



Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos



Aline Pereira Roque

Eletrocatalisadores de metais de transição para reação de evolução de hidrogênio em soluções aquosas tamponadas

São Carlos - SP

2023

Aline Pereira Roque

Eletrocatalisadores de metais de transição para reação de
evolução de hidrogênio em soluções aquosas tamponadas

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos como requisito
para a obtenção do título de mestre em
ciências.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Dr. Edson A. Ticianelli

Exemplar-revisado¶

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na
Biblioteca do IQSC-USP¶

São Carlos - SP

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Roque, Aline Pereira

Eletrocatalisadores de metais de transição para reação de evolução de hidrogênio em soluções aquosas tamponadas / Aline Pereira Roque. — São Carlos, 2023.

60 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Edson Ticianelli

1. Hidrogênio. 2. Selenetos. 3. Carbetos. 4. Tampão. I. Título.

Solange M S Puccinelli - CRB: 1500/8



DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu marido, Guilherme, por todo o amor e apoio incondicionais, por sempre me incentivar e acreditar em minha capacidade mesmo em situações desafiadoras. Aos meus pais, Inês e Carlos, e irmã, Camila, pelo amor, base, educação e oportunidades que me trouxeram até aqui. Obrigada por sempre estarem ao meu lado em momentos difíceis, decisivos e desafiadores, me apoiando e torcendo por mim em minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Edson Ticianelli, pela orientação, apoio e direcionamento em todo esse processo, por sempre me incentivar a seguir em frente e pela paciência em todo o período, com certeza sem seu auxílio não teria conseguido.

Ao Grupo de Eletroquímica, técnicos e docentes que sempre estiveram dispostos a ajudar no desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao Fio, Valdecir Antonio Paganin, pelo apoio técnico, conselhos e disposição em sempre ajudar.

A todos os amigos e companheiros de laboratório, Guilherme, Thiago, Paula, Jéssica, Otávio, Ana Laura e Rapher, que me ajudaram em diversos momentos com dicas, insights, conselhos e momentos de descontração, além da amizade que levarei para toda a vida.

Aos técnicos do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) pelo excelente trabalho de análises e ao IQSC/USP pela possibilidade de desenvolvimento deste trabalho, bem como disponibilização de toda infraestrutura para tal. Obrigado a todos funcionários, técnicos e docentes.

Aos colegas de trabalho da Merieux NutriSciences, em especial Daniela Bandoria e Débora Fernandes, pelo tempo disponibilizado para finalização de experimentos e pelo apoio para conclusão deste trabalho.

À minha família por todo apoio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.”

Winston Churchill

RESUMO

Com o objetivo de diminuir as emissões de gases poluentes na atmosfera causadores do efeito estufa e liberados durante a queima de combustíveis fósseis, soluções diversificadas baseadas em fontes renováveis de energia vêm sendo intensivamente consideradas. Assim, considerando a necessidade de armazenamento da energia originária de fontes primárias e sustentáveis, a produção de hidrogênio (H_2) por meio da eletrólise da água e através da reação de evolução de hidrogênio (REH) surge como ótima opção com elevada viabilidade técnica. Uma característica inerente a este processo é a necessidade de uso de catalisadores eletródicos, a fim de aumentar sua eficiência cinética e energética. À procura por alternativas aos metais nobres de alto custo usualmente empregados, neste projeto foi investigada a potencialidade de utilização de metais de transição 3d visando a operação em condições moderadas de pH. Quatro catalisadores formados por materiais nanoparticulados ancorados em carbono, correspondentes a WC/C, $CoSe_2/C$, $NiSe_2/C$ e $FeSe_2/C$, foram empregados nestes estudos. Além disto, como a cinética da REH é fortemente dependente do pH do eletrólito, foi utilizada solução tamponada de 0,2M NaH_2PO_4/H_3PO_4 , pH 2,15, assim evitando-se eventuais variações de pH no curso da reação. Dentre os vários catalisadores considerados, aquele com melhor performance foi avaliado em outro meio neutro tamponado, 0,2M Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 , pH 7 e em meio não tamponado, 0,5 M H_2SO_4 (condição de referência considerada na literatura). Os materiais eletródicos preparados neste trabalho foram caracterizados por Energia Dispersiva de Raios-x (EDX), Difração de Raios-x (DRX) e Microscopia eletrônica da transmissão (TEM). Os estudos eletroquímicos foram realizados através de curvas de polarização e voltametrias cíclicas utilizando-se eletrodo rotatório à temperatura ambiente. Os resultados demonstraram que a atividade dos eletrocatalisadores seguem a ordem crescente: $FeSe_2/C < NiSe_2/C < WC/C < CoSe_2/C < Pt/C$, com o $CoSe_2/C$ atingindo a melhor performance e mais promissora estabilidade dentre os materiais aqui estudados em eletrólito tampão 0,2M NaH_2PO_4/H_3PO_4 , pH 2,15. Análises cinéticas conduzidas usando os valores dos coeficientes de Tafel obtidos experimentalmente foram usadas para a discussão do mecanismo da REH em cada catalisador estudado.

ABSTRACT

With the aim of decreasing the emission of polluting gases in the atmosphere, caused by fossil fuels burning and responsible for the greenhouse effect, diversified solutions based on renewable energy sources have been intensively considered. Therefore, considering the need of energy generation from primary and sustainable sources, the hydrogen production by water electrolysis through the hydrogen evolution reaction (HER) emerges as an excellent option for being highly technically viable. An inherent characteristic of this process is the need of electrocatalysts usage to increase the reactions kinetics and electrolyzer energetic efficiency. The search for alternatives for the high-cost noble metals usually employed, in this project the potential utilization of 3d transition metals was investigated aiming their operation in moderate pH conditions. Four catalysts formed by nanoparticulated materials supported on carbon, corresponding to WC/C, CoSe₂/C, NiSe₂/C and FeSe₂/C, were employed in these studies. Moreover, since HER kinetics is strongly dependent on electrolyte pH, a 0,2M NaH₂PO₄/H₃PO₄, pH 2,15 buffered solution was used, therefore preventing eventual pH variations during the reaction course. Among the various catalysts considered, the one with best performance was evaluated in another buffered neutral medium, 0.2M Na₂HPO₄/NaH₂PO₄, pH 7, and in a non-buffered medium, 0.5 M H₂SO₄ (benchmark condition considered in the literature). The electrode materials prepared in this work were characterized by Energy Dispersive X-Rays (EDX), X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The electrochemical studies were carried out by polarization curves and cyclic voltammetric experiments conducted in a rotating disk electrode at room temperature. The results showed that the activity of the electrocatalysts follows the order: FeSe₂/C < NiSe₂/C < WC/C < CoSe₂/C < Pt/C, thus having CoSe₂/C reaching the best performance and the more promising stability among the materials studied in the 0.2M NaH₂PO₄/H₃PO₄, pH 2.15. Kinetic analyses conducted using values of the experimentally obtained Tafel coefficients were used to discuss the mechanism of HER at each studied catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas de produção de hidrogênio, incluindo fontes renováveis, combustíveis fósseis e nuclear.....	13
Figura 2: Representação ilustrativa das reações de Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel, que podem representar a REH.....	16
Figura 3: Ilustração do Princípio de Sabatier e <i>Volcano Plot</i>	20
Figura 4: Esquematização do processo de síntese por microondas.....	27
Figura 5: Difratoograma de raios x para o catalisador WC/C.....	33
Figura 6: Difratoograma de raios x para o catalisador NiSe ₂ /C.....	34
Figura 7: Difratoograma de raios x para o catalisador CoSe ₂ /C.....	35
Figura 8: Difratoograma de raios x para o catalisador FeSe ₂ /C.....	36
Figura 9: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador WC/C.....	38
Figura 10: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador NiSe ₂ /C.....	39
Figura 11: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador CoSe ₂ /C.....	40
Figura 12: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador FeSe ₂ /C.....	41
Figura 13: Voltamogramas cíclicos para os diversos catalisadores sob investigação em 0,2 M de H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻² (pH 2,15), atmosfera saturada de Ar, velocidade de varredura de 5 mVs ⁻¹ , w = 1600rpm, temperatura de 25°C e correntes normalizadas pela área geométrica, 0,196 cm ² , dos eletrodos WC/C, NiSe ₂ /C, CoSe ₂ /C e FeSe ₂ /C.....	43
Figura 14: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores sintetizados aplicados a reação de evolução de hidrogênio obtidas potenciodinamicamente em 0,2 M de NaH ₂ PO ₄ /H ₃ PO ₄ (pH 2,15), atmosfera saturada de Ar, velocidade de varredura de 5mVs ⁻¹ , ω =1600 rpm, temperatura de 25°C e correntes normalizadas pela área geométrica dos eletrodos, 0,196 cm ²	45
Figura 15: Diagramas de Tafel experimentais e linhas geradas pelos ajustes da equação de Tafel corrigida (Equação 6), para reação de evolução de hidrogênio nos eletrocatalisadores estudados em 0,2 M NaH ₂ PO ₄ /H ₃ PO ₄ (pH 2,15), velocidade de varredura de 5mVs ⁻¹ , ω = 1600rpm.....	51
Figura 16: Curvas de polarização obtidas potenciodinamicamente para CoSe ₂ /C aplicadas a reação de evolução de hidrogênio em 0,2 M Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ (pH 7), 0,2 M NaH ₂ PO ₄ /H ₃ PO ₄ (pH 2,15) e 0,5M H ₂ SO ₄ , velocidade de varredura de 5mVs ⁻¹ , ω = 1600 rpm e temperatura de 25°C.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagens metálicas (m/m) totais obtidas por EDX.....	31
Tabela 2. Resumo dos parâmetros cinéticos da REH, onde $E^{-0,5\text{mA}}$ é o potencial do eletrodo na densidade de corrente de $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$	46
Tabela 3. Resumo do parâmetro cinético b da REH, onde b é o coeficiente de Tafel.....	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Mecanismo e análise cinética da reação de evolução de hidrogênio	15
1.2	Variação de pH na reação de evolução de hidrogênio	18
1.3	Catalisadores para a reação de evolução de hidrogênio	19
2	OBJETIVOS	25
3	MATERIAIS E METODOS	26
3.1	Síntese dos catalisadores	26
3.1.1	Síntese de WC/C	26
3.1.2	Síntese de FeSe ₂ /C, CoSe ₂ /C, NiSe ₂ /C	26
3.2	Caracterização física dos catalisadores	27
3.2.1	Energia dispersiva de raios x (EDX)	27
3.2.2	Difração de raios x (DRX)	28
3.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	28
3.3	Experimentos eletroquímicos	29
3.3.1	Voltametrias cíclicas	29
3.3.2	Curvas de polarização para a REH	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Caracterização física dos catalisadores	31
4.1.1	Energia dispersiva de raios x (EDX)	31
4.1.2	Difração de raios x (DRX)	32
4.1.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	37
4.2	Experimentos eletroquímicos	42
4.2.1	Voltametrias cíclicas	42
4.2.2	Curvas de polarização para a REH	44
4.2.3	Análise do mecanismo reacional	48
4.2.4	Efeito do pH	52
5	CONCLUSÕES	54
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas intensificou-se a busca por alternativas aos combustíveis fósseis como fontes de energia, de forma a reduzir as emissões de gases poluentes causadores do efeito estufa, principalmente óxidos de enxofre, carbono e nitrogênio, que são liberados durante sua queima. Ainda, fatores como a diminuição da reserva de combustíveis fósseis, cuja localização geográfica também é fortemente atrelada a instabilidades políticas e econômicas, nos levam a buscar soluções diversificadas baseadas em fontes renováveis de energia, fator que pode levar tanto à queda de emissão de poluentes atmosféricos bem como a diminuição da dependência econômica destas fontes primárias de energia.

Uma das formas de se obter energia elétrica com alta eficiência, com praticamente nenhuma poluição e com flexibilidade quanto ao tipo de combustível e à temperatura de operação, é com a utilização de células a combustível. Estas convertem a energia das ligações químicas em energia elétrica através da quebra dessas ligações pelo uso de catalisadores apropriados a cada tipo de reação.

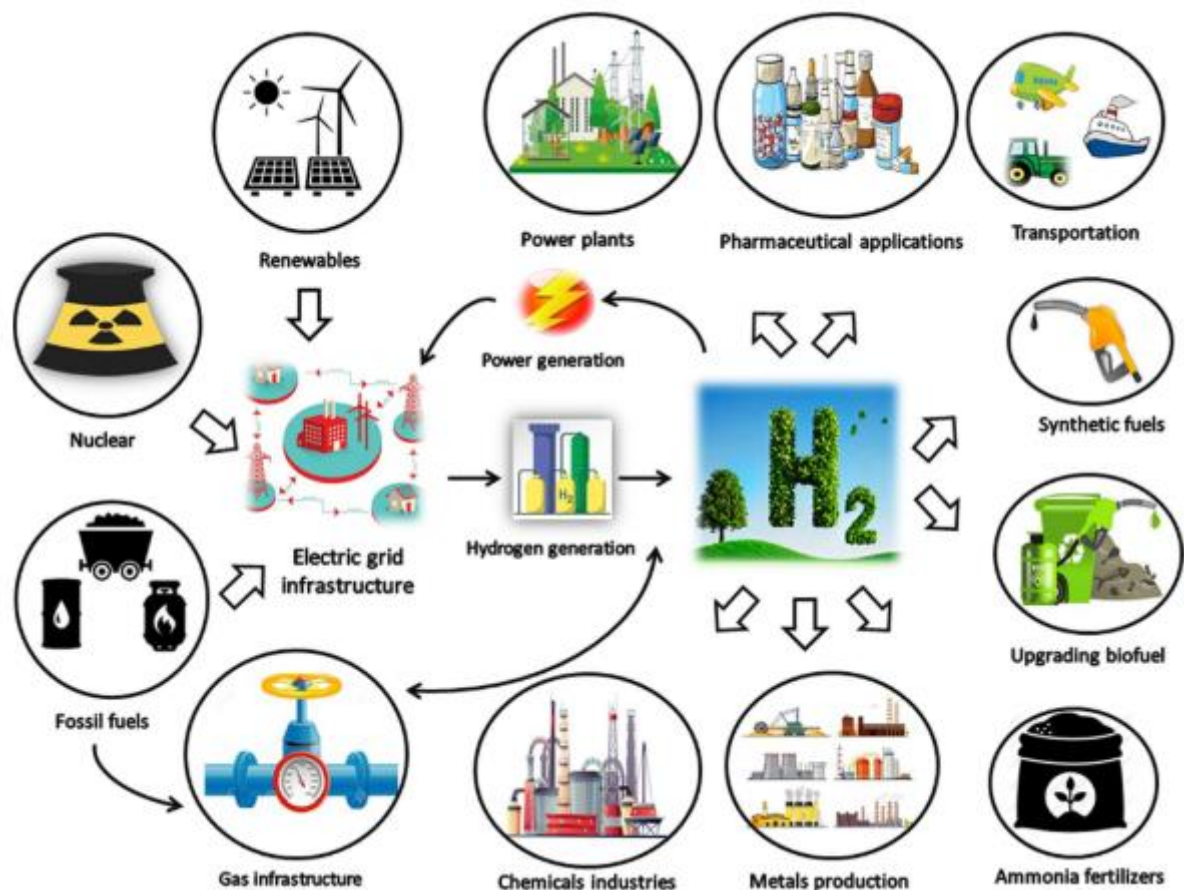
Até meados do século XX, o desenvolvimento de células a combustível manteve-se estagnado devido à grande abundância de fontes de energias primárias e, também, ao baixo custo atrelado ao seu uso. Entretanto, atualmente, um dos principais fatores que estimulam os estudos desses dispositivos eletroquímicos é a consequência ambiental decorrente do uso das fontes fósseis para geração de eletricidade e para propulsão de veículos. Isto também tem sido acelerado pela disponibilidade cada vez maior de energia elétrica fotovoltaica e eólica. Sendo assim, hoje as células eletroquímicas destinadas à produção de hidrogênio estão se estabelecendo como uma melhor opção tecnológica comparativamente às máquinas convencionais de combustão interna ou às baterias (E4TECH, 2017).

Dentro deste cenário, o hidrogênio aparece como forte candidato à fonte de energia limpa e sustentável por ser tanto o elemento mais abundante no planeta (encontrado nas moléculas, como a da água e de muitas substâncias orgânicas), como devido a sua alta reatividade e grande capacidade de armazenamento de energia (141,8 MJ/kg), que é maior à de qualquer outro combustível (OSMAN et al., 2022) (KUMARAVEL; KUNDU, 2022).

Atualmente, diversas formas de obtenção desta fonte de energia são relatadas (Figura 1), sendo que até o momento, há mais de 100 unidades de produção de

hidrogênio (e de tecnologias planejadas de aplicação), com mais de 80% delas focadas na reforma a vapor de combustíveis fósseis e, destas últimas, cerca de 70% baseadas na reforma de gás natural. No entanto, a fim de minimizar as emissões de compostos de carbono, uma gama mais ampla de processos de extração de hidrogênio, a eletrólise da água usando fontes alternativas de energia, deve ser primariamente abordada. Prevê-se que a demanda global de hidrogênio aumente de 70 milhões de toneladas (2019) para 120 milhões de toneladas até 2024 (ATILHAN et al., 2021) (SAFARI; DINCER, 2020).

