Unveiling the Hidden Compass of Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Mater Lett* **6**, 3050–3062 (2024).
18. Lasia, A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* **44**, 19484–19518 (2019).
19. Skúlason, E. *et al.* Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 18182–18197 (2010).
20. Lao, M. *et al.* From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* vol. 98 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107231> (2022).
21. Mortier, F. A. ; ; *et al.* Navigating Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Descriptors for Electrocatalyst Design. *Catalysts 2024, Vol. 14, Page 608* **14**, 608 (2024).
22. Pomerantseva, E., Resini, C., Kovnir, K. & Kolen'ko, Y. V. Emerging nanostructured electrode materials for water electrolysis and rechargeable beyond Li-ion batteries. *Adv Phys X* **2**, 211–253 (2017).
23. Shaikh, N., Mukhopadhyay, I. & Ray, A. Heterointerfaces of nickel sulphides and selenides on Ni-foam as efficient bifunctional electrocatalysts in acidic environments. *J Mater Chem A Mater* **10**, 12733–12746 (2022).
24. Xiang, H., Dong, Q., Yang, M. & Liu, S. Rational design and application of electrocatalysts based on transition metal selenides for water splitting. *Mater Chem Front* **8**, 1888–1926 (2024).
25. Medina, M. & Corradini, P. G. Facile One-Step Electrodeposition Fabrication of Amorphous MoS₂ Catalysts in Titanium for Hydrogen Evolution Reaction. **30**, 2210–2218 (2019).
26. Medina, M., Corradini, P. G., de Brito, J. F., Sousa Santos, H. L. & Mascaró, L. H. The Substrate Morphology Effect for Sulfur-Rich Amorphous Molybdenum Sulfide for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *J Electrochem Soc* **169**, 026519 (2022).

27. Hu, J., Peng, L., Primo, A., Albero, J. & García, H. High-current water electrolysis performance of metal phosphides grafted on porous 3D N-doped graphene prepared without using phosphine. *Cell Rep Phys Sci* **3**, (2022).
28. Aziz, S. K. T. *et al.* Transition metal phosphides as cardinal electrocatalytic materials for alkaline hydrogen production. *Cell Rep Phys Sci* **4**, 101747 (2023).
29. Liu, D. *et al.* Rational Design of Transition Metal Phosphide-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *Adv Funct Mater* **33**, 2208358 (2023).
30. Li, S. H., Qi, M. Y., Tang, Z. R. & Xu, Y. J. Nanostructured metal phosphides: From controllable synthesis to sustainable catalysis. *Chem Soc Rev* **50**, 7539–7586 (2021).
31. Xiao, X. *et al.* Electronic modulation of transition metal phosphide: Via doping as efficient and pH-universal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Chem Sci* **9**, 1970–1975 (2018).
32. Li, C., Gao, H., Wan, W. & Mueller, T. Mechanisms for hydrogen evolution on transition metal phosphide catalysts and a comparison to Pt(111). *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 24489–24498 (2019).
33. Chehade, G. & Dincer, I. Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel. *Fuel* vol. 299 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120845> (2021).
34. Adeli, K., Nachtane, M., Faik, A., Saifaoui, D. & Boulezhar, A. How Green Hydrogen and Ammonia Are Revolutionizing the Future of Energy Production: A Comprehensive Review of the Latest Developments and Future Prospects. *Applied Sciences (Switzerland)* vol. 13 Preprint at <https://doi.org/10.3390/app13158711> (2023).
35. Ghavam, S., Taylor, C. M. & Styring, P. Modeling and Simulation of a Novel Sustainable Ammonia Production Process From Food Waste and Brown Water. *Front Energy Res* **9**, 600071 (2021).
36. Lv, C. *et al.* Boosting Electrocatalytic Ammonia Production through Mimicking “ π Back-Donation”. *Chem* **6**, 2690–2702 (2020).
37. Li, L. X. *et al.* Highly efficient and selective nitrate electroreduction to ammonia catalyzed by molecular copper catalyst@Ti₃C₂Tx MXene. *J Mater Chem A Mater* **9**, 21771–21778 (2021).
38. Huang, S. *et al.* Research progress of novel bio-denitrification technology in deep wastewater treatment. *Front Microbiol* **14**, 1284369 (2023).

39. Zhang, N. *et al.* Lewis Acid Fe-V Pairs Promote Nitrate Electroreduction to Ammonia. *Adv Funct Mater* **33**, (2023).
40. Ding, T. *et al.* Recent Advances in Electrocatalytic Nitrate Reduction: Strategies To Promote Ammonia Synthesis. *ACS Appl Energy Mater* (2023)
doi:10.1021/ACSAEM.3C02892/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AE3C02892_0014.GIF .
41. Zhang, H. *et al.* Unveiling Cutting-Edge Developments in Electrocatalytic Nitrate-to-Ammonia Conversion. *Advanced Materials* Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.202312746> (2024).
42. Sun, L. & Liu, B. Mesoporous PdN Alloy Nanocubes for Efficient Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia. *Advanced Materials* **35**, 2207305 (2023).
43. Garcia-Segura, S., Lanzarini-Lopes, M., Hristovski, K. & Westerhoff, P. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Appl Catal B* **236**, 546–568 (2018).
44. Ding, T. *et al.* Recent Advances in Electrocatalytic Nitrate Reduction: Strategies To Promote Ammonia Synthesis. *ACS Appl Energy Mater* (2023)
doi:10.1021/ACSAEM.3C02892/ASSET/IMAGES/LARGE/AE3C02892_0013.JPG .
45. Anastasiadou, D., van Beek, Y., Hensen, E. J. M. & Costa Figueiredo, M. Ammonia electrocatalytic synthesis from nitrate. *Electrochemical Science Advances* **3**, e2100220 (2023).
46. Hu, T., Wang, C., Wang, M., Li, C. M. & Guo, C. Theoretical Insights into Superior Nitrate Reduction to Ammonia Performance of Copper Catalysts. *ACS Catal* **11**, 14417–14427 (2021).
47. Zhang, H. *et al.* Strategies and applications of electrocatalytic nitrate reduction towards ammonia. *Coord Chem Rev* **506**, 215723 (2024).
48. Outaleb, H., Kouzbour, S., Audonnet, F., Vial, C. & Gourich, B. Electrocatalytic Nitrate Reduction for Brackish Groundwater Treatment: From Engineering Aspects to Implementation. *Applied Sciences* 2024, Vol. 14, Page 8986 **14**, 8986 (2024).
49. Liang, J. *et al.* Advances in ammonia electrosynthesis from ambient nitrate/nitrite reduction. *Chem* **9**, 1768–1827 (2023).
50. Zhang, Z. *et al.* Critical review in electrocatalytic nitrate reduction to ammonia towards a sustainable nitrogen utilization. *Chemical Engineering Journal* **483**, 148952 (2024).

51. Chen, Y., Xu, B., László, K. & Wang, Y. Electrocatalytic nitrate reduction: The synthesis, recovery and upgradation of ammonia. *J Environ Chem Eng* **12**, 112348 (2024).
52. Karamad, M., Goncalves, T. J., Jimenez-Villegas, S., Gates, I. D. & Siahrostami, S. Why copper catalyzes electrochemical reduction of nitrate to ammonia. *Faraday Discuss* **243**, 502–519 (2023).
53. Zhang, R. *et al.* Electrochemical nitrate reduction in acid enables high-efficiency ammonia synthesis and high-voltage pollutes-based fuel cells. *Nature Communications* **2023 14:1 14**, 1–11 (2023).
54. Cao, Y. *et al.* Recent Advances in Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia: Mechanism Insight and Catalyst Design. *ACS Sustain Chem Eng* **11**, 7965–7985 (2023).
55. Yin, S. *et al.* Highly Efficient Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia: Group VIII-Based Catalysts. *ACS Nano* (2024) doi:10.1021/ACSNANO.4C09247.
56. Zhang, H. *et al.* Unveiling Cutting-Edge Developments in Electrocatalytic Nitrate-to-Ammonia Conversion. *Advanced Materials* **36**, 2312746 (2024).
57. Hu, J. *et al.* Mixed Fe-Mo carbide prepared by a sonochemical synthesis as highly efficient nitrate reduction electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environment and Energy* **357**, 124247 (2024).
58. Zhou, J., Gao, S. & Hu, G. Recent Progress and Perspectives on Transition Metal-Based Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction. *Energy and Fuels* **38**, 6701–6722 (2024).
59. Costa, G. F. *et al.* Identifying the active site of Cu/Cu₂O for electrocatalytic nitrate reduction reaction to ammonia. *Chem Catalysis* **4**, (2024).
60. Wang, Y. *et al.* Enhanced Nitrate-to-Ammonia Activity on Copper-Nickel Alloys via Tuning of Intermediate Adsorption. *J Am Chem Soc* **142**, 5702–5708 (2020).
61. Pu, Z. *et al.* Transition-Metal Phosphides: Activity Origin, Energy-Related Electrocatalysis Applications, and Synthetic Strategies. *Adv Funct Mater* **30**, 2004009 (2020).
62. Silva, A. B., Medina, M., Goulart, L. A. & Mascaro, L. H. One-step electrodeposited nickel phosphide electrode for pH-universal electrochemical hydrogen production. *Electrochim Acta* **475**, 143679 (2024).

63. Wang, L. *et al.* Electronic modulation of multi-element transition metal phosphide by V-doping for high-efficiency and pH-universal hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* **47**, 18305–18313 (2022).
64. Mou, T. *et al.* High-efficiency electrohydrogenation of nitric oxide to ammonia on a Ni₂P nanoarray under ambient conditions. *J Mater Chem A Mater* **9**, 24268–24275 (2021).
65. Wei, L., Liu, D. J., Rosales, B. A., Evans, J. W. & Vela, J. Mild and Selective Hydrogenation of Nitrate to Ammonia in the Absence of Noble Metals. *ACS Catal* **10**, 3618–3628 (2020).
66. Wu, J. & Yu, Y. X. Highly selective electroreduction of nitrate to ammonia on a Ru-doped tetragonal Co₂P monolayer with low-limiting overpotential. *Catal Sci Technol* **11**, 7160–7170 (2021).
67. Lv, S. *et al.* Strong electron coupling of FeP₄/Ni₂P to boost highly-efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia. *J Colloid Interface Sci* **656**, 137–145 (2024).
68. Niu, Q. *et al.* Fabrication of efficient and robust Fe₀/Ni₂P/CC composite and the employment for electrochemical reduction of nitrate. *J Environ Chem Eng* **9**, 106412 (2021).
69. Xiong, Y. *et al.* Electrochemical Nitrate Reduction: Ammonia Synthesis and the Beyond. *Advanced Materials* **36**, 2304021 (2024).
70. Feng, C. *et al.* Tuning work function difference of copper/cobalt oxides heterointerfaces enables efficient electrochemical nitrate reduction. *Appl Catal B* **341**, 123280 (2024).
71. Qiu, W. *et al.* Structural engineering of catalysts for ammonia electrosynthesis from nitrate: recent advances and challenges. *EES Catalysis* **2**, 202–219 (2024).
72. Wu, Q. *et al.* Screening of transition metal oxides for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia at large currents. *Nano Res* **17**, 3902–3910 (2024).
73. Qu, K. *et al.* Enhancing Nitrate Reduction to Ammonia Through Crystal Phase Engineering: Unveiling the Hydrogen Bonding Effect in δ -FeOOH Electrocatalysis. *Small* 2401327 (2024) doi:10.1002/SMLL.202401327.
74. Zhu, D. D., Liu, J. L. & Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. 3423–3452 (2016) doi:10.1002/adma.201504766.

