

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

**“ELETRODEPOSIÇÃO de LIGA à BASE de Ni, Co e P PARA
APLICAÇÃO na ELETRÓLISE da ÁGUA”**

Nathan dos Santos Moreira*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro

*** bolsista FAPESP (2025/05707-2) e CAPES (88887.949064/2024-00)**

São Carlos - SP

2026

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Nathan dos Santos Moreira, realizada em 29/05/2026.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro (UFSCar)

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira-Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Jeferson Almeida Dias (UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade, pela sabedoria e pela força nos momentos difíceis.

Aos meus pais, pelo apoio e suporte ao longo da minha trajetória desde a graduação, especialmente no período no exterior. Agradeço também meus tios e tias pelo incentivo, pelas orações e pelo apoio.

À minha irmã (minha dupla dinâmica!), pela companhia em São Carlos desde 2022. Ter você ao meu lado tornou meus momentos aqui ainda mais especiais.

À Profa. Dra. Lucia Mascaro, por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, pela amizade, e pelas orientações recebidas durante o desenvolvimento do trabalho e pelo voto de confiança neste trabalho.

Ao Dyovani, pela amizade, pelos ensinamentos e discussões do trabalho que, com certeza, foram essenciais para minha formação. Muito obrigado pela disposição e pela paciência.

Ao Davi, Anelisse, Eduardo, Eloá, Roberta e Rafael, meus companheiros da sala 08, pelas conversas e pela amizade. É um prazer dividir a salinha com vocês!

Ao Kelvin, pela amizade e também pelo suporte nas análises de quimiometria.

Ao Dr. Fabian Scheepers, por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa durante o BEPE, pela receptividade e pelas discussões do trabalho ao longo do estágio. Aos membros de seu grupo de pesquisa (Irina, Zakaria, Hakim, Nikolai e Daniel), pelo suporte. Também agradeço à Sra. Klosa pela hospedagem durante minha estadia, e ao Brian, Chris e Giulia pela amizade e pela ajuda durante meus primeiros dias em Jülich, e ao Matheus, pela companhia em meu último fim de semana no exterior.

À Marina e Konrad pelas dicas de “sobrevivência” na Alemanha.

Ao Prof. Nerilso e ao Prof. Romeu pela parceria na escrita e publicação do *e-book* durante meu período no mestrado, bem como pelos momentos de conversa, apoio e incentivos.

Aos colegas e professores do LIEC, pela receptividade quando entrei no laboratório, pelas boas conversas durante os cafés (e nas confraternizações de aniversariantes do mês!), pelos almoços do RU (bora lá?) e pelos encontros nos corredores e na bancada de trabalho.

Ao Gustavo, Pedro e Leonardo que, mesmo após o término da graduação, ainda mantemos contato. Agradeço pelas conversas e pelo apoio e (é claro) pelos memes.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceitado participar desta avaliação e pelas sugestões e contribuições a este trabalho.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – pelas bolsas concedidas (nº 2025/05707-2 e nº 2025/13894-7).

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Processo nº 88887.949064/2024-00, pela bolsa concedida no primeiro ano de mestrado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AEMWE	<i>Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer</i> (eletrolisadores de água com membrana de troca aniônica)
AWE	<i>Alkaline Water Electrolyzer</i> (eletrolisadores de água alcalinos)
CC	<i>Carbon cloth</i> (tecido de carbono)
CCM	<i>Catalyst Coated Membrane</i> (membrana revestida por catalisador)
CCS	<i>Catalyst Coated Substrate</i> (substrato revestido por catalisador)
CCUS	<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i> (captura de carbono, utilização e armazenamento)
CE	<i>Counter Electrode</i> (contra-eletrodo)
CP	<i>Carbon Paper</i> (papel de carbono)
DCC	Delineamento composto central
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (teoria do funcional da densidade)
DoE	<i>Design of Experiments</i> (delineamento experimental)
DRX	Difração de raios X
ECSA	<i>Electrochemical Surface Active Area</i> (área eletroquimicamente ativa)
EF	Eficiência faradaica
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
GEIS	<i>Galvanostatic Impedance Spectroscopy</i> (espectroscopia de impedância galvanostática)
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente)
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MEV-EDX	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X
NF	<i>Nickel foam</i> (espuma de níquel)
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (tensão de circuito aberto)
OFAT	<i>One-Factor-At-a-Time</i> (um fator de cada vez)
ONU	Organização das Nações Unidas
PEMWE	<i>Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer</i> (eletrolisadores de água com membrana de troca protônica)
PTFE	Politetrafluoretileno
PTL	<i>Porous Transport Layer</i> (camada de transporte porosa)

RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
RE	<i>Reference Electrode</i> (eletrodo de referência)
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> (eletrodo de hidrogênio reversível)
SP	<i>Stationary point</i> (ponto estacionário)
SOEC	<i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i> (eletrolisador de óxido sólido)
SS	<i>Stainless Steel</i> (aço inoxidável)
TEA	Teste de estresse acelerado
TMP	<i>Transition Metal Phosphide</i> (fosfeto de metal de transição)
TOF	<i>Turnover Frequency</i> (frequência de turnover)
VVL	Voltametria de varredura linear
WE	<i>Working Electrode</i> (eletrodo de trabalho)
YSZ	<i>Yttria-Stabilized Zirconia</i> (zircônia estabilizada com ítria)

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Pureza e marca dos reagentes utilizados na seção 2.1.	28
TABELA 2.2 – Composição e marca dos reagentes utilizados na seção 2.1	29
TABELA 2.3 – Níveis codificados e reais das variáveis investigadas para a otimização da eletrodeposição da liga NiCoP em aço inoxidável.....	31
TABELA 2.4 – Matriz experimental do delineamento de composto central 2 ⁴	32
TABELA 2.5 – Pureza e marca dos reagentes utilizados na seção 2.2.	36
TABELA 2.6 – Composição e marca dos reagentes utilizados na seção 2.2.....	36
TABELA 3.1 – Experimentos e níveis codificados para a validação do modelo quimiométrico aplicado à otimização das condições de eletrodeposição da liga NiCoP em aço inoxidável 304.....	55
TABELA 3.2 – Experimentos do estudo de desejabilidade com as reduções percentuais das concentrações de [CoSO ₄] e [NaH ₂ PO ₂] em relação à condição do ponto estacionário.	60
TABELA 3.3 – Experimentos e níveis codificados das condições de eletrodeposição dos catalisadores monometálicos e bimetálicos.....	63
TABELA 3.4 – Sobrepotenciais a 10 mA cm ⁻² (η^{10}), coeficientes de Tafel e método de síntese de alguns catalisadores à base de fosfatos aplicados na RDH em KOH 1 mol L ⁻¹	71
TABELA A.1 – Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores do DCC 2 ⁴ para RDH em KOH 1,0 mol L ⁻¹	112
TABELA A.2 – Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores do DCC 2 ⁴ para RDO em KOH 1,0 mol L ⁻¹	113
TABELA A.3 – Experimentos e níveis codificados para a validação do modelo quimiométrico aplicado à otimização das condições de eletrodeposição da liga NiCoP em aço inoxidável 304.....	113

TABELA B.1 – Concentração de Na (em ppb) no eletrólito de KOH determinada por ICP-MS para o anólito, cátólito, reservatório e KOH puro.	116
--	-----

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 – Variação do potencial de célula em função da densidade de corrente de uma célula eletrolítica. Fonte: Próprio autor com base em Petrovic, S. (2021)⁵.....4
- FIGURA 1.2 – Representação gráfica das curvas de Tafel. Nesse gráfico, a reta (1) possui maior valor de b do que a reta (2), apresentando, portanto, uma cinética mais lenta. Fonte: Próprio autor com base em Petrovic, S. (2021)⁵.6
- FIGURA 1.3 – Curva de polarização ilustrativa evidenciando a determinação dos sobrepotenciais η_{10} e η_{100} , correspondentes aos potenciais necessários para atingir densidades de corrente de 10 e 100 mA cm⁻², respectivamente. Fonte: Elaborada pelo autor.7
- FIGURA 1.4 – Participação global de diferentes processos de produção de hidrogênio (em Mt – megatonelada = 10⁶ toneladas) no ano de 2024. Fonte: Adaptada de IEA, 2025²³9
- FIGURA 1.5 – Logaritmo da densidade de corrente de troca para a RDH em função da energia de ligação metal-hidrogênio (EM-H). Fonte: Adaptado de Quaino³⁴ e Trasatti³⁷ 13
- FIGURA 1.6 – (a) Esquema de uma célula AEMWE em fluxo. Fonte: adaptado de Chen et al., (2021)⁵⁰. (b) Representação da estrutura da MEA. (c) Representação da configuração CCS. (d) Representação da configuração CCM. Fonte adaptado de Titheridge et al. (2025)⁴⁸ 17
- FIGURA 1.7 – Representação esquemática de uma célula de três eletrodos. Na configuração apresentada, foram utilizados dois contra-eletrodos devido à exposição de ambas as faces do eletrodo de trabalho ao eletrólito, minimizando possíveis assimetrias na distribuição de corrente e na resposta eletroquímica do sistema. Fonte: Próprio autor..... 18
- FIGURA 1.8 – Representação esquemática do domínio experimental do DCC. Os quadrados verdes, as estrelas amarelas e o quadrado vermelho representam os pontos fatoriais, axiais e central, respectivamente. Fonte: Próprio autor.25

FIGURA 2.1 – (a) Fotografia da célula eletroquímica de compartimento único empregada para a eletrodeposição e caracterização eletroquímica dos catalisadores NiCoP. (b) Tampa de Teflon® da célula eletroquímica de compartimento único com entrada para WE, RE e CE além da entrada e saída de gás. (c) Célula eletroquímica bi-compartimentada empregada para o estudo da estabilidade dos catalisadores. ...30

FIGURA 2.2 – Representação esquemática do substrato SS após a eletrodeposição. A região em preto corresponde à área delimitada pelo filme de catalisador, enquanto a região cinza-claro representa o substrato puro. Os círculos numerados de 1 a 7 indicam os locais aproximados que foram analisados por MEV-EDX.35

FIGURA 2.3 – Fotografia do sistema experimental utilizado para a eletrodeposição da liga NiCoP em substrato de papel de carbono com área de 5 cm².37

FIGURA 2.4 – (a) Representação esquemática da configuração da célula de eletrólise utilizada neste estudo. (b) Vista superior da célula de eletrólise montada e empregada na investigação do catalisador NiCoP.38

FIGURA 2.5 – Esquema da estação de eletrólise utilizada neste trabalho, destacando as linhas de circulação de eletrólito no ânodo (vermelho) e cátodo (azul), incluindo o sistema de pré-aquecimento, célula eletrolítica e separação gás-líquido.39

FIGURA 3.1 – Curva de cronopotenciometria obtida na eletrodeposição do filme de NiCoP, correspondente ao experimento 10.43

FIGURA 3.2 – (a) Gráfico do tipo *raincloud* mostrando a distribuição dos valores de η_{10} para os filmes investigados na RDH. (b) Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores NiCoP e do substrato puro (SS) investigados para a RDH. (c) Densidades de corrente de corrente de troca (j_0) e coeficientes de Tafel dos catalisadores de NiCoP e do substrato puro investigados para a RDH. Os valores no experimento 25 correspondem à média das seis réplicas no ponto central e os valores de j_0 foram obtidos a partir de extrapolações dos gráficos de Tafel. Todos os valores foram corrigidos pela queda ôhmica do sistema.45

FIGURA 3.3 – Parâmetros eletroquímicos dos experimentos 10, 25 e do substrato de SS aplicados para a RDH em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹. (a) Curvas de polarização a 0,5 mV s⁻¹. (b) Gráfico do sobrepotencial (η) em função do logaritmo da densidade

de corrente. Os valores no experimento 25 correspondem à média das seis réplicas no ponto central.....46

FIGURA 3.4 – (a) Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis e de suas interações, considerando η_{10} da RDH como resposta, com CI de 95 %. (b) Gráfico de contorno de η_{10} da RDH do DCC 2⁴ da relação entre as variáveis j_d e $[\text{NiSO}_4]$ mantendo $[\text{CoSO}_4]$ e $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ no ponto central.....48

FIGURA 3.5 – (a) Gráfico do tipo *raincloud* mostrando a distribuição dos valores de η_{10} para os filmes investigados na RDO. (b) Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores NiCoP e do substrato puro (SS) investigados para a RDO. (c) Densidades de corrente de troca (j_0) e coeficientes de Tafel (b) dos catalisadores de NiCoP e do substrato puro investigados para a RDO. (d) Curvas de polarização a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ e (e) Gráfico do sobrepotencial (η) em função do logaritmo da densidade de corrente para os experimentos 24, 25 e do substrato de SS aplicados para a RDO em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores no experimento 25 correspondem à média das seis réplicas no ponto central.....50

FIGURA 3.6 – Análises de EDX dos catalisadores com baixo- η_{10} , alto- η_{10} , do catalisador obtido nas condições SP, do catalisador raspado sobre placa de Si (NiCoP/Si) e do substrato de SS puro. (a) Composições atômicas relativas mostrando todos os elementos detectados. (b) Razão atômica de Co/P, Ni/P, Co/Ni e Ni/Cr. ...54

FIGURA 3.7 – Parâmetros eletroquímicos do ponto estacionário (SP), $\uparrow 30\% \text{ Co}$ sem-P, $\uparrow 30\% \text{ Co}$ $\downarrow 40\% \text{ P}$ e do substrato de SS em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: (a) Curvas de polarização. (b) Gráfico do sobrepotencial (η) em função do logaritmo da densidade de corrente. (c) Porcentagens de composição atômica de Co, Ni e P para o SP, $\uparrow 30\% \text{ Co}$ sem-P, $\uparrow 30\% \text{ Co}$ $\downarrow 40\% \text{ P}$ e SS. As barras de erro indicam o desvio padrão da amostra de $n = 3$ réplicas conduzidas em eletrodos independentes.56

FIGURA 3.8 – (a) Micrografia de MEV para a condição $\uparrow 30\% \text{ Co}$, $\downarrow 40\% \text{ P}$. Micrografia da seção transversal do filme de NiCoP, com a espessura do catalisador destacada em roxo, e as regiões da superfície do filme e do substrato indicadas em amarelo e verde, respectivamente. (c) Mapeamento elemental por EDX de Co, Cr, Fe, Ni, O e P. As cores em (b) e (c) são falsas e foram utilizadas para fins de visualização.58

- FIGURA 3.9 – (a) η_{10} e (b) curvas de Tafel obtidas com os catalisadores eletrodepositados no estudo de desejabilidade, reduzindo as concentrações de CoSO_4 e de NaH_2PO_2 no banho de deposição.60
- FIGURA 3.10 – (a) Composições atômicas de Co, Ni e P para o catalisador depositado nas condições de ponto estacionário (SP) do estudo DCC 2⁴ e dos catalisadores obtidos com as respectivas reduções de concentração de CoSO_4 e NaH_2PO_2 no banho de deposição.62
- FIGURA 3.11 – Sobrepotenciais necessários (sem correção da queda ôhmica) para atingir -10 mA cm^{-2} (η_{10}) de filmes bimetálicos e monometálicos.64
- FIGURA 3.12 – (a) Teste de estresse acelerado (TEA) por cronopotenciometria dos catalisadores NiCoP (preto) e CoP (vermelho) sob uma densidade de corrente elétrica de -10 mA cm^{-2} por 50 h. (b) Curvas de Tafel para os catalisadores NiCoP (preto) e CoP (vermelho) antes e após o TEA.65
- FIGURA 3.13 – Curva cronopotenciométrica do TEA do catalisador NiCoP sob sob uma densidade de corrente elétrica de -10 mA cm^{-2} por 50 h. (b) Curvas de polarização do catalisador NiCoP antes (vermelho) e após (preto) o TEA, sob $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. (c) Valores de η_{10} e de η_{100} do catalisador NiCoP antes (vermelho) e depois (preto) do TEA. (d) Voltamograma cíclico a 50 mV s^{-1} do catalisador NiCoP antes (vermelho) e após (preto) o TEA. Micrografias de alta resolução do NiCoP antes (e) e após (f) o TEA.67
- FIGURA 3.14 – Curva cronopotenciométrica do TEA do catalisador CoP sob sob uma densidade de corrente elétrica de -10 mA cm^{-2} por 50 h. (b) Curvas de polarização do catalisador CoP antes (vermelho) e após (preto) o TEA, sob $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. (c) Valores de η_{10} e de η_{100} do catalisador CoP antes (vermelho) e depois (preto) do TEA. (d) Voltamograma cíclico a 50 mV s^{-1} do catalisador CoP antes (vermelho) e após (preto) a TEA Micrografias de alta resolução do CoP antes (e) e após (f) o TEA.69
- FIGURA 3.15 – Fotografias dos substratos de papel de carbono (a) sem catalisador, com NiCoP eletrodepositado com carga elétrica de (b) 25 C cm^{-2} , (c) $12,5 \text{ C cm}^{-2}$ e (d) 50 C cm^{-2} . O revestimento cinza indica a presença do catalisador.75

FIGURA 3.16 – (a) Curvas de polarização iniciais de células de eletrólise AEM contendo cargas catódicas de NiCoP de 0; 1,9 e 2,9 mg cm⁻². (b) Curvas de estabilidade cronopotenciométricas nas primeiras 25 h para NiCoP com cargas de 1,9 e 2,9 mg cm⁻² sob densidade de corrente de 1 A cm⁻². (c) Curvas de condicionamento a 1,4; 1,6; e 1,8 V (2 h cada) para NiCoP com cargas 1,9 e 2,9 mg cm⁻² e branco. As medidas foram realizadas com anodo de Ni₃Fe–LDH com carga de 2,3 mg cm⁻². ...77

FIGURA 3.17 – (a) Curvas de polarização da célula de eletrólise AEM NiCoP (1,9 mg cm⁻²) || Ni₃Fe–LDH (2,3 mg cm⁻²) após diferentes ciclos de operação prolongada. (b) Estabilidade da célula AEM NiCoP (1,9 mg cm⁻²) || Ni₃Fe–LDH (2,3 mg cm⁻²) sob densidade de corrente constante de 1 A cm⁻²79

FIGURA 3.18 – Diagramas de Nyquist a 500 mA cm⁻² da célula de eletrólise AEM após diferentes ciclos de operação prolongada para as cargas de NiCoP de (a) 1,9 mg cm⁻² e (b) 2,9 mg cm⁻². Todas as medições foram obtidas com o anodo de Ni₃Fe–LDH com carga de 2,3 mg cm⁻².80

FIGURA 3.19 – (a) Curvas de estabilidade a 1 A cm⁻² para células AEM contendo catalisador NiCoP com cargas de 0,7 e 1,8 mg cm⁻². (b) Teste global de estabilidade da célula AEM NiCoP (1,8 mg cm⁻²) || Ni₃Fe–LDH (3,3 mg cm⁻²) durante 240 h. Todas as medições foram obtidas com o anodo de Ni₃Fe–LDH com carga de 3,3 mg cm⁻².82

FIGURA 3.20 – (a) Curvas de polarização a 5 mV s⁻¹ para a célula NiCoP (1,8 mg cm⁻²) || Ni₃Fe–LDH (3,3 mg cm⁻²) antes (vermelho) e após (preto) o teste de estabilidade de 240 h. (b) Curva de polarização da célula NiCoP (0,7 mg cm⁻²) || Ni₃Fe–LDH (3,3 mg cm⁻²) antes do teste de estabilidade. Gráficos de Nyquist da célula de eletrólise a 100 mA cm⁻² para as cargas de (c) 1,8 mg cm⁻² e (d) 0,7 mg cm⁻².83

FIGURA 3.21 – Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador de NiCoP eletrodepositado em papel de carbono: (a) região central antes do uso na célula de eletrólise AEM; (b) região de borda antes do uso; (c) região central após uso; (d) região de borda após uso; (e) mapeamento de EDX do catalisador de NiCoP na região central após uso; e (f) análise de ICP–MS das concentrações de Ni, Co, P e Fe (em ppb) presentes nas alíquotas do anólito, do católito, do reservatório principal e do KOH puro86

FIGURA 3.22 – Composição atômica total de Ni, Co e P em CP e em SS.....	87
FIGURA 3.23 – Composições elementares médias (em % em massa) de Ni, Co e P determinadas por MEV–EDX nas regiões de borda e central, antes e após o teste em célula AEM. A composição remanescente corresponde a carbono (substrato), oxigênio, ferro e potássio.	88
FIGURA 3.24 – Comparação do desempenho eletroquímico de diferentes materiais catódicos e anódicos aplicados em eletrolisadores do tipo AEMWE em termos da densidade de corrente (j) e do potencial de célula (E_{cell}).....	90
FIGURA A.1 – Curvas de cronopotenciometria obtidas na eletrodeposição do filme de NiCoP, correspondente aos experimentos: (a) 2; (b) 3; (c) 5; (d) 9.....	108
FIGURA A.2 – Composições atômicas médias de Ni, Co e P ao longo de sete pontos para os experimentos 5 (a) e 8 (b).	108
FIGURA A.3 – Composições atômicas médias de Ni, Co e P para o experimento 23.	109
FIGURA A.4 – Micrografias eletrônicas de varredura para a condição ↑30% Co, ↓40% P na (a) borda do eletrodo e na (b) região central.....	109
FIGURA A.5 – Difratogramas do catalisador NiCoP eletrodepositado e do substrato Ni Foam sem modificação. Espectros de EDX para o catalisador de NiCoP: (a) em Si e (b) em SS.	110
FIGURA A.6 – Espectro de EDX para o catalisador de NiCoP em Si.	110
FIGURA A.7 – Composições atômicas médias de Ni, Co e P em sete pontos dos eletrodos: (a) ponto estacionário (SP); (b) ↓10% Co ↓40% P; (c) ↓50% Co ↓40% P; (d) ↓50% Co ↓60% P; (e) ↓50% Co ↓80% P.	111
FIGURA B.1 – Fotografia do eletrodo anódico de Ni ₃ Fe-LDH depositado sobre o substrato de fibra de níquel, antes da operação da célula de eletrólise AEMWE. ..	114
FIGURA B.2 – Fotografia do catodo NiCoP eletrodepositado em papel de carbono, da membrana AF3–HWC9–70 e do anodo de Ni ₃ Fe-LDH após 240 h de operação. ..	114

FIGURA B.3 – Mapeamento de EDX do catalisador de Ni ₃ Fe-LDH após o uso na célula de eletrólise.....	115
FIGURA B.4 – Composição atômica média de Ni, Co e P por MEV-EDX no centro e na borda do CP.	115
FIGURA B.5 – Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador de Ni ₃ Fe-LDH sobre PTL de Ni no centro (a) e na borda (b). As regiões em cinza-claro correspondem às fibras do PTL de Ni, enquanto o catalisador é identificado pelas regiões em cinza-escuro (c) Composição elementar média de Ni e Fe determinada por MEV-EDX nas regiões central e de borda.....	116

RESUMO

ELETRODEPOSIÇÃO de LIGA à BASE de Ni, Co e P PARA APLICAÇÃO na ELETRÓLISE da ÁGUA. Este trabalho investiga um catalisador de NiCoP obtido por eletrodeposição para a eletrólise da água em meio alcalino. Tendo em vista que as condições de eletrodeposição influenciam diretamente a morfologia, a composição e a atividade eletrocatalítica do filme, foi empregado um delineamento composto central para otimizar as condições de eletrodeposição do catalisador. Nele, as variáveis estudadas foram as concentrações de $[\text{NiSO}_4]$, $[\text{CoSO}_4]$ e $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$, bem como a densidade de corrente aplicada (j_d), enquanto as respostas do planejamento foram os sobrepotenciais a 10 e 100 mA cm^{-2} (η_{10} e η_{100} , respectivamente) para as reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e de oxigênio (RDO). Os filmes obtidos apresentaram atividade limitada para a RDO, com redução máxima de sobrepotencial inferior a 50 mV em relação ao substrato de aço inox. Em contraste, resultados promissores foram observados para a RDH, com coeficiente de determinação (R^2) de 80,2 % para η_{10} , sendo a concentração de NiSO_4 e a densidade de corrente os efeitos significativos em um nível de confiança de 95 %. Embora $[\text{CoSO}_4]$ e $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ não tenham se mostrado estatisticamente significativos, a remoção completa desses sais comprometeu severamente o desempenho catalítico. No entanto, o estudo de desejabilidade indicou que suas concentrações podem ser reduzidas em até 50 % e 80 %, respectivamente, sem prejuízo significativo da atividade para a RDH ou da composição do catalisador. Na segunda etapa, a condição otimizada de eletrodeposição do catalisador NiCoP foi avaliada em um eletrolisador com membrana de troca aniônica (AEMWE), utilizando $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ como anodo em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, no Forschungszentrum Jülich, Alemanha. As curvas de polarização registradas para esse sistema antes e após o uso de 240h de operação a $1,0 \text{ A cm}^{-2}$, mostraram perfis semelhantes, atingindo $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ a 2,00 V. De forma geral, este trabalho demonstra o potencial do NiCoP obtido por eletrodeposição, um método de síntese simples e de baixo custo, como catalisador com desempenho eletroquímico competitivo para a RDH em sistemas AEMWE.

Palavras-chave: eletrólise alcalina da água; quimiometria; delineamento composto central; reação de desprendimento de hidrogênio; eletrolisadores de membrana de troca aniônica.

ABSTRACT

ELECTRODEPOSITION of Ni, Co and P-BASED ALLOY for WATER ELECTROLYSIS. This work investigates a NiCoP catalyst obtained by electrodeposition for alkaline water electrolysis. Since the electrodeposition conditions directly influence the morphology, composition, and electrocatalytic activity of the film, a central composite design was employed to optimize the catalyst electrodeposition conditions. The studied variables were the concentrations of $[\text{NiSO}_4]$, $[\text{CoSO}_4]$, and $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$, as well as the applied current density (j_d), while the responses of the experimental design were the overpotentials at 10 and 100 mA cm^{-2} (η_{10} and η_{100} , respectively) for the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). The obtained films exhibited limited activity toward the OER, with a maximum overpotential reduction lower than 50 mV compared to the stainless steel substrate. In contrast, promising results were observed for the HER, with a coefficient of determination (R^2) of 80.2 % for η_{10} , where the NiSO_4 concentration and current density were identified as significant effects at a 95 % confidence level. Although $[\text{CoSO}_4]$ and $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ were not statistically significant, the complete removal of these salts severely compromised the catalytic performance. However, the desirability study indicated that their concentrations can be reduced by up to 50 % and 80 %, respectively, without significant loss in HER activity or catalyst composition. In the second stage, the optimized electrodeposition condition for the NiCoP catalyst was evaluated in an anion exchange membrane water electrolyzer (AEMWE), using $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ as the anode in 1.0 mol L^{-1} KOH solution at Forschungszentrum Jülich, Germany. The polarization curves recorded for this system before and after 240h of operation at 1.0 A cm^{-2} showed similar profiles, reaching 1.0 A cm^{-2} at 2.00 V. Overall, this work demonstrates the potential of electrodeposited NiCoP, a simple and low-cost synthesis method, as a catalyst with competitive electrochemical performance for the HER in AEMWE systems.

Keywords: alkaline water electrolysis; chemometrics; central composite design; hydrogen evolution reaction; anion exchange membrane water electrolyzers.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Eletrocatalisadores: aspectos fundamentais	2
1.2 – Hidrogênio (H ₂) como vetor energético	8
1.2.1 – Aspectos gerais do hidrogênio	8
1.2.2 – Fundamentos da eletrólise da água	10
1.3 – Eletrolisadores de água.....	14
1.4 – Eletrodeposição.....	19
1.4.1 – Aspectos gerais da eletrodeposição	19
1.4.2 – Eletrodeposição de ligas metálicas contendo fósforo	20
1.5 – Eletrocatalisadores à base de fósforo aplicados na eletrólise da água	22
1.6 – Planejamento experimental aplicado à eletrodeposição.....	23
1.7 – Objetivos	25
Capítulo 2 - Procedimento experimental	27
2.1 – Otimização da eletrodeposição do catalisador NiCoP por planejamento fatorial	28
2.1.1 – Reagentes e materiais	28
2.1.2 – Pré-tratamento dos eletrodos.....	30
2.1.3 – Preparo das soluções do banho de eletrodeposição	31
2.1.4 – Eletrodeposição do catalisador NiCoP.....	32
2.1.5 – Caracterização dos catalisadores	33
2.1.5.1 – Caracterizações eletroquímicas.....	33
2.1.5.2 – Caracterizações morfológicas, composicionais e estruturais do catalisador	34
2.2 – Aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE	35
2.2.1 – Eletrodeposição de NiCoP em papel de carbono.....	36
2.2.2 – Montagem da célula.....	37
2.2.3 – Condições de trabalho da estação de eletrólise.....	38
2.2.4 – Protocolo eletroquímico de teste do eletrolisador AEMWE	39
2.2.5 - Caracterizações	40
Capítulo 3 - Resultados e discussão	41
3.1 - Aplicação do delineamento composto central 2 ⁴ (DCC) na otimização da eletrodeposição do catalisador NiCoP	42
3.1.1 - Respostas eletrocatalíticas e cinéticas dos catalisadores	42
3.1.2 - Análise de MEV-EDX dos filmes obtidos	51

3.1.3 - Estudos de desejabilidade	54
3.1.3.1 - Investigando a aplicabilidade do modelo quimiométrico.....	54
3.1.3.2 - Eletrodeposição de NiCoP em concentrações mais baixas de Co e P.	59
3.1.3.3 - Comparação da condição otimizada com catalisadores eletrodepositados monometálicos e bimetálicos.....	63
3.1.4 - Teste de Estresse Acelerado (TEA).....	64
3.1.5 – Comparação com a literatura.....	69
3.1.6 – Conclusões parciais	72
3.2 - Aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE	74
3.2.1 – Fotografias dos catalisadores NiCoP antes da eletrólise	74
3.2.2 - Desempenho eletroquímico no eletrolisador AEMWE	76
3.2.2.1 - Célula de eletrólise AEMWE NiCoP ($X \text{ mg cm}^{-2}$) $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ (2,3 mg cm^{-2})	76
3.2.2.2 - Célula de eletrólise AEMWE NiCoP ($X \text{ mg cm}^{-2}$) $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ (3,3 mg cm^{-2})	81
3.2.3 – Análise <i>post-mortem</i> da célula de eletrólise AEMWE NiCoP (1,8 mg cm^{-2}) $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ (3,3 mg cm^{-2})	84
3.2.4 - Comparação da performance dos catalisadores com a literatura	89
3.2.5 - Conclusões parciais.....	91
Capítulo 4 - Conclusões	93
Capítulo 5 - Referências.....	95
APÊNDICES.....	96
APÊNDICE A - Resultados e dados complementares da otimização da eletrodeposição do catalisador NiCoP por planejamento fatorial	108
APÊNDICE B – Resultados complementares da da Seção 3.2: “Aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE”	114

Capítulo 1 – Introdução

Este capítulo, dividido em sete partes, apresenta inicialmente, na seção 1.1, os fundamentos eletroquímicos acerca dos eletrocatalisadores, bem como as equações que descrevem os processos de transferência de carga em sistemas eletroquímicos (equações de Butler-Volmer e de Tafel).

Na seção 1.2, é apresentado o hidrogênio, abordando as suas principais aplicações e a situação atual da sua produção mundial. Em seguida, será dado ênfase ao hidrogênio produzido pela eletrólise da água, que se destaca como processo-chave na produção de hidrogênio de baixo carbono. Após isso, a seção 1.3 descreve os diferentes tipos de eletrolisadores de água, discutindo as suas vantagens e desvantagens, com destaque para os eletrolisadores de membrana de troca aniônica, foco deste trabalho.

A seção 1.4 discute os aspectos gerais da eletrodeposição, abordando a eletrodeposição das ligas metálicas contendo fósforo, onde serão apresentados os mecanismos de deposição. Na sequência, a seção 1.5 apresenta trabalhos da literatura empregando os eletrocatalisadores à base de fósforo para aplicação na eletrólise da água.

Como os mecanismos de eletrodeposição de ligas ternárias são mais complexos que os sistemas mais simples, a seção 1.6 trata dos princípios do delineamento de experimentos, sobretudo, o composto central que foi empregado neste trabalho. Por fim, a seção 1.7 apresenta os objetivos do projeto de mestrado.

1.1 – Eletrocatalisadores: aspectos fundamentais

A Eletroquímica dedica-se ao estudo da interconversão entre energia química e elétrica, abrangendo tanto processos não espontâneos, conduzidos pelo fornecimento de trabalho elétrico por uma fonte externa, quanto processos espontâneos capazes de gerar trabalho elétrico^{1,2}. Os processos não espontâneos ocorrem em sistemas denominados de células eletrolíticas ou eletrolisadores, cujos representantes são a eletrólise da água, a produção de alumínio e a indústria cloro-soda. Já os processos espontâneos ocorrem em células galvânicas, contemplando as pilhas, baterias e células a combustível^{2,3}. Do ponto de vista termodinâmico, o trabalho elétrico de um processo eletroquímico reversível pode ser relacionado com a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta_r G$) expressa na Equação 1.1¹. Nela, o trabalho elétrico equivale ao produto da circulação de z mols de elétrons pela constante de Faraday (F

= 96485 C mol^{-1}) e pela diferença de potencial ($\Delta E_{\text{célula}}$) aplicada ou gerada na célula eletroquímica³. Nesse contexto, as condições padrão (1 bar, 25 °C) para a eletrólise da água exigem o potencial termodinâmico mínimo de 1,23 V vs. eletrodo padrão de hidrogênio (SHE – *Standard Hydrogen Electrode*). Em condições fora do padrão, esse potencial é modificado pela atividade das espécies envolvidas (a), conforme a equação de Nernst mostrada na Equação 1.2, onde R é a constante dos gases ($R = 8,314 \text{ J K mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta³.

$$\Delta_r G = W_{\text{elétrico}} = -zF\Delta E_{\text{célula}} \quad (1.1)$$

$$\Delta E_{\text{célula}} = \Delta E_{\text{célula}}^{\circ} - RT / zF \ln(a_{\text{produtos}}/a_{\text{reagentes}}) \quad (1.2)$$

Entretanto, na prática, o valor mínimo de potencial a ser aplicado é diferente do previsto nas condições de equilíbrio, não podendo ser descrito pela Equação de Nernst⁴. Esse desvio decorre da passagem de corrente elétrica que dá origem aos sobrepotenciais (η), conforme apresentado na FIGURA 1.1.⁵ Nas reações catódicas (de redução), os sobrepotenciais contribuem para potenciais cada vez mais negativos, ao passo que para anódicas (oxidação), para potenciais mais positivos. Por consequência, o potencial de célula fora da situação de equilíbrio nas células eletrolíticas ($\Delta E_{\text{célula}(i \neq 0)}$), é descrito pela somatória do potencial de equilíbrio ($\Delta E_{\text{célula}(i=0)}$) com os sobrepotenciais envolvidos, vide Equação 1.3⁶. Nesse contexto, para que a reação eletroquímica seja promovida ao custo de um menor trabalho elétrico, isto é, a um menor gasto de eletricidade, é desejável a diminuição dos sobrepotenciais.

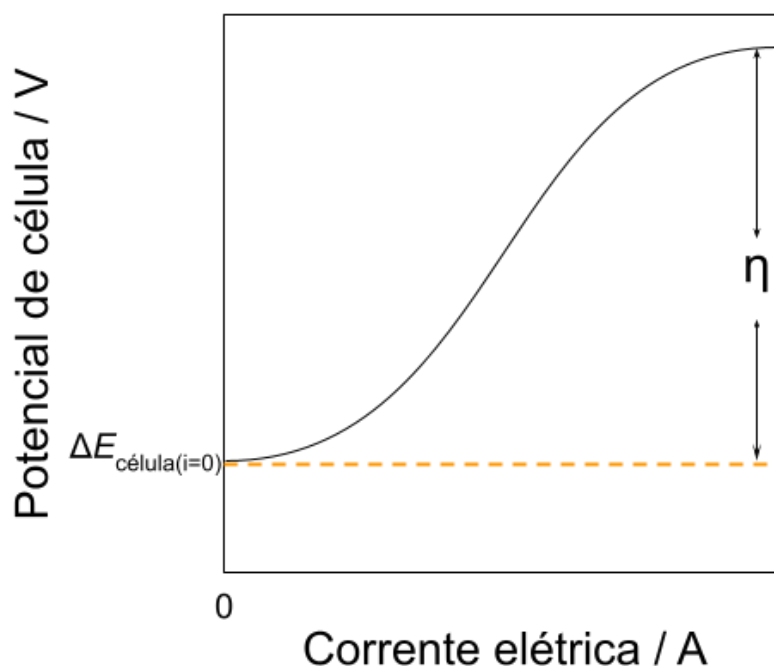


FIGURA 1.1 – Variação do potencial de célula em função da densidade de corrente de uma célula eletrolítica. Fonte: Próprio autor com base em Petrovic, S. (2021)⁵.

$$\Delta E_{\text{célula}(i \neq 0)} = \Delta E_{\text{célula}(i=0)} + \eta_{\text{massa}} + \eta_{\text{ôhmico}} + \eta_{\text{ativação}} \quad (1.3)$$

Dos sobrepotenciais que contribuem para o aumento do potencial mínimo termodinâmico, o sobrepotencial de transporte de massa (η_{massa}) refere-se à dificuldade de chegada de reagentes na interface eletrodo-solução que são consumidos nessa interface durante a polarização do eletrodo². Já o sobrepotencial de queda ôhmica ($\eta_{\text{ôhmico}}$) está relacionado principalmente com a resistência à passagem de corrente elétrica através do eletrólito^{7,8}. Outras contribuições para o $\eta_{\text{ôhmico}}$ também abrangem a resistência na interface substrato-catalisador e a resistência dos cabos e conexões dos eletrodos no potenciostato. Por fim, o sobrepotencial de ativação ($\eta_{\text{ativação}}$) corresponde a uma lentidão nos processos de transferência de carga, isto é, das reações de oxidação e redução, uma vez que a transferência de elétrons pela interface está sujeita a uma barreira de energia de ativação que deve ser vencida para a ocorrência da reação. Portanto, este sobrepotencial está relacionado com o mecanismo da reação de oxidação ou de redução, que se desencadeia na interface eletrodo-solução, caracterizando-se como um processo heterogêneo⁹. Neste contexto, a introdução de materiais catalíticos na superfície do eletrodo, denominados eletrocatalisadores, desempenha um papel central na viabilização de processos eletroquímicos mais eficientes ao diminuir a energia de ativação e, conseqüentemente, os sobrepotenciais envolvidos⁹. Dentre as

aplicações mais relevantes desses materiais, destaca-se a eletrólise da água, a qual envolve a catálise das reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e de oxigênio (RDO).

A velocidade de uma reação eletroquímica é expressa em termos da densidade de corrente elétrica (j), sendo descrita pela equação de Butler-Volmer, (Equação 1.4), onde R é a constante dos gases ($R = 8,314 \text{ J K mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$), η é o sobrepotencial, β é o fator de simetria e j_0 é a densidade de corrente de troca⁴. Esta última corresponde a densidade de corrente que flui pelo sistema na situação de equilíbrio, de modo que a velocidade das reações catódica e anódica são iguais entre si⁴. Desse modo, valores mais elevados deste parâmetro diminuem o sobrepotencial necessário para obter uma mesma densidade de corrente elétrica, favorecendo a cinética da reação (anódica ou catódica), enquanto que valores baixos de corrente de troca tornam a cinética mais lenta. Já o fator de simetria é um parâmetro que descreve a simetria da barreira de energia de ativação do sistema eletroquímico, favorecendo a reação catódica ou anódica dependendo de seu valor⁴.

$$j = j_0 [\exp((1-\beta)zF\eta / RT) - \exp(-\beta zF\eta / RT)] \quad (1.4)$$

Quando o sobrepotencial aplicado é muito superior ao potencial de equilíbrio (acima de $|120 \text{ mV}|$), a corrente líquida que flui pelo sistema favorece majoritariamente a reação anódica ou catódica, enquanto o processo inverso é desprezível^{10,4}. Por consequência, a equação de Butler-Volmer pode ser reduzida para a equação de Tafel (Equação 1.5). Nessa equação, uma reta pode ser obtida a partir de um gráfico do sobrepotencial (η) em função do logaritmo da densidade de corrente ($\log(j)$). A inclinação dessa reta corresponde ao coeficiente de Tafel (b), que representa o valor de sobrepotencial exigido para a mudança de uma década em $\log(j)$, isto é, variações de uma ordem de grandeza na densidade de corrente^{10,4}. Nesse sentido, um sistema que exibe baixo valor de b possui uma cinética rápida, uma vez que o sobrepotencial varia pouco à medida que a densidade de corrente elétrica aumenta, enquanto em uma cinética lenta (alto valor de b), o sobrepotencial varia muito com a densidade de corrente elétrica, conforme a FIGURA 1.2⁵. Já o intercepto dessa reta corresponde à constante de Tafel (a), que representa o valor do sobrepotencial quando a densidade de corrente é igual a uma unidade de densidade de corrente⁴. Fora estes parâmetros, a j_0 também pode ser obtida igualando-se $\eta = 0$

e $\log(j) = \log(j_0)^4$. Assim, percebe-se a importância da equação de Tafel em fornecer parâmetros imprescindíveis na eletrocatalise, possibilitando a comparação entre diferentes materiais reportados na literatura.

$$\eta = a + b \log(j) \quad (1.5)$$

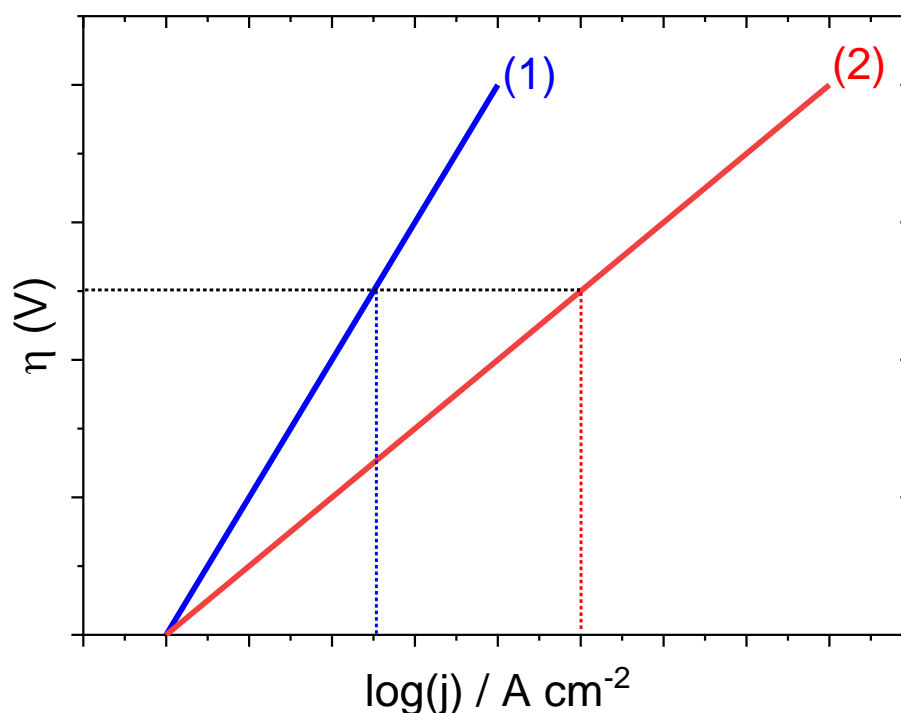


FIGURA 1.2 – Representação gráfica das curvas de Tafel. Nesse gráfico, a reta (1) possui maior valor de b do que a reta (2), apresentando, portanto, uma cinética mais lenta. Fonte: Próprio autor com base em Petrovic, S. (2021)⁵.

