



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de
nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise
de água salgada**

CAMILA ANDREA DELGADILLO CAMARGO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Thiago Lopes

São Paulo

2021

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de
nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise
de água salgada**

Versão Original

CAMILA ANDREA DELGADILLO CAMARGO

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Thiago Lopes

São Paulo

2021

Fonte de Financiamento: FAPESP 2018/15327-9

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

Como citar:

DELGADILLO CAMARGO, C. A. ***Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada.*** 2021. 176 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Delgadillo Camargo, Camila Andrea

Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada / Camila Andrea Delgadillo Camargo; orientador Thiago Lopes. -- São Paulo, 2021.

176 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Evolução de hidrogenio. 2. Evolução de oxigênio. 3. Catalisadores de metais não preciosos. 4. Eletrólise de agua salgada. 5. Catalisadores contendo nitrogenio. I. Lopes, Thiago , orient. II. Título.

Auxílio FAPESP: Processo n. 2018/15327-9

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

DELGADILLO, Camila. A. *Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada*. 2021. 169 p Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-C/SP. São Paulo. Disponível em:

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor(a): CAMILA ANDREA DELGADILLO CAMARGO

Título: Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Tecnologia – Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Data: 30/06/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Thiago Lopes

Instituição: Universidade de São Paulo Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Joelma Perez

Instituição: Universidade de São Paulo Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Margarida Juri Saeki

Instituição: Universidade Estadual Paulista Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Dedicatória

Aos meus pais e ao Diego pela paciência, companhia, suporte e amor durante todo o processo e durante a minha vida.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Thiago Lopes pela orientação no projeto

Ao Dr. Otavio Berusky por resolver duvidas e ajudar com a interpretação de resultados

Ao Alex Campos pela ajuda com o trabalho no laboratório

À minha irmã Lina Delgadillo, estadista que ajudou com a análise de resultados

À minha tia Carolina por ser minha ajudante secreta

À Jessica Coelho pela ajuda para chegar no horário nas aulas

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo nº 2018/15327-9) pelo apoio financeiro essencial para realização dessa pesquisa

RESUMO

DELGADILLO, Camila. A. *Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada*. 2021. 169 p Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-C/SP. São Paulo.

Ao considerar a produção de hidrogênio por eletrólise, a possibilidade de estresse hídrico em algumas populações e a escassez de metais preciosos para a produção de catalisadores aparecem como futuras barreiras. O uso de catalisadores de metais não preciosos aliados à divisão direta da água do mar reduz a pressão sobre os recursos escassos. Aqui, quatro catalisadores Metal-Nitrogênio-Carbono (M-N-C) foram sintetizados com sais metálicas de Co, Fe, Ni e FeNi, com 1,5-diaminonhaptaleno como fonte de N-C. Esses catalisadores foram comparados com um N-C em branco sem metal e um catalisador comercial Pt / C. Os testes foram conduzidos em solução eletrolítica 0,5 M de H₂SO₄ e 0,5 M de NaCl. Os resultados mostraram atividade limitada em relação à Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) e oxigênio (OER) em comparação com Pt/C e outros catalisadores de metais não preciosos. No entanto, apontam tendências para uma melhoria da atividade do catalisador bimetálico para HER e o uso de Co tanto no eletrólito ácido quanto no salino e como catalisador bifuncional. Mais estudos são necessários para testar a atividade específica do local ativo.

Palavras chave: Reação de evolução de hidrogênio (HER), reação de evolução de oxigênio (OER), eletrólise direta da água do mar, catalisadores de metais não preciosos NPM, catalisadores de metal-nitrogênio-carbono (M-N-C)

ABSTRACT

DELGADILLO, Camila. A. *Transition metal catalysts on nitrogen and carbon structures for hydrogen production through salt water electrolysis*. 2021. 169 Dissertation (Masters in Nuclear Technology – Materials) Institute of Energy and Nuclear Research – IPEN-C/SP. São Paulo.

When considering hydrogen production by electrolysis the possibility of water stress in some populations and scarcity of precious metals for catalyst production are seen as future barriers. The use of non-precious metal catalysts allied to direct saltwater splitting reduce the pressure on scarce resources. Here, four Metal-Nitrogen-Carbon (M-N-C) catalysts were synthesized with metal salts of Co, Fe, Ni and FeNi, with 1,5-diaminonhaptalene as N-C source. These catalysts were compared with a blank N-C without metal and a Pt/C commercial catalyst. Tests were conducted in electrolyte solution 0,5M of H₂SO₄ and 0,5 M of NaCl. Results showed limited activity towards Hydrogen Evolution Reaction (HER) and Oxygen Evolution Reaction (OER) compared with Pt/C and other non-precious metal catalysts. Nevertheless, they point out trends for better catalyst synthesis as improved activity of bimetallic catalyst and the use of Co in both, acidic and saline neutral electrolyte and as bifunctional catalyst. Further studies are necessary to test specific active site activity.

Key words: Hydrogen Evolution Reaction (HER), Oxygen Evolution Reaction (OER), direct seawater electrolysis, NPM non precious metal catalysts, Metal-Nitrogen-Carbon (M-N-C) catalysts

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Cadeia de fornecimento da economia de hidrogênio.	23
Figura 2 - Primeira célula eletroquímica para cadeia gasosa de Grove.....	30
Figura 3 - Potencial do eletrodo vs pH para a eletrólise de água.....	33
Figura 4 - Funcionamento do eletrolisador de água alcalino.....	34
Figura 5 - Membrana de troca de prótons.....	35
Figura 6 - Formula estrutural do Nafion ® de Dupont.....	36
Figura 7 - Funcionamento de eletrolisador de membrana de troca aniônica.....	38
Figura 8 - Funcionamento da eletrólise de água de óxido sólido.....	39
Figura 9 - Funcionamento da eletrólise de cerâmica condutora de prótons.....	41
Figura 10 - Mapa de áreas de terras secas que são também terras costeiras em vermelho..	43
Figura 11 - Representação esquemática de átomos de N e átomos de B (grafítico, piridínico, pirrólico N e C - B, N - B) em BNCNT e vista superior de h-MoN.....	53
Figura 12 - Representação esquemática do mecanismo da OER em meio ácido sobre a superfície do catalisador.	54
Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo da OER em meio básico sobre a superfície do catalisador.	55
Figura 14 - Representação esquemática do mecanismo da HER em meios ácido e básico.	56
Figura 15 - Configuração de adsorção de H ₂ O nas superfícies: Ru (001), NPs Ru ₅₅ , Ru ₅ @C ₂ N (topo), Ru ₅₅ @C ₂ N (perto da superfície), NPsPt ₅₅ , Pt (111) e energias de ligação correspondentes em solução alcalina.	76
Figura 16 - Parâmetros de desenho para catalisadores para redução de prótons que operam através de um intermediário metal-hidreto.	79
Figura 17 - Resumo esquemático das configurações de dopagem de heteroátomo estudadas por (YAN JIAO, YAO ZHENG, <i>et al.</i> , 2016): (linha superior, da esquerda para a direita) pr-N, py-N, gN, NO, B-2C-O, B-3C, BC-2O, P-3C (-O) e P-2C (-2O); (linha inferior, da esquerda para a direita) th-S, S-2O, py-O, C-O-C, C-OH, C = O, g-C, z-C e a-C. Verde / cinza, rosa, azul, vermelho, dourado, roxo e branco representam átomos C, B, N, O, S, P e H, respectivamente.....	80
Figura 18 - Procedimento geral para a produção dos catalisadores.....	90
Figura 19 - Diagrama de processo da síntese do catalisador.	92

Figura 20 - Espectro eletromagnético mostrando a amplitude de onda usada na luz, MEV e MET.....	93
Figura 21 - Esquema d comparação dos métodos de formação de imagens com microscopia de luz, eletrônica e de transmissão.....	94
Figura 22 - a) Imagem original b) Imagem binaria c) Delineado das partículas	96
Figura 23 - Comparação entre a transferência de elétrons entre uma reação tradicional e uma reação eletroquímica.	97
Figura 24 - Resultados típicos de VVL a esquerda e CV a direita respeito do potencial. (SPEISER, 2007)	99
Figura 25 - Célula eletroquímica com EDAR	133
Figura 26 - Conexão do equipamento ao potenciostato.....	133
Figura 27 - Representação esquemática de um eletrodo de disco anel rotatório.	134
Figura 28 - a) Movimento da dissolução que para a superfície do eletrodo rotatório de disco induzido pelo efeito de sucção gerado pelo vácuo criado no centro do disco devido à dissolução. ao interatuar com o disco por fricção, é lançada aos bordes do disco como mostrado em b)	136
Figura 29 - Circuito Randles-Erschler. Representação do circuito para meia reação eletroquímica faradaica.....	144

LISTA DE GRÁFICOS

Página

Gráfico 1 - Políticas que suportam diretamente o uso do hidrogênio segundo aplicação objetivo.	21
Gráfico 2 - Investimento de Pesquisa e desenvolvimento de diferentes governos para células de combustível de hidrogênio * Os gastos incluem os fundos da Comissão Europeia, mas não incluem financiamento sub-nacional que em alguns países pode ser significativo.	21
Gráfico 3 - Custo estimado de produzir hidrogênio com diferentes tecnologias em 2030. WACC é o custo de capital médio por peso, os estimativos referem-se à União Europeia em 2030. Com custo de eletricidade renovável de 40 USD em 4000 horas de carga nas melhores localizações, com uma análise de sensibilidade de $\pm 30\%$ em CAPEX e câmbio de custos de combustível de $\pm 3\%$ em WACC padrão de 8% e variação padrão em preço de CO ₂ , de 40 a 100 USD/ tCO ₂	26
Gráfico 4 - Comparação de custos de produção de hidrogênio a partir de eletricidade e gás natural com CCUS em curto prazo. CCUS = tecnologia de captura, uso e armazenamento de carbono.....	26
Gráfico 5 - Custos de produção de hidrogênio em diferentes partes do mundo. As barras indicam, custos a curto e longo prazo, que incluem o custo de CO ₂ de 25 USD/tCO ₂ em curto prazo e 100 USD/tCO ₂ no longo prazo. Para as opções de carbono e gás natural, o valor mais alto indica custos a longo prazo, enquanto que para hidrogênio proveniente de eletricidade renovável o valor mais baixo indica os custos a longo prazo.	27
Gráfico 6 - Intensidade de CO ₂ dos processos de produção de hidrogênio. CCUS refere-se à tecnologia de sequestro de carbono, a porcentagem de 56% refere-se à captura relacionada somente à matéria prima. A porcentagem de 90% também corresponde as emissões relacionadas ao combustível. As intensidades de eletricidade tomando em conta somente emissões de CO ₂ diretamente na planta de geração elétrica. Média mundial em 2017=491 gCO ₂ /kWh, geração de poder por gás 336 gCO ₂ /kWh, carbono 760 gCO ₂ /kWh. As intensidades de CO ₂ para hidrogênio não incluem emissões ligadas a transmissão e distribuição de hidrogênio aos usuários finais.	28
Gráficos 7 - Diagramas termodinâmicos da eletrólise da água expressada em termos da energia necessária para produzir hidrogênio.	32

Gráfico 8 - Gráfico mostrando a correlação entre a concentração (mol l^{-1}) e o tempo de residência de vários elementos na água do mar. Ambas escalas são logarítmicas.	46
Gráfico 9 - Logaritmo natural da corrente Vs. potencial para cloretos e oxigênio em água de mar.	48
Gráfico 10 - Atividade eletrocatalítica na evolução de O_2 em vários eletrodos de óxido em função da energia de ativação para a troca isotópica homomolecular de O_2 na fase gasosa. solução alcalina é indicada por (\circ) e ácida por (\bullet).	49
Gráfico 11 - Eficiência faradaica de um catalisador de FeNi de hidróxido duplo em camadas suportado em carbono para OER \blacksquare \blacktriangle e densidade de corrente \square Δ	50
Gráfico 12 - Voltamograma cíclico de hidróxidos de dupla camada de Co-Fe em água do mar e soluções aquosas incluindo MgCl_2 , NaCl ou Na_2SO_4 como eletrólitos. Taxa de varredura: 100 mV s^{-1}	51
Gráfico 13 - Efeito eletroquímico individual e sinérgico de complexos de Mo e Co(tris) com titânio e espécies iônicas em salmoura sobre substrato de eletrodo de titânio a 20°C . 1) titânio puro, 2) titânio com cobalto, 3) titânio molibdênio e 4) Sinergia entre Mo-Co.	52
Gráfico 14 - Curva de polarização do h-MoN@BNCNT em água de mar a 5 mV/s junto com Pt/C para comparação com os respectivos coeficientes de Tafel.	53
Gráfico 15 - Diagrama de Pourbaix para cloreto aquoso.	58
Gráficos 16 - No gráfico a) aparecem os sobrepotenciais cinéticos máximos permitidos (derivado de diagramas termodinâmicos de Pourbaix) de um eletrocatalisador OER em função do pH para no final obter uma separação 100% seletiva de água. E b) sobrepotencial de vários catalisadores de óxidos não metálicos.	67
Gráfico 17 - Gráfico de Volcano para Cl-ER em cinza e para OER em preto em $\text{RuO}_2(110)$. As linhas pontilhadas mostram a desviação padrão dos resultados. ΔG_{loss} indica a mudança de energia de Gibbs mais desfavorável no potencial de equilíbrio e $\Delta G^\circ(\text{Oot})$ mostra a energi	68
Gráfico 18 - Distribuição de custos para eletrolisadores de membrana protônica	72
Gráfico 19 - Voltamograma cíclico registrado em um eletrodo de Pt (pc) a 50 mV s^{-1} em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ degaseificada com argônio. (DUBOUIS e GRIMAU, 2019)	74
Gráfico 20 - Diagrama de Vulcano	75
Gráfico 21 - Diagrama de Vulcano de superfícies monometálicas de vários metais.	77