75. Hori, Y. CO₂ -reduction , catalyzed by metal electrodes. in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*. (ed. Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, A. L. and H. Y.) vol. 6 1–14 (John Wiley & Sons, 2010).
76. Simakov, D. S. A. *Renewable Synthetic Fuels and Chemicals Design Considerations and Fundamentals, Catalysis, from Carbon Dioxide Technological Challenges*. (Springer, 2017). doi:10.1007/978-3-319-61112-9.
77. Song, R. Bin *et al.* Electrode Materials Engineering in Electrocatalytic CO₂ Reduction: Energy Input and Conversion Efficiency. *Advanced Materials* **1903796**, 1–25 (2019).
78. Long, C. *et al.* Electrochemical Reduction of CO₂ over Heterogeneous Catalysts in Aqueous Solution: Recent Progress and Perspectives . *Small Methods* **1800369**, 1800369 (2018).
79. Chang, X., Wang, T., Yang, P., Zhang, G. & Gong, J. The Development of Cocatalysts for Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Advanced Materials* **31**, 1–13 (2019).
80. Hara, K., Kudo, A. & Sakata, T. Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **391**, 141–147 (1995).
81. Tao, Z., Rooney, C. L., Liang, Y. & Wang, H. Accessing Organonitrogen Compounds via C-N Coupling in Electrocatalytic CO₂ Reduction. *J Am Chem Soc* **143**, 19630–19642 (2021).
82. Kim, D., Eo, J., Lim, S. & Nam, D. H. Beyond CO₂ reduction: Electrochemical C–N coupling reaction for organonitrogen compound production. *Curr Opin Electrochem* **46**, 101491 (2024).
83. Yu, K. *et al.* Resource utilization of carbon dioxide and nitrate to produce value-added organonitrogen compounds through an electrochemical approach. *Appl Catal B* **341**, 123292 (2024).
84. Paul, S., Adalder, A. & Ghorai, U. K. Progress of electrocatalytic urea synthesis: strategic design, reactor engineering, mechanistic details and techno-commercial study. *Mater Chem Front* **7**, 3820–3854 (2023).
85. Song, H., Chipoco Haro, D. A., Huang, P. W., Barrera, L. & Hatzell, M. C. Progress in Photochemical and Electrochemical C-N Bond Formation for Urea Synthesis. *Acc Chem Res* **56**, 2944–2953 (2023).

86. Liu, X., Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Mechanism of C-N bonds formation in electrocatalytic urea production revealed by ab initio molecular dynamics simulation. *Nature Communications* 2022 13:1 **13**, 1–9 (2022).
87. Kohlhaas, Y. *et al.* Electrochemical urea synthesis. *Joule* **8**, 1579–1600 (2024).
88. Liu, J., Guo, X., Frauenheim, T., Gu, Y. & Kou, L. Urea Electrosynthesis Accelerated by Theoretical Simulations. *Adv Funct Mater* **34**, 2313420 (2024).
89. Huan, Y. *et al.* Recent Advances in Electrocatalysts for Sustainable Electrosynthesis of Ammonia and Urea from Ambient Nitrite Reduction and C-N Coupling. *ACS Mater Lett* **5**, 3347–3363 (2023).
90. Anastasiadou, D. & Costa Figueiredo, M. Electrocatalytic Pathways to the Formation of C-N Bonds. *ACS Catalysis* **14**, 5088–5097 (2024).
91. Liu, J., Guo, X., Frauenheim, T., Gu, Y. & Kou, L. Urea Electrosynthesis Accelerated by Theoretical Simulations. *Adv Funct Mater* **34**, 2313420 (2024).
92. Cui, Z., Wong, A. J. W., Janik, M. J. & Co, A. C. Negative Reaction Order for CO during CO₂ Electroreduction on Au. *J Am Chem Soc* **146**, 23872–23880 (2024).
93. Yadav, D. K., Singh, D. K. & Ganesan, V. Recent strategy(ies) for the electrocatalytic reduction of CO₂: Ni single-atom catalysts for the selective electrochemical formation of CO in aqueous electrolytes. *Curr Opin Electrochem* **22**, 87–93 (2020).
94. Chang, B. *et al.* Electrocatalytic CO₂ reduction to syngas. *Green Energy & Environment* **9**, 1085–1100 (2024).
95. Samanta, R., Kempasiddaiah, M., Trivedi, R. K., Chakraborty, B. & Barman, S. Sn/SnO₂ Nanocomposite Encapsulated on Nitrogen-Doped Carbon as a Highly Efficient Catalyst for the Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate. *ACS Appl Energy Mater* **7**, 5359–5370 (2024).
96. Zhang, A. *et al.* Nickel Doping in Atomically Thin Tin Disulfide Nanosheets Enables Highly Efficient CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 10954–10958 (2018).
97. Yin, H. Q. *et al.* Electrochemical urea synthesis by co-reduction of CO₂ and nitrate with Fe^I-Fe^{III}OOH@BiVO₄ heterostructures. *Journal of Energy Chemistry* **84**, 385–393 (2023).
98. Liu, Y. *et al.* Ni_{0.25}Cu_{0.5}Sn_{0.25} Nanometallic Glasses As Highly Efficient Catalyst for Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia. *Adv Funct Mater* 2411325 (2024) doi:10.1002/ADFM.202411325.

99. Shih, Y. J. & Wu, Z. L. Electroplating of surfactant-modified tin catalyst over a nickel foam electrode (Sn/Ni) for selective N₂ yield from nitrate reduction as affected by Sn(200) and Sn(101) crystal facets. *Appl Catal B* **285**, 119784 (2021).
100. Zhang, J. *et al.* Nanoporous copper titanium tin (np-Cu₂TiSn) Heusler alloy prepared by dealloying-induced phase transformation for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *J Colloid Interface Sci* **676**, 323–330 (2024).
101. Zhang, R. *et al.* Electrochemical nitrate reduction in acid enables high-efficiency ammonia synthesis and high-voltage pollutes-based fuel cells. *Nature Communications* **2023 14:1 14**, 1–11 (2023).
102. Feng, J., Ni, J. & Pan, H. Synergistic carbon and hydrogen reactions in the electrochemical reduction of CO₂ to liquid fuels. *J Mater Chem A Mater* **9**, 10546–10561 (2021).
103. Chen, S. *et al.* Proton Transfer Dynamics-Mediated CO₂ Electroreduction. *ChemSusChem* **16**, e202202251 (2023).
104. Chen, D. *et al.* A Tandem Strategy for Enhancing Electrochemical CO₂ Reduction Activity of Single-Atom Cu-S₁N₃ Catalysts via Integration with Cu Nanoclusters. *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 24022–24027 (2021).
105. Chen, S. *et al.* Unveiling the Proton-Feeding Effect in Sulfur-Doped Fe–N–C Single-Atom Catalyst for Enhanced CO₂ Electroreduction. *Angewandte Chemie International Edition* **61**, e202206233 (2022).
106. Yang, S. & Prins, R. New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts. *Chemical Communications* 4178–4180 (2005) doi:10.1039/b507940c.
107. Yang, S., Liang, C. & Prins, R. *New Synthesis Method for Metal Phosphide Hydrotreating Catalysts: MoP/SiO₂ and MoP/Al₂O₃*. *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 162 (Elsevier Masson SAS, 2006).
108. Bussell, M. E. New methods for the preparation of nanoscale nickel phosphide catalysts for heteroatom removal reactions. *React Chem Eng* **2**, 628–635 (2017).
109. Hu, C. *et al.* Nickel phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Catalysts* **10**, (2020).
110. Han, N. *et al.* Perovskite and related oxide based electrodes for water splitting. *J Clean Prod* **318**, (2021).
111. Liu, B., Lan, X., Zhong, Q. & Wang, T. Metal Phosphide: An Atypical Catalytic Site. *ACS Catal* **14**, 757–775 (2024).

112. Fields, M. *et al.* Scaling Relations for Adsorption Energies on Doped Molybdenum Phosphide Surfaces. *ACS Catal* **7**, 2528–2534 (2017).
113. Coleman, N., Lovander, M. D., Leddy, J. & Gillan, E. G. Phosphorus-Rich Metal Phosphides: Direct and Tin Flux-Assisted Synthesis and Evaluation as Hydrogen Evolution Electrocatalysts. *Inorg Chem* **58**, 5013–5024 (2019).
114. Wexler, R. B., Martirez, J. M. P. & Rappe, A. M. Active Role of Phosphorus in the Hydrogen Evolving Activity of Nickel Phosphide (0001) Surfaces. *ACS Catal* **7**, 7718–7725 (2017).
115. Wu, C. *et al.* Phosphorization-Induced “Fence Effect” on the Active Hydrogen Species Migration Enables Tunable CO₂ Hydrogenation Selectivity. *ACS Catalysis* **14**, 8592–8601 (2024).
116. Ji, L. *et al.* Highly Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Alcohols on an FeP Nanoarray. *Angewandte Chemie* **132**, 768–772 (2020).
117. Yuan, M. *et al.* Support effect boosting the electrocatalytic N₂ reduction activity of Ni₂P/N,P-codoped carbon nanosheet hybrids. *J Mater Chem A Mater* **8**, 2691–2700 (2020).
118. Callejas, J. F., Read, C. G., Roske, C. W., Lewis, N. S. & Schaak, R. E. Synthesis, Characterization, and Properties of Metal Phosphide Catalysts for the Hydrogen-Evolution Reaction. *Chemistry of Materials* **28**, 6017–6044 (2016).
119. Ray, A., Sultana, S., Paramanik, L. & Parida, K. M. Recent advances in phase, size, and morphology-oriented nanostructured nickel phosphide for overall water splitting. *J Mater Chem A Mater* **8**, 19196–19245 (2020).
120. Blanchard, P. E. R., Grosvenor, A. P., Cavell, R. G. & Mar, A. X-ray Photoelectron and Absorption Spectroscopy of Metal-Rich Phosphides M₂P and M₃P (M = Cr - Ni). 7081–7088 (2008).
121. Putri, L. K. *et al.* Engineering nickel phosphides for electrocatalytic hydrogen evolution: A doping perspective. *Chemical Engineering Journal* **461**, 141845 (2023).
122. Mitsudome, T. Air-Stable and Highly Active Transition Metal Phosphide Catalysts for Reductive Molecular Transformations. *Catalysts 2024, Vol. 14, Page 193* **14**, 193 (2024).
123. Popczun, E. J. *et al.* Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *J Am Chem Soc* **135**, 9267–9270 (2013).