Além da densidade de corrente de troca (j_0) e do coeficiente de Tafel (b), outros parâmetros comumente empregados na avaliação de eletrocatalisadores são os sobrepotenciais necessários para atingir densidades de corrente de $|10| \text{ mA cm}^{-2}$ e $|100| \text{ mA cm}^{-2}$ (η_{10} e η_{100} , respectivamente), os quais podem ser obtidos a partir das curvas de polarização (vide FIGURA 1.3). Esses parâmetros representam o potencial adicional necessário para atingir essas densidades de corrente, sendo desejáveis valores mais baixos¹¹. Porém, vale destacar que esses parâmetros não refletem a atividade intrínseca do catalisador, pois são governados pela massa de catalisador depositada sobre o eletrodo, que, por sua vez, está relacionada com o número de sítios ativos presentes nessa área geométrica¹¹. Esse comportamento pode ser confirmado no trabalho de JUNG et al.¹², onde o aumento da carga do catalisador de IrO_2 , resulta em menores η_{10} como consequência do maior número de sítios ativos. Assim, a determinação da frequência de Turnover (*Turnover Frequency* – TOF) pode

ser realizada para representar atividade intrínseca do catalisador^{11,13}. Esse parâmetro representa o número de elétrons transferidos por sítio ativo de catalisador por unidade de tempo, em um potencial de operação definido. Este parâmetro é estimado por meio da densidade de corrente medida e da conversão da área de superfície do electrocatalisador em número de sítios ativos¹³. Essa conversão é feita a partir de um coeficiente que representa a quantidade de sítios ativos por unidade de área¹³. Contudo, esse coeficiente é baseado em valores reportados na literatura e depende das propriedades de superfície do material, tais como a rugosidade e orientação da superfície, por exemplo¹³. Como cada tipo de material possui propriedades distintas de superfície, o coeficiente também varia, dificultando a medição precisa da TOF^{11,13}.

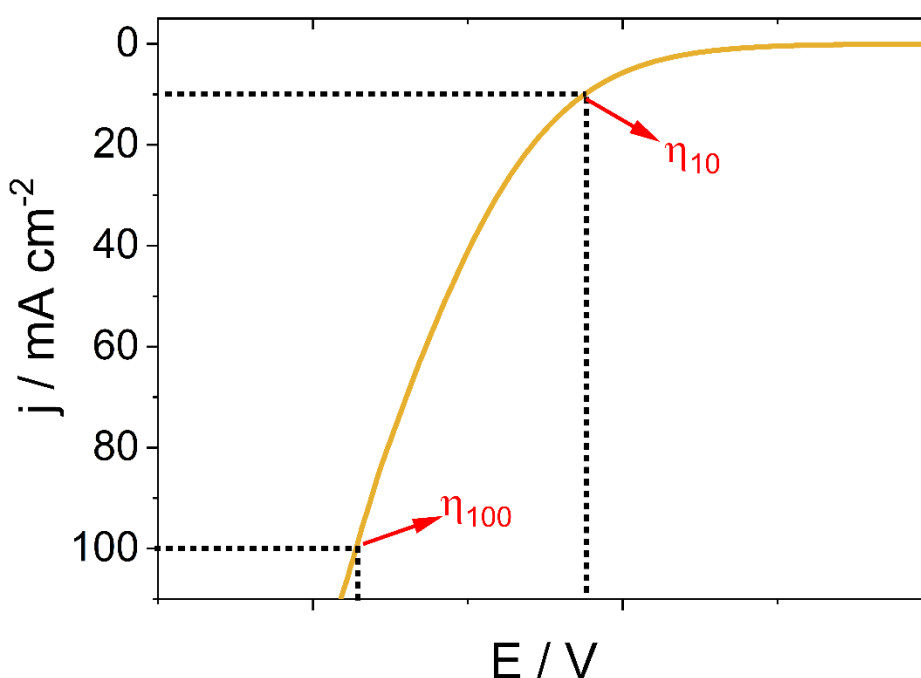


FIGURA 1.3 – Curva de polarização ilustrativa evidenciando a determinação dos sobrepotenciais η_{10} e η_{100} , correspondentes aos potenciais necessários para atingir densidades de corrente de 10 e 100 mA cm⁻², respectivamente. Fonte: Elaborada pelo autor.

Diante disso, torna-se inicialmente fundamental analisar os parâmetros cinéticos que regem a RDH, especialmente por meio da equação de Tafel, bem como compreender o papel do hidrogênio como vetor energético e os desafios associados à sua produção em larga escala por rotas renováveis, aspectos discutidos nos próximos subitens.

1.2 – Hidrogênio (H₂) como vetor energético

1.2.1 – Aspectos gerais do hidrogênio

Elemento mais abundante do universo, a descoberta do hidrogênio é atribuída ao cientista inglês Henry Cavendish em 1776, a partir das reações de diversos metais com ácido¹⁴. Posteriormente, em 1788, o químico francês Lavoisier denominou esse gás de “hidrogênio”, derivado dos termos gregos “*hydro*” (água) e “*genes*” (gerador), em referência à sua reação com oxigênio para a formação de água¹⁵. No passado, o gás hidrogênio era usado somente como combustível para dirigíveis e balões, sendo seu uso suspenso dada a sua inflamabilidade^{14,16}. Atualmente, sua principal aplicação é na produção da amônia (NH₃), por meio do processo de Haber-Bosch, a qual é utilizada na síntese de fertilizantes¹⁷. Outras aplicações desse gás na indústria química incluem a produção de metanol e as reações de hidrogenação catalítica e de hidrogenólise^{17,18}. Na indústria petrolífera, é empregado no refinamento do petróleo para remoção de impurezas de enxofre, bem como no hidrocraqueamento para a quebra de frações grandes de hidrocarbonetos em frações menores¹⁸. Ademais, em relação aos combustíveis usuais, como o gás natural e a gasolina, o hidrogênio se destaca por seu elevado poder calorífico e por não gerar gás carbônico (CO₂) como produto de combustão, sendo, portanto, um excelente vetor energético para a descarbonização¹⁷.

No entanto, a produção do hidrogênio ainda é majoritariamente realizada a partir de fontes fósseis como o petróleo, o carvão e o gás natural¹⁷. A queima desses combustíveis contribui principalmente para a emissão de CO₂ e outros gases de efeito estufa, como os óxidos de nitrogênio e de enxofre (NO_x e SO₂, respectivamente), além da geração de material particulado¹⁹. Assim, o hidrogênio produzido por essas fontes é categorizado como hidrogênio de alta emissão de carbono. Destas fontes não renováveis, o gás natural, cujo principal constituinte é o gás metano (CH₄), foi responsável por mais da metade da produção mundial de gás hidrogênio em 2024 através da reforma a vapor (vide FIGURA 1.4), decorrente do baixo custo de operação em relação a outros processos de síntese de hidrogênio^{6,17}. Contudo, como pode ser visualizado na reação global do processo (Equação 1.6), para cada 4 mol de H₂ produzido, são gerados 1 mol de CO₂. Nesse sentido, embora os sistemas de captura, utilização e armazenamento de carbono (*Carbon Capture, Utilization and Storage – CCUS*) já sejam uma realidade nas indústrias, possibilitando a redução das emissões deste gás na atmosfera, a eficiência de sequestro de carbono destes sistemas varia

entre 53 % a 90 %²⁰. Adicionalmente, a remoção dos gases de carbono pelos sistemas de adsorção contribui para a perda de aproximadamente 20 % do hidrogênio produzido²¹. Além disso, o risco de vazamento de gás metano, um gás estufa mais potente que o CO₂, e a disponibilidade limitada de regiões geológicas adequadas para o armazenamento eficiente de CO₂ são outras desvantagens deste processo^{20,22}.

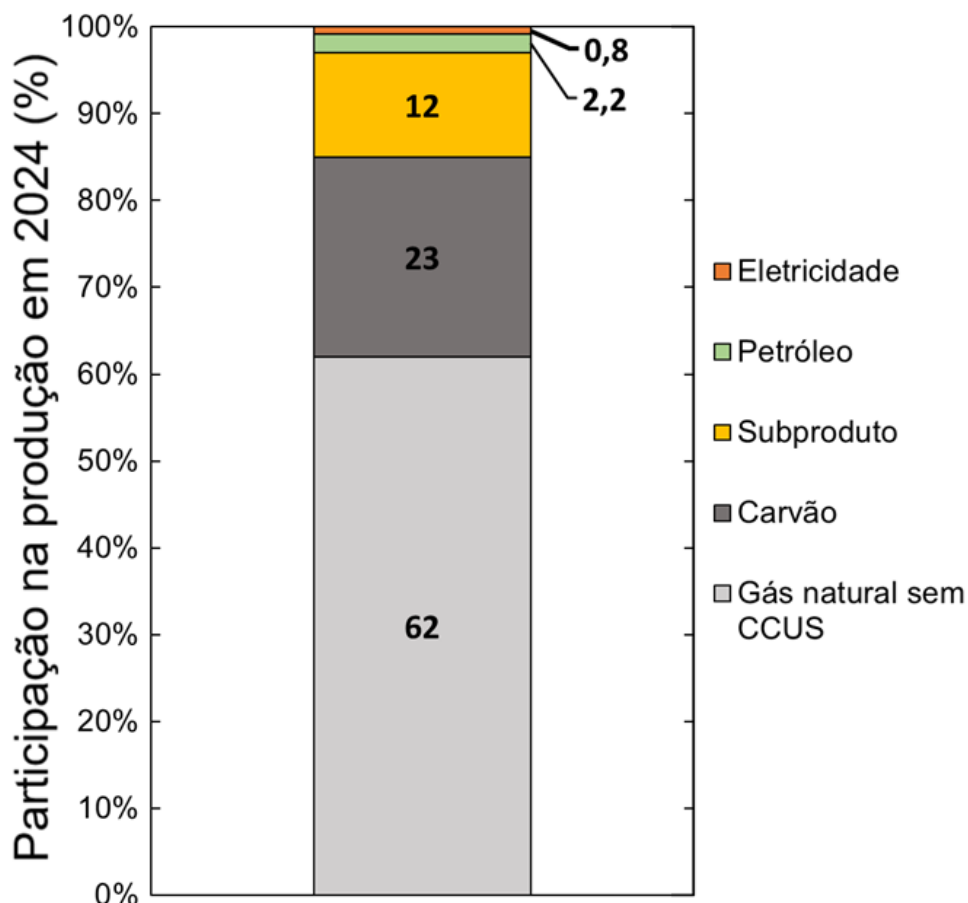


FIGURA 1.4 – Participação global de diferentes processos de produção de hidrogênio (em Mt – megatonelada = 10⁶ toneladas) no ano de 2024. Fonte: Adaptada de IEA, 2025²³. O hidrogênio como subproduto inclui a produção em unidades de craqueamento catalítico de nafta e de craqueamento a vapor, sendo posteriormente utilizado no refino. CCUS – Carbon Capture, Utilization and Storage (captura, utilização e armazenamento de carbono).



Apesar disso, a demanda global por hidrogênio vem crescendo a uma taxa média de aproximadamente 2,5 % nos últimos três anos^{17,23}. Particularmente em 2024, essa demanda atingiu 100 Mt de H₂, impulsionada por usos industriais tradicionais, enquanto as emissões de CO₂ associadas à produção de hidrogênio atingiram 920 Mt, valores que superam as emissões anuais da Indonésia e França

juntos¹⁷. Ainda, a esgotabilidade e as variações de preço das reservas de fontes fósseis prejudicam principalmente os países que importam esses combustíveis, estimulando a adoção de fontes de energia alternativas²³. Assim, tais fatores ressaltam a necessidade do desenvolvimento de tecnologias de produção de hidrogênio de baixo carbono. Com isso, pode-se garantir a segurança energética dos países dependentes de fontes fósseis e atingir metas climáticas internacionais, atendendo os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 7 e 13 da Organização das Nações Unidas (ONU), que visam assegurar o acesso à energia sustentável e acessível para todos, bem como combater as mudanças climáticas, por meio do incentivo de energias renováveis na matriz energética mundial^{24,25}. Dentre as tecnologias propostas para atender essas metas, destaca-se a produção de hidrogênio por meio dos eletrolisadores de água, cujos fundamentos estão apresentados na próxima seção.

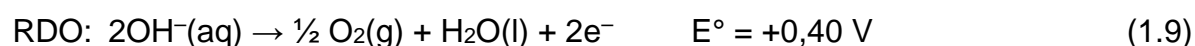
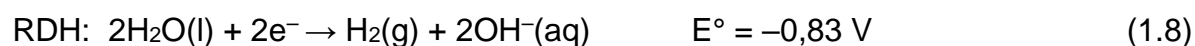
1.2.2 – Fundamentos da eletrólise da água

Conforme apresentado pela Equação 1.7, a água, fonte renovável, é convertida a gás hidrogênio e oxigênio a partir do fornecimento de energia elétrica. Assim, este processo pode ser considerado de baixa emissão de carbono desde que a eletricidade fornecida seja proveniente de fontes renováveis²⁶. Logo, este tipo de hidrogênio possui grande potencial em países que possuem matriz elétrica composta majoritariamente por fontes renováveis. Nesse sentido, aproximadamente 90 % da matriz elétrica do Brasil é constituída por fontes dessa natureza, como energia hidráulica, eólica, solar e termoelétricas baseadas em biomassa²⁷. Dessa porcentagem, a energia hidráulica responde por mais de 60 % da produção nacional, o que torna o país promissor para a produção de hidrogênio de baixo carbono, contribuindo não apenas para a descarbonização, como também para a exportação dessa *commodity*^{23,27}. Para tanto, em 2024, o Governo Federal, por meio do Programa Nacional do Hidrogênio (PNH₂), estabeleceu as diretrizes para o desenvolvimento de hidrogênio de baixo carbono²⁸. As metas definidas abrangem a implantação de plantas piloto de eletrólise no país, além da pesquisa, desenvolvimento e inovação na área, com a destinação de 18,3 bilhões de reais em créditos fiscais a partir de 2028 para projetos voltados à produção deste vetor energético a partir da eletrólise. Se os projetos anunciados forem concretizados, estima-se que a produção deste gás atinja 2 Mt por ano, posicionando o Brasil como um dos principais países produtores de

hidrogênio de baixo carbono^{28,29}. Além da menor emissão de carbono, o hidrogênio produzido pela eletrólise apresentará maior pureza em relação ao hidrogênio convencionalmente produzido pela reforma a vapor, facilitando o seu emprego nas células a combustível que exigem maior grau de pureza do gás³⁰. No entanto, apesar da capacidade global instalada de eletrólise ultrapassar 4 GW até julho de 2025, a eletrólise da água respondeu por menos de 1 % da produção mundial de hidrogênio em 2024 (como observado na FIGURA 1.4)²³. Isto se deve aos altos custos de produção de hidrogênio por essa tecnologia, que favorecem a obtenção pela consolidada reforma a vapor do metano²³. Diante desse cenário, há a urgência por inovações tecnológicas que tornem o processo de eletrólise mais eficiente e economicamente viável, sobretudo o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores, de modo a expandir a participação de fontes de baixa emissão de carbono na produção de hidrogênio. Como discutido na seção anterior, a eficiência das reações eletroquímicas está diretamente relacionada às limitações cinéticas associadas aos sobrepotenciais, sobretudo os de ativação. Neste contexto, o presente trabalho é dedicado ao estudo de eletrocatalisadores aplicados à eletrólise alcalina da água. As vantagens de se trabalhar nesse meio, que motivam sua escolha neste trabalho, encontram-se discutidas na seção 1.3. Assim, os mecanismos da RDH em meio alcalino serão apresentados a seguir.

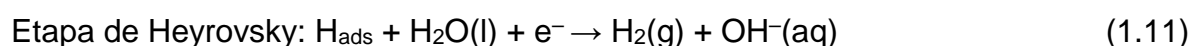
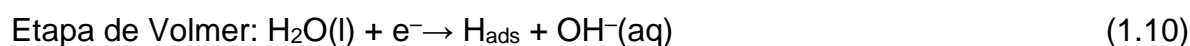


A eletrólise da água em meio alcalino pode ser dividida em duas semirreações. A primeira delas é a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), um processo catódico no qual ocorre a redução da água com formação do gás hidrogênio e de íons hidroxila (OH^-) (Equação 1.8)³¹. Já a reação anódica é referente à reação de desprendimento de oxigênio (RDO), onde os íons OH^- são oxidados a gás oxigênio, com a formação de água (Equação 1.9).



No tocante à RDH, há dois mecanismos aceitos na literatura, Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel. Ambos se iniciam pela etapa de Volmer, que consiste na adsorção de moléculas de água, resultando na formação de hidrogênio adsorvido no

sítio ativo do catalisador (H_{ads}) (Equação 1.10). A segunda etapa dessas rotas envolve a dessorção do hidrogênio adsorvido na forma de hidrogênio molecular, como apresentados pelas Equações 1.11 e 1.12. Essa dessorção pode ocorrer a partir da reação de H_{ads} com uma molécula de água para o desprendimento de H_2 , conhecida como etapa de Heyrovsky (Equação 1.11), ou pela combinação de dois H_{ads} para a formação do produto gasoso, em uma etapa de Tafel (Equação 1.12)³¹.



Adicionalmente, a cinética da reação de desprendimento de hidrogênio pode ser avaliada por meio da análise dos coeficientes de Tafel, obtidos a partir das inclinações da curva de Tafel (Equação 1.5). Em condições ideais, valores típicos de inclinação de Tafel podem ser associados às etapas limitantes do mecanismo reacional: aproximadamente 120 mV dec^{-1} indicam a etapa de Volmer como determinante da velocidade, enquanto valores próximos de 40 mV dec^{-1} está associado ao mecanismo de Volmer–Heyrovsky, com a etapa de Heyrovsky como limitante³². Já valores próximos de 30 mV dec^{-1} são atribuídos ao mecanismo de Volmer–Tafel, com a etapa de recombinação química de dois H_{ads} como determinante da reação³².

Dessa forma, os mecanismos descritos anteriormente envolvem uma etapa de adsorção de hidrogênio, com a sua dessorção numa etapa subsequente. Nesse sentido, é possível estabelecer uma relação com a cinética da reação com o tipo de superfície do catalisador. Essas relações são feitas por meio de gráficos Volcano (FIGURA 1.5), que ilustram a velocidade da reação (expressa no gráfico pelo logaritmo da densidade de corrente de troca) em função da energia de ligação metal-hidrogênio (E_{M-H}). De acordo com o Princípio de Sabatier³³, os catalisadores mais eficientes para promover a RDH são aqueles que interagem com o hidrogênio de forma intermediária: suficientemente forte para adsorvê-lo, mas fraca o suficiente para desencadear a dessorção do produto formado. Caso contrário, interações fortes passivam a superfície do catalisador, impedindo a dessorção de H_{ads} , enquanto interações fracas promovem um grau muito baixo de recobrimento da superfície³⁴. Por meio de cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* –

Diante disso, a compreensão dos mecanismos reacionais, bem como das relações entre cinética e energia de adsorção de hidrogênio, é essencial para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes para a RDH. Esses materiais constituem-se componentes-chave em eletrolisadores de água, dispositivos responsáveis pela produção de hidrogênio por via eletroquímica. Assim, os diferentes tipos de eletrolisadores e, em particular, a configuração do eletrolisador alcalino com membrana de troca aniônica, empregada neste trabalho, serão abordados na seção seguinte.

1.3 – Eletrolisadores de água

No campo dos eletrolisadores de água, destacam-se quatro principais tecnologias: os eletrolisadores alcalinos (*Alkaline Water Electrolyzer – AWE*), os eletrolisadores de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cells – SOEC*), os eletrolisadores de membrana de troca protônica (*Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer– PEMWE*) e os eletrolisadores de membrana de troca aniônica (*Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer – AEMWE*).

Os AWE foram os primeiros eletrolisadores empregados industrialmente no final do século XIX, sendo considerados uma tecnologia madura³⁸. Como eletrólito, esses eletrolisadores utilizam soluções concentradas de KOH (acima de 20 % em massa) para garantir a condução dos íons OH⁻ entre os eletrodos³⁹. Nesses sistemas, a separação do catodo e do anodo é realizada tipicamente por diafragmas porosos de asbestos³⁹. Além de evitar o curto-circuito, esses componentes também possibilitam minimizar o *crossover* dos produtos gasosos formados, reduzindo o risco de explosões^{31,40}. Contudo, o diafragma apresenta como desvantagens a sua toxicidade ambiental e humana, além da sua espessura que limita a operação do eletrolisador a densidades de corrente inferiores a 400 mA cm⁻² 2,41.

Por sua vez, os SOECs são eletrolisadores que empregam óxidos sólidos à base de zircônia (ZrO₂), céria (CeO₂) ou zircônia estabilizada com ítria (*Yttria-Stabilized Zirconia – YSZ*) como eletrólitos para a condução de íons oxigênio (O²⁻) entre os eletrodos³¹. Essa célula opera em temperaturas entre 700 e 850 °C, condições que favorecem a cinética e a termodinâmica do processo, mas que promovem a degradação dos componentes desse sistema, contribuindo para uma menor vida útil do dispositivo em relação aos demais eletrolisadores⁴¹. Por essa razão, os SOECs ainda possuem desafios para sua implementação comercial, com

pesquisas voltadas ao desenvolvimento de materiais mais resistentes ao estresse térmico ou mais eficientes em temperaturas menores de operação³¹.

Por outro lado, os eletrolisadores PEMWE e AEMWE empregam membranas poliméricas trocadoras de cátions e ânions, respectivamente, no lugar dos asbestos utilizados no AWE⁴¹. Além de serem seletivas a esses íons, estas membranas possuem uma espessura pequena (da ordem de micrômetros), permitindo a configuração *zero-gap* do eletrolisador. Sob essa configuração, a distância entre o catodo e anodo é reduzida, minimizando as perdas ôhmicas do sistema^{41,42}, o que possibilita a obtenção de densidades de corrente elétrica mais elevadas e o emprego de soluções eletrolíticas menos concentradas. Ademais, ao contrário dos SOECs, esses eletrolisadores operam em temperaturas de 60 a 80 °C, de modo a garantir uma boa condutividade iônica do eletrólito e favorecer a cinética das reações⁴³. Portanto, são classificados como eletrolisadores de água de baixa temperatura (do inglês *low-temperature water electrolyzers*) e estão em estágio de maior maturação, com maiores perspectivas para a implementação em escala industrial⁴¹. Assim, no futuro, espera-se que estes sistemas atinjam custos de produção de hidrogênio competitivos com a reforma a vapor do metano.

Para possibilitar a implementação desses tipos de eletrolisadores, investimentos e pesquisas têm focado no desenvolvimento de catalisadores eficientes para promover a RDH e RDO. A depender do ambiente químico de operação, esses catalisadores podem ser constituídos por metais do grupo da platina (também conhecidos como metais nobres) a exemplo da Pt, Pd, Rh, Ru e Ir, ou por metais não nobres, como o Fe, Ni, Co, Cu e Al⁴⁴. De forma a prevenir a corrosão do material em meio ácido, os eletrolisadores PEM requerem o uso dos caros e escassos metais nobres como catalisadores, os quais também apresentam excelente atividade eletrocatalítica para esses processos⁴⁴. Em contraste, os AEMWE, por operarem em meio alcalino (menos corrosivo do que o ácido), podem empregar metais não nobres como catalisadores, alcançando um melhor equilíbrio entre atividade e viabilidade econômica, devido à redução estimada de cerca de 42 % nos custos de investimento em comparação com os PEMWE⁴⁵. Portanto, essas vantagens podem facilitar a comercialização e a implementação em larga escala dos sistemas AEMWE, contribuindo para o desenvolvimento de uma economia de hidrogênio⁴⁶.

Um esquema geral de uma célula em fluxo AEMWE é apresentado na FIGURA 1.6a. As extremidades da célula são fechadas por placas terminais

(*endplates*) de Ni, enquanto o fluxo do eletrólito de KOH ocorre pelos campos de fluxo (*flow-field*), usualmente constituídos de Ni⁴³. Ao centro, os compartimentos anódico e catódico são separados por uma membrana polimérica trocadora de ânions, que é permeável à água e a ânions. No lado esquerdo da FIGURA 1.6a encontra-se a camada de catalisador anódica, onde ocorre a RDO por meio da conversão dos íons OH⁻ em O₂ e H₂O, com a liberação de 4 elétrons para o circuito externo. Essa água atravessa a membrana em direção à camada de catalisador catódica onde ocorre a RDH a partir da redução da água em H₂ e OH⁻. As duas camadas de catalisador são suportadas por feltros (*felts*) ou espumas (*foams*) metálicas ou ainda por papel carbono (*Carbon Paper* – CP) no lado catódico, denominadas camadas de transporte porosas (*Porous Transport Layers* – PTLs)⁴⁶. As funções do PTL consistem no transporte efetivo dos reagentes para os sítios ativos do catalisador e na remoção dos produtos gasosos para evitar o bloqueio dos sítios ativos⁴⁶. Além disso, a porosidade desses materiais proporciona elevada área superficial, conferindo densidades de corrente maiores do que em materiais não porosos^{42,47}. Nesse sentido, a membrana trocadora de íons em conjunto com os eletrodos anódico e catódico, formam a chamada *Membrane Electrode Assembly* (MEA) (FIGURA 1.6b)^{42,47,48}. A MEA, por sua vez, pode ser preparada por duas abordagens^{48,49}: (i) substrato revestido por catalisador (*Catalyst Coated Substrate* – CCS) ou (ii) membrana revestida por catalisador (*Catalyst Coated Membrane* – CCM). Na primeira configuração (FIGURA 1.6c), a camada de catalisador é depositada diretamente sobre um substrato por meio da eletrodeposição, serigrafia, *spray coating* (revestimento por spray) ou pulverização catódica, oferecendo boa resistência mecânica à camada de catalisador. Por outro lado, na segunda configuração (FIGURA 1.6d), a camada de catalisador é depositada sobre a membrana, aumentando o contato iônico entre o catalisador e o polímero em comparação ao CCS.

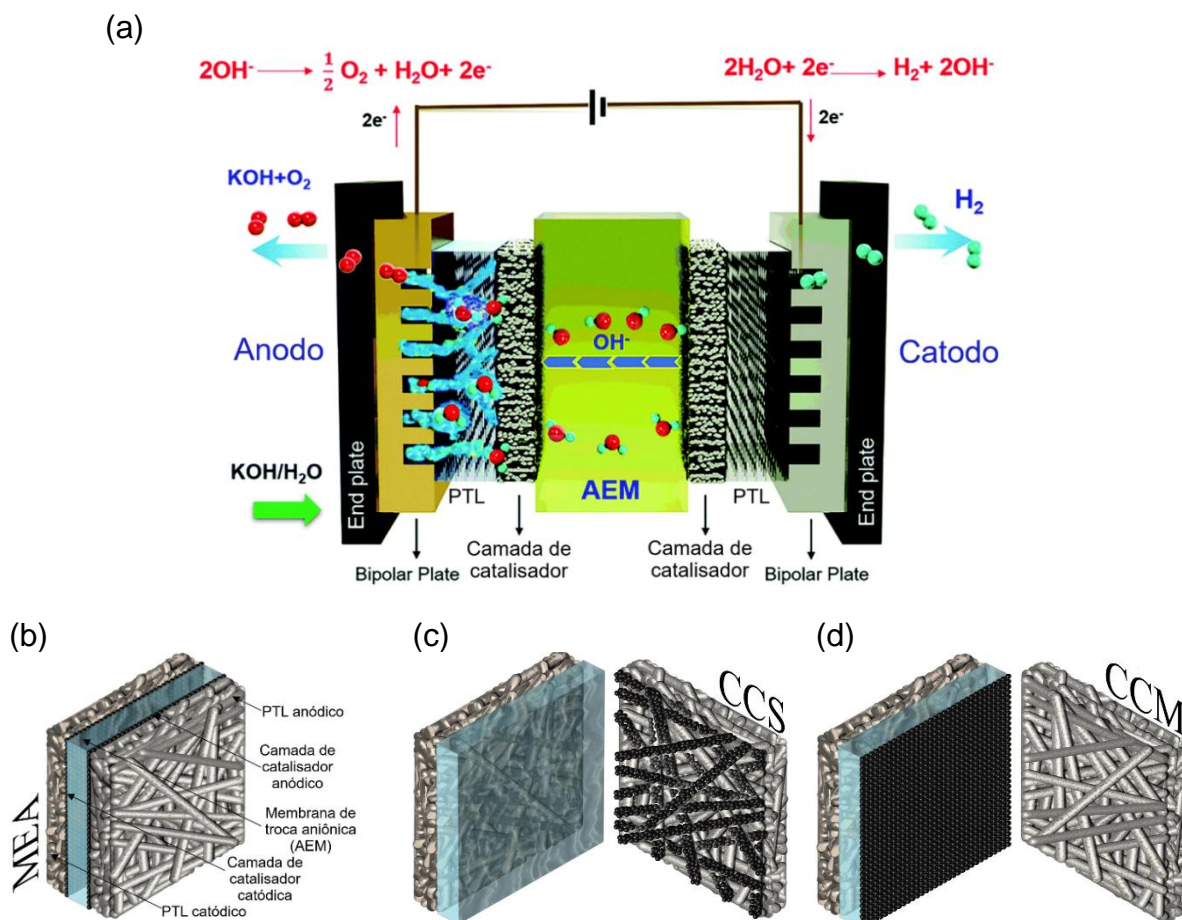


FIGURA 1.6 – (a) Esquema de uma célula AEMWE em fluxo. Fonte: adaptado de Chen et al., (2021)⁵⁰. (b) Representação da estrutura da MEA. (c) Representação da configuração CCS. (d) Representação da configuração CCM. Fonte adaptado de Titheridge et al. (2025)⁴⁸.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura refere-se a estudos de desempenho dos catalisadores avaliados em células eletroquímicas de três eletrodos (FIGURA 1.7), ao invés das células em fluxo. Nessa configuração, o eletrodo de trabalho (*Working Electrode* – WE) é onde ocorre a reação eletroquímica (oxidação ou redução) de interesse, uma vez que seu potencial é controlado ou monitorado pelo potenciostato. O contra-eletrodo (*Counter-Electrode* – CE) realiza a reação redox complementar à do WE, possibilitando o fechamento do circuito elétrico. Para evitar limitações de transporte de massa no sistema, o CE usualmente apresenta uma área superficial muito maior que a do WE. Já o eletrodo referência (*Reference Electrode* – RE) é o eletrodo utilizado como referência para a medida do potencial do WE. Como não há passagem de corrente elétrica nesse eletrodo, seu potencial é bem definido e estável, sendo essencial para a conversão dos potenciais registrados em relação ao

eletrodo reversível de hidrogênio (RHE – *Reversible Hydrogen Electrode*), isto é, vs. RHE.

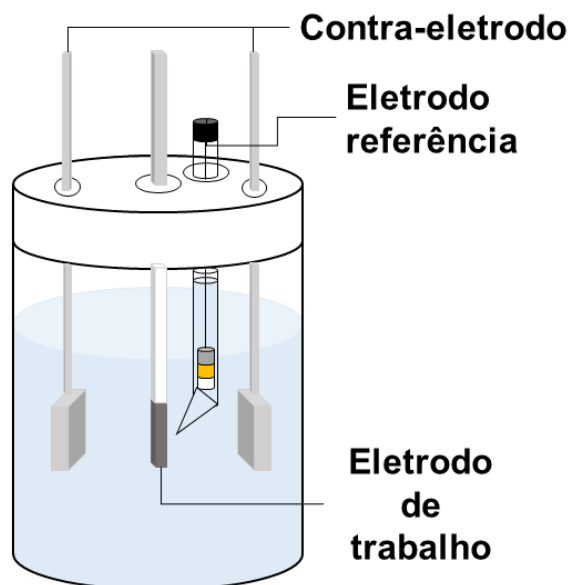


FIGURA 1.7 – Representação esquemática de uma célula de três eletrodos. Na configuração apresentada, foram utilizados dois contra-eletrodos devido à exposição de ambas as faces do eletrodo de trabalho ao eletrólito, minimizando possíveis assimetrias na distribuição de corrente e na resposta eletroquímica do sistema. Fonte: Próprio autor.

Entretanto, a investigação da atividade eletrocatalítica na configuração de três eletrodos pode não representar adequadamente o desempenho em condições industriais^{51,52}. Isto se deve ao fato de que essas medidas são tipicamente realizadas em densidades de corrente baixas ($10\text{--}100\text{ mA cm}^{-2}$), em curtos períodos de operação, em temperatura ambiente ($20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e na ausência da membrana polimérica⁵³. Em contrapartida, os sistemas comerciais operam em densidades de corrente superiores a 1 A cm^{-2} , em temperaturas mais elevadas (entre 40 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), com vida útil esperada de 100.000 h ^{41,52,54}. Além disso, o tipo de membrana e seus ionômeros (como Fumasep, Sustainion, Aemion e PiperION) podem influenciar as interações catalisador-substrato e catalisador-membrana, bem como o transporte de reagentes e de produtos gasosos⁴⁵. Ademais, esses materiais são suscetíveis a inchamento e contração durante a operação, o que afeta seu comportamento mecânico⁵⁵⁻⁵⁷. Logo, esses fatores citados impactam diretamente o desempenho e a estabilidade do eletrolisador em longos períodos de trabalho. Assim, o estudo dos catalisadores em um eletrolisador de água deve ser promovido de modo a reduzir a lacuna entre os estudos em escala laboratorial e sua aplicação em escala industrial.

Outro fator que influencia o desempenho de um eletrocatalisador é o método de síntese empregado. Diferentes abordagens podem ser utilizadas, como a síntese por calcinação⁵⁸, a síntese hidrotérmica⁵⁹ e a eletrodeposição⁶⁰. Dentre essas, a eletrodeposição, explorada neste trabalho, se destaca como uma técnica promissora para a obtenção de filmes catalíticos com diferentes composições e morfologia, em função das condições de eletrodeposição. Esse método será discutido na seção a seguir.

1.4 – Eletrodeposição

1.4.1 – Aspectos gerais da eletrodeposição

Também denominado de galvanoplastia, a eletrodeposição é o processo eletroquímico de recobrimento de um material (denominado de substrato) por um metal. Isso se dá através da redução do íon metálico, presente no banho de eletrodeposição, mediante o fornecimento de energia elétrica por uma fonte de corrente contínua⁶¹. As aplicações da eletrodeposição são diversas, abrangendo a melhoria da aparência, da dureza e da condução de eletricidade, além da prevenção da corrosão do material final^{2,61}. Os elementos para deposição abrangem metais individuais, ligas metálicas, compósitos e nano/microestruturas (nanofios, nanopartículas e nanoclusters, por exemplo) que podem ser obtidos a partir de banhos aquosos, não-aquosos ou por líquidos iônicos⁶². Além do substrato, o processo de eletrodeposição envolve o anodo, onde ocorre a reação de oxidação, que pode ser constituído pelo próprio metal a ser depositado ou por materiais inertes, como grafite ou titânio. Por sua vez, o banho de eletrodeposição consiste em uma solução contendo sais do metal de interesse, eletrólitos de suporte e aditivos, os quais atuam no controle de propriedades como condutividade, pH e características do depósito formado⁶¹.

Em relação a outros métodos de síntese, a eletrodeposição destaca-se como um método de baixo custo, rápido, versátil e de fácil execução^{62,63}, podendo ser empregada para a obtenção de revestimentos em temperatura ambiente. Assim, essa abordagem pode ser interessante para a obtenção de eletrocatalisadores aplicados para a eletrólise da água, sobretudo, as ligas metálicas binárias e ternárias, as quais apresentam melhor atividade catalítica em relação ao metal “puro”⁶². Dentre as ligas candidatas para esse propósito, destacam-se os fosfetos de metais de transição (do inglês *Transition Metal Phosphides* – TMPs) que apresentam atividades

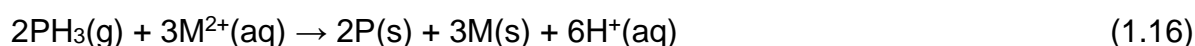
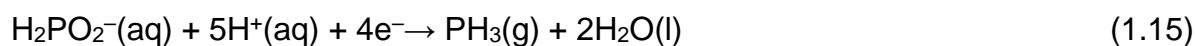
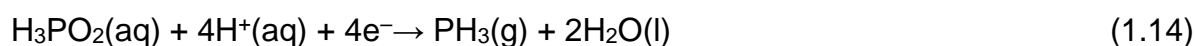
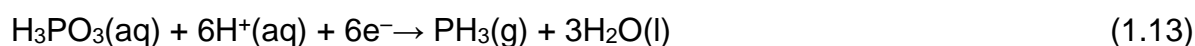
eletrocatalíticas interessantes para a RDH e RDO. As técnicas mais comuns de síntese desta classe de compostos envolvem a decomposição de hipofosfitos⁶⁴, com a geração de gás fosfina (PH_3) para a redução da superfície metálica⁶⁶. Contudo, levando em consideração toxicidade e a inflamabilidade do gás⁶⁶, a eletrodeposição pode ser uma alternativa mais viável e segura para a síntese das ligas de fósforo. Assim, será apresentada na seção a seguir uma visão geral sobre a eletrodeposição dessas ligas.

1.4.2 – Eletrodeposição de ligas metálicas contendo fósforo

Os TMPs são compostos formados pelo metal de transição (M) e o fósforo (P)^{67,68}. Quando aplicados na RDH, o átomo de fósforo, por ser mais eletronegativo, retira densidade eletrônica dos sítios metálicos, modificando o ambiente eletrônico do metal mediante a formação de sítios metálicos parcialmente positivos ($\text{M}^{\delta+}$) que são aceptores de hidretos⁶⁷. O átomo de fósforo, por sua vez, adquire carga parcial negativa ($\text{P}^{\delta-}$) e atua na quebra da ligação O–H da água, bem como no enfraquecimento da ligação metal-hidrogênio (M–H) para facilitar a dessorção de gás hidrogênio^{69,70}. Por outro lado, na RDO, a oxidação da superfície do catalisador, decorrente da instabilidade termodinâmica dos fosfetos, faz com que as verdadeiras espécies cataliticamente ativas sejam óxidos e/ou hidróxidos metálicos^{71,72}. Há uma grande variedade de elementos metálicos que podem ser empregados na síntese de fosfetos metálicos, cujas proporções de metal (M) e fósforo (P) podem ser ajustadas⁷³. Por exemplo, metais de transição de Fe e Co podem formar os fosfetos de mesma proporção química de M e P, a exemplo do M_2P que apresenta a estrutura hexagonal, na forma de Fe_2P , e a estrutura ortorrômbica, quando Co_2P ⁶⁸. Além disso, a razão M/P também pode impactar nas propriedades do fosfeto, mesmo quando um mesmo elemento metálico (M) é empregado⁷³. Por exemplo, os fosfetos de CoP_2 e CoP_3 apresentam características de materiais semicondutores, em decorrência da proporção elevada de fósforo, já fosfetos com menor teor de fósforo, tal como Co_2P e CoP , apresentam comportamentos semelhantes aos metais⁷³.

Com relação à eletrodeposição das suas ligas, é importante ressaltar que, de maneira similar ao molibdênio (Mo), tungstênio (W) e germânio (Ge), o fósforo elementar não pode ser eletrodepositado isoladamente em meio aquoso, mas sim na presença de outro metal responsável por estimular a sua deposição, caracterizando um mecanismo de codeposição induzida. O mecanismo da eletrodeposição de ligas

de fósforo envolve a evolução de fosfina (PH₃) a partir da redução de um oxiácido de fósforo, tal como ácido fosforoso (H₃PO₃) (Equação 1.13), ácido hipofosforoso (H₃PO₂) (Equação 1.14) ou ânion hipofosfito (Equação 1.15). Na presença do cátion metálico (M²⁺), a fosfina é oxidada para a formação da liga M–P, conforme apresentado na Equação 1.16. De acordo com Brenner (1950)⁷⁵, o uso de fosfitos e hipofosfitos nos banhos não exhibe diferenças qualitativas significativas nos depósitos obtidos. Recomendam-se valores de pH entre 0,5 e 2,0 para a eletrodeposição das ligas, de modo a garantir a redução do precursor de fósforo e prevenir a precipitação de compostos básicos sobre o substrato⁷⁶⁻⁷⁸.



A evolução da fosfina na eletrodeposição de níquel em cobre foi investigada no trabalho de Harris e Dang, empregando como precursores de fósforo os ácidos H₃PO₃ e H₃PO₂⁷⁸. Neste trabalho, os autores observaram que a evolução da fosfina diminui com o aumento do pH e, conseqüentemente, diminui o teor de fósforo na liga, uma vez que há menos íons H⁺ para a sua formação. Assim, o pH é um fator determinante para a incorporação de P. Ainda, a conversão do oxiácido de fósforo para este gás é mais pronunciada em banhos contendo H₃PO₂, uma vez que envolve menos etapas em relação ao H₃PO₃.

Nesse contexto, fenômenos como etapas químicas concomitantes e deposição induzida sugerem um comportamento não linear para a eletrodeposição destas ligas. Além disso, na eletrodeposição, as propriedades do depósito, como adesão, durabilidade, composição e morfologia, dependem dos parâmetros do processo, os quais podem ser classificados em físico-químicos (temperatura, pH, composição do banho eletrolítico) e elétricos (potencial, corrente e carga elétrica aplicada)⁷⁹. Conseqüentemente, a atividade eletrocatalítica, expressa por η_{10} e η_{100} , o coeficiente de Tafel (b) e a densidade de corrente de troca (j_0), também são afetadas⁷⁹. Nesse cenário, é comum a investigação das condições de eletrodeposição através de um fator de cada vez (do inglês, *one-factor-at-a-time* - OFAT), onde uma variável de síntese é testada em valores diversos, mantendo-se as demais variáveis constantes.

No entanto, essa abordagem pode não ser a melhor estratégia para relacionar adequadamente a atividade eletrocatalítica com a composição do banho e os parâmetros de deposição. Assim, a quimiometria pode ser uma alternativa para a elucidação das melhores condições de eletrodeposição de ligas ternárias e fornecer informações mais detalhadas sobre as interações entre as variáveis avaliadas. Os detalhes sobre esse método serão descritos na seção 1.6.

1.5 – Eletrocatalisadores à base de fósforo aplicados na eletrólise da água

Por serem constituídos por elementos mais abundantes que os metais nobres de Pt, Ru e Ir, os eletrocatalisadores constituídos por P têm sido investigados como potenciais eletrocatalisadores para a promoção da RDH e da RDO. Isto posto, serão apresentados alguns trabalhos reportados na literatura acerca da aplicação dessas ligas de fósforo, sobretudo, as compostas por Ni e Co.

CHAI et al. (2021)⁸⁰ realizaram a eletrodeposição de NiCoP em substrato de espuma de níquel (*nickel foam* – NF) aplicado como eletrocatalisador bifuncional para a eletrólise da água em KOH 1,0 mol L⁻¹. Os filmes foram obtidos por voltametria cíclica com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, variando-se o número de ciclos de modo a obter diferentes massas de depósito. Para a RDH, o melhor desempenho obtido (45 ciclos) apresentou um η_{10} de 92 mV e coeficiente de Tafel igual a 87,6 mV dec⁻¹ em meio alcalino de KOH 1,0 mol L⁻¹. Quanto à investigação na RDO, o melhor resultado foi $\eta_{10} = 277$ mV e $b = 63,6$ mV dec⁻¹ com a eletrodeposição conduzida em 15 ciclos de varredura. Os autores observaram que a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}), parâmetro relacionado com a área eletroativa da superfície catalítica, aumenta com a massa depositada até um máximo, onde posteriormente sofre diminuição com a quantidade de depósito. Esse resultado foi atribuído ao fato de que tempos de eletrodeposição maiores levam a um aumento da espessura e densidade da camada catalítica, contribuindo para a mudança da sua morfologia, além de um transporte de massa menos efetivo. Além disso, ao investigar as melhores condições para as duas reações de eletrólise da água, foi atingido um potencial de célula de 1,64 V a 10 mA cm⁻², representando um sobrepotencial de 410 mV.

Filmes de NiCoP depositados em tecido de carbono (*carbon cloth*) foram desenvolvidos por JIANG et al. (2024)⁸¹ para aplicação na RDH em meio ácido e alcalino. Nesse trabalho, os autores realizaram a eletrodeposição em potencial

constante de -2 V por 1 h, seguida do tratamento químico com ácido clorídrico. O estudo do catalisador em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ exibiu η_{10} de 95 mV e b de $88,6 \text{ mV dec}^{-1}$, enquanto em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, os valores obtidos foram η_{10} de 197 mV e b de $96,7 \text{ mV dec}^{-1}$. Em ambos os meios, o catalisador bimetálico desenvolvido superou a performance dos filmes monometálicos de CoP e NiP, que foi atribuído ao efeito sinérgico entre Ni e Co, responsável por otimizar a energia livre de Gibbs da adsorção de hidrogênio (ΔG_{H^+}), favorecendo as etapas de adsorção e dessorção de hidrogênio da superfície.