Gráficos 22 - a) Diagrama de energia livre para o HER seguindo a via Volmer-Heyrovsky (c) e a via Volmer-Tafel (d) em vários modelos de grafeno. Finalmente, e) Inclinações Tafel obtidas a partir DFT com símbolos preenchidos e medição experimental com símbolos sem preencher para várias amostras de grafeno,	81
Gráficos 23 - a) Gráfico de Tafel de eletro catalisadores sintetizados em solução 0,5M H ₂ SO ₄ . b) Diagrama de Vulcano resultante de alguns heteroatomos.	82
Gráfico 24 - Energía livre de Gibbs de espécies reativas e intermediários (linhas horizontais) de OER versus a coordenada de reação. As linhas azuis e vermelhas indicam a energética de um catalisador real e ideal, respectivamente, as linhas ponteadas indicam a energia na qual	83
Gráficos 25 - Representação de mudança de potencial ao longo do tempo para voltametria linear (a) e cíclica (b)	98
Gráfico 26 - Interpretação dos picos de voltametria cíclica	100
Gráfico 27 - Voltamograma representativo de um catalisador de Pt/C e um do tipo Fe-N-C do qual foi inspirado processo de síntese dos catalisadores deste trabalho.	101
Gráfico 28 - Gráfico de Koutecky-Levich no potencial E ₁ aplicado, onde a taxa de transferência de carga é lenta o suficiente para atuar como fator limitante e a E ₂ onde a transferência de carga é muito rápida na região de limite de corrente.	138
Gráfico 29 - Ilustração da entrada d i sinal de voltagem e o sinal de saída mostrando a diferença de amplitude e a defasagem	143
Gráfico 30 - Diagrama de Nyquist de uma célula eletroquímica que contém um eletrodo de trabalho num eletrólito que contem espécies eletroativas e coincide com o circuito equivalente de Randles mostrado a direita	146
Gráfico 31 - Diagrama de Nyquist com diferentes interpretações de resultados de camada catalítica	146
Gráfico 32 Gráficos de Bode	147
Gráficos 33 - A) Medias de área B) Medidas de circularidade C) Medidas de AR. Obtidas das distribuições de partículas de cada tratamento, as barras de erro representam o 5% do valor da média. Os tratamentos que compartilham letras não têm diferença significativa e os que não compartilham não tem.	111
Gráficos 34 - Resultados das voltametrias de varredura linear (VVL) da camada catalítica 1 a 1800 rpm ajustadas à área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) Resultados da VVL no disco na região de HER em meio ácido, b) Resultados da LSV no disco na região	

de HER em meio salino, c) ed) Polarização do anel Pt exibindo HOR em constante 0,200 V em H ₂ SO ₄ 0,5 M e NaCl 0, 5 M respectivamente. Os gráficos são mostrados sem queda ôhmica ou correções de capacitância de camada dupla para uma análise completa dos fenômenos. Descrições de linha: 1: Pt / C, 2: N-C, 3: Co-N-C, 4: FeNi N-C, 5: Ni-N-C, 6: Fe-N-C	112
Gráfico 35 - Resultados da VVL com a camada 2 no disco na região de HER em meio salino a 1800 rpm e ajustado para área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) meio ácido, b) água salgada e a correção de capacitância c) meio ácido d) água salgada Descrições das linhas: 1: Pt / C, 2: FeNi N C, 3: Fe-N-C, 4: Ni-N-C. As barras de erro representam o desvio padrão de três medições.	113
Gráfico 36 - Comparação de atividades da soma da atividade dos catalisadores Fe-N-C + Ni-N-C e o catalisador sintetizado com os dois metais simultaneamente FeNi-N-C a) e c) Em meio ácido, b) e d) Em solução salina. a) e b) para camada 1 e c) e d) para camada 2.	115
Gráficos 37 - Coeficientes de Tafel a) e b) com a camada 1, c) e d) com a camada 2, em meio ácido e água salgada respetivamente.	117
Gráficos 38 - VVL no disco, quando usada a camada 1 na região de OER a 1600 rpm e ajustado para área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) meio ácido, b) água salgada e a correção de capacitância c) meio ácido d) água salgada Descrições das linhas: 1: Pt / C, 2: N-C, 3: Co-N-C, 4: FeNi N-C, 5: Ni-N-C, 6: Fe-N-C. Não existem barras de erro pois são dados tomados de uma medição.	123
Gráficos 39 - LSV no disco, quando usada a camada 2 na região de OER a 1600 rpm e ajustado para área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) meio ácido, b) água salgada e a correção de capacitância c) meio ácido d) água salgada Descrições das linhas: 1: Pt/C, 2: FeNi-N-C, 3: Fe-N-C, 4: Ni-N-C.	124
Gráficos 40 - Coeficientes de Tafel a) e b) com a camada 1, c) e d) com a camada 2, em meio ácido e água salgada respetivamente.	125

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Comparação tipos de eletrólise.....	42
Tabela 2 - Componentes inorgânicos da água do mar.....	44
Tabela 3 - Eficiência de alguns eletrolisadores comerciais	151
Tabela 4 - Comparação da utilidade dos catalisadores baseados em metais preciosos e os catalisadores baseados em metais de transição quando são usados com agua de mar como eletrólito.....	86
Tabela 5 - Nomenclatura dos tratamentos de catalisador	88
Tabela 6 - Eletrólitos usados e algumas das suas características.....	89
Tabela 7 - Comparação das microscopias eletrônicas e de transmissão.....	95
Tabela 8 - Reação de HER e sua reação inversa HOR em meio ácido e básico.....	140
Tabela 9 - Quantidades para preparação das tintas de Pt e M-N-C.....	105
Tabela 10 - Resultados das MEV dos precursores poliméricos e dos catalisadores finalizados.....	107
Tabela 11 - p-valores para prova t-student de comparação de áreas com intervalo de confiança do 95%	109
Tabela 12 - p-valores para prova t-student de comparação de circularidade com intervalo de confiança do 95%.....	109
Tabela 13 - p-valores para prova t-student de comparação de AR.....	110
Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos importantes e comparação com outros catalisadores da literatura em meio ácido para HER.....	120
Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos importantes e comparação com outros catalisadores da literatura em meio salino para HER.....	122
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos para OER e comparação com outros catalisadores na literatura em solução 0,5 M H ₂ SO ₄	127
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos para OER e comparação com outros catalisadores na literatura em solução 0,5 M NaCl, ou meio salino sem adição de bases.....	129

SUMARIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivo	20
2. REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1. Economia do hidrogênio	20
2.2. Produção de hidrogênio.....	23
2.2.1. Hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis	24
2.2.2. Hidrogênio a partir de energia térmica	24
2.2.3. Hidrogênio a partir de Bioenergia	24
2.2.4. Hidrogênio a partir de água e eletricidade	25
2.2.5. Comparação entre diferentes alternativas de produção de hidrogênio ...	25
2.3. A produção de hidrogênio pela eletrólise da água	28
2.3.1. Breve história da eletrólise da água	28
2.4. Processo da eletrólise da água	31
2.5. Tipos de eletrólise	33
2.5.1. Eletrólise Alcalina da Água	33
2.5.2. Eletrólise de Membrana de troca de prótons (PEM)	35
2.5.3. Eletrólise de água com membrana de troca aniônica.....	37
2.5.4. Eletrólise de água de óxido sólido	39
2.5.5. Eletrólise de cerâmica condutora de prótons	40
2.6. Comparação e resumo dos tipos de eletrólise	42
2.7. Vantagens em usar água do mar	43
2.8. Composição da água de mar.....	44
2.8.1. Componentes inorgânicos.....	44
2.8.2. Substâncias orgânicas dissolvidas	47

2.8.3. Efeito da atividade humana	47
2.9. História da eletrólise da água de mar	47
2.10. Mecanismos das reações envolvidas	54
2.11. Aspectos termodinâmicos.....	59
2.12. Aspectos eletroquímicos.....	61
2.12.1. Sobrepotencial	61
2.12.2. Interação entre as reações de evolução de oxigênio e cloro	64
2.12.3. Seletividade.....	65
2.13. Influência do eletrólito	68
2.13.1. pH	69
2.13.2. Condutividade.....	69
2.13.3. Composição do eletrólito.....	70
2.14. Catalisador.....	70
2.14.1. Desafios dos catalisadores para eletrólise da água	71
2.15. Catalisadores para eletrólise da água.....	73
2.15.1. Catalisadores para HER.....	73
2.15.2. Catalisadores para OER.....	82
2.15.3. Tipos de catalisadores M-N-C.....	84
2.16. Comparação dos catalisadores para eletrólise de água considerando os desafios para o uso de água do mar como eletrólito	86
3. METODOLOGÍA	88
3.1. Design experimental.....	88
3.2. Síntese do catalisador	89
3.2.1. Limpeza da vidraria	90
3.2.2. Polimerização oxidativa e secagem.....	90
3.2.3. Pirólises e banho ácido	91
3.3. Caracterização físico-química	92

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscópio eletrônico de transição (MET).....	92
3.4. Caracterização eletroquímica	97
3.4.1. Voltametria linear e cíclica (VVL e CV).....	98
3.4.2. Eletrodo de disco anel rotatório EDR.....	102
3.4.3. Procedimento	105
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
4.1. Resultados caracterização física.....	107
4.1.1. MEV	107
4.1.2. Resultados da atividade de HER.....	111
4.1.3. Resultados atividade de OER	123
5. CONCLUSÕES	131
6. APENDICE.....	133
6.1. Outras técnicas que permitiriam obter informação sobre o catalisador	133
6.1.1. Eletrodo de disco anel rotatório EDAR.....	133
6.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	141
6.1.3. TOF (Frequência de rotação).....	147
6.1.4. Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)	149
6.1.5. Eficiência	150
6.2. Resultados do condicionamento, voltamogramas cíclicos.....	152
6.2.1. Camada 1	152
6.2.2. Camada 2	154
BIBLIOGRAFIA	156

1. INTRODUÇÃO

Devido às dependências econômica e energética com os combustíveis fósseis e à necessidade de reduzir o seu consumo para mitigar as mudanças climáticas, existe a necessidade de procurar outras alternativas para obter, armazenar e distribuir energia. O hidrogênio pode contribuir na superação destes desafios ao ser usado como vetor energético devido ao fato de que não produz emissões de carbono no local de utilização, e pode ser obtido de uma diversa gama de fontes com intensidade de carbono baixa, neutra ou mesmo negativa (NEJAT VEZIROGLU, SHERIFF e BARBIR, 2005) (ZHANG e ZOU, 2015). Atualmente, essa demanda é suprida principalmente pela reforma a vapor de gás natural e gaseificação de carvão mineral liberando 830 Mt de CO₂ por ano na atmosfera. (IEA WEBSTORE, 2019) Para viabilizar o uso de hidrogênio em uma escala global, de maneira limpa e acessível, faz-se necessário formas de produção livres de carbono. (IEA WEBSTORE, 2019) Entre as possibilidades de obtenção do hidrogênio, uma das mais limpas é a eletrólise da água, e o dispositivo que permite este processo é um eletrolisador. Neste caso, os eletrolisadores separam a água em oxigênio e hidrogênio através das reações de evolução de hidrogênio (sigla em inglês HER) no cátodo e de evolução de oxigênio (sigla em inglês OER) no ânodo. (BENNET, 2020) (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020) Este processo de produção de hidrogênio precisa somente de água e energia elétrica para acontecer. Se esta energia for obtida de fontes renováveis tais como, solar, eólica ou hidroelétrica, a eletrólise da água pode ser considerada um processo de operação neutra em carbono. (IEA WEBSTORE, 2019)

Porém a água doce, necessária para realizar a eletrólise, é um recurso limitado, representa menos do 2% da água do mundo e precisa atender a demanda crescente deste recurso por populações cada vez maiores. A melhor opção seria então usar a água do mar que cobre 71% da superfície do planeta e representa 96,5% dos seus recursos hídricos. (IEA WEBSTORE, 2019) (DIONIGI, REIER, *et al.*, 2016) Para usar a água do mar na eletrólise, existem duas rotas possíveis: uma é por dessalinização deste recurso por osmose inversa antes de alimentar o eletrolisador, e a outra, seria a eletrólise direta. A primeira requer um consumo adicional de energia para o processo de separação afetando a eficiência global do processo de eletrólise. Adicionalmente, processos de purificação são muito caros para atingir o nível de pureza necessário para os sejam eletrolisadores baseados em membranas

de troca de prótons, chamados daqui em diante tipo PEM pela sua sigla em inglês *proton exchange membrane*. (SÖREN DRESP, FABIO DIONIGI, *et al.*, 2019) ou eletrolisadores alcalinos. (OHTA, 1979) Já que os primeiros requerem água de alimentação de 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e os segundos com condutividade abaixo de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (URSUA, GANDIA e SANCHIS, 2012), enquanto as tecnologias disponíveis de dessalinização estão adaptadas ao padrão de 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (AL-KHATIB e ARAFAT, 2009).

Somado, a eletrólise com água do mar direta acarretaria em uma perda de eficiência energética, o efeito corrosivo da água do mar, reduziria o tempo de vida útil do equipamento e, com o nível de tecnologia atual, os catalisadores e membranas para eletrolisadores baseados em membranas não são tolerantes às impurezas presentes no eletrólito. Contudo, os sistemas de dessalinização também requerem manutenção pelo efeito corrosivo, e o desenho compacto dos eletrolisadores de água do mar direta requer custos mínimos de investimento e manutenção. (SÖREN DRESP, FABIO DIONIGI, *et al.*, 2019) O desafio para viabilizar esta tecnologia é então desenvolver catalisadores e membranas que aumentem a eficiência e sejam tolerantes às impurezas presentes no eletrólito de água do mar. (SÖREN DRESP, FABIO DIONIGI, *et al.*, 2019) (YU, ZHU, *et al.*, 2019)

Hoje os catalisadores usados para PEM são baseados em metais preciosos como platina (Pt) e rutênio (Ru), os quais são caros e seu fornecimento no futuro é restrito, ao ponto em que uma redução na carga dos materiais também não satisfaz as necessidades futuras destes metais. Além disso, os catalisadores baseados em platina, os mais usados hoje, são susceptíveis ao envenenamento que diminui significativamente sua eficiência e durabilidade em água salgada. (BERTUCCIOLI, CHAN, *et al.*, 2014) Neste sentido, catalisadores de metais de transição baseados em estruturas de carbono aparentam ser uma alternativa promissora. Vários trabalhos tem mostrado uma atividade ótima para a HER (GAO, LI, *et al.*, 2015) (HOU, ZHOU, *et al.*, 2015) (HUILONG FEI, YANG YANG, *et al.*, 2015) e até atividade bifuncional para OER (DU e EISENBERG, 2012) (MAZUR, PARIISKA *et al.*, 2019) (YUAN, YU, *et al.*, 2020) e resistência ao envenenamento (MALKO, LOPES, *et al.*, 2016) o que faz deles ótimos candidatos para a produção de hidrogênio com água de mar, por isso neste trabalho serão avaliados. (SONG e MENG, 2010).