124. Liu, P. & Rodriguez, J. A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni 2P(001) surface: The importance of ensemble effect. *J Am Chem Soc* **127**, 14871–14878 (2005).
125. Kim, W. S. *et al.* Phase-dependent hydrogen evolution activity of nickel phosphide nanosheet arrays in alkaline electrolytes. *Electrochim Acta* **344**, 136116 (2020).
126. Laursen, A. B. *et al.* Supporting Information. *ACS Catal* **8**, 4408–4419 (2018).
127. Lyu, C. *et al.* Interfacial electronic structure modulation of Ni₂P/Ni₅P₄ heterostructure nanosheets for enhanced pH-universal hydrogen evolution reaction performance. *Chemical Engineering Journal* **464**, (2023).
128. Calvinho, K. U. D. *et al.* Selective CO₂ reduction to C₃ and C₄ oxyhydrocarbons on nickel phosphides at overpotentials as low as 10 mV. *Energy Environ Sci* **11**, 2550–2559 (2018).
129. Hu, J., Huang, H., Yu, M., Wang, S. & Li, J. Electron engineering of nickel phosphide for Ni^{δ+} in electrochemical nitrate reduction to ammonia. *Nano Res* (2024) doi:10.1007/s12274-024-6470-3.
130. Zhang, H.-M., Wang, J.-J., Meng, Y. & Sun, J. Recent advances in amorphous metal phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* (2022) doi:10.1016/j.ijhydene.2022.08.184.
131. Zhang, D. *et al.* Earth-Abundant Amorphous Electrocatalysts for Electrochemical Hydrogen Production: A Review. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2**, 2000071 (2021).
132. Liu, G., Hou, F., Wang, X. & Fang, B. Stainless Steel-Supported Amorphous Nickel Phosphide/Nickel as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Nanomaterials* **12**, (2022).
133. Bao, F. *et al.* Understanding the Hydrogen Evolution Reaction Kinetics of Electrodeposited Nickel-Molybdenum in Acidic, Near-Neutral, and Alkaline Conditions. *ChemElectroChem* **8**, 195–208 (2021).
134. Jo, S. *et al.* Reconstruction of a surficial P-rich layer on Ni-P electrocatalysts for efficient hydrogen evolution applicable in acidic and alkaline media. *Chemical Engineering Journal* **457**, 141138 (2023).
135. Saadi, F. H. *et al.* CoP as an acid-stable active electrocatalyst for the hydrogen-evolution reaction: Electrochemical synthesis, interfacial characterization and performance evaluation. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 29294–29300 (2014).

136. Qian, Q., Wang, F., Zhang, X. & Zhao, Q. Direct electro-phosphorization of nickel and cobalt films in hypophosphite solution for efficient hydrogen evolution. *Inorg Chem Commun* **127**, 108555 (2021).
137. Kauany, C. *et al.* NOVOS HÍBRIDOS BASEADOS EM OXIHIDRÓXIDO DE FERRO(III) E NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNPs/FeOOH) COMO CATALISADORES PARA A REDUÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS AMBIENTAIS. *Quim Nova* **40**, 534–540 (2017).
138. Chen, G. F. *et al.* Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper–molecular solid catalyst. *Nature Energy* **2020 5:8** **5**, 605–613 (2020).
139. Li, Y. *et al.* Sequential co-reduction of nitrate and carbon dioxide enables selective urea electrosynthesis. *Nature Communications* **2024 15:1** **15**, 1–11 (2024).
140. Sknar, Y. E., Savchuk, O. O., Sknar, I. V. & Danilov, F. I. Electrolytic Codeposition of Nickel and Phosphorus from Methanesulfonate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **54**, 125–130 (2018).
141. Mondal, K., Sathitsuksanoh, N. & Lalvani, S. B. Electrodeposition and characterization of NiCoP. *SN Appl Sci* **2**, 1–12 (2020).
142. Wang, C. *et al.* Electrodeposited amorphous nickel–iron phosphide and sulfide derived films for electrocatalytic oxygen evolution. *Int J Hydrogen Energy* **47**, 40849–40859 (2022).
143. Wasalathanthri, R. N., Jeffrey, S., Su, N., Sun, K. & Giolando, D. M. Stoichiometric Control of Electrocatalytic Amorphous Nickel Phosphide to Increase Hydrogen Evolution Reaction Activity and Stability in Acidic Medium. *ChemistrySelect* **2**, 8020–8027 (2017).
144. Goranova, D., Rashkov, R., Avdeev, G. & Tonchev, V. Electrodeposition of Ni–Cu alloys at high current densities: details of the elements distribution. *J Mater Sci* **51**, 8663–8673 (2016).
145. Khodayar, N. *et al.* An ultra-high mass-loading transition metal phosphide electrocatalyst for efficient water splitting and ultra-durable zinc–air batteries. *Energy Environ Sci* **17**, 5200–5215 (2024).
146. Bi, S. *et al.* Porous Nickel-Molybdenum Phosphide Alloy Electrodes for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction at the High-Current Density. *Renewables* 1–12 (2024) doi:10.31635/RNWB.024.202300047.
147. Lasia, A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* **44**, 19484–19518 (2019).

148. Liu, C. *et al.* Engineering Ni₂P-NiSe₂ heterostructure interface for highly efficient alkaline hydrogen evolution. *Appl Catal B* **262**, 118245 (2020).
149. Alsabban, M. M. *et al.* Unusual Activity of Rationally Designed Cobalt Phosphide/Oxide Heterostructure Composite for Hydrogen Production in Alkaline Medium. *ACS Nano* **16**, 3906–3916 (2022).
150. Wang, F. L. *et al.* Nickel hydroxide armour promoted CoP nanowires for alkaline hydrogen evolution at large current density. *Int J Hydrogen Energy* **47**, 1016–1025 (2022).
151. Liu, P. F., Yang, S., Zhang, B. & Yang, H. G. Defect-Rich Ultrathin Cobalt-Iron Layered Double Hydroxide for Electrochemical Overall Water Splitting. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 34474–34481 (2016).
152. Zhou, J. *et al.* Electronic Structure Regulation of Nickel Phosphide for Efficient Overall Water Splitting. *Inorg Chem* **61**, 9318–9327 (2022).
153. Wang, Y. *et al.* Self-supported tripod-like nickel phosphide nanowire arrays for hydrogen evolution. *J Mater Chem A Mater* **7**, 22412–22419 (2019).
154. Li, J. *et al.* Synthesis of 3D flower-like cobalt nickel phosphate grown on Ni foam as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *J Mater Sci* **53**, 2077–2086 (2018).
155. Duan, J., Chen, S., Ortíz-Ledón, C. A., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Phosphorus Vacancies that Boost Electrocatalytic Hydrogen Evolution by Two Orders of Magnitude. *Angewandte Chemie - International Edition* **59**, 8181–8186 (2020).
156. Wang, X. *et al.* Special-wettability-mediating electrode interfaces for new energy devices: Opportunities and challenges. *Nano Energy* **120**, 109185 (2024).
157. Cao, M. *et al.* Is Superhydrophobicity Equal to Underwater Superaerophilicity: Regulating the Gas Behavior on Superaerophilic Surface via Hydrophilic Defects. *ACS Appl Mater Interfaces* **10**, 20995–21000 (2018).
158. Kang, Y. *et al.* Versatile, Stable, and Scalable Gel-Like Aerophobic Surface System (GLASS) for Hydrogen Production. *Adv Funct Mater* **34**, 2308827 (2024).
159. Liu, S., Xu, Y., Wang, C. & An, Y. Metal-Organic Framework Derived Ni₂P/C Hollow Microspheres as Battery-Type Electrodes for Battery-Supercapacitor Hybrids. *ChemElectroChem* **6**, 5511–5518 (2019).
160. Farokhi, S., Roushani, M. & Hosseini, H. Advanced core-shell nanostructures based on porous NiCo-P nanodiscs shelled with NiCo-LDH nanosheets as a high-

- performance electrochemical sensing platform. *Electrochim Acta* **362**, 137218 (2020).
161. Chai, L., Liu, S., Pei, S. & Wang, C. Electrodeposited amorphous cobalt-nickel-phosphide-derived films as catalysts for electrochemical overall water splitting. *Chemical Engineering Journal* **420**, 129686 (2021).
 162. Wang, S. *et al.* Sponge-like nickel phosphide–carbon nanotube hybrid electrodes for efficient hydrogen evolution over a wide pH range. *Nano Res* **10**, 415–425 (2017).
 163. Laursen, A. B. *et al.* Climbing the Volcano of Electrocatalytic Activity while Avoiding Catalyst Corrosion: Ni₃P, a Hydrogen Evolution Electrocatalyst Stable in Both Acid and Alkali. *ACS Catal* **8**, 4408–4419 (2018).
 164. Mishra, I. K. *et al.* Hierarchical CoP/Ni₅P₄/CoP microsheet arrays as a robust pH-universal electrocatalyst for efficient hydrogen generation. *Energy Environ Sci* **11**, 2246–2252 (2018).
 165. Zhao, X. *et al.* Cobalt Phosphide-Embedded Reduced Graphene Oxide as a Bifunctional Catalyst for Overall Water Splitting. *ACS Omega* **5**, 6516–6522 (2020).
 166. Sun, J. *et al.* Highly Efficient Hydrogen Evolution from a Mesoporous Hybrid of Nickel Phosphide Nanoparticles Anchored on Cobalt Phosphosulfide/Phosphide Nanosheet Arrays. *Small* **15**, 1804272 (2019).
 167. Li, J. *et al.* Highly Efficient and Robust Nickel Phosphides as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water-Splitting. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 10826–10834 (2016).
 168. Lv, X. *et al.* Atomic-Level Surface Engineering of Nickel Phosphide Nanoarrays for Efficient Electrocatalytic Water Splitting at Large Current Density. *Adv Funct Mater* **33**, 2205161 (2023).
 169. Yang, H. *et al.* Sequential Phase Conversion-Induced Phosphides Heteronanorod Arrays for Superior Hydrogen Evolution Performance to Pt in Wide pH Media. *Advanced Materials* **34**, 2107548 (2022).
 170. Zhou, Q. *et al.* Engineering In-Plane Nickel Phosphide Heterointerfaces with Interfacial sp² H-P Hybridization for Highly Efficient and Durable Hydrogen Evolution at 2 A cm⁻². *Small* **18**, (2022).
 171. Zhang, R. *et al.* Efficient Ammonia Electrosynthesis and Energy Conversion through a Zn-Nitrate Battery by Iron Doping Engineered Nickel Phosphide Catalyst. *Adv Energy Mater* **12**, (2022).