Por sua vez, YE et al. (2022)⁵⁴ investigaram o catalisador de NiCoP sintetizado por deposição hidrotermal de NiCo, seguida de fosforização sobre NF em diferentes proporções de Ni e Co. Avaliando o desempenho dessas proporções para a RDH em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, o melhor resultado foi observado para a amostra de NiCo (1:3), com η_{10} de 99 mV e b de $88,6 \text{ mV dec}^{-1}$. A estabilidade do material foi avaliada sob densidade de corrente constante de -10 mA cm^{-2} durante 20 h, sem variações significativas de potencial durante o teste. Esse desempenho foi atribuído à formação de uma estrutura lamelar porosa, que favorece a exposição dos sítios catalíticos ao eletrólito alcalino durante a RDH.

Contudo, a maioria dos trabalhos realiza os estudos eletroquímicos dos electrocatalisadores com apenas uma condição fixa de síntese^{81,82} ou com diferentes proporções dos precursores metálicos^{84,85}, limitando a análise a essas proporções. Estratégias como a OFAT, utilizada no trabalho de HNÁT et al. (2025)⁸⁶, também podem ser insuficientes para elucidar a relação entre as condições de síntese com a atividade catalítica. Nesse contexto, até o presente momento, não foram encontrados estudos sobre a otimização da eletrodeposição de NiCoP com o objetivo de aplicação deste material para a RDH ou RDO. Portanto, a abordagem quimiométrica pode ser uma alternativa viável para investigar a influência das condições de eletrodeposição de NiCoP sobre as propriedades electrocatalíticas na eletrólise alcalina da água em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

1.6 – Planejamento experimental aplicado à eletrodeposição

Diante da complexidade da eletrodeposição de sistemas ternários, bem como dos múltiplos fatores que influenciam a eletrodeposição de ligas contendo fósforo, uma forma de garantir maior confiabilidade dos resultados e, ao mesmo tempo, otimizar a economia de tempo e custo é estudar as variáveis de

eletrodeposição em um planejamento fatorial^{87,88}. Do inglês *Design of Experiments* (DoE), a metodologia do delineamento experimental baseia-se no uso de ferramentas matemáticas e estatísticas para determinar as condições experimentais que proporcionam a resposta ótima do sistema em estudo^{87,89}. Ao contrário da calibração univariada, o planejamento fatorial também pode prever a resposta em um experimento que não foi realizado, bem como identificar interações das variáveis, seja por sinergismo ou por antagonismo^{87,89}.

Em um planejamento fatorial completo, utilizam-se k variáveis, cada uma com dois níveis (-1 e $+1$), resultando em 2^k experimentos⁹⁰. A partir das respostas de cada experimento, é possível identificar quais variáveis são importantes de acordo com o gráfico de Pareto e construir uma superfície de resposta linear⁹¹. Essa superfície é uma representação geométrica tridimensional do modelo matemático, que descreve a resposta escolhida em função das variáveis e de suas interações⁹². A partir dela, as representações bidimensionais, denominadas de gráficos de contorno, também podem ser obtidas⁹². Contudo, quando a resposta possui comportamento não-linear, o planejamento fatorial completo se torna insuficiente para a obtenção da superfície de resposta verdadeira⁹⁰. Nesses casos, é recomendado o uso de um delineamento composto central (DCC, do inglês *Central Composite Design* – CCD), proposto por BOX e WILSON (1951)⁹³, que adiciona os termos quadráticos à resposta por meio da adição de pontos axiais à matriz fatorial. Os valores desses pontos são usualmente iguais à raiz quadrada do número de variáveis ($\pm\sqrt{k}$). Portanto, o número total de experimentos (N) de k variáveis (Equação 1.17) corresponde à soma do planejamento fatorial completo (2^k) com os pontos axiais ($2k$) e do número de réplicas (r) no ponto central, os quais são empregados para a estimativa do erro puro do planejamento fatorial^{90,94}. Uma representação esquemática do domínio experimental do DCC é apresentada na FIGURA 1.8, na qual os quadrados verdes são referentes aos pontos fatoriais, as estrelas amarelas aos pontos axiais e o quadrado vermelho ao ponto central.

Dessa forma, o DCC pode ser uma ferramenta útil para a otimização da eletrodeposição do filme de NiCoP a partir das respostas de sobrepotencial (η_{10} e η_{100}) registradas para cada condição de eletrodeposição.

$$N = (2^k) + (2k) + (r) \quad (1.17)$$

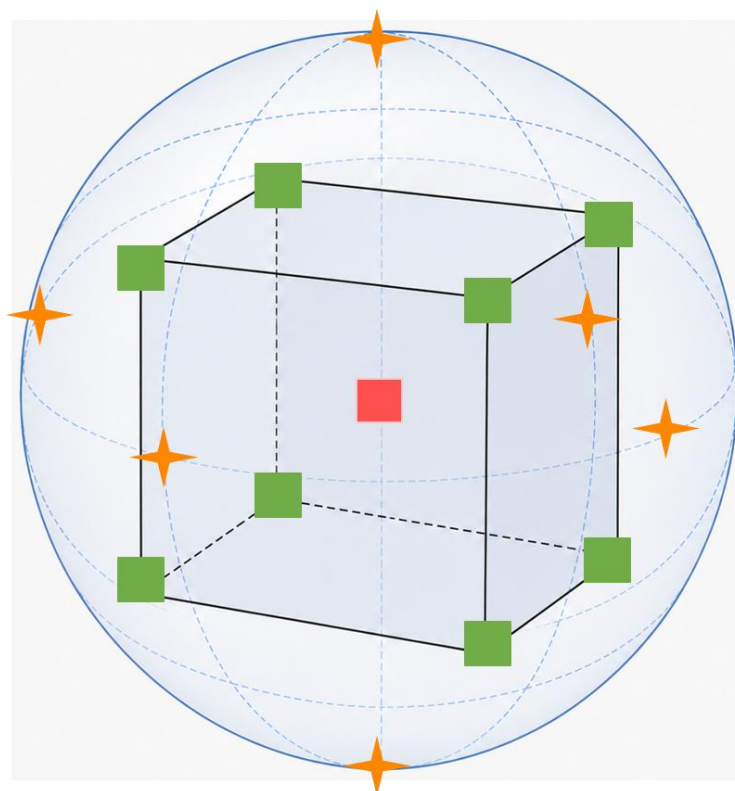


FIGURA 1.8 – Representação esquemática do domínio experimental do DCC. Os quadrados verdes, as estrelas amarelas e o quadrado vermelho representam os pontos fatoriais, axiais e central, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

1.7 – Objetivos

O presente projeto tem como foco a eletrodeposição de filmes de NiCoP, aplicados como eletrocatalisadores para as reações de RDH e de RDO em eletrolisadores AEMWE. Para alcançar esse objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- (a) Sintetizar o catalisador de NiCoP por eletrodeposição em diferentes composições de banho e de densidade de corrente elétrica aplicada seguindo um delineamento composto central (DCC);
- (b) Avaliar o comportamento eletroquímico para a RDH e RDO dos catalisadores sintetizados por técnicas eletroquímicas;
- (c) Determinar as melhores condições de eletrodeposição da liga de NiCoP por meio do modelo quimiométrico construído a partir das respostas de η_{10} e de η_{100} ;
- (d) Realizar caracterizações morfológica, composição elementar, cristalográfica e de superfície dos depósitos através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com detectores de energia dispersiva de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX);

- (e) Investigar a estabilidade do catalisador em testes de estresse acelerado;
- (f) Realizar a eletrodeposição do catalisador NiCoP em substrato de papel de carbono, com posterior avaliação das suas propriedades eletroquímicas em células de eletrólise em fluxo AEMWE por meio das curvas de polarização e condicionamento, da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de estabilidade em longos períodos de operação;
- (g) Investigação da morfologia e da composição química dos catalisadores eletrodepositados antes e após o uso na célula AEMWE por MEV-EDX;
- (h) Avaliar a degradação do catalisador por meio da Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – ICP-MS).

Capítulo 2 – Procedimiento experimental

Neste capítulo, serão apresentadas as metodologias experimentais utilizadas para o desenvolvimento do projeto. Para maior compreensão, o capítulo foi dividido em duas seções: 2.1 (Otimização da eletrodeposição do catalisador NiCoP por planejamento fatorial) e 2.2 (Aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE).

A seção 2.1 é dedicada à otimização das condições de eletrodeposição da liga NiCoP por meio de um planejamento fatorial. Esta seção está subdividida nas seguintes subseções: reagentes e materiais, pré-tratamento dos eletrodos, preparo das soluções do banho, eletrodeposição do catalisador NiCoP e suas caracterizações. Já a seção 2.2 foi realizada durante a realização de um BEPE (Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior), com duração de três meses, no Forschungszentrum Jülich, Alemanha. Nela, com as condições otimizadas de eletrodeposição, objetivou-se investigar o desempenho do catalisador como material catódico em eletrolisadores do tipo AEMWE.

2.1 – Otimização da eletrodeposição do catalisador NiCoP por planejamento fatorial

2.1.1 – Reagentes e materiais

Nas TABELA 2.1 e TABELA 2.2, estão apresentados os reagentes utilizados para o desenvolvimento da etapa 2.1. Cabe ressaltar que todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Millipore Milli-Q Advance (18,0 MΩ cm).

TABELA 2.1 – Pureza e marca dos reagentes utilizados na seção 2.1.

Fórmula química	Pureza (%)	Marca
CoSO ₄ .7H ₂ O	99	Sigma-Aldrich
NiSO ₄ .6H ₂ O	98	Dinâmica
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	99	Êxodo

TABELA 2.2 – Composição e marca dos reagentes utilizados na seção 2.1

Reagente	Composição (%)	Marca
H ₃ PO ₄	85	Dinâmica
H ₂ SO ₄	98	Qhemis
HNO ₃	65	Êxodo
Etanol	>99,5	Sigma-Aldrich
Acetona	>99,5	Êxodo
H ₂ O ₂	35	Sigma-Aldrich
KOH	85	Sigma-Aldrich

Para os experimentos eletroquímicos, dois tipos de células eletroquímicas foram empregados nesta etapa. A primeira delas foi uma célula de compartimento único, feita de vidro borossilicato com capacidade de 40 mL (FIGURA 2.1a). A tampa desta célula apresenta orifícios destinados à inserção do WE, RE e CE, bem como para o borbulhamento e saída de gás, vide FIGURA 2.1b. Uma célula bi-compartimentada (célula-H) também de vidro borossilicato, foi empregada para a realização do teste de estabilidade dos depósitos produzidos (FIGURA 2.1c). Os compartimentos desta célula são separados pela frita de vidro.

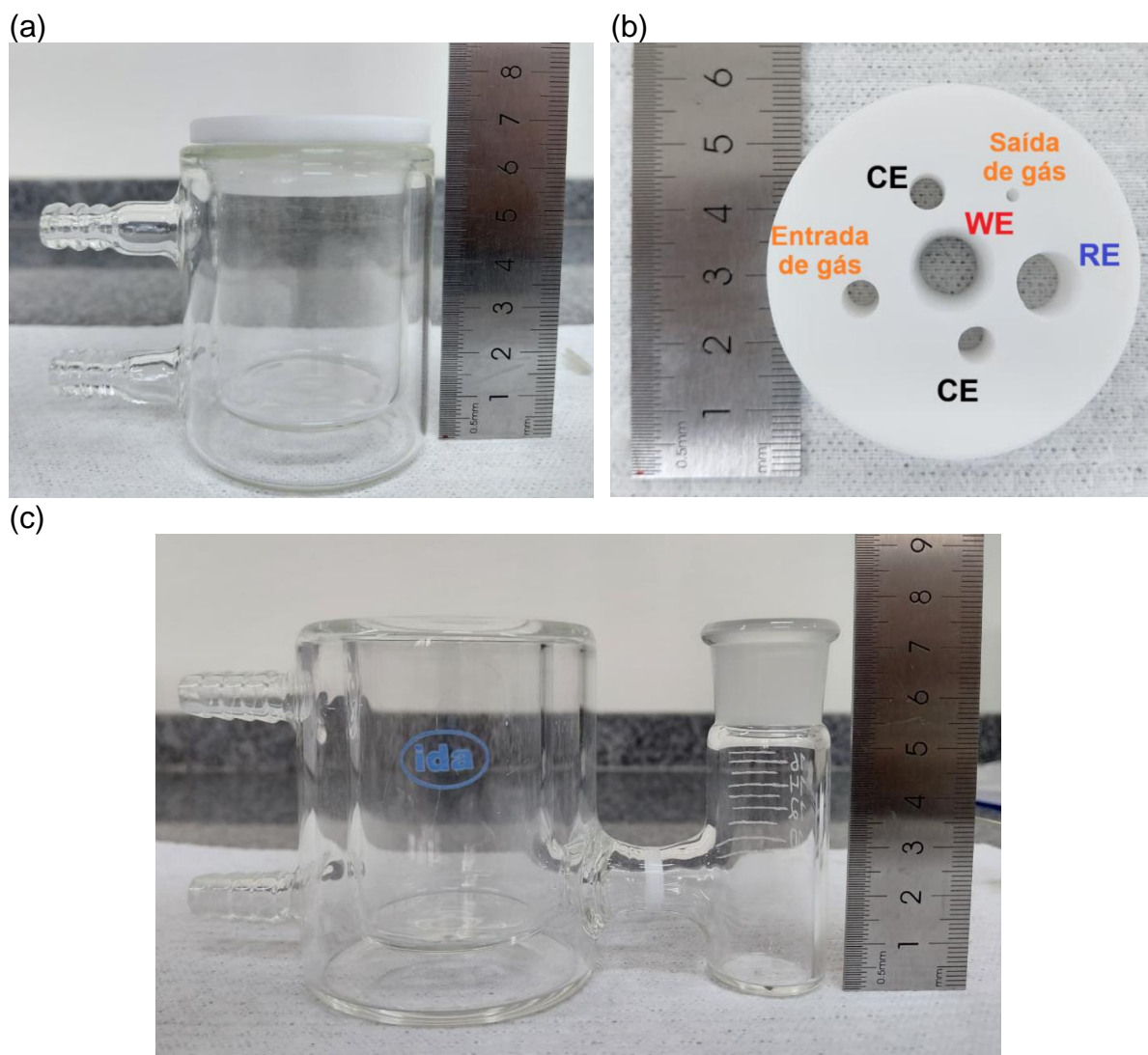


FIGURA 2.1 – (a) Fotografia da célula eletroquímica de compartimento único empregada para a eletrodeposição e caracterização eletroquímica dos catalisadores NiCoP. (b) Tampa de Teflon® da célula eletroquímica de compartimento único com entrada para WE, RE e CE além da entrada e saída de gás. (c) Célula eletroquímica bi-compartimentada empregada para o estudo da estabilidade dos catalisadores. Fonte: Próprio autor.

2.1.2 – Pré-tratamento dos eletrodos

Os substratos de aço inoxidável AISI-304 (do inglês *Stainless Steel* – SS) foram cortados nas dimensões 50 x 5 x 1 mm (comprimento x largura x espessura) e lixados com lixas d'água n° 400 e °600 em uma politriz. Em seguida, estes eletrodos foram submetidos a banhos ultrassônicos sucessivos em etanol, acetona e solução de HNO₃ 30 % (v:v) permanecendo 15 minutos em cada meio. Ao final, os eletrodos foram lavados em água pura e secados em atmosfera ambiente para serem utilizados na preparação do catalisador por eletrodeposição. Os contra-eletrodos de platina (área 2 cm²) foram condicionados em solução piranha, na proporção 5:1:1 de H₂O,

H₂SO₄ e H₂O₂ (v:v), respectivamente e posteriormente enxaguados com água pura. Já os contra-eletrodos de níquel *foam* foram cortados nas dimensões 50 x 5 x 1 mm e 20 x 20 x 1 mm (altura x largura x espessura), e posteriormente limpos em ácido clorídrico (HCl) 6,0 mol L⁻¹ durante 10 minutos em banho ultrassônico seguidos de enxágue com água ultrapura.

2.1.3 – Preparo das soluções do banho de eletrodeposição

A TABELA 2.3 contempla os níveis reais e codificados das concentrações dos precursores de níquel (NiSO₄.6H₂O), cobalto (CoSO₄.7H₂O), fósforo (NaH₂PO₂.H₂O) e a densidade de corrente aplicada na eletrodeposição (*j_d*) do catalisador. Ao todo, foram preparados 25 experimentos de acordo com o modelo de Delineamento Composto Central 2⁴, e cada experimento seguiu a codificação exibida na TABELA 2.4. Os 16 primeiros experimentos correspondem ao planejamento fatorial completo com dois níveis (-1 e +1) e quatro variáveis. Adicionalmente, os oito pontos axiais são representados pelos experimentos 17 a 24 e o ensaio 25, conduzido em nível 0, representa o ponto central, no qual foram preparadas seis réplicas. Todos os banhos tiveram o pH ajustado com 0,5 mol L⁻¹ de ácido fosfórico (H₃PO₄). Além disso, os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

TABELA 2.3 – Níveis codificados e reais das variáveis investigadas para a otimização da eletrodeposição da liga NiCoP em aço inoxidável.

Codificado	[NiSO ₄] (mol L ⁻¹)	[CoSO ₄] (mol L ⁻¹)	[NaH ₂ PO ₂] (mol L ⁻¹)	<i>j_d</i> (mA cm ⁻²)
-2	0,880	0,070	0,600	-10
-1	0,940	0,285	0,800	-70
0	1,000	0,500	1,000	-130
+1	1,060	0,715	1,200	-190
+2	1,120	0,930	1,400	-250

TABELA 2.4 – Matriz experimental do delineamento de composto central 2⁴.

Experimento	[NiSO ₄]	[CoSO ₄]	[NaH ₂ PO ₂]	j _d
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	1
3	-1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1
8	-1	1	1	1
9	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	-1	1	1
13	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1
15	1	1	1	-1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25*	0	0	0	0

*6 réplicas preparadas

2.1.4 – Eletrodeposição do catalisador NiCoP

A eletrodeposição dos catalisadores de NiCoP foi realizada na célula eletroquímica de compartimento único, utilizando o substrato de aço inoxidável e eletrodos de platina (2 cm²) empregados como cátodo e ânodo, respectivamente. Em todos os ensaios, a área geométrica exposta foi de 1,0 cm², sendo utilizada para a normalização das densidades de corrente. Os depósitos foram sintetizados à temperatura de 22 °C em regime galvanostático em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab modelo PGSTAT302N, com densidade de carga de deposição (Q_d) igual a 25 C cm⁻², sendo que cada filme preparado foi lavado com água deionizada e armazenado em um estojo acrílico para posterior investigação das propriedades eletroquímicas.

2.1.5 – Caracterização dos catalisadores

2.1.5.1 – Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT302N (Metrohm Autolab) na célula de compartimento único. Essa célula continha o eletrodo referência de Hg/HgO/KOH 1,0 mol L⁻¹ com um capilar de Luggin e dois eletrodos auxiliares de espuma de níquel (2 cm² cada). O substrato de aço inox contendo o catalisador eletrodepositado foi utilizado como eletrodo de trabalho (área exposta de 1 cm²). Como eletrólito suporte, foi utilizada solução de KOH 1,0 mol L⁻¹.

Em todos os experimentos do DCC 2⁴, primeiro foi realizada uma voltametria cíclica (VC) a 50 mV s⁻¹ na região capacitiva para determinar o perfil voltamétrico do catalisador antes da obtenção da curva de polarização. Na sequência, o catalisador era submetido a uma densidade de corrente constante de |10 mA cm⁻²| durante 900/600 s para a ativação e determinação do η_{10} da RDH/RDO. Em seguida, os valores de η_{100} e de b foram determinados por voltametria de varredura linear (VVL) a 0,5 mV s⁻¹ variando a janela de varredura de -0,4 V vs. RHE a 0,09 V vs. RHE para RDH, e de 1,22 V vs. RHE a 1,73 V vs. RHE para a RDO. Depois, foi realizada uma análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na faixa de frequências de 10000 a 0,1 Hz com 10 mV de amplitude, aplicando -0,05 V vs. RHE (para a RDH) e 1,43 V vs. RHE (para a RDO). Com isso, a resistência da solução (R_s) era estimada e a resistência de queda ôhmica foi corrigida em 100 %. Em seguida, o perfil voltamétrico do catalisador foi obtido novamente a 50 mV s⁻¹ na região capacitiva para sua comparação com o perfil obtido antes da etapa da curva de polarização. Por fim, VCs com velocidades de varredura de 10 a 100 mV s⁻¹ em regiões capacitivas foram empregadas para a estimativa da área eletroquimicamente ativa (*Electrochemical Surface Area* – ECSA). Essas caracterizações foram conduzidas a 22 °C, com purga da célula com gás inerte (N₂ ou Ar). Vale ressaltar que estas técnicas também foram aplicadas para o substrato de aço inox puro, visando comparar a sua atividade electrocatalítica com a atividade dos depósitos sintetizados. Os valores de potencial registrados em função do eletrodo de Hg/HgO ($E_{\text{Hg/HgO}}$) foram convertidos em valores de potenciais referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_{RHE}) por meio da Equação 2.1:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0,098 + 0,059 \times \text{pH} \quad (2.1)$$

A estabilidade dos catalisadores mais promissores sob longos períodos de operação foi investigada por meio de um teste de estresse acelerado (TEA). Esse teste consiste na aplicação de -10 mA cm^{-2} durante 50 h. O teste foi conduzido em célula-H para minimizar a interferência de produtos da reação no contra-eletrodo na resposta de atividade do catalisador. A fim de identificar mudanças na atividade eletrocatalítica do filme sintetizado, foram comparadas as curvas de voltametria cíclica, de polarização e de impedância obtidas antes e após o teste de estabilidade.

2.1.5.2 – Caracterizações morfológicas, composicionais e estruturais do catalisador

A caracterização morfológica da superfície dos catalisadores sintetizados foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, modelo Hitachi TM4000Plus, com detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) modelo Oxford Instruments-Link ISIS 300 para a determinação da composição elementar dos filmes. Neste equipamento, as análises foram conduzidas em sete regiões dos eletrodos, indicadas pelos pontos da FIGURA 2.2, sendo os pontos 3, 4 e 5 referentes às regiões centrais e os pontos 1, 2, 6 e 7, às bordas. Micrografias de alta resolução adicionais foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um canhão de emissão por campo (FEG-SEM) modelo Zeiss Supra 35. Por fim, as caracterizações cristalográficas do depósito e do substrato puro foram realizadas por difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro Rigaku SmartLab com radiação Cu-K α . A velocidade de varredura selecionada foi de 1° min^{-1} em uma faixa angular de 10° a 80° (2θ).

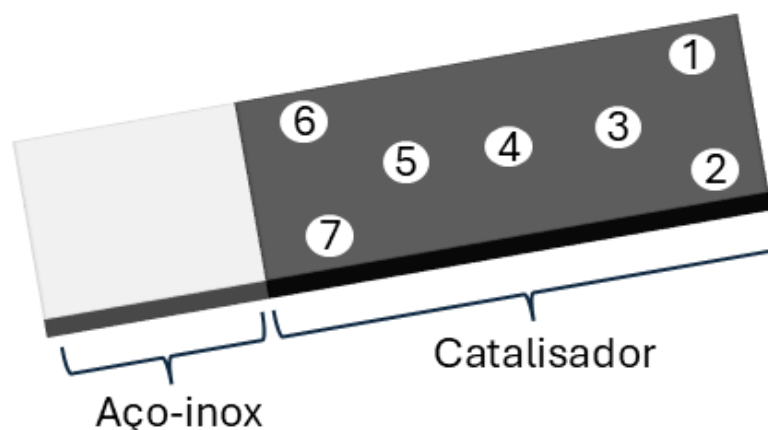


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do substrato SS após a eletrodeposição. A região em preto corresponde à área delimitada pelo filme de catalisador, enquanto a região cinza-claro representa o substrato puro. Os círculos numerados de 1 a 7 indicam os locais aproximados que foram analisados por MEV-EDX. Fonte: Próprio autor.

2.2 – Aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE

Nesta seção descreve-se a aplicação do catalisador de NiCoP como catodo no eletrolisador de água do tipo AEMWE. Essa etapa foi executada durante um Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE/FAPESP), na Divisão de Engenharia de Processos Eletroquímicos (*Electrochemical Process Engineering – IET-4*) do Instituto de Tecnologias Energéticas (*Institute of Energy Technologies – IET*), do Forschungszentrum Jülich, na Alemanha.

Na TABELA 2.5 e TABELA 2.6, estão apresentados os reagentes utilizados para o desenvolvimento desta etapa. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (18.0 MΩ cm). Além desses reagentes, feltro de níquel com porosidade de 66 %, composto por uma rede interconectada e condutora elétrica de fibras de Ni com diâmetro médio de 22 μm e espessura total de 500 μm (Ni 2GDL30-0.50, Bekaert), foi utilizado como PTL no lado do ânodo. Papel de fibra de carbono (TGP-H-120, 370 μm de espessura, Toray) foi empregado como PTL no lado do cátodo.

TABELA 2.5 – Pureza e marca dos reagentes utilizados na seção 2.2.

Fórmula química	Pureza (%)	Marca
CoSO ₄ .7H ₂ O	99	Merck
NiSO ₄ .6H ₂ O	99	Merck
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	99	Riedel-de Haën

TABELA 2.6 – Composição e marca dos reagentes utilizados na seção 2.2.

Fórmula química	Composição (%)	Marca
H ₃ PO ₄	85	Sigma-Aldrich
H ₂ O ₂	35	Sigma-Aldrich
KOH	85	Sigma-Aldrich

2.2.1 – Eletrodeposição de NiCoP em papel de carbono

Antes da eletrodeposição do catalisador, o substrato de papel de carbono foi pré-tratado com solução piranha na proporção 5:1:1 de H₂O, H₂SO₄ e de H₂O₂ (v:v), respectivamente, e submetido em banho ultrassônico durante 5 min. Após isso, o substrato foi enxaguado com água deionizada e imerso em água por 5 min no ultrassom. Como somente uma das faces do substrato estava em contato com a membrana polimérica trocadora de íons, a eletrodeposição foi conduzida em apenas uma das faces, enquanto que a outra face foi revestida com fita adesiva. A área ativa de catalisador delimitada para a investigação na célula de eletrólise foi de 5 cm².

Para a execução da eletrodeposição, empregaram-se uma fonte de alimentação de corrente contínua (CC) PeakTech 6075, o papel de carbono como catodo e uma malha de Ti platinizado (área 56,65 cm²) como anodo, o qual foi imerso em solução piranha e enxaguado com água deionizada antes de sua utilização. A corrente elétrica foi medida por um multímetro ligado em série com a fonte, vide FIGURA 2.3. As condições de eletrodeposição selecionadas foram as obtidas no estudo de otimização da eletrodeposição do catalisador (vide seção 3.1). O banho eletrolítico foi mantido sob agitação de 600 rpm utilizando um agitador magnético (IKA RCT standard, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Alemanha) a 22 °C.



FIGURA 2.3 – Fotografia do sistema experimental utilizado para a eletrodeposição da liga NiCoP em substrato de papel de carbono com área de 5 cm². Fonte: Próprio autor.

2.2.2 – Montagem da célula

Como catalisador para o anodo, foi empregado o catalisador de hidróxidos duplos em camadas (*Layered Double Hydroxide*) de NiFe (Ni₃Fe-LDH) depositado em fibra de níquel, previamente desenvolvido e aplicado pelo grupo de pesquisa do IET-4 para a RDO^{95,96}. Este catalisador foi utilizado como recebido, sem modificações adicionais.

Na FIGURA 2.4a está apresentada uma representação esquemática da célula de eletrólise empregada para os testes de atividade catalítica em eletrolisador em fluxo. Sua montagem envolveu o posicionamento da placa terminal do ânodo em um suporte, de modo a facilitar a inserção dos demais componentes da célula. Após, foi colocada uma folha de PTFE (Politetrafluoretileno) atuando como material isolante para prevenir o curto-circuito da célula, seguido pelo campo de fluxo (*flow-field*) anódico. A junta (*gasket*) de PTFE anódico (500 µm de espessura) foi então posicionada junto ao PTL de fibra de níquel contendo o catalisador de Ni₃Fe-LDH, com o lado contendo o catalisador voltado para cima. Em seguida, a membrana de troca aniônica (AF3-HWC9-70, Aemion) foi inserida, com o lado áspero voltado para

cima (em contato com o material catódico). Posteriormente, a junta de PTFE catódica (espessura de 250 μm) foi colocada, seguida pelo papel de carbono contendo o catalisador de NiCoP orientado com o lado ativo voltado para baixo, garantindo contato com a membrana. O campo de fluxo catódico e o material isolante foram posicionados na sequência, finalizando a montagem com a placa terminal. Por fim, os parafusos da célula foram apertados aplicando torques de 2,5; 5 e 10 N.m com o torquímetro, sem prensagem a quente.

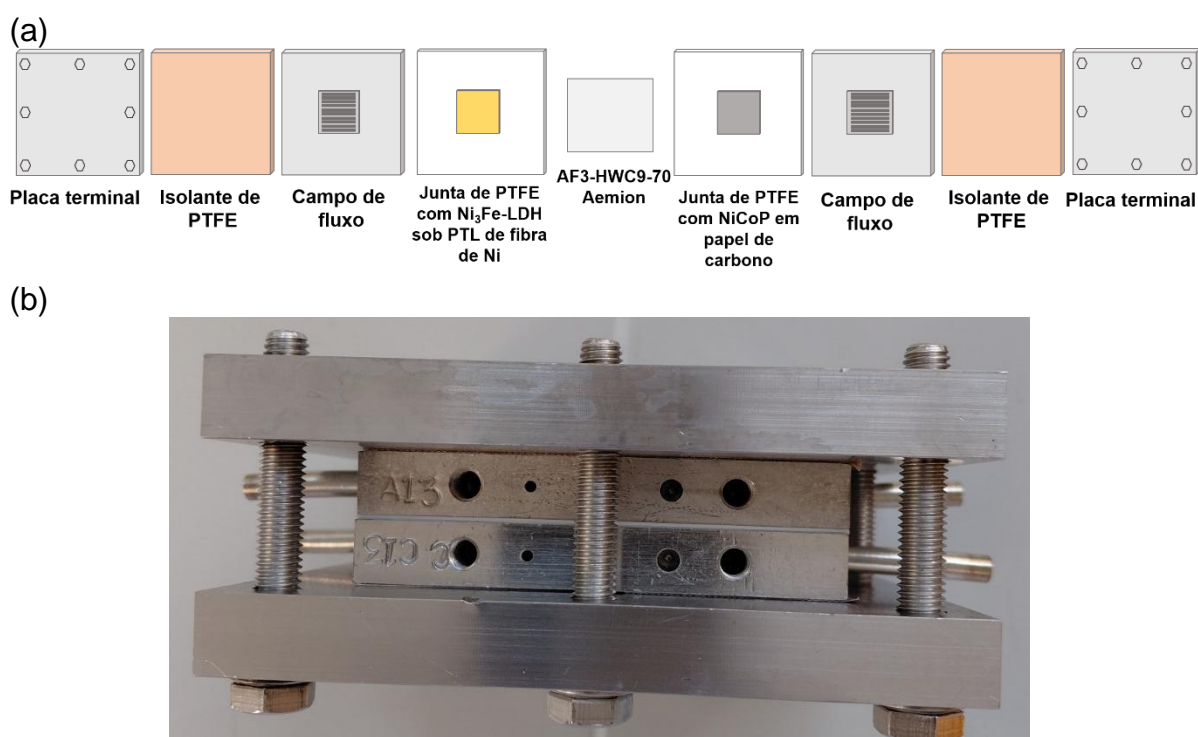


FIGURA 2.4 – (a) Representação esquemática da configuração da célula de eletrólise utilizada neste estudo. (b) Vista superior da célula de eletrólise montada e empregada na investigação do catalisador NiCoP. Fonte: Próprio autor.

2.2.3 – Condições de trabalho da estação de eletrólise

Com a célula de eletrólise montada, ela foi levada à estação de eletrólise do centro de pesquisa, cujo esquema está apresentado na FIGURA 2.5. Esta estação contém um reservatório principal de PTFE, no qual foi adicionado 1 L de solução de KOH 1 mol L⁻¹. Deste reservatório, saem duas mangueiras de PTFE de diâmetro 0,5 cm: uma referente à circulação de eletrólito no catodo e outra, no anodo. Cada uma dessas linhas circula separadamente por bombas hidráulicas, mantidas a um fluxo de 70 mL min⁻¹, que bombeiam o líquido para uma outra célula auxiliar de pré-aquecimento (*pre-heating cell*), a qual está equipada com elementos de aquecimento.

Na sequência, o eletrólito aquecido é transportado para a célula de eletrólise em estudo, a qual também está conectada por elementos de aquecimento, bem como sensores de temperatura ajustados para a operação a 60 °C. Ao final, a mistura de gás e eletrólito é direcionada aos compartimentos de PTFE, referentes ao católito e anólito. Nesses reservatórios, o gás produzido é liberado por um canal na parte superior do reservatório e o líquido, por um canal na parte inferior para ser recirculado ao reservatório principal.

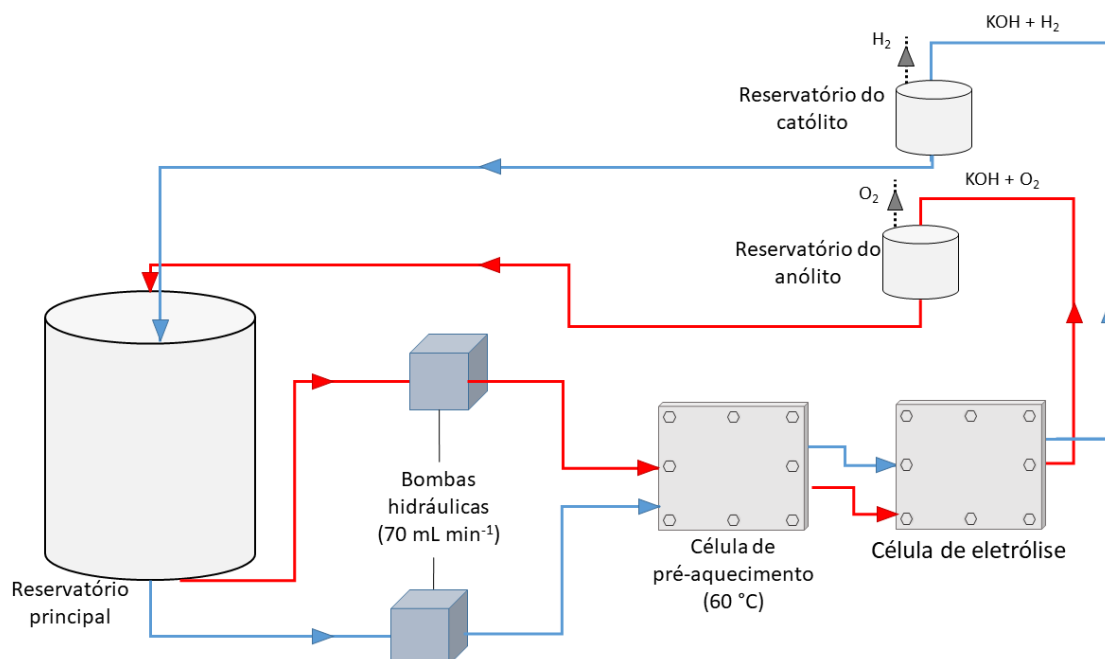


FIGURA 2.5 – Esquema da estação de eletrólise utilizada neste trabalho, destacando as linhas de circulação de eletrólito no ânodo (vermelho) e cátodo (azul), incluindo o sistema de pré-aquecimento, célula eletrolítica e separação gás-líquido. Fonte: Próprio autor.

2.2.4 – Protocolo eletroquímico de teste do eletrolisador tipo AEMWE

Neste projeto, dois protocolos foram utilizados para estudar o catalisador NiCoP como catodo para a RDH em eletrolisadores AEMWE. O primeiro corresponde ao protocolo referência utilizado pelo grupo de pesquisa do IET-4, cuja curva de polarização foi registrada de acordo com o protocolo harmonizado pela União Europeia para eletrólise da água em baixa temperatura⁹⁷. Já o segundo protocolo foi adotado tendo com base as metodologias reportadas na literatura para avaliação de catalisadores nos eletrolisadores AEMWE.

Protocolo 1: O sistema foi mantido em tensão de circuito aberto (do inglês *Open Circuit Voltage* – OCV) por 2 h para atingir o equilíbrio térmico. Em seguida, a fim de verificar a presença de curto-circuito na célula, foi realizada uma VVL a 5 mV s^{-1} no intervalo de 1,4 a 2,1 V. O condicionamento foi realizado em potenciais de 1,4, 1,6 e 1,8 V, durante 2 h em cada potencial, totalizando 6 h de condicionamento. As curvas de polarização foram obtidas aplicando-se densidades de corrente constantes na faixa programada de 5 a 3000 mA cm^{-2} , com duração de 3 min cada salto. Essa etapa foi conduzida até que o potencial de célula atingisse 2,1 V, definido como limite máximo de operação. Posteriormente, foram realizadas medições de impedância galvanostática (*Galvanostatic Impedance Spectroscopy* – GEIS) nas correntes de 200, 500, 1000 e 1500 mA cm^{-2} , com amplitude de 5 % da corrente contínua aplicada e faixa de frequência de 10000 a 1 Hz. O teste de estabilidade foi conduzido por meio de ciclos aplicando $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ durante 25 h seguidos de análises de GEIS nos parâmetros citados acima.

Protocolo 2: Esse protocolo foi utilizado para testar a estabilidade da célula de eletrólise AEMWE obtida com as melhores condições de carga do catalisador no cátodo (NiCoP) e no ânodo (Ni₃Fe-LDH) por longos períodos de operação. O sistema foi mantido em OCV por 1 h, seguido pelo condicionamento da célula por 6 h sob potencial constante de 1,7 V. Na sequência, realizou-se VVL a 5 mV s^{-1} no intervalo de 1,4 a 2,1 V. Os diagramas de Nyquist foram obtidos sob condições galvanostáticas (GEIS), com densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , em uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz, utilizando amplitude de 10 % da corrente contínua aplicada. Por fim, a estabilidade da célula foi monitorada por 240 h e 48 h, sob densidade de corrente constante de 1 A cm^{-2} .

2.2.5 – Caracterizações

Para a célula de eletrólise investigada sob 240 h de operação, foram realizadas duas caracterizações. A concentração de elementos no eletrólito de KOH foi determinada por meio de ICP-MS (modelo Agilent 7900). As amostras do eletrólito analisadas foram da solução de KOH recém-preparada (branco) e das alíquotas dos três reservatórios ao final do teste na estação de eletrólise. As caracterizações morfológicas dos catalisadores anódico e catódico foram realizadas por MEV (modelo Zeiss Gemini Ultra Plus) com detector de EDX sob operação a 20 kV para o estudo da composição dos filmes.

Capítulo 3 – Resultados e discussão

3.1 – Aplicação do delineamento composto central 2⁴ (DCC) na otimização da eletrodeposição do catalisador NiCoP

3.1.1 – Respostas eletrocatalíticas e cinéticas dos catalisadores

Os filmes de NiCoP eletrodepositados foram aplicados tanto para a RDH quanto para a RDO em KOH 1,0 mol L⁻¹, sendo, portanto, investigados como catalisadores bifuncionais para a eletrólise da água. Em relação aos catalisadores unifuncionais, o uso de materiais bifuncionais facilita a fabricação dos eletrodos, simplifica a configuração do eletrolisador como um todo e reduz os custos totais de implementação^{98,99}. Nesse sentido, conforme discutido na subseção 1.4.2, os sítios ativos envolvidos na RDO não são os mesmos que os sítios ativos durante a RDH, uma vez que o ambiente oxidativo da primeira reação promove a reconstrução da superfície do fosfeto, termodinamicamente instável nessas condições, em espécies de óxidos e hidróxidos metálicos⁷². Assim, o fosfeto é um pré-catalisador e não o catalisador verdadeiro da reação. Esse comportamento foi confirmado por Gao et al.¹⁰⁰, por meio da análise de XPS do catalisador NiCoP em espuma de níquel, na qual se observou o aumento do pico de O após a RDO, juntamente com a diminuição do teor de P e picos metálicos relacionados às suas espécies de óxidos. Com base nisso, a etapa de ativação por cronopotenciometria foi realizada antes das análises de VVL para promover a prévia oxidação superficial do catalisador, produzindo os sítios de oxi-hidróxidos¹⁰¹. Assim, o depósito foi primeiramente avaliado para a RDH e, na sequência, a mesma amostra foi investigada na RDO.

Na FIGURA 3.1, encontra-se a curva cronopotenciométrica de deposição do banho do experimento 10, referente ao melhor desempenho do DCC 2⁴, como será discutido adiante. É possível observar um salto brusco de potencial nos primeiros 2 segundos, decorrente do carregamento da dupla camada. Após isso, o potencial praticamente mantém-se na faixa de 4,08–4,10 V até o final da deposição do filme. Um perfil de curva similar também foi observado para o experimento 2 (FIGURA A.1a do APÊNDICE A), outra condição que forneceu boa atividade catalítica para a RDH. Em contrapartida, para os experimentos 3, 5, 9 (FIGURA A.1b–d do APÊNDICE A) foram observados potenciais mais positivos que os experimentos 2 e 10, em razão da menor densidade de corrente elétrica aplicada para a eletrodeposição do catalisador.

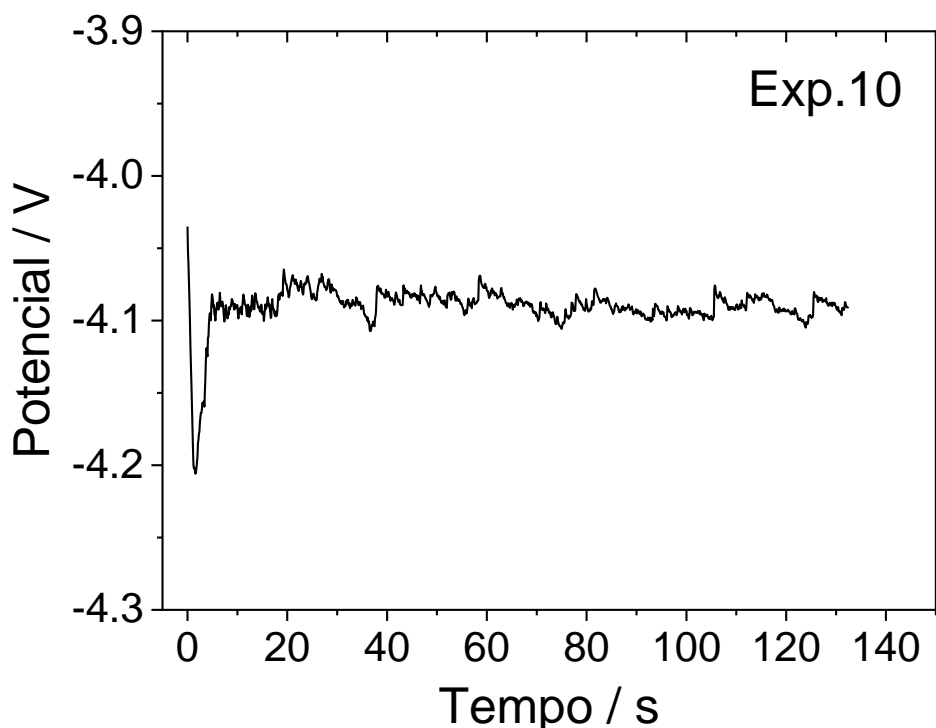


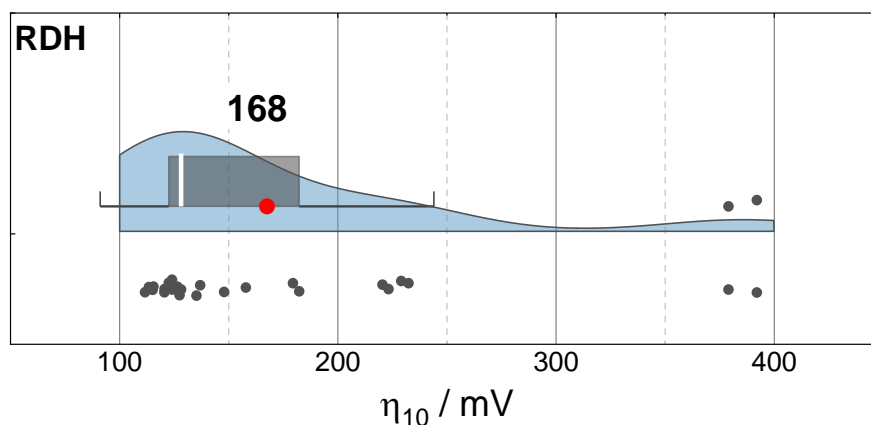
FIGURA 3.1 – Curva de cronopotenciometria obtida na eletrodeposição do filme de NiCoP, correspondente ao experimento 10.