Figura 1: Rotas de produção de hidrogênio, incluindo fontes renováveis, combustíveis fósseis e nuclear.



Fonte: (OSMAN et al., 2022)

Apesar do aprimoramento de muitos dos processos de produção de hidrogênio, muitas abordagens e iniciativas enfrentam dificuldades na implementação industrial e comercial do gás produzido. Dentre os obstáculos há a forma de se adaptar os meios de transporte e de desenvolver equipamentos de armazenamento do hidrogênio, o

que é complicado devido à sua alta reatividade e baixa densidade. Ainda, seu preço hoje é excessivo, o que decorre, dentre outros fatores, do uso de eletrocatalisadores nobres e ainda pouco eficientes na catálise da REH. Portanto, há ainda necessidade de desenvolver um processo de produção energeticamente favorável e economicamente factível para viabilizar sua aplicação em escala industrial (WOOD, 2020) (OSMAN et al., 2022)(ATILHAN et al., 2021).

Como acima mencionado, dentre as várias formas de obtenção de hidrogênio, uma forma conceitualmente simples e acessível é a partir da eletrólise da água. Embora essa rota ofereça um produto de reação 100% renovável, hoje ela representa menos de 5% da produção mundial de hidrogênio (ATILHAN et al., 2021) . Apesar da baixa aplicação atual, o método vem ganhando força por não apresentar emissões de carbono, não gerar subprodutos indesejados, como sulfatos, óxidos de carbono e óxidos de nitrogênio, como em outros métodos(OSMAN et al., 2022).

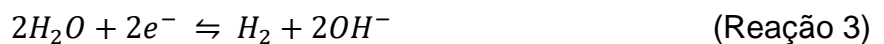
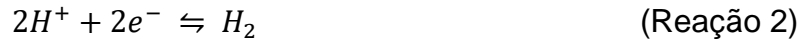
A eletrolise da água baseia-se em duas semi-reações: a reação de evolução de hidrogênio (REH), reação catódica, e a reação de evolução de oxigênio (REO), reação anódica. Estas reações são induzidas pela passagem de corrente entre os eletrodos na presença de um eletrólito, para a produção de H₂ e O₂, respectivamente. A reação global é exibida abaixo e ilustrada a Figura 2:



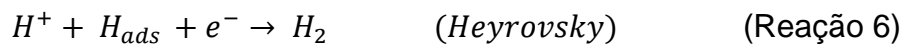
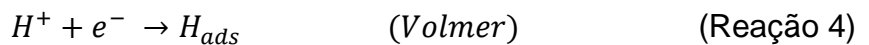
Esta reação apresenta uma variação de energia livre de Gibbs de +474,4 kJ mol⁻¹ de hidrogênio indicando que a eletrólise da água ocorre apenas com aplicação de um potencial mínimo entre os eletrodos de 1,223 V, com dispêndio de energia elétrica. Ainda que o processo aparente simplicidade, em meio alcalino a quebra da molécula de água é relativamente difícil devido à necessidade de ruptura da ligação O–H, e assim catalisadores devem ser empregados para acelerar a cinética reacional, tanto da REH como REO.

1.1 Mecanismo e análise cinética da reação de evolução de hidrogênio

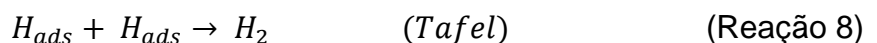
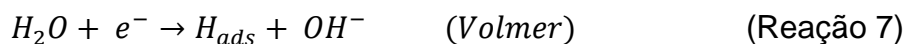
O foco deste trabalho é o estudo de eletrocatalisadores voltados à promoção da reação catódica de evolução de hidrogênio, objetivando a produção de H_2 com alta eficiência. As semi-reações que compõem a REH correspondentes aos meios ácido (2) e alcalino (3) são exibidas abaixo (STRMCNIK et al., 2016):



O mecanismo pelo qual a REH irá se processar dependerá, principalmente, do material eletrodico e das condições da interface eletrodo-solução. Em meio ácido o processo reacional inicia-se pela combinação entre íons H^+ , presentes no eletrólito, e um elétron presente na interface do eletrodo, resultando na adsorção (H_{ads}) na superfície catalítica (reação de Volmer (Reação 4), abaixo). A etapa posterior é dependente do eletrocatalisador utilizado, podendo proceder pela reação com outro H_{ads} na superfície (reação de Tafel (Reação 5), abaixo) ou pela reação de H_{ads} com H^+ da solução eletrolítica mais um elétron (reação de Heyrovsky (Reação 6), abaixo). Assim, o mecanismo reacional em meio ácido é formado pelas seguintes reações (STRMCNIK et al., 2016) (BARD; FAULKNER, 2001) (BOCKRIS; REDDY e GABOA-ALDECO, 1998) (ERDEY-GRUZ; VOLMER, 1930):

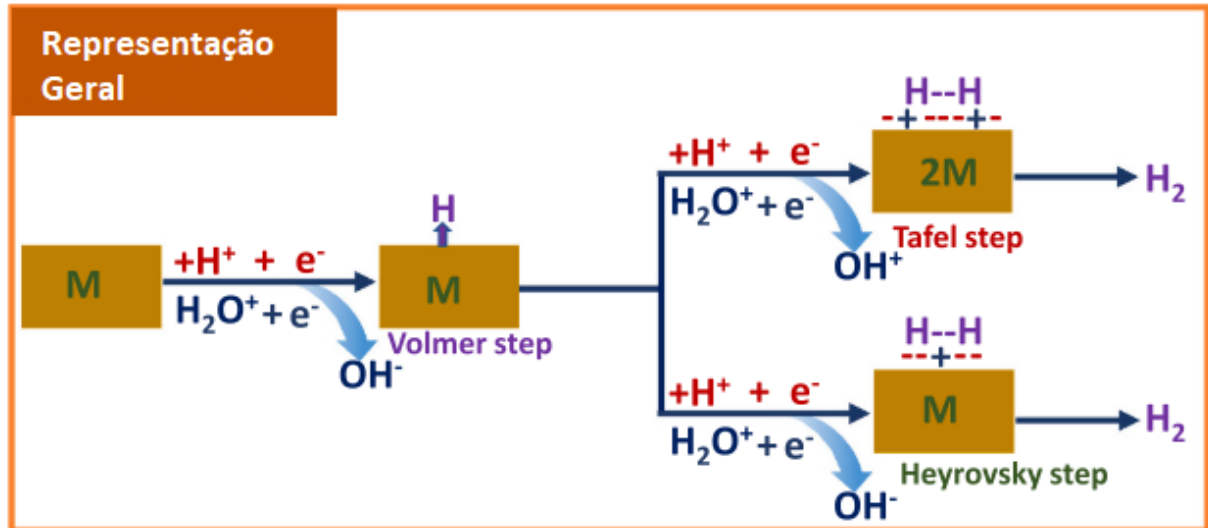


No caso de soluções eletrolíticas em que o eletrólito é uma base forte as reações são as seguintes:



Observa-se que a reação de Tafel é idêntica nos meios ácido e básico (Reações 5 e 8).

Figura 2: Representação ilustrativa das reações de Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel, que podem representar a REH.



Fonte: Adaptado de (YUSUF et al., 2023)

Em ambos os meios eletrolíticos, durante a reação eletroquímica são consumidos H^+ (meio ácido) ou produzidos OH^- (meio alcalino) e assim mudanças significativas de pH podem ocorrer na região interfacial influenciando na velocidade e/ou no mecanismo de reação (AUIINGER et al., 2011). Nestes termos, o uso de eletrólito tamponado, como é o caso do sistema tampão fosfato (ver abaixo), auxilia na manutenção do pH por duas formas principais: (1) pela liberação direta dos prótons próximos a superfície do eletrodo, em substituição aos que foram consumidos pela reação em meio ácido; ou (2) pela produção de prótons após a decomposição da água próximo a superfície em meio alcalino.

Um tratamento clássico para o desenvolvimento de uma equação que descreve a cinética eletródica tem sido feito para os casos em que a REH segue o mecanismo descrito pelas reações (4) a (6), tendo como etapa determinante de velocidade a reação de Volmer, sendo a equação final resultante a bem conhecida equação de Butler-Volmer. Assim, esta equação permite estabelecer a dependência do potencial do eletrodo de hidrogênio (medido em relação a um eletrodo de referência adequado) em função da densidade de corrente que circula na interface eletrodo/solução, para um catalisador em que a REH efetivamente ocorre tendo a reação de Volmer como

etapa determinante de velocidade. Assim, para um dado catalisador, o confronto dos resultados experimentais potencial vs. densidade de corrente com os teóricos gerados pela equação de Butler&Volmer (ou por outras equações equivalentes desenvolvidas para outros mecanismos/etapas determinantes reacionais), permitirão esclarecer o mecanismo REH neste catalisador (TICIANELLI; GOZALEZ, 1998)

Como exemplo, a relação geral entre potencial e a densidade de corrente expressa pela equação de Butler-Volmer, tem a forma.

$$i = i_0 [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

i = densidade de corrente que circula no eletrodo;

η = sobrepotencial do eletrodo, dado por $E - E_e$, onde E = potencial do eletrodo quando circula densidade de corrente i e E_e = potencial do eletrodo no equilíbrio onde $i = 0$;

i_0 = é a densidade de corrente de troca; componentes catódica e anódica da densidade de corrente da reação de Volmer, tal que a soma dos mesmos resulte zero no potencial de equilíbrio.

α → fator de simetria da barreira de ativação;

$f = F/RT$ (F é a constante de Faraday, R = constante dos gases e T a temperatura),

A partir da equação de Butler-Volmer pode-se chegar à chamada equação de Tafel (adotando-se $\eta \gg 0$),

$$\eta = a - b \log(j) \quad (\text{Equação 2})$$

onde, os termos a e b são dados por

$$a = \frac{2,3}{\alpha F} \log j_0 \quad (\text{Equação 3})$$

$$b = -\frac{2,3}{\alpha F} \quad (\text{Equação 4})$$

sendo b usualmente denominado de coeficiente de Tafel (coeficiente angular da curva η vs $\log(j)$). A equação de Tafel também permite realizar o estudo cinético dos

processos eletródicos a partir dos valores do coeficiente de Tafel, b , e da constante a . A descrição do procedimento usado neste trabalho será feita mais adiante.

1.2 Variação de pH na reação de evolução de hidrogênio

Estudos já realizados apontam que os melhores resultados em termos cinéticos da REH são obtidos a partir da reação catódica em meio fortemente ácido (por exemplo 0.1 M HClO_4), comparativamente ao meio alcalino (KEMPPAINEN; HALME; LUND, 2016)(ZHENG et al., 2016). Entretanto, recentemente, estudos da REH em condições menos ácidas têm chamado atenção devido a questões de segurança, prevenção da corrosão dos materiais e contribuição na diminuição dos custos atrelados à estabilidade do sistema de eletrólise da água. Deste modo, estudos em eletrólitos menos ácidos tamponados empregando ácidos de força moderada são também interessantes de serem estudados e avaliados (SHINAGAWA; TAKANABE, 2016),(HARNISCH; SIEVERS; SCHRÖDER, 2009),(DINDA et al., 2016)(OBATA; STEGENBURGA; TAKANABE, 2019).

Paralelamente, Wang et al.(2017) relatam que a maior parte dos catalisadores baseados em metais não-nobres investigados como catalisadores da REH é sensível à variações de pH do eletrólito. Conforme já mencionado acima, devido à possibilidade de mudança do pH do eletrólito durante o curso da reação de evolução de hidrogênio e da sensibilidade dos eletrocatalisadores perante essa alteração, o estudo da adaptabilidade dos mesmos frente a diferentes eletrólitos com valores de pH se torna crucial. Estes efeitos podem estar relacionados a mudanças da natureza dos sítios ativos, bem como de mudanças nos mecanismos de reação, decorrentes de mudanças da espécie reacional ao longo do curso da reação.

Diante do exposto, o emprego de soluções tampão como eletrólito tem por objetivo auxiliar na manutenção do pH essencialmente constante durante o curso da REH pela ação tamponante do eletrólito utilizado. Isto também pode contribuir para o aumento da estabilidade do eletrocatalisador e da sua tolerância ao oxigênio (que pode chegar ao cátodo vindo do anodo). Ainda, estudos com eletrodos de Pt mostram que o uso de tampão fosfato de potássio com valores de pH próximos ao seu pK_a pode minimizar o gradiente de pH durante a REH e também maximizar a transferência de H_2 por difusão, quando utilizado em concentrações ao redor de 0,5 M (OBATA; STEGENBURGA; TAKANABE, 2019).

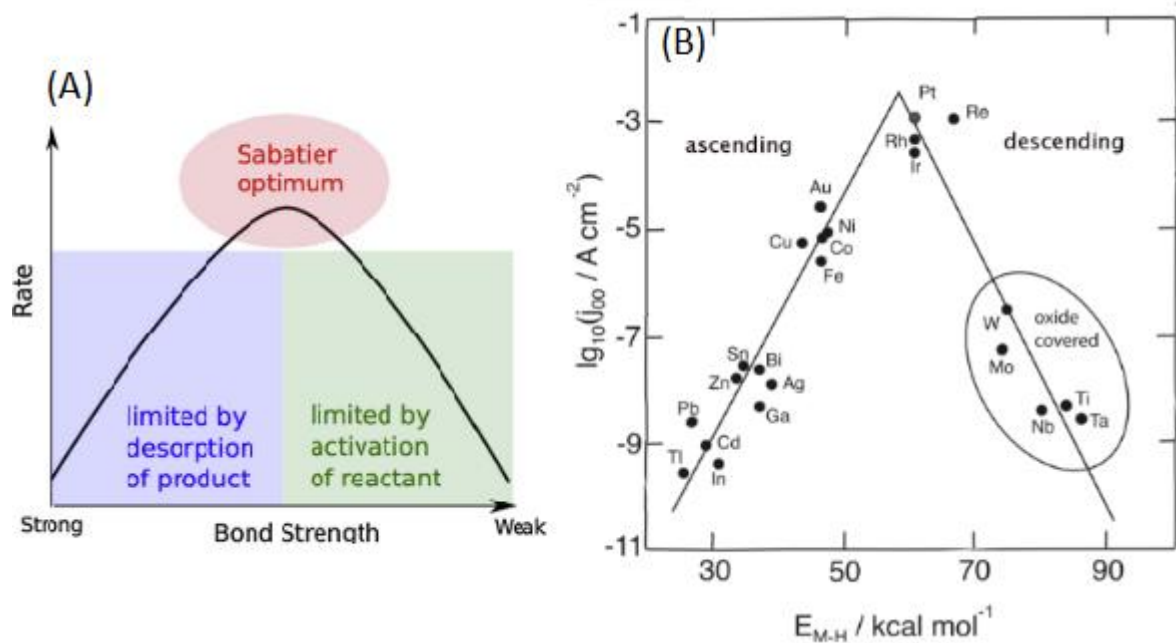
1.3 Catalisadores para a reação de evolução de hidrogênio

Dentre os mais variados tipos de catalisadores sob investigação, partículas de Pt suportada em pó de carbono exibem as melhores propriedades catalíticas para a REH, apresentando densidades de corrente bastante elevadas, particularmente em meio fortemente ácido. Entretanto, para que a produção de H_2 seja sustentável ambientalmente e economicamente, alternativas de baixo custo para o catalisador de Pt (metal precioso e pouco abundante) devem ser desenvolvidas, que mantenham altas atividades catalíticas e elevada estabilidade (ZHENG et al., 2014) (ZHAO et al., 2017).

Geralmente, a adsorção e dessorção eletroquímicas são reações competitivas entre si e um grande desequilíbrio entre elas pode levar a baixa performance, observada para muitos eletrocatalisadores. Ou seja, em relação a reação de evolução de hidrogênio, caso o hidrogênio ligue-se muito fracamente à superfície ativa catalítica, a etapa de adsorção eletroquímica do mesmo (reação de Volmer) pode ser muito lenta e tornar-se a etapa determinante de velocidade (edv) da REH, o que não é o caso da Pt em que a etapa de Tafel é a edv, apesar de ambas as reações serem bastante rápidas neste catalisador.

Assim sendo, o entendimento de como os metais de transição se comportam frente a energia de adsorção da espécie M-H é fundamental para definir a escolha de um material que seja eficiente para REH. Isto conduziu à construção de um gráfico conhecido como *volcano plot*, Figura 3, que ilustra a relação entre a atividade catalítica em função da força da ligação M-H (ou equivalentemente da energia da ligação M-H). De acordo com o princípio de Sabatier, o máximo de atividade catalítica é atingida para uma situação em que a força de ligação M-H é alta o suficiente para favorecer a formação e estabilização da espécie M-H (reação de Volmer), porém esta força não deve ser excessiva para não desfavorecer o desprendimento do H_2 , que é formado pela recombinação de dois átomos de hidrogênio adsorvido, conforme indicam as reações de Tafel e Heyroský (MEDFORD et al., 2015). Assim, materiais que possuem esse equilíbrio de forças de ligação estão localizados no alto do *volcano plot*. Coerentemente, observa-se na Figura 3 (B) que a Platina está localizada bem próxima ao topo do *volcano plot*.