172. Qu, K. *et al.* Enhancing Nitrate Reduction to Ammonia Through Crystal Phase Engineering: Unveiling the Hydrogen Bonding Effect in δ -FeOOH Electrocatalysis. *Small* (2024) doi:10.1002/sml.202401327.
173. Gotić, M., Popović, S. & Musić, S. Formation and characterization of δ -FeOOH. *Mater Lett* **21**, 289–295 (1994).
174. Fan, J., Zhao, Z., Ding, Z. & Liu, J. Synthesis of different crystallographic FeOOH catalysts for peroxymonosulfate activation towards organic matter degradation. *RSC Adv* **8**, 7269–7279 (2018).
175. Nishida, N., Amagasa, S., Kobayashi, Y. & Yamada, Y. Synthesis of superparamagnetic δ -FeOOH nanoparticles by a chemical method. *Appl Surf Sci* **387**, 996–1001 (2016).
176. Silva, A. B., Medina, M., Goulart, L. A. & Mascaro, L. H. One-step electrodeposited nickel phosphide electrode for pH-universal electrochemical hydrogen production. *Electrochim Acta* **475**, (2024).
177. Zhang, X. *et al.* Modulation of interfacial electronic structure in Ni₃P/NiFe LDH p–n junction for efficient oxygen evolution at ampere-level current density. *Green Chemistry* **25**, 8606–8614 (2023).
178. Jo, W. *et al.* Electrocatalytic Properties of Pulse-Reverse Electrodeposited Nickel Phosphide for Hydrogen Evolution Reaction. *Front Chem* **9**, (2021).
179. Tian, C. *et al.* Micromechanical response of an electrodeposited NiP metallic glass by pillar compression under extreme conditions. *Materials Science and Engineering: A* **897**, 146342 (2024).
180. Hu, J. *et al.* Understanding the Phase-Induced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Activity on FeOOH Nanostructures. *ACS Catal* 10705–10711 (2019) doi:10.1021/acscatal.9b03876.
181. Huang, J. *et al.* Identification of Key Reversible Intermediates in Self-Reconstructed Nickel-Based Hybrid Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *Angewandte Chemie* **131**, 17619–17625 (2019).
182. Zhao, J. J. *et al.* Metallic Ni₃P/Ni Co-Catalyst To Enhance Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemistry – A European Journal* **23**, 16734–16737 (2017).
183. Li, K., Zhou, G., Tong, Y., Ye, Y. & Chen, P. Interface Engineering of a Hierarchical P-Modified Co/Ni₃P Heterostructure for Highly Efficient Water Electrolysis Coupled with Hydrazine Degradation. *ACS Sustain Chem Eng* **11**, 14186–14196 (2023).

184. Xing, Y. *et al.* Construction of nickel phosphide/iron oxyhydroxide heterostructure nanoparticles for oxygen evolution. *Nano Energy* **123**, (2024).
185. Tang, W. *et al.* Boosting electrocatalytic water splitting via metal-metalloid combined modulation in quaternary Ni-Fe-P-B amorphous compound. *Nano Res* **13**, 447–454 (2020).
186. Wang, H. *et al.* Nitrogen-doped Ni₃P–NiMoO₄ heterostructure arrays for coupling hydrogen production with polyethylene terephthalate plastic electro-recycling. *Materials Today Physics* **37**, (2023).
187. Wan, C., Jiao, Y., Qiang, T. & Li, J. Cellulose-derived carbon aerogels supported goethite (α -FeOOH) nanoneedles and nanoflowers for electromagnetic interference shielding. *Carbohydr Polym* **156**, 427–434 (2017).
188. Wang, G. *et al.* The N, P co-doped carbon-loading Ni₃P@Ni heterojunction nanocomposites derived from polybenzimidazoles grafted with oxygen-phosphorus group as high-efficiency electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *J Mater Chem A Mater* **11**, 26519–26530 (2023).
189. Blume, A. R. *et al.* Structural and chemical properties of NiOx thin films: the role of oxygen vacancies in NiOOH formation in a H₂O atmosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**, 25552–25565 (2023).
190. Payne, B. P., Biesinger, M. C. & McIntyre, N. S. The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **175**, 55–65 (2009).
191. Zhang, N. *et al.* Lewis Acid Fe-V Pairs Promote Nitrate Electroreduction to Ammonia. *Adv Funct Mater* **33**, 2211537 (2023).
192. Qu, K. *et al.* Enhancing Nitrate Reduction to Ammonia Through Crystal Phase Engineering: Unveiling the Hydrogen Bonding Effect in δ -FeOOH Electrocatalysis. *Small* 2401327 (2024) doi:10.1002/SMLL.202401327.
193. Li, J. *et al.* 3.4% Solar-to-Ammonia Efficiency from Nitrate Using Fe Single Atomic Catalyst Supported on MoS₂ Nanosheets. *Adv Funct Mater* **32**, 2108316 (2022).
194. Wang, Y. *et al.* Boosting NH₃ production from nitrate electroreduction via electronic structure engineering of Fe₃C nanoflakes. *Green Chemistry* **23**, 7594–7608 (2021).
195. You, X. *et al.* Ru-Ni alloy nanosheets as tandem catalysts for electrochemical reduction of nitrate to ammonia. *Nano Res* 1–10 (2024) doi:10.1007/S12274-024-6450-7/METRICS.

196. Jiang, M. ; *et al.* Enhanced Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia Using Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube-Supported Cobalt Catalyst. *Nanomaterials* 2024, Vol. 14, Page 102 **14**, 102 (2024).
197. Luo, W. *et al.* Efficient Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia Based on DNA-Templated Copper Nanoclusters. *ACS Appl Mater Interfaces* **15**, 18928–18939 (2023).
198. Zhao, X. *et al.* Two-dimensional BCN matrix inlaid with single-atom-Cu driven electrochemical nitrate reduction reaction to achieve sustainable industrial-grade production of ammonia. *Appl Mater Today* **25**, 101206 (2021).
199. Gao, Z. *et al.* Constructing Well-Defined and Robust Th-MOF-Supported Single-Site Copper for Production and Storage of Ammonia from Electroreduction of Nitrate. *ACS Cent Sci* **7**, 1066–1072 (2021).
200. Guo, Y. *et al.* Pd doping-weakened intermediate adsorption to promote electrocatalytic nitrate reduction on TiO₂ nanoarrays for ammonia production and energy supply with zinc–nitrate batteries. *Energy Environ Sci* **14**, 3938–3944 (2021).
201. Chen, J. *et al.* Co–NCNT nanohybrid as a highly active catalyst for the electroreduction of nitrate to ammonia. *Chemical Communications* **58**, 3787–3790 (2022).
202. Liao, W. *et al.* Sustainable conversion of alkaline nitrate to ammonia at activities greater than 2 A cm⁻². *Nature Communications* 2024 15:1 **15**, 1–12 (2024).
203. Richa, A., Touil, S. & Fizir, M. Recent advances in the source identification and remediation techniques of nitrate contaminated groundwater: A review. *J Environ Manage* **316**, 115265 (2022).
204. Rahman, A., Mondal, N. C. & Tiwari, K. K. Anthropogenic nitrate in groundwater and its health risks in the view of background concentration in a semi arid area of Rajasthan, India. *Scientific Reports* 2021 11:1 **11**, 1–13 (2021).
205. Li, J. *et al.* 3.4% Solar-to-Ammonia Efficiency from Nitrate Using Fe Single Atomic Catalyst Supported on MoS₂ Nanosheets. *Adv Funct Mater* **32**, 2108316 (2022).
206. Liu, Z., Wang, C., Chen, C., Li, C. & Guo, C. Selective electroreduction of nitrate to ammonia with high Faradaic efficiency on nanocrystalline silver. *Electrochem commun* **131**, (2021).
207. Fang, J. Y. *et al.* Ampere-level current density ammonia electrochemical synthesis using CuCo nanosheets simulating nitrite reductase bifunctional nature. *Nat Commun* **13**, (2022).

208. Wang, Y. *et al.* Enhanced Nitrate-to-Ammonia Activity on Copper-Nickel Alloys via Tuning of Intermediate Adsorption. *J Am Chem Soc* **142**, 5702–5708 (2020).
209. Gao, Z. *et al.* Constructing Well-Defined and Robust Th-MOF-Supported Single-Site Copper for Production and Storage of Ammonia from Electroreduction of Nitrate. *ACS Cent Sci* **7**, 1066–1072 (2021).
210. Kani, N. C. *et al.* Electrochemical Reduction of Nitrates on CoO Nanoclusters-Functionalized Graphene with Highest Mass Activity and Nearly 100% Selectivity to Ammonia. *Adv Energy Mater* **13**, 2204236 (2023).
211. Chen, M. *et al.* Insightful view on the active sites of Ni/NixP for hydrogen evolution reaction. *Appl Mater Today* **26**, (2022).
212. Sun, C., Wang, H., Ren, J., Wang, X. & Wang, R. Inserting ultrafine NiO nanoparticles into amorphous NiP sheets by *in situ* phase reconstruction for high-stability of the HER catalysts. *Nanoscale* **13**, 13703–13708 (2021).
213. Sadergaski, L. R., Hager, T. J. & Andrews, H. B. Design of Experiments, Chemometrics, and Raman Spectroscopy for the Quantification of Hydroxylammonium, Nitrate, and Nitric Acid. *ACS Omega* **7**, 7287–7296 (2022).
214. Lei, F. *et al.* Electrochemical reduction of nitrate on silver surface and an *in situ* Raman spectroscopy study. *Inorg Chem Front* **9**, 2734–2740 (2022).
215. Qiu, Z., Tai, C. W., Niklasson, G. A. & Edvinsson, T. Direct observation of active catalyst surface phases and the effect of dynamic self-optimization in NiFe-layered double hydroxides for alkaline water splitting. *Energy Environ Sci* **12**, 572–581 (2019).
216. Butcher, D. P. & Gewirth, A. A. Nitrate reduction pathways on Cu single crystal surfaces: Effect of oxide and Cl⁻. *Nano Energy* **29**, 457–465 (2016).
217. Theerthagiri, J. *et al.* Electrocatalytic conversion of nitrate waste into ammonia: a review. *Environmental Chemistry Letters* Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01469-y> (2022).
218. Guo, N. *et al.* In-situ electrochemical self-reconstruction of permeable Ni(OH)₂/Pt hybrid for accelerating alkaline hydrogen evolution. *Next Materials* **3**, 100109 (2024).
219. Aggarwal, R. L., Farrar, L. W., Di Cecca, S. & Jeys, T. H. Raman spectra and cross sections of ammonia, chlorine, hydrogen sulfide, phosgene, and sulfur dioxide toxic gases in the fingerprint region 400-1400 cm⁻¹. *AIP Adv* **6**, (2016).