A TABELA A.1 do APÊNDICE A reúne os valores de η_{10} e de η_{100} obtidos para os experimentos do DCC 2⁴ investigados para a RDH. Um gráfico do tipo *raincloud* (FIGURA 3.2a) foi construído para analisar a distribuição dos valores de η_{10} . No interior do gráfico, encontra-se um boxplot que resume essa distribuição, onde a linha branca representa a mediana dos dados (128 mV), indicando que 50 % dos dados estão abaixo desse valor, enquanto a média dos dados é representada pelo ponto em vermelho (168 mV). Assim, de modo geral, a concentração dos dados em valores de η_{10} abaixo de 128 mV indica que a maioria dos filmes apresenta bom desempenho para a RDH. Com base nessa diferença entre os valores da média e mediana, os resultados sugerem uma assimetria positiva, onde os valores de sobrepotencial se concentram abaixo da média⁹¹. As amostras entre os 25 % maiores sobrepotenciais são aquelas que deslocam a média para valores acima da mediana. Sobrepotenciais que se encontram muito distantes do boxplot podem ser considerados valores atípicos (*outliers*), como é o caso do experimento 17 (379 mV) e 23 (392 mV). Os valores discrepantes para esses experimentos podem ser atribuídos às condições de eletrodeposição, que serão discutidas mais adiante.

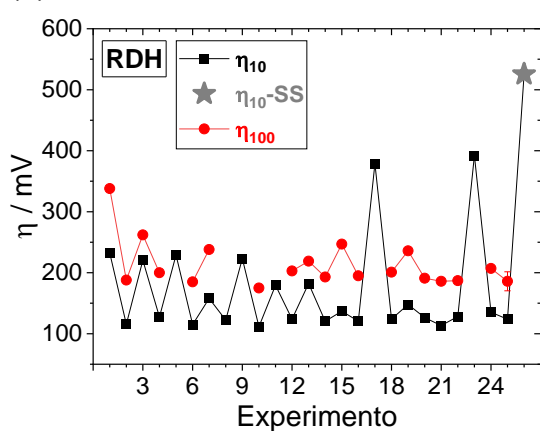
Comparando os valores de η_{10} e η_{100} de cada experimento para a RDH (FIGURA 3.2b), verifica-se que todos os 30 catalisadores de NiCoP eletrodepositados

apresentaram atividade catalítica superior à do SS puro. Além disso, os valores de densidade de corrente de troca (j_0) calculados a partir dos gráficos de Tafel (FIGURA 3.2c) são pelo menos duas ordens de magnitude maiores do que os valores de j_0 obtidos na RDO (FIGURA 3.5c). Assim, a RDH exibe uma cinética mais rápida, uma vez que valores de j_0 mais altos deslocam a curva de polarização para densidades de corrente mais altas, sendo necessário um sobrepotencial menor para atingir uma dada densidade de corrente⁴. Deve-se notar que nenhum sobrepotencial em densidades de corrente mais negativas que -100 mA cm^{-2} foi registrado nos experimentos 5, 8, 9, 11, 17 e 23, devido à janela de potencial investigada durante a etapa da VVL.

(a)



(b)



(c)

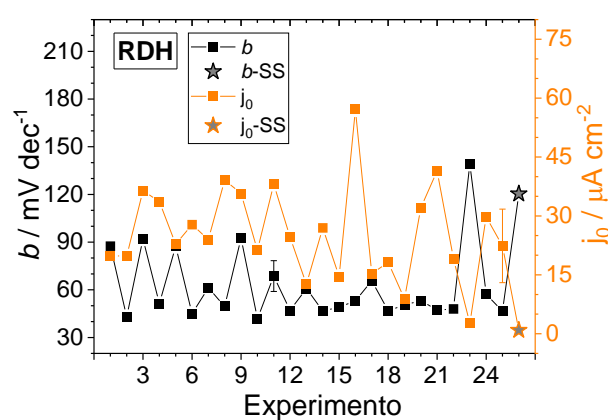


FIGURA 3.2 – (a) Gráfico do tipo *raincloud* mostrando a distribuição dos valores de η_{10} para os filmes investigados na RDH. (b) Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores NiCoP e do substrato puro (SS) investigados para a RDH. (c) Densidades de corrente de troca (j_0) e coeficientes de Tafel dos catalisadores de NiCoP e do substrato puro investigados para a RDH. Os valores no experimento 25 correspondem à média das seis réplicas no ponto central e os valores de j_0 foram obtidos a partir de extrapolações dos gráficos de Tafel. Todos os valores foram corrigidos pela queda ôhmica do sistema.

Dentre os filmes sintetizados, o menor sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} foi observado no experimento 10 ($\eta_{10} = 112 \text{ mV}$), representando uma diminuição de 413 mV em relação ao SS ($\eta_{10} = 525 \text{ mV}$). A FIGURA 3.3a compara as curvas de polarização desses dois experimentos com as réplicas do ponto central ($\eta_{10} = 124 \pm 6 \text{ mV}$) representadas pelo experimento 25. Verifica-se que o experimento 10 e a média dos pontos centrais exibiram densidades de corrente apreciáveis no intervalo de potencial investigado, enquanto que o substrato de SS não alcançou -10 mA cm^{-2} na mesma janela de potencial. Ademais, conforme a FIGURA 3.3b, os experimentos 10 e 25 apresentaram coeficientes de Tafel baixos e semelhantes (46 mV dec^{-1} e 45 mV

dec^{-1} , respectivamente), sugerindo que ambos seguem o mecanismo de Volmer-Heyrovsky para a promoção da RDH, com a etapa de Heyrovsky como determinante da velocidade da reação^{32,102}. Em contrapartida, o substrato apresentou coeficiente de 118 mV dec^{-1} , indicando a etapa de Volmer como determinante da velocidade da reação^{32,102}. Tais resultados mostram que a presença do filme de NiCoP contribui para significativamente para o aumento da atividade eletrocatalítica para a RDH.

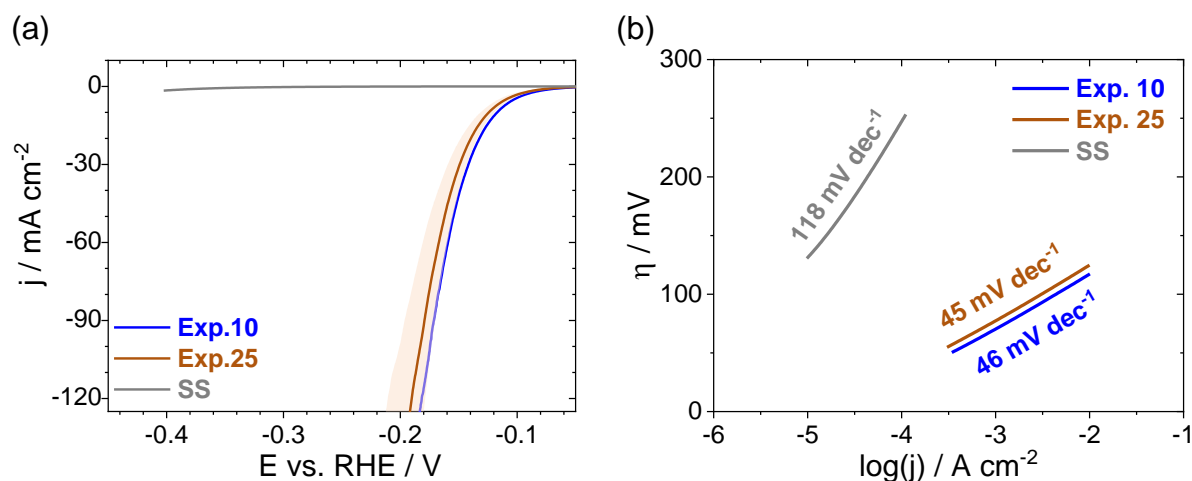


FIGURA 3.3 – Parâmetros eletroquímicos dos experimentos 10, 25 e do substrato de SS aplicados para a RDH em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. (a) Curvas de polarização a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Gráfico do sobrepotencial (η) em função do logaritmo da densidade de corrente. Os valores no experimento 25 correspondem à média das seis réplicas no ponto central.

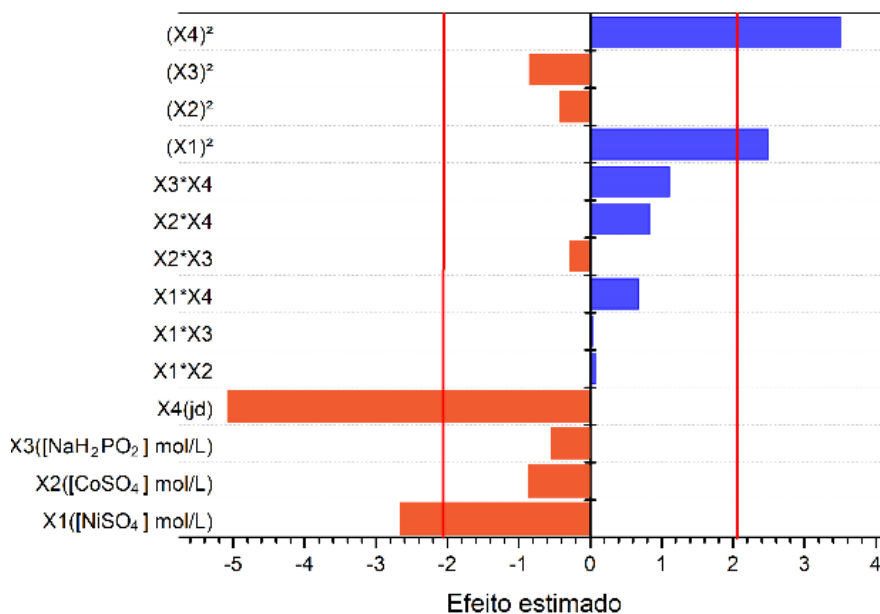
A capacidade descritiva do modelo ajustado em relação às respostas eletroquímicas foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2), que expressa a fração da variabilidade experimental da resposta explicada pelo modelo dentro do domínio estudado. Esse coeficiente corresponde à razão entre a soma dos quadrados da regressão e a soma total dos quadrados (regressão + resíduo), assumindo valor máximo igual a 1^{90} . Nesse sentido, os coeficientes de determinação obtidos para as respostas de η_{10} e η_{100} para a RDH mostraram um ajuste do modelo de $80,2 \%$ e $82,4 \%$, respectivamente, indicando que mais de 80% da variação de ambas as respostas eletroquímicas é explicada pelas variáveis escolhidas. A parcela não explicada pelo modelo está associada ao termo residual, que pode refletir erros experimentais, variáveis não incluídas no planejamento e eventual falta de ajuste⁹⁰. A diferença entre os coeficientes de determinação obtidos para η_{10} e η_{100} pode estar associada à maior variabilidade experimental de η_{100} , especialmente em maiores densidades de corrente⁹⁰. A diferença entre os coeficientes de determinação entre η_{10}

e η_{100} deve-se às incertezas na estimativa do último parâmetro. Apesar do alto coeficiente obtido para η_{100} , as contribuições das bolhas na queda ôhmica são significativas em altas densidades de corrente, enquanto em baixas densidades de corrente, são menos pronunciadas. Ao bloquear os sítios ativos, as bolhas podem reduzir a área eletroativa do catalisador, introduzindo fatores não cinéticos no sistema¹⁰³. Portanto, os valores de η_{10} foram utilizados como resposta principal para a construção dos gráficos de contorno, pois, nessa condição, os efeitos de bolhas e de contribuições não cinéticas são menos pronunciados.

Usando os valores de η_{10} por cronopotenciometria, um gráfico de Pareto (FIGURA 3.4a) foi construído para identificar quais efeitos (variáveis e/ou interações entre elas) são significativos de acordo com o valor p em um intervalo de confiança de 95 % (IC = 95 %). A análise mostra que j_d e $[\text{NiSO}_4]$ são as principais variáveis que influenciam η_{10} , com efeitos lineares e quadráticos significativos. Os coeficientes lineares negativos indicam que, dentro da região experimental avaliada, o aumento dos níveis dessas variáveis tende a reduzir η_{10} , resultando em sobrepotenciais mais próximos de zero^{90,92}. A presença dos coeficientes quadráticos, ambos positivos, indicam curvatura com concavidade voltada para cima, sugerindo a existência de um mínimo local, onde um menor valor de η_{10} pode ser atingido^{90,92}. Assim, ao aumentar de nível após o mínimo local, há o aumento de η_{10} , piorando a resposta eletrocatalítica do catalisador. Por sua vez, as concentrações de $[\text{CoSO}_4]$ e $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ não apresentam efeitos estatisticamente significativos a 95 % de confiança dentro da faixa experimental avaliada, indicando ausência de efeito detectável dessas variáveis sobre η_{10} no modelo ajustado. O gráfico de contorno (FIGURA 3.4b) apresentado em função dos níveis das variáveis de $[\text{NiSO}_4]$ e j_d , com recorte da superfície de resposta mantendo $[\text{CoSO}_4]$ e $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ no ponto central, evidencia a existência do mínimo local com concavidade voltada para cima. Nesse mapa, os menores valores de sobrepotencial são indicados em tons de verde, evoluindo gradualmente para amarelo e laranja para valores intermediários, e atingindo cores esbranquiçadas para valores elevados. Além disso, o modelo previu um ponto estacionário (*Stationary Point* – SP), em que a derivada da função resposta é igual a zero, correspondendo ao local de mínimo da superfície de resposta dentro da região estudada^{90,92}. De acordo com o modelo DCC 2⁴ empregado nesse estudo, as condições do SP foram estimadas com o banho de eletrodeposição contendo 1,05 mol L⁻¹ $[\text{NiSO}_4]$ (nível +0,80), 0,56 mol L⁻¹ $[\text{CoSO}_4]$ (nível +0,27), 1,02 mol L⁻¹ $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ (nível +0,12) e aplicando uma j_d de

-152 mA cm^{-2} (nível +0,36). Os resultados deste experimento estão apresentados na subseção 3.1.3.1.

(a)



(b)

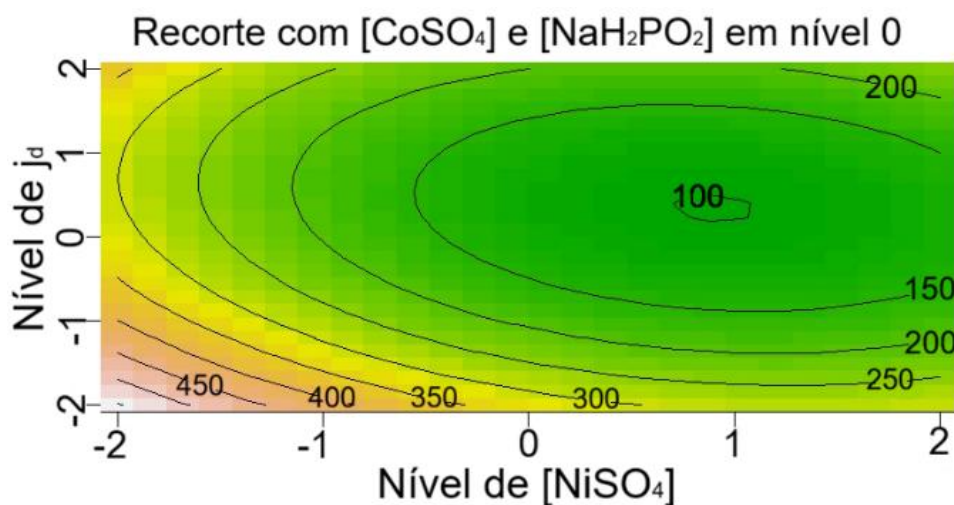


FIGURA 3.4 – (a) Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis e de suas interações, considerando η_{10} da RDH como resposta, com CI de 95 %. (b) Gráfico de contorno de η_{10} da RDH do DCC 2^4 da relação entre as variáveis j_d e $[\text{NiSO}_4]$ mantendo $[\text{CoSO}_4]$ e $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ no ponto central.

Para a RDO, a FIGURA 3.5a apresenta o gráfico *raincloud* com os valores de η_{10} obtidos experimentalmente pelas curvas cronopotenciométricas, cuja mediana dos dados é igual a 307 mV e média de 321 mV, indicando valores de sobrepotenciais maiores que os registrados na RDH. Além disso, foram também observados três outliers referentes aos experimentos 8 (412 mV), 11 (405 mV) e 17 (447 mV), os quais apresentaram atividade eletrocatalítica inferior à do SS (FIGURA

3.5b), evidenciando o efeito das condições de eletrodeposição sobre o desempenho do filme produzido. Vale destacar que respostas de η_{100} não foram observadas para esses experimentos, devido à faixa de potencial selecionada durante a etapa da VVL. Ademais, como mostrado na FIGURA 3.5c, os catalisadores eletrodepositados apresentaram valores de j_0 menores que os valores observados para a RDH, com a maioria dos dados situando-se na faixa de 10^{-12} A cm^{-2} a 10^{-11} A cm^{-2} . A melhor resposta eletroquímica foi observada no experimento 24, que apresentou $\eta_{10} = 283$ mV e $\eta_{100} = 322$ mV, correspondendo a reduções de 37 mV e 47 mV em relação ao substrato puro ($\eta_{10} = 320$ mV e $\eta_{100} = 369$ mV). Além disso, esse mesmo experimento apresentou $b = 34$ mV dec^{-1} e $j_0 = 36$ pA cm^{-2} . O coeficiente de Tafel é próximo ao observado no SS ($b = 41$ mV dec^{-1}), indicando comportamento cinético semelhante. Já o valor de j_0 , embora da mesma ordem de grandeza, é superior ao do SS ($j_0 = 8$ pA cm^{-2}), sugerindo melhor atividade catalítica intrínseca na presença do depósito. A FIGURA 3.5d compara as curvas de polarização desses dois experimentos com as réplicas do ponto central ($\eta_{10} = 313 \pm 23$ mV), representadas pelo experimento 25. Observa-se que a média dos pontos centrais e o SS exibem curvas de polarização similares no intervalo de potencial investigado. Além disso, os três experimentos exibiram coeficientes de Tafel muito similares, variando de 33 a 41 mV dec^{-1} (FIGURA 3.5e), sugerindo que essas amostras seguem o mecanismo para a promoção da RDO¹⁰². Dessa forma, o filme de NiCoP investigado para a RDO em meio alcalino não promoveu uma redução de sobrepotencial tão expressiva quanto a verificada na RDH. As respostas obtidas são atribuídas à cinética intrinsecamente lenta da RDO, a qual envolve um complexo mecanismo de transferência de quatro elétrons e a formação de ligações duplas entre dois átomos de oxigênio⁷².

Utilizando as respostas eletroquímicas de η_{10} e η_{100} dos catalisadores NiCoP aplicados à RDO (compiladas na TABELA A.2 do APÊNDICE A), os coeficientes de determinação dos modelos quimiométricos para essas respostas foram de 56,9 % e 44,3 %, respectivamente. Os valores de R^2 obtidos para a RDO indicam capacidade explicativa limitada dos modelos ajustados, sugerindo que a variabilidade das respostas não foi adequadamente descrita pelas variáveis e termos considerados no planejamento. Assim, como os modelos ajustados para a RDO não apresentaram capacidade explicativa suficiente para fins de otimização preditiva, a etapa de otimização das condições de eletrodeposição foi concentrada na RDH.

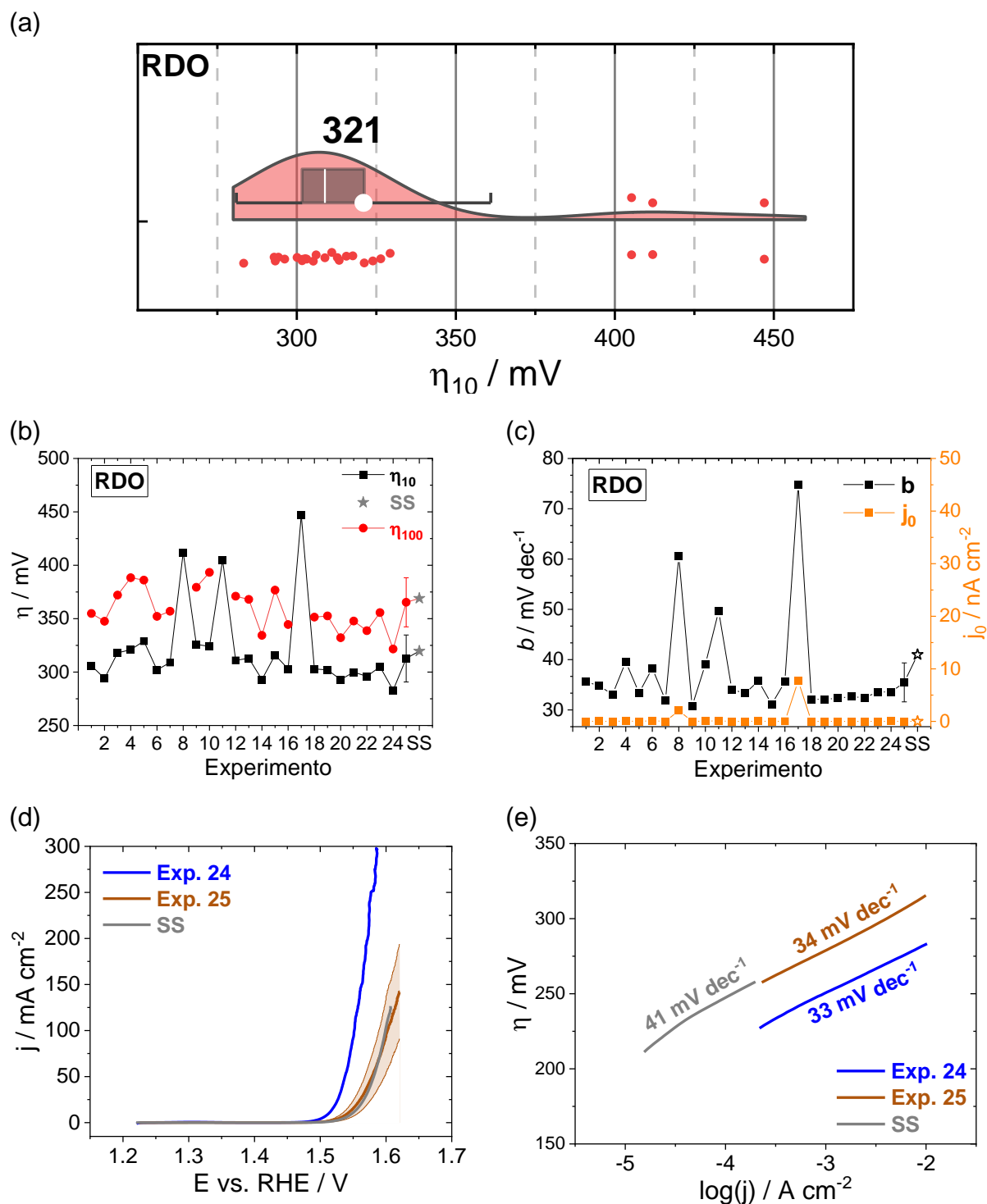


FIGURA 3.5 – (a) Gráfico do tipo *raincloud* mostrando a distribuição dos valores de η_{10} para os filmes investigados na RDO. (b) Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores NiCoP e do substrato puro (SS) investigados para a RDO. (c) Densidades de corrente de troca (j_0) e coeficientes de Tafel (b) dos catalisadores de NiCoP e do substrato puro investigados para a RDO. (d) Curvas de polarização a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ e (e) Gráfico do sobrepotencial (η) em função do logaritmo da densidade de corrente para os experimentos 24, 25 e do substrato de SS aplicados para a RDO em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores no experimento 25 correspondem à média das seis réplicas no ponto central.

3.1.2 – Análise de MEV-EDX dos filmes obtidos

Para maior compreensão da relação entre a atividade eletrocatalítica e a composição atômica dos catalisadores preparados, os experimentos foram agrupados em três categorias de acordo com seus valores de η_{10} para a RDH. Para esse estudo, os experimentos 17 e 23 foram excluídos da análise por apresentar valores atípicos, conforme evidenciado no diagrama de caixa do gráfico *raincloud*. O agrupamento dos catalisadores foi realizado por meio da divisão da diferença entre os valores máximo e mínimo de η_{10} (232 e 112 mV) em três intervalos de 40 mV. Logo, as categorias foram definidas em grupo de catalisadores com baixo- η_{10} (112–152 mV), médio- η_{10} (153–192 mV) e alto- η_{10} (193–232 mV). Os experimentos contidos em cada uma dessas categorias estão listados na TABELA A.3 do APÊNDICE A.

Dessas categorias, foram selecionados os experimentos 2, 4, 8 e 10 do grupo de baixo- η_{10} , e 1, 3, 5 e 9 do grupo alto- η_{10} para análise no EDX. Para minimizar o efeito dos elementos do substrato de SS (Ni, Cr e Fe), também foi investigada a composição do catalisador obtido nas condições de SP, após a raspagem do material com espátula de polipropileno e sua deposição em placa de Si (denominado NiCoP/Si). A FIGURA 3.6a contém as composições atômicas de todos os elementos detectados, exceto Si na amostra (NiCoP/Si). Observa-se que em todas as condições o Co apresentou-se em maior quantidade quando comparado a deposição de Ni e P, sugerindo a deposição preferencial desse elemento em relação ao Ni, mesmo que o último ($E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,257 \text{ V vs. RHE}$)¹⁰⁴ seja mais nobre que o primeiro ($E^{\circ}_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,280 \text{ V vs. RHE}$)¹⁰⁴ e que haja maior concentração do precursor de níquel nos banhos eletrolíticos, o que sugere um mecanismo de codeposição anômala⁷⁴. Para o grupo de alto- η_{10} , verificou-se contribuição significativa do substrato com 46 ± 1 %at. de Fe e 14 ± 2 %at. de Cr, o que provavelmente está relacionado à espessura do filme catalítico eletrodepositado, a qual deve ser menos espessa para esse grupo. Vale ressaltar que a j_d aplicada durante a eletrodeposição desse grupo permaneceu sempre em níveis ≤ -1 (j_d mais iguais ou mais positivas que -70 mA cm^{-2}). Em contraste, no grupo de baixo- η_{10} observou-se a detecção em maior quantidade dos metais Co (40 ± 6 %at.) e Ni (20 ± 6 %at.), ao passo que Fe e Cr foram detectados em 3 ± 1 e 1 ± 1 %at., respectivamente. A baixa concentração relativa de Fe e Cr no grupo baixo- η_{10} indica que o filme de catalisador obtido nessas condições apresenta

espessura suficiente para minimizar o efeito matriz do substrato na análise de EDX. Ainda, nota-se que, majoritariamente, todos os catalisadores desse grupo foram sintetizados com j_d iguais ou mais negativas que -130 mA cm^{-2} (níveis ≥ 0). Como é bem conhecido, a j_d aplicada está relacionada à cinética de reação e ao mecanismo de eletrodeposição das ligas⁶¹. A utilização de densidades de corrente muito negativas deve promover um mecanismo de eletrodeposição controlado por transporte de massa, o que favorece o crescimento do filme de forma mais porosa e espessa^{61,105}. Também é possível observar que a composição do catalisador obtido nas condições do SP determinado no DCC 2⁴ é similar às composições relativas do grupo baixo- η_{10} .

As composições relativas de Co, Ni e P no grupo alto- η_{10} foram de 14 ± 2 , 9 ± 2 e 7 ± 2 %at., respectivamente, enquanto no grupo de baixo- η_{10} obtiveram-se 40 ± 6 , 20 ± 6 e 10 ± 2 %at., respectivamente. De toda forma, esses valores discrepantes não podem ser comparados diretamente e sua análise deve ser realizada com cautela. Isso porque a análise de EDX é realizada em um volume de interação com penetração dependente da energia e ângulo incidente do feixe de elétrons, do número atômico médio dos elementos constituintes da amostra e de sua densidade¹⁰⁶. Mesmo utilizando energias iguais de feixe de elétrons durante a análise, se o volume de interação detectar o substrato, o resultado da análise é dado como uma composição relativa entre amostra e substrato¹⁰⁶. Logo, não é possível conhecer com precisão satisfatória apenas a composição do catalisador. Entretanto, acreditamos que a composição média do grupo baixo- η_{10} deva ser próxima à composição real dessa categoria, uma vez que Co e P são oriundos da eletrodeposição, enquanto a relação Ni/Cr, aproximadamente 36 vezes maior para esse grupo e para a amostra do SP se comparada ao SS, também evidencia que o Ni detectado na análise é decorrente dessa eletrodeposição (FIGURA 3.6b).

Quanto a composição do catalisador e sua relação com a atividade para a RDH, algumas informações podem ser inferidas. Na FIGURA 3.6b observa-se que a razão Co/P para o grupo de baixo- η_{10} , e para as amostras NiCoP/Si e SP são significativamente maiores que àquela exibida pelo grupo alto- η_{10} , as quais variam de 3,3 a 4,6 para os primeiros e alcança um valor de 2 para o último. Isso indica que catalisadores com teor maior de Co com relação ao P são mais ativos para a RDH. Já a razão estequiométrica de Ni/P apresenta uma incerteza na análise devido a detecção do substrato nas amostras do grupo alto- η_{10} , o que impossibilita a comparação entre os grupos. Mesmo assim, assumindo que para as amostras do

grupo baixo- η_{10} e SP o efeito da matriz do substrato não é relevante, tem-se que razões de Ni/P e de Co/Ni de aproximadamente 1,8 e 2,4, respectivamente, exibem menores sobrepotenciais para RDH. Logo, a composição relativa nos catalisadores de melhor atividade para a reação de interesse está na faixa de 40 ± 3 %at. de Co, 20 ± 2 %at. de Ni e 10 ± 1 %at. de P e 22 ± 1 %at. de O. Vale pontuar que a detecção de O na análise do catalisador provavelmente resulta da precipitação de hidróxidos metálicos concomitantemente à eletrodeposição devido ao aumento do pH local¹⁰⁷. Isso ocorre porque em deposição galvanostáticas aplicando densidades de correntes muito negativas, vários processos de redução ocorrem simultaneamente, a saber, há a redução eletroquímica dos íons metálicos (deposição da liga metálica), de prótons (desprendimento de H₂), e de hipofosfito (produção de fosfina). Ademais, podem ocorrer processos químicos, tais como a reação *in situ* da fosfina com íons metálicos (produção de fosfetos metálicos) e a reação autocatalítica entre hipofosfito e íons metálicos (deposição de finas camadas metálicas sobre superfícies). Dentre essas reações, a reação eletroquímica de redução de prótons, com geração de H₂, e a reação autocatalítica entre hipofosfito e íons metálicos causam o aumento do pH local^{74,76}. Esse aumento drástico do pH local pode atingir valores considerados alcalinos e provocar a precipitação simultânea de hidróxidos metálicos enquanto a deposição galvanostática estiver em operação¹⁰⁷. Ao final do processo, apenas o hidróxido metálico adsorvido na superfície do catalisador pode ser dissolvido pelo meio ácido do banho de eletrodeposição, enquanto os hidróxidos metálicos adsorvidos no seio da camada catalítica permanecem protegidos.

Outra diferença significativa entre os grupos alto- η_{10} e baixo- η_{10} foi observada na uniformidade do filme eletrodepositado, sendo o último grupo composto por uma camada mais uniforme e de composição mais homogênea. Esse efeito é corroborado pela comparação das composições atômicas relativas de Ni, Co e P em sete pontos distintos nos eletrodos 5 e 8 (FIGURA A.2a–b do APÊNDICE A). No experimento 5, o teor de Ni é mais pronunciado nas regiões centrais do eletrodo (pontos 3, 4 e 5), o que se deve ao filme depositado mais fino nessas áreas. Em contraste, as composições atômicas desses três elementos são mais homogêneas para um catalisador do grupo baixo- η_{10} , como no experimento 8 (FIGURA A.2b do APÊNDICE A). Exceções notáveis foram observadas nos experimentos 17 e 23. No primeiro, a deposição de P foi muito baixa, conforme verificado na FIGURA A.3a do APÊNDICE A. Já no experimento 23, a densidade de corrente muito baixa aplicada

(nível -2) não promoveu deposição significativa de Co e P (FIGURA A.3b do APÊNDICE A), o que levou à dominância quase completa de Ni proveniente do substrato de aço inoxidável.

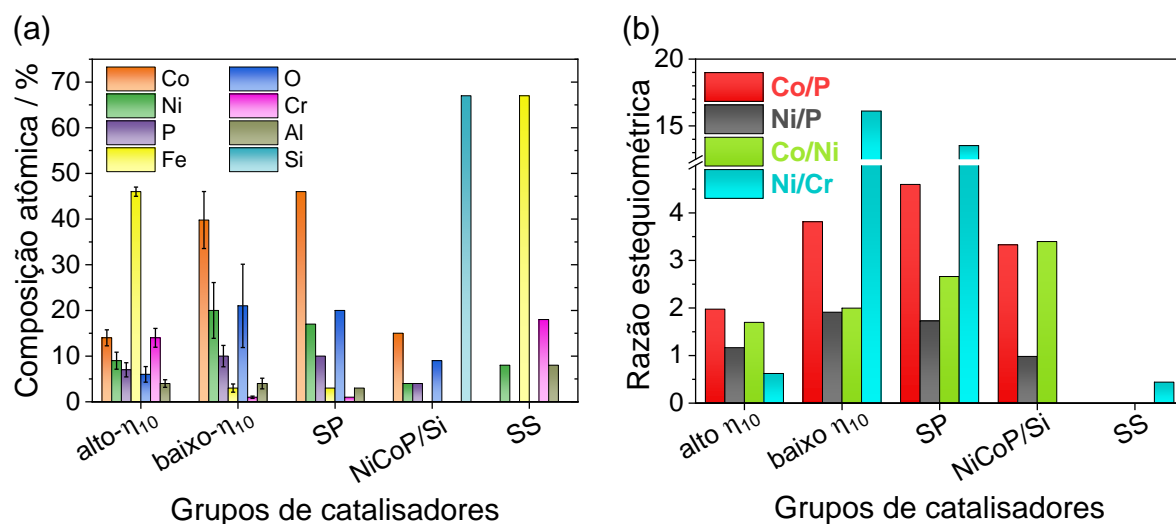


FIGURA 3.6 – Análises de EDX dos catalisadores com baixo- η_{10} , alto- η_{10} , do catalisador obtido nas condições SP, do catalisador raspado sobre placa de Si (NiCoP/Si) e do substrato de SS puro. (a) Composições atômicas relativas mostrando todos os elementos detectados. (b) Razão atômica de Co/P, Ni/P, Co/Ni e Ni/Cr.

3.1.3 – Estudos de desejabilidade

3.1.3.1 – Investigando a aplicabilidade do modelo quimiométrico

A aplicabilidade do modelo quimiométrico foi avaliada experimentalmente por meio da síntese de catalisadores nas condições previstas para o ponto estacionário. Nesse experimento, obteve-se um η_{10} médio de (113 ± 2) mV, superando a atividade do substrato puro ($\eta_{10} = 525$ mV), como mostrado nas curvas de polarização na FIGURA 3.7a. Além desse catalisador, dois experimentos adicionais foram conduzidos alterando-se as concentrações de Co e P no banho: (i) $\uparrow 30\%$ Co, $\downarrow 40\%$ P e (ii) $\uparrow 30\%$ Co, sem-P (ou seja, removendo-se completamente o precursor de fósforo no banho eletrolítico). As condições experimentais estão listadas na TABELA 3.1. Com base na FIGURA 3.7a, observa-se que o catalisador preparado na ausência de fósforo no banho de eletrodeposição ($\uparrow 30\%$ Co, sem-P) apresentou um η_{10} igual a 381 mV, representando um aumento de 268 mV em comparação com o experimento no ponto estacionário, além de um coeficiente de Tafel igual a 158 mV dec^{-1} , superando o valor obtido no SP (44 mV dec^{-1}), como mostrado na FIGURA 3.7b. Aumentando o teor de Co e diminuindo o teor de P no banho ($\uparrow 30\%$ Co $\downarrow 40\%$ P) com relação ao SP, obteve-se um η_{10} médio de (124 ± 5) mV, representando um ligeiro

aumento de sobrepotencial, e uma inclinação de Tafel igual a 49 mV dec^{-1} , indicando que esta condição e o SP seguem o mesmo mecanismo para a RDH. Por consequência, as correntes de troca de ambos os catalisadores são muito similares, atingindo próximo de $27 \mu\text{A cm}^{-2}$, o que explica a pequena diferença de sobrepotencial entre os catalisadores. Esses resultados mostram que a interpretação estatística dos efeitos deve ser restrita ao domínio experimental do DCC 2⁴: o fato de $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ não ter sido significativa no modelo de η_{10} não significa que o fósforo seja irrelevante para a formação do catalisador, mas apenas que, na faixa investigada, sua variação não produziu efeito estatisticamente detectável sobre a resposta. A remoção completa do precursor, por sua vez, altera substancialmente a composição do depósito e, portanto, extrapola a inferência originalmente sustentada pelo modelo.

TABELA 3.1 – Experimentos e níveis codificados para a validação do modelo quimiométrico aplicado à otimização das condições de eletrodeposição da liga NiCoP em aço inoxidável 304.

Experimento	[NiSO ₄]	[CoSO ₄]	[NaH ₂ PO ₂]	j _d
Ponto estacionário	0,80	0,27	0,12	0,36
↑30% Co ↓40% P	0,80	1	-2	0,36
↑30% Co, sem-P	0,80	1	--	0,36

As análises de EDX para esses experimentos são apresentadas na FIGURA 3.7c e podem explicar as respostas eletrocatalíticas obtidas. Nesse contexto, foi obtida uma composição atômica média de $61 \pm 3 \text{ %at. Co}$, $25 \pm 3 \text{ %at. Ni}$ e $13 \pm 2 \text{ %at. P}$ para o SP, o que é muito próximo do observado para a condição $\uparrow 30\% \text{ Co}$, $\downarrow 40\% \text{ P}$ ($68 \pm 2 \text{ %at. Co}$, $20 \pm 3 \text{ %at. Ni}$ e $11 \pm 2 \text{ %at. P}$), apesar das mudanças nas concentrações dos precursores de Co e P no banho. A ausência de P no banho resultou em um depósito com teor atômico de Co superior a 90 % (FIGURA 3.7c) e desempenho catalítico para RDH muito inferior ao da liga obtida no SP. Portanto, embora o gráfico de Pareto indique que a variável $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ não exerce influência significativa sobre o valor do sobrepotencial, a sua remoção completa do banho de eletrodeposição impacta negativamente a resposta eletrocatalítica. Esses resultados sugerem que a presença de fósforo contribui para o aumento da atividade eletrocatalítica do filme devido à modificação do ambiente químico dos sítios ativos por meio de um efeito eletrônico⁷³. Nesse mecanismo, o fósforo, que é mais eletronegativo que os metais, retira densidade eletrônica do metal, formando sítios metálicos carregados positivamente ($\text{M}^{\delta+}$) que tendem a ser mais cataliticamente ativos do que sítios metálicos neutros (M)⁷³. Além do efeito eletrônico, a resposta

catalítica dessa classe de catalisadores também pode ser atribuída à separação geométrica causada pela ruptura das ligações M–M e pela formação de ligações M–P–M⁷³. Efeitos sinérgicos também podem ocorrer entre M^{δ+} e P⁻, ou entre M^{δ+} e átomos M neutros, sendo este último mais comum em fosfetos metálicos com baixo teor de fósforo⁷³. Dessa forma, esses resultados sugerem que as concentrações testadas de Co e P investigadas no banho ↑30% Co, ↓40% P não afetam a composição do catalisador final e pode explicar o desempenho eletroquímico similar entre eles. Todavia, isso não significa que a ausência de precursor de P no banho não afete a atividade eletrocatalítica da liga.

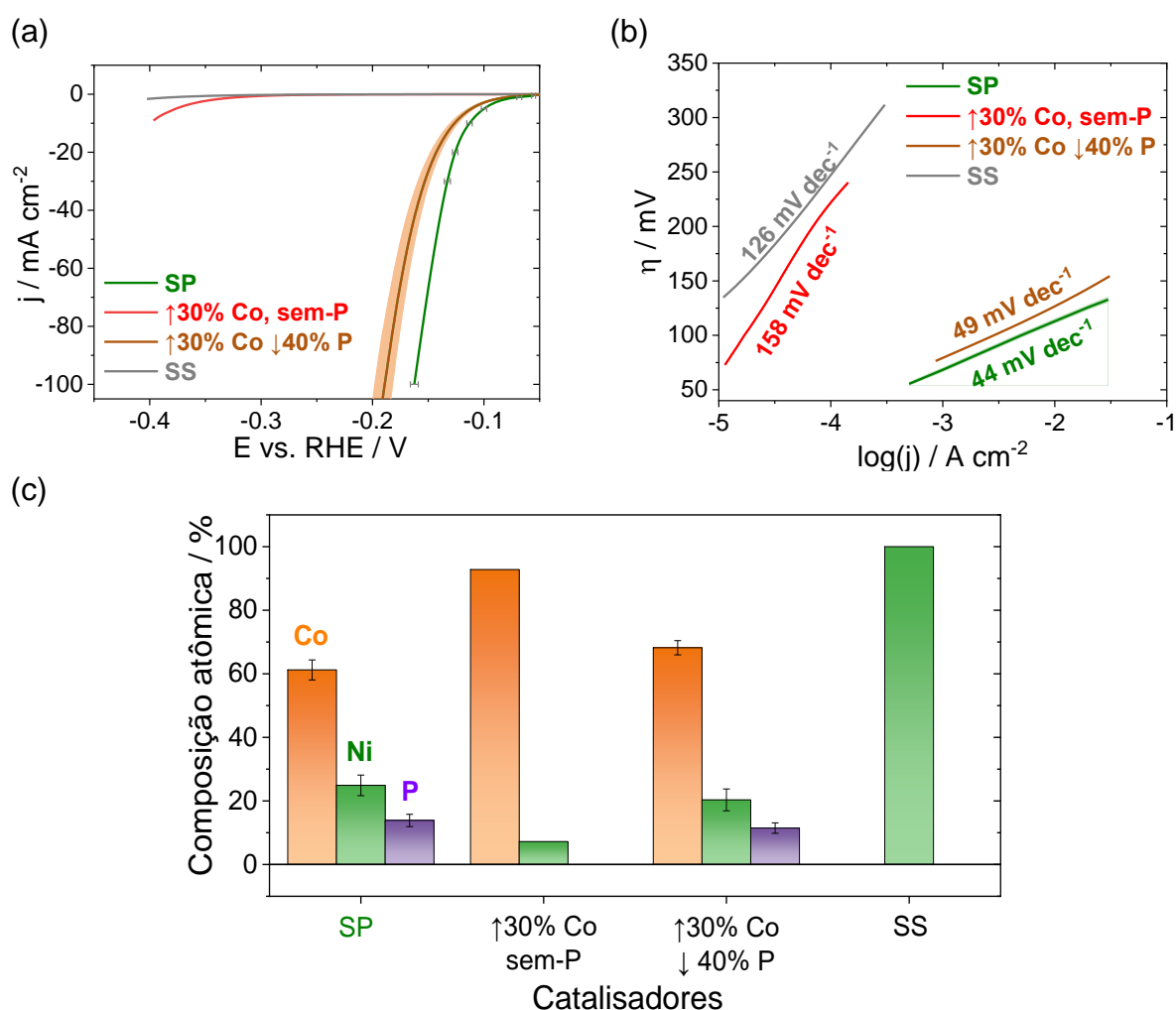


FIGURA 3.7 – Parâmetros eletroquímicos do ponto estacionário (SP), ↑30% Co sem-P, ↑30% Co ↓40% P e do substrato de SS em KOH 1,0 mol L⁻¹: (a) Curvas de polarização. (b) Gráfico do sobrepotencial (η) em função do logaritmo da densidade de corrente. (c) Porcentagens de composição atômica de Co, Ni e P para o SP, ↑30% Co sem-P, ↑30% Co ↓40% P e SS. As barras de erro indicam o desvio padrão da amostra de $n = 3$ réplicas conduzidas em eletrodos independentes.