1.1. Objetivo

Avaliar a atividade catalítica de catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono, inspirados em sistemas biológicos, para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Economia do hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante e leve no universo, a sua combustão é limpa, produzindo apenas água e sua forma molecular apresenta a maior densidade energética por unidade de massa. (BLAGOJEVIĆ , MINIĆ, *et al.*, 2012) Por isso, não é estranho que, em 1970, o professor John Brockis pensasse no hidrogênio como uma alternativa aos combustíveis fósseis, com o que surgiu o conceito da economia do hidrogênio. A economia do hidrogênio refere-se a um sistema econômico baseado no hidrogênio como o combustível comercial que poderia atender a demanda de uma parte substancial da demanda de energia e serviços de uma nação. (RASHID e WANG, 2016), (IEA WEBSTORE, 2019) Atualmente, o hidrogênio é uma das opções mais investigadas para uma transição de matriz energética devido a várias razões abordadas na sequência. (IEA WEBSTORE, 2019), (BLAGOJEVIĆ , MINIĆ, *et al.*, 2012), (WORLD ENERGY COUNCIL, 2019), (BRANDON e KURBAN, 2017)

Vivemos atualmente um momento sem precedentes de investimento de política pública e negócios, com grande número de iniciativas e projetos que se expandem rapidamente ao redor do mundo para escalar e reduzir os custos para permitir o uso generalizado de hidrogênio (IEA WEBSTORE, 2019). Como exemplos, em 2017 foi criado o Hydrogen Council para unir agentes relevantes do setor privado, com mais de 81 membros que incluem Shell, Total, Hyundai Toyota, Audi, Airbus, 3M, Siemens entre muitos outros setores como energético, de mobilidade e transporte e industrial ao redor do mundo. (HYDROGEN COUNCIL, 2020) Além disso, o número de países com políticas de suporte de investimento direto em tecnologias de hidrogênio está aumentando. Em meados de 2019, o número total de metas, mandatos e incentivos políticos em vigor globalmente para apoiar diretamente o hidrogênio estava em torno de 50 (Ver figura 2) e o investimento nos últimos anos em diferentes países tem crescido, ainda que o pico de investimento foi em 2008. Esses agentes, exercem grande influência na implementação de projetos e desenvolvimento de

mercados, mostrando o tipo de compromisso intersetorial que o hidrogênio necessita para o futuro. (IEA WEBSTORE, 2019)

Gráfico 1 - Políticas que suportam diretamente o uso do hidrogênio segundo aplicação objetivo. (IEA WEBSTORE, 2019)

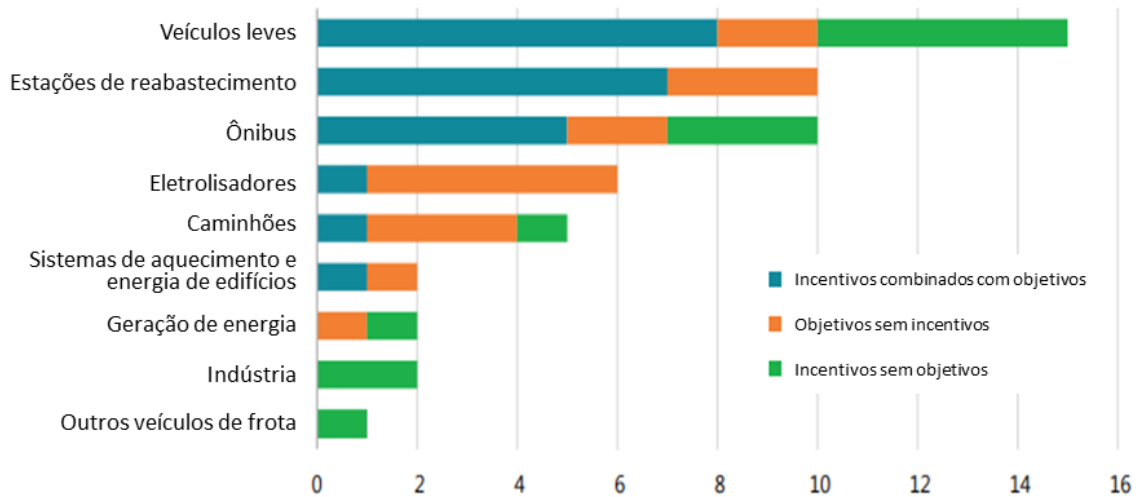
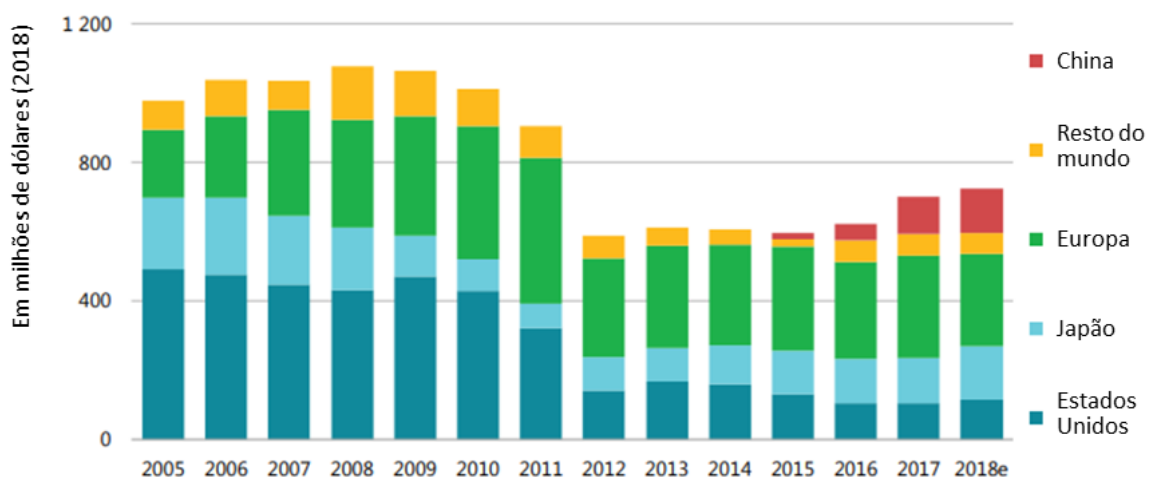


Gráfico 2 - Investimento de Pesquisa e desenvolvimento de diferentes governos para células de combustível de hidrogênio * Os gastos incluem os fundos da Comissão Europeia, mas não incluem financiamento sub-nacional que em alguns países pode ser significativo. (IEA WEBSTORE, 2019)



O hidrogênio se caracteriza por não produzir poluentes na sua combustão, é considerado uma substância flexível. Se estivesse integrado num sistema elétrico a eletricidade pode ser convertida em hidrogênio e depois revertido com uma célula de

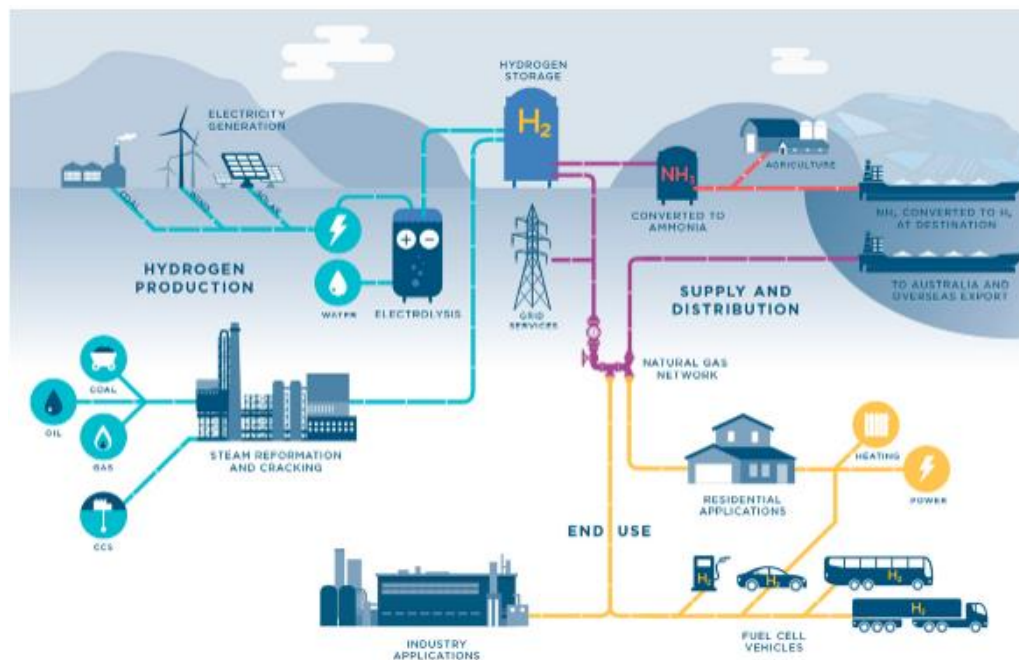
combustível. Pode ser convertido em outros combustíveis e pode ser obtido de uma diversa gama de fontes, incluindo energias renováveis como a solar ou eólica, o que permitiria o armazenamento destas energias e o seu comércio entre regiões. A sua implementação requer desenvolver e aplicar novas tecnologias. Todas estas características fazem com que o hidrogênio seja útil para alguns desafios críticos da humanidade como atenuação da mudança climática, redução da poluição do ar em lugares populosos, aumento da segurança energética das nações, geração de novos empregos e desenvolvimento econômico e tecnológico. (IEA WEBSTORE, 2019)

Não obstante, existem muitos desafios para a economia do hidrogênio tornar-se uma realidade:

- A produção de hidrogênio de fontes limpas de carbono possui um custo elevado. A redução do preço das células de combustível e os eletrolisadores que produzem hidrogênio cumprem um papel fundamental em grande escala.
- O desenvolvimento de infraestrutura do hidrogênio é lento o que dificulta uma adoção generalizada demandando coordenação entre governos, indústrias e investidores.
- Hoje o hidrogênio é produzido a partir de gás natural e carbono, com altas emissões de CO₂ e CO. Suprir a demanda atual de hidrogênio requer não só captura de CO₂ dos combustíveis fósseis, mas também maior fornecimento de hidrogênio de energias limpas.
- Regulações limitam o desenvolvimento da indústria de hidrogênio limpo. Governo e indústria devem trabalhar juntos para eliminar barreiras e padronizar a segurança e transporte de grandes volumes assim como considerar seus impactos ambientais. (IEA WEBSTORE, 2019)

É evidente então que o desenvolvimento de uma economia de hidrogênio é um assunto amplo e interdisciplinar, é necessário, então, estudar a produção, infraestrutura de armazenamento e distribuição, geração de energia, segurança, aceitação social entre muitos outros fatores, para chegar num sistema como o mostrado na imagem que seja viável e sustentável.

Figura 1 - Cadeia de fornecimento da economia de hidrogênio. (IEA WEBSTORE, 2019)



Apesar dessa complexidade, um dos pontos mais importantes e o primeiro dentro do processo da economia de hidrogênio é o desenvolvimento tecnológico da sua produção, que deve ser limpa e sustentável para cumprir com o seu propósito principal, a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis e suas consequências socioambientais, por isso focamos neste assunto.

2.2. Produção de hidrogênio

Hoje a demanda de hidrogênio puro é de aproximadamente 70Mt da substância pura e 45 Mt para mistura de gases. As principais aplicações comerciais de hidrogênio são: refinamento de petróleo e produção de amônia para fertilizantes para o primeiro, e produção de metanol e aço para o segundo. Só um terço é usado para transporte, do qual só 0,01 Mt usa hidrogênio puro para células de combustível.

O hidrogênio pode ser produzido através de diferentes processos. De acordo com a fonte de energia usada e o seu método pode ser classificado como: (WORLD ENERGY COUNCIL, 2019)

2.2.1. Hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis

O hidrogênio cinza corresponde a 96% do hidrogênio produzido atualmente. Esta categoria refere-se ao hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis, através de processos de intensivos em carbono. Nesta categoria encaixam a reforma a vapor, a oxidação parcial e reforma auto térmica do metano e de petróleo de baixo peso molecular como nafta, pirólise de petróleo ou gaseificação de carbono. Como consequência, a produção de hidrogênio é responsável pela emissão de cerca de 830 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano. Dentro desta categoria está também a produção de hidrogênio com sequestro de carbono que alcança até 90% de diminuição de emissões. (CALISE, DENTICE D'ACCADI *et al.*, 2019) (WORLD ENERGY COUNCIL, 2019)

2.2.2. Hidrogênio a partir de energia térmica

O calor pode ser usado de várias formas para produzir hidrogênio. Além do calor para os processos de reforma de combustíveis fósseis, pode ser usado como coadjuvante à eletricidade no processo de eletrólise em célula de óxido sólido, para eletrolisar vapor e não água líquida, processo que será explicado mais adianta neste trabalho. Outras oportunidades vêm da concentração de energia térmica de radiação do Sol, através de coletores térmicos solares. O calor pode vir também de qualquer fonte de calor excedente de algum processo industrial ou de energia geotérmica. Uma fonte destacada para este tipo de produção é a energia nuclear, na qual o calor é gerado em reatores nucleares, mediante o controle de reações de fissão nuclear. Esta energia pode ser usada para ciclos termoquímicos de separação de água ou para eletrólise de vapor a alta temperatura como as células de óxido sólido. Este método, acoplado à energia renovável ou energia nuclear é um método que não usa combustíveis fósseis para gerar hidrogênio; neste caso, a decomposição da água em O₂ e H₂ é impulsionada por eletricidade. Este método pode ser usado para diminuir as emissões de CO₂ em um futuro próximo. (WORLD ENERGY COUNCIL, 2019) (CALISE, DENTICE D'ACCADI *et al.*, 2019)

2.2.3. Hidrogênio a partir de Bioenergia

A energia derivada de fontes biológicas é considerada versátil e renovável. Estas fontes podem ser também termoquímicas usando biomassa ou através de rotas biológicas. A biomassa refere-se ao material baseado em plantas ou animais que pode ser usada como

alternativa aos combustíveis fósseis. É utilizada para pirólise, gaseificação, e gaseificação supercrítica de água. Nesta última o oxigênio na água sob condições supercríticas é transferido para os átomos de carbono da biomassa para gerar CO, que reage depois com vapor para gerar os produtos gasosos de H₂, CO e CO₂ pela reação de deslocamento. As rotas biológicas incluem biofotólise e fermentação. Na fotólise o hidrogênio é gerado usando energia solar por um microrganismo fototrópico como algas verdes ou cianobactérias, quando é usada a biofotólise direta não existe produção de CO₂. Na fermentação substratos orgânicos são transformados em fontes de hidrogênio graças à ação de enzimas de microrganismos fotossintéticos e/ou bactérias heterotróficas, como resultado além de hidrogênio e CO₂, pode-se obter ácido acético ou butirato. (CALISE, DENTICE D'ACCADI *et al.*, 2019) (WORLD ENERGY COUNCIL, 2019)

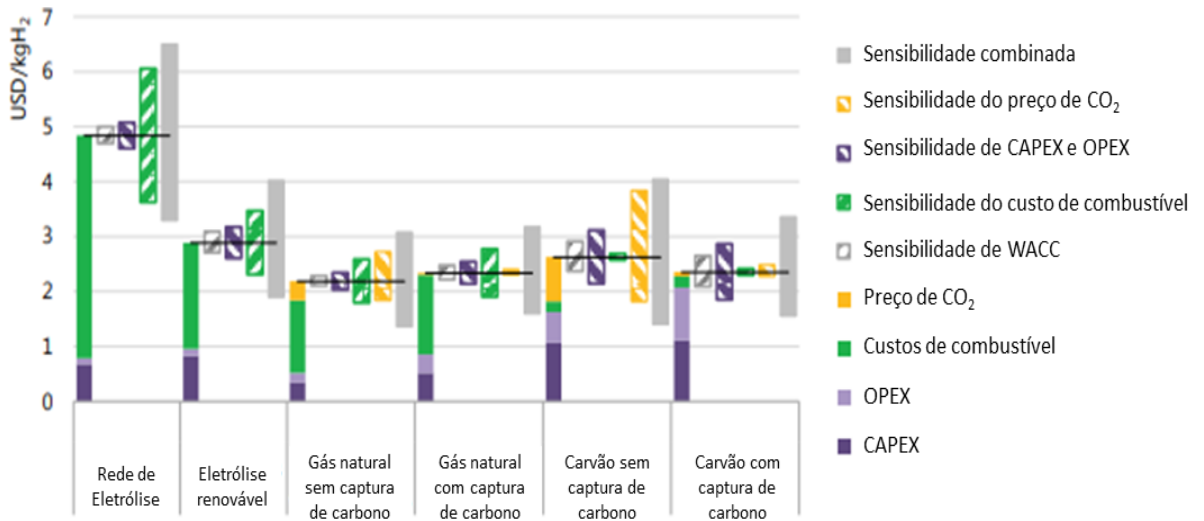
2.2.4. Hidrogênio a partir de água e eletricidade