Figura 3. Ilustração do Princípio de Sabatier e *Volcano Plot*



Fonte: Adaptado de (MEDFORD et al., 2015) (TRASATTI, 1972)

Concluindo, a escolha dos metais de transição, como os utilizados no presente trabalho, tem sido feita com base no diagrama *volcano* para reação de evolução de hidrogênio em meio ácido, Figura 3(B), sendo os metais de transição Cobalto, Ferro e Níquel bastante considerados, pois apresentam energias M-H relativamente próximas ao topo do gráfico. Assim, ao longo dos últimos anos estudos aprofundados para o desenvolvimento de novos catalisadores à base destes metais de transição têm sido realizados, almejando o reposicionamento destes metais para posições mais próximas ao topo do volcano plot. Desse modo, o desenvolvimento de eletrocatalisadores de metais de transição na formação de carbetos, nitretos, selenetos, por exemplo, é intensivamente estudado de forma a encontrar o material cujo desempenho se assemelhe ao obtido pela Pt. Por exemplo, esses eletrocatalisadores mistos podem possuir interações e efeitos sinérgicos entre si que melhoram seu desempenho catalítico frente a reação de evolução de hidrogênio.(KUMARAVEL; KUNDU, 2022) De fato, isto tem sido mais frequentemente realizado com materiais à base de sulfetos, carbetos, nitretos, porém recentemente, selenetos de metais de transição têm sido considerados (por exemplo: NiSe_2 , MoSe_2 e/ou CoSe_2) (ZHAO et al., 2017)(FENG et al., 2020), esperando -se que os calcogenetos levem ao aumento desejado da força da ligação M-H.

Nesse contexto, carbetos de metais de transição (CMT) também têm sido vastamente investigados como catalizadores da REH, principalmente em meio ácido, por apresentar estabilidade química, resistência ao envenenamento (por exemplo, quando aplicados em uma célula a combustível alimentada com gases impuros), alta condutividade eletrônica e estabilidade química e mecânica. Os CMTs também são atrativos por apresentarem estrutura eletrônica similar à dos metais nobres (em particular a Pt) perto do nível de Fermi, cuja propriedade ajudaria a viabilizar a transferência de elétrons entre o catalisador, o suporte e a molécula reagente (LIU et al., 2013)(MEYER et al., 2015)(TOMÁS-GARCÍA et al., 2014)

Sun et al.(2023) estudaram a atividade e estabilidade de nanocristais de WC- W₂C incorporados em dodecaedros de carbono (HCDs) frente a REH em faixas de pH 0–14. O material WC-W₂C/HCDs exibiu ótimo desempenho em todos os pH estudados, atingindo sobrepotenciais de apenas -96 mV em 0,5 M H₂SO₄, -148 mV em 1,0 M tampão fosfato salino (pH~7,0) e -116 mV em 1,0 M KOH para alcançar densidades de corrente catódicas de 10 mA/cm². Ainda, o WC-W₂C/HCDs apresentou alta durabilidade, se mantendo estável por 150 h em regime de trabalho a 10 mA/cm² em meio ácido, bem como em condições neutras e alcalinas. Os autores atribuem a otimização do material à estrutura oca e porosa do carbono, que deve ajudar a prevenir a agregação e a oxidação dos monocristais de WC-W₂C durante o processo de síntese e de produção de hidrogênio.

Ngo et al. (2022) estudaram a eficiência de eletrocatalisadores WO_(3-x)-WC_y/CDs (*carbon dots*) frente a reação de evolução de hidrogênio afirmam que o material exibe ótima atividade eletrocatalítica com sobrepotencial de -65 mV para obter correntes catódicas de 10 mA/cm² com inclinação Tafel de 50 mV/dec. Os autores defendem que o ótimo resultado está atrelado a alta densidade de sítios eletroquímicos provenientes da interface óxido-carbeto, pela sinergia existente entre o óxido, carbeto de tungstênio e CDs, mas também pelo teor “ótimo” de carbeto de tungstênio que contribuiu para o alto desempenho do eletrocatalisador na reação de evolução de hidrogênio

Recentes estudos realizados tanto utilizando cálculos por DFT quanto dados experimentais de eletrólise da água também têm verificado o desempenho de novos nanomateriais à base de selenetos. Em especial, a performance de di-selenetos de metais de transição, tais como o CoSe₂, NiSe₂, FeSe₂ tem despontado como promissora à essa aplicação.

(SHINAGAWA;TAKANABE, 2016)(YUSUF et al., 2023)(DO et al., 2023). Neste contexto, estes selenetos de metais de transição têm sido bastante estudados e efetivamente têm se apresentado como alternativa promissora aos metais nobres. Estes estudos ressaltam a flexibilidade no que se refere aos vários estados de oxidação destes metais, menor energia de ionização, muito boa atividade eletroquímica e maior condutividade em comparação aos sulfetos (ZHOU et al., 2022). Ainda, estudos com selenetos de Fe, Mo e W indicam rapidez de transferência de carga, comparativamente aos seus correspondentes sulfetos (LU et al., 2017).

De fato, os sulfetos de metais de transição também têm sido estudados extensivamente e demonstrarem boa atividade para REH, mas a baixa condutividade ainda limita sua propriedade para melhorias adicionais. Em comparação, os selenetos de metais de transição possuem uma condutância relativamente mais alta devido à natureza metalóide do selênio, o que lança ainda mais luz para o aprimoramento de suas propriedades catalíticas.

Uma das estratégias adotadas no presente trabalho foi a utilização de um processo síntese simples e de baixo custo para obtenção de selenetos de metais de transição. Estudos anteriores já utilizaram este método de preparo dos eletrocatalisadores, com o emprego de glicerol e etilenoglicol como agentes emulsionantes/redutores, mas utilizando microondas convencional. Os resultados apresentados demonstraram ótimos desempenhos dos materiais frente a reação de evolução de oxigênio, contudo os materiais obtidos por esse processo não foram avaliados para a reação de evolução de hidrogênio até então (LI; GAO; CHENG, 2014) (ZHENG et al., 2018) (ZHENG; CHENG; LI, 2015).

Do et al. (2023) estudaram o eletrocatalisador CoSe_2/C para a promoção da reação de evolução de hidrogênio em 0,5M H_2SO_4 . O material foi obtido utilizando precursor orgânico à base de cobalto (combinação de ácido 2,5-dihidroxiterefitalico e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em um processo de síntese de apenas uma etapa a temperatura de 350°C. Os autores observaram que um dos materiais obtidos exibiu performance promissora com sobrepotencial de -220 mV (vs RHE) em densidades de corrente catódica de 10 mA/cm^2 e coeficiente de Tafel igual a 71,1 mV/dec.

Em estudo envolvendo o preparo de eletrocatalisador híbrido $\text{NiSe}_2/\text{MoSe}_2$, Dai et al. (2022) investigaram o efeito da junção dos dois selenetos sobre a ação eletrocatalítica frente a REH. Os autores observaram performance superior do eletrocatalisador em relação aos eletrocatalisadores sintetizados separadamente, ou

seja, NiSe₂ e MoSe₂ em 0,5 M H₂SO₄. O NiSe₂/MoSe₂ apresentou sobrepotencial de início de reação em -103 mV, contra -135 mV do NiSe₂ e 147 mV do MoSe₂. A inclinação de Tafel ficou em torno de 43,5, 53,6 e 108,2 mV.dec⁻¹ para NiSe₂/MoSe₂, NiSe₂ e MoSe₂, respectivamente, indicando que a mesclagem foi realizada com sucesso. Os autores relatam que o NiSe₂ tem papel importante na otimização do material, auxiliando na melhora da condutividade e evitando a aglomeração de camadas de MoSe₂, conseqüentemente melhorando a cinética da reação de transferência de elétrons.

Esmailzadeh et al.(2021) realizaram pesquisa tendo eletrodos de Ni-Se confeccionados pelo método de eletrodeposição. Os autores sintetizaram NiSe/NF (NF = espuma de níquel) e NiSe₂/NF por eletrodeposição e estudaram suas funcionalidades para reação de evolução de hidrogênio e oxigênio. As medidas das curvas de polarização para REH foram realizadas em 1 M KOH a 5mV/s. O catalisador de Pt/C foi usado como material de comparação, apresentando desempenho em curvas de polarização de -54 mV para obtenção de correntes catódicas de 10 mA/cm², e coeficiente de Tafel igual a 38 mV/dec. Os eletrocatalisadores NiSe₂/NF e NiSe/NF apresentaram sobrepotenciais de -44 mV e -163 mV (vs RHE), respectivamente, para atingir as mesmas densidades de corrente, sendo seus coeficientes de Tafel iguais a 68 mV/dec e 148 mV/dec, respectivamente. Assim, os resultados evidenciam desempenho superior do NiSe₂/NF em relação a Pt/C frente a REH em meio alcalino.

Kim et al.(2017) sintetizaram compósitos de CoSe₂ em nanotubos de carbono (CNT) por processo de spray pirólise com subsequente selenização, obtendo-se microesferas com morfologias otimizadas para aplicação na eletrocatalise da reação de evolução de hidrogênio em meio ácido 0,5 M H₂SO₄. Em particular, a estrutura cúbica-ortorrômbica e a morfologia porosa do CNT auxiliaram na otimização da dispersão das microesferas de CoSe₂-CNT, resultando na melhora da condutividade elétrica e na diminuição do crescimento dos nanocristais de seleneto de cobalto. Isto propiciou um aumento da atividade catalítica através do aumento da taxa de remoção de H₂ gerado e da eletrocatalise da reação eletródica propriamente dita. Em meio ácido o eletrocatalisador demonstrou relevante atividade catalítica atingindo sobrepotencial de -174 mV a 10 mA/cm² e resultado em um coeficiente de Tafel de 37,8 mV/dec, que é ligeiramente maior comparativamente ao da platina comercial, de 30,2 mV/dec.

Chen et al. (2016) relataram em estudo anterior que a ligação Co-Se tem papel importante na etapa de reação que envolve adsorção de H_{ads} em sítios ativos do catalisador, ou seja, influencia diretamente na atividade catalítica pela melhora da cinética de reação eletroquímica. Por exemplo, estruturas cristalinas cúbica e ortorrômbica possuem diferentes distâncias de ligação, e como consequência, podem ter cinéticas de reação distintas. Eles afirmaram que quanto maior a força da ligação Co-Se, mais elétrons são localizados em átomos de selênio o que favorece a cinética da formação da ligação H_{ads} (reações de Tafel e Heyrovský).

Wang, Zhang e Chen (2021) estudaram o comportamento do material bimetalico $CoSe_2-FeSe_2$ suportado em nanotubo de carbono (CNT). O material híbrido resultante, $CoSe_2-FeSe_2/CNT$, foi testado em eletrólito 0,5 M H_2SO_4 e apresentou coeficiente de Tafel igual a 39 mV/dec, sobrepotencial de -205 mV para 10 mA/cm² e boa estabilidade a longo prazo, que são parâmetros indicativos propriedades catalíticas razoáveis para a reação de evolução de hidrogênio. Os autores atribuíram este bom desempenho frente a REH devido, principalmente, aos efeitos sinérgicos provindos da natureza bimetalica do eletrocatalisador e de sua estrutura porosa. O efeito sinérgico é oriundo da forte interação entre $CoSe_2$ e $FeSe_2$, que acelera as etapas de transferência de carga na interface, enquanto que a estrutura porosa permite uma interação próxima e mais extensiva eletrólito-sítio ativo.

Ainda que trabalhos recentes sobre selenetos de metais de transição estejam sendo relatados, vale ressaltar que nenhum dos trabalhos recém elaborados apresentam avaliações que envolvam meios tamponados ácidos em maiores pHs atrelados ao preparo dos materiais por métodos de síntese simples e de baixo custo, como a utilizada no presente estudo.

Tendo em vista o descrito acima fica clara a necessidade de trabalhos voltados à síntese de catalisadores formados por metais de transição de baixo custo e a sua aplicação em células eletroquímicas na promoção da reação de evolução de hidrogênio em meio tamponado com pH menos ácidos, comparativamente a 0,5 M H_2SO_4 .

2 OBJETIVOS

Este projeto teve como objetivo avaliar os desempenhos dos eletrocatalisadores WC/C, CoSe₂/C, FeSe₂/C e NiSe₂/C frente à reação de evolução de hidrogênio, bem como avaliar os mecanismos reacionais, em meio tamponado ácido (pH 2,15) e em meio neutro (pH 7). Para cumprir estes objetivos os seguintes passos foram envolvidos:

(I) A otimização do processo de síntese por micro-ondas dos materiais à base de selenetos de Ni, Co e Fe suportados em carbono (WC/C, CoSe₂/C, FeSe₂/C e NiSe₂/C); a realização da síntese do material WC/C por adaptação de processo de síntese conhecido na literatura;

(II) Caracterização física e estrutural dos materiais preparados através de técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX), difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM);

(III) Caracterização eletroquímica dos materiais sintetizados por voltametria cíclica e curvas de polarização obtidas potenciostaticamente para a REH em meio ácido e em 0,2 M tampão fosfato (pH 2,15), em 0,2 M tampão fosfato pH 7 e em 0,5 M H₂SO₄;

(IV) Obtenção dos parâmetros cinéticos da REH para os diversos catalisadores, os quais foram usados para elucidar a etapa determinante de velocidade das reações eletrocatalíticas, que podem compreender as etapas de Volmer, Heyrovsky e Tafel.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos catalisadores

3.1.1 Síntese de WC/C

O método utilizado para a síntese de WC/C tem sido amplamente usado pelo Laboratório de Eletroquímica (HASSAN, 2014). Inicialmente o precursor WC é suportado em carbono por método de impregnação simples pela adição de WCl_6 e de carbono BLACK PEARLS® 2000 Cabot em etanol e impregnados por 3 h em ultrassom a temperatura ambiente, com posterior aquecimento em estufa a 80°C até a completa evaporação do etanol. O sólido resultante é então transferido para um reator de quartzo localizado em forno tubular para o tratamento térmico sob atmosfera de CH_4/H_2 a 850°C por 4 h para obtenção do carvão de tungstênio. Em seguida, no processo de resfriamento o produto passa por um tratamento de passivação em atmosfera de 99%Ar e 1% O_2 durante 12 h.

3.1.2 Síntese de FeSe_2/C , CoSe_2/C , NiSe_2/C

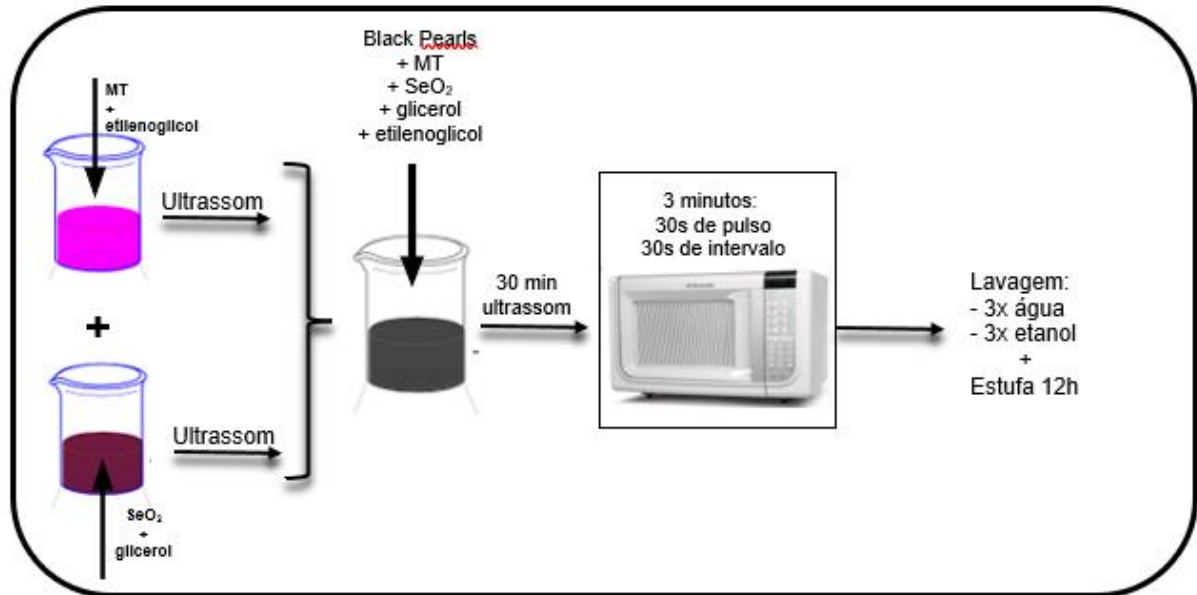
As sínteses por aquecimento em micro-ondas é um dos métodos mais escolhidos devido à velocidade com que a reação é finalizada, pela simplicidade, uniformidade e a formação de nanopartículas pequenas e bem dispersas. Neste trabalho utilizou-se o método descrito por Zeng, Cheng e Li (2015) de forma adaptada, sem a utilização de água e com maior porcentagem de carbono.

Inicialmente, 40,1 mg de acetato do metal de transição (MT) foi dissolvido em 5 mL de etilenoglicol. Paralelamente, SeO_2 foi disperso em 5 mL de glicerol em uma proporção molar de 3Se/1MT. Ambas as misturas foram homogeneizadas em ultrassom separadamente e em seguida misturadas uma à outra para então realizar nova dispersão no ultrassom por 30 min, após a adição de 80% em massa de carbono BLACK PEARLS® 2000 Cabot.