Ao analisar as micrografias de alta resolução da condição ↑30% Co, ↓40% P, observou-se uma morfologia globular, como mostrado na FIGURA 3.8a. O crescimento das dendritas é evidenciado nas bordas do eletrodo (FIGURA A.4a do APÊNDICE A) em comparação com as regiões centrais (FIGURA A.4b do APÊNDICE A). Essa diferença deve-se ao mecanismo de transporte das espécies iônicas, que ocorre em um caminho unidimensional nas regiões centrais e radialmente nas regiões das bordas¹⁰⁸. As micrografias da seção transversal do filme de NiCoP produzido e suas respectivas imagens EDS de Co, Cr, Fe, Ni, O e P são mostradas nas FIGURAS 3.8c. Nela, é possível distinguir o substrato (constituído por Fe, Cr e Ni) do filme sintetizado (contendo Ni, Co e P) e estimar sua espessura em cerca de $(1,42 \pm 0,14)$ μm . Além disso, as análises de difração de raios X (FIGURA A.5 do APÊNDICE A) mostram que o filme de NiCoP não exibiu picos cristalinos adicionais em relação ao SS. No difratograma do substrato, foram observados apenas os picos característicos indexados aos planos $\gamma(111)$, $\alpha(110)$, $\gamma(200)$ e $\gamma(220)$ ¹⁰⁹. Contudo, foi verificada a diminuição da intensidade dos picos de difração após a eletrodeposição, decorrente do revestimento do substrato pelo depósito. Dessa forma, a ausência de picos adicionais atribuíveis ao NiCoP sugere que o catalisador eletrodepositado apresenta caráter amorfo, em concordância com o reportado na literatura¹¹⁰.

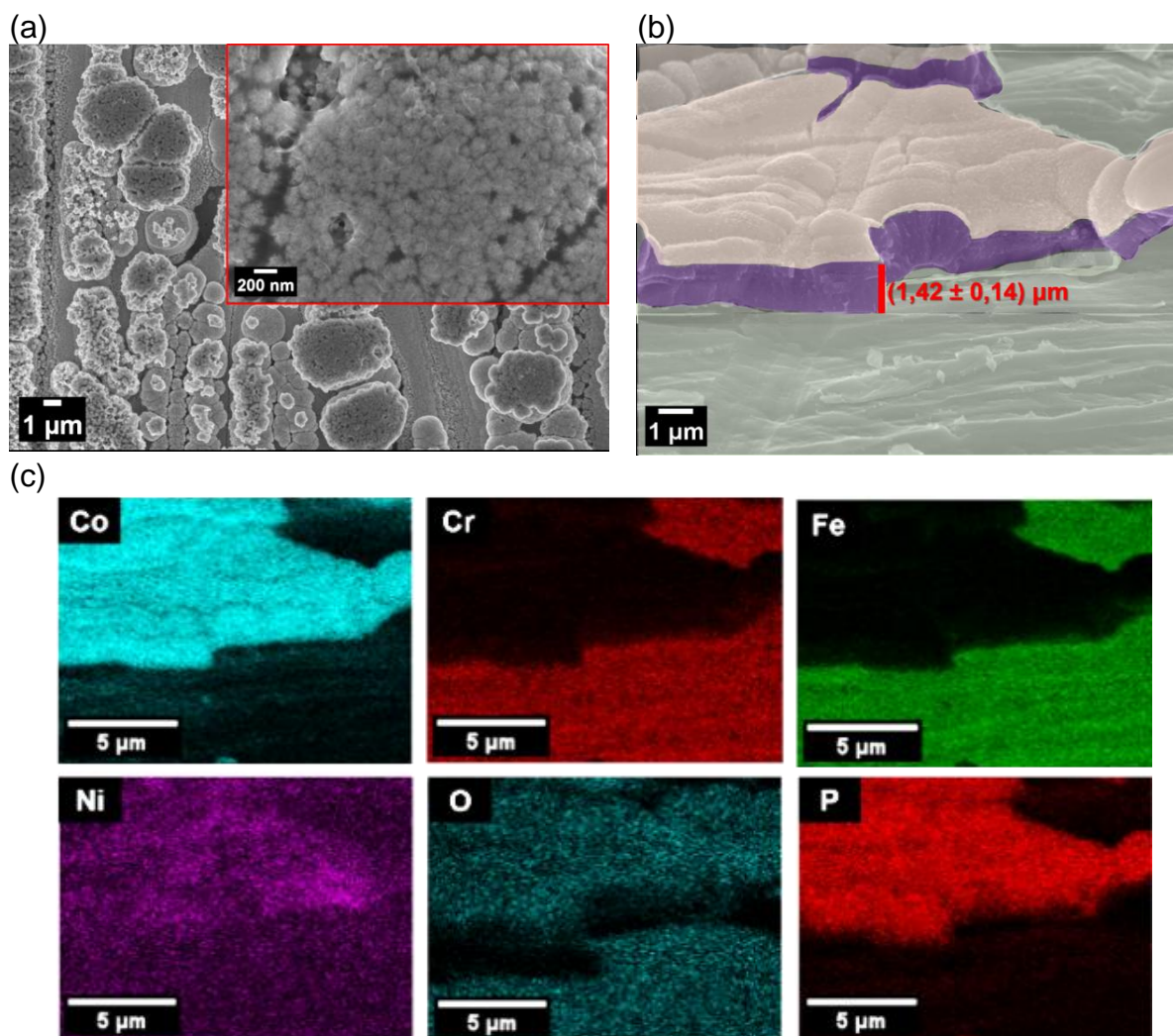


FIGURA 3.8 – (a) Micrografia de MEV para a condição $\uparrow 30\%$ Co, $\downarrow 40\%$ P. (b) Micrografia da seção transversal do filme de NiCoP, com a espessura do catalisador destacada em roxo, e as regiões da superfície do filme e do substrato indicadas em amarelo e verde, respectivamente. (c) Mapeamento elemental por EDX de Co, Cr, Fe, Ni, O e P. As cores em (b) e (c) são falsas e foram utilizadas para fins de visualização.

Por fim, ao medir a massa do eletrodo antes e depois da eletrodeposição, o catalisador $\uparrow 30\%$ Co, $\downarrow 40\%$ P apresentou uma massa média de depósito de $(1,75 \pm 0,13) \text{ mg}_{\text{NiCoP}} \text{ cm}^{-2}$ obtido a partir de 17 réplicas. A partir dessa massa, foi calculada a eficiência faradaica (EF) da eletrodeposição de NiCoP através das Equações 3.1 e 3.2 do APÊNDICE A. Para esse cálculo, levou-se em consideração a composição em massa de Ni, Co, P e O presente no catalisador disperso em placa de Si (FIGURA A.6 do APÊNDICE A). A massa de oxigênio também foi considerada parte da massa média do depósito, tendo em vista a formação espontânea de óxido na superfície do filme como discutido anteriormente. Para a deposição de fósforo, utilizou-se o número de elétrons igual a 4, vide Equação 1.15, e considerando que esses números de elétrons resultam em 1 mol de P. A partir disso,

obteve-se uma EF de 27 %, evidenciando que menos da metade da carga aplicada (25 C cm^{-2}) é destinada à deposição do filme, enquanto que a porcentagem restante é destinada a reações paralelas, como a geração de H_2 durante a etapa de deposição⁷⁴.

3.1.3.2 – Eletrodeposição de NiCoP em concentrações mais baixas de Co e P

Para verificar a possibilidade de reduzir a concentração de precursores metálicos que não contribuem significativamente para o η_{10} do filme, experimentos adicionais foram realizados, tomando como ponto de partida as condições experimentais do SP. Os experimentos e as combinações de níveis avaliados, juntamente com suas respectivas reduções percentuais nas concentrações de CoSO_4 e de NaH_2PO_2 em relação à condição estacionária, estão listados na TABELA 3.2. Em todos os experimentos, a j_d de eletrodeposição foi mantida em -152 mA cm^{-2} e as medições eletroquímicas foram realizadas em triplicata. Como indicado anteriormente pelo gráfico de Pareto, a redução das concentrações de CoSO_4 e NaH_2PO_2 não promoveu mudanças significativas em η_{10} , como pode ser visto na FIGURA 3.9a. Especificamente, o valor médio de η_{10} para os catalisadores obtidos em banho de deposição com redução de 50 % na concentração de CoSO_4 ($\downarrow 50\% \text{ Co}$) e de 80% na concentração de NaH_2PO_2 ($\downarrow 80\% \text{ P}$) foi $(121 \pm 9) \text{ mV}$, representando um aumento de 8 mV em relação à média do catalisador depositado no banho nas condições de SP. Além disso, ao se considerar a barra de desvio padrão das réplicas, observa-se que os valores de η_{10} dos catalisadores obtidos em banho nas condições de SP e de ($\downarrow 50\% \text{ Co}$; $\downarrow 80\% \text{ P}$) podem coincidir, já que suas barras de desvio padrão se sobrepõem em alguma extensão. Na FIGURA 3.9b são exibidos os gráficos de Tafel para as três réplicas de cada experimento de desejabilidade, nos quais não se observam diferenças significativas nos coeficientes de Tafel, variando entre 43 e 50 mV dec^{-1} , o que indica que uma sobretensão semelhante é necessária para proporcionar um aumento de uma década na densidade de corrente durante a RDH, e que o mecanismo de reação é o mesmo, independentemente do catalisador.

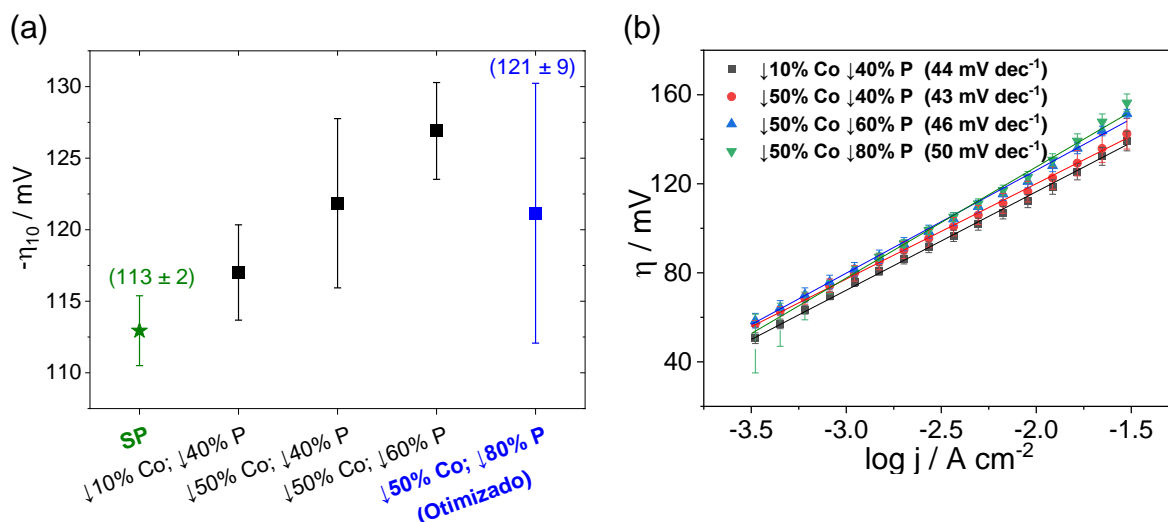


FIGURA 3.9 – (a) η_{10} e (b) curvas de Tafel obtidas com os catalisadores eletrodepositados no estudo de desejabilidade, reduzindo as concentrações de CoSO_4 e de NaH_2PO_2 no banho de deposição.

TABELA 3.2 – Experimentos do estudo de desejabilidade com as reduções percentuais das concentrações de $[\text{CoSO}_4]$ e $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ em relação à condição do ponto estacionário.

Experimento	Nível das variáveis			
	NiSO_4	CoSO_4	NaH_2PO_2	j_d
Ponto estacionário	0,80	0,27	0,12	0,36
↓ 10% Co ↓ 40% P	0,80	0	-2	0,36
↓ 50% Co ↓ 40% P	0,80	-1	-2	0,36
↓ 50% Co ↓ 60% P	0,80	-1	-3	0,36
↓ 50% Co ↓ 80% P	0,80	-1	-4	0,36

Com relação à composição do catalisador, as análises de MEV-EDX revelaram variações pouco expressivas nas composições atômicas de Ni, Co e P nos catalisadores investigados, conforme mostrado na FIGURA 3.10a. Assim, é possível utilizar concentrações menores desses reagentes para obter uma resposta e composição catalítica estatisticamente similares, possibilitando a redução de custos com reagentes. Ademais, em todas essas condições investigadas, a relação Ni/Fe é muito maior do que a relação Ni/Fe do substrato puro, indicando que o níquel detectado ainda provém da eletrodeposição (FIGURA 3.10b). Outra característica interessante verificada é a mudança na morfologia na região central ao comparar o catalisador obtido na condição (↑30% Co; ↓40% P) com aquele depositado na condição (↓50% Co; ↓80% de P) (FIGURA 3.10c e d). Observa-se a presença de grãos

de tamanho médio de 0,3 μm quando as concentrações de $[\text{Co}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ são reduzidas no banho. Essa observação pode ser explicada pela investigação das composições atômicas médias de Ni, Co e P por ponto do eletrodo, como mostrado na FIGURA A.7a–e do APÊNDICE A, onde maiores teores atômicos de P foram identificados no centro (sítios 4 e 5), que são estatisticamente diferentes das composições nas outras regiões à medida que as concentrações de $[\text{Co}^{2+}]$ e de $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ são reduzidas. Em particular, as composições atômicas de P na região central atingiram 25 % para a condição \downarrow 50% Co e \downarrow 80% P, em comparação com 17 % na condição SP. Semelhante ao trabalho de PILLAI et al. (2012)¹¹¹ no estudo de revestimentos de NiP, os maiores teores de P promoveram o refinamento dos grãos do depósito, reduzindo-os da ordem micrométrica para a nanométrica, com uma morfologia de colônia constituída por numerosos grãos menores.

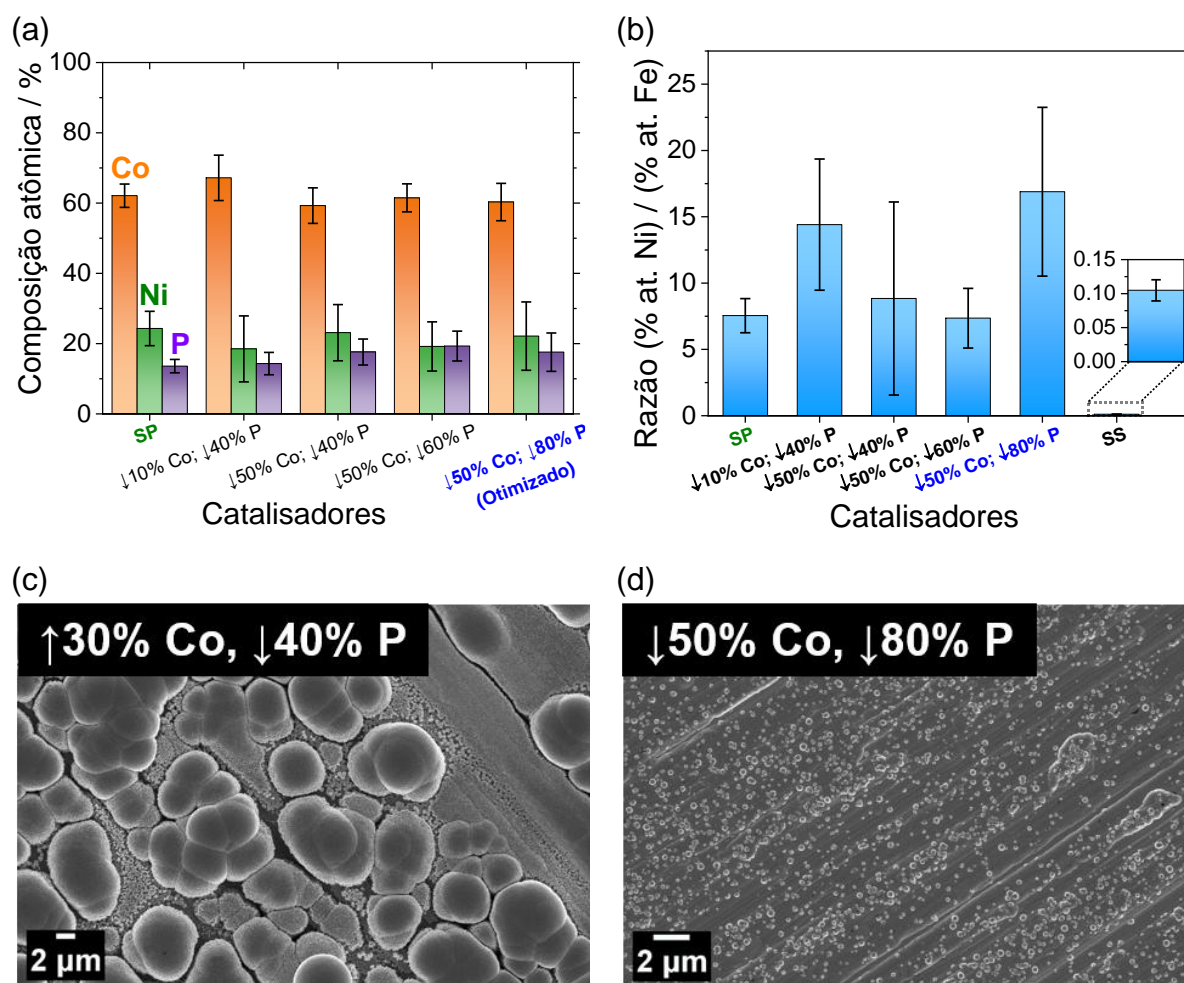


FIGURA 3.10 – (a) Composições atômicas de Co, Ni e P para o catalisador depositado nas condições de ponto estacionário (SP) do estudo DCC 2⁴ e dos catalisadores obtidos com as respectivas reduções de concentração de CoSO₄ e NaH₂PO₂ no banho de deposição. (b) Razão (%at. Ni) / (%at. Fe) nos catalisadores e no substrato SS. Micrografias da região central do eletrodo para os experimentos (c) ↑30% Co, ↓40% P e (d) ↓50% Co, ↓80% P. As barras de erro representam o desvio padrão da amostra de n = 3 medições realizadas em eletrodos independentes.

Tendo em vista que as vantagens obtidas com a redução da concentração de reagentes críticos (CoSO₄ e NaH₂PO₂) no banho de deposição superam a pequena diferença na média de η_{10} , as condições de eletrodeposição do catalisador foram otimizadas para os níveis de 0,80 de NiSO₄ (1,05 mol L⁻¹), -1 de CoSO₄ (0,285 mol L⁻¹), -4 de NaH₂PO₂ (0,20 mol L⁻¹) e 0,36 de j_d (-152 mA cm⁻²).

3.1.3.3 – Comparação da condição otimizada com catalisadores eletrodepositados monometálicos e bimetálicos

Além do filme de NiCo ($\uparrow 30\%$ Co, sem-P), a atividade eletroquímica do catalisador NiCoP também foi comparada com a de outros filmes monometálicos (Ni e Co) e bimetálicos (CoP, NiP), cujas condições de eletrodeposição estão listadas na TABELA 3.3. A FIGURA 3.11 compara os valores de η_{10} (não corrigidos pela queda ôhmica) obtidos para esses experimentos. Como observado de forma semelhante para NaH_2PO_2 , o CoSO_4 também não deve estar ausente no banho eletrolítico, uma vez que a remoção desse sal precursor do banho eletrolítico também aumenta drasticamente o η_{10} , atingindo 296 mV para o catalisador NiP. Um resultado interessante foi obtido para o filme de CoP (131 mV), que apresentou um η_{10} apenas 4 mV menor do que o filme de NiCoP otimizado sem correção de queda ôhmica (135 ± 9 mV), sugerindo que a presença de Ni não reduz significativamente o sobrepotencial. Portanto, a estabilidade desses dois catalisadores foi investigada mais a fundo, visando comparar o desempenho desses materiais sob densidade de corrente elétrica constante por longos períodos.

TABELA 3.3 – Experimentos e níveis codificados das condições de eletrodeposição dos catalisadores monometálicos e bimetálicos.

Experimento	[Ni ²⁺]	[Co ²⁺]	[H ₂ PO ₂ ⁻]	j _d
CoP	--	1	-2	0,36
NiP	0,80	--	-2	0,36
Ni	0,80	--	--	0,36
Co	--	1	--	0,36

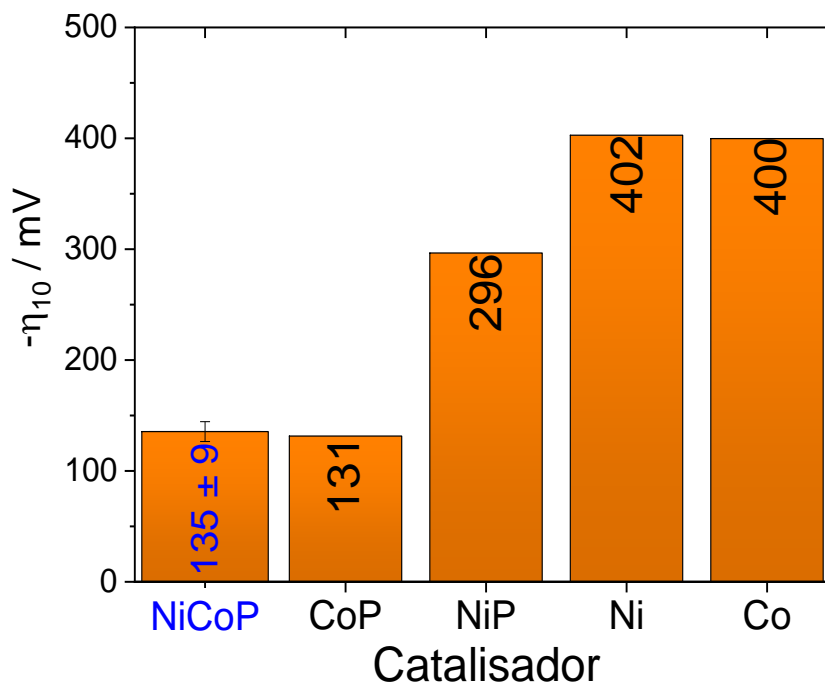


FIGURA 3.11 – Sobrepotenciais necessários (sem correção da queda ôhmica) para atingir -10 mA cm^{-2} (η_{10}) de filmes bimetálicos e monometálicos.

3.1.4 – Teste de Estresse Acelerado (TEA)

Além de apresentar boa atividade eletrocatalítica, o catalisador também deve ser estável sob longos períodos de operação, simulando as condições de um eletrolisador. Nesse contexto, a FIGURA 3.12a apresenta as curvas cronopotenciométricas obtidas para o NiCoP (linha preta) sintetizado sob a condição ↓50% Co, ↓80% P e para o CoP (linha vermelha), ambos submetidos a -10 mA cm^{-2} por 50 horas em KOH 1 mol L^{-1} a 23°C . Foi efetuada a correção de queda ôhmica dos experimentos utilizando a média das resistências da solução (R_s) antes e depois do TEA. Nota-se que a diferença nos valores de η_{10} ao final do teste foi de 10 mV, com a taxa de degradação do CoP ($-229 \mu\text{V h}^{-1}$) quase 3 vezes maior do que a do NiCoP, ($-81 \mu\text{V h}^{-1}$). Isso sugere que a presença de Ni melhora a estabilidade do depósito. De fato, catalisadores à base de níquel são empregados na eletrólise alcalina da água devido à sua resistência química em meio alcalino⁶, o que pode explicar sua maior estabilidade em relação ao filme de CoP. Dessa forma, as condições de eletrodeposição do filme ↓50% Co, ↓80% P (otimizado) foram selecionadas para serem aplicadas na célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE (seção 3.2).

A faixa de potencial de trabalho para o NiCoP foi de $-0,128 \text{ V vs. RHE}$ ($-0,955 \text{ V vs. SHE}$) a $-0,132 \text{ V}$ ($-0,959 \text{ vs. SHE}$). Dessa forma, pelo diagrama de

Pourbaix do Ni, verifica-se que esse intervalo de potencial se encontra na região de imunidade, onde predomina Ni metálico¹¹². Possíveis corrosões são observadas em potenciais mais positivos decorrente da formação do íon HNiO_2^- . Em contraste, o intervalo de potencial para o CoP foi entre $-0,128 \text{ V vs. RHE}$ ($-0,955 \text{ V vs. SHE}$) e $-0,137 \text{ V vs. RHE}$ ($-0,965 \text{ V vs. SHE}$). Assim como no NiCoP, esse intervalo também se encontra na região de imunidade do Co. Portanto, essa análise sugere que a perda de atividade está mais provavelmente associada ao estresse mecânico do filme catalítico do que à corrosão do depósito¹¹³. Esse fenômeno é usualmente atribuído à baixa adesão do catalisador ao substrato e ao desprendimento do material pela formação e liberação de bolhas de gás que se torna considerável sob longas horas de operação¹¹³.

Ambos os catalisadores exibem coeficientes de Tafel iniciais muito próximos, de aproximadamente 45 e 48 mV dec^{-1} para NiCoP e CoP, respectivamente, conforme mostrado na FIGURA 3.12b. No entanto, após o TEA, o CoP apresenta um aumento do coeficiente de Tafel para 54 mV dec^{-1} , ao passo que o NiCoP se mantém constante. De qualquer forma, esse leve aumento no coeficiente de Tafel não impacta na ordem de magnitude da corrente de troca, as quais variam de 13 para $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o NiCoP e de 22 para $32 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o CoP, antes e após o TEA, respectivamente.

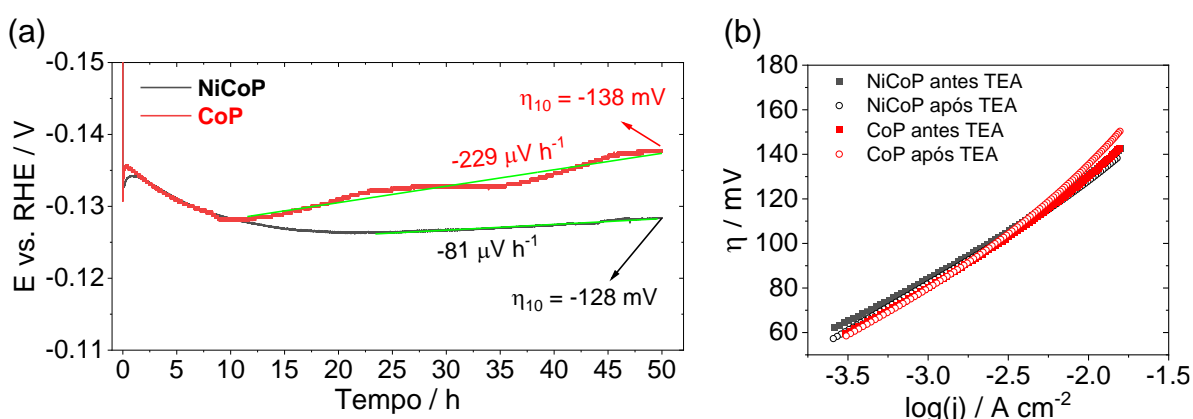


FIGURA 3.12 – (a) Teste de estresse acelerado (TEA) por cronopotenciometria dos catalisadores NiCoP (preto) e CoP (vermelho) sob uma densidade de corrente elétrica de -10 mA cm^{-2} por 50 h. (b) Curvas de Tafel para os catalisadores NiCoP (preto) e CoP (vermelho) antes e após o TEA.

Analisando em detalhes a curva cronopotenciométrica do catalisador NiCoP a -10 mA cm^{-2} (FIGURA 3.13a), observaram-se duas etapas de ativação do material, com taxas de $831 \mu\text{V h}^{-1}$ e $334 \mu\text{V h}^{-1}$ nas primeiras 24 h, seguidas por um

decaimento a uma taxa de $81 \mu\text{V h}^{-1}$ após esse período. Um curto intervalo de estabilidade de 4 h foi observado entre 20 e 24 h de uso. A análise das curvas de polarização do catalisador, sob velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ (FIGURA 3.13b), evidencia uma diminuição de 3 mV para η_{10} e de 9 mV para η_{100} no sobrepotencial após o TEA (FIGURA 3.13c). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de a taxa de decaimento do potencial não ter sido suficientemente elevada para compensar o ganho de atividade nas primeiras 24 horas. Além disso, as voltametrias cíclicas do catalisador antes e após o TEA (FIGURA 3.13d), mostram um aumento da área do voltamograma decorrente da oxidação dos hidretos de níquel ($\alpha\text{-NiH}_x$ e $\beta\text{-NiH}_x$) incorporados à superfície durante a RDH^{114,115}. Adicionalmente, há a oxidação de níquel metálico a $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e NiO_x em torno de 0,108 vs. RHE¹¹⁵. Esse processo pode ser associado ao pico anódico observado em aproximadamente 0,168 V vs. RHE, sendo que o deslocamento de potencial decorre das diferentes ordens estruturais das superfícies dos eletrodos¹¹⁵, bem como das condições experimentais empregadas. Em potenciais mais positivos (aproximadamente 0,40 V), ocorre a transformação de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ em sua fase mais estável de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ¹¹⁶, sendo que todas essas espécies são reduzidas durante a varredura catódica ($\sim 0,35 \text{ V}$). Esse comportamento está em concordância com o trabalho de HALL et al. (2013)¹¹⁵ que demonstrou que, em meio alcalino, superfícies de Ni podem formar camadas compostas por NiO_x e $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$, além da incorporação de hidrogênio na forma de hidretos sob condições catódicas, sendo essas fases subsequentemente reduzidas em potenciais mais negativos. As micrografias de alta resolução do catalisador, antes e após o TEA (FIGURA 3.13e–f, respectivamente), revelam uma transformação da superfície de aglomerados de microesferas para nanofolhas, as quais podem ser atribuídas às camadas de hidretos de níquel formadas durante a RDH¹¹⁷. Apesar dessa mudança morfológica, a atividade eletrocatalítica não foi impactada significativamente após 50 h de uso.

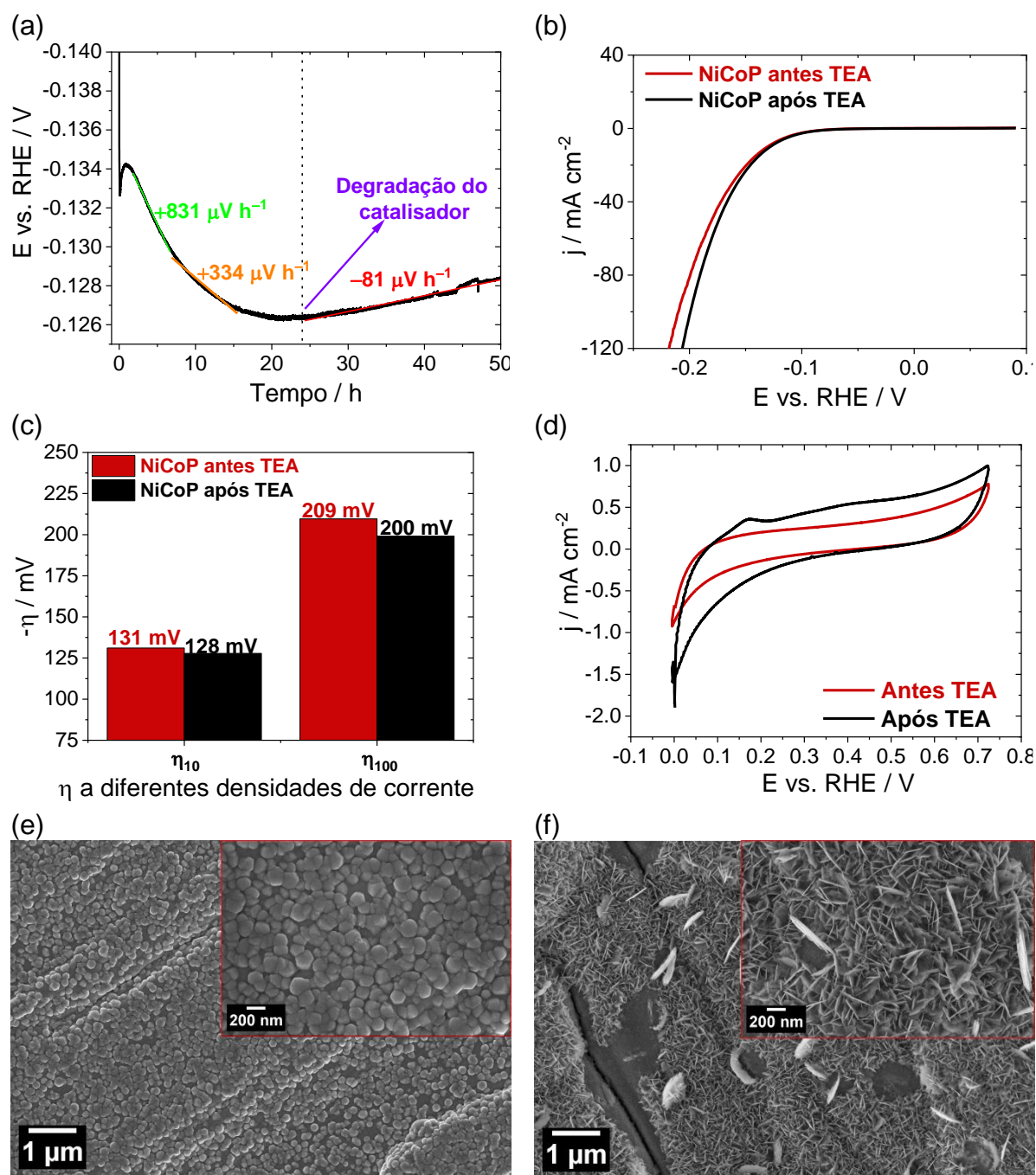


FIGURA 3.13 – Curva cronopotenciométrica do TEA do catalisador NiCoP sob sob uma densidade de corrente elétrica de -10 mA cm^{-2} por 50 h. (b) Curvas de polarização do catalisador NiCoP antes (vermelho) e após (preto) o TEA, sob $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. (c) Valores de η_{10} e de η_{100} do catalisador NiCoP antes (vermelho) e depois (preto) do TEA. (d) Voltamograma cíclico a 50 mV s^{-1} do catalisador NiCoP antes (vermelho) e após (preto) o TEA. Micrografias de alta resolução do NiCoP antes (e) e após (f) o TEA.

Em contraste, a análise de desempenho do catalisador CoP revelou uma taxa de ativação de $814 \mu\text{V h}^{-1}$, semelhante à observada para o filme de NiCoP. No entanto, após 10 h de operação, observou-se uma perda de atividade a uma taxa de $369 \mu\text{V h}^{-1}$, seguida por um período de estabilidade de 8 h (entre 27 e 35 h de uso),

conforme mostrado na FIGURA 3.14a. Após esse intervalo, o material passou a apresentar uma nova etapa de degradação com taxa de $402 \mu\text{V h}^{-1}$. As FIGURAS 3.14b–c apresentam as curvas de polarização antes e após o TEA, evidenciando aumentos de 5 mV para η_{10} e de 13 mV para η_{100} após o TEA. Como as taxas de degradação observadas para esse catalisador são maiores e ocorrem em um período operacional mais curto em comparação com o NiCoP, os resultados indicam que o filme de CoP é menos estável, apesar dos aumentos de sobrepotencial pouco expressivos. Ademais, os voltamogramas cíclicos da FIGURA 3.14c, mostram picos anódicos mais intensos no voltograma após o TEA, em decorrência da redução da superfície do eletrodo durante a polarização negativa da etapa de estabilidade. A corrente anódica em aproximadamente 0,15 V pode ser atribuída à oxidação de Co a Co(OH)_2 e CoO , que ocorrem em potenciais muito próximos de acordo com a literatura ($-0,818 \text{ V}$ e $-0,792 \text{ V vs. Hg/HgO}$, respectivamente). O pico em aproximadamente 0,25 V está relacionado à oxidação de Co a Co_3O_4 que se sobrepõe com o pico em 0,30 V referente à conversão de Co a CoOOH . Já o processo em 0,6 V pode ser atrelado a oxidação de Co a CoO_2 . Esses processos estão de acordo com o trabalho de BEHL e TONI¹¹⁸, que executaram o estudo da eletrooxidação de cobalto metálico em diferentes concentrações de KOH. De acordo com eles, a oxidação do hidróxido (Co(OH)_2) e óxidos (CoO e Co_3O_4) a oxihidróxidos (CoOOH) é observada somente em potenciais mais positivos do que a janela de potencial selecionada neste trabalho.

Assim como no catalisador NiCoP, a estrutura de microesfera antes do TEA também foi identificada (FIGURA 3.14e). No entanto, essas microesferas apresentaram um tamanho menor comparado com a micrografia do NiCoP, evidenciando o efeito do Ni na morfologia, mesmo quando a densidade de corrente de deposição é a mesma. Essas diferenças morfológicas entre fosfetos bimetálicos e monometálicos já foram reportadas na literatura por YANG et al. (2023)¹¹⁹ durante o estudo da eletrodeposição de fosfetos metálicos em tecido de carbono (*carbon cloth*). Após o TEA, foi observada a reconstrução da superfície do catalisador para estruturas bidimensionais do tipo nanofolhas (FIGURA 3.14f) que podem ser óxidos e/ou hidróxidos de cobaltos formadas a partir da exposição da superfície ao ar.

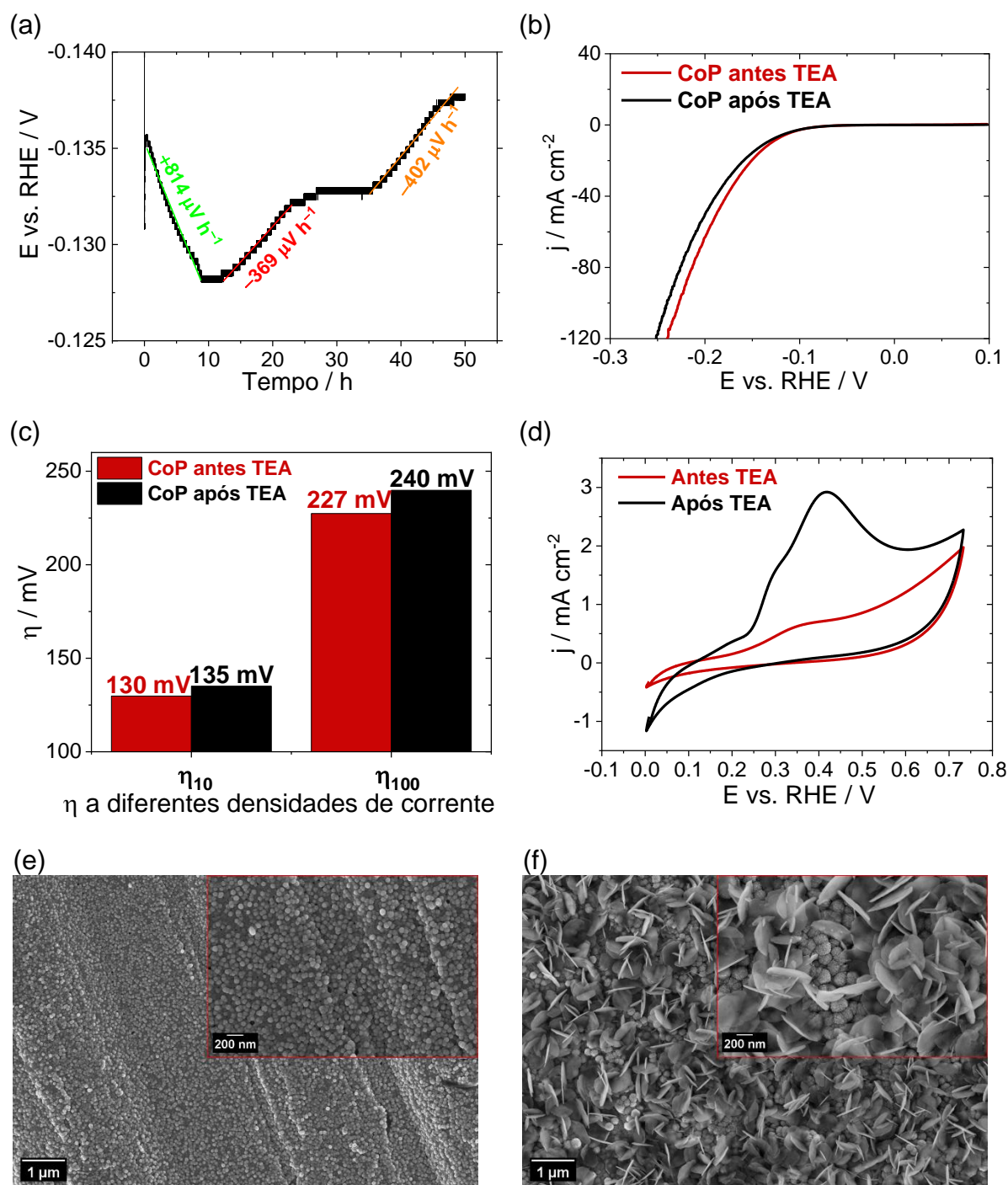


FIGURA 3.14 – Curva cronopotenciométrica do TEA do catalisador CoP sob sob uma densidade de corrente elétrica de -10 mA cm^{-2} por 50 h. (b) Curvas de polarização do catalisador CoP antes (vermelho) e após (preto) o TEA, sob $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. (c) Valores de η_{10} e de η_{100} do catalisador CoP antes (vermelho) e depois (preto) do TEA. (d) Voltamograma cíclico a 50 mV s^{-1} do catalisador CoP antes (vermelho) e após (preto) a TEA. Micrografias de alta resolução do CoP antes (e) e após (f) o TEA.

3.1.5 – Comparação com a literatura

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, os catalisadores de NiCoP (SP e ↓50% Co ↓80% P) demonstraram performance comparável à de outros

catalisadores à base de fosfetos reportados na literatura aplicados para a RDH em KOH 1,0 mol L⁻¹, como resumido na TABELA 3.4. Apesar de não exibirem os menores sobrepotenciais dentre os materiais listados, os catalisadores vigentes demonstram atividade competitiva e superam alguns catalisadores preparados por eletrodeposição ou por abordagens de síntese mais complexas como a síntese hidrotérmica¹²⁰ e a fosforização^{120,121}. É também importante destacar que muitos trabalhos reportados na literatura empregam substratos altamente porosos como espuma de níquel^{80,123} ou tecido de carbono (*carbon cloth* – CC)⁸¹, o que proporciona uma área eletroquimicamente ativa significativamente maior quando comparada ao aço inox plano empregado neste trabalho. Além disso, ambos os catalisadores eletrodepositados neste trabalho apresentaram coeficientes de Tafel (44 mV dec⁻¹ e 50 mV dec⁻¹) inferiores à maioria dos valores reportados na literatura. Notavelmente, os materiais desenvolvidos aqui foram obtidos por meio de eletrodeposição, método que se destaca por sua simplicidade, baixo custo operacional e escalabilidade.

TABELA 3.4 – Sobrepotenciais a 10 mA cm⁻² (η_{10}), coeficientes de Tafel e método de síntese de alguns catalisadores à base de fosfetos aplicados na RDH em KOH 1,0 mol L⁻¹.