Este hidrogênio é produzido a partir da eletrólise da água, processo que separa esta substância em hidrogênio e oxigênio. Hoje menos do 0,1% de hidrogênio é produzido por este método sendo usado em processos que precisam de hidrogênio de alta pureza como eletrônicos e polissulfona. A energia necessária para produzir-la pode vir de qualquer fonte, como a solar; de células fotovoltaicas ou diretamente por fotocatalise (conhecida também como fotossíntese artificial), ou energia eólica. Dentro da categoria estão a eletrólise alcalina, eletrólise de membrana de troca de prótons e eletrólise de célula de óxido sólido. Hoje este processo é desenvolvido usando água doce, mas avanços têm sido feitos para usar a água de mar como eletrólito e matéria prima. (LUO, JENKINS *et al.*, 2011), (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)

2.2.5. Comparação entre diferentes alternativas de produção de hidrogênio

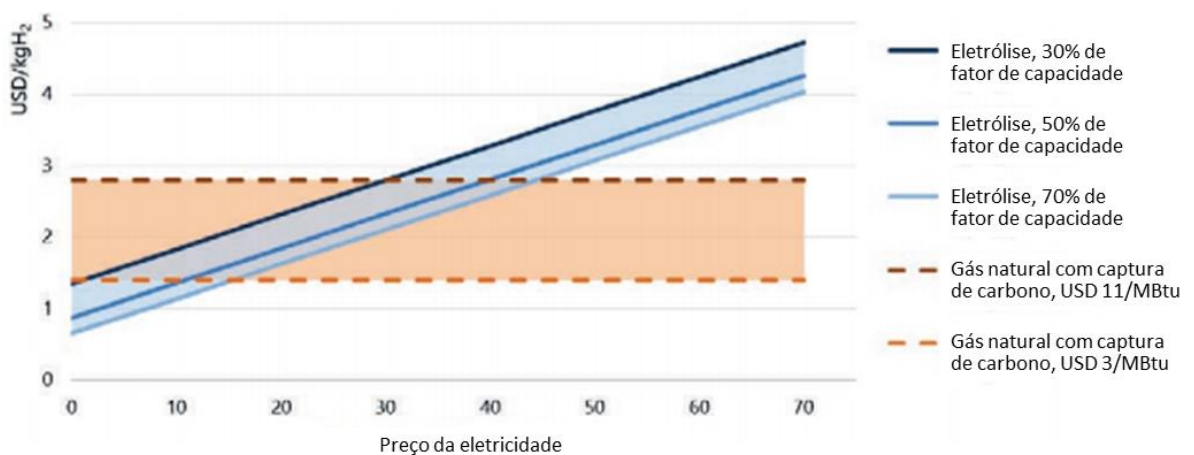
De acordo com a IEA, existem vários fatores para determinar qual opção de produção de hidrogênio deve ser usada. Um fator, muito importante é o custo de produção. Dentro deste parâmetro é necessário considerar os custos de operação e capital (OPEX e CAPEX), o custo do combustível e a sensibilidade às variações destes parâmetros como mostrado no gráfico seguinte: (IEA WEBSTORE, 2019)

Gráfico 3 - Custo estimado para produzir hidrogênio com diferentes tecnologias em 2030. WACC é o custo de capital promeio por peso, as estimativas referem-se à União Europeia em 2030. Com custo de eletricidade renovavel de 40 USD em 4000 horas de carga nas melhores ubicações, com uma análise de sensibilidade de ± 30% em CAPEX e câmbio de custos de combustível de ± 3% em WACC padrão de 8% e variação padrão em preço de CO₂, de 40 a 100 USD/ tCO. (IEA WEBSTORE, 2019)



De acordo com as predições, até 2030 o gás natural sem captura de carbono será a principal fonte de hidrogênio devido a sua vantagem econômica, com um custo de aproximadamente 1-2 USD/KgH₂. Agora, deixando de lado o carbono, o preço do hidrogênio produzido com baixas emissões de CO₂, seja por gás natural com sequestro de carbono ou com energias renováveis, vai depender da relação do preço do gás natural e eletricidade, assim como da eficiência de transformação. (IEA WEBSTORE, 2019)

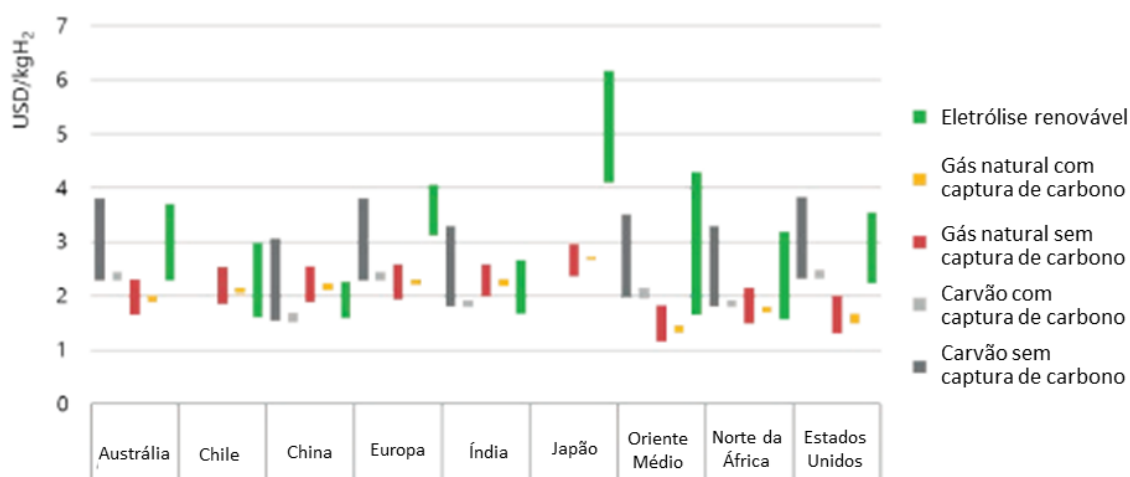
Gráfico 4 - Comparação de custos de produção de hidrogênio a partir de eletricidade e gás natural com CCUS em curto prazo. CCUS = tecnologia de captura, uso e armazenamento de carbono. (IEA WEBSTORE, 2019)



Quando os preços de gás natural são baixos, a eletricidade de fontes renováveis deve ter um valor de menos de 10 USD/MWh para que a eletrólise seja economicamente competitiva com o gás natural com sequestro de carbono, as duas opções mais favoráveis ambientalmente. Preços mais altos de gás natural tornariam a eletricidade renovável mais competitiva. Assim por exemplo, um preço de 11 USD/MBtu, a eletricidade solar fotovoltaica, vento sobre terra, hidrelétrica e geotérmica seriam competitivas com custos de produção de energia entre 30-45 USD/MWh. (EIA, 2019) , (IEA WEBSTORE, 2019)

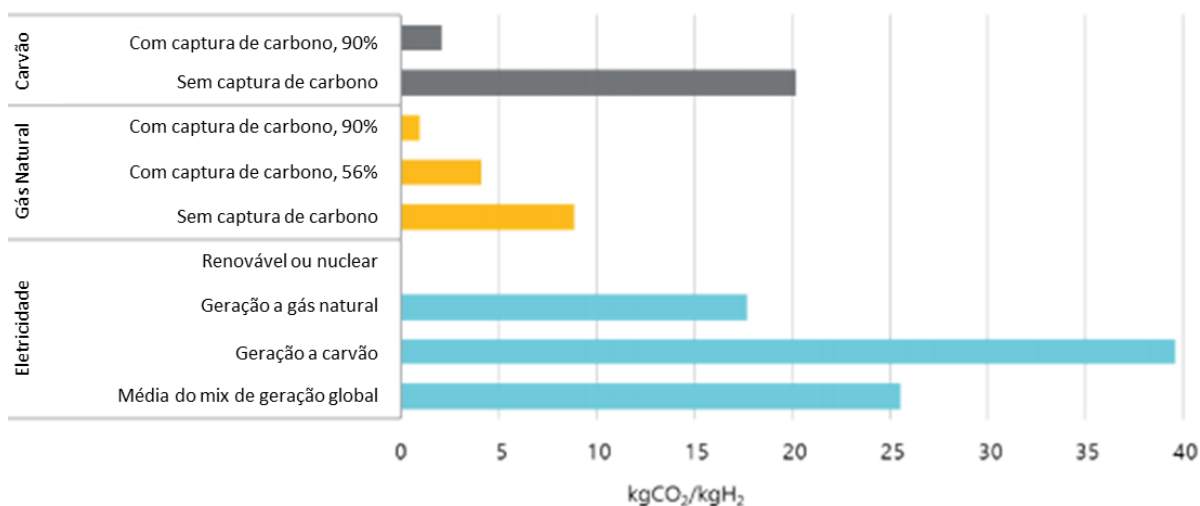
Agora, a competitividade das energias renováveis mudará também de acordo com diferentes fatores presentes em cada país. Em países onde existe grande quantidade de recursos renováveis, mas dependentes das importações de gás natural o hidrogênio de fontes renováveis poderia ser mais barato que sua produção com gás natural. (IEA WEBSTORE, 2019)

Gráfico 5 - Custos de produção de hidrogênio em diferentes partes do mundo. As barras indicam, custos a curto e longo prazo, que incluem o custo de CO₂ de 25 USD/tCO₂ em curto prazo e 100 USD/tCO₂ no longo prazo. Para as opções de carbono e gás natural, o valor mais alto indica custos a longo prazo, enquanto que para hidrogênio proveniente de eletricidade renovável o valor mais baixo indica os custos a longo prazo. (IEA WEBSTORE, 2019)



Outro fator a ser considerado é o impacto das emissões de CO₂, este muda de acordo com a tecnologia e as fontes usadas para a produção de hidrogênio, de acordo com o Gráfico 6 podem se definir os panoramas seguintes:

Gráfico 6 - Intensidade de CO₂ dos processos de produção de hidrogênio. CCUS refere-se à tecnologia de sequestro de carbono, a porcentagem do 56% refere-se à captura relacionada somente à matéria prima. A porcentagem de 90% também corresponde as emissões relacionadas ao combustível. As intensidades de eletricidade tomando em conta somente emissões de CO₂ diretamente na planta de geração elétrica. Média mundial em 2017=491 gCO₂/kWh, geração de poder por gás 336 gCO₂/kWh, carbono 760 gCO₂/kWh. As intensidades de CO₂ para hidrogênio não incluem emissões ligadas a transmissão e distribuição de hidrogênio aos usuários finais. (IEA WEBSTORE, 2019)



Neste caso é visível que o CO₂ produzido usando gás natural como matéria prima, é muito menor ao emitido quando o carbono é utilizado, é evidente também que a intensidade do CO₂ para a eletrólise de água muda enormemente de acordo com a fonte da qual a energia é obtida, assim, a produção de hidrogênio por meio da eletrólise não é ambientalmente sustentável exceto quando são usadas energias renováveis ou energia nuclear como fonte de eletricidade. (IEA WEBSTORE, 2019)

2.3. A produção de hidrogênio pela eletrólise da água

2.3.1. Breve história da eletrólise da água

Os precedentes da eletrólise da água começam com Cavendish, quem separou a água em dois tipos de ar, “ar fictício” e “ar inflamável” sendo o último hidrogênio, e mediu as suas densidades. Finalmente, Cavendish demonstrou que era possível misturar hidrogênio com ar e dar ignição com uma faísca para produzir água. Estes experimentos atraíram a atenção de Lavoisier quem tentou fazer a experiencia reversa separando moléculas de água em hidrogênio e oxigênio, combinando-os depois para produzir 45 g de água, ainda preservadas na Academia Francesa de Ciências. Isto levou em 1785 à comprovação de que

o hidrogênio e o oxigênio são os constituintes fundamentais da água, e em 1789 à descoberta da separação da água em hidrogênio e oxigênio pela passagem de uma corrente elétrica através dela num processo chamado eletrólise (CLEVELAND, 2009), demonstrada pela primeira vez pelos holandeses Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk usando um gerador eletrostático para produzir uma descarga elétrica entre dois eletrodos de ouro submergidos em água. (LETCHER, 2016)

A produção de hidrogênio por eletrólise, vai ao encontro do desenvolvimento da célula de combustível. Em 1800, Volta abriu a era da conversão de energia eletroquímica com a bateria voltaica, que consistia em camadas alternadas de zinco (ou estanho), prata e papelão ou couro embebido em eletrólito e permitiu a primeira fonte de energia contínua com voltagem significativa. Isso permitiu uma grande variedade de experimentos eletroquímicos em uma escala sem precedentes. Poucas semanas depois de Volta construir sua bateria, William Nicholson e Anthony Carlisle, realizaram a eletrólise de água também com uma bateria. O seu trabalho foi importante ao apontar a ação química produzida pela eletricidade. (CLEVELAND, 2009) (G. SANDSTEDTE, E. J. CAIRNS, *et al.*, 2010). A primeira vez que o efeito da célula de combustível apareceu, foi em 1839 no trabalho titulado “*Sobre a polarização voltaica de alguns sólidos e fluidos*” do suíço Schoenbein, quem concluiu que a corrente observada no seu dispositivo era causada pela combinação da água com oxigênio e não por contato. Esta conclusão mostra que Schoenbein entendeu que a tensão era medida como a tensão da célula numa célula gasosa. Com esta corrente, Schoenbein refere-se a um potencial medido só com platina, hidrogênio e um oxidante (oxigênio ou cloro). Simultaneamente, um trabalho similar foi desenvolvido por Grove, no seu trabalho titulado “*Série voltaica e a combinação de gases pela platina*”, a primeira célula da cadeia gasosa de Grove é mostrada abaixo e consiste em um vaso de vidro com três pescoços, os dois exteriores na forma de tubos mais longos, cada um contendo uma tira de platina. A célula estava completamente cheia com ácido sulfúrico diluído. Ao realizar a eletrólise, os dois tubos eram preenchidos com hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Após a interrupção do fio que se ligava a bateria, um potencial presente na cadeia hidrogênio/oxigênio era medido por um galvanômetro. (CLEVELAND, 2009), (G. SANDSTEDTE, E. J. CAIRNS, *et al.*, 2010).