Depois da total homogeneização dos materiais precursores em um único recipiente (béquer), este foi levado ao micro-ondas por 180 s (potência de 1000 W), aplicando-se pulsos de 30 s em 30s, com intervalo de descanso de 30 s. Em seguida,

o catalisador foi lavado 3 vezes com água e 3 vezes com etanol, centrifugado a cada lavagem e secado em estufa a 80 °C por 12 h.

Figura 4. Esquematização do processo de síntese por microondas



Fonte: Autor

3.2 Caracterização física dos catalisadores

3.2.1 Energia dispersiva de raios x (EDX)

A composição final dos catalisadores foi determinada pela técnica de EDX, cujo método se baseia na interação da amostra com elétrons de alta energia, com consequente emissão de raios-x. Deste modo, estes raios-x gerados são separados por energia, que varia de acordo com cada elemento, sendo posteriormente detectados e assim fornecendo informações sobre a quantidade relativa de cada elemento presente na amostra analisada. Através desta técnica foi avaliada a quantidade efetiva dos componentes presentes nos catalisadores (W, Fe, Ni, Co, Se e C) para verificar se assemelha-se ao valor nominal utilizado no preparo em laboratório. As amostras consistem em pastilhas de 1,6 cm de diâmetro, contendo cerca de 30 mg de catalisador. Estas foram investigadas em três pontos, para avaliar a homogeneidade das amostras.

3.2.2 Difração de raios x (DRX)

Todos os catalisadores tiveram suas estruturas cristalográficas analisadas por meio da realização de medidas de difração de raios x. Desse modo, pretendeu-se identificar o grau de cristalinidade, tamanho médio de cristalito e determinar o parâmetro de rede dos cristalitos. Os picos cristalográficos são identificados na base de dados (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS) dos respectivos padrões de referência.

O tamanho médio do cristalito foi obtido através da média dos valores obtidos a partir de 2 picos distintos resultantes da utilização da equação de Scherrer expressa como:

$$d = \frac{(K\lambda)}{(10\beta\cos\theta)} \quad (\text{Equação 5})$$

onde d: tamanho médio dos cristalitos partículas (em nm) na direção do plano de difração; K: constante de proporcionalidade igual a 0.9; λ : comprimento de onda da radiação incidente (em Å); θ : ângulo de difração; β : largura da meia altura do pico de difração, aproximado por uma lorentziana (rad). Os picos de difração utilizados no cálculo foram aqueles que apresentaram maior simetria, definição e boa separação dos demais, de tal forma a se obter um resultado mais confiável.

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio JEOL (Modelo: JEM2100). A potência de feixe é de 200 keV e o cátodo de LaB₆. A preparação das amostras foi feita por meio da dispersão do catalisador utilizando álcool isopropílico que é depositada na grade de microscopia de cobre, seguido pela evaporação do solvente.

3.3 Experimentos eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente, $\sim 25^{\circ}\text{C}$, em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos: o eletrodo de trabalho, o contra eletrodo e o eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho foi formado pelo catalisador investigado depositado na forma de camada ultrafina sobre um substrato de carbono vítreo, em um eletrodo de disco rotatório (diâmetro de aproximadamente 5 mm, área de $0,196\text{ cm}^2$). O carbono vítreo foi polido antes de todos os experimentos até que atingisse aparência espelhada. Cada eletrodo é preparado a partir da deposição do eletrocatalisador de interesse na superfície do carbono vítreo, a partir de uma suspensão formada com 2 mg/mL de catalisador em isopropanol e 10 μL de Nafion® 5%, e sua dispersão em ultrassom. Uma alíquota de 15 μL da suspensão é depositada sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida pela evaporação do álcool. Já, como contra eletrodo (ou auxiliar) foi utilizada haste de grafite (de, aproximadamente, 6,3 mm de diâmetro por 7 cm de altura) e para o eletrodo de referência empregou-se o Ag/AgCl (3M KCl). Após a preparação dos componentes da célula eletroquímica, os mesmos foram imersos na solução eletrolítica e os experimentos eletroquímicos foram executados em solução tamponada de 0,2M $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 2,15, 0,2M $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ pH 7 e em 0,5 M H_2SO_4 .

3.3.1 Voltametrias cíclicas

Todas as curvas voltamétricas e de varredura linear foram obtidas potenciodinamicamente com rotação do eletrodo de trabalho para avaliar a reação de evolução de hidrogênio. Utilizou o intervalo de potencial de +0,4 a -0,7 V (vs RHE), taxa de rotação foi de 1600 rpm e uma velocidade de varredura de potencial de 5 mV s^{-1} . Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) e o eletrólito foi saturado com argônio para o estudo da reação de evolução de hidrogênio.

3.3.2 Curvas de polarização para a REH

Todas as curvas de polarização foram obtidas potenciodinamicamente com rotação do eletrodo de trabalho. O intervalo potencial que foi utilizado para as curvas de polarização foi de +0,4 a - 0,7 V (vs RHE), taxa de rotação de 1600 rpm e a velocidade de varredura do potencial de 5 mV s⁻¹. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (~25 °C). O eletrólito foi saturado com argônio para o estudo da reação de evolução de hidrogênio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física dos catalisadores

No presente estudo utilizou-se como suporte catalítico o carbono BLACK PEARLS® 2000 Cabot, sem qualquer tratamento prévio, que tem alta área específica cujo valor é $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho de partícula da ordem de 12 nm (ZHENG; CHENG; LI, 2015). Entretanto sabe-se que durante o processo de síntese por impregnação os precursores se aderem à superfície das partículas do suporte, por intermédio de espécies presentes na superfície, como por exemplo espécies oxigenadas. Diferentes tratamentos térmicos realizados no suporte catalítico podem promover o surgimento ou eliminação destas espécies, modulando e otimizando a interação entre o suporte e precursor. Quanto ao precursor metálico utilizado nas sínteses, este deve apresentar solubilidade adequada no meio em que é dissolvido, bem como também geometria adequada para que possa se aproximar do suporte para que a interação ocorra. Neste trabalho, as características composicionais, morfológicas e estruturais dos catalisadores desenvolvidos foram estudadas por EDX, DRX e TEM, cujos resultados são discutidos a seguir.

4.1.1 Energia dispersiva de raios x (EDX)

A Tabela 1 apresenta a relação de resultados das análises de EDX dos catalisadores preparados neste trabalho. As medições foram realizadas baseadas na média de dados de ao menos três regiões diferentes de cada amostra.

Tabela 1: Porcentagens metálicas (m/m) totais obtidas por EDX

Catalisador	% metal	% selênio	%C
Pt/C Etek	21,9	-	78,1
WC/C	15,5	-	84,5
NiSe₂/C	3,3	10,8	85,9
CoSe₂/C	3,3	11,4	85,3
FeSe₂/C	3,1	12,7	84,2

Fonte: Autor.

Para o WC/C observa-se que as quantidades de carbeto de tungstênio suportado em carbono encontram-se próximas ao valor nominal originalmente propostos, ou seja, 20% de WC e 80% de suporte em carbono. Pequenas diferenças no resultado podem ser decorrentes da manipulação dos reagentes durante a preparação do catalisador, ou ainda eventual baixa homogeneização das amostras devido ao método de preparo da amostra em análise.

Em relação aos selenetos de metais de transição, o objetivo da síntese era a proporção 20% (m/m) de material catalítico e 80% de material carbonáceo. Nesse estudo, o selênio foi adicionado em excesso ($\text{Se/MT} = 3.0$) a fim de se obter o produto desejado. Tal proporção foi utilizada pois foi a melhor condição encontrada na literatura para obtenção do CoSe_2/C , tendo sido estendida para os demais selenetos de metais de transição para padronização do processo de síntese (LI; GAO; CHENG, 2014)(ZHENG et al., 2018)(ZHENG; CHENG; LI, 2015). A porcentagem total em massa dos componentes dos metais de transição e do selênio estão próximas ao valor esperado de 20 % (entre 14 e 16% m/m). Já a proporção atômica Se/MT resultou em valores entre 2,5-2,9, portanto acima da proporção teórica $\text{Se/MT} = 2$. Isto provavelmente indica a presença de uma quantidade não desprezível de Se não reagido nas amostras preparadas, sendo condizente com o excesso de Se utilizado no processo de síntese dos eletrocatalisadores.

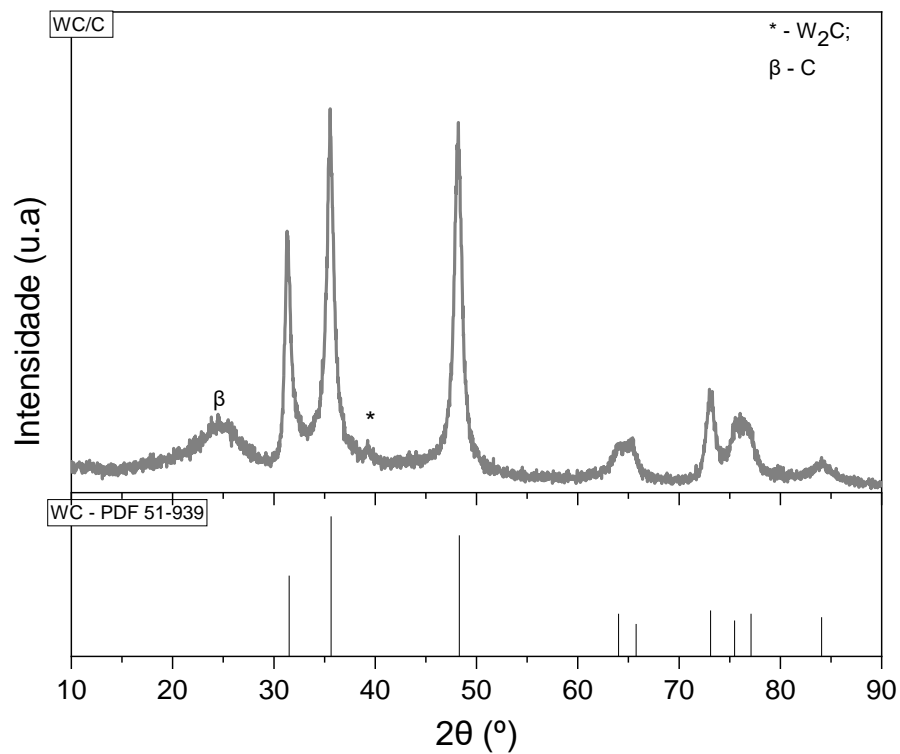
4.1.2 Difração de raios x (DRX)

Os difratogramas dos eletrocatalisadores são apresentados nas Figura 5 a Figura 8, e suas fases cristalinas foram caracterizadas a partir de comparações com a literatura e pela utilização do software Crystallographica Search Match.

Na Figura 5 encontra-se o difratograma de raios-X para o WC suportado em carbono. Observa-se padrões de difração relativos à estrutura cristalina hexagonal do WC, sendo esta compatível com o encontrado na literatura em JCPDS 51-939. Ainda, nota-se a presença de um pico de difração em, aproximadamente, $2\theta = 39,2^\circ$, indicado na figura com “*”, que pode ser atribuído ao plano cristalográfico (002) da estrutura hexagonal do W_2C (ZELLNER; CHEN, 2005). É observado também a reflexão em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, correspondente ao plano cristalográfico (002) da estrutura hexagonal do carbono, utilizado como suporte do WC.

O pico utilizado para o cálculo do tamanho médio de cristalito utilizando-se a equação de Debye Scherrer foi $2\theta = 48,2^\circ$, relativo ao plano cristalográfico (101), sendo o resultado, aproximadamente, 10 nm. Tal valor encontra-se próximo ao obtido em trabalhos anteriores, em que o tamanho médio de cristalito ficou em torno de 9,8 nm para um material preparado usando o mesmo método de síntese empregado no presente trabalho (NETO, 2018).

Figura 5: Difratograma de raios x para o catalisador WC/C



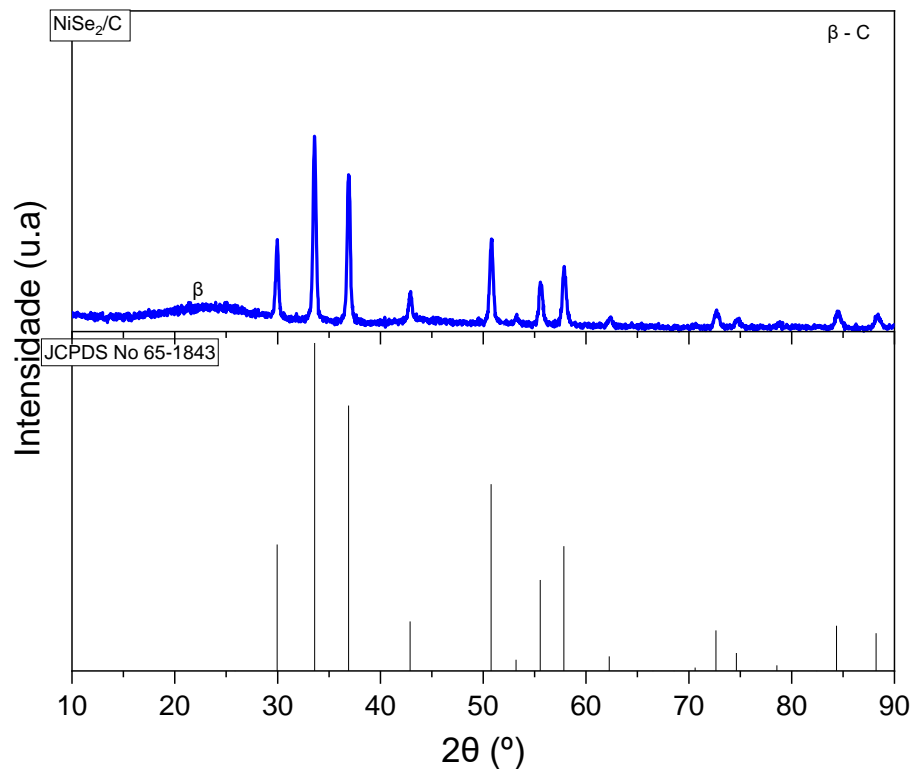
Fonte: Autor.

Na Figura 6 ilustra-se o difratograma para o material seleneto de níquel suportado em carbono. Observa-se padrões de difração relativos à estrutura cristalina cúbica do $NiSe_2$, sendo isto compatível com o observado na literatura, JCPDS em 65-1843, para este material. Como no caso anterior, é observado também a reflexão em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, correspondente ao plano cristalográfico (002) da estrutura hexagonal do carbono, utilizado como suporte do $NiSe_2$. A eventual presença de Se não ligado ao níquel, conforme sugerida pelos dados da Tabela 1, não foi confirmada

pela medida difratométrica, possivelmente porque esta espécie deve estar presente em forma amorfa.

Finalmente, utilizou-se os picos $2\theta = 33,6^\circ$ e $50,8^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos (210) e (311) para o cálculo dos tamanhos médios de cristalito, empregando-se a equação de Debye Scherrer, resultando em valores de 24,5 e 22,6 nm, respectivamente, sendo a média dos valores estimada em 24 nm. Este valor é ligeiramente menor em relação ao relatado por Zeng et al. (2018), em torno de 32,1 nm, mesmo tendo sido usado um processo de síntese similar ao do presente trabalho.

Figura 6: Difratoograma de raios x para o catalisador NiSe₂/C



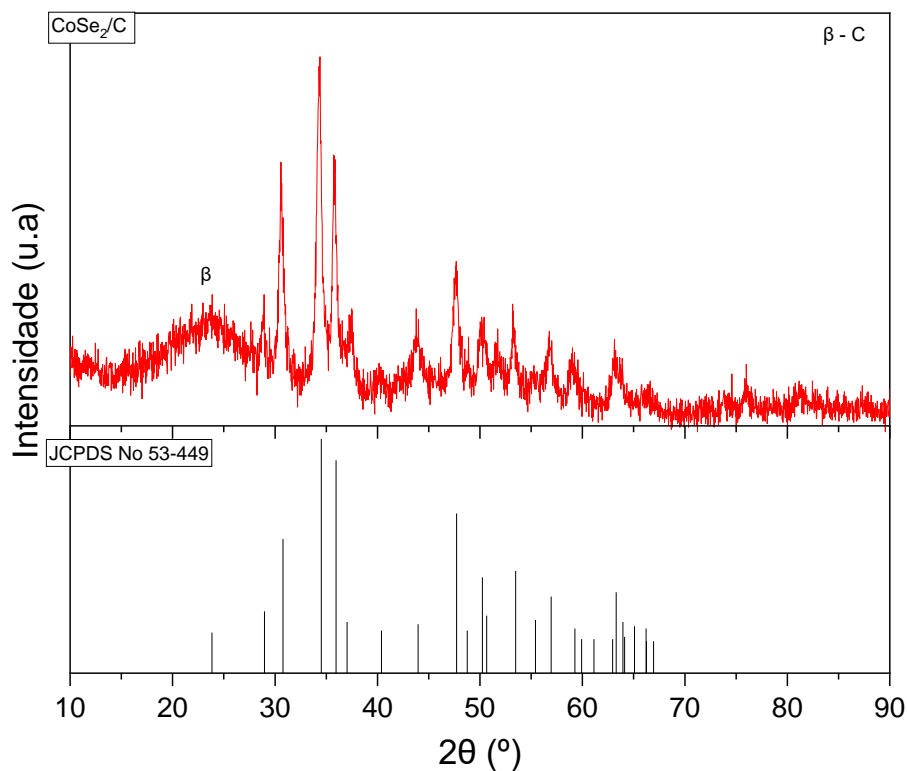
Fonte: Autor.