Catalisador / substrato	$ \eta_{10}$ (mV)	b (mV dec ⁻¹)	Síntese	Ref.
NiCoP / SS	113 ± 2	44	Eletr deposição galvanostática	*
NiCoP / SS	121 ± 9	50	Eletr deposição galvanostática	*
(NiCo) ₂ P / NF	162	135	Derivado de PBA + fosforização	124
Ni _{1.5} Co _{1.5} P / GC	141	68	Hidrotérmica + fosforização	125
NiCoP / CC	120	118	Eletr deposição potencioestática	119
YS-CoO/CoP / CC	126	65	Pirólise por spray + fosforização	126
Fe _{0.4} CoNiP/C / GC	107	76	Fosforização assistida por NaCl	84
3D-NiCoP / NF	105	79	Hidrotérmica + fosforização	127
Ni _{2.5} Co _{2.5} P / NF	130	93	Desligamento de liga (<i>dealloying</i>) + fosforização	128
NiCoP/NiCo ₂ S ₄ / GC	195	83	Hidrotérmica + fosforização	129
0.04Ni _{0.36} Co _{0.9} P / GC	363	142	Eletr deposição	86
NiCoP / NF	99	65	Hidrotérmica + fosforização	54
NiCoP / CC	95	89	Eletr deposição + ataque ácido	81

*este trabalho; CG – *Glassy Carbon* (carbono vítreo); NF – *Nickel Foam* (espuma de níquel); CC – *Carbon Cloth* (tecido de carbono)

3.1.6 – Conclusões parciais

Uma liga NiCoP foi obtida com sucesso por eletrodeposição galvanostática, um método de síntese rápido e barato. Os banhos de eletrodeposição seguiram um delineamento composto central 2^4 (DCC 2^4) com o intuito de determinar as melhores condições para a eletrodeposição do filme, tomando como variáveis as concentrações de NiSO_4 , CoSO_4 , NaH_2PO_2 e a densidade de corrente de deposição (j_d). A utilização dos catalisadores obtidos para a RDH se mostrou interessante, com o melhor resultado do estudo DCC 2^4 apresentando η_{10} de 112 mV, coeficiente de Tafel de 46 mV dec^{-1} e j_0 de $21 \mu\text{A cm}^{-2}$. Ainda, com base na análise dos experimentos do DCC 2^4 , obteve-se um coeficiente de correlação de determinação de 80,2 % para η_{10} , e determinou-se que apenas as variáveis de concentração de NiSO_4 e j_d são significativas em intervalo de confiança de 95 %, ambas com efeitos lineares e quadráticos sobre o valor médio de η_{10} . Essa análise também possibilitou estimar o ponto estacionário nas condições de concentração de NiSO_4 no nível 0,80 ($1,05 \text{ mol L}^{-1}$), de CoSO_4 no nível 0,26 ($0,56 \text{ mol L}^{-1}$), de NaH_2PO_2 no nível 0,12 ($1,02 \text{ mol L}^{-1}$) e de j_d no nível 0,36 (-152 mA cm^{-2}). Embora as concentrações de CoSO_4 e de NaH_2PO_2 não sejam significativas, experimentos complementares demonstraram que sua ausência completa é extremamente prejudicial ao desempenho do catalisador para RDH. Isso motivou um estudo de desejabilidade, com a redução de suas concentrações no banho de deposição, uma vez que esses são reagentes críticos (maior valor comercial). Tal estudo revelou que, mesmo com a redução de 50 % na concentração de CoSO_4 e de 80 % na concentração de NaH_2PO_2 , a atividade eletrocatalítica para a RDH e a composição atômica do depósito foram similares às obtidas sob as condições do SP. Essa condição foi então selecionada para aplicação na célula de eletrólise em fluxo.

A princípio, os filmes eletrodepositados no DCC 2^4 foram testados tanto para a RDH quanto para a RDO. Contudo, os catalisadores obtidos não apresentaram atividade catalítica promissora na RDO, o que nos levou a interromper a investigação do uso desses catalisadores nessa reação. Isso porque o melhor resultado do estudo foi observado no experimento 24, de $\eta_{10} = 283 \text{ mV}$, com coeficiente de Tafel de 34 mV dec^{-1} e j_0 de 36 pA cm^{-2} . Em comparação com o próprio substrato de SS, observa-se uma redução de apenas 37 mV em η_{10} , com coeficiente de Tafel (41 mV dec^{-1}) relativamente semelhante e uma j_0 ligeiramente menor (8 pA cm^{-2}). Além disso, os coeficientes de determinação dos modelos quimiométricos para as respostas de η_{10} e

η_{100} foram baixos (56,9 % e 44,3 %, respectivamente), dificultando uma correlação confiável entre as variáveis estudadas e os sobrepotenciais registrados.

As análises de MEV-EDX revelaram a deposição preferencial de Co em todas as condições, mesmo sendo esse metal menos nobre do que o Ni. Logo, a eletrodeposição de NiCoP pode ser classificada como uma deposição anômala. Além disso, os experimentos de alto- η_{10} apresentaram contribuições significativas do substrato, evidenciada pela presença de Fe e de Cr, bem como da menor razão Ni/Cr em relação ao grupo de baixo- η_{10} . Essa observação foi decorrente da baixa densidade de corrente aplicada que provavelmente proporcionou uma menor espessura de depósito.

O catalisador obtido nas condições de SP apresentou uma composição de 61 ± 3 %at. Co, 25 ± 3 %at. Ni e 13 ± 2 %at. P de acordo com os dados de EDX, enquanto as imagens de MEV evidenciam a formação de um filme com uma camada compacta e uma camada porosa com morfologia de aglomerados de microesferas. Após o estudo de desejabilidade, observou-se uma evolução da morfologia, com a produção de uma camada menos porosa, redução no tamanho das microesferas e aumento do teor de P no catalisador. Dessa forma, o planejamento fatorial demonstrou ser uma ferramenta útil e versátil para identificar as condições de eletrodeposição otimizadas que não necessariamente pertencem à matriz do planejamento fatorial. Por fim, embora os catalisadores de NiCoP e CoP apresentassem valores de η_{10} semelhantes, o primeiro demonstrou estabilidade superior a -10 mA cm^{-2} por 50 h, apresentando taxa de degradação de $-81 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$, três vezes menor que a verificada no segundo ($-229 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$). Esse resultado demonstra que a presença de Ni no depósito é fundamental para garantir uma melhor durabilidade em longos períodos. Dessa forma, a condição otimizada foi selecionada para avaliação em uma célula de eletrólise AEMWE, conforme discutido na seção 3.2.

3.2 – Aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE

Esta seção descreve os resultados experimentais obtidos no estágio de pesquisa no exterior (BEPE/FAPESP) realizado no Forschungszentrum Jülich, Alemanha, sob a supervisão do Dr. Fabian Scheepers. Neste contexto, objetivou-se aplicar o catalisador de NiCoP (eletrodepositado sob as condições otimizadas) em células de eletrólise da água do tipo AEMWE, possibilitando analisar o desempenho do material sob condições operacionais mais próximas àquelas empregadas nos eletrolisadores de água em larga escala.

Na subseção 3.2.1, são apresentadas as fotografias dos catalisadores de NiCoP antes de sua avaliação na célula de eletrólise. Os resultados eletroquímicos das células de eletrólise contendo este catalisador catódico estão presentes na subseção 3.2.2. Como foram investigadas duas cargas de catalisador anódico distintas, essa subseção foi dividida em 3.2.2.1 (carga de $2,3 \text{ mg cm}^{-2}$) e em 3.2.2.2 (carga de $3,3 \text{ mg cm}^{-2}$). As análises *post-mortem* da célula NiCoP ($1,8 \text{ mg cm}^{-2}$) || Ni₃Fe-LDH ($3,3 \text{ mg cm}^{-2}$) estão presentes na subseção 3.2.3, incluindo análises de MEV-EDX do catalisador de NiCoP e de ICP-MS das alíquotas de eletrólito. As comparações dos desempenhos das células com outros dados da literatura são mostradas na subseção 3.2.4. Por fim, a subseção 3.2.5 apresenta as conclusões parciais desta seção.

3.2.1 – Fotografias dos catalisadores NiCoP antes da eletrólise

Na FIGURA 3.15a, é mostrada a fotografia do substrato de papel de carbono (CP) sem modificação, enquanto as FIGURAS 3.15b–d apresentam as fotografias do substrato contendo o catalisador de NiCoP eletrodepositados sob cargas elétricas de 12,5; 25 e 50 C cm^{-2} , respectivamente. Nesse contexto, como a massa do depósito produzido é diretamente proporcional à carga aplicada², conforme a Lei de Faraday, a amostra eletrodepositada sob carga de 50 C cm^{-2} apresentou maior carga de catalisador ($2,9 \text{ mg cm}^{-2}$), enquanto a aplicação de 12,5 C cm^{-2} resultou em uma carga menor ($0,7 \text{ mg cm}^{-2}$). A cobertura do depósito produzido (identificada pelo revestimento cinza) ocorre principalmente nas regiões de borda do eletrodo, em comparação com as regiões centrais do eletrodo. Da mesma forma que observado para os depósitos em SS, essa diferença de revestimento também pode

ser atribuída ao mecanismo de difusão radial dos íons precursores nas bordas, enquanto que no centro do substrato a difusão é linear¹⁰⁸. Nota-se que na amostra obtida a 50 C cm⁻², a deposição ocorre de forma mais uniforme, devido à elevada carga elétrica aplicada ao sistema, responsável por favorecer o crescimento e a nucleação da camada depositada^{79,108}. Para fins de completude, uma fotografia do anodo de Ni₃Fe-LDH antes da operação é apresentada na FIGURA B.1 do APÊNDICE B.

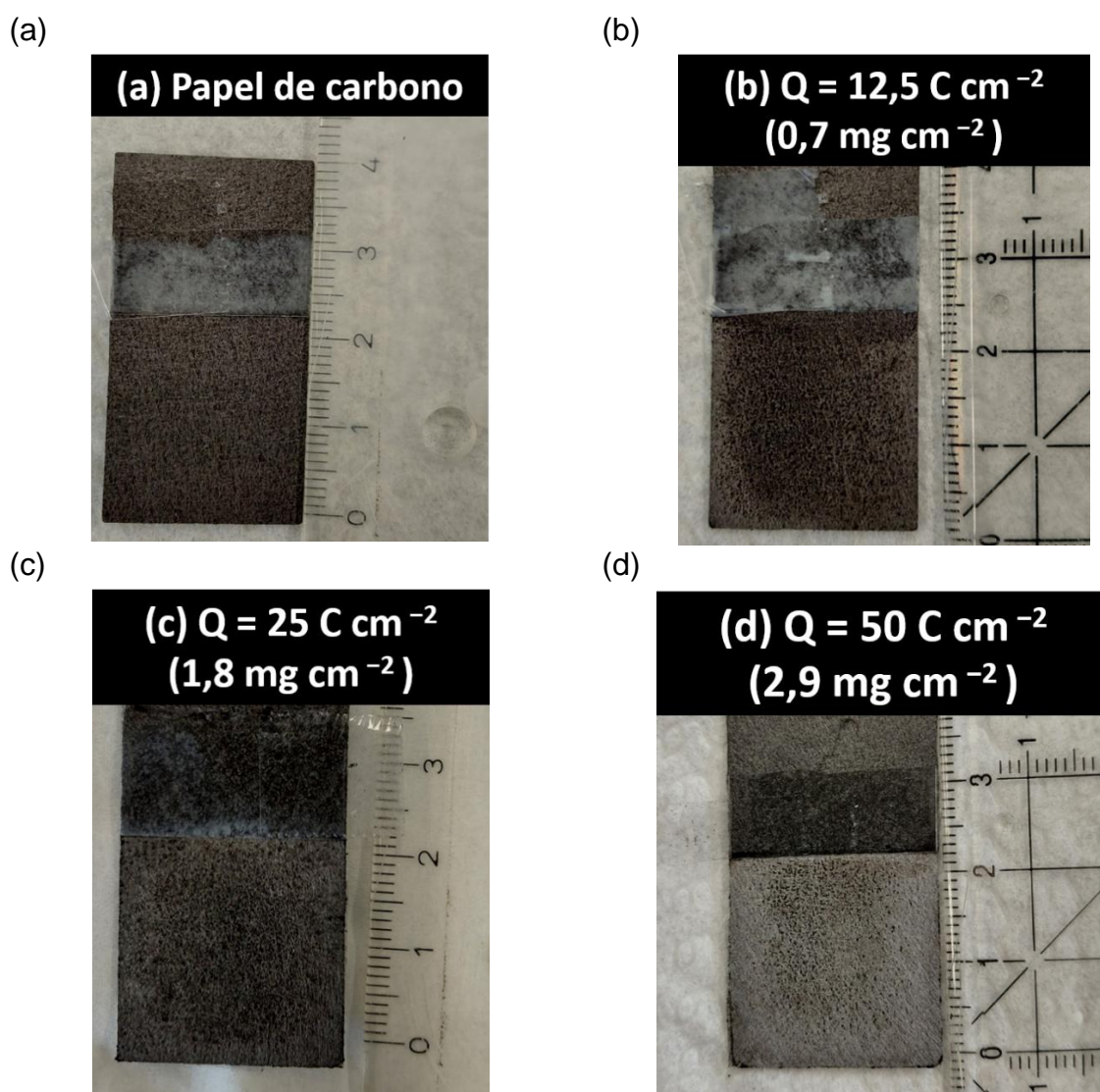


FIGURA 3.15 – Fotografias dos substratos de papel de carbono (a) sem catalisador, com NiCoP eletrodepositado com carga elétrica de (b) 25 C cm⁻², (c) 12,5 C cm⁻² e (d) 50 C cm⁻². O revestimento cinza indica a presença do catalisador.

3.2.2 – Desempenho eletroquímico no eletrolisador do tipo AEMWE

3.2.2.1 – Célula de eletrólise AEMWE NiCoP ($X \text{ mg cm}^{-2}$) || Ni₃Fe-LDH (2,3 mg cm⁻²)

A FIGURA 3.16a mostra as primeiras curvas de polarização (antes do teste de estabilidade) das células de eletrólise AEMWE com NiCoP (cargas de 1,9 e 2,9 mg cm⁻²) e uma célula controle sem catalisador catódico de NiCoP (0 mg cm⁻², branco), todas investigadas com o anodo Ni₃Fe-LDH de 2,3 mg cm⁻². Os dois catalisadores catódicos preparados e testados apresentaram desempenho superior à célula sem catalisador catódico, a qual atingiu 0,10 A cm⁻² a 2 V, enquanto ambos os catalisadores eletrodepositados exibiram perfis muito semelhantes, atingindo 0,54 A cm⁻² a 2 V. No entanto, diferenças entre as cargas de catalisadores foram observadas na etapa de estabilidade a 1 A cm⁻² durante as primeiras 25 h de operação, como mostrado na FIGURA 3.16b. Nessa Figura, comparando as primeiras 25 h de uso, a célula de eletrólise com 1,9 mg cm⁻² de catalisador catódico apresentou um potencial de célula 60 mV maior que a célula com 2,9 mg cm⁻² de catalisador. Dessa forma, apesar das similaridades das primeiras curvas de polarização, uma maior carga de catalisador resultou em um menor potencial de célula. O condicionamento da célula a 1,4 V, 1,6 V e 1,8 V (FIGURA 3.16c) também mostra comportamento semelhante para as amostras eletrodepositadas, com diminuição da densidade de corrente em 1,8 V. Em contrapartida, não foram exibidas densidades de corrente apreciáveis para a amostra branco nos três potenciais aplicados, evidenciando que a presença do catalisador de NiCoP promove atividade eletrocatalítica para a RDH.

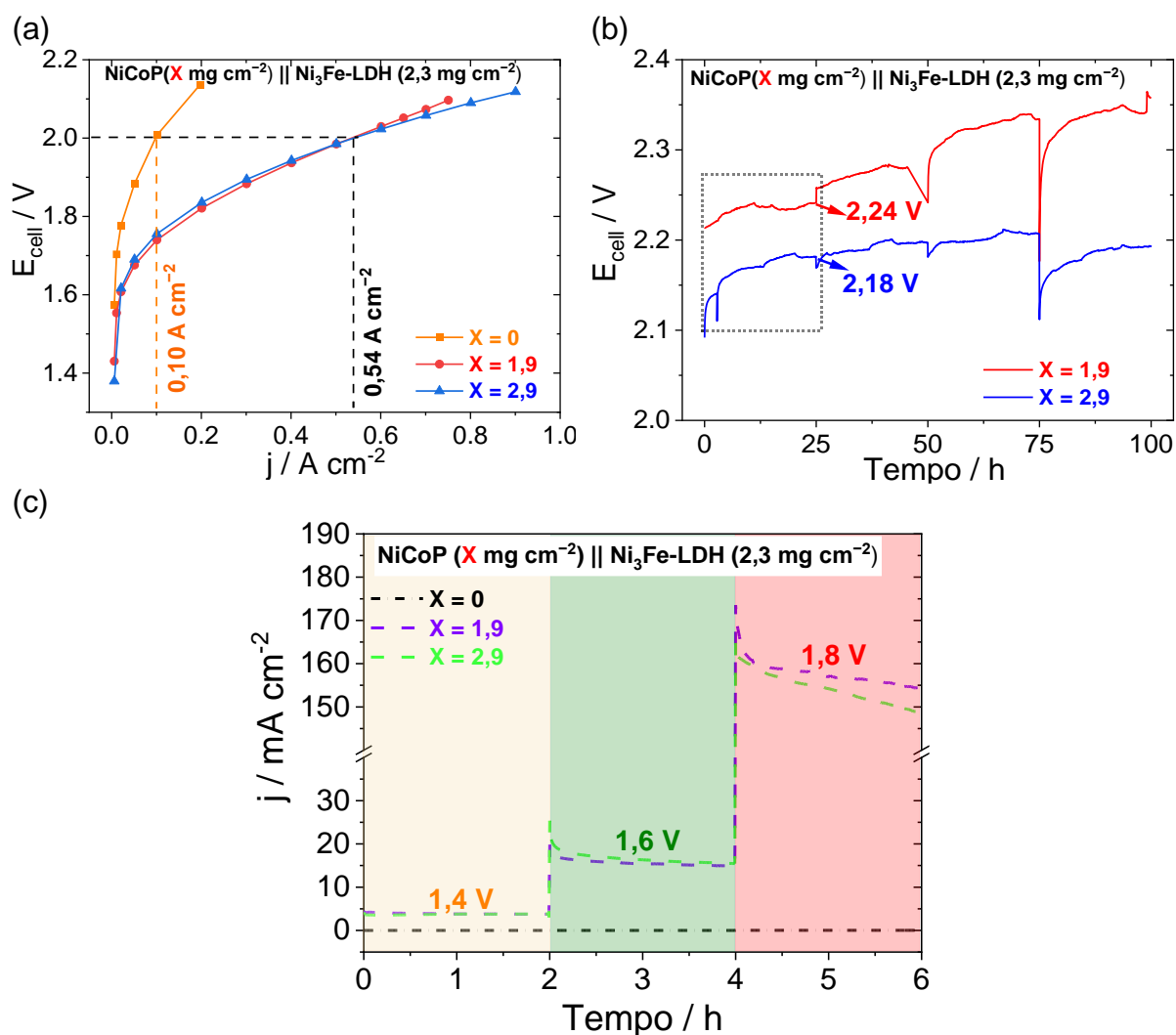


FIGURA 3.16 – (a) Curvas de polarização iniciais de células de eletrólise AEMWE contendo cargas catódicas de NiCoP de 0; 1,9 e 2,9 mg cm⁻². (b) Curvas de estabilidade cronopotenciométricas nas primeiras 25 h para NiCoP com cargas de 1,9 e 2,9 mg cm⁻² sob densidade de corrente de 1 A cm⁻². (c) Curvas de condicionamento a 1,4; 1,6; e 1,8 V (2 h cada) para NiCoP com cargas 1,9 e 2,9 mg cm⁻² e branco. As medidas foram realizadas com anodo de Ni₃Fe-LDH com carga de 2,3 mg cm⁻².

As curvas de polarização completas para a célula de eletrólise contendo NiCoP (1,9 mg cm⁻²) || Ni₃Fe-LDH (2,3 mg cm⁻²) estão apresentadas na FIGURA 3.17a. Nela, a densidade de corrente atingiu $0,54 \text{ A cm}^{-2}$ a 2 V em 0h de estabilidade, a qual permaneceu inalterada após 25h de operação sob densidade de corrente constante de 1 A cm^{-2} . No entanto, nos ciclos subsequentes de estabilidade, a densidade de corrente apresentou diminuições sucessivas, atingindo $0,35 \text{ A cm}^{-2}$ e $0,24 \text{ A cm}^{-2}$ após 100 h e 200 h de operação, respectivamente. Logo, houve uma redução de 55 % da densidade de corrente ao final do teste em relação ao valor inicial, apesar do aumento na densidade de corrente após 150 h e das pequenas variações nos ciclos de 100 h e 125 h ($0,35$ e $0,36 \text{ A cm}^{-2}$, respectivamente). Analisando a curva

de estabilidade completa dessa célula (FIGURA 3.17b), observou-se um potencial inicial de célula de 2,21 V (0 h de operação), que aumentou em 270 mV ao final do teste (2,48 V). Os aumentos de potencial ocorreram principalmente durante as primeiras 125 h de operação. Nos três últimos ciclos, embora o potencial da célula já tivesse ultrapassado 2,40 V, a variação tornou-se menor em comparação com os ciclos anteriores.

Por sua vez, para a célula de eletrólise contendo NiCoP (2,9 mg cm⁻²) || Ni₃Fe-LDH (2,3 mg cm⁻²), foi registrada uma diminuição de 0,54 A cm⁻² para 0,50 A cm⁻² a 2 V após 100 h de operação, como mostrado na FIGURA 3.17c. Tal resultado representa uma queda de 40 mA cm⁻², uma variação significativamente menor em comparação com as primeiras 100 h de uso da célula com menor carga de catalisador (190 mA cm⁻²). Ademais, tomando como referência o valor inicial (0h), foram observadas reduções de 20, 30 e 10 mA cm⁻² após 25 h, 50 h e 75 h, respectivamente. Entre 75 h e 100 h, verificou-se um aumento de 20 mA cm⁻². A curva cronopotenciométrica mostrada na FIGURA 3.17d indica que os potenciais de célula variam entre 2,18 V e 2,21 V, que são menores que os registrados para a carga de 1,9 mg cm⁻². Assim, uma maior carga de NiCoP proporcionou melhor desempenho, cujas variações nas curvas de polarização, bem como na curva de estabilidade, foram menos significativas. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de haver uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis no eletrodo, tornando o sistema menos sensível as perdas de material catalítico durante a operação¹³⁰. Além disso, cargas de catalisador reduzidas podem também contribuir para perdas ôhmicas, devido à maior resistência de contato interfacial entre o depósito e o substrato, possivelmente resultante de uma distribuição de material catalítico mais esparsa no eletrodo, como observado no trabalho de ZHANG et al. (2024)¹³⁰, durante o estudo do efeito da carga de Pt/C nos eletrolisadores tipo PEMWE.

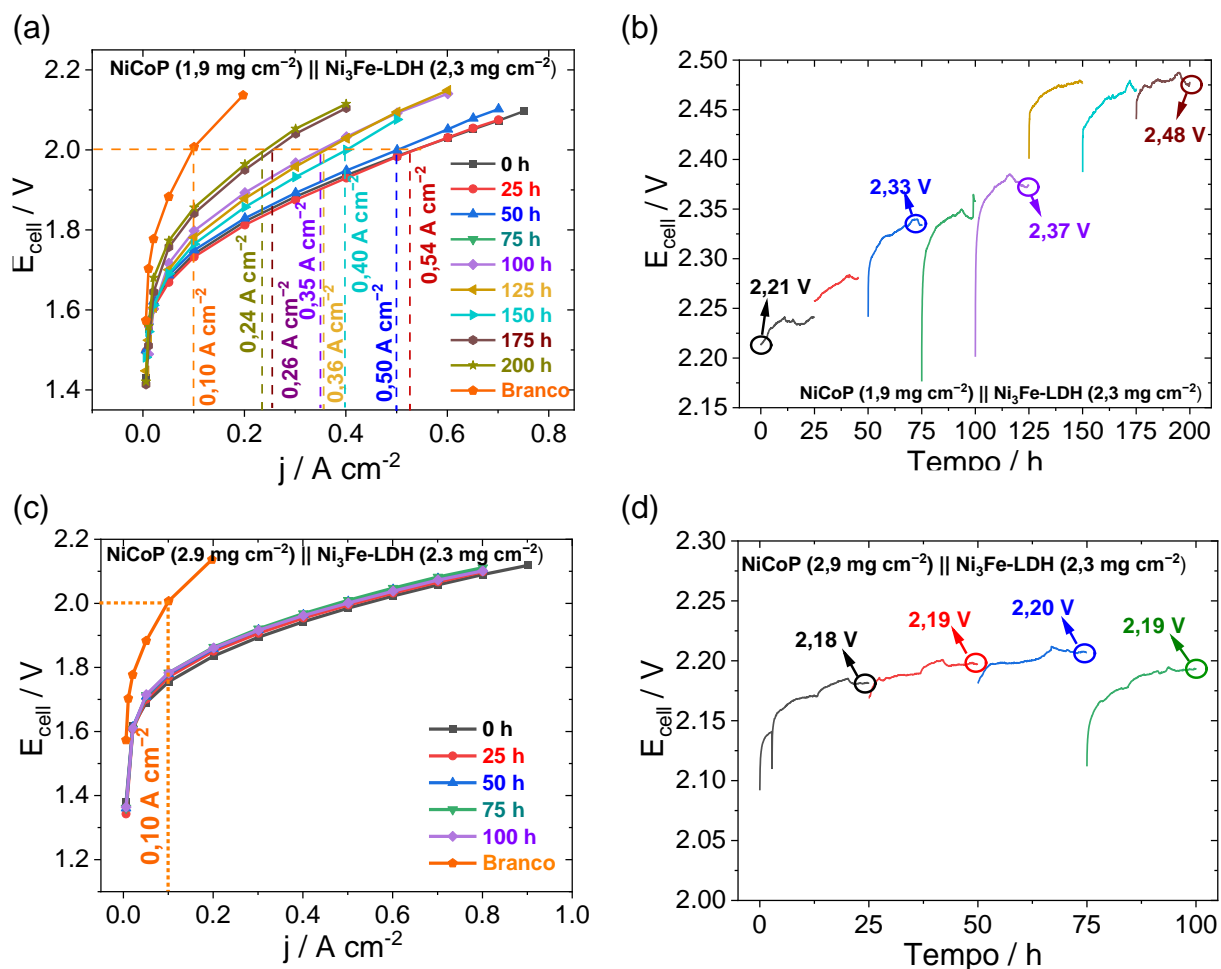


FIGURA 3.17 – (a) Curvas de polarização da célula de eletrólise AEMWE NiCoP ($1,9 \text{ mg cm}^{-2}$) || $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ ($2,3 \text{ mg cm}^{-2}$) após diferentes ciclos de operação prolongada. (b) Estabilidade da célula AEMWE NiCoP ($1,9 \text{ mg cm}^{-2}$) || $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ ($2,3 \text{ mg cm}^{-2}$) sob densidade de corrente constante de 1 A cm^{-2} .

A FIGURA 3.18a apresenta os diagramas de Nyquist registrados para a célula AEMWE contendo carga catalítica de $1,9 \text{ mg cm}^{-2}$ de NiCoP. Observou-se um aumento da resistência de transferência de carga (*charge transfer resistance* – R_{ct}) após cada ciclo de estabilidade, o que indica um decréscimo na cinética de transferência eletrônica ao longo do teste, bem como um aumento na resistência da solução (R_s). Esse comportamento pode explicar a diminuição da densidade de corrente a 2 V observada nas curvas de polarização. O aumento desses parâmetros pode estar associado a diferentes processos degradativos operando simultaneamente na célula. Isso porque, além da perda de catalisador, fatores como a diluição excessiva do eletrólito devido à adição de água durante a eletrólise⁵¹, a degradação química da membrana em meio alcalino sob temperatura elevada^{49,132} e a perda de contato elétrico na célula¹³³ podem contribuir para a redução do desempenho do eletrolisador ao longo da operação. Assim, a análise dos gráficos de Nyquist é

influenciada não apenas pelo catalisador catódico, mas também pela célula como um todo, isto é, pela membrana de troca iônica e pelo catalisador anódico. Ademais, outros fenômenos, como transporte de massa e processos de adsorção, também podem se sobrepor e contribuir para o espectro de impedância¹³¹. Portanto, o comportamento observado não deve ser atribuído exclusivamente à camada catalítica de NiCoP. Como neste trabalho não foi realizada a reposição de água durante a operação da célula, a perda de desempenho observado na célula contendo $1,9 \text{ mg cm}^{-2}$ de NiCoP pode estar mais provavelmente associada a problemas de contato elétrico e lixiviação de catalisador.

Em contraste, para a célula AEMWE contendo $2,9 \text{ mg cm}^{-2}$ de NiCoP (FIGURA 3.18b), os diagramas de Nyquist registrados a cada 25 h mostraram uma redução em R_{ct} e uma R_s praticamente constante ao longo do teste de estabilidade. O maior valor da R_{ct} foi obtido em 0 h de operação, antes do início da operação prolongada, enquanto o menor valor foi observado após 100 h, possivelmente indicando ativação do eletrodo.

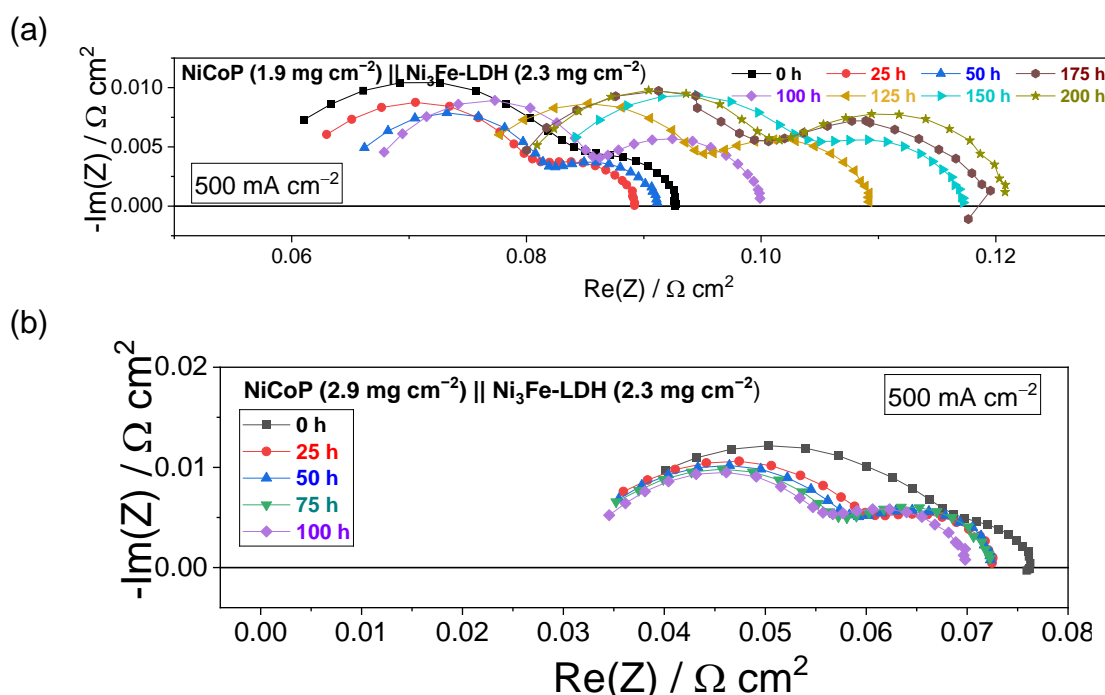


FIGURA 3.18 – Diagramas de Nyquist a 500 mA cm^{-2} da célula de eletrólise AEMWE após diferentes ciclos de operação prolongada para as cargas de NiCoP de (a) $1,9 \text{ mg cm}^{-2}$ e (b) $2,9 \text{ mg cm}^{-2}$. Todas as medições foram obtidas com o anodo de $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ com carga de $2,3 \text{ mg cm}^{-2}$.

3.2.2.2 – Célula de eletrólise AEMWE NiCoP ($X \text{ mg cm}^{-2}$) || Ni₃Fe-LDH (3,3 mg cm⁻²)

Trabalhando com uma maior carga de catalisador anódico, as curvas de estabilidade para cargas de 0,7 e 1,8 mg cm⁻² de NiCoP (FIGURA 3.19a), avaliadas durante 48h, revelaram que uma menor carga de catalisador catódico promoveu um menor potencial de célula (E_{cell}) médio em comparação com a maior carga. Enquanto a carga de 0,7 mg cm⁻² apresentou potenciais variando entre 2,03 V e 2,05 V, a carga de 1,8 mg cm⁻² operou em uma faixa ligeiramente superior, entre 2,05 V e 2,09 V. Assim, embora a taxa de aumento de potencial seja semelhante em ambos os casos, uma menor E_{cell} foi obtida com uma menor quantidade de catalisador catódico.

A curva de estabilidade de 240h da célula NiCoP (1,8 mg cm⁻²) || Ni₃Fe-LDH (3,3 mg cm⁻²) é apresentada na FIGURA 3.19b. Partindo de um potencial inicial de 2,06 V, a célula apresentou um aumento pronunciado de potencial durante as primeiras 70h, provavelmente associado à perda adicional de material catalítico em ambos os eletrodos durante a operação em altas densidades de corrente. Entre 70h e 150h, não foram observadas mudanças significativas em E_{cell} , sugerindo um equilíbrio entre processos de degradação e ativação. A partir de 145h de operação, observou-se uma diminuição quase linear do potencial, a uma taxa de 171 $\mu\text{V h}^{-1}$, indicando uma ativação gradual da célula, que terminou com um potencial final de 2,08 V. No entanto, conforme discutido por Galkina et al. (2024)⁹⁵, diferentes processos podem ocorrer simultaneamente no interior da célula, de modo que as taxas aparentes de degradação ou ativação não devem ser assumidas como a representação real desses processos. Além disso, apesar da lixiviação de Fe do catalisador anódico, a qual contribui para a redução da atividade da RDO¹³⁴, bem como da perda de P do catalisador catódico, conforme revelado pelas medições de ICP-MS, o aumento do E_{cell} não foi significativo, não ultrapassando 2,09 V, representando um aumento de 30 mV em relação ao potencial de célula inicial.

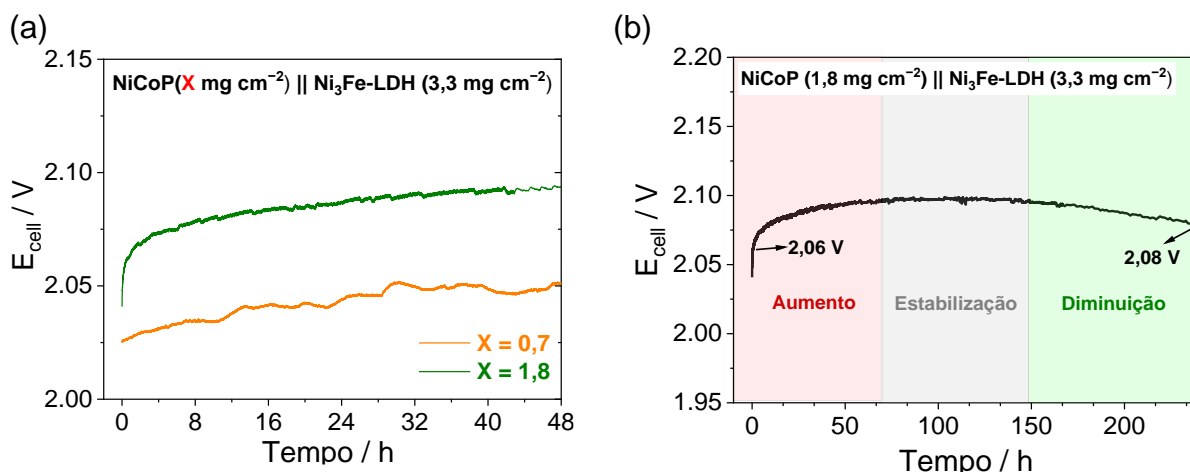


FIGURA 3.19 – (a) Curvas de estabilidade a 1 A cm^{-2} para o eletrolisador tipo AEMWE contendo catalisador NiCoP com cargas de $0,7$ e $1,8 \text{ mg cm}^{-2}$. (b) Teste global de estabilidade da célula AEMWE NiCoP ($1,8 \text{ mg cm}^{-2}$) || Ni₃Fe-LDH ($3,3 \text{ mg cm}^{-2}$) durante 240h. Todas as medições foram obtidas com o anodo de Ni₃Fe-LDH com carga de $3,3 \text{ mg cm}^{-2}$.

A análise das curvas de polarização também revelou perfis muito semelhantes para ambas as cargas. Para a carga de $1,8 \text{ mg cm}^{-2}$ (FIGURA 3.20a), a densidade de corrente a 2 V variou de $0,89 \text{ A cm}^{-2}$ para $0,91 \text{ A cm}^{-2}$, não representando um aumento significativo após 240 h de operação. Além disso, os diagramas de Nyquist registrados a 100 mA cm^{-2} antes e após o teste de longa duração (FIGURA 3.20c) não mostraram mudanças significativas no diâmetro do semicírculo, apesar das 240 h de operação. Por outro lado, a carga de $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$ alcançou uma densidade de corrente de $0,95 \text{ A cm}^{-2}$ a 2 V (FIGURA 3.20b), superando ligeiramente a carga de $1,8 \text{ mg cm}^{-2}$. Um perfil semelhante foi identificado nos diagramas de Nyquist (FIGURA 3.20d) após 48 h de estabilidade, indicando que não houve mudanças significativas no valor de R_{ct} . Deve-se notar, entretanto, que, apesar de a menor carga de catalisador depositada no substrato ter apresentado melhores resultados nas curvas de polarização e estabilidade, o diâmetro do semicírculo nos diagramas de Nyquist (FIGURAS 3.20c–d) foi significativamente maior do que o observado para a célula contendo $1,8 \text{ mg cm}^{-2}$ de catalisador catódico, o que sugere uma reação de transferência de carga menos favorável.

O aumento da carga do catalisador Ni₃Fe-LDH de $2,3$ para $3,3 \text{ mg cm}^{-2}$ pode explicar o aumento da densidade de corrente a 2 V nas curvas de polarização, uma vez que a RDO apresenta cinética lenta, devido ao mecanismo envolvendo transferência de quatro elétrons⁷². Nesse contexto, KREIDER et al. (2024)¹³⁵ investigaram o efeito da carga catalítica para diferentes materiais anódicos. Eles

observaram que cargas mais elevadas aumentam o número de sítios ativos para catalisadores com boa condutividade eletrônica, uma vez que uma rede eletricamente condutora contínua é formada por meio do preenchimento dos espaços entre as fibras da PTL. Em contraste, para catalisadores com baixa condutividade eletrônica, o aumento da quantidade de catalisador não contribui significativamente para o número de sítios ativos, pois as partículas isolantes podem limitar o transporte eletrônico e a resistência através do plano da camada catalítica torna-se significativa devido ao aumento da sua espessura.

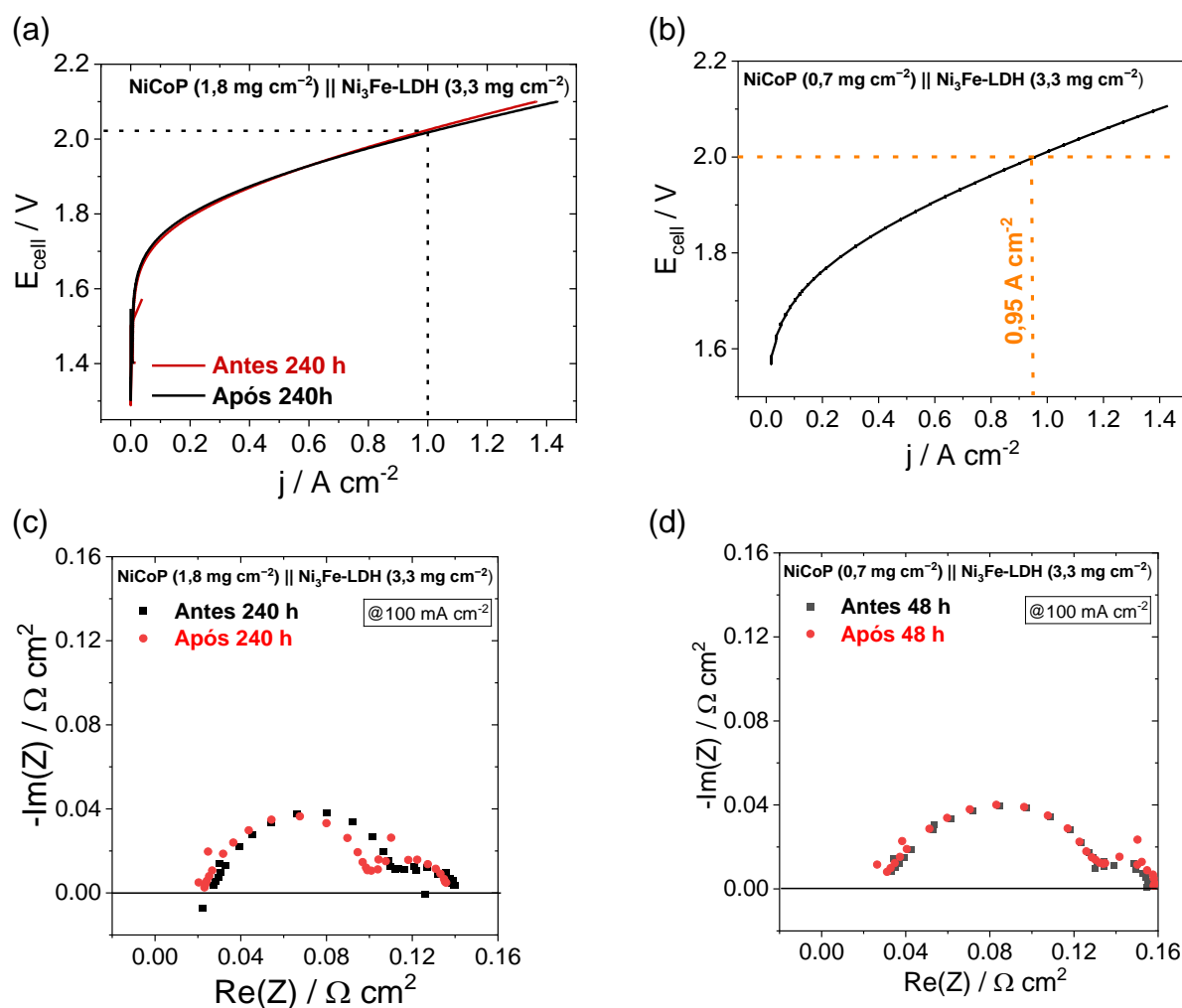


FIGURA 3.20 – (a) Curvas de polarização a 5 mV s^{-1} para a célula NiCoP ($1,8 \text{ mg cm}^{-2}$) || Ni₃Fe-LDH ($3,3 \text{ mg cm}^{-2}$) antes (vermelho) e após (preto) o teste de estabilidade de 240 h. (b) Curva de polarização da célula NiCoP ($0,7 \text{ mg cm}^{-2}$) || Ni₃Fe-LDH ($3,3 \text{ mg cm}^{-2}$) antes do teste de estabilidade. Gráficos de Nyquist da célula de eletrólise a 100 mA cm^{-2} para as cargas de (c) $1,8 \text{ mg cm}^{-2}$ e (d) $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$.

3.2.3 – Análise *post-mortem* da célula de eletrólise AEMWE NiCoP (1,8 mg cm⁻²) || Ni₃Fe-LDH (3,3 mg cm⁻²)

Na FIGURA B.2 do APÊNDICE B, encontra-se a fotografia do catalisador catódico, da membrana e do catalisador anódico após a desmontagem da célula ao final do teste de 240 h, onde foi verificada a oxidação da camada de Ni₃Fe-LDH, alterando sua cor inicial amarelo-alaranjada para preta, conforme já relatado anteriormente por outro trabalho⁹⁵. Ademais, partículas pretas provenientes do lado catódico também foram observadas na membrana, que podem ser tanto oriundas da compressão da célula quanto da lixiviação do material catalítico durante a sua operação.