220. Liu, H. *et al.* Efficient Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia with Copper-Supported Rhodium Cluster and Single-Atom Catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition* **61**, (2022).
221. Nilsson, Z. N. *et al.* Distinguishing Nitro vs Nitrito Coordination in Cytochrome c' Using Vibrational Spectroscopy and Density Functional Theory. *Inorg Chem* **56**, 13205–13213 (2017).
222. Benko, B. & Yu, N. T. Resonance Raman studies of nitric oxide binding to ferric and ferrous hemoproteins: Detection of Fe(III)-NO stretching, Fe(III)-N-O bending, and Fe(II)-N-O bending vibrations. *Proc Natl Acad Sci U S A* **80**, 7042–7046 (1983).
223. Howard, A. A., Tschumper, G. S. & Hammer, N. I. Effects of hydrogen bonding on vibrational normal modes of pyrimidine. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 6803–6810 (2010).
224. Li, F. *et al.* Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **189**, 621–624 (2018).
225. Sun, J., Gao, W., Fei, H. & Zhao, G. Efficient and selective electrochemical reduction of nitrate to N₂ by relay catalytic effects of Fe-Ni bimetallic sites on MOF-derived structure. *Appl Catal B* **301**, (2022).
226. Zhu, Y., Liu, T., Li, L., Song, S. & Ding, R. Nickel-based electrodes as catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Ionics (Kiel)* **24**, 1121–1127 (2018).
227. Yang, F. *et al.* NiSn intermetallic nanoparticles with geometrically isolated Ni sites for selective C-O cleavage of furfural. *Appl Catal B* **340**, 123176 (2024).
228. Liu, Q. *et al.* Layered Tin Phosphide Composites as Promising Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Energy Mater* **4**, 11306–11313 (2021).
229. Chaitree, W., Hongmeuan, A., Pinthong, P. & Panpranot, J. Electrolessly Deposited Carbon-Supported CuNiSn Electrocatalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂. *Catalysts* **13**, 1020 (2023).
230. Ito, Y. *et al.* Phase-Dependent Electrochemical CO₂ Reduction Ability of NiSn Alloys for Formate Generation. *ACS Appl Energy Mater* **4**, 7122–7128 (2021).
231. Calvinho, K. U. D. *et al.* Selective CO₂ reduction to C₃ and C₄ oxyhydrocarbons on nickel phosphides at overpotentials as low as 10 mV. *Energy Environ Sci* **11**, 2550–2559 (2018).

232. Chen, K. *et al.* Boosted nitrate electroreduction to ammonia on Fe-doped SnS₂ nanosheet arrays rich in S-vacancies. *Dalton Transactions* **51**, 10343–10350 (2022).
233. Li, X., Zhang, G., Shen, P., Zhao, X. & Chu, K. A defect engineered p-block SnS_{2-x} catalyst for efficient electrocatalytic NO reduction to NH₃. *Inorg Chem Front* **10**, 280–287 (2022).
234. Zhao, J., Xu, J. & Shi, L. Electrodeposition of a 3D dendritic Cu–Sn bimetallic alloy for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *New Journal of Chemistry* **48**, 13233–13237 (2024).
235. Zhang, G., Zhang, N., Chen, K., Zhao, X. & Chu, K. Atomically Mo-Doped SnO_{2-x} for efficient nitrate electroreduction to ammonia. *J Colloid Interface Sci* **649**, 724–730 (2023).
236. Zhao, J., Xu, J. & Shi, L. Electrodeposition of a 3D dendritic Cu–Sn bimetallic alloy for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *New Journal of Chemistry* **48**, 13233–13237 (2024).
237. Daiyan, R. *et al.* Antipoisoning nickel-carbon electrocatalyst for practical electrochemical CO₂ reduction to CO. *ACS Appl Energy Mater* **2**, 8002–8009 (2019).
238. 叶成玉 *et al.* Engineering of Bifunctional Nickel Phosphide@Ni-N-C Catalysts for Selective Electroreduction of CO₂-H₂O to Syngas. *物理化学学报* **38**, 2004054- (2020).
239. Vos, R. E. & Koper, M. T. M. Nickel as Electrocatalyst for CO(2) Reduction: Effect of Temperature, Potential, Partial Pressure, and Electrolyte Composition. *ACS Catalysis* **14**, 4432–4440 (2024).
240. Ma, D. *et al.* Greatly enhanced CO₂ electrocatalytic reduction performance of Ag₂Se nanocatalyst via phase-engineering. *Appl Catal B* **316**, 121658 (2022).
241. Hou, T. *et al.* FeNi₃ nanoparticles for electrocatalytic synthesis of urea from carbon dioxide and nitrate. *Mater Chem Front* **7**, 4952–4960 (2023).
242. Wang, H., Man, S., Wang, H., Presser, V. & Yan, Q. A sustainable approach: Repurposing harmful algal biomass as carbon-based catalysts for nitrogen fertilizer electrosynthesis from nitrate and CO₂. *Chemical Engineering Journal* **497**, 154455 (2024).

243. Kani, N. C. *et al.* Screening Transition Metal Electrodes for Achieving near 100% Selectivity to Urea via Electroreduction of NO₃⁻ and CO₂ at 100 mA/cm² Current Density. *Sustain Energy Fuels* (2024) doi:10.1039/D4SE00841C.
244. Song, X. *et al.* Urea Synthesis via Coelectrolysis of CO₂ and Nitrate over Heterostructured Cu-Bi Catalysts. *J Am Chem Soc* (2024) doi:10.1021/JACS.4C08564/SUPPL_FILE/JA4C08564_SI_001.PDF.
245. Fan, X. *et al.* Efficient Electrochemical Co-Reduction of Carbon Dioxide and Nitrate to Urea with High Faradaic Efficiency on Cobalt-Based Dual-Sites. *Advanced Materials* **36**, 2401221 (2024).
246. Xu, M. *et al.* Kinetically matched C–N coupling toward efficient urea electrosynthesis enabled on copper single-atom alloy. *Nature Communications* **2023 14:1 14**, 1–12 (2023).
247. Qian, Q., Wang, F., Zhang, X. & Zhao, Q. Direct electro-phosphorization of nickel and cobalt films in hypophosphite solution for efficient hydrogen evolution. *Inorg Chem Commun* **127**, 108555 (2021).
248. Cao, X., Jia, D., Li, D., Cui, L. & Liu, J. One-step co-electrodeposition of hierarchical radial Ni₃P nanospheres on Ni foam as highly active flexible electrodes for hydrogen evolution reaction and supercapacitor. *Chemical Engineering Journal* **348**, 310–318 (2018).
249. Wang, Y. *et al.* Self-supported tripod-like nickel phosphide nanowire arrays for hydrogen evolution. *J Mater Chem A Mater* **7**, 22412–22419 (2019).
250. Cheng, C. *et al.* Highly active electrocatalysis of hydrogen evolution reaction in alkaline medium by Ni–P alloy: A capacitance-activity relationship. *Journal of Energy Chemistry* **26**, 1245–1251 (2017).
251. Wang, Y. *et al.* Self-supported tripod-like nickel phosphide nanowire arrays for hydrogen evolution. *J Mater Chem A Mater* **7**, 22412–22419 (2019).
252. Pei, M. *et al.* Ni₅P₄-Ni₂P-Ni₂P Nanocomposites Tangled with N-Doped Carbon for Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution in Acidic and Alkaline Solutions. *Catalysts* **12**, (2022).
253. Wang, F. G. *et al.* Constructing porous boron doped nickel phosphide (Ni₂P) rod arrays with optimized electron coordination for alkaline hydrogen evolution. *J Alloys Compd* **927**, (2022).
254. Qin, B., Zhou, H. & Lin, J. Metal-organic frameworks derived self-supported Ni₂P nanorod arrays for electrocatalytic hydrogen evolution. *Int J Hydrogen Energy* (2022) doi:10.1016/j.ijhydene.2022.11.297.