Na Figura 7 ilustra-se o difratograma para o material seleneto de cobalto suportado em carbono. Observa-se padrões de difração relativos à estrutura cristalina ortorrômbica do CoSe₂, sendo compatível com o observado na literatura em JCPDS 53-449. Como no caso anterior, a eventual presença de Se não ligado ao cobalto,

conforme sugerida pelos dados da Tabela 1, não foi confirmada pela medida difratométrica, possivelmente porque esta espécie deve estar presente em forma amorfa. Adicionalmente também, é observada a reflexão em, aproximadamente, $2\theta = 25^\circ$, correspondente ao plano cristalográfico (002) da estrutura hexagonal do carbono, utilizado como suporte do CoSe_2 .

Utilizou-se os picos $2\theta = 2\theta = 30,6^\circ$ e $43,8^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos (101) e (121), para o cálculo dos tamanhos médios de cristalito, empregando-se a equação de Debye Scherrer, resultando em valores de 10,5 e 15,2 nm, respectivamente, sendo a média dos valores estimada em 13 nm. O resultado encontra-se próximo ao calculado na literatura em que o tamanho médio de cristalito ficou em torno de 13,9 nm, utilizando método de síntese similar ao empregado no presente trabalho.(LI; GAO; CHENG, 2014).

Figura 7: Difratograma de raios x para o catalisador CoSe_2/C

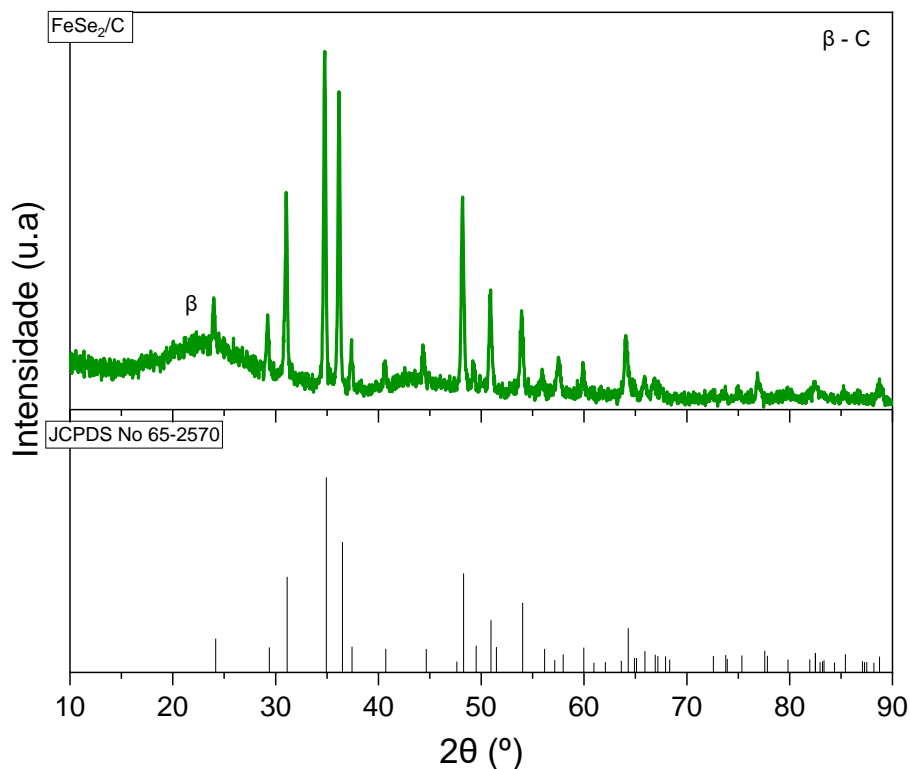


Fonte: Autor.

Na Figura 8 apresenta-se o difratograma para o material seleneto de ferro suportado em carbono. Observa-se padrões de difração relativos à estrutura cristalina ortorrômbica do FeSe_2 , sendo compatível com o encontrado na literatura JCPDS 65-2570. As mesmas observações feitas nos casos anteriores, relativas presença de Se e do pico correspondente ao plano cristalográfico (002) da estrutura hexagonal do carbono, podem ser feitas neste caso.

Utilizou-se os picos $2\theta = 34,8^\circ$ e $48,2^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos (111) e (211), para o cálculo dos tamanhos médios de cristalito, empregando-se a equação de Debye Scherrer, resultando em valores de 33,4 e 30,3 nm, respectivamente, sendo a média dos valores estimada em 32 nm. Tal resultado encontra-se próximo ao calculado em trabalhos anteriores, em que o tamanho médio de cristalito ficou em torno de 32,9 nm considerando a razão $\text{Se/Fe} = 3,0$, utilizando método de síntese similar ao empregado no presente trabalho. (ZHENG; CHENG; LI, 2015).

Figura 8: Difratograma de raios x para o catalisador FeSe_2/C



4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de TEM foram obtidas tendo como meta observar a distribuição de tamanho de partículas nos materiais, bem como a homogeneidade da dispersão do material catalítico sobre o suporte de carbono. Os resultados obtidos para todos os materiais investigados são apresentados nas Figuras 9 a 12.

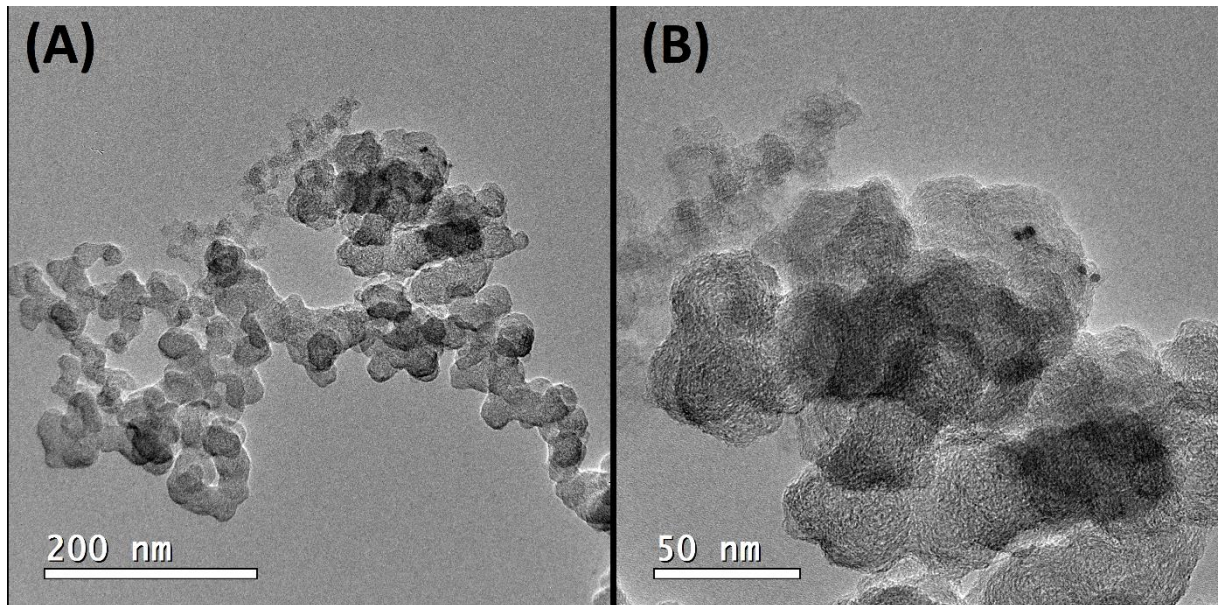
Observa-se nas micrografias do eletrocatalisador WC/C, ilustradas na Figura 9 A e B, a presença predominante de duas regiões. Em uma delas, mais claras, pode-se observar somente um tipo de aglomerado formado por partículas esféricas, tipicamente associadas à presença de carbono; no entanto existem outras regiões em que as partículas aparentam ser mais escuras, porém este fato não pode ser usado como evidência da presença de partículas com composição distinta da primeira, pois o efeito pode ser decorrente da superposição de aglomerados de carbono, com ou sem a presença de tungstênio. De fato, sabe-se que a presença de W é confirmada por EDX, Tabela 1, enquanto a presença de WC é claramente evidenciada por DRX (Figura 5) e cujo tamanho de cristalito é da ordem de 10 nm.

Na verdade, o fato é que as partículas compostas por WC e C não apresentam suficiente contraste para serem identificadas visualmente, conforme já observado anteriormente na literatura (HASSAN, 2014), assim não foi possível realizar a distinção entre as partículas de carbono e de carbeto de tungstênio, neste trabalho. Outras técnicas, como o mapeamento por de energia dispersiva de raios-x associadas a medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura/Transmissão ou uso de XPS podem ser usadas para este fim.

Deve ser notado que o método da impregnação aqui usado para preparar o catalisador WC/C pode proporcionar baixa dispersão dos precursores, principalmente em sua fase final, ou seja, quando quase todo o material dispersante utilizado já evaporou-se. Mesmo que se otimize e se promova a melhor situação para que haja uma boa dispersão, ao final da evaporação tem-se um material pastoso e de difícil manuseio, o que pode resultar em regiões de diferentes concentrações de precursor no próprio meio reacional, contribuindo grandemente para a falta de homogeneidade. Este efeito pode ser minimizado utilizando-se de uma etapa adicional após a impregnação, como por exemplo a utilização de moinho de bolas de alta energia, pois mesmo que ocorra a formação de grandes aglomerados após a evaporação, estes

serão defeitos e a energia conferida ao material durante o processo também pode auxiliar na fixação do precursor ao suporte.

Figura 9: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador WC/C.



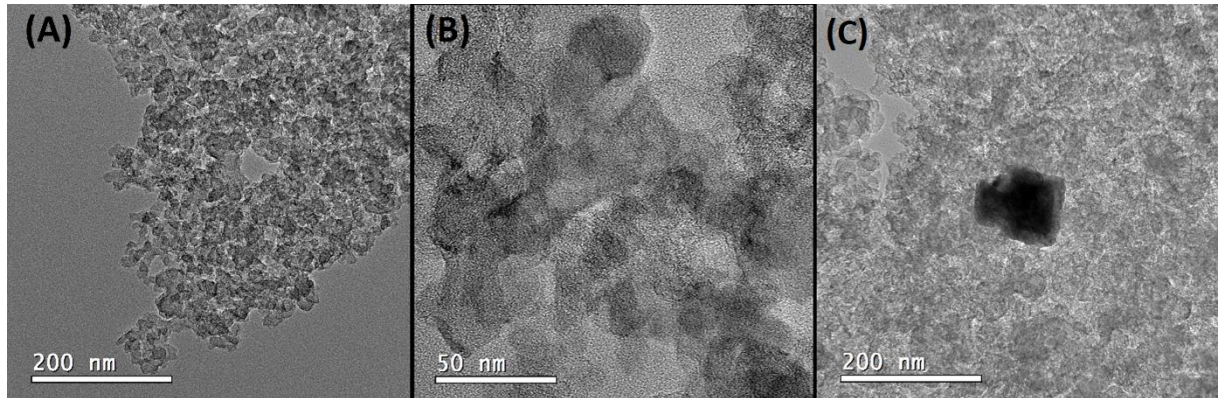
Fonte: Autor.

Na Figura 10 A, B e C, ilustram-se micrografias obtidas para o material NiSe₂/C. Como no caso anterior, observa-se a presença de duas regiões principais, escuras e claras, ambas correspondentes ao material catalítico e ao suporte de carbono. Nota-se na Figura 10B a presença de um grande conjunto de partículas cristalinas (não esféricas), com formas variadas e tamanhos variando entre 15 a 40 nm, aproximadamente. Os tamanhos destas estruturas são compatíveis com os tamanhos médios dos cristalitos de NiSe₂, da ordem de 25 nm, conforme observado por DRX. Esparsamente, também observou-se a presença de aglomerados de cristalitos (conforme ilustrado na Figura 10C) com morfologias piramidais/trapezoidais/prismáticas, semelhantes ao mencionados na literatura, como características gerais deste material (ZHENG et al., 2018). Ainda que as imagens nos forneceram uma ideia da morfologia e da dispersão do material sobre o suporte, as medições realizadas não permitem calcular com precisão os tamanhos médios das partículas.

Assim, apesar do método utilizado para a síntese ter sido executado com sucesso, com a obtenção do catalisador pretendido (vide Figura 6, DRX) e que as concentrações desejadas tenham sido alcançadas (vide Tabela 1, EDX), tem-se que

devido ao efeito de coalescência do material, o cálculo do tamanho médio de partícula foi impossibilitado.

Figura 10: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador NiSe₂/C.

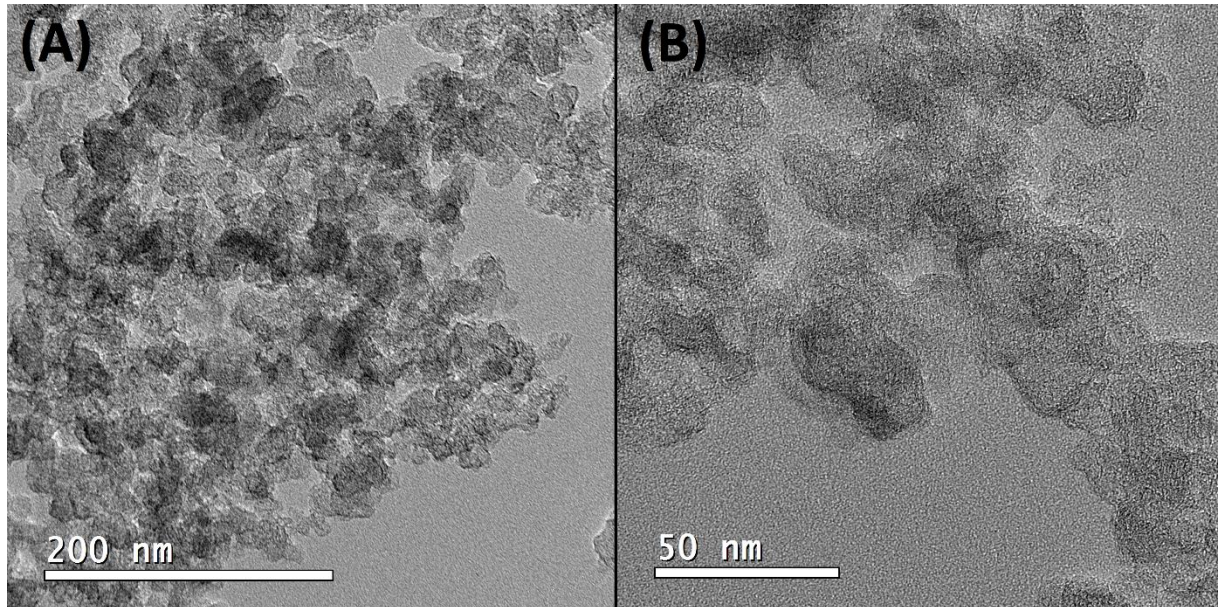


Fonte: Autor.

Na Figura 11 A e B são apresentadas as micrografias obtidas para o material CoSe₂/C. Como nos casos anteriores, a presença de duas principais regiões, escuras e claras, correspondentes ao material catalítico e ao suporte de carbono são observadas. Nota-se na Figura 11 B a presença de algumas de partículas com aparente estruturas cristalinas (não arredondadas ou sem formatos específicos), com formas variadas e tamanhos variando entre 30-40 nm, aproximadamente. Os tamanhos destas estruturas são compatíveis com os tamanhos médios do material formado por WC/C porém distintos dos cristalitos de CoSe₂, que resultaram da ordem de 13 nm, conforme observado por DRX. Ainda que as imagens tenham fornecido uma ideia da morfologia e da dispersão do material sobre o suporte de carbono, as medições realizadas não permitiram calcular com precisão os tamanhos médios das partículas e nem de diferenciar as partículas de CoSe₂ das de carbono.

Assim, apesar do método utilizado para a síntese ter sido executado com sucesso, com a obtenção do catalisador de CoSe₂/C pretendido (vide Figura 7, DRX) e que as concentrações desejadas tenham sido aproximadamente alcançadas (vide Tabela 1), tem-se que devido ao efeito de coalescência do material, o cálculo do tamanho médio de partícula foi impossibilitado.

Figura 11: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador CoSe₂/C.