Para a célula de eletrólise AEMWE contendo o catodo de NiCoP eletrodepositado (com carga de 1,8 mg cm⁻²) e o anodo de Ni₃Fe-LDH (com carga de 3,3 mg cm⁻²) sob 240 h de operação a 1 A cm⁻², foram feitas análises de MEV-EDX nas regiões centrais e de borda dos catalisadores bem como a análise da dissolução do catalisador por meio de ensaios de ICP-MS do eletrólito. As micrografias do catalisador NiCoP nas regiões de centro e borda do eletrodo, mostradas nas FIGURAS 3.21a-b, respectivamente, revelam a morfologia globular do catalisador depositado sobre as fibras do CP. Após a eletrólise, foram observadas estruturas irregulares semelhantes a nanoflocos de hidróxidos (FIGURAS 3.21c-d). Essas estruturas se originam a partir dos íons hidroxila formados na reação catódica, como indicado pela detecção de K no mapeamento EDX mostrado na FIGURA 3.21e. Além do K, também foi observada a presença Fe por essa técnica, que pode ser atribuído tanto à lixiviação do catalisador anódico quanto à presença de impurezas no eletrólito¹³⁶. Quanto ao mapeamento por EDX do catalisador de Ni₃Fe-LDH, nota-se a detecção de Ni e de Fe, além de K, proveniente do eletrólito alcalino, e de Co, sugerindo a dissolução desse elemento do catalisador catódico e sua subsequente adsorção na camada anódica (FIGURA B.3 do APÊNDICE B). A perda de material catalítico do cátodo e do ânodo foi corroborada pela análise de ICP-MS, na qual os elementos constituintes do catalisador catódico (Ni, Co e P) foram quantificados nos compartimentos do anólito, do católito e do reservatório, mas não no KOH puro (FIGURA 3.21f). Os maiores teores desses elementos no anólito podem ser explicados pelo ambiente oxidativo no ânodo, que impede sua redeposição na camada catalítica, diferentemente do cátodo, onde a polarização negativa pode favorecer a deposição. Altos teores de fósforo nas alíquotas dos compartimentos

foram verificados, o que está de acordo com a análise de MEV–EDX do catodo antes e após o uso na célula de eletrólise (FIGURA 3.23), na qual houve a redução da composição em massa de P. Por outro lado, embora seja o principal elemento constituinte do catalisador NiCoP (vide as análises de EDX nas FIGURAS 3.22 e 3.23), a concentração de Co no eletrólito apresentou-se menor do que o dos demais elementos, possivelmente por conta da sua redeposição ser mais favorecida cineticamente do que os demais elementos¹³⁷. A lixiviação dos elementos em ambos os eletrodos pode estar associada à elevada densidade de corrente aplicada durante a operação prolongada (1 A cm^{-2}), bem como à operação em OCV, cuja dissolução é termodinamicamente favorável e pode ocorrer em taxas até uma ordem de grandeza maiores do que durante a polarização, conforme relatado por WANG et al. (2021)¹³⁸. Portanto, as concentrações mensuradas resultam de processos de dissolução durante o repouso, com a célula mantida em OCV, e durante a eletrólise devido à aplicação de potencial. A separação desses efeitos poderia ser realizada coletando-se alíquotas do eletrólito nos primeiros minutos do protocolo, ao final da etapa de OCV e no início do teste de estabilidade. Além dos elementos provenientes dos catalisadores anódico e catódico, observou-se o aumento da concentração de Na em todas as amostras após o teste na célula de eletrólise em fluxo (TABELA B.1 do APÊNDICE B), o qual é atribuído ao uso de hipofosfito de sódio como precursor de fósforo na síntese do NiCoP.

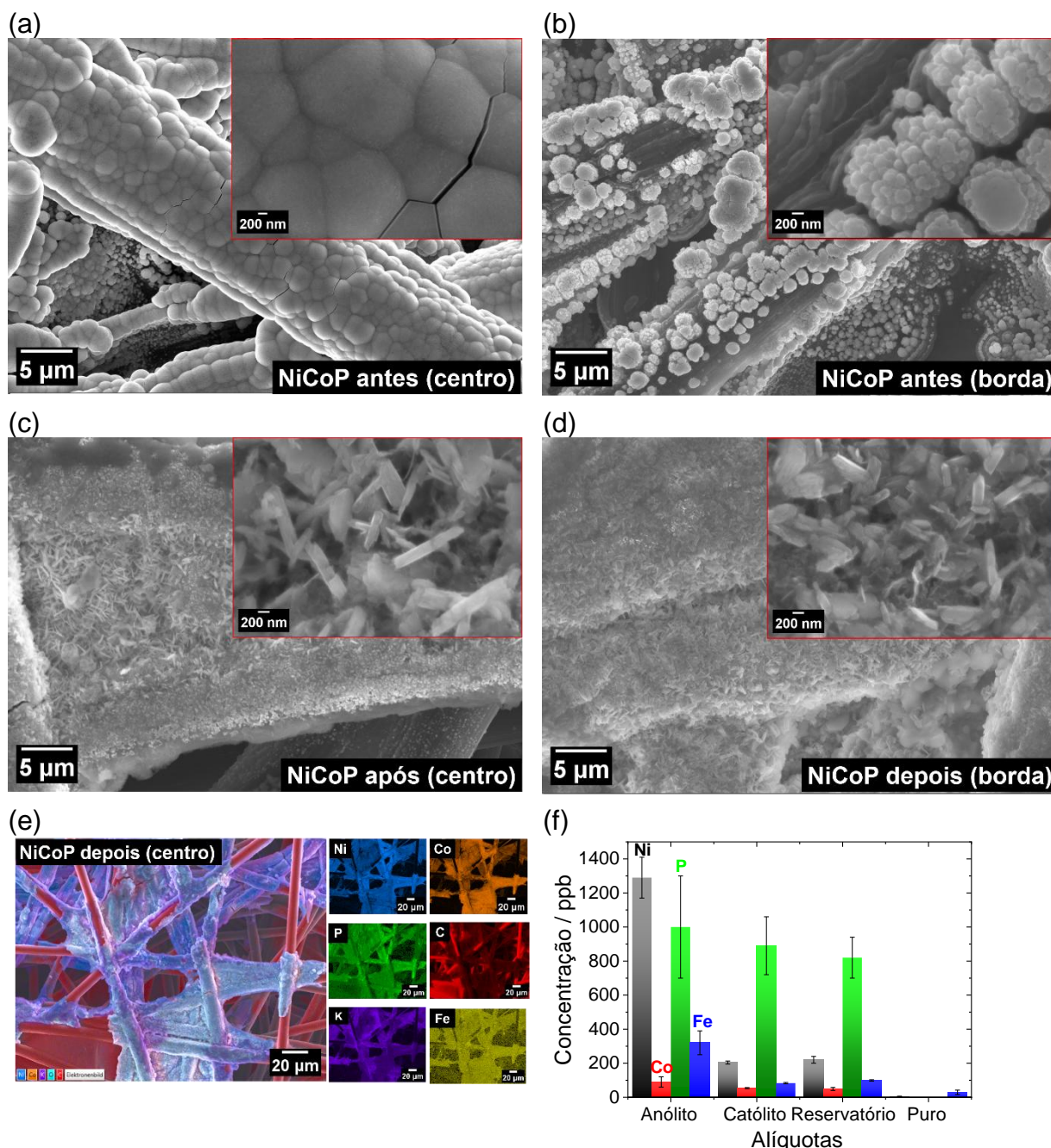


FIGURA 3.21 – Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador de NiCoP eletrodepositado em papel de carbono: (a) região central antes do uso na célula de eletrólise AEMWE; (b) região de borda antes do uso; (c) região central após uso; (d) região de borda após uso; (e) mapeamento de EDX do catalisador de NiCoP na região central após uso; e (f) análise de ICP-MS das concentrações de Ni, Co, P e Fe (em ppb) presentes nas alíquotas do anólito, do católito, do reservatório principal e do KOH puro.

Apesar da distribuição da camada catalítica ser mais pronunciada na borda, as composições atômicas médias de Ni, Co e P nas regiões central e de borda do CP antes da aplicação na célula são estatisticamente idênticas, não apresentando variações significativas de composição ao longo do eletrodo, conforme a FIGURA B.4 do APÊNDICE B. Além disso, embora o banho de eletrodeposição contenha maior

concentração do precursor de níquel do que do precursor de cobalto, observou-se novamente o mecanismo de codeposição anômala, que favoreceu a deposição de cobalto (metal menos nobre) em relação ao níquel (metal mais nobre)⁷⁴. Contudo, ao comparar as composições atômicas globais de Ni, Co e P nos substratos de SS e CP, mostradas na FIGURA 3.22b, observaram-se similaridades nas porcentagens atômicas de Co ($65,89 \pm 0,34$ % em CP; $68,20 \pm 2,24$ % em SS), mas não nas porcentagens atômicas de Ni ($12,13 \pm 0,30$ % em CP; $20,32 \pm 3,43$ % em SS) e de P ($21,97 \pm 0,03$ % em CP; $11,47 \pm 1,63$ % em SS). Como as condições de eletrodeposição do filme de NiCoP aplicadas são as mesmas em ambos os substratos, esse resultado sugere que a composição da camada catalítica eletrodepositada é influenciada pelo substrato, possivelmente devido à superfície do CP ser mais porosa e irregular do que a do SS. Diferenças de composição atômica em substratos distintos também foram relatadas por TAVALLAIE et al. (2024) no estudo da liga NiFeCu eletrodepositada sobre substratos de SS, aço carbono e grafite. Neste trabalho, os autores observaram que o substrato induziu mudanças morfológicas no depósito, afetando, por consequência, a atividade eletrocatalítica para RDH em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

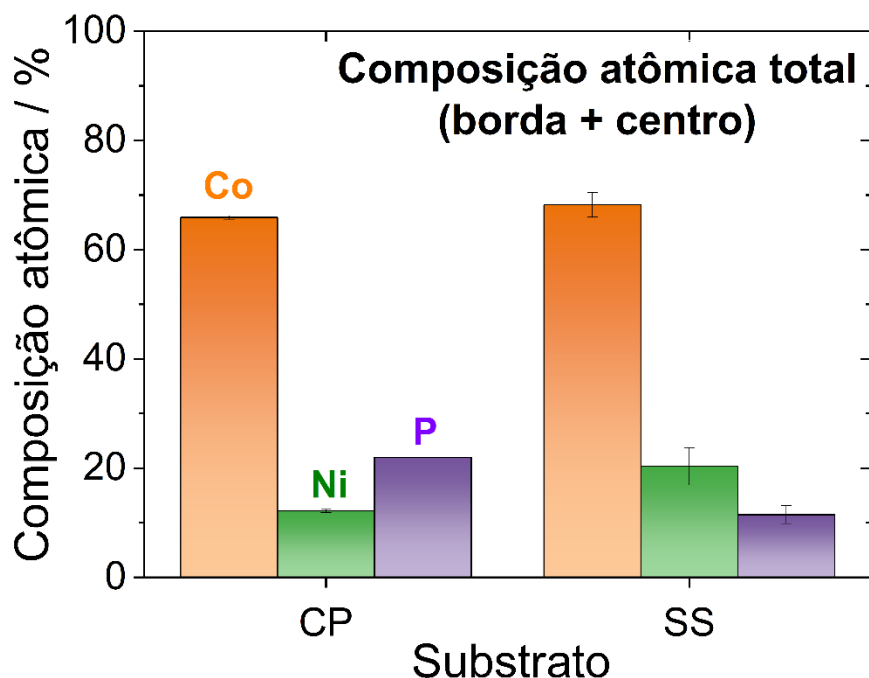


FIGURA 3.22 – Composição atômica total de Ni, Co e P em CP e em SS.

A FIGURA 3.23 mostra as composições médias em massa de Ni, Co e P para as regiões de borda e central do catalisador catódico, antes e após o uso na célula em fluxo tipo AEMWE. Em ambas as regiões, a composição em massa de Co e de P diminuiu após a operação da célula, o que está em consonância com as análises

de ICP-MS, nas quais foi verificada a presença desses elementos nas amostras de eletrólito pós-eletrólise. Para o Ni, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas dentro da mesma região do substrato. No entanto, foi observado um pequeno aumento em seu valor médio na região central após o uso, possivelmente devido à perda de Ni da camada catalítica anódica seguida da sua redeposição na camada catódica. Deve-se notar que a porcentagem de massa restante nessas amostras corresponde ao carbono (proveniente do substrato), oxigênio e, nas amostras pós-teste, ferro e potássio.

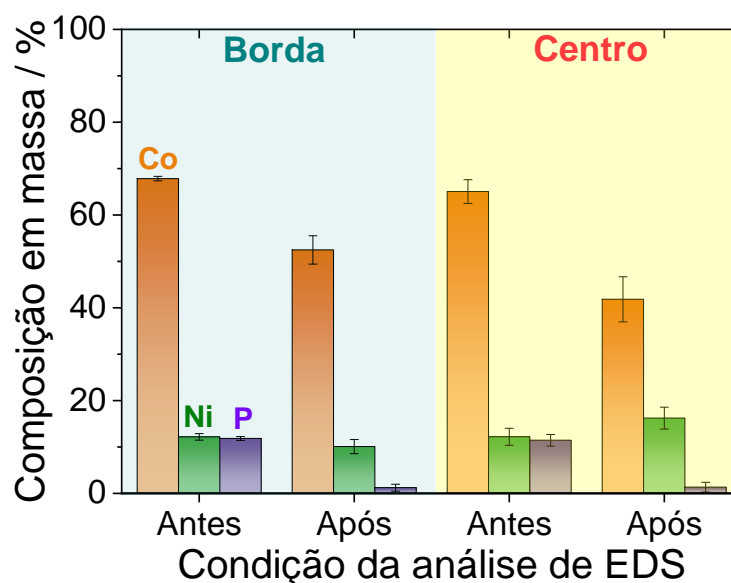


FIGURA 3.23 – Composições elementares médias (em % em massa) de Ni, Co e P determinadas por MEV-EDX nas regiões de borda e central, antes e após o teste em célula de eletrólise do tipo AEMWE. A composição remanescente corresponde a carbono (substrato), oxigênio, ferro e potássio.

Por fim, para o catalisador anódico $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (mostradas nas FIGURAS B.5a e B.5b do APÊNDICE B) revelam a presença do catalisador (cinza escuro) distribuído sobre as fibras de Ni (cinza claro). Não foram observadas diferenças morfológicas entre a região de borda e a região central, nem mudanças significativas nas composições atômicas médias de Ni e Fe (FIGURAS B.5c do APÊNDICE B). Esses resultados confirmam a homogeneidade da camada catalítica, consistente com o método de preparação por *spray-coating* automatizado.

3.2.4 – Comparação da performance dos catalisadores com a literatura

A FIGURA 3.24 apresenta os materiais catódicos e anódicos reportados na literatura para células unitárias de eletrólise da água do tipo AEMWE. A comparação é baseada nas densidades de corrente obtidas em determinados potenciais de célula para alguns fosfetos, sulfetos à base de NiCo e catalisadores heteroestruturados, juntamente com a célula investigada neste trabalho contendo o catalisador catódico NiCoP obtido nas condições otimizadas de eletrodeposição ($1,8 \text{ mg cm}^{-2}$) e catalisador anódico Ni₃Fe-LDH ($3,3 \text{ mg cm}^{-2}$). Como se pode ver, os resultados obtidos neste estudo demonstram desempenhos comparáveis aos reportados na literatura, embora os trabalhos selecionados empregem diferentes protocolos de avaliação eletroquímica, membranas de troca aniônica e temperaturas de operação (tipicamente 50 °C, 60 °C ou 75 °C), o que limita as comparações diretas. Além disso, conforme evidenciado neste estudo, a carga catalítica, tanto no ânodo quanto no cátodo (frequentemente não reportada na literatura), desempenha papel significativo no desempenho global do eletrolisador e deve ser cuidadosamente considerada em análises comparativas de sistemas AEMWE.

Uma análise mais detalhada dessa figura também revela que diversos sistemas reportados atingem altas densidades de corrente apenas em tensões de célula mais elevadas ou sob menores densidades de corrente aplicadas durante testes de estabilidade. Ademais, desempenhos semelhantes são frequentemente obtidos com o uso de catalisadores anódicos à base de metais nobres ou arquiteturas híbridas complexas. Em contraste, o sistema proposto neste trabalho baseia-se em catalisadores de metais de transição não nobres, com o cátodo preparado por um método simples de eletrodeposição, reforçando seu potencial futuro para aplicações escaláveis em eletrolisadores do tipo AEMWE.

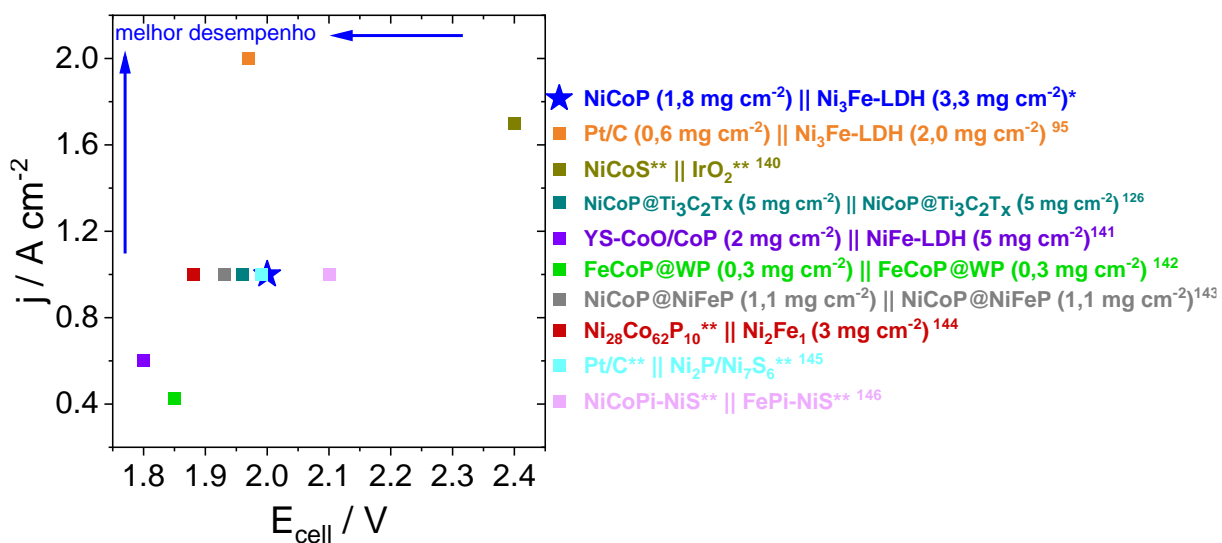


FIGURA 3.24 – Comparação do desempenho eletroquímico de diferentes materiais catódicos e anódicos aplicados em eletrolisadores do tipo AEMWE em termos da densidade de corrente (j) e do potencial de célula (E_{cell}).

*este trabalho

**não reportado

3.2.5 – Conclusões parciais

Nesta etapa do trabalho, catalisadores de NiCoP foram eletrodepositados com sucesso sobre substrato de papel de carbono e posteriormente aplicados em uma célula de eletrólise AEMWE, utilizando Ni₃Fe–LDH como ânodo em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹. O efeito catalítico do material foi comprovado a partir das suas curvas de polarização em relação à curva registrada para o substrato de papel de carbono sem NiCoP (branco), a qual atingiu apenas 0,10 A cm⁻² a 2 V. A análise por MEV–EDX evidenciou uma modificação morfológica do NiCoP eletrodepositado para uma estrutura do tipo nanofolhas, atribuída à adsorção de hidróxidos durante a operação, e a deposição preferencial de Co, metal menos nobre, na superfície do papel de carbono. Conforme observado por medições de ICP–MS, tanto os catalisadores catódicos quanto os anódicos sofrem lixiviação, o que pode ser em decorrência da operação em OCV e/ou durante a eletrólise prolongada a 1,0 A cm⁻² por 240 h. Nessa etapa, o potencial de célula (E_{cell}) inicial foi de 2,06 V, que aumentou nas primeiras 70 h do teste, não variou significativamente entre 70 h e 150 h e diminuiu a uma taxa de 171 $\mu\text{V h}^{-1}$ após 150 h, finalizando com 2,08 V. Assim, apesar dessa perda de material, o aumento do E_{cell} foi limitado a apenas 30 mV em relação ao valor inicial, indicando uma performance global praticamente estável ao longo das 240 h de eletrólise.

Comparando cargas catalíticas semelhantes de NiCoP, a redução da carga de Ni₃Fe–LDH resultou na diminuição da densidade de corrente de 0,90 para 0,54 A cm⁻² a 2,0 V, o que pode ser atribuído à menor quantidade de sítios ativos disponíveis para a RDO no ânodo. Em contrapartida, mantendo-se constante a carga de catalisador anódico (2,3 mg cm⁻²), o aumento da quantidade depositada de NiCoP para 2,9 mg cm⁻² apresentou variações menos pronunciadas ao longo das curvas de polarização, além de variações de potencial de célula mais brandas. Por outro lado, a redução da carga de NiCoP para 1,9 mg cm⁻², levou a mudanças significativas nas curvas de polarização após 50 h de uso, com potencial de célula registrado em aproximadamente 2,50 V após 200 h de operação.

Diante disso, os resultados obtidos demonstram o potencial dos catalisadores de NiCoP para aplicação em sistemas AEMWE, contribuindo para uma melhor compreensão do desempenho desses materiais em condições mais representativas da operação de eletrolisadores industriais em comparação com a investigação em células de três eletrodos. Além disso, a utilização de catalisadores

catódicos e anódicos à base de metais não nobres representa uma estratégia promissora para a redução dos custos associados à implementação de eletrolisadores AEMWE e à produção de hidrogênio verde.

Capítulo 4 – Conclusões

Esta dissertação demonstrou que catalisadores de NiCoP eletrodepositados apresentam atividade bifuncional para a eletrólise da água em meio alcalino, com desempenho significativamente mais relevante para a RDH do que para a RDO. A investigação do catalisador para a RDH mostrou fortes correlações entre as variáveis e as respostas eletroquímicas, possibilitando determinar um ponto estacionário onde foi obtido um $\eta_{10} = (113 \pm 2)$ mV. Não obstante, banhos com concentrações menores dos precursores de Co e de P, efeitos menos significativos do planejamento, resultaram num depósito com resposta eletroquímica estatisticamente semelhante à do ponto estacionário ($\eta_{10} = (121 \pm 9)$ mV). A estabilidade em densidade de corrente constante durante 50 h dessa última condição superou a do catalisador monometálico de CoP, sugerindo que a presença de níquel proporciona melhor estabilidade ao material.

A aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo AEMWE mostrou que o material apresenta atividade eletrocatalítica para a RDH. A melhor performance da célula foi obtida com uma maior carga de catalisador anódico ($3,3 \text{ mg cm}^{-2}$) onde foram atingidas $0,91 \text{ A cm}^{-2}$ e $0,95 \text{ A cm}^{-2}$ a 2 V com as cargas catódicas de $1,8$ e $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$, respectivamente. A análise por ICP-MS confirmou a lixiviação do material catalítico durante a operação, possivelmente associada a condições de circuito aberto e operação prolongada em densidades de corrente elevadas, mas não impactou significativamente no desempenho do sistema.

Os resultados evidenciam que os catalisadores de NiCoP são materiais promissores para a aplicação na RDH em meio alcalino, possibilitando o uso de alternativas mais baratas para a implementação de sistemas eletroquímicos mais sustentáveis para a produção de hidrogênio.

Capítulo 5 – Referências

1. RABÓCZKAY, T. Iniciação à Eletroquímica. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2020.
2. TICIANELLI, E.A. & GONZALEZ, E.R.: Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2.ed. São Paulo: Edusp, 2005.
3. ATKINS, P.W; JONES, L. & LAVERMAN, L. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 7ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.
4. BARD, A.J.; FAULKNER, E L.R. Electrochemical Methods. John Wiley and Sons, 1980.
5. Petrovic, S. (2021). Electrochemistry Crash Course for Engineers (1st ed. 2021.). Cham: Springer International Publishing.
6. ARCOS, J. M. M., & SANTOS, D. M. F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. Gases. 3: 25, 2023.
7. Anantharaj, S., & Noda, S. (2022). iR drop correction in electrocatalysis: everything one needs to know! Journal of Materials Chemistry A, 10(17), 9348–9354. <https://doi.org/10.1039/D2TA01393B>
8. Zheng, W. (2023). iR Compensation for Electrocatalysis Studies: Considerations and Recommendations. ACS Energy Letters, 8(4), 1952–1958. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.3c00366>
9. Banoth, P., Kandula, C., & Kollu, P. (2022). Introduction to Electrocatalysts. In Noble Metal-Free Electrocatalysts: New Trends in Electrocatalysts for Energy Applications. Volume 2 (Vol. 1432, pp. 1–37). American Chemical Society. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-2022-1432.ch001>
10. Tafel, J. Über Die Polarisation Bei Kathodischer Wasserstoffentwicklung. Zeitschrift für Phys. Chemie 1905, 50 (1), 641– 712, DOI: 10.1515/zpch-1905-5043.
11. Wei, C., & Xu, Z. J. (2018). The Comprehensive Understanding of as an Evaluation Parameter for Electrochemical Water Splitting. Small Methods, 2(11), 1800168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smtd.201800168>
12. Jung, S., McCrory, C. C. L., Ferrer, I. M., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2016). Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction. Journal of Materials Chemistry A, 4(8), 3068–3076. <https://doi.org/10.1039/C5TA07586F>
13. Wei, C., Sun, S., Mandler, D., Wang, X., Qiao, S. Z., & Xu, Z. J. (2019). Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity. Chemical Society Reviews, 48(9), 2518–2534. <https://doi.org/10.1039/C8CS00848E>
14. Emsley, J. (1999). Molecules at an Exhibition: Portraits of Intriguing Materials in Everyday Life. OUP Oxford.
15. Züttel, A., Schlapbach, L., & Borgschulte, A. (2008). History of Hydrogen. In Hydrogen as a Future Energy Carrier (pp. 7–21). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527622894.ch2>
16. Zohuri B. Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future. Springer; 2019.

17. IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global Hydrogen Outlook. 2024. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>>. Acesso em 20 mar. 2026.
18. VON ZUBEN, T. W., MOREIRA, D. E. B., GERMSCHIEDT, R. L., YOSHIMURA, R. G., DORRETTO, D. S., DE ARAUJO, A. B. S., SALLES, A. G., & BONACIN, J. A. (2022). Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years. In Journal of the Brazilian Chemical Society (Vol. 33, Issue 8, pp. 824–843). Sociedade Brasileira de Química. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220026>
19. Zhang, L., Jia, C., Bai, F., Wang, W., An, S., Zhao, K., Li, Z., Li, J., & Sun, H. (2024). A comprehensive review of the promising clean energy carrier: Hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) technologies. Fuel, 355, 129455. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129455>
20. HOWARTH RW, JACOBSON MZ. How green is blue hydrogen? Energy Sci Eng. 2021;9:1676–1687.
21. Speight, J. G. (2019). Chapter 15 - Hydrogen Production. In J. G. Speight (Ed.), Heavy Oil Recovery and Upgrading (pp. 657–697). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813025-4.00015-5>.
22. IEA. International Energy Agency. Carbon Capture, Utilisation and Storage. Disponível em: <<https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage#overview>>. Acesso em: 19 mar. 2026.
23. IEA (2025), Global Hydrogen Review 2025, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2025>, Licence: CC BY 4.0.
24. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 13: ação contra a mudança global do clima. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/13> . Acesso em: 23 mar. 2026.
25. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 7: energia acessível e limpa. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/7> . Acesso em: 23 mar. 2026.
26. GERMSCHIEDT, R. L., MOREIRA, D. E. B., YOSHIMURA, R. G., GASBARRO, N. P., DATTI, E., DOS SANTOS, P. L., & BONACIN, J. A. (2021). Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. In Advanced Energy and Sustainability Research (Vol. 2, Issue 10). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100093>.
27. BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Brasil gera 88% da sua energia elétrica a partir de fontes renováveis. Brasília, DF, 26 ago. 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/brasil-gera-88-da-sua-energia-eletrica-a-partir-de-fontes-renovaveis> . Acesso em: 20 mar. 2026.
28. BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional do Hidrogênio (PNH₂). Brasília, DF, [s.d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-nacional-do-hidrogenio-1> . Acesso em: 20 mar. 2026.
29. IEA (2025), Brazil 2025, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/brazil-2025>, Licence: CC BY 4.0

30. Kim, Y.; Yang, H. Hydrogen Purity: Influence of Production Methods, Purification Techniques, and Analytical Approaches. *Energies* 2025, 18, 741. <https://doi.org/10.3390/en18030741>
31. Cavaliere, P. (2023). *Water Electrolysis for Hydrogen Production*. Springer International Publishing. Doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-37780-8>.
32. Díaz-Coello, S., García, G., Arévalo, M. C., & Pastor, E. (2019). Precise determination of Tafel slopes by DEMS. Hydrogen evolution on tungsten-based catalysts in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12576–12582. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.151>.
33. Sabatier, P. Hydrogenations et De hydrogenations Par Catalyse. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1911, 44, 1984–2001.
34. Quaino, P., Juarez, F., Santos, E., & Schmickler, W. (2014). Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 846–854. <https://doi.org/https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96>
35. Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Kitchin, J., Chen, J. G., Pandalov, S., et al. (2005). Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J. Electrochem. Soc.* 152:J23. doi: 10.1149/1.1856988.
36. Yesupatham, M. S., Murugesan, R., Richard, D., Radhakrishnan, A., & Maruthapillai, A. (2026). Synergistic effects of metallic and non-metallic element-doped electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction: a review. *Nanoscale*, 18(13), 6812–6859. <https://doi.org/10.1039/D5NR04327A>.
37. Trasatti, S. (1972). Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 39, 163–184. doi: 10.1016/S0022-0728(72)80485-6.
38. Paidar, Martin and Bouzek, Karel. "8 Water electrolysis as an environmentally friendly source of hydrogen". Volume 1 *Hydrogen Production and Energy Transition*, edited by Marcel Van de Voorde, Berlin, Boston: De Gruyter, 2021, pp. 331-358. <https://doi.org/10.1515/9783110596250-016>.
39. Henkensmeier, D., Cho, W.-C., Jannasch, P., Stojadinovic, J., Li, Q., Aili, D., & Jensen, J. O. (2024). Separators and Membranes for Advanced Alkaline Water Electrolysis. *Chemical Reviews*, 124(10), 6393–6443. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00694>.
40. Tüysüz, H. (2024). Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production. *Accounts of Chemical Research*, 57(4), 558–567. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00709>
41. GUO, X., ZHU, H., & ZHANG, S. Overview of electrolyser and hydrogen production power supply from industrial perspective. *Int. J. Hydrogen Energy*. 49: 1048, 2024.
42. Phillips, R., & Dunnill, C. W. (2016). Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy storage as hydrogen gas. In *RSC Advances* (Vol. 6, Issue 102, pp. 100643–100651). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6ra22242k>.
43. Jensen, J. O., Chatzichristodoulou, C., Christensen, E., Bjerrum, N. J., & Li, Q. (2020). Intermediate Temperature Electrolysers. In K. Scott (Ed.), *Electrochemical Methods for Hydrogen Production* (pp. 253-285). Royal Society of Chemistry.

<https://doi.org/10.1039/9781788016049-00253>

44. Wang, J., Gao, Y., Kong, H., Kim, J., Choi, S., Ciucci, F., Hao, Y., Yang, S., Shao, Z., & Lim, J. (2020). Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: Operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 49, Issue 24, pp. 9154–9196). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0cs00575d>.
45. Mardle, P., Chen, B., & Holdcroft, S. (2023). Opportunities of Ionomer Development for Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis. *ACS Energy Letters*, 8(8), 3330–3342. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.3c01040>.
46. Kreider, M. E., Maldonado Santos, A. R., Clauser, A. L., Sweers, M. E., Hu, L., Volk, E. K., Chan, A.-L., Sugar, J. D., & Alia, S. M. (2025). Porous Transport Layers for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis: The Impact of Morphology and Composition. *ACS Electrochemistry*, 1(6), 897–909. <https://doi.org/10.1021/acselectrochem.4c00207>.
47. Lee, J. K., Seo, J. H., Lim, J., Park, S., & Jang, H. W. (2024). Best Practices in Membrane Electrode Assembly for Water Electrolysis. *ACS Materials Letters*, 6(7), 2757–2786. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00699>.
48. Titheridge, L., Sharma, S. K., Soisson, A., Roth, C., & Marshall, A. T. (2025). Recent advances in understanding catalyst coated membranes vs catalyst coated substrates for AEM electrolyzers. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 49). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101607>.
49. Miller, H. A., Bouzek, K., Hnat, J., Loos, S., Bernäcker, C. I., Weißgärber, T., Röntzsch, L., & Meier-Haack, J. (2020). Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: A review of recent developments in critical materials and operating conditions. In *Sustainable Energy and Fuels* (Vol. 4, Issue 5, pp. 2114–2133). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9se01240k>.
50. Chen, N., Paek, S. Y., Lee, J. Y., Park, J. H., Lee, S. Y., & Lee, Y. M. (2021). High-performance anion exchange membrane water electrolyzers with a current density of 7.68 A cm⁻² and a durability of 1000 hours. *Energy & Environmental Science*, 14(12), 6338–6348. <https://doi.org/10.1039/D1EE02642A>.
51. Thissen, N., Hoffmann, J., Tigges, S., Vogel, D. A. M., Thoede, J. J., Khan, S., Schmitt, N., Heumann, S., Etzold, B. J. M., & Mechler, A. K. (2024). Industrially Relevant Conditions in LabScale Analysis for Alkaline Water Electrolysis. *ChemElectroChem*, 11(1). <https://doi.org/10.1002/celec.202300432>.
52. Karacan, C., Lohmann-Richters, F. P., Keeley, G. P., Scheepers, F., Shviro, M., Müller, M., Carmo, M., & Stolten, D. (2022). Challenges and important considerations when benchmarking single-cell alkaline electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(7), 4294–4303. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.068>.
53. Li, D., Motz, A. R., Bae, C., Fujimoto, C., Yang, G., Zhang, F. Y., Ayers, K. E., & Kim, Y. S. (2021). Durability of anion exchange membrane water electrolyzers. *Energy and Environmental Science*, 14(6), 3393–3419. <https://doi.org/10.1039/d0ee04086j>.
54. Ye, F., Yang, Y., Liu, P., Feng, Y., Cao, Y., Cao, D., Ta, L., Ma, X., & Xu, C. (2022). In-situ porous flake heterostructured NiCoP/Ni foam as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 423. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140578>.

55. Hradecna, K., Hubina, A., Hnat, J., & Bouzek, K. (2026). Ionomer–catalyst interaction in the catalyst layer for alkaline membrane water electrolysis. In *Current Opinion in Chemical Engineering* (Vol. 51). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2025.101220>.
56. Lei, J., Wang, Z., Zhang, Y., Ju, M., Fei, H., Wang, S., Fu, C., Yuan, X., Fu, Q., Farid, M. U., Kong, H., An, A. K., Deng, R., Liu, F., & Wang, J. (2024). Understanding and resolving the heterogeneous degradation of anion exchange membrane water electrolysis for large-scale hydrogen production. In *Carbon Neutrality* (Vol. 3, Issue 1). Springer. <https://doi.org/10.1007/s43979-024-00101-y>.
57. Berlinger, S. A., McCloskey, B. D., & Weber, A. Z. (2021). Probing Ionomer Interactions with Electrocatalyst Particles in Solution. *ACS Energy Letters*, 6(6), 2275–2282. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00866>.
58. Shu, S., Zhu, D., Wang, X., Sun, J., Wang, J., Ling, Q., Zhou, Z., Chen, Y., & Wu, P. (2025). High-performance $\text{Co}_4\text{S}_3\text{-MnS-MoS}_2\text{@CC}$ catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 13(23), 17740–17747. <https://doi.org/10.1039/D5TA01698C>.
59. Zhang, L., Wang, T., Sun, L., Sun, Y., Hu, T., Xu, K., & Ma, F. (2017). Hydrothermal synthesis of 3D hierarchical $\text{MoSe}_2\text{/NiSe}_2$ composite nanowires on carbon fiber paper and their enhanced electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37), 19752–19759. <https://doi.org/10.1039/C7TA05352E>.
60. MEDINA, MARINA ; CORRADINI, PATRICIA ; MASCARO, LUCIA . Facile One-Step Electrodeposition Fabrication of Amorphous MoS_2 Catalysts in Titanium for Hydrogen Evolution Reaction. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 30, p. 2110-2118, 2019.
61. PLETCHER, D. & WALSH, F.C. *Industrial Electrochemistry*. 2^a ed. Londres: Chapman and Hall, 1990.
62. PROTSENKO, V., & DANILOV, F. (2020). Current Trends in Electrodeposition of Electrocatalytic Coatings. In: INAMUDDIN; BODDULA, R.; ASIRI, A. M. (ed.) *Methods for Electrocatalysis: Advanced Materials and Allied Applications* (pp. 263–299).
63. P. Sebastián, V. Climent, J.M. Feliu, E. Gómez. *Ionic Liquids in the Field of Metal Electrodeposition*, Editor(s): Klaus Wandelt, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 2018, Pages 690-700.
64. Liu, R., Chen, L., Mo, F., Song, H., Yang, G., Chen, C., Wu, X., Huang, Y., & Fan, Z. (2023). Porous Cobalt-nickel phosphides prepared from Al-doped NiCo-LDH precursors for supercapacitor and electrocatalysis applications. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140545. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140545>.
65. Yeh, C. L.; Huang, Y. J.; Chen, H. T.; Tsai, H.; Li, A. C. T.; Lee, C. P.; Ho, K. C. Hierarchical pompon-like cobalt phosphide as a platinum-free electrocatalyst for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. C* 2022, 10, 17216– 17224, DOI: 10.1039/D2TC03435B
66. Sciuto AM, Wong BJ, Martens ME, Hoard-Fruchey H, Perkins MW. Phosphine toxicity: a story of disrupted mitochondrial metabolism. *Ann N Y Acad Sci*. 2016

Jun;1374(1):41-51. doi: 10.1111/nyas.13081. Epub 2016 May 24. PMID: 27219283; PMCID: PMC4975009.

67. Z.Pu, T.Liu, I. S.Amiinu, R.Cheng, P.Wang, C.Zhang, P.Ji, W.Hu, J.Liu, S.Mu, Transition-Metal Phosphides: Activity Origin, Energy-Related Electrocatalysis Applications, and Synthetic Strategies. *Adv. Funct. Mater.*2020, 30, 2004009. <https://doi.org/10.1002/adfm.202004009>.
68. Sun, Z., Zhu, M., Lv, X., Liu, Y., Shi, C., Dai, Y., Wang, A., & Majima, T. (2019). Insight into iron group transition metal phosphides (Fe₂P, Co₂P, Ni₂P) for improving photocatalytic hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246, 330–336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.072>.
69. Shi, Y., & Zhang, B. (2016). Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. *Chemical Society Reviews*, 45(6), 1529–1541. <https://doi.org/10.1039/C5CS00434A>
70. Yoon, S.J.; Lee, S.J.; Kim, M.H.; Park, H.A.; Kang, H.S.; Bae, S.-Y.; Jeon, I.-Y. Recent Tendency on Transition-Metal Phosphide Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Nanomaterials* 2023, 13, 2613. <https://doi.org/10.3390/nano13182613>.
71. Wygant, B. R., Kawashima, K., & Mullins, C. B. (2018). Catalyst or Precatalyst? The Effect of Oxidation on Transition Metal Carbide, Pnictide, and Chalcogenide Oxygen Evolution Catalysts. *ACS Energy Letters*, 3(12), 2956–2966. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b01774>.
72. Jin, S. (2017). Are Metal Chalcogenides, Nitrides, and Phosphides Oxygen Evolution Catalysts or Bifunctional Catalysts? In *ACS Energy Letters* (Vol. 2, Issue 8, pp. 1937–1938). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00679>
73. Liu, B., Lan, X., Zhong, Q., & Wang, T. (2024). Metal Phosphide: An Atypical Catalytic Site. In *ACS Catalysis* (Vol. 14, Issue 2, pp. 757–775). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05160>.
74. Brenner A (1963) *Electrodeposition of alloys, vol I*. Academic Press, New York
75. Abner Brennert Dwight Coucht, B. E., & Kellogg Williams, E. (1950). *Electrodeposition of Alloys of Phosphorus with Nickel or Cobalt* (Vol. 44).
76. Brenner A (1963) *Electrodeposition of alloys, vol II*. Academic Press, New York
77. ORDINE, A.P.; DÍAZ, S.L.; MARGARIT, I.C.P.; BARCIA, O.E. & MATTOS, O.R. Electrochemical study on Ni–P electrodeposition, *Electrochim. Acta*. 51: 1480, 2006.
78. HARRIS, T. M. & DANG, Q. D. The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 140: 81, 1993.
79. LI, R.; LI, Y.; YANG, P.; WANG, D.; XU, H.; WANG, B.; MENG, F.; ZHANG, J.; AN, M. Electrodeposition: synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water. *J. Energy Chem.* 57: 547, 2021.
80. Chai, L., Liu, S., Pei, S., & Wang, C. (2021). Electrodeposited amorphous cobalt-nickel-phosphidederived films as catalysts for electrochemical overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129686>.
81. Jiang, K., Li, J., Zheng, Z., Zhang, T., Wang, G., Shi, C., & Hou, X. (2024).

Bimetallic Phosphide NiCoP Electrocatalyst Synthesized by One-Step Electrodeposition for Efficient Hydrogen Evolution in Acidic and Alkaline Solution. *ACS Applied Energy Materials*, 7(18), 7895–7905. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c01497>.

82. Xing, J., Li, H., Ming-Cheng Cheng, M., Geyer, S. M., & Ng, K. Y. S. (2016). Electro-synthesis of 3D porous hierarchical Ni–Fe phosphate film/Ni foam as a high-efficiency bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(36), 13866–13873. <https://doi.org/10.1039/C6TA05952J>.

83. Pei, Y., Yang, Y., Zhang, F., Dong, P., Baines, R., Ge, Y., Chu, H., Ajayan, P. M., Shen, J., & Ye, M. (2017). Controlled Electrodeposition Synthesis of Co-Ni-P Film as a Flexible and Inexpensive Electrode for Efficient Overall Water Splitting. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(37), 31887–31896. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b09282>.

84. Wang, G., Zhang, H., & Xiang, J. (2024). Component regulation in flower-like Fe_xCoNiP/C nanohybrids as bifunctional efficient electrocatalysts for overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 500. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144751>

85. Kamel, M. M., Abd-Allah, A. A., Alhadhrami, A., Ibrahim, M. M., Anwer, Z. M., Shata, S. S., & Mostafa, N. Y. (2025). Ni–Mo nanostructure alloys as effective electrocatalysts for green hydrogen production in an acidic medium. *RSC Advances*, 15(2), 1344–1357. <https://doi.org/10.1039/D4RA08619H>.

86. Hnát, J., Durovič, M., Bystron, T., Strečková, M., & Bouzek, K. (2025). Electrodeposition as an attractive method of NiCoP cathode catalyst for alkaline membrane water electrolysis production. <https://doi.org/10.5281/zenodo.15682546>

87. Manhas Verbi Pereira, F., Castro Castilho, J. P., Fernandes Andrade, D., da SILVA FERREIRA, D., Babos, D., Pereira Filho, E., Hilário, F., & Câmara Costa, vinicius. (2026). Design of Experiments (DoE) Material didático da disciplina Quimiometria 1, Edição 2026.1 . Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.18775578>

88. PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. Aplicação de Programa Computacional Livre em Planejamento de Experimentos: Um Tutorial. *Quim. Nova*, Vol. 41, No. 9, 1061-1071, 2018.

89. Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 652(1–2), 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>

90. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; Como fazer experimentos, Bookman: Porto Alegre, 2010.

91. Montgomery, D. C., & Runger, G. C. (2013). Applied statistics and probability for engineers (6th ed.). John Wiley & Sons.

92. Myers, R. H.; Montgomery, D. C.; Anderson-Cook, C. M.; Response surface methodology process and product optimization using designed experiments, Wiley: Hoboken, 2009.

93. Box, G. E. P., & Wilson, K. B. (1951). On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 13(1), 1–38. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1951.tb00067>.