255. Wang, Z. *et al.* Ni/Ni₁₂P₅ Heterostructure Decorated on Multi-channel Carbonized Wood Frameworks for Efficient Hydrogen Evolution. *ChemistrySelect* **7**, (2022).
256. Xu, X. *et al.* Modulation of the crystalline/amorphous interface engineering on Ni-P-O-based catalysts for boosting urea electrolysis at large current densities. *Chemical Engineering Journal* **425**, (2021).
257. Mohammadi, O. *et al.* NiCoP nanoarchitectures: One-step controlled electrodeposition and their application as efficient electrocatalysts for boosting hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* **47**, 34943–34954 (2022).
258. Chen, W. *et al.* Nickel phosphide based hydrogen producing catalyst with low overpotential and stability at high current density. *Electrochim Acta* **299**, 756–761 (2019).
259. Hu, C. *et al.* General Strategy for Preparation of Porous Nickel Phosphide Nanosheets on Arbitrary Substrates toward Efficient Hydrogen Generation. *ACS Appl Energy Mater* **3**, 1036–1045 (2020).
260. Kim, H., Park, H., Kim, D. K., Choi, I. & Kim, S. K. Pulse-electrodeposited nickel phosphide for high-performance proton exchange membrane water electrolysis. *J Alloys Compd* **785**, 296–304 (2019).
261. Yan, Q. *et al.* Hierarchical Edge-Rich Nickel Phosphide Nanosheet Arrays as Efficient Electrocatalysts toward Hydrogen Evolution in Both Alkaline and Acidic Conditions. *ACS Sustain Chem Eng* **7**, 7804–7811 (2019).
262. Tiwari, A. P. *et al.* Conformally coated nickel phosphide on 3D, ordered nanoporous nickel for highly active and durable hydrogen evolution. *ACS Sustain Chem Eng* **8**, 17116–17123 (2020).
263. Kim, J., Kim, J., Kim, H. & Ahn, S. H. Nanoporous Nickel Phosphide Cathode for a High-Performance Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer. *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 30774–30785 (2019).
264. Wang, S. *et al.* Sponge-like nickel phosphide–carbon nanotube hybrid electrodes for efficient hydrogen evolution over a wide pH range. *Nano Res* **10**, 415–425 (2017).
265. Sun, Y. *et al.* Strongly coupled dual zerovalent nonmetal doped nickel phosphide Nanoparticles/N, B-graphene hybrid for pH-Universal hydrogen evolution catalysis. *Appl Catal B* **278**, 119284 (2020).
266. Huo, S. *et al.* Fabrication of Porous Configured Ni₂P/Ni Foam Catalyst and its Boosted Properties for pH-universal Hydrogen Evolution Reaction and Efficient Nitrate Reduction. *ChemCatChem* **12**, 4600–4610 (2020).

267. Lv, X. W. *et al.* Organic-inorganic metal phosphonate-derived nitrogen-doped core-shell Ni₂P nanoparticles supported on Ni foam for efficient hydrogen evolution reaction at all pH values. *ACS Sustain Chem Eng* **7**, 12770–12778 (2019).
268. Yan, G., Tan, H., Wang, Y. & Li, Y. Amorphous quaternary alloy phosphide hierarchical nanoarrays with pagoda-like structure grown on Ni foam as pH-universal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Appl Surf Sci* **489**, 519–527 (2019).
269. Mu, J., Li, J., Yang, E. C. & Zhao, X. J. Three-Dimensional Hierarchical Nickel Cobalt Phosphide Nanoflowers as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction under Both Acidic and Alkaline Conditions. *ACS Appl Energy Mater* **1**, 3742–3751 (2018).

APÊNDICE A

Curvas Analíticas

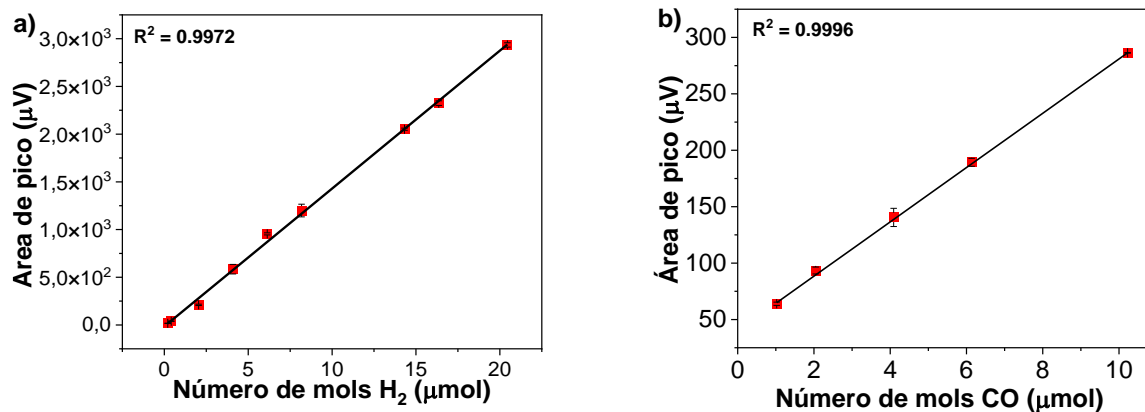


FIGURA A. 1 – Curvas analíticas CG com detector TCD para os gases (a) H₂ e (b) CO.

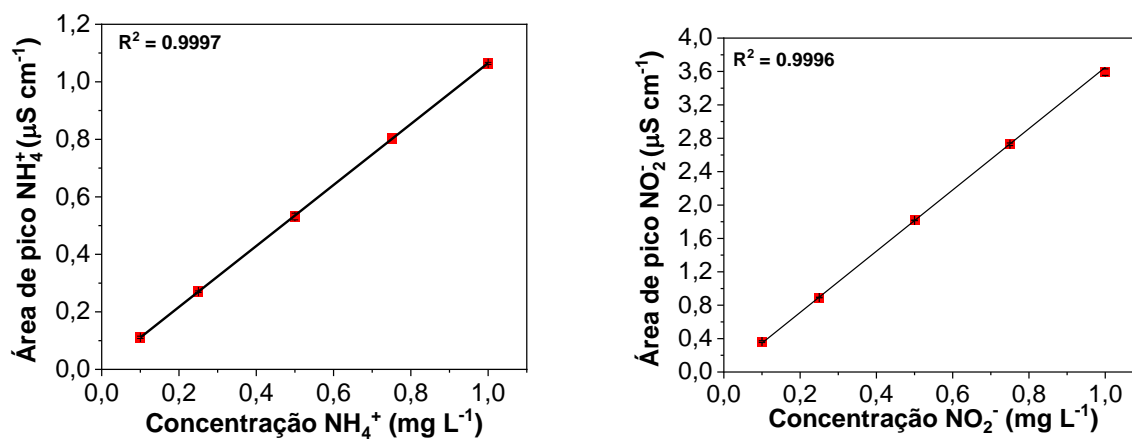


FIGURA A. 2– Curvas analíticas do cromatógrafo iônico para (a) NH₄⁺ e NO₂⁻.

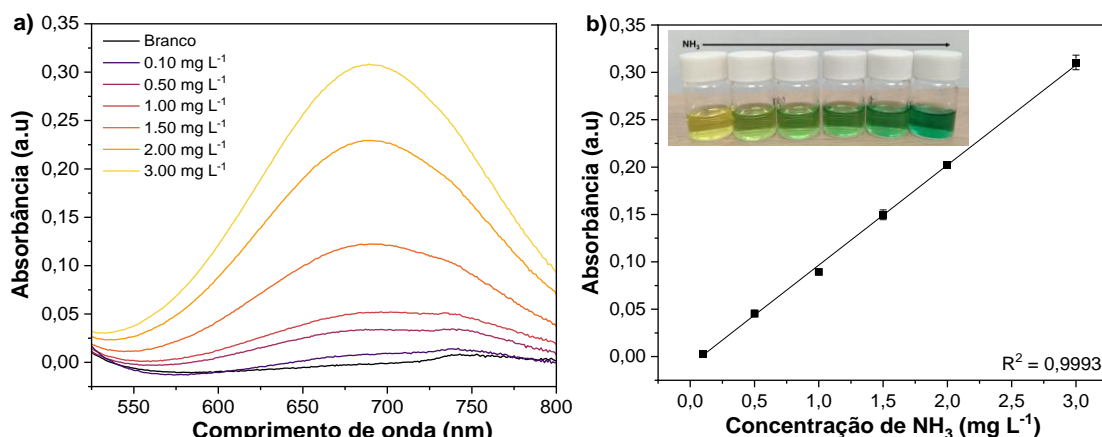


FIGURA A. 3 – Curva analítica do método do azul de indofenol para quantificação de NH_3 em soluções alcalinas ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$) usando solução padrão NH_4Cl : (a) Espectros UV-Vis das soluções padrão NH_3 após incubação registrados de 500 a 800 nm em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$. (b) Curva de calibração usada para estimar a concentração de NH_3 em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

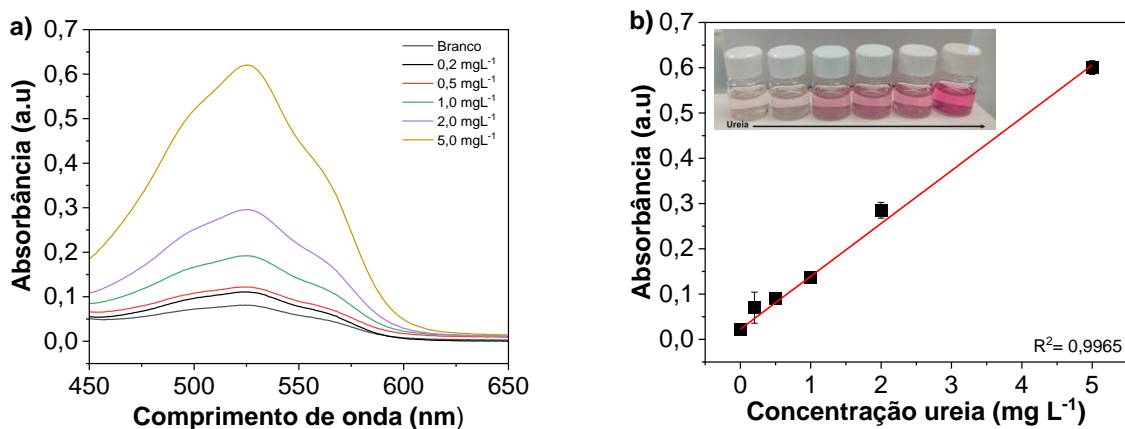


FIGURA A. 4 – Curva analítica do método DAMO para quantificação de ureia em soluções $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ usando solução padrão de ureia (a) Espectros UV-Vis das soluções padrão ureia. (b) Curva de calibração usada para estimar a concentração de ureia em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$

TABELA A. 1 – Parâmetros da curva analítica e limites de detecção e quantificação dos ácidos por HPLC/DAD em água.