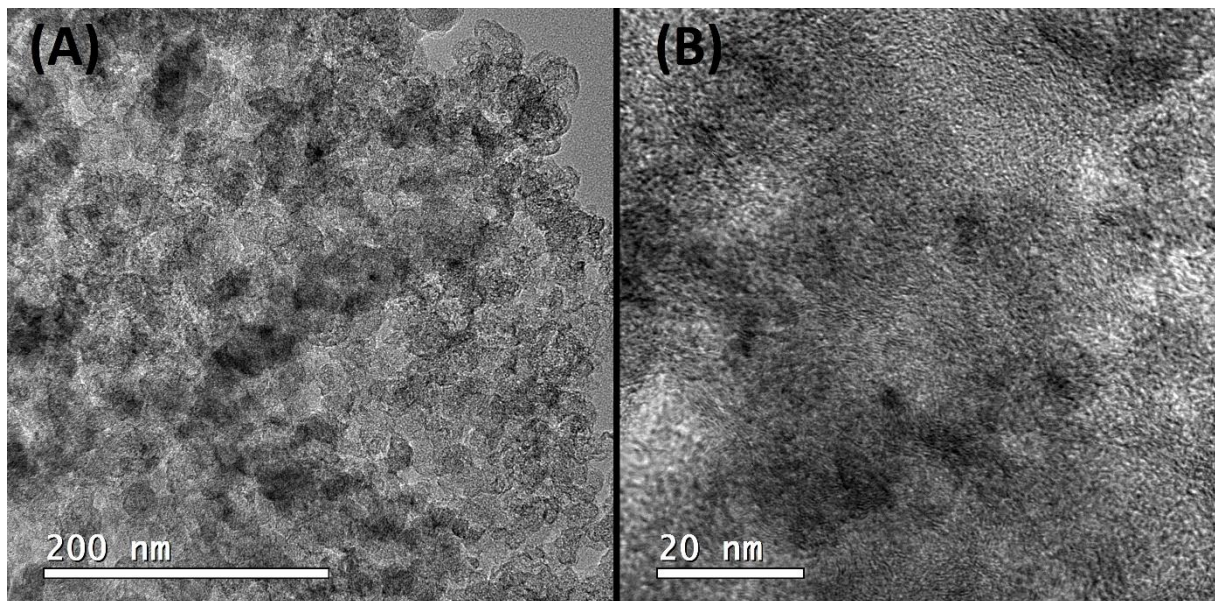


Fonte: Autor.

As Figuras 12 A e B ilustram as imagens de TEM obtidas para o material FeSe₂/C. Diferentemente dos NiSe₂/C e CoSe₂/C, aqui observa-se que há uma dispersão desigual do material catalítico sobre o material carbonáceo, ou seja, nota-se que as partículas são disformes e estão distribuídas heterogeneamente sobre o suporte de carbono, com presença de regiões mais escuras possivelmente correspondentes ao seleneto do metal de transição. Apesar do difratograma de raio x indicar a presença de estruturas cristalinas, estas não foram evidenciadas pelas análises de TEM. Também, como nos casos anteriores, os resultados de TEM não possibilitaram estimar o tamanho médio das partículas devido à heterogeneidade do material em relação à distribuição e à aglomeração de partículas,

Ainda que a síntese por micro-ondas tenha resultado no produto desejado com as concentrações previstas, observa-se que há diferença de resultados comparativamente ao encontrado na literatura em relação ao padrão de imagens e morfologia do material. Tal acontecimento pode ser justificado pela diferença de precursor metálico utilizado na literatura, oxalato de ferro (II), em relação ao utilizado neste trabalho, acetato de ferro (II) (ZHENG; CHENG; LI, 2015).

Figura 12: Micrografias eletrônicas de transmissão para o catalisador FeSe₂/C.



Fonte: Autor.

Em resumo, os resultados apresentados acima para os quatro catalisadores sob investigação permitem inferir que nestes materiais a partícula catalítica deve consistir de aglomerados de nanocristais, distribuídos heterogeneamente sobre o suporte, sendo então responsáveis pelos picos de difração observados nos difratogramas de Raios-X e também pela atividade catalítica observada. Para dois dos materiais de selenetos de metais de transição (CoSe₂/C e FeSe₂/C), constata-se que há problemas de localização do material catalítico sobre o suporte de carbono e das aglomerações de partículas, assim como para WC/C. Desse modo, três saídas são propostas para evitar tal fenômeno: a otimização do processo de impregnação pela diminuição da porcentagem de conteúdo carbonáceo presente no material, seguindo a porcentagem mais próxima à utilizada na literatura, sendo esta em torno de 40%; a prévia dispersão do carbono em solvente comum à síntese para posterior adição e melhor interação com os precursores; ou ainda o tratamento prévio do carbono utilizado como suporte para promover a eliminação de espécies que possam dificultar o processo de impregnação entre suporte e precursor.

4.2 Experimentos Eletroquímicos

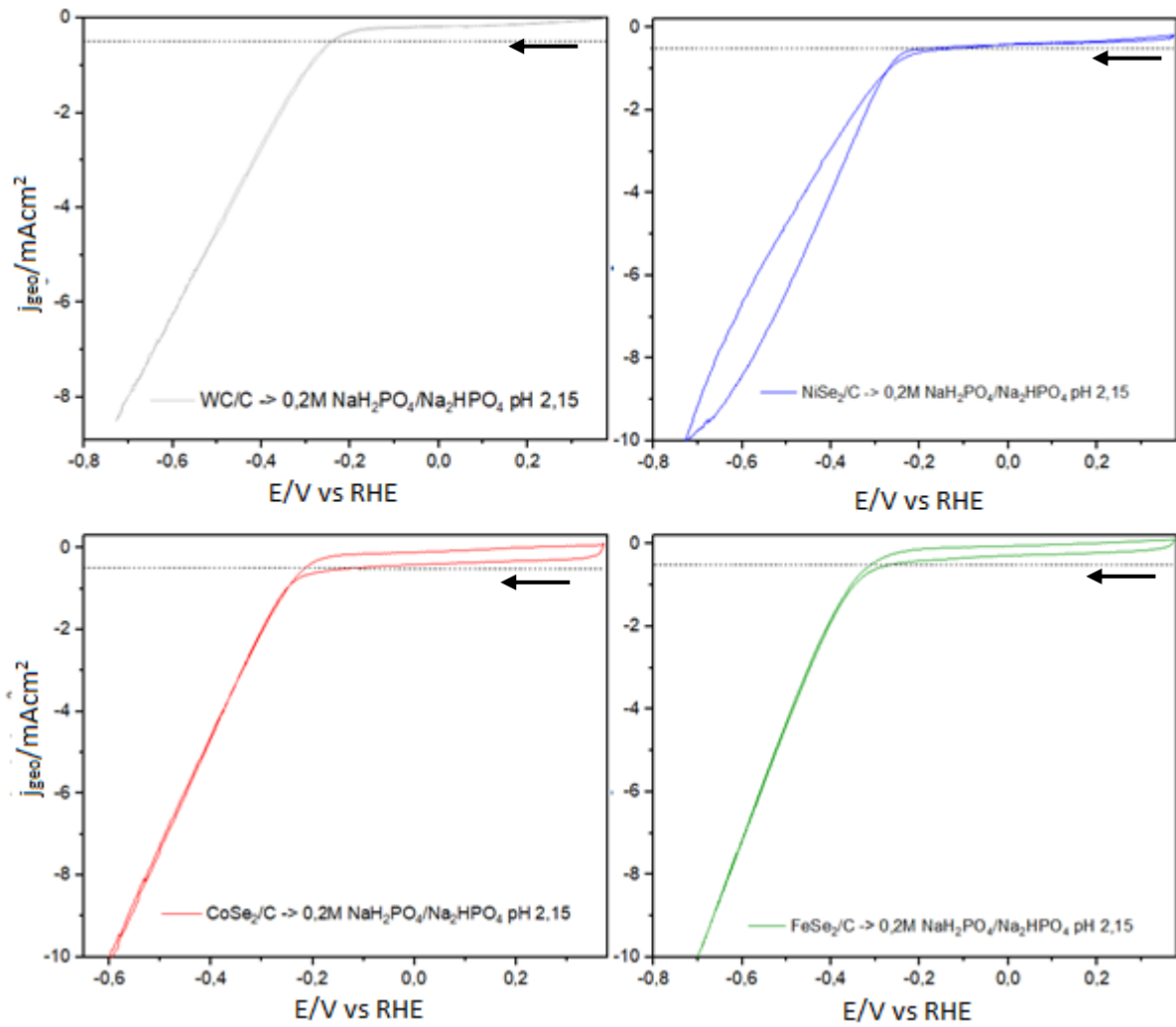
4.2.1 Voltametrias cíclicas

Na Figura 13 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para os diversos catalisadores sob investigação no eletrólito 0,2 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (pH 2,15), atmosfera saturada de Ar, velocidade de varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e correntes normalizadas pela área geométrica dos eletrodos, $0,196 \text{ cm}^2$.

Na Figura 13 observa-se que, para os eletrodos formados por CoSe_2/C e NiSe_2/C (curvas b, c) no sentido de varredura negativa (varredura catódica), no intervalo de potencial entre $+0,4 \text{ V}$ até cerca de $-0,2 \text{ V}$, há um platô de corrente, que caracteriza um processo de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica. Este fenômeno deve se referir à interface carbono/eletrólito e somente envolve correntes capacitivas. No caso do catalisador FeSe_2/C , ocorre o mesmo fenômeno, porém o limite catódico situa-se em aproximadamente $-0,3 \text{ V}$, enquanto para WC/C há maior variação da corrente em função do potencial, mas que não deve configurar qualquer processo faradaico. A região compreendida entre $-0,2/-0,3 \text{ V}$ até o limite catódico máximo aqui empregado ($-0,7 \text{ V}$), a corrente aumenta acentuadamente denotando a ocorrência da REH. No sentido de varredura positiva (anódica) somente ocorrem os processos faradaicos e capacitivos, conforme acima descritos.

A ausência de histerese na região da REH observada na Figura 13 para os eletrodos de WC/C , CoSe_2/C e FeSe_2/C , bem como o paralelismo das curvas catódica/anódica no domínio dos potenciais capacitivos indicam que não há processo concorrente à REH, o que configura boas estabilidades eletroquímicas destes materiais nestes domínios de potenciais (ou seja, não ocorrem processos de oxirredução envolvendo diretamente os catalisadores). Para o NiSe_2/C , a ocorrência de algum processo de oxirredução pode estar se verificando, o que denotaria menor estabilidade deste eletrodo. Finalmente, para todos os materiais, ressalta-se a completa ausência de correntes anódicas (Faradaicas) no domínio da varredura positiva em potenciais entre 0 até $+0,4 \text{ V}$, o que configura a ausência de atividade dos diversos catalisadores na promoção da reação de oxidação de hidrogênio.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos para os diversos catalisadores sob investigação em 0,2 M de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ (pH 2,15), atmosfera saturada de Ar, velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} , $w = 1600\text{rpm}$, temperatura de 25°C e correntes normalizadas pela área geométrica, $0,196 \text{ cm}^2$, dos eletrodos WC/C, NiSe_2/C , CoSe_2/C e FeSe_2/C .

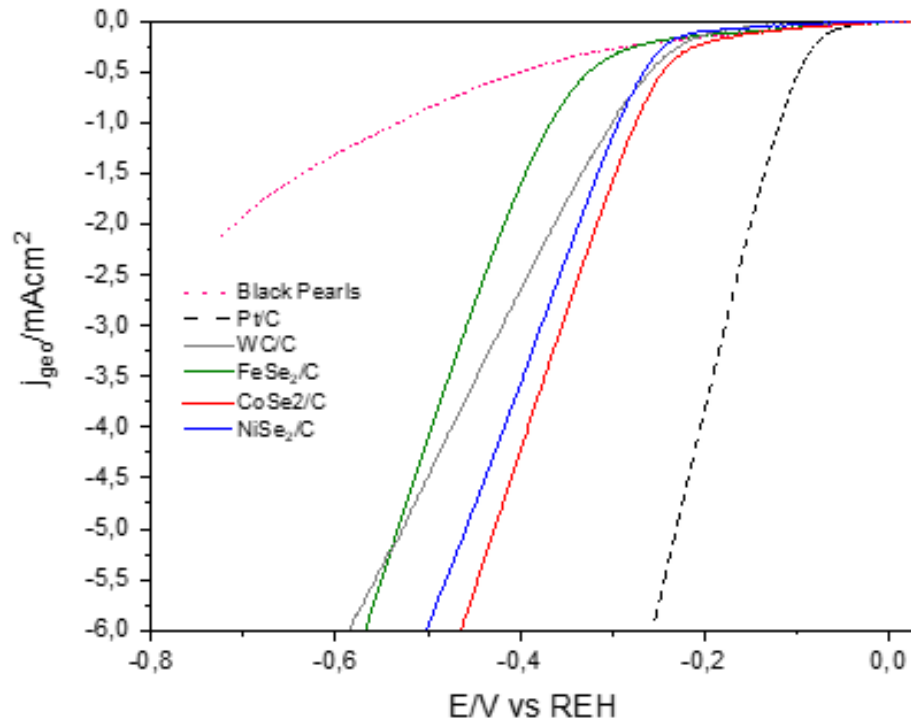


Fonte: Autor.

4.2.2 Curvas de polarização para a REH

A Figura 14 reúne todas as curvas de polarização para a REH obtidas potenciodinamicamente (a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) em tampão 0,2 M de fosfato de sódio, pH 2,15, para os eletrodos de carbono (utilizado como suporte), carbeto de tungstênio, os selenetos de níquel, cobalto e ferro e para um eletrodo de Pt/C usado para fins de comparação. Deve ser observado que as respostas experimentais das curvas de polarização foram corrigidas pela presença da corrente capacitiva correspondente à carga da dupla camada elétrica, usando o valor desta corrente encontrado a 0,0 V vs. ERH. Observa-se que a REH tem início à medida que o potencial atinge valores mais negativos, (em um potencial usualmente denominado de *onset potential*, E^{onset}); conforme a varredura avança para a região mais catódica, os perfis das curvas ficam aproximadamente lineares, indicando que a reação de evolução de hidrogênio passa a ocorrer sob controle cinético associado à etapa de transferência de carga, porém com os potenciais eletródicos medidos alterados pela queda ôhmica que tem origem no transporte da corrente pelo eletrólito; este efeito torna-se especialmente elevado devido à sua baixa concentração protônica. É importante observar que o maior efeito de queda ôhmica é notado para o eletrodo de WC/C, que deve ser causado por um componente resistivo mais elevado, associado à condução pobre dos elétrons na camada catalítica do eletrodo.

Figura 14. Curvas de polarização dos eletrocatalisadores sintetizados aplicados a reação de evolução de hidrogênio obtidas potenciodinamicamente em 0,2 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (pH 2,15), atmosfera saturada de Ar, velocidade de varredura de 5mVs^{-1} , $\omega = 1600\text{ rpm}$, temperatura de 25°C e correntes normalizadas pela área geométrica dos eletrodos, $0,196\text{ cm}^2$.



Fonte: Autor.

Estas curvas foram corrigidas para eliminação das correntes capacitivas, usando o valor da mesma obtido no potencial de 0,0 V.

Deve ser observado que, no domínio de baixas densidades de corrente das curvas de polarização da Figura 14, o efeito de queda ôhmica (dada pelo produto ($j_{\text{geo}} R$), onde j_{geo} = densidade de corrente e R = resistência elétrica total) torna-se negligenciável, quanto menor for o valor de j_{geo} . Por outro lado, observa-se que a obtenção de E^{onset} é dificultada pela contínua curvatura das curvas e assim, para fins de comparação, neste trabalho utilizou-se o valor do potencial na densidade de corrente de $-0,5\text{ mA cm}^{-2}$ ($E^{-0,5\text{mA}}$) como um parâmetro representativo do início da reação. Pelas razões acima apresentadas pode ser considerado este valor de potencial como sendo muito pouco afetado por efeitos ôhmicos. Os valores de $E^{-0,5\text{mA}}$

obtidos para todos os catalisadores investigados e para Pt/C estão reunidos na Tabela 2.

Os dados desta Tabela permitem classificar a seguinte ordem decrescente para o potencial (em módulo) de início da REH: $\text{FeSe}_2/\text{C} > \text{NiSe}_2/\text{C} > \text{WC}/\text{C} > \text{CoSe}_2/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}$, que representa a ordem reversa em relação à atividade catalítica dos materiais, o que evidencia, como esperado, a Pt/C como o melhor catalisador na densidade de corrente considerada.

Tabela 2. Resumo dos parâmetros cinéticos da REH, onde $E^{-0,5\text{mA}}$ é o potencial do eletrodo na densidade de corrente de $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Eletrocatalisador	$E^{-0,5\text{mA}}$ (V)
Pt/C	-0,10
WC/C	- 0,26
NiSe ₂ /C	- 0,27
CoSe ₂ /C	- 0,25
FeSe ₂ /C	- 0,38

Fonte: Autor.

Por outro lado, nota-se que o CoSe_2/C apresentou o menor potencial de início da REH, ou seja, a maior atividade catalítica dentre os materiais a base de metais de transição aqui investigados. Isto aplica-se não somente à região de baixas densidades de corrente, mas também às densidades de corrente mais elevadas. Trabalhos anteriores avaliaram a performance do CoSe_2 em eletrólito $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sendo obtido desempenhos elevados compatíveis com o do presente trabalho, apesar da diferença de pH e do fato de que o catalisador foi preparado por método distinto ao usado no presente trabalho sem uso do suporte de carbono para o catalisador (YU et al., 2018).