94. Almeida, E. R. V., Melo, A. S., Lima, A. S., Lemos, V. A., Oliveira, G. S., Cletche, C. F., Souza, A. S., & Bezerra, M. A. (2025). A review of the use of central composite design in the optimization of procedures aiming at food chemical analysis. *Food Chemistry*, 480. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.143849>

95. Galkina, I., Faid, A. Y., Jiang, W., Scheepers, F., Borowski, P., Sunde, S., Shviro, M., Lehnert, W., & Mechler, A. K. (2024). Stability of Ni–Fe-Layered Double Hydroxide Under Long-Term Operation in AEM Water Electrolysis. *Small*, 20(26). <https://doi.org/10.1002/sml.202311047>.
96. Jiang, W., Faid, A. Y., Gomes, B. F., Galkina, I., Xia, L., Lobo, C. M. S., Desmau, M., Borowski, P., Hartmann, H., Maljusch, A., Besmehn, A., Roth, C., Sunde, S., Lehnert, W., & Shviro, M. (2022). Composition-Dependent Morphology, Structure, and Catalytical Performance of Nickel–Iron Layered Double Hydroxide as Highly-Efficient and Stable Anode Catalyst in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Advanced Functional Materials*, 32(38). <https://doi.org/10.1002/adfm.202203520>.
97. T. Malkow, A. Pilenga, G. Tsotridis, G. De Marco, EU Harmonised Polarisation Curve Test Method for Low-Temperature Water Electrolysis, Publications Office of the European Union, Luxembourg 2018.
98. Fareed, I., Khan, M. D., Firdous, M., Maqsood, T., Farooq, M. ul H., Tahir, M., Butt, F. K., Zou, J. J., & Du, S. (2025). Fundamentals and Perspectives on Materials for Bifunctional Electrocatalysis. In *Advanced Science* (Vol. 12, Issue 38). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/advs.202509902>.
99. Yan, Y., Xia, B. Y., Zhao, B., & Wang, X. (2016). A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 4, Issue 45, pp. 17587–17603). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/C6TA08075H>.
100. Cao, Q., Su, W., Liu, H., Feng, C., & Zhou, Q. (2024). Nickel-cobalt phosphide nanowires as precatalysts for surface reconstruction to prepare durable and efficient OER catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 952, 117928. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117928>
101. van der Heijden, O., Park, S., Vos, R. E., Eggebeen, J. J. J., & Koper, M. T. M. (2024). Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. *ACS Energy Letters*, 9(4), 1871–1879. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.4c00266>
102. Shinagawa T, Garcia-Esparza AT, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep* 2015;5:13801. <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
103. He, Y., Cui, Y., Zhao, Z., Chen, Y., Shang, W., & Tan, P. (2023). Strategies for bubble removal in electrochemical systems. In *Energy Reviews* (Vol. 2, Issue 1). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2023.100015>
104. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference of Chemical and Physical Data, 85th ed Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press LLC: Boca Raton, FL. 2004. 2712 pp.
105. Tovar-Oliva, M. S., & Tudela, I. (2024). Electrodeposition of nano- and micro-materials: Advancements in electrocatalysts for electrochemical applications. *Results in Engineering*, 24, 103285. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103285>.
106. Goldstein, J.; Newbury, D.E.; Joy, D.C.; Lyman, C.E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J.R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017.

107. Carneiro-Neto, E. B., Lopes, M. C., & Pereira, E. C. (2016). Simulation of interfacial pH changes during hydrogen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 765, 92–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.09.029>.
108. Oldham, K. B. (1981). EDGE EFFECTS IN SEMIINFINITE DIFFUSION. In J. Electroanal. Chem (Vol. 122). Elsevier Sequoia S.A. Cope, D. K. (n.d.). The edge effect for planar electrodes. In *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Vol. 439).
109. L. Wang, J. Sun, Molybdenum modified AISI 304 stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell, *J. Renew. Sustain. Energy*. 5 (2) (2013) 021407, <https://doi.org/10.1063/1.4798437>.
110. Darband, G. B., Aliofkhazraei, M., Hyun, S., Rouhaghdam, A. S., & Shanmugam, S. (2019). Electrodeposited NiCoP hierarchical nanostructure as a cost-effective and durable electrocatalyst with superior activity for bifunctional water splitting. *Journal of Power Sources*, 429, 156–167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.050>.
111. Pillai, A. M., Rajendra, A., & Sharma, A. K. (2012). Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: An in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions. *Journal of Coatings Technology and Research*, 9(6), 785–797. <https://doi.org/10.1007/s11998-012-9411-0>.
112. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd English.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, 1974.
113. Jia Y, Li Y, Zhang Q, et al. Deactivation mechanism for water splitting: Recent advances. *Carbon Energy*. 2024;6:e528. doi:10.1002/cey2.528.
114. Faid, A.Y. and Sunde, S. (2022), Anion Exchange Membrane Water Electrolysis from Catalyst Design to the Membrane Electrode Assembly. *Energy Technol.*, 10: 2200506. <https://doi.org/10.1002/ente.202200506>.
115. Hall, D. S., Bock, C., & MacDougall, B. R. (2013). The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(3), F235. <https://doi.org/10.1149/2.026303jes>.
116. Medrano-Banda, A., Guehl, J., Kéranguéven, G., Oshchepkov, A., Savinova, E., & Bonnefont, A. (2024). Dual-path glucose electrooxidation reaction on Ni(OH)₂/NiOOH catalysts in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 476, 143692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143692>
117. Bernardini, M., Comisso, N., Davolio, G., & Mengoli, G. (1998). Formation of nickel hydrides by hydrogen evolution in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 442(1), 125–135. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00492-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00492-0).
118. Behl, W. K., & Toni, J. E. (1971). Anodic oxidation of cobalt in potassium hydroxide electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 31(1), 63–75. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80043-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80043-8).
119. Sheng, M.; Yang, Y.; Bin, X.; Que, W. One-Step Electrochemical Synthesis and Surface Reconstruction of NiCoP as an Electrocatalyst for Bifunctional Water Splitting. *Materials* 2023, 16, 1529. <https://doi.org/10.3390/ma16041529>.

120. Das, J. K., Samantara, A. K., Satyarthi, S., Rout, C. S., & Behera, J. N. (2020). Three-dimensional NiCoP hollow spheres: an efficient electrode material for hydrogen evolution reaction and supercapacitor applications. *RSC Advances*, 10(8), 4650–4656. <https://doi.org/10.1039/C9RA09714G>.
121. Wang, G., Zhang, H., & Xiang, J. (2024). Component regulation in flower-like Fe_xCoNiP/C nanohybrids as bifunctional efficient electrocatalysts for overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 500. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144751>
122. Yan, G., Zhang, X., & Xiao, L. (2019). Prussian blue analogues-derived bimetallic phosphide hollow nanocubes grown on Ni foam as water splitting electrocatalyst. *Journal of Materials Science*, 54(9), 7087–7095. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03362-6>
123. Silva, A. B., Medina, M., Goulart, L. A., & Mascaro, L. H. (2024). One-step electrodeposited nickel phosphide electrode for pH-universal electrochemical hydrogen production. *Electrochimica Acta*, 475. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143679>
124. Yan, G., Zhang, X., & Xiao, L. (2019). Prussian blue analogues-derived bimetallic phosphide hollow nanocubes grown on Ni foam as water splitting electrocatalyst. *Journal of Materials Science*, 54(9), 7087–7095. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03362-6>
125. Chen, T., Qian, M., Tong, X., Liao, W., Fu, Y., Dai, H., & Yang, Q. (2021). Nanosheet self-assembled NiCoP microflowers as efficient bifunctional catalysts (HER and OER) in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(58), 29889–29895. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.121>
126. Kim, I. T., Kim, T. H., Moon, S. J., Park, G. D., & Park, Y. S. (2025). Yolk–shell structured microspheres consisting of CoO/CoP hetero-interfaced nanocomposites as highly active hydrogen evolution reaction electrocatalysts for AEM electrolyzer stacks. *Journal of Materials Chemistry A*, 13(19), 13763–13775. <https://doi.org/10.1039/D4TA07211A>
127. Ma, B., Yang, Z., Chen, Y., & Yuan, Z. (2019). Nickel cobalt phosphide with three-dimensional nanostructure as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline electrolytes. *Nano Research*, 12(2), 375–380. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2226-2>
128. Zhou, Q., & Wang, D. (2022). 3D nanoporous NiCoP as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *New Journal of Chemistry*, 46(16), 7490–7496. <https://doi.org/10.1039/d2nj00512c>
129. Lu, C., An, W., Shen, T., Cao, T., Gao, Y., Wang, K., Wong, Y., Cao, C., Wang, C., Huang, G., & Xu, S. (2024). Fabrication of NiCoP/NiCo₂S₄ heterostructure for robust electrochemical hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 77, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.108>
130. Zhang, Z., Baudy, A., Testino, A., & Gubler, L. (2024). Cathode Catalyst Layer Design in PEM Water Electrolysis toward Reduced Pt Loading and Hydrogen Crossover. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(18), 23265–23277. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01827>.
131. Kim, C., & Jang, I. (2025). Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Diagnostics in Fuel Cells, Electrolyzers, and Batteries. In

ChemElectroChem (Vol. 12, Issue 11). John Wiley and Sons Inc.
<https://doi.org/10.1002/celec.202500005>.

132. Periasamy, A. P., Clament Sagaya Selvam, N., & Devadas, B. (2026). Addressing degradation and durability challenges in anion exchange membranes for advancing anion exchange membrane water electrolyzers. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 51, 101226.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coche.2026.101226>.

133. Yassin, K., Attias, R., Tsur, Y., & Dekel, D. R. (2025). Identifying and Quantifying Loss Sources in Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers. *ACS Electrochemistry*, 1(5), 655–666. <https://doi.org/10.1021/acselectrochem.4c00156>.

134. de Groot, M. T. (2023). Alkaline water electrolysis: with or without iron in the electrolyte? In *Current Opinion in Chemical Engineering* (Vol. 42). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100981>.

135. Kreider, M. E., Yu, H., Osmieri, L., Parimuha, M. R., Reeves, K. S., Marin, D. H., Hannagan, R. T., Volk, E. K., Jaramillo, T. F., Young, J. L., Zelenay, P., & Alia, S. M. (2024). Understanding the Effects of Anode Catalyst Conductivity and Loading on Catalyst Layer Utilization and Performance for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *ACS Catalysis*, 14(14), 10806–10819.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02932>.

136. Márquez, R. A., Kawashima, K., Son, Y. J., Castelino, G., Miller, N., Smith, L. A., Chukwunke, C. E., & Mullins, C. B. (2023). Getting the Basics Right: Preparing Alkaline Electrolytes for Electrochemical Applications. *ACS Energy Letters*, 8(2), 1141–1146. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.2c02847>.

137. Fan, C., & Piron, D. L. (1996). Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities. *Electrochimica Acta*, 41(10), 1713–1719. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00488-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00488-2).

138. Wang, Z., Zheng, Y. R., Montoya, J., Hochfilzer, D., Cao, A., Kibsgaard, J., Chorkendorff, I., & Nørskov, J. K. (2021). Origins of the Instability of Nonprecious Hydrogen Evolution Reaction Catalysts at Open-Circuit Potential. *ACS Energy Letters*, 6, 2268–2274. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00876>.

139. Tavallaie, M. M., Alizadeh, M., & Pashangeh, S. (2024). Effects of substrate materials and electrodeposition parameters on hydrogen evolution reaction of Ni–Cu–Fe coatings. *International Journal of Hydrogen Energy*, 77, 1117–1132.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.343>.

140. Guo, W., Kim, J., Kim, H., & Ahn, S. H. (2021). Direct electrodeposition of Ni-Co-S on carbon paper as an efficient cathode for anion exchange membrane water electrolyzers. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 1918–1931.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.5875>

141. Hong, W. T., Nguyen, D. N., Kim, J., Ha, Y., Koh, J. H., Yu, X., Kim, T.-H., Jin, K., Sim, U., Choe, W.-S., Shin, H., Lee, J. Y., & Kim, J. K. (2025). Epitaxially Grown Bimetallic Phosphide With High Activity and Durability for Bifunctional Alkaline Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Advanced Functional Materials*, n/a(n/a), e21020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202521020>.

142. Balu, R., Devendrapandi, G., Gnanasekaran, L., Karthika, P. C., Abd-Elkader, O. H., Kim, W. K., Minnam Reddy, V. R., Kapoor, M., Singh, S., & Lavanya, M.

(2024). Dahlia ball shape bimetallic phosphide-tungsten phosphide composite for anion-exchange membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 90, 1378–1389.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.043>.

143. Zhao, Y., Sun, M., Wen, Q., Wang, S., Han, S., Huang, L., Cheng, G., Liu, Y., & Yu, L. (2022). Homologous NiCoP@NiFeP heterojunction array achieving high-current hydrogen evolution for alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(18), 10209– 10218.

<https://doi.org/10.1039/D2TA01233B>.

144. Kim, T., Yeo, K.-R., Kim, H., Lee, J., & Kim, S.-K. (2025). Impact of Phosphide–Phosphate Ratio on NiCoP Catalysts for Hydrogen Evolution in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *International Journal of Energy Research*, 2025(1), 6685212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/er/6685212>.

145. Wang, F.-L., Xu, N., Yu, C.-J., Xie, J.-Y., Dong, B., Zhang, X.-Y., Dong, Y.-W., Zhou, Y.-L., & Chai, Y.-M. (2023). Porous heterojunction of Ni₂P/Ni₇S₆ with high crystalline phase and superior conductivity for industrial anion exchange membrane water electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 330, 122633.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122633>

146. Guo, L., Xie, J., Chen, S., He, Z., Liu, Y., Shi, C., Gao, R., Pan, L., Huang, Z.-F., Zhang, X., & Zou, J.-J. (2024). Self-supported crystalline-amorphous composites of metal phosphate and NiS for highperformance water electrolysis under industrial conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 340, 123252.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123252>

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados e dados complementares da otimização da eletrodeposição do catalisador NiCoP por planejamento fatorial

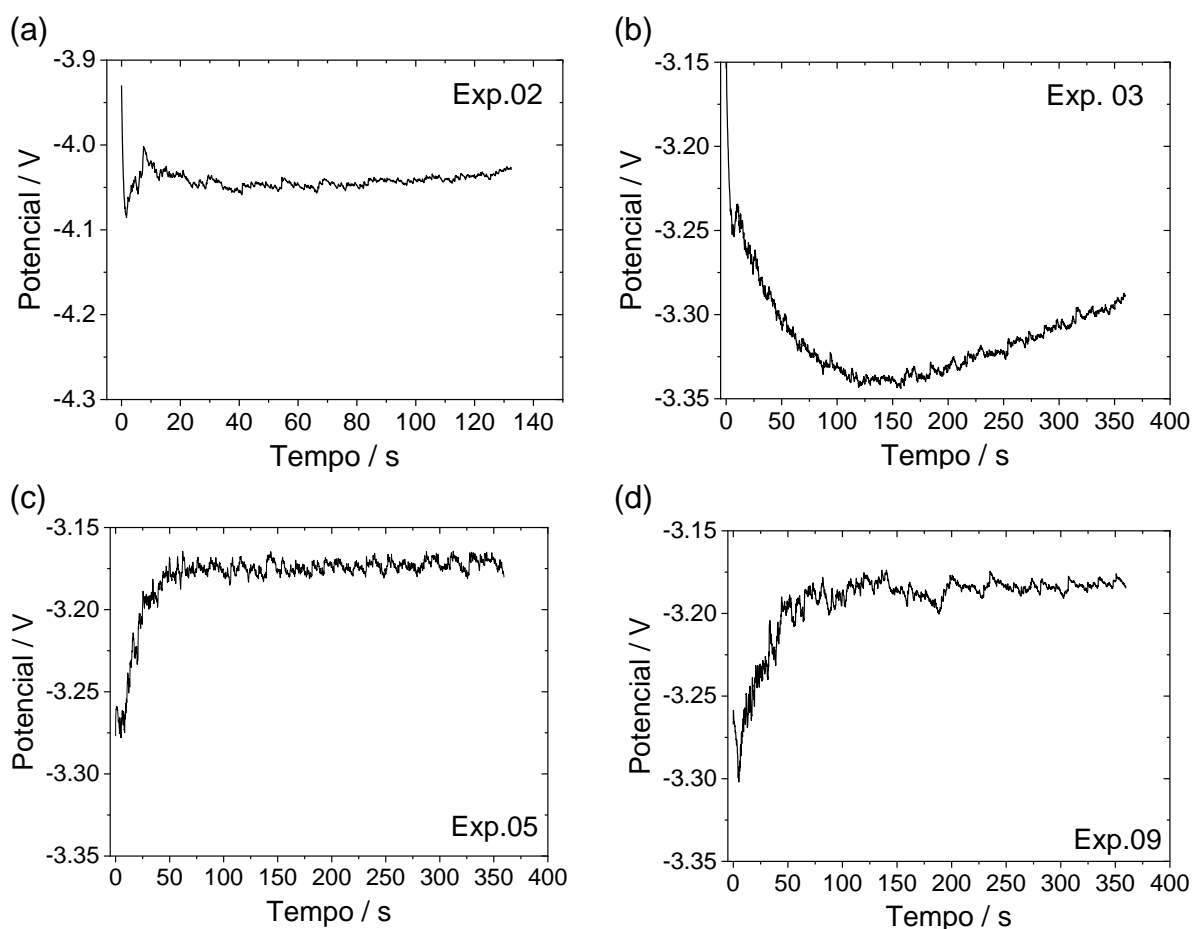


FIGURA A.1 – Curvas de cronopotenciometria obtidas na eletrodeposição do filme de NiCoP, correspondente aos experimentos: (a) 2; (b) 3; (c) 5; (d) 9.

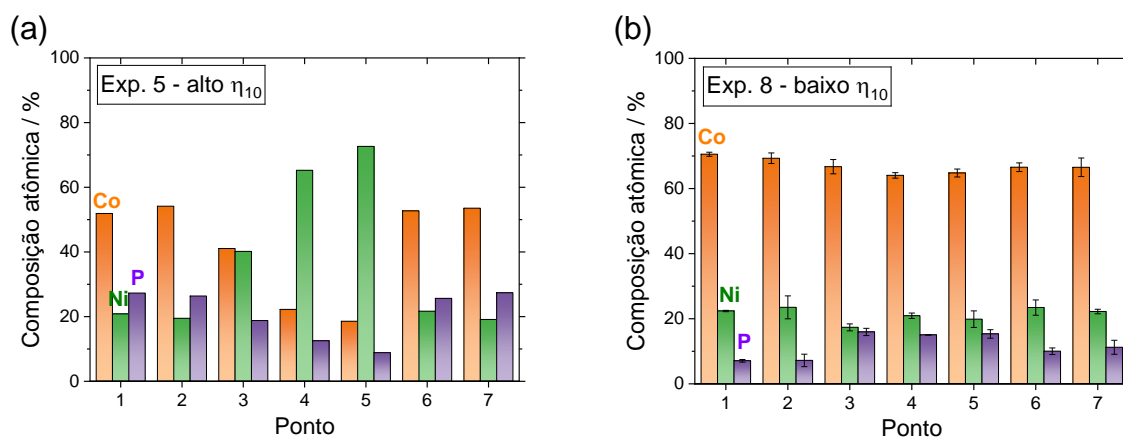


FIGURA A.2 – Composições atômicas médias de Ni, Co e P ao longo de sete pontos para os experimentos 5 (a) e 8 (b).

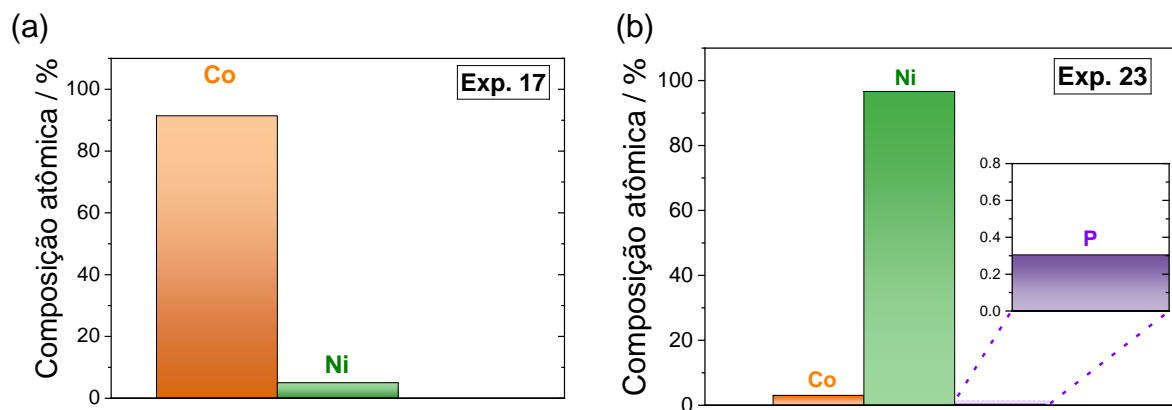


FIGURA A.3 – Composições atômicas médias de Ni, Co e P dos experimentos: (a) 17 e (b) 23.

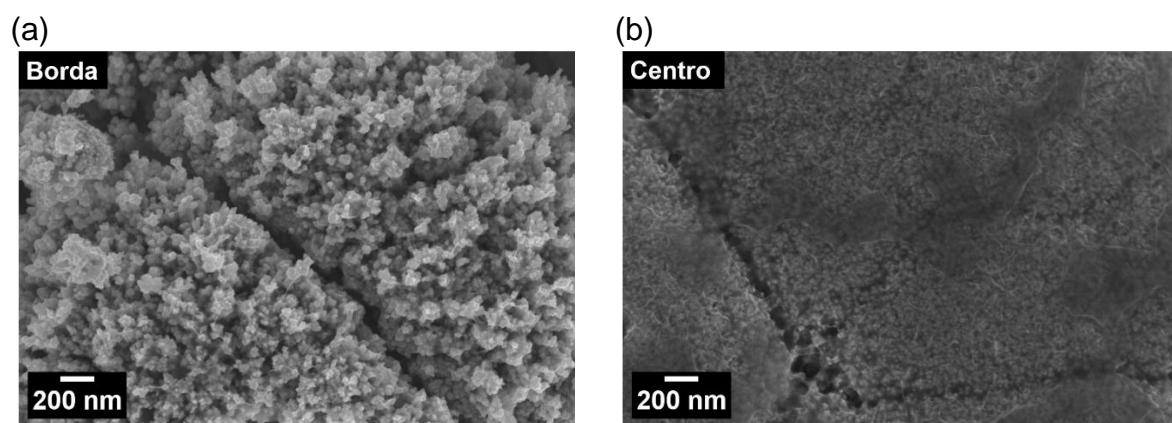


FIGURA A.4 – Micrografias eletrônicas de varredura para a condição $\uparrow 30\%$ Co, $\downarrow 40\%$ P na (a) borda do eletrodo e na (b) região central.

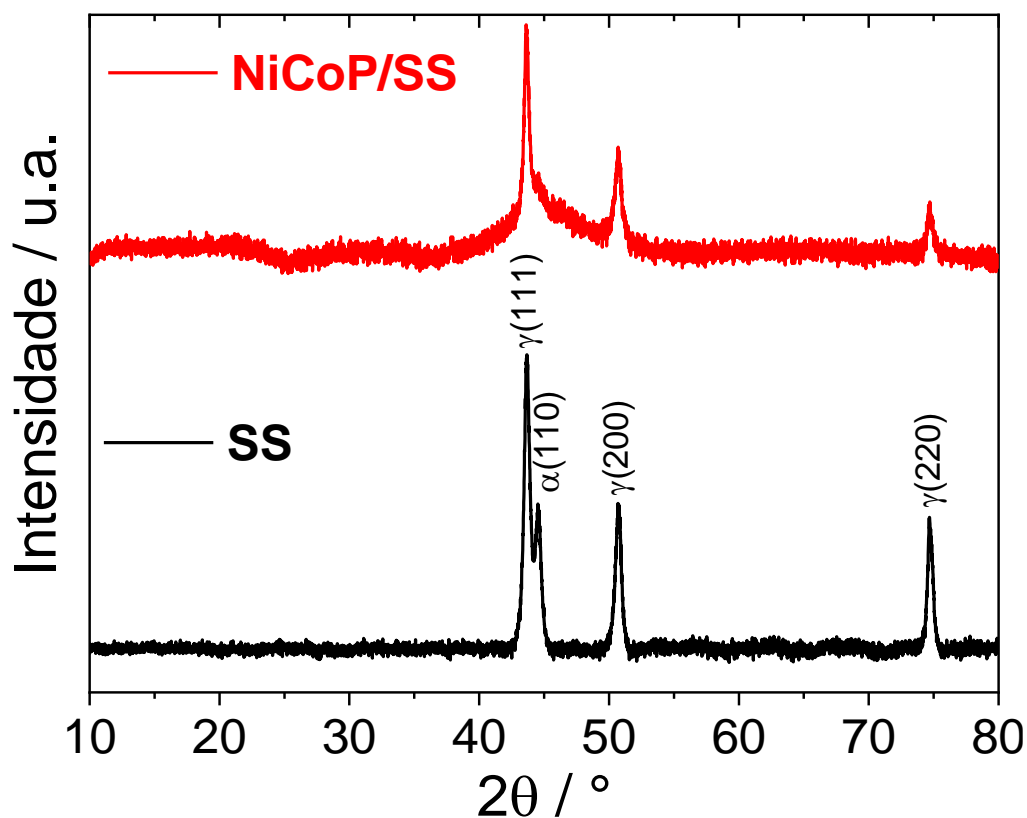


FIGURA A.5 – Difractogramas de raios X do catalisador NiCoP eletrodepositado e do substrato de SS.

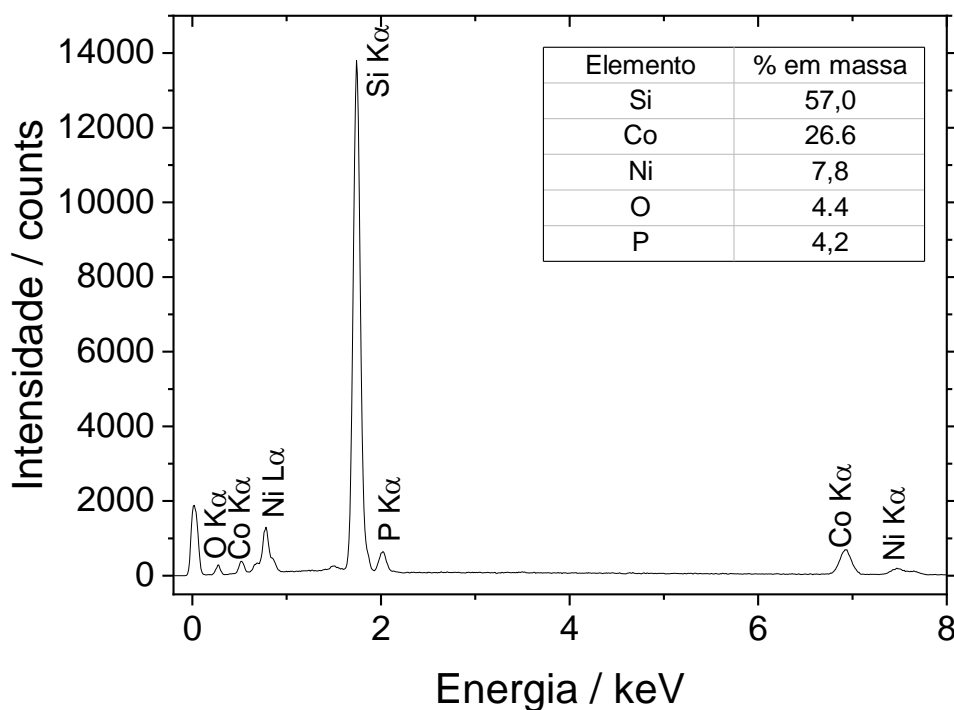


FIGURA A.6 – Espectro de EDX para o catalisador de NiCoP em Si.

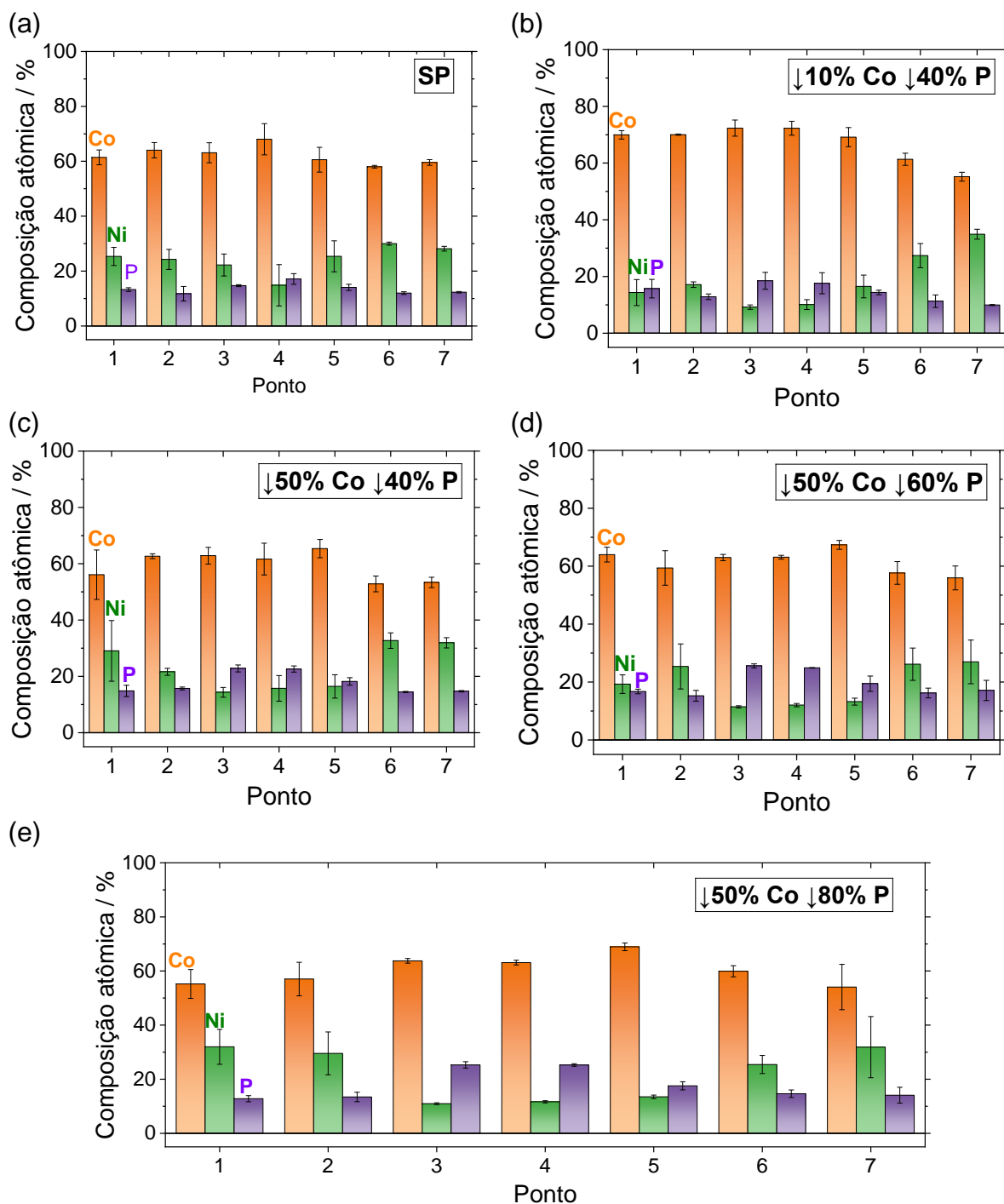


FIGURA A.7 – Composições atômicas médias de Ni, Co e P em sete pontos dos eletrodos: (a) ponto estacionário (SP); (b) ↓10% Co ↓40% P; (c) ↓50% Co ↓40% P; (d) ↓50% Co ↓60% P; (e) ↓50% Co ↓80% P. As barras de erro representam o desvio padrão da amostra, com base em $n = 3$ amostras.

TABELA A.1 – Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores do DCC 2⁴ para RDH em KOH 1,0 mol L⁻¹.

Experimento	η_{10} (mV)	η_{100} (mV)
1	232	338
2	116	188
3	220	262
4	127	200
5	229	392**
6	115	185
7	158	238
8	122	392**
9	223	392**
10	112	175
11	179	392**
12	124	203
13	182	219
14	121	193
15	137	247
16	121	195
17	379	392**
18	124	201
19	148	236
20	126	191
21	113	186
22	128	187
23	392	392**
24	135	207
25*	124 ± 6	186 ± 16

*média de 6 réplicas

** valores de η_{100} não foram registrados para esses experimentos devido à janela de potencial investigada não ter sido suficiente para atingir -100 mA cm^{-2} , sendo utilizado o valor de η_{10} do experimento 23 para a construção do modelo quimiométrico.

TABELA A.2 – Valores de η_{10} e de η_{100} dos catalisadores do DCC 2⁴ para RDO em KOH 1,0 mol L⁻¹.

Experimento	η_{10} (mV)	η_{100} (mV)
1	306	355
2	294	348
3	318	372
4	321	388
5	329	386
6	302	352
7	309	357
8	412	447**
9	326	379
10	324	393
11	405	447**
12	311	371
13	313	368
14	293	334
15	316	377
16	303	344
17	447	447**
18	303	351
19	302	353
20	293	332
21	300	348
22	296	339
23	305	356
24	283	322
25*	313 ± 23	365 ± 23

* média de 6 réplicas

** valores de η_{100} não foram registrados para esses experimentos devido à janela de potencial investigada não ter sido suficiente para atingir 100 mA cm⁻², sendo utilizado o valor de η_{10} do experimento 17 para a construção do modelo quimiométrico.

TABELA A.3 – Experimentos e níveis codificados para a validação do modelo quimiométrico aplicado à otimização das condições de eletrodeposição da liga NiCoP em aço inoxidável 304.

Categoria	Experimentos
baixo- η_{10}	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25
médio- η_{10}	7, 11, 13
alto- η_{10}	1, 3, 5, 9

$$EF (\%) = (Q_{teórica} / 25 C) * 100 \quad (3.1)$$

$$Q_{teórica} = \left[\left(\frac{\%w Co * 2 \text{ mol } e^-}{58,93 \text{ g mol}^{-1}} \right) + \left(\frac{\%w Ni * 2 \text{ mol } e^-}{58,69 \text{ g mol}^{-1}} \right) + \left(\frac{\%w P * 4 \text{ mol } e^-}{30,97 \text{ g mol}^{-1}} \right) \right] \frac{mF}{100} \quad (3.2)$$

APÊNDICE B – Resultados complementares da da Seção 3.2: “Aplicação do catalisador NiCoP em célula de eletrólise em fluxo tipo AEMWE”

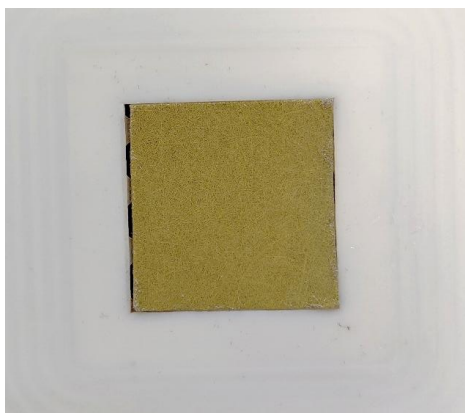


FIGURA B.1 – Fotografia do eletrodo anódico de $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ depositado sobre o substrato de fibra de níquel, antes da operação da célula de eletrólise AEMWE.

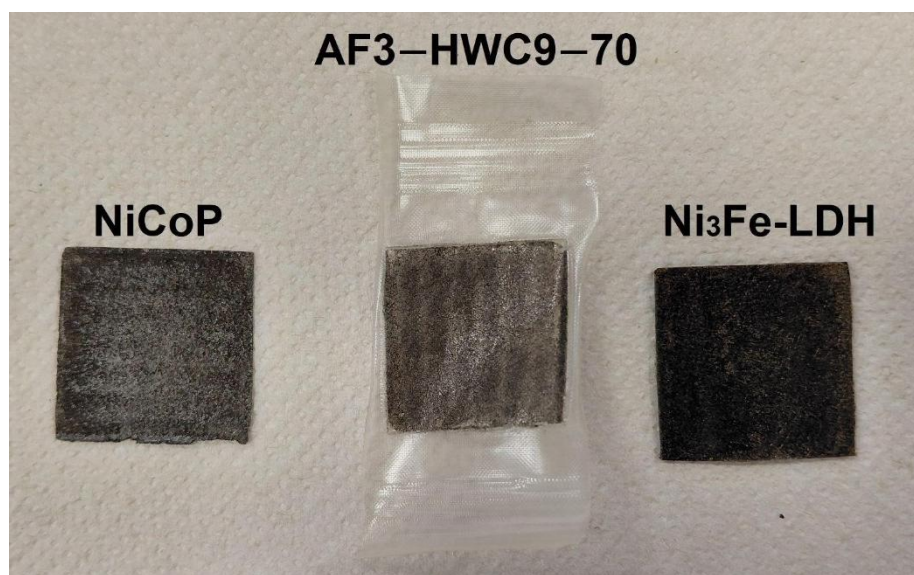


FIGURA B.2 – Fotografia do catodo NiCoP eletrodepositado em papel de carbono, da membrana AF3-HWC9-70 e do anodo de $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ após 240 h de operação.

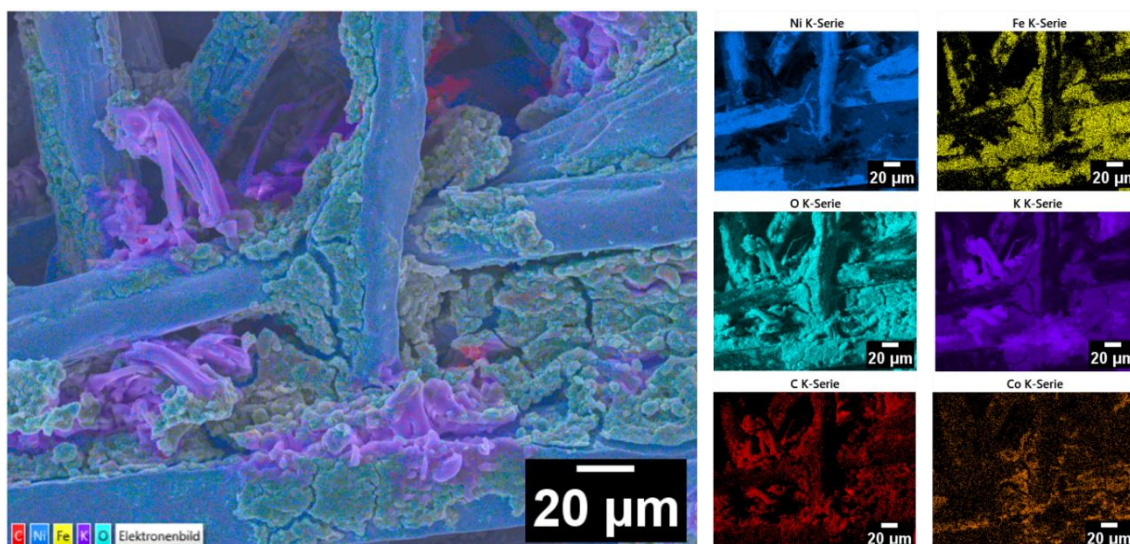


FIGURA B.3 – Mapeamento de EDX do catalisador de $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ após o uso na célula de eletrólise.

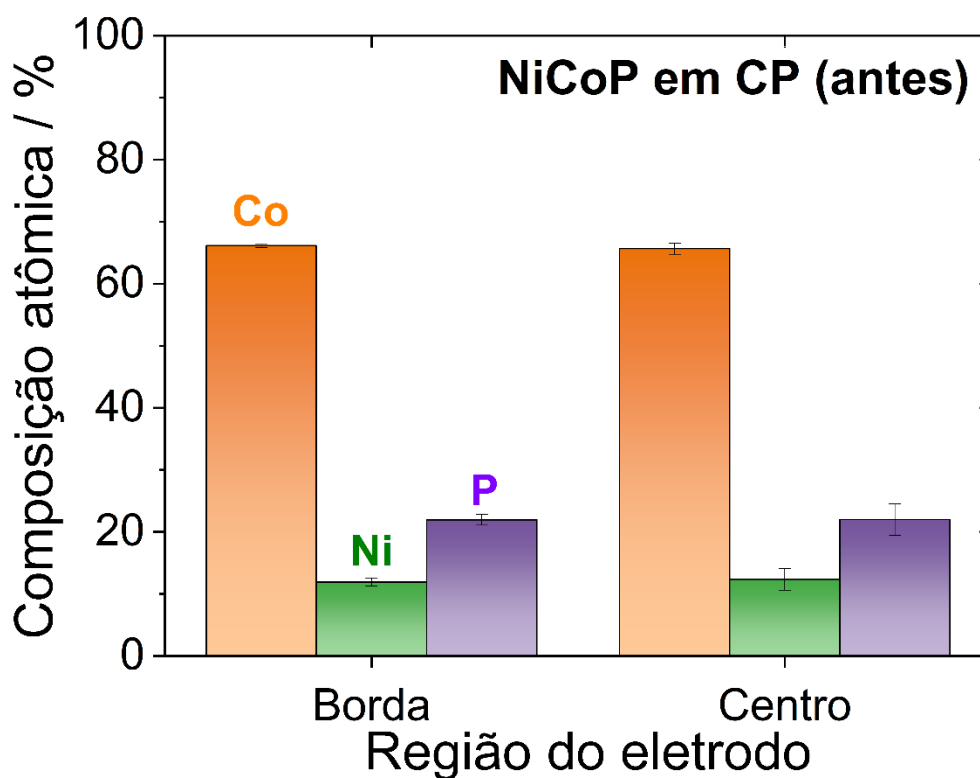


FIGURA B.4 – Composição atômica média de Ni, Co e P por MEV-EDX no centro e na borda do CP.

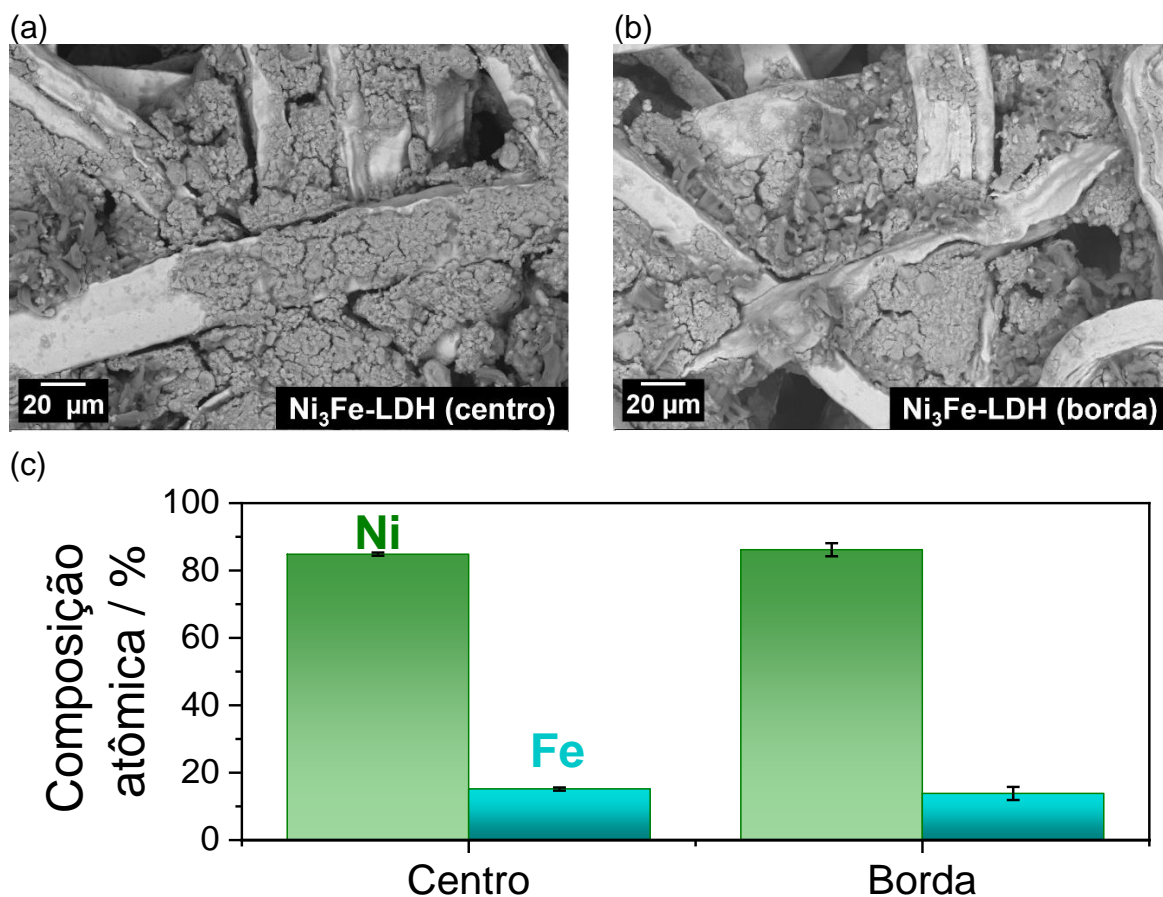


FIGURA B.5 – Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador de $\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ sobre PTL de Ni no centro (a) e na borda (b). As regiões em cinza-claro correspondem às fibras do PTL de Ni, enquanto o catalisador é identificado pelas regiões em cinza-escuro. (c) Composição elementar média de Ni e Fe determinada por MEV-EDX nas regiões central e de borda.

TABELA B.1 – Concentração de Na (em ppb) no eletrólito de KOH determinada por ICP-MS para o anólito, católito, reservatório e KOH puro.

KOH	Concentração de Na (ppb)
Anólito	372000 ± 16000
Católito	390000 ± 30000
Reservatório	400000 ± 6000
Puro	158000 ± 5000