Analito	Faixa linear (mg L⁻¹)	Curva b	analítica a	R²	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)
Fórmico	1,0–100	2,8321	-0,5042	0,9998	0,3	1,0
Acético	1,0–100	1,7625	-0,7881	0,9999	0,3	1,0

Resultados Adicionais

Capítulo 3.1

FIGURAS:

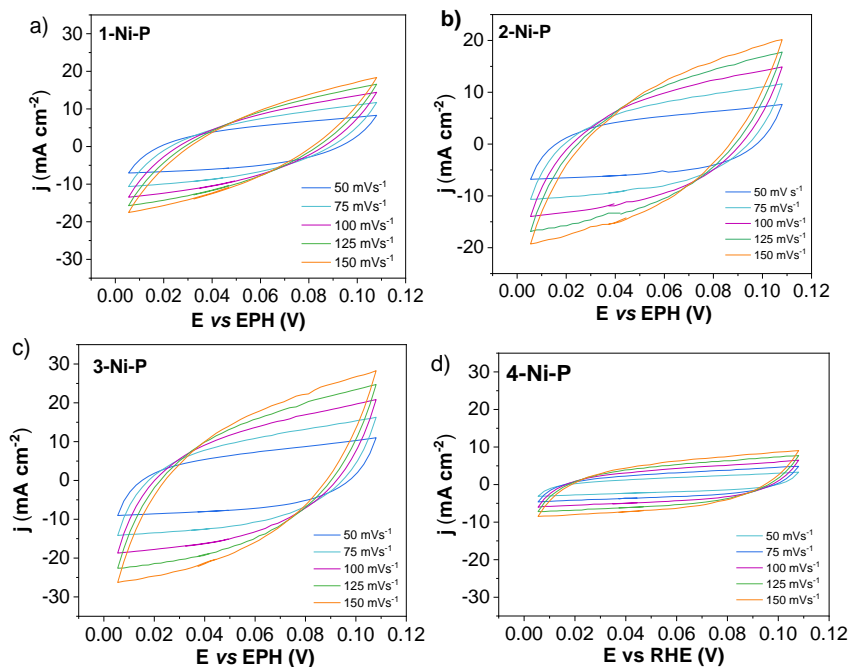


FIGURA A. 5– Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo para os eletrodos preparados nas diferentes concentrações de níquel: (a) 1-Ni-P, (b) 2-Ni-P, (c) 3-Ni-P e (d) 4-Ni-P.

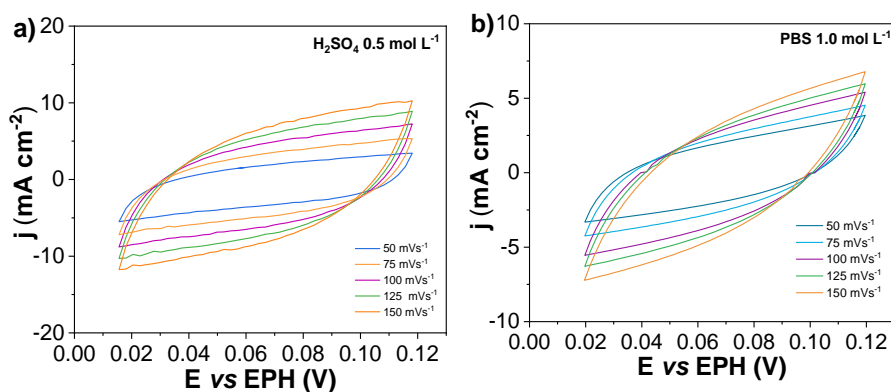


FIGURA A. 6– Voltametrias cíclicas a 50, 75, 100, 125 e 150 mV s⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo para o eletrodo 3-Ni-P: (a) 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e (b) 1,0 mol L⁻¹ PBS.

TABELAS:

TABELA A. 2 – Valores R_s para todas as amostras em eletrólito alcalino.

Eletrodo	R_s
Ni foam	3.05
NF/ Pt/C	1.29
NF/ 3-Ni-P	0.55

TABELA A. 3 – Atividades eletroquímicas para a RDH para diferentes electrocatalisadores baseados em fosfeto de níquel 1,0 mol L⁻¹ KOH.

Cátodo	Síntese	η_{10}^* (mV)	η_{100}^* (mV)	$b_c \Delta$ (mV dec ⁻¹)	Ref.
NiP	Eletrodeposição	57	148	64	247
Ni _x P	Eletrodeposição	63	—	55	248
Ni ₂ P	Eletrodeposição + Fosforização térmica	71	153	79	249
Ni-P	Eletrodeposição	134	—	57,5	250
Ni-P/CFP	Eletrodeposição	189	—	45	134
Ni _x P-400	Hidrotermal + Fosforização térmica	71	153	79	251
Ni ₅ P ₄ -NiP ₂ -Ni ₂ P	Fosforização térmica	202	-	74	252
Ni ₁₂ P ₅	Fosforização térmica	59	117	73,8	253
Ni ₂ P	Solvotermal + Fosforização térmica	120	168	37	254
Ni/Ni ₁₂ P ₅ /CW	Eletrodeposição	86	173	128,5	255

Cátodo	Síntese	η_{10}^* (mV)	η_{100}^* (mV)	$b_c \Delta$ (mV dec ⁻¹)	Ref.
NiP/NiO-NiPi	Eletrodeposição	—	191	76,5	256
NiCoP	Eletrodeposição	68	-	49	257
Ni-P	Eletrodeposição	69	180	71	Este trabalho

Sobrepotencial a -10 mA cm^{-2} (*) and -100 mA cm^{-2} (**). Δ Coeficiente de Tafel.

TABELA A. 4 – Atividades eletroquímicas para a RDH para diferentes electrocatalisadores baseados em fosfeto de níquel $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Cátodo	Síntese	η_{10}^* (mV)	η_{100}^* (mV)	$b_c \Delta$ (mV/dec)	Ref.
$\text{Ni}_5\text{P}_4/\text{NiP}_2$	Fosforização térmica	35	100	44,4	258
Ni-P (Ni_5P_4 - NiP_2 - Ni_2P)	Fosforização térmica	63	120	47,3	259
Ni-P	Eletrodeposição	105	156	38	260
$\text{Ni}_2\text{P NSs}$	Fosforização térmica	67	—	57	261
Ni_2P	<i>Core @shell</i> + Fosforização térmica	101	—	60	262
Ni-P/CFP	Eletrodeposição	124	—	49	134
Ni_5P_4 - NiP_2 - Ni_2P	Fosforização térmica	168	-	69	252
Ni-P	Eletrodeposição	103		53,4	263
Ni-P	Eletrodeposição	56	151	49	Este trabalho

Sobrepotencial a -10 mA cm^{-2} (*) and -100 mA cm^{-2} (**). Δ Coeficiente de Tafel.

TABELA A. 5 – Atividades eletroquímicas para a RDH para diferentes eletrocatalisadores baseados em fosfeto de níquel 1,0 mol L⁻¹ tampão fosfato salino.

Cátodo	Síntese	η_{10}^* (mV)	b_c^Δ (mV/dec)	Ref
Ni _x P/CNT	Eletrodeposição	105	100	264
N,B-Ni ₂ P/G	Hidrotermal+	124	60,4	265
	Hidrotermal + Fosforização térmica			
Ni ₂ P	Hidrotermal +	125	93	266
	Fosforização térmica			
Ni ₂ P@NC	Fosforização térmica	155	138	267
NiCoFeP@NiCoP/NF	Hidrotermal +	186	150	268
	Fosforização térmica			
Ni-Co-P	Solvotermal +	221	70,6	269
	Fosforização térmica			
<i>Ni-P</i>	<i>Eletrodeposição</i>	<i>215</i>	<i>139,3</i>	<i>Este trabalho</i>

Sobrepotencial a -10 mA cm^{-2} (*) and -100 mA cm^{-2} (**). Δ Coeficiente de Tafel.

Capítulo 3.2

FIGURAS:

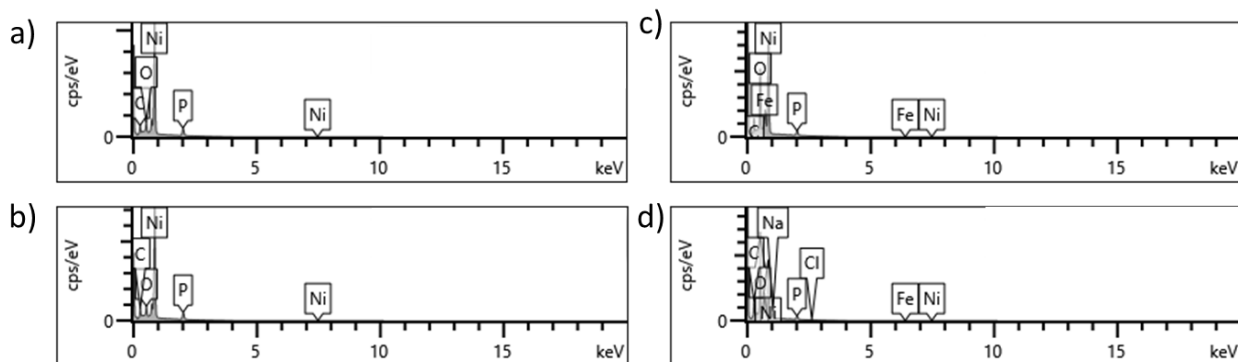


FIGURA A. 7 – Espectros de energia dispersiva de raios-X para: (a-b) CP/ Ni-P e (c-d) CP/ Ni-P/ δ -FeOOH.

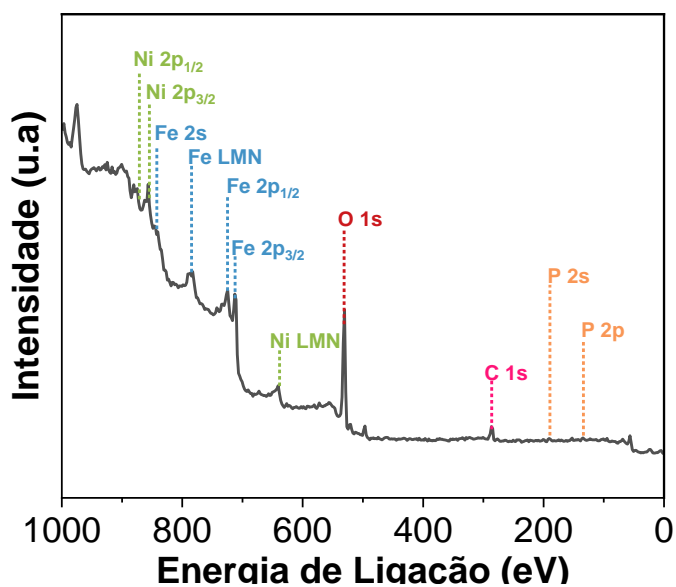


FIGURA A. 8 – Espectro de XPS exploratório (survey) obtido para o eletrodo CP/Ni-P/ δ FeOOH.