O catalisador de WC/C também apresentou atividade catalítica elevada em baixas densidades de corrente, somente inferior à do seleneto de cobalto; no entanto, o incremento da corrente leva a um grande aumento no potencial catódico que, nas proximidades de 6 mA cm^{-2} , desloca este catalisador para o pior desempenho entre aqueles aqui estudados. É importante observar que para o eletrodo de WC/C, aparentemente há um grande efeito de queda ôhmica, e portanto, o decaimento do desempenho em altas correntes não deve estar relacionado com qualquer decaimento do efeito eletrocatalítico, conforme será discutido em detalhes mais adiante. Neste

caso, o efeito resistivo mais elevado pode ser devido ao fato de que no pH mais brando aqui utilizado, parte do WC seja oxidado em WO_3 o que deteriora sua condutividade eletrônica. Ademais, embora o WO_3 possa eventualmente ser um bom sítio catalítico para REH, sua taxa de dissociação aumenta com o aumento do pH da solução, pois as espécies WO_3 degradam-se nestas condições. Isto é confirmado em trabalhos publicados em que se verifica que os materiais à base de tungstênio/carbono mostram baixa estabilidade em condições menos ácidas ou em meios mais básicos. (ZHAO et al., 2017) (BOZZINI et al., 2003) (ANDERSSON; BERGSTRÖM, 2000)

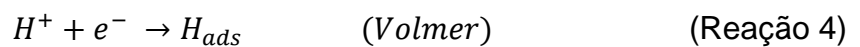
Na sequência, verifica-se pelos resultados da Figura 14 e Tabela 2, que para o $NiSe_2/C$, a atividade catalítica é inferior, porém não muito distante da evidenciada pelo $CoSe_2/C$. Trabalhos anteriores descrevem a performance do seleneto de níquel (não suportado) em eletrólito de 0,5 M fosfato de sódio pH 5 aplicados a REH, que também, como no presente trabalho, resultou inferior à do $CoSe_2/C$. Neste caso, o material baseado em Ni apresentou potencial de início da REH (em $-0,05 \text{ mA cm}^{-2}$) em torno de -270 mV , ou seja, o catalisador aqui estudado apresentou valor similar ao da literatura, porém em uma densidade de corrente 2 vezes superior; além disto deve ser notado que no presente trabalho o material ativo está presente na proporção 20% $NiSe_2$ em relação ao carbono (MURTHY et al., 2017).

Finalmente, os resultados da Figura 14 e Tabela 2 mostram que o eletrodo de $FeSe_2/C$ apresenta maior potencial catódico em todo o domínio de densidade de corrente, comparado ao dos demais catalisadores investigados, demonstrando muito menor performance para REH nas condições experimentais aqui utilizadas.

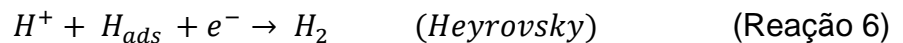
Murthy et. al (2017) estudaram a influência da concentração do tampão fosfato utilizado no estudo do desempenho da REH, concluindo que para os eletrocatalisadores $CoSe_2$ e $NiSe_2$ a reação ocorre com melhor desempenho em concentração de tampão ótima de 1,75 M, pH 5. Entretanto, no presente trabalho ainda que o pH adotado tenha sido menor, a concentração de tampão fosfato de sódio foi de 0,2 M, ou seja, concentração abaixo da reportada na literatura. Portanto a baixa concentração do eletrólito, com conseqüente baixa quantidade de espécies $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ disponíveis em solução, interfere diretamente na difusão de espécies com efeito tamponante na interface eletrodo-solução, o que pode ter contribuído para o menor desempenho dos eletrocatalisadores, porém causado por efeito ôhmico ou difusional.

4.2.3 Análise do mecanismo reacional

Conforme discutido na Introdução deste trabalho, em ambiente ácido a REH ocorre em dois estágios, por dois mecanismos possíveis (BARD; FAULKNER, 2001) (BOCKRIS; REDDY e GABOA-ALDECO, 1998). O processo começa com a adsorção eletroquímica de hidrogênio na superfície do catalisador, chamada de reação de Volmer (4), onde um elétron é transferido para formar um átomo de hidrogênio adsorvido, em meio ácido (ERDEY-GRUZ; VOLMER, 1930)



A etapa subsequente envolve a formação da molécula de hidrogênio que pode ocorrer por duas rotas alternativas: a espécie adsorvida pode reagir eletroquimicamente com um próton em um processo conhecido como reação de Heyrovsky (HEYROVSKY, 1927) ou pode se combinar com outro H_{ads} presente na superfície do catalisador para gerar H_2 , via reação de Tafel (TAFEL, 1905).



Para um determinado catalisador, o mecanismo real da REH pode ser analisado em termos do valor da inclinação de Tafel, conforme já mencionado na introdução deste trabalho. Esses valores podem ser deduzidos pela análise teórica da HER em meio ácido, nos seguintes termos (DU et al., 2018): (i) quando as reações de Heyrovsky e Tafel são muito mais rápidas que a etapa de Volmer, os cálculos teóricos preveem que a inclinação de Tafel deve ser $0,12 \text{ V dec}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme observado pela equação de Butler/Volmer discutida na Introdução deste trabalho; (ii) quando se assume que o mecanismo é formado pelas reações de Volmer/Heyrovsky, sendo Heyrovsky a etapa determinante da velocidade (edv), a inclinação de Tafel teórica resulta $0,039 \text{ V dec}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$;

(iii) finalmente, quando o mecanismo é formado pelas etapas de Volmer/Tafel, tendo a reação de Tafel como edv, a inclinação teórica resulta $0,029 \text{ V dec}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neste trabalho os dados das curvas de polarização (Figura 14) foram usados para construir os gráficos experimentais de Tafel (E vs. $\log(j)$), que tiveram seus perfis ajustados à equação de Tafel (ver equação 2) corrigida pelo efeito de queda ôhmica:

$$E = a - b \log(j) - R j_{geo} \quad (\text{Equação 6})$$

onde significados de a e b foram descritos anteriormente, R é a resistência elétrica total entre os eletrodos de trabalho e o de referência (em unidades de $\Omega \text{ cm}^2$), e j_{geo} é a densidade de corrente circulante. Deve ser notado que devido às condições de validade da equação de Tafel, não foram usados os dados obtidos em muito baixas densidades de corrente. Ao mesmo tempo, devido à baixa concentração de H^+ utilizada (correspondente ao pH 2,15) e conseqüentemente ao provável aparecimento de efeitos limitantes difusionais dos prótons, além dos distúrbios causados por excesso de borbulhamento provocado pelo H_2 , evitou-se o uso de densidades de corrente muito elevadas. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 15, que contém as curvas resultantes dos ajustes (linhas em vermelho), confrontadas com os respectivos dados experimentais, bem como os valores dos coeficientes de Tafel (b) e de R resultantes destes ajustes.

Como mencionado acima, em altas densidades de corrente, há surgimento de bolhas que são produzidas pelo desprendimento do hidrogênio e que causam efeito resistivo adicional nas vizinhanças do eletrodo, resultando na invalidação da equação utilizada para os ajustes. Portanto, para o cálculo efetivo das constantes a , b e R é necessário evitar este efeito adicional de queda ôhmica porque, de fato é, principalmente, dependente da densidade de corrente.

Analisando os valores obtidos para R nos ajustes realizados, conforme apresentados na Figura 15 e Tabela 3, observa-se constância aproximada dos mesmos (~média de $24 \Omega \text{ cm}^2$) para todos os catalisares estudados, exceto para o WC/C, cujo valor resultou notadamente maior ($44 \Omega \text{ cm}^2$). Esta informação fornece consistência à análise feita com o uso da equação de Tafel corrigida pela queda ôhmica, já que a constância dos valores de R era efetivamente esperada devido à geometria fixa da célula e a invariância do eletrólito. A exceção observada para o WC/C certamente se refere à menor condutividade eletrônica da própria camada

catalítica do eletrodo em relação às dos demais catalisadores, conforme já mencionado acima.

De acordo com os valores dos coeficientes de Tafel contidos na Tabela 3 e Figura 15, os catalisadores podem ser divididos em três categorias: para CoSe₂/C, NiSe₂/C e WC/C os valores do coeficientes de Tafel estão entre 0,05 e 0,06 V dec⁻¹; para FeSe₂/C, o valor resultou em 0,10 V dec⁻¹; finalmente a Pt/C promove a HER com valores do coeficiente de Tafel de ~0,03 V dec⁻¹. Esses valores de inclinação de Tafel sugerem que a etapa determinante de velocidade para a HER nos catalisadores CoSe₂/C, NiSe₂/C e WC/C é a reação de Heyrovsky, com a etapa de Volmer ocorrendo rapidamente e sem participação apreciável da reação de Tafel; para o FeSe₂/C a reação de Volmer deve corresponder à etapa determinante de velocidade, seguida pelas etapas de Heyrovsky e/ou Tafel mais rápidas; para o material de referência Pt/C, a etapa determinante de velocidade é a etapa Tafel e o mecanismo deve compreender as etapas Volmer e Tafel, com participação insignificante da reação de Heyrovský.

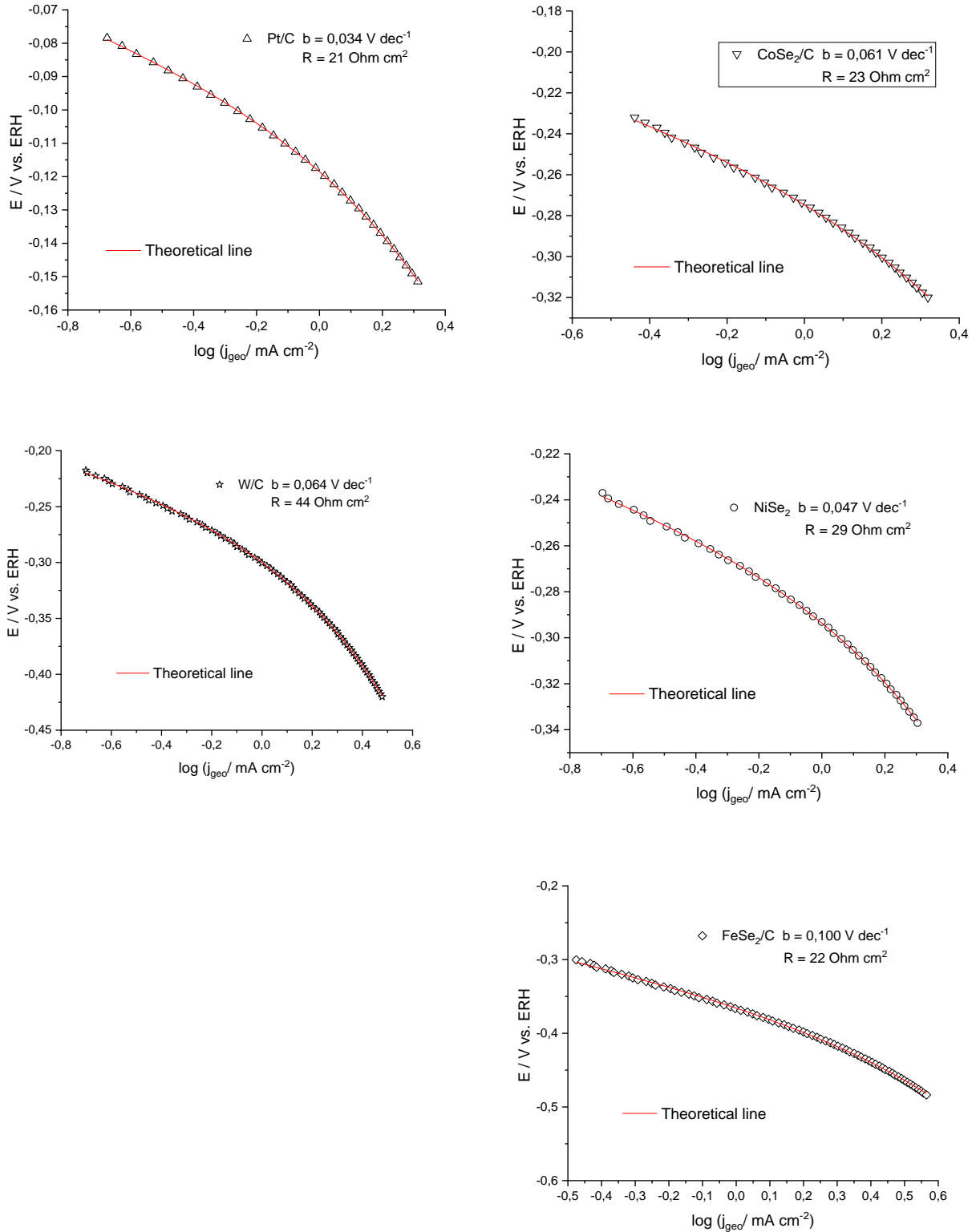
Tabela 3. Resumo do parâmetro cinético *b* da REH, onde *b* é o coeficiente de Tafel.

Eletrocatalisador	b (V dec⁻¹)	R (Ω cm²)
Pt/C	0,034	21
WC/C	0,064	44
NiSe ₂ /C	0,047	29
CoSe ₂ /C	0,061	23
FeSe ₂ /C	0,100	22

Fonte: Autor.

Para os catalisadores CoSe₂/C (KIM et al., 2017) e NiSe₂/C (DAI et al., 2022) estas propostas de mecanismos são as mesmas às propostas na literatura, em que foram obtidos valores de coeficientes de Tafel em torno de 59 e 54 mV/dec, respectivamente. Nota-se que em que ambos os materiais descritos na literatura não foram preparados com suporte de carbono, além do que foram testados em eletrólito 0,5 M H₂SO₄. Similarmente, para o WC/C e FeSe₂/C as observações sobre o mecanismo também são análogas ao exposto por Yan et al.(2020) e Guan et al.(2017), respectivamente. Em ambos os casos, os sistemas foram investigados sob condições ácidas com eletrólito 0,5 M H₂SO₄.

Figura 15. Diagramas de Tafel experimentais e linhas geradas pelos ajustes da equação de Tafel corrigida (Equação 6), para reação de evolução de hidrogênio nos eletrocatalisadores estudados em 0,2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (pH 2,15), velocidade de varredura de 5mVs^{-1} , $\omega = 1600\text{rpm}$.

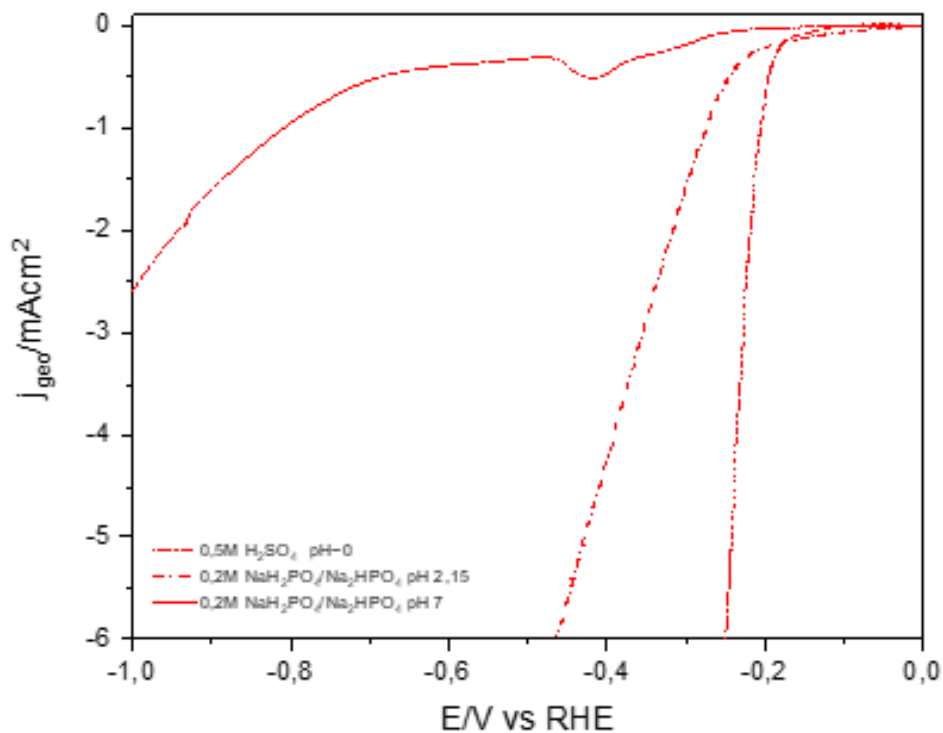


Fonte: Autor.

4.2.4 Efeito do pH

Na seção anterior foi encontrado que dentre os eletrocatalisadores de selenetos de metais de transição estudados no presente trabalho, a melhor performance frente a REH é a do CoSe_2/C , isto por apresentar menores potenciais de início da reação e também maiores densidades de corrente catódica em potenciais mais negativos. Assim, este material foi investigado como catalisador da REH em diferentes condições eletrolíticas, especificamente em soluções com pH~0 (H_2SO_4 0,5 M) e pH 7 (tampão 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$), cujos resultados foram comparados com o obtido em tampão pH 2,15. As curvas de polarização obtidas nestes meios são mostradas na Figura 16.