Figura 2 - Primeira célula eletroquímica para cadeia gasosa de Grove. (G. SANDSTEDE, E. J. CAIRNS, *et al.*, 2010).



Já em 1842 Grove, publicou o primeiro artigo sobre uma célula eletroquímica em funcionamento, ele usou quatro células em série e conseguiu uma eletrólise de água usando a energia gerada pela célula de combustível. E ressaltou o papel do catalisador de platina como a superfície que permite a ação da reação. Os seus estudos continuaram e em 1845 descreveu a possibilidade do uso da “bateria de gás” como um método prático de gerar potência voltaica. (CLEVELAND, 2009).

Estas descobertas inspiraram não apenas aos cientistas, mas também escritores, como é o caso do livro *a Ilha Misteriosa* (1874) do Francês Júlio Verne, quem popularizou a ideia de usar água e separá-la nos seus elementos fundamentais por eletrólise. (CLEVELAND, 2009), (G. SANDSTEDE, E. J. CAIRNS, *et al.*, 2010). Esta obra inspirou vários cientistas como foi tal vez o caso de Augustin Muchot, também francês, quem em 1879 tentou criar hidrogênio pela eletrólise de água com corrente elétrica gerada por uma estação de energia a vapor para a qual o calor era obtido com a ajuda de grandes espelhos que coletavam a energia do sol. (G. SANDSTEDE, E. J. CAIRNS, *et al.*, 2010).

Porém foi só aproximadamente 40 anos depois do artigo de Grove que o interesse na célula de combustível foi retomada. Em 1880 Westphal foi o primeiro a reconhecer a possibilidade de que as células poderiam contar com grande eficiência comparando com a combustão do carvão que só converte uma pequena parte da energia armazenada em eletricidade devido as baixas eficiências do motor e dínamo, apontando que o rendimento seria maior se as duas máquinas não estivessem presentes.

Já em 1888 um método de síntese de hidrogênio e oxigênio por eletrólise de água tinha sido desenvolvido pelo engenheiro Russo Dmitriv Lachinov e em 1902 mais de 400 eletrolisadores industriais estavam em operação. O interesse no hidrogênio como combustível cresceu na primeira guerra mundial devido às preocupações da disponibilidade de combustível, principalmente em Alemanha, Inglaterra e Canadá. Os inícios do século 20 viram várias companhias que produziam hidrogênio como a “*Canadian electrolyser Corporation Limited*” agora “*Stuart Energy Systems*” que buscava aproveitar a grande quantidade de recursos hidroelétricos desse país, mas os seus primeiros usos não foram como combustível e sim para a indústria de corte de aço e depois para produção de fertilizantes. Depois, mesmo que a pesquisa na eletrólise da água tivesse continuado, o uso de gás natural, os baixos preços de petróleo e gasolina, e a segunda guerra mundial atenuaram essa evolução industrial. (CLEVELAND, 2009).

Entre os avanços que continuaram acontecendo destaca em 1927 o desenvolvimento e operação do primeiro eletrolisador água-alcalina para a síntese de amônio e em 1939 a primeira de H₂ da companhia Noruega *Norsk Hydro Electrolyzers*.

Mais tarde, em 1966 foi criado o primeiro eletrolisador de polímero sólido pela General Electrics. Em 1972 e 1978, foi iniciado o desenvolvimento da eletrólise da água com óxido sólido e a eletrólise com água alcalina avançada, respectivamente.

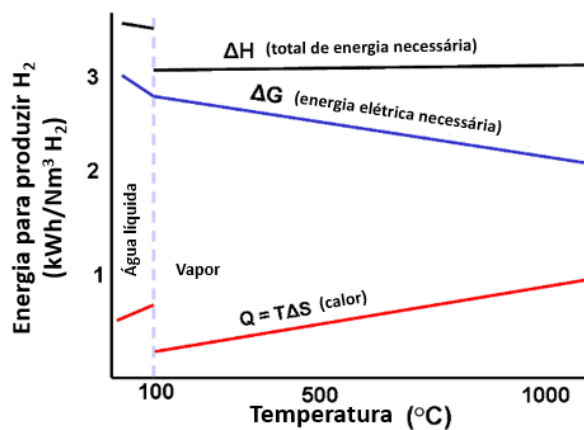
Nas últimas décadas o desenvolvimento de eletrólise da água tem se focado na possibilidade de usar o hidrogênio como portador energético de fontes renováveis de energia e fazer delas uma fonte de energia mais competitiva. Neste contexto, de grande escala, a diminuição do sobrepotencial e de custos de produção e manutenção tem se tornado alguns dos temas mais importantes e com esse fim a pesquisa tem se focado no uso de novos catalisadores de metais não preciosos ou até alternativas promissoras como os que permitem o uso de água do mar como eletrólito. (O.SCHMIDTAB, A.GAMBHIRA, *et al.*, 2017), (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020), (MUHAMMAD ARIF KHAN, HONGBIN ZHAO, *et al.*, 2018), (SÖREN DRESP, FABIO DIONIGI, *et al.*, 2019).

2.4. Processo da eletrólise da água

Como foi mencionado brevemente, a eletrólise da água é o processo de separar moléculas de água em oxigênio e hidrogênio. O dispositivo no qual ocorre esse processo é conhecido como eletrolisador, e converte energia elétrica em forma de corrente direta em energia química, em forma de hidrogênio e oxigênio. (M. HASHEM NEHRIR e CAISHENG WANG, 2015)

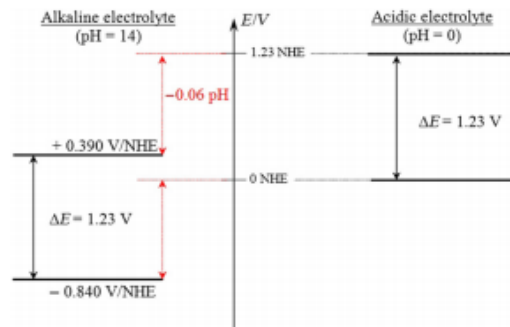
Existem dois parâmetros experimentais para definir o tipo de eletrólise da água, a temperatura e o pH do eletrólito. De acordo com a temperatura são mostradas as variações da entalpia e energia livre de Gibbs. No Gráficos 7 o $\Delta H(T)$ é a entalpia, que tem uma variação pequena com a temperatura comparado com a energia livre de Gibbs $\Delta G(T)$. De acordo com esta informação, quanto maior é a temperatura, menor é a quantidade de energia elétrica requerida. Aproveitando estas características, as tecnologias de eletrólise de água podem ser classificadas como de baixa temperatura ($T < 200^\circ\text{C}$), média temperatura ($200 < T < 600^\circ\text{C}$), e alta temperatura ($T > 600^\circ\text{C}$). (MILLET e GRIGORIEV, 2013).

Gráficos 7 - Diagramas termodinâmicos da eletrólise da água expressada em termos da energia necessária para produzir hidrogênio. (ALEXANDER BUTTLERA e HARTMUT SPLIETHOFFAB, 2018) (MILLET e GRIGORIEV, 2013)



As meias reações das células mudam de acordo com pH básico ou ácido, mas como é mostrado no gráfico a voltagem total requerida para desenvolver a eletrólise é a mesma.

Figura 3 - Potencial do eletrodo vs pH para a eletrólise de água. (MILLET e GRIGORIEV, 2013)



Como de acordo com a Figura 3 existem diferentes rotas de reação, e também como sabemos que os eletrolisadores são classificados de acordo com eletrólito a sua temperatura de trabalho. A seguir são mostradas algumas classificações de eletrolisadores de acordo com as características antes mencionadas.

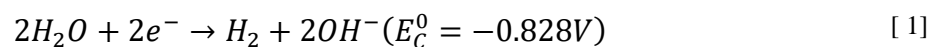
2.5. Tipos de eletrólise

De acordo com a literatura, existem pelo menos cinco tipos de eletrolisadores: de água, eletrolisador alcalino, eletrolisador de membrana de troca de prótons, eletrolisador de membrana de troca aniônica, eletrolisador de óxido sólido e de cerâmica condutora de prótons:

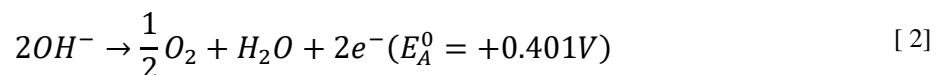
2.5.1. Eletrólise Alcalina da Água

O esquema geral de eletrólise alcalina é mostrado na

Figura 4. Neste tipo de eletrólise, dois eletrodos, geralmente feitos de Níquel, Cobalto, Ferro, ou perovskitas $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $LaCoO_3$ são submergidos num eletrólito, geralmente uma solução de KOH ou NaOH numa concentração de aproximadamente 40%. A condutividade específica de uma solução de KOH é aproximadamente $54,3 \times 10^{-2} \Omega/cm$ a $25^\circ C$. A redução se dá no cátodo do eletrolisador de acordo com (MILLET e GRIGORIEV, 2013)

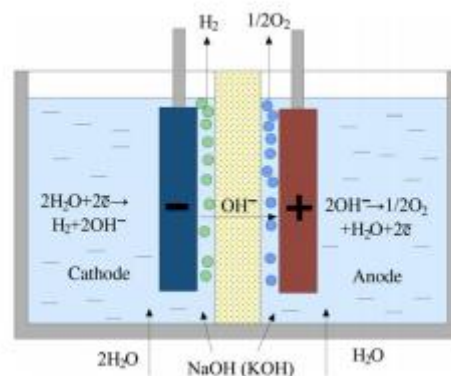


E a reação dos íons hidroxilo ocorre no ânodo de acordo com a reação



Como só água é consumida durante sua operação, esta tem que ser constantemente fornecida para manter certa a concentração de eletrólito. Este tipo de dispositivo geralmente opera entre 20-80°C. Nas temperaturas mais altas um pouco de vapor água e eletrólito são arrastados com o hidrogênio produzido. Mas em base seca a pureza do hidrogênio é de 99,9%. (MILLET e GRIGORIEV, 2013) (SAPOUNTZI, GRACIA, *et al.*, 2017)

Figura 4 - Funcionamento do eletrolisador de água alcalino (MILLET e GRIGORIEV, 2013)



Além dos eletrodos, o eletrolisador tem também um separador de célula. Usualmente é um material polimérico, poroso, impregnado de eletrólito que é permeável aos íons de hidróxido e moléculas de água. Este separador evita a recombinação espontânea de H_2 e O_2 em água. (MILLET e GRIGORIEV, 2013), (LETCHER, 2016)

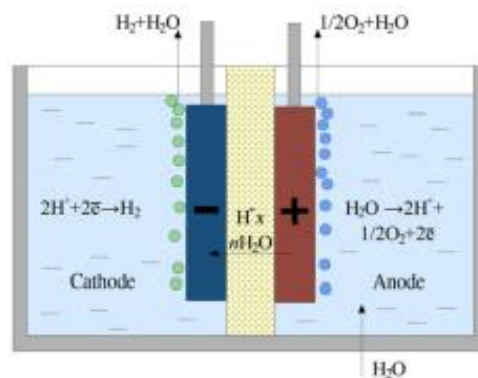
Os eletrolisadores alcalinos têm a vantagem da maturidade tecnológica e custo relativamente baixo em comparação com os eletrolisadores PEM, mas tem sérias desvantagens como: baixa densidade de corrente de operação entre 400 e 500 mA/cm^2 e incapacidade de operar a alta pressão que poderiam limitar seu uso para armazenar energia de fontes renováveis (MILLET e GRIGORIEV, 2013). Algumas destas limitações são produto da passagem de moléculas de gás que pode ocorrer através do separador. Isto pode aumentar com o aumento da pressão de hidrogênio no cátodo e com a carga reduzida onde ocorre a redução da taxa de produção de oxigênio. Neste contexto a quantidade de hidrogênio no oxigênio pode chegar a ser superior ao 4%, onde é atingido o limite inferior de explosão. (LETCHER, 2016)

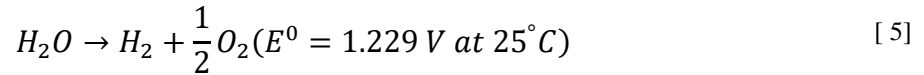
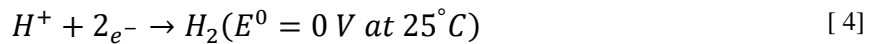
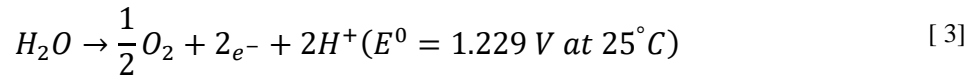
2.5.2. Eletrólise de Membrana de troca de prótons (PEM)

Este tipo de células trabalha entre 20-200°C. (SAPOUNTZI , GRACIA , *et al.*, 2017)
 O princípio geral da membrana de troca de prótons está representado na Figura 5. Como todo dispositivo eletroquímico, um eletrolisador tipo PEM é formado por dois eletrodos para condução de elétrons e um eletrólito para condução de íons. Os eletrodos são prensados contra um polímero eletrolítico condutor de prótons chamado membrana, formando um conjunto eletrodo-membrana. Este conjunto é imerso em água pura 18MΩ/cm. O eletrodo onde ocorre a oxidação é o anodo e onde ocorre a redução é o catodo de acordo com as reações [3], [3][4] e [5] respetivamente.

Neste caso a água é oxidada e produz oxigênio, elétrons e prótons. Os prótons são transportados através da membrana e os elétrons são transferidos via uma fonte de tensão externa de corrente direta. No cátodo os elétrons e prótons são combinados para formar gás hidrogênio de acordo com a reação [4]. A reação global é mostrada com o número [5]. Além dos eletrodos e o eletrólito, os eletrolisadores precisam de um catalisador que aumenta a velocidade da reação para funcionar. (LETCHER, 2016) (MARTINSON, SCHOOR, *et al.*, 2014)

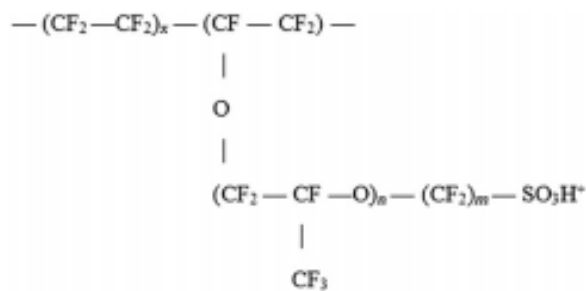
Figura 5 - Membrana de troca de prótons (MILLET e GRIGORIEV, 2013)





A membrana condutora de prótons, geralmente é feita de Nafion Figura 6. Tradicionalmente, em contato com a água, ocorre inchaço da membrana e dissociação dos grupos de troca iônica. Como resultado, os prótons podem se movimentam livremente no volume, do polímero de um eletrodo para o outro por meio de um sistema de grupos de ácido sulfônico fixos. A acidez desses materiais é equivalente à das soluções aquosas de ácido sulfúrico a 10%. A resistividade da membrana é significativamente maior do que a resistência de soluções aquosas de álcalis (11-12 Ohm/cm a 20°C e 5-6 Ohm/cm a 80-90°C) por isso é necessário usar membranas finas (100 -300 mm de espessura) para reduzir as perdas ôhmicas durante a eletrólise, mas o uso de espessuras menores não é apropriado porque a permeabilidade dos gases através da membrana se torna muito importante. (LETCHER, 2016) (MILLET e GRIGORIEV, 2013)

Figura 6 - Formula estrutural do Nafion ® de Dupont (MILLET e GRIGORIEV, 2013)



Os eletrolisadores com membrana de troca de prótons são considerados os mais seguros, com rápida resposta dinâmica (faixa de produção de 0 a 100% em 50 ms), custos operacionais reduzidos, amplos intervalos de corrente operacionais, evita a mistura dos gases e tem altas eficiências e pureza. Porém, mesmo que as membranas de Nafion tenham uma boa estabilidade, este problema ainda não foi completamente resolvido. Particularmente durante a operação, quando a reação de redução de oxigênio é incompleta (2 elétrons), a redução de oxigênio pode produzir peróxido de hidrogênio, que mesmo em pequenas

quantidades pode produzir a decomposição da membrana. (MILLET e GRIGORIEV, 2013) Há uma pesquisa considerável em andamento sobre o desenvolvimento de novas membranas com propriedades aprimoradas, incluindo maior condutividade de prótons e maior resistência mecânica entre essas estão membranas modificadas com grafeno (Fumapen®) (ION-EBRASU, POLLET, *et al.*, 2019) ou com nanoestruturas desse material (SHARMA e KULSHRESTHA, 2015).