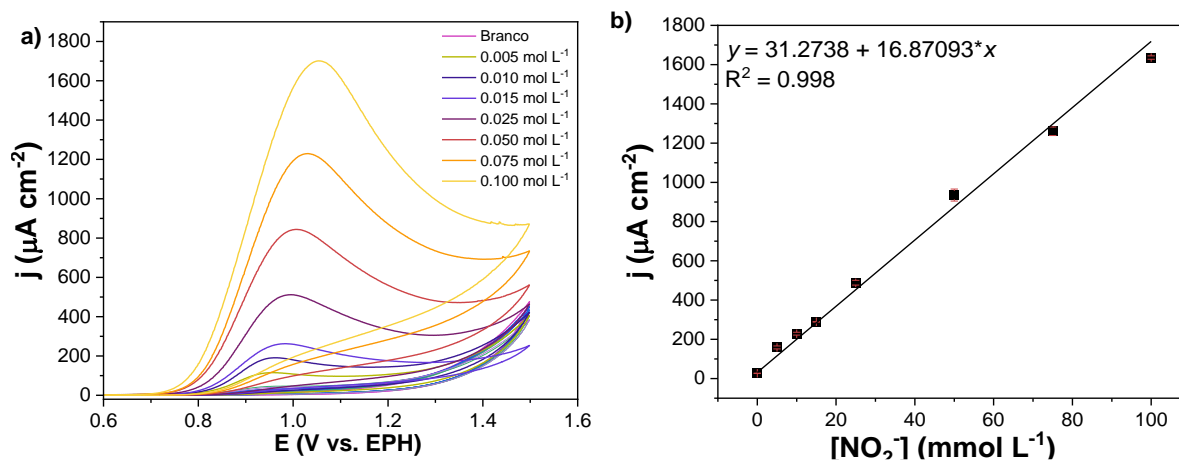


FIGURA A. 9 – Voltamogramas cíclicos registrados para 1,0 mol L⁻¹ KOH com diferentes concentrações de NO_2^- (0,005 a 0,10 mol L⁻¹). (b) Curva padrão para quantificação de NO_2^- .

APÊNDICE B

PERFIL PROFISSIONAL

Formação acadêmica

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Brasil.

2020– Presente

Doutorado em Ciências, área de concentração Físico-Química

Orientadora: Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

Universitat Politècnica de Valencia – UPV, Espanha

(Março/2023 a Março/2024)

Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE)

Título: New approach for Haber Bosch process and urea synthesis using coupled electrochemical devices.

Supervisor: Prof. Hermenegildo Garcia

Instituto de Química de São Carlos (IQSC)– Universidade de São Paulo – USP, Brasil.

2018– 2020

Mestrado em Ciências, área de concentração Físico-Química

Orientador: Dr. Fabio Henrique Barros Lima

Universidade Federal do Mato Grosso– UFMT, Brasil.

2014– 2018

Graduação em Química com atribuições tecnológicas

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, IFMT, Brasil.

2010-2014

Curso Técnico Profissionalizante em Química Integrado ao Ensino médio

Publicações

Artigos científicos publicados

1. **ANELISSE B. SILVA**, EDUARDO A. REIS, JIAJUN HU, JOSEP ALBERO, CAUE RIBEIRO, LUCIA H. MASCARO, HERMENEGILDO GARCIA. Improving Nitrate-to-Ammonia Conversion Efficiency on Electrodeposited Nickel Phosphide via Surface δ -FeOOH Modification. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A.
2. HU, JIAJUN ; OSELLA, SILVIO ; DOS REIS, EDUARDO ARIZONO ; **DA SILVA, ANELISSE BRUNCA** ; RIBEIRO, CAUE ; MASCARO, LUCIA HELENA ; ALBERO, JOSEP ; GARCIA, HERMENEGILDO . Mixed Fe-Mo carbide prepared by a sonochemical synthesis as highly efficient nitrate reduction electrocatalyst. APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, v. 1, p. 124247, 2024.
3. **SILVA, A.B.**; MEDINA, M. ; GOULART, L.A. ; MASCARO, L.H. . One-step electrodeposited nickel phosphide electrode for pH-universal electrochemical hydrogen production. ELECTROCHIMICA ACTA, v. 475, p. 143679, 2024.
4. RAJA, SEBASTIAN ; DA SILVA, GELSON T. S. T. ; REIS, EDUARDO A. ; DA CRUZ, JEAN C. ; **BRUNCA SILVA, ANELISSE** ; ANDRADE, MARCELO B. ; PERIYASAMI, GOVINDASAMI ; KARTHIKEYAN, PERUMAL ; PEREPICHKA, IGOR F. ; MASCARO, LUCIA HELENA ; RIBEIRO, CAUE . Perylenediimide-Incorporated Covalent Triazine Framework: A Highly Conductive Carbon Support for Copper Single-Atom Catalysts in Electrocatalytic CO₂ Conversion. ENERGY & FUELS, v. 37, p. 19113-19123, 2023.
5. FERREIRA DE BRITO, JULIANA ; CORRADINI, PATRICIA GON ; **SILVA, ANELISSE BRUNCA**; MASCARO, LUCIA HELENA . Reduction of CO by Photoelectrochemical Process Using Non-Oxide Two-Dimensional Nanomaterials - A Review. ChemElectroChem, v. 8, p. 4305-4320, 2021.
6. **SILVA, ANELISSE B.**; DA SILVA, CAMILA D.F. ; SOUZA, FLAVIO L. ; LUCAS, FRANCISCO W.S. ; LIMA, FABIO H.B. . All-electrochemically synthesized tin and nickel

oxide-modified hematite as photo-electrocatalyst anodes for solar-driven water splitting. JOURNAL OF CATALYSIS, v. 391, p. 273-281, 2020.

7. BARBOZA, ADRIENE DE MOURA ; **DA SILVA, ANELISSE BRUNCA** ; DA SILVA, EMILENE MENDONÇA ; DE SOUZA, WILLIAN PIETRO ; SOARES, MARCOS ANTÔNIO ; DE VASCONCELOS, LEONARDO GOMES ; TEREZO, AILTON JOSÉ ; CASTILHO, MARILZA . Biosensor based on microbial lipase immobilized on lamellar zinc hydroxide-decorated gold nanoparticles for carbendazim determination. Analytical Methods, v. 11, p. 5388-5397, 2019.

Capítulos de Livro

1. de Brito, J. F. ; Corradini, P. G. ; **SILVA, A. B.** ; Mascaro, L. H. . Photoelectrochemical CO₂ Conversion Through the Utilization of Non-oxide Two-dimensional Nanomaterials. 2D Nanomaterials for CO₂ Conversion into Chemicals and Fuels. 001ed.: The Royal Society of Chemistry, 2022, v. , p. 230-243.

2. de Brito, Juliana F.; Blaskiewicz, Sirlon F.; Medina, Marina; **SILVA, ANELISSE BRUNCA** ; de L. Tinoco, Marcos Vinícius ; MASCARO, LUCIA HELENA . NH₃ Synthesis by Electrochemical Process Under Ambient Condition. Engineering Materials. 001ed.: Springer International Publishing, 2022, v. , p. 307-336.

Artigos submetidos

1. MEDINA, M., **SILVA, A. B.**, XIA, L., GLÜSEN, A., MASCARO, L. H. Tailoring NiFeS Microstructure through Electrodeposition for High-performance Anion Exchange Membrane Electrolysis. Journal of Power Sources.

Artigos em fase de escrita

1. EDUARDO A. REIS, **ANELISSE B. SILVA**, JOSEP ALBERO, MATHEUS GUARDIANO, HERMENEGILDO GARCIA, LUCIA H. MASCARO, CAUE RIBEIRO. Enhanced Ni-P/Sn Electrode Catalysts for Urea electrosynthesis from CO₂ and Nitrate.

2. **ANELISSE B. SILVA**, EDUARDO A. REIS, JIAJUN HU, JOSEP ALBERO, CAUE RIBEIRO, LUCIA H. MASCARO, HERMENEGILDO GARCIA. Electrochemical Ammonia Synthesis from N₂ using Fe-Co Phosphide Nanoparticles on 3D Porous Graphene.

3. LORENA A. GOULART, **ANELISSE B. SILVA**, CARLOS H. M. FERNANDES, MARCOS R. V. LANZA, LUCIA H. MASCARO. A dual-functional electrolytic system for efficient degradation of 2,4-Dichlorophenol and simultaneous H₂ production over Ni-P/NF.

Apresentações de trabalho

1. **ANELISSE B. SILVA**, EDUARDO A. REIS, JIAJUN HU, JOSEP ALBERO, CAUE RIBEIRO, LUCIA H. MASCARO, HERMENEGILDO GARCIA. Enhanced electrochemical ammonia synthesis from N₂ using metal phosphide nanoparticles on 3D porous graphene. 2024. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

2. **SILVA, ANELISSE B.**; LORENA. A. GOULART ; FERNANDES, CARLOS H. M. ; M. R. V. LANZA ; LUCIA H MASCARO . Sistema eletrolítico bifuncional para a degradação de 2,4-D em DSA e produção de hidrogênio utilizando filmes de fosfeto de níquel. 2024. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

3. REIS, EDUARDO A. ; **SILVA, A.B.** ; RIBEIRO, CAUE ; Lucia H Mascaro ; Garcia, H. . Fosfeto de níquel modificado com FeOOH NPs para a eficiente redução eletroquímica de nitrato à amônia com baixos sobrepotenciais. 2024. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

4. LUCIA H MASCARO ; **BRUNCA SILVA, ANELISSE** ; MEDINA, MARINA ; LORENA. A. GOULART. Highly-stable one-step electrodeposited Ni-P film for HER. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

-
5. MEDINA, M. ; SILVA, **ANELISSE B.** ; XIA, L. ; GLUSSEN, A. ; Lucia H Mascaro . FeNiS as a highly efficient electrocatalyst for anion-exchange membrane water electrolyser. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
6. **SILVA, ANELISSE B.**; MEDINA, MARINA ; LUCIA H MASCARO . Electrodeposited bifunctional MoSx/Ni-P electrocatalyst for overall water splitting. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
7. **SILVA, A. B.**; Lucia H Mascaro . Eletrodeposição de filmes de Fosfeto de Níquel para a Reação de Desprendimento de Hidrogênio. 2021. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
8. **SILVA, A. B.**; Lucia H Mascaro . Desenvolvimento de eletrodos baseados em NiPx para a redução eletroquímica de CO₂. 2020. (Apresentação de Trabalho/Simpósio)
9. **SILVA, A. B.**; SILVA, C. D. F ; Lucas, F. W. S. ; Lima, F. H. B . Photoelectrochemical Properties Enhancement of Hematite Films by Surface Modifications with Tin and Nickel Oxides. 2019. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
10. **SILVA, A. B.**; Casale, M. R. C ; Lima, F. H. B . ?Investigation of Titanium Oxide-Protected Ta₃N₅. Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).