Figura 16. Curvas de polarização obtidas potenciodinamicamente para CoSe_2/C aplicadas a reação de evolução de hidrogênio em 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 7), 0,2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (pH 2,15) e 0,5M H_2SO_4 , velocidade de varredura de 5mVs^{-1} , $\omega = 1600$ rpm e temperatura de 25°C .

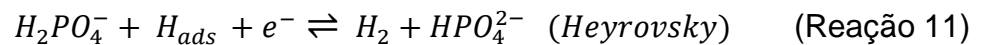


Fonte: Autor.

Como no caso da Figura 13, estas curvas foram corrigidas para eliminação das correntes capacitivas, usando o valor da mesma obtido no potencial de 0,0 V.

Como já esperado, observa-se pela Figura 16 que o eletrocatalisador demonstrou melhor performance em 0,5 M H₂SO₄, ou seja, condições fortemente ácidas, uma vez que a disponibilidade de íons H⁺ é elevada. Já para o eletrólito tampão fosfato de sódio pH 2,15, observa-se o já esperado desempenho inferior ao relatado em 0,5 M H₂SO₄, porém superior ao em pH 7. Ainda que as duas primeiras condições também sejam ácidas, a disponibilidade de íons H⁺ é menor em pH 2,15 o que reduz as velocidades das reações envolvendo a adsorção do hidrogênio (etapas de Volmer e Heyrovsky).

Para o eletrólito tampão fosfato pH 7 nota-se a já esperada menor eficiência para REH em eletrólito neutro. O perfil da curva potencial vs. densidade de corrente apresenta um pico catódico situado em cerca de 0,4 V vs. RHE que deve aparecer em decorrência da concentração limitada de prótons na interface, que limita a geração da corrente envolvendo este íon. Com o incremento do potencial catódico, a espécie reagente deve ser alterada, possivelmente agora também envolvendo a redução da água conforme já apresentada e/ou de H₃PO₄:



Estas são reações cinética e termodinamicamente desfavorecidas em relação àquela envolvendo prótons, gerando então sobrepotenciais eletródicos mais elevados. Também, deve ser notado que haveria a possibilidade de que o pico observado seja relacionado com a redução de espécies Co⁺² para Co metálico, provenientes do seleneto de cobalto. No entanto, esta possibilidade parece ser menos provável pois este eletrocatalisador não apresentou picos que deveriam ser igualmente evidenciados em 0,5 M H₂SO₄ e em tampão fosfato de sódio pH 2,15.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados materiais à base de selenetos e carbeto de metais de transição para a caracterização da performance frente à reação de evolução de hidrogênio em meio tamponado ácido. Tal abordagem é importante tendo vista o envolvimento de eletrocatalisadores alternativos à platina, bem como o uso de meios reacionais mais brandos e tamponados, em relação à condição ótima para a reação observada em 0,5 M H_2SO_4 , de tal forma que possam conferir maior estabilidade à região interfacial eletrodo/solução.

O procedimento de síntese do WC/C resultou na obtenção do material desejado, nas concentrações previstas, fatos confirmados por difração de raio-X e energia dispersiva de raios x, respectivamente. A utilização da síntese por microondas para o preparo do eletrocatalisadores à base de seleneto resultou no material almejado, fato confirmado pelas técnicas de DRX e EDX. O tamanho do cristalito foi calculado de modo a observar que as menores partículas foram encontradas para o CoSe_2/C e as maiores para FeSe_2/C , fato que teve impacto sobre a atividade eletroquímica dos mesmos.

Para os eletrocatalisadores WC/C, CoSe_2/C e FeSe_2/C , os voltamogramas cíclicos permitiram observar que nos intervalos de potenciais estudados não há reações de oxi-redução concorrentes à REH, configurando a boa estabilidade eletroquímica destes materiais. No caso do NiSe_2/C , a histerese existente no voltamograma cíclico pode ser o resultado da ocorrência de processo eletroquímico adicional à REH o que indicaria menor estabilidade do material.

As curvas de polarização mostraram que dentre os eletrocatalisadores à base de metais de transição, o CoSe_2/C apresentou melhor atividade para a REH, tanto por exibir menor sobrepotencial de início da reação, mas também por apresentar melhor resposta em regiões com densidades de corrente mais elevadas. O NiSe_2/C apresentou atividade menor em relação ao material à base de Co, porém não muito distante. Já o FeSe_2/C mostrou menor performance em comparação aos demais materiais estudados neste trabalho. No caso do WC/C há um bom desempenho em baixas densidades de corrente, similar ao CoSe_2/C , entretanto com o avanço da reação os efeitos de queda ôhmica são acentuados devido a presença de espécies WO_3 na camada ativa do eletrodo, o que induz um aumento considerável dos sobrepotenciais eletródicos.

A partir das curvas de polarização foram calculados os parâmetros cinéticos para cada material, podendo-se inferir que para CoSe_2/C , NiSe_2/C e WC/C , a reação de evolução de hidrogênio tem como etapa determinante a reação de Heyrovsky, antecedida pela etapa de Volmer que ocorre mais rapidamente. Para FeSe_2/C a etapa de Volmer corresponde a etapa determinante de velocidade, sendo esta seguida pelas etapas de Heyrovsky e/ou Tafel mais rápidas.

Devido à sua melhor performance frente a REH, a atividade do eletrocatalisador CoSe_2/C , foi avaliada em diferentes eletrólitos: 0,5 M H_2SO_4 , pH~0; tampão 0,2M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 7; tampão 0,2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (pH 2,15). Os resultados demonstraram a já esperava melhor performance em condições mais ácidas, pH~0, devido a maior disponibilidade de íons H^+ em solução, comparativamente ao eletrólito tamponado em pH 2,15 e ainda mais em relação ao eletrólito com pH 7.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSSON, K. M.; BERGSTRÖM, L. Oxidation and dissolution of tungsten carbide powder in water. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Oxford, v. 18, n. 2, p. 121–129, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S02634368000010X?via%3Di> hub. Acesso em: 13 jun.2023.
- ATILHAN, S.; PARK, S.; EL-HALWAGI, M. M.; ATILHAN, M.; MOORE, M.; NIELSEN, R. B. Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. **Current Opinion in Chemical Engineering**, Oxford, v. 31, p. 100668, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.100668>. Acesso em: 13 jun.2023
- AUINGER, M.; KATSOUNAROS, L.; MEIER, J. C.; KLEMM, S. O.; BIEDERMANN, P. U.; TOPALOV, A. A.; ROHWERDER, M.; MAYRHOFER, K. J. J. Near-surface ion distribution and buffer effects during electrochemical reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 13, n. 36, p. 16384–16394, 2011.
- BOTT NETO, J. L. **Estudo da atividade eletrocatalítica de catalisadores à base de platina suportada em carbetos de metais de transição para a reação de redução de oxigênio em meio ácido**. Orientador: Edson Antonio Ticianelli. 2018. 127 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- BOZZINI, B.; DE GAUDENZI, G. P.; FANIGLIULO, A.; MELE, C. Anodic behaviour of WC-Co type hardmetal. **Materials and Corrosion**, Weinhein, v. 54, n. 5, p. 295–303, 2003.
- CHEIN, P.; XU, K.; TAO, S.; ZHOU, T.; TONG, Y.; DING, H.; ZHANG, L.; CHU, W.; WU, C.; XIE, Y. Phase-transformation engineering in cobalt diselenide realizing enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in an alkaline medium. **Advanced Materials**, Weinhein, v. 28, n. 34, p. 7527–7532, 2016.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Fundamentals and applications**. Electrochemical Methods. Phoenix: Hamilton, 2001.
- BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. E. **Modern Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1998.
- DAI, T. J.; SUN, J.; PENG, X. S.; GONG, J. N.; ZHOU, Z. Y.; WANG, X. Q. In situ synthesis of heterogeneous NiSe₂/MoSe₂ nanocomposite for high-efficiency electrocatalytic hydrogen evolution reaction. **Energy Science and Engineering**, Hoboken, v. 10, n. 10, p. 4061–4070, 2022.
- DINDA, D.; AHMED, Md E.; MANDAL, S.; MONDAL, B.; SAHA, S. K. Amorphous molybdenum sulfide quantum dots: An efficient hydrogen evolution electrocatalyst in neutral medium. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 4, n. 40, p. 15486–15493, 2016.

DO, H. H.; LE, Q. V.; CHO, J. H.; AHN, S. H.; KIM, S. Y. Comparative Study on hydrogen evolution reaction of various cobalt-selenide-based electrocatalysts. **International Journal of Energy Research**, Hoboken, v. 2023, p. 1–10, 2023.

DU, H.; KONG, R. M.; GUO, X.; QU, F.; LI, J. Recent progress in transition metal phosphides with enhanced electrocatalysis for hydrogen evolution. **Nanoscale**, Cambridge, v. 10, n. 46, p. 21617–21624, 2018.

E4TECH. **The fuel cell industry review 2017**. London: E4tech, 2017. Disponível em: <http://www.fuelcellindustryreview.com/FCIRarchive.html>. Acesso 14.jun.2023.

ERDEY-GRÚZ, T.; VOLMER, M. Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Leipzig, p. 203, 1930.

ESMAILZADEH, S.; SHAHRABI, T.; YAGHOUBINEZHAD, Y.; BARATI DARBAND, Gh. Optimization of nickel selenide for hydrogen and oxygen evolution reactions by response surface methodology. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 600, p. 324– 337, 2021.

FENG, W.; PANG, W.; XU, Y.; GUO, A.; GAO, X.; QIU, X.; CHEN, W. Transition metal selenides for electrocatalytic hydrogen evolution. **ReactionChemElectroChem**, Weiheim, v. 7, p. 31-54, 2020.

GUAN, Y.; FENG, Y.; MU, Y.; ZHANG, H.; WANG, Y. Controlled synthesis of unique porous FeSe_2 nanomesh arrays towards efficient hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 247, p. 435–442, 2017.

HARNISCH, F.; SIEVERS, G.; SCHRÖDER, U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, v. 89, n. 3–4, p. 455–458, 2009.

HASSAN, Ayaz. **Estudos de eletrocatalisadores baseados em Pt , Mo e W como ânodos tolerantes ao CO em célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)**. Orientador: Edson Antonio Ticianelli. 2014. 119 f. Tese. (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

HEYROVSKÝ, J. A theory of overpotential. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**. Praga, v. 46, n. 8, p. 582-585, 1927.

KEMPPAINEN, E.; HALME, J.; LUND, P. D. An analytical model of hydrogen evolution and oxidation reactions on electrodes partially covered with a catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 18, n. 19, p. 13616–13628, 2016.

KIM, J.; PARK, G.; KIM, J. H.; PARK, S. K.; KANG, Y. C. Rational design and synthesis of extremely efficient macroporous CoSe_2 -CNT composite microspheres for hydrogen evolution reaction. **Small**, Weinheim, v. 13, n. 27, p. 1–10, 2017.

KUMARAVEL, S.; KUNDU, S. **Sulfide and selenide based materials for emerging applications: sustainable energy harvesting and storage technology.**

Amsterdam: Elsevier Ltd., 2022. DOI: 10.1016/B978-0-323-99860-4.00013-7.

LI, H.; GAO, D.; CHENG, X. Simple microwave preparation of high activity Se-rich CoSe₂/C for oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 138, p. 232–239, 2014.

LIU, Y.; KELLY, T. G.; CHEN, J. G.; MUSTAIN, W. E. Metal carbides as alternative electrocatalyst supports. **ACS Catalysis**, Washington, v. 3, n. 6, p. 1184–1194, 2013.

LU, T.; DONG, S.; ZHANG, C.; ZHANG, L.; CUI, G. Fabrication of transition metal selenides and their applications in energy storage. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 332, p. 75–99, 2017.

MEDFORD, A. J.; VOJVODIC, A.; HUMMELSHØJ, J. S.; VOSS, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDDT, F.; BLIGAARD, T.; NILSSON, A.; NØRSKOV, J. K. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 328, p. 36–42, 2015.

MEYER, S.; NIKIFOROV, A. V.; PETRUSHINA, I. M.; KÖHLER, K.; CHRISTENSEN, E.; JENSEN, J. O.; BJERRUM, N. J. Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 40, n. 7, p. 2905–2911, 2015.

MURTHY, A. P.; THEERTHAGIRI, J.; MADHAVAN, J.; MURUGAN, K. Enhancement of hydrogen evolution activities of low-cost transition metal electrocatalysts in near-neutral strongly buffered aerobic media. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 83, n. August, p. 6–10, 2017.

NGO, Y. T.; BHAMU, K.C.; VORONOVA, A.; JANA, J.; KANG, S. G.; CHUNG, J. S.; CHOI, W. M.; JANG, J. H.; HUR, S. H.; SEO, B. Carbide-directed enhancement of electrochemical hydrogen evolution reaction on tungsten carbide–oxide heterostructure. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 450, n. P1, p. 137915, 2022.

OBATA, K.; STEGENBURGA, L.; TAKANABE, K. Maximizing hydrogen evolution performance on Pt in buffered solutions: mass transfer constrains of H₂ and Buffer ions. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n. 35, p. 21554–21563, 2019.

OSMAN, A. I.; MEHTA, N.; ELGARAHY, A. M.; HEFNY, M.; AL-HINAI, A.; AL-MUHTASEB, A. H.; ROONEY, D. W. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Heidelberg, v. 20, n. 1, p. 153-188, 2022.

SAFARI, F.; DINCER, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 205, p. 112182, 2020.

SHINAGAWA, T.; TAKANABE, K. New insight into the hydrogen evolution reaction under buffered near-neutral pH conditions: enthalpy and entropy of activation. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 42, p. 24187–24196, 2016.

STRMCNIK, D.; LOPES, P. P.; GENORIO, B.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 29, p. 29–36, 2016.

SUN, S. C.; MA, F. X.; JIANG, H.; CHEN, M. X.; XU, P.; ZHEN, L.; SONG, B.; XU, C. Y. Encapsulating dual-phase WC-W₂C nanoparticles into hollow carbon dodecahedrons for all-pH electrocatalytic hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 462, p. 142132, 2023.

TAFEL, J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Leipzig, v. 50U, n.1, p.641-712, 1905.

TICIANELLI, E. A. **Eletroquímica**. São Paulo: EDUSP, 2005.

TOMÁS-GARCÍA, A. L.; JENSEN, J. O.; BJERRUM, N. J.; LI, Q. Hydrogen evolution activity and electrochemical stability of selected transition metal carbides in concentrated phosphoric acid. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 137, p. 639–646, 2014.

TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 39, n. 1, p. 163–184, 1972.

WANG, B.; ZHANG, X.; CHEN, Y. Heterogeneous bimetallic selenide anchored carbon nanotubes for boosted hydrogen reactions. **Journal of Physics: conference series**, Bristol, v. 1838, n. 1, 2021.

WANG, J.; XU, F.; JIN, H.; CHEN, Y.; WANG, Y. Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 29, n. 14, 2017.

WOOD, L. Global hydrogen market insights, 2020-2024 by production process, end-user, generation system and region. **Researchandmarkets**, Dublin, n. 5, p. 2, 2020.

YAN, P.; WU, Y.; WEI, X.; ZHU, X.; SU, W. Preparation of robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst WC/C by molten salt. **Nanomaterials**, Basel, v. 10, n. 9, p. 1–11, 2020.

YU, B.; QI, F.; ZHENG, B.; ZHOU, J.; CHEN, Y. One-pot synthesis of self-assembled coral-like hierarchical architecture constructed by polymorphic CoSe₂ nanocrystals as superior electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 277, p. 161–167, 2018.

YUSUF, B. A.; YASEEN, W.; XIE, M.; ZAYYAN, R. S.; MUHAMMAD, A. I.; NANKYA, R.; XIE, J.; XU, Y. Recent advances in understanding and design of efficient hydrogen evolution electrocatalysts for water splitting: a comprehensive review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 311, p. 102811, 2023.

ZELLNER, M. B.; CHEN, J. G. Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 99, n. 3–4, p. 299–307, 2005.

ZHAO, X.; YIN, F.-X.; HE, X.; CHEN, B. Recent progress in transition metal carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Catalysts**, Basel, v. 10, n. 1164, p. 1–29, 2017.

ZHENG, J.; SHENG, W.; ZHUANG, Z.; XU, B.; YAN, Y. Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy. **Science Advances**, Washington, v. 2, n. 3, p. 1–9, 2016.

ZHENG, J.; GONG, Q.; CHENG, X.; GONG, S.; YANG, W.; HUANG, L. Microwave synthesis of carbon-supported cobalt nickel selenide ternary catalyst toward the oxygen reduction reaction. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 5, n. 14, p. 2019–2028, 2018.

ZHENG, Q.; CHENG, X.; LI, H. Microwave synthesis of high activity FeSe₂/C catalyst toward oxygen reduction reaction. **Catalysts**, Basel, v. 5, n. 3, p. 1079–1091, 2015.

ZHENG, Y.; JIAO, Y.; ZHU, Y.; LI, L. H.; HAN, Y.; CHEN, Y.; DU, A.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst. **Nature Communications**, Berlin, v. 5, p. 2–9, 2014.

ZHOU, C.; WU, H.; ZHANG, F.; MIAO, Y. Cobalt, ferrum co-doped Ni₃Se₄ nano-flake array: an efficient electrocatalyst for the alkaline hydrogen evolution and overall water splitting. **Crystals**, Basel, v.12, n.5, p. 1–12, 2022.