Um outro problema dos eletrolisadores de membrana de troca protônica, está na cinética de oxidação da água que é muito lenta sem o uso de um eletrocatalisador adequado. A acidez do meio limita as possibilidades dos catalisadores que podem ser utilizados, hoje o metal mais usado é platina suportada em carbono Pt/C para o cátodo, para a redução de prótons é óxidos de irídio suportados em TiO₂, ITO, TiC para a oxidação de água no ânodo. (LETCHER, 2016) (SAPOUNTZI , GRACIA , *et al.*, 2017) Vários estudos tem sido orientados a desenvolver materiais para melhorar os catalisadores de ambas reações e reduzir os custos, em especial neste item que constitui perto do 50% do valor da célula (BRUIJN e JANSSEN, 2012) Para reduzir esse valor tem sido estudadas as possibilidades de reduzir ao máximo a utilização de metais preciosos através de por exemplo catalisadores cujo sítio ativo está formado por um único átomo de platina (CHENG, STAMBULA, *et al.*, 2016) (KIM, KIM e LEE, 2017) (RABTEN, KÄRKÄS, *et al.*, 2015). Outros esforços tem sido dirigidos à utilização de metais de transição como Fe, Co ou Ni (DU e EISENBERG, 2012) ou eletrocatalisadores livres de metais que cada vez se aproximam mais aos níveis dos catalisadores de platina, assim como à compreensão de seus sítios ativos para o desenho de eletrocatalisadores inteligentes (ZHENG, JIAO *et al.*, 2015).

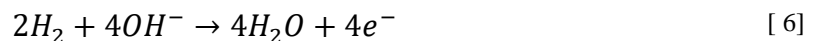
Em relação ao comportamento deste eletrolisador quando é utilizado com água impura, como é o caso da água de mar, o pH e a composição complicam a seletividade da OER a respeito da oxidação de cloratos. Adicionalmente, o Nafion que geralmente funciona como trocador de cátions, é vulnerável a íons externos, especialmente outros cátions que podem ficar presos e concentrados ocasionando a redução da condutividade dos prótons. (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)

2.5.3. Eletrólise de água com membrana de troca aniônica

Este eletrolisador é análogo ao de membrana de prótons, trabalha a temperaturas menores de 200°C, os catalisadores mais usados para este equipamento são os baseados em níquel. Porém, funciona em meio alcalino e sua membrana de troca, que separa o ânodo do

cátodo é aniônica, que conduz ânions OH^- e ou carbonatos e bicarbonatos. Estes últimos, que estão presentes na água do mar e até no ar, podem causar perdas de rendimento por reduzirem a condutividade e alcalinidade do eletrólito. O funcionamento do eletrolisador de membrana de troca aniônica está representado na

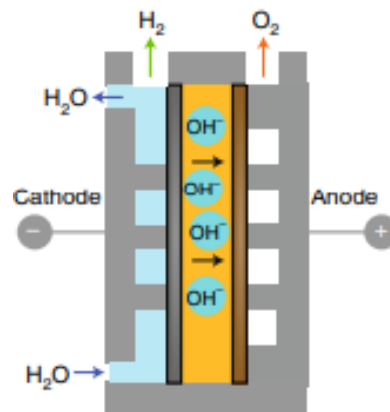
Figura 7. A membrana pode ser feita de diversos materiais tais como poliestireno reticulado com divinilbenzona ou polietileno misturado com poliamida ou poliéster; Eles também usam diferentes reforços para as membranas a fim de melhorar suas propriedades mecânicas, como PEEK (poliéter éter cetona) ou PET (tereftalato de polietileno). Como foi mencionado antes, o design do equipamento é similar ao de membrana de troca de prótons, mas devido ao meio de condução diferente as reações de oxido redução (redox) são diferentes; a reação que ocorre no ânodo é: (TRUONG, DUONG, *et al.*, 2019) (SAPOUNTZI, GRACIA, *et al.*, 2017)



E no cátodo:



Figura 7 - Funcionamento de eletrolisador de membrana de troca aniônica (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)



O uso de membranas de troca aniônica permite de maneira simples o uso de metais não preciosos como cobalto e níquel nos seus catalisadores devido ao pH alcalino que é favorável para a interação deles com a OER, porém a sua densidade de corrente ainda é muito menor do que as das membrana de troca de prótons. (KYUNG CHO, LIM, *et al.*, 2017) Adicionalmente, nas membranas de troca de prótons existe um movimento constante de água de ida e volta entre o ânodo e o cátodo que mantém a hidratação e transporte de água

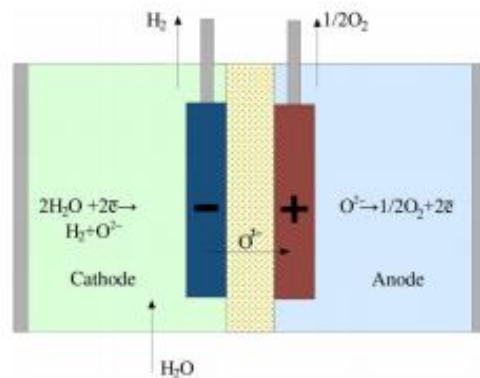
durante a operação. Pelo contrário, no eletrolisador de membrana de troca de ânions existe um consumo extra de água requerida para a redução de oxigênio, o gradiente resultante de água entre os dois eletrodos é mais severo ou pode levar à mudança de condutividade que afeta o desempenho do equipamento ou consumir toda a água no cátodo. (TRUONG, DUONG, *et al.*, 2019)

A própria membrana compartilha as mesmas limitações que as de eletrólise alcalina em relação à migração indesejada de ânions como Cl^- , o que significa que a competição entre a oxidação de OH^- e Cl^- é uma preocupação, independentemente de onde o eletrólito seja alimentado. O pH básico de operação dos dispositivos de membranas aniônicas pode ajudar a minimizar a oxidação do Cl^- , tornando-os particularmente interessantes para a separação de água salina. (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)

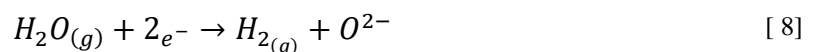
2.5.4. Eletrólise de água de óxido sólido

Os componentes básicos de um eletrolisador de água de óxido sólido são mostrados na Figura 8. O óxido condutor cerâmico é o eletrólito sólido e separador.

Figura 8 - Funcionamento da eletrólise de água de óxido sólido (MILLET e GRIGORIEV, 2013)



As moléculas de água são reduzidas no cátodo de acordo com a seguinte reação:



Os catalisadores mais usados para esta reação geralmente são pirovskitas de níquel estabilizadas em Y-ZrO_2 (Ni-YSZ). Os íons de oxigênio resultantes O^{2-} migram para o ânodo, onde são mais usados catalisadores de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3 + \text{Y-ZrO}_2$ (LSM-YSZ). Aqui o oxigênio evolui de acordo com:



A principal diferença desse sistema com os dois anteriores é a temperatura de operação que no geral está uma ordem de magnitude acima com temperaturas entre 800-1000°C. No processo de eletrólise de óxido sólido, o vapor de água a alta pressão é reduzido no cátodo para gerar gás hidrogênio e ânions de oxigênio. Esses ânions migram através do eletrólito de óxido sólido, onde são oxidados no ânodo para produzir gás oxigênio. Os elétrons produzidos a partir da oxidação viajam ao redor do circuito externo e fornecem os elétrons para a redução da água. Os gases do produto difundem-se pelos eletrodos porosos. O eletrólito mais comum é a zircônia ZrO_2 estabilizada com ítrio e óxidos de escândio. O transporte de íons de óxido através da zircônia acontece por difusão entre os defeitos da estrutura do cristal. (LETCHER, 2016) A resistividade do eletrólito sólido é maior que a resistência do eletrólito do eletrolisador alcalino e de membrana de prótons perto de $30\Omega.cm$ a 900-1000°C. (MILLET e GRIGORIEV, 2013). Por isso, é necessário o uso de membranas de baixa espessura. Porém, as altas temperaturas trazem problemas de estabilidade da célula a longo prazo como difusão através das camadas, problemas de defeitos em materiais e corrosão. Esta tecnologia precisa de um vapor de água de alta pureza para maximizar sua durabilidade e a taxa de degradação expressa em % / h tem se tornado um critério mais importante do que a própria eficiência da célula. (MILLET e GRIGORIEV, 2013).

Enquanto ao seu uso com água salgada, o fato de a água ser evaporada, dá a oportunidade de purificar a água para que o vapor seja limpo antes de chegar na membrana e no catalisador.

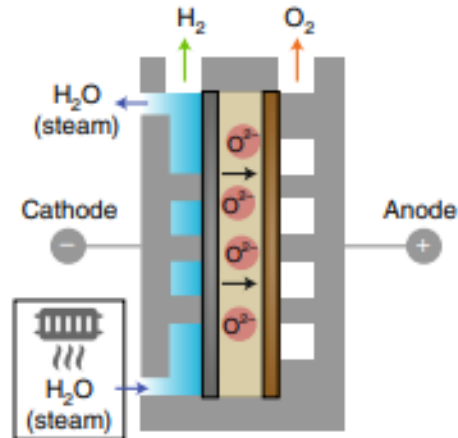
2.5.5. Eletrólise de cerâmica condutora de prótons

Este tipo de eletrólise trabalha a temperaturas entre 150-600°C, desta forma, é considerado um equipamento de temperatura intermediária, estas cerâmicas condutoras de prótons podem ser feitas de materiais como perovskitas (elementos de terras raras; Y, Yb) - dopadas com Ba (Ce, Zr) $O_{3-\delta}$, são as mais amplamente usadas. (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020), (JI, LEE, *et al.*, 2020). Este tipo de célula é particularmente interessante num processo integrado reversível. (DING, WU, *et al.*, 2020) Ao estar em contato com as espécies só em estado gasoso (eliminando amplamente os problemas de dissolução de catalisadores encontrados na presença de líquidos) e as contribuições de energia térmica para superar barreiras catalíticas.

As reações que ocorrem neste dispositivo são (CHOI, DAVENPORT *et al.*, 2019) no ânodo e no cátodo respectivamente:



Figura 9 - Funcionamento da eletrólise de cerâmica condutora de prótons (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)



Porém, a condutividade dos materiais condutores de prótons ainda está longe de outros materiais como os de as células eletrolíticas condutoras de íons de oxigênio (CHOI, DAVENPORT *et al.*, 2019), outras limitações presentes na aplicação desses dispositivos estão na cinética pouco conhecida, a diminuição da vida útil do material e sua interface a altas concentrações de vapor, pouca atividade para oxidação da água e altas resistências ôhmicas. (CHOI, DAVENPORT *et al.*, 2019) (SAPOUNTZI, GRACIA, *et al.*, 2017)

2.6. Comparação e resumo dos tipos de eletrólise

A seguir uma tabela com as principais características de cada tipo de eletrólise

Tabela 1 - Comparação tipos de eletrólise (SAPOUNTZI , GRACIA , *et al.*, 2017)

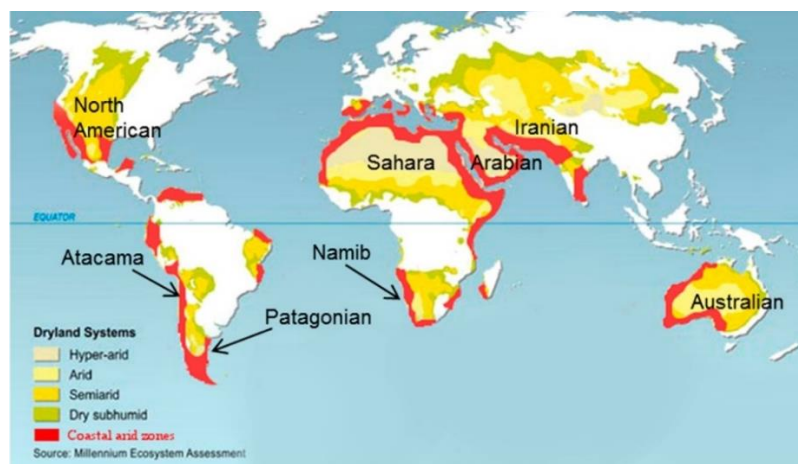
Tipo de eletrólise	Baixa Temperatura			Alta temperatura
	Eletrólise Alcalina (OH ⁻)		Troca de prótons (H ⁺)	Íon oxigênio (O ²⁻)
	Líquida	Membrana polimérica		Óxido sólido
Equipamento e princípio de operação				
Temperatura de trabalho	20-80°C	20-200°C	20-200°C	500-1000°C
Meio entre eletrodos	Diafragma permeável a íons OH, meio líquido	Sólido polimérico permeável a íons OH	Sólido polimérico permeável a íons H+	Sólido cerâmico permeável a íons O ²⁻
Reação anódica (OER)	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$	$\frac{H_2O}{2} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+$	$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$
Catalisador ânodo	Óxidos de Ni, Co, Fe ou perovskitas: Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , LaCoO ₃	Ni-Fe-Ox, revestido na camada de difusão de espuma de Ni	IrO ₂ , RuO ₂ , Ir _x Ru _{1-x} O ₂ suportados em TiO ₂ , ITO, TiC	La _x Sr _{1-x} MnO ₃ +Y-estabilizados em ZrO ₂ (LSM-YSZ)
Reação catódica (HER)	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O_{(g)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + O^{2-}$
Catalisador cátodo	Ligas de níquel	Ni-Fe-Co revestido na camada de difusão de espuma de Ni, Ni, FeNi, FeNi ₂ O ₄	Pt/C, MoS ₂	Y-ZrO ₂ (Ni-YSZ)
Eficiência	59-70%		65-82%	Até 100%
Escala disponível	Comercial	Laboratório	Comercialização em curto prazo	Demonstração
Vantagens	Baixo custo de capital, Tecnologia madura,	Combinação da condição alcalina com a membrana	Desenho compacto, Resposta rápida de ligação, Mais seguros e efetivos,	Cinética e termodinâmica melhoradas, baixa demanda de eletricidade em comparação, menor custo de capital
Desvantagens	Eletrólito corrosivo Permeação de gás Cinética lenta	Baixa condutividade de íons OH ⁻ através da membrana, Consumo extra de água requerida para a redução de oxigênio Ainda em desenvolvimento	Alto custo de membranas poliméricas, Uso de metais preciosos no catalisador	Eletrodos mecanicamente instáveis, Problemas de segurança (selado deve ser garantido e mantido entre câmaras anódica e catódica)
Comportamento quando usada com água de mar	O alto pH pode ajudar a minimizar a oxidação do Cl,	Migração indesejada de ânions como Cl ⁻ , e competição com oxidação de OH ⁻ O alto pH pode ajudar a minimizar a oxidação do Cl,	Baixo pH complica a seletividade da OER respeito à oxidação de cloratos. O Nafion é vulnerável aos íons externos	A água está evaporada, por isso pode ser purificada para obter um vapor limpo antes da membrana e catalisador.

2.7. Vantagens em usar água do mar

Hoje, a eletrólise da água precisa de água pura, porém sua produção é custosa e as fontes para obtê-la são limitadas. A água doce representa só 2.5% de toda a água do planeta, desta somente 1% não está na forma de glaciares ou campos de neve. Finalmente, só 0,007% da água do planeta está disponível para suprir 6,8 milhões de habitantes, produzir comida, tratar nossos resíduos e como combustível. Desta forma, seria mais conveniente desenvolver uma tecnologia que usasse água salgada, a qual representa aproximadamente 96% das reservas de água, e cobre 70% da superfície do planeta. (SÖREN DRESP, FABIO DIONIGI, *et al.*, 2019) (NATIONAL GEOGRAPHIC, 2013).

O uso de água de mar, com pH perto do neutro, ajusta as condições da eletrólise à condições de uso mais práticas de aplicação: maior durabilidade dos equipamentos e segurança de operação. Adicionalmente permitiria aproveitar o potencial energético sustentável das zonas áridas costeiras, presentes em todos os continentes, onde poderiam ser instaladas sistemas integrados de energia obtida de fontes renováveis como solar e eólica mostrados em vermelho na Figura 10, onde podem ser instaladas unidades elétricas fotovoltaicas e eólicas. Locações que seriam ideais para produzir hidrogênio por eletrólise da água do mar. alimentar veículos marítimos não tripulados subaquáticos para manutenção de instalações longe das costas e como o processo também produz oxigênio, poderia alimentar dispositivos de mergulho ou submarinos com oxigênio sem necessidade de ir até a superfície. (SÖREN DRESP, FABIO DIONIGI, *et al.*, 2019) (GARCIA DE JESUS, 2019)

Figura 10 - Mapa de áreas de terras secas que são também terras costeiras em vermelho. (SÖREN DRESP, FABIO DIONIGI, *et al.*, 2019)



2.8. Composição da água de mar

2.8.1. Componentes inorgânicos

Os principais componentes inorgânicos da água de mar estão listados a seguir:

Tabela 2 - Componentes inorgânicos da água do mar.

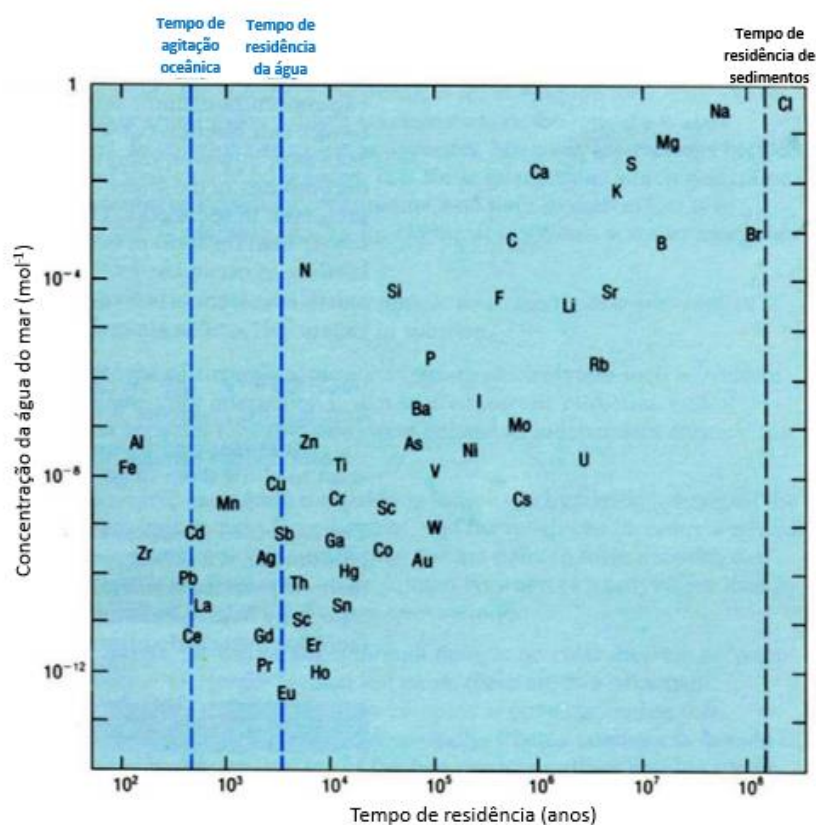
	conc. [mol Kg _{H₂O} ⁻¹]	conc. [g Kg _{H₂O} ⁻¹]	Reação Red. \rightleftharpoons O _x at pH 0	E ₀ V _{SHE}	Reação Red. \rightleftharpoons O _x at pH 14	E ₀ V _{SHE}
H ₂ O			2H ₂ O \rightleftharpoons O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	1.229	H ₂ + 2OH ⁻ \rightleftharpoons 2H ₂ O + 2e ⁻	-0.828
Cl ⁻	0.56576	20.0579	2Cl ⁻ \rightleftharpoons Cl ₂ (g) + 2e ⁻	1.358	Cl ⁻ + 4OH ⁻ \rightleftharpoons ClO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 4e ⁻	0.76
			Cl ⁻ + 4H ₂ O \rightleftharpoons ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻	1.389	Cl ⁻ + 2OH ⁻ \rightleftharpoons ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0.89
			Cl ⁻ + 3H ₂ O \rightleftharpoons ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻	1.451	2Cl ⁻ \rightleftharpoons Cl ₂ (g) + 2e ⁻	1.358
			Cl ⁻ + H ₂ O \rightleftharpoons HClO ⁻ + H ⁺ + 2e ⁻	1.482		
			Cl ⁻ + 2H ₂ O \rightleftharpoons HClO ₂ ⁻ + 3H ⁺ + 4e ⁻	1.570		
SO ₄ ²⁻	0.02927	2.8117	S ₂ O ₆ ²⁻ + 2H ₂ O \rightleftharpoons 2SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻	-0.22	SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻ \rightleftharpoons SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	-0.93
			H ₂ SO ₃ + H ₂ O \rightleftharpoons SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻	0.172	2SO ₄ ²⁻ \rightleftharpoons S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻	2.010
			2SO ₄ ²⁻ \rightleftharpoons S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻	2.010		
Br ⁻	0.00087	0.0695	2Br ⁻ \rightleftharpoons Br ₂ (aq) + 2e ⁻	1.0873	Br ⁻ + 6OH ⁻ \rightleftharpoons BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻	0.61
			Br ⁻ + H ₂ O \rightleftharpoons HBrO + H ⁺ + 2e ⁻	1.331	Br ⁻ + 2OH ⁻ \rightleftharpoons BrO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0.761
			Br ⁻ + 3H ₂ O \rightleftharpoons BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻	1.423	2Br ⁻ \rightleftharpoons Br ₂ (aq) + 2e ⁻	1.0873
F ⁻	0.00007	0.0013	2F ⁻ \rightleftharpoons F ₂ + 2e ⁻	2.866	2F ⁻ \rightleftharpoons F ₂ + 2e ⁻	2.866
Na ⁺	0.48616	11.1768	Na \rightleftharpoons Na ⁺ + e ⁻	-2.71	Na \rightleftharpoons Na ⁺ + e ⁻	-2.71
Mg ²⁺	0.05475	1.3307	Mg \rightleftharpoons Mg ²⁺ + 2e ⁻	-2.372	Mg \rightleftharpoons Mg ²⁺ + 2e ⁻	-2.372
Ca ²⁺	0.01065	0.4268	Ca \rightleftharpoons Ca ²⁺ + 2e ⁻	-2.868	Ca \rightleftharpoons Ca ²⁺ + 2e ⁻	-2.868
K ⁺	0.01058	0.4137	K \rightleftharpoons K ⁺ + e ⁻	-2.931	K \rightleftharpoons K ⁺ + e ⁻	-2.931
Sr ²⁺	0.00009	0.0079	Sr \rightleftharpoons Sr ²⁺ + 2e ⁻	-2.899	Sr \rightleftharpoons Sr ²⁺ + 2e ⁻	-2.899
B(OH) ₃	0.00033	0.0204	B(OH) ₃ + 7H ⁺ + 8e ⁻ \rightleftharpoons BH ₄ ⁻ + 3H ₂ O	-0.481		
B(OH) ₄ ⁻	0.00010	0.0079				
CO ₂ [*]	0.00001	0.0004				
HCO ₃ ³⁻	0.00183	0.1117				
CO ₃ ²⁻	0.00027	0.0162				
OH ⁻	0.00001	0.0002			4OH ⁻ \rightleftharpoons O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	0.401
H ⁺			H ₂ \rightleftharpoons 2H ⁺ + 2e ⁻	0.0		

As concentrações dos principais componentes da água variam principalmente como resposta a precipitações e evaporações, com as concentrações relativas permanecendo quase constantes. Outros constituintes de grande importância para a bioquímica dos oceanos são o fósforo inorgânico (HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}) e o nitrogênio inorgânico (NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+) essenciais para o crescimento de organismos marinhos. Estes são incorporados aos tecidos dos organismos marinhos e eventualmente retornam à solução na mesma proporção, como consequência estas substâncias apresentam variações na sua concentração em diferentes lugares, no Leste do Oceano Pacífico, as concentrações variam entre um pouco menos de um $\mu\text{mol /kg}$ na superfície e 3 $\mu\text{mol /kg}$ na profundidade. Em relação ao nitrogênio inorgânico, as concentrações variam entre menos de 1 $\mu\text{mol /kg}$ e 45 $\mu\text{mol /kg}$ e tem uma covariância significativa com o fosfato. Outros elementos que tem importância para os organismos marinhos ou sem função biológica que tem comportamento similar a nutrientes como nitratos e fosfatos incluem silicatos, presentes em partes estruturais de alguns organismos abundantes no oceano superficial, com concentrações que vão de menos de 1 $\mu\text{mol /kg}$ na superfície até 180 $\mu\text{mol /kg}$. A concentração de Zinco, essencial para várias funções biológicas vai de 0.05nmol/kg na superfície até 6 nmol/kg na profundidade do oceano pacífico e é paralela à concentração de silicatos. Outros metais como ferro, cobalto, e cobre existem em traços no mar tem comportamentos mais complexos que podem ser atribuídas à adsorção de elementos na superfície de partículas que afundam, o Gráfico 8 mostra o tempo de permanência de vários elementos no oceano relacionados com a sua concentração para compreender melhor essa dinâmica com processos que removem e levam elementos desde e em direção a maiores profundidades. A distribuição de padrões concentração de elementos é complicada devido a reações de óxido redução que causam mudanças de solubilidade e reatividade. (DUXBURY , 2018) (MURRAY, 2006)

Os processos que levam partículas dissolvidas e material gasoso aos oceanos fazem com que a os elementos presentes no oceano sejam similares os da crosta terrestre e a atmosfera. Em equilíbrio com a atmosfera, as concentrações dos gases não reativos, nitrogênio e argônio, na água do mar (0°C salinidade 35) são 616 $\mu\text{mol/kg}$ e 17 $\mu\text{mol /kg}$, respectivamente. Para a água do mar a 35°C essas concentrações diminuiriam em aproximadamente um fator de dois. Para a água do mar em equilíbrio com a atmosfera, a proporção das concentrações de oxigênio e argônio é de aproximadamente 20:45. Como o oxigênio é um gás reativo essencial à vida, as concentrações de oxigênio na água do mar que não estão em equilíbrio direto com a atmosfera são bastante variáveis. Embora o oxigênio

seja produzido por organismos fotossintéticos em profundidades oceânicas rasas e iluminadas pelo sol, as concentrações de oxigênio nas águas próximas à superfície são estabelecidas principalmente pela troca com a atmosfera. As concentrações de oxigênio nos oceanos geralmente exibem valores mínimos em profundidades intermediárias e valores relativamente altos em águas profundas, padrão resultado da combinação de atividade biológica e transporte de massa das águas oceânicas.

Gráfico 8 - Gráfico mostrando a correlação entre a concentração (mol l^{-1}) e o tempo de residência de vários elementos na água do mar. Ambas escalas são logarítmicas. (MURRAY, 2006) (MOTTTL, 2016)



Por outro lado, o CO_2 total dos oceanos é grande em comparação com o da atmosfera. O CO_2 reage com a água e forma ácido carbônico H_2CO_3 , íons bicarbonato HCO_3^- e carbonato CO_3^{2-} . Por volta de 90% do carbono orgânico do mar está como íons bicarbonato. A formação de íons carbonato e bicarbonato está associado à liberação de íons H^+ formando um tipo de solução tampão de água de mar. As altas concentrações em forma inorgânica de carbono e boro como $\text{B}(\text{OH})_3$ e $\text{B}(\text{OH})_4^-$ na água de mar fazem com que o pH permaneça entre 7,4 e 8,3, deste valor dependem a realização e taxa de muitas reações na água do mar.

Neste equilíbrio participa também a formação de conchas calcáreas (CaCO_3) abundantes a pouca profundidade. (DUXBURY , 2018)

2.8.2. Substâncias orgânicas dissolvidas

As substâncias orgânicas no oceano geralmente vêm dos primeiros 100m superficiais onde o carbono inorgânico dissolvido é convertido pelos organismos fotossintéticos, estes processos são um fator determinante na distribuição de muitas substâncias orgânicas e inorgânicas. O carbono orgânico dissolvido varia entre 100 e 500 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ até 400 metros de profundidade. Nas profundidades a concentração é entre 5 e 10 vezes menor. A dissolução de carbono ocorre em uma variedade extraordinária de formas e, em geral, sua composição é controversa e mal compreendida. Alguns estudos indicam que na superfície 15% do carbono dissolvido está em forma de carboidratos e aminoácidos combinados, 1-2% está em forma de lipídios e 20-25% como substâncias húmicas relativamente não reativas. As reações fotoquímicas envolvendo carbono orgânico dissolvido podem influenciar a química de nutrientes vitais, como o ferro, e, mesmo em concentrações dissolvidas da ordem de um nmol/kg , as substâncias orgânicas dissolvidas nas águas superiores do oceano são capazes de alterar em sobremaneira a biodisponibilidade de nutrientes essenciais como, por exemplo, cobre e zinco. (DUXBURY , 2018)

2.8.3. Efeito da atividade humana

O maior efeito da atividade humana é o aumento da dissolução de CO_2 na água de mar, que está causando acidificação. (DUXBURY , 2018), Adicionalmente podem existir resíduos de efluentes carregados de poluentes tais como dióxido de enxofre por descargas de barcos, (IMO, 2020) óxidos nitrosos de atividades agrícola e industrial, (FREING, WALLACE e BANGE, 2012) e hidrocarbonetos aromáticos (SINAEI e MASHI, 2014) entre outras substâncias.

2.9. História da eletrólise da água de mar

A eletrólise de água salgada procura produzir hidrogênio usando como fonte de alimentação água salgada ou mais precisamente água do mar. Os primeiros trabalhos no assunto começam em 1975, como opção para a implementação da economia do hidrogênio, neste ano Williams mostrou que a eletrólise direta de água de mar, era possível, mas a produção de cloro predominava sobre a do oxigênio no ânodo, ademais de alterações no cátodo produtor de hidrogênio que produziram precipitados insolúveis no cátodo e na água de mar circundante. (WILLIAMS, 1975) Já em 1980 Bennett, trabalhou na eletrólise

seletiva da água do mar em hidrogênio e oxigênio, ele estudou a OER em solução sem solução tampão de água de mar, concluiu que, esta reação era dominante só em correntes abaixo de 1 mA cm^{-2} ou em densidades de corrente muito altas nas quais a evolução de cloro (Cl-ER) tem limitações de transferência de massa muito altas e favorecem a OER, como mostrado no Gráfico 9 (BENNET, 1980). Outros trabalhos foram desenvolvidos com baixas densidades de corrente (IZUMIYA, AKIYAMA, *et al.*, 1997), (FUJIMURA, IZUMIYA, *et al.*, 1999), (FUJIMURA, HABAZAKI, *et al.*, 2000), (EL-MONEIM, KUMAGAI *et al.*, 2009). Foi só em 2011 que El-Monheim testou correntes mais altas, de 100 mA cm^{-2} a concentração $0,5\text{M}$ de NaCl e pH 8, com esse fim foi usado um eletrodo feito de Mn - Mo - W, que foi depositado eletroquimicamente em uma rede de Ti/IrO₂. Eles propuseram um mecanismo no qual o MnO₂ era o sítio ativo da OER. (EL-MONEIM, 2011) Depois, Vos et al encontraram que a deposição do MnO₂ sobre IrO₂ como o MnO₂ forma uma capa protetora que evita que os ânions de cloro cheguem até o sítio ativo de Irídio. (VOS e KOPER, 2018)

Ademais da produção de hidrogênio e oxigênio, eram obtidas grandes quantidades de cloro pela reação de evolução de cloro no ânodo, o que despertou o interesse desta indústria no processo, que começou a estudar o comportamento anódico, assim, desde os anos 50 a indústria procurava produzir de maneira simultânea hidróxidos de metais alcalinos e cloro usando salmoura ou água salgada (CLARENCE e BUTLE JR, 1954), já em 1984 Trasatti testou a atividade de vários catalisadores para a OER e CL-ER e descobriu uma escala paralela tanto em meio ácido como em básico que não dependia do material do eletrodo (TRASATTI, 1984).

Gráfico 9 - Logaritmo natural da corrente Vs. potencial para cloretos e oxigênio em água de mar. (BENNET, 1980)

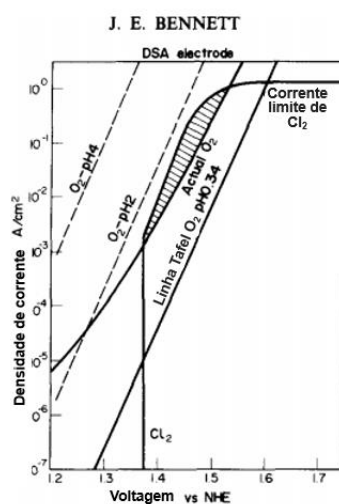
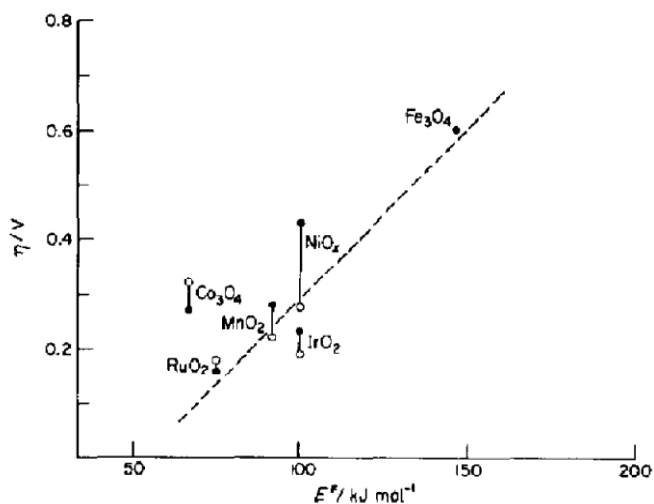


Gráfico 10 - Atividade eletrocatalítica na evolução de O_2 em vários eletrodos de óxido em função da energia de ativação para a troca isotópica homomolecular de O_2 na fase gasosa. solução alcalina é indicada por (\circ) e ácida por (\bullet). (TRASATTI, 1984)



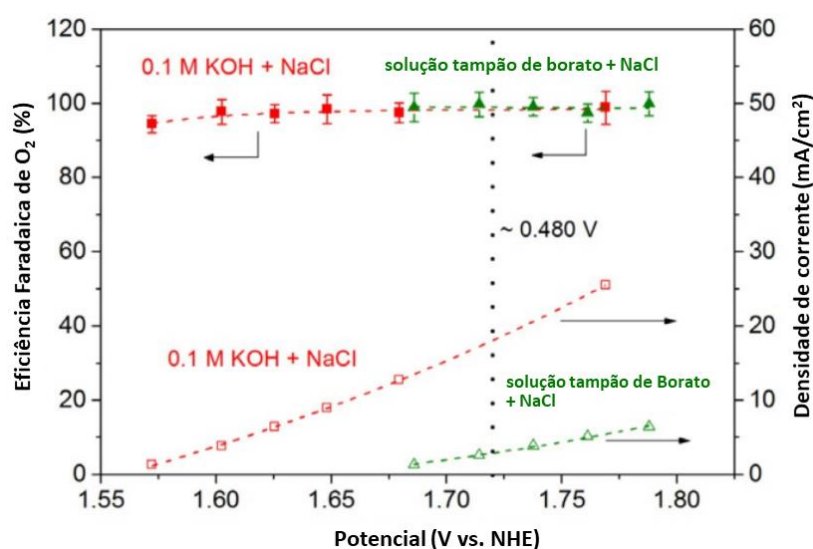
Anos passaram até que novos materiais foram descobertos para a separação seletiva da água do mar, só em 2009 Surendranath e seu grupo descobriram um novo catalisador para eletrólise da água com NaCl 0,5 M baseado em Cobalto e sais de Fosfato (Co-Pi) a pH neutro com solução tampão de fosfato de potássio e densidades de corrente de 0,9 mA/cm² com atividade comparável à obtida em ausência de NaCl sugerindo que o NaCl não afetou a atividade da OER (SURENDRANATH, DINCĂ e NOCERA, 2009).

Logo, vários estudos continuaram se focando na relação da OER e a Cl-ER. Inspirados por cálculos de DFT Petrykin e seu grupo concluíram que o tamanho de partícula e forma dos catalisadores ou sua estrutura eletrônica, poderia aumentar a seletividade para OER, assim sintetizaram pela primeira vez um catalisador nanocristalino de Ru-Zn-O com alta seletividade para OER (PETRYKIN DR. , MACOUNOVA DR. , *et al.*, 2010).

Baseados em todos esses estudos, em 2016 Dionigi et al desenvolveram uma análise profunda sobre a eletrólise anódica da água salgada e suas limitações através de um diagrama de Pourbaix. Este diagrama permite ver que a reação de evolução do cloro (ClER) em pH ácido e a formação de hipoclorito em solução de pH alcalino, as principais reações concorrentes da OER. Estas reações serão detalhadas na seção Reações de Eletro-oxidação do cloro onde está presente o Gráfico 15. (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)

Ainda nesse ano, estudos mais detalhados concluíram que devido ao potencial termodinâmico, um pH acima de 7,5 maximiza a diferença de potencial entre as reações concorrentes e a seletividade para a OER onde a diferença de potencial é maximizada $\Delta E = 480$ mV. (EXNER, ANTON, *et al.*, 2014), (S., ANTON, *et al.*, 2016). Os resultados foram verificados por Dionigi et al que usaram hidróxidos de dupla camada com Níquel e Ferro, um dos materiais mais ativos conhecidos para OER em meio alcalino. Esses catalisadores foram testados em solução 0,5 M de NaCl a diferentes concentrações de KOH, foram confirmadas altas seletividades para eletrólitos de solução tampão de borato e 0,1M de KOH (DIONIGI, REIER, *et al.*, 2016)

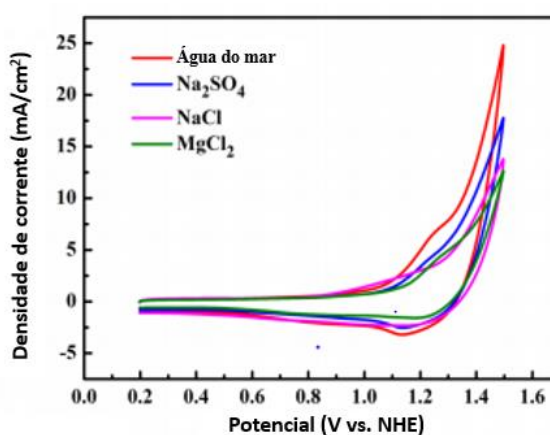
Gráfico 11 - Eficiência faradaica de um catalisador de FeNi de hidróxido duplo em camadas suportado em carbono para OER ■ ▲ e densidade de corrente □ △. (DIONIGI, REIER, *et al.*, 2016)



Apesar de que o uso da água do mar direto no eletrolisador parece ser uma solução ideal, na realidade alcançar altas densidades de corrente em eletrolisadores líquidos leva a grandes quedas locais de pH no ânodo, mesmo que os carbonatos e até os boratos na água do mar possam atuar como tampões, sua capacidade não é suficiente para impedir este problema, e é necessário o uso de soluções tampão (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020) (DRESP, DIONIGI, *et al.*, 2019). Assim em 2010, Esswein et al, testaram fosfatos de cobalto num catalisador baseado em boratos, numa solução de fosfato de potássio a pH 7, e um eletrólito de água do mar natural misturados com hidróxido de potássio (pH 14) (ESSWEIN, SURENDRANATH, *et al.*, 2011). Ao contrário dos eletrodos de Ni típicos, o Co - Bi no

eletrodo mostrou atividade comparativamente alta mesmo em pH neutro. Outros catalisadores de cobalto, agora com ferro, foram testados, como os de dupla camada de hidróxidos, e mostraram um efeito sinérgico entre íons de água do mar natural e o catalisador com mostrado na figura, resultando melhor do que em solução de NaCl. (DRESP, DIONIGI, *et al.*, 2019), (ESSWEIN, SURENDRANATH, *et al.*, 2011), (CHENG, FENG, *et al.*, 2017).

Gráfico 12 - Voltamograma cíclico de hidróxidos de dupla camada de Co-Fe em água do mar e soluções aquosas incluindo MgCl₂, NaCl ou Na₂SO₄ como eletrólitos. Taxa de varredura: 100 mV s⁻¹. (CHENG, FENG, *et al.*, 2017)

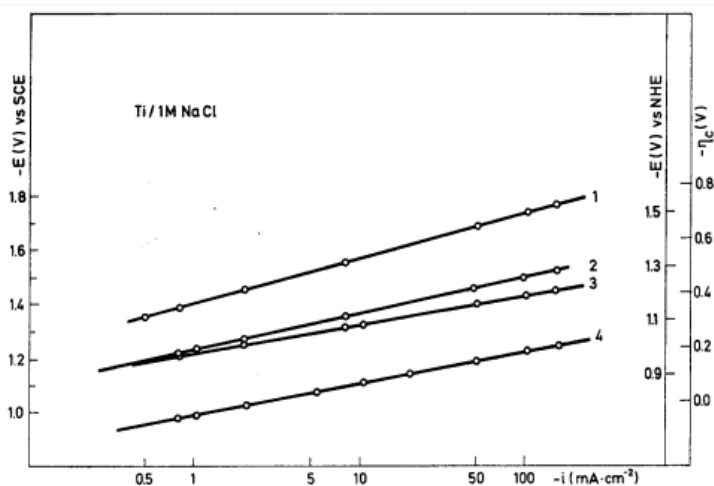


Os trabalhos anteriores estavam focados na OER, mas os íons presentes na água do mar, que causam algumas interferências no cátodo, e o pH neutro fazem deste eletrólito desafiador para a HER. A viabilidade de diferentes metais como catalisadores para HER tem sido estudada durante muitos anos, metais preciosos têm sido usados tradicionalmente como catalisadores (LI, TANG, *et al.*, 2016), (LAČNJEVAC, MARKOVIĆ *et al.*, 1984), (SOLMAZ, GÜNDOĞDU, *et al.*, 2012) principalmente a platina, tem sido amplamente estudada. Porém, é conhecido que o envenenamento desse metal na presença de outros íons e outras substâncias tais como sulfetos e carbonetos, presentes na água de mar impede seu uso para esta aplicação (KÖTZ e STUCKI, 1987), (MALKO, LOPES, *et al.*, 2016), (GONG, WANG, *et al.*, 2015).

Entre as primeiras referências encontradas de metais não preciosos para HER, em 1983, em Yugoslavia, de novo impulsionados pela indústria do cloro foi estudado o efeito sinérgico de vários metais do grupo d com a HER, os resultados mostraram que a combinação de dois metais deste grupo aos extremos do gráfico de Volcano de Baladin, e mais particularmente para molibdênio e cobalto, melhorava a atividade catalítica para HER como constatado pela Gráfico 13, em superfícies de grafite, ferro, aço, níquel e superfícies

de substrato de titânio com ligas simples e paládio em solução de 1M de NaCl, resultando mais ativo do que metais preciosos (LAČNJEVAC, MARKOVIĆ *et al.*, 1984).

Gráfico 13 - Efeito eletroquímico individual e sinérgico de complexos de Mo e Co(tris) com titânio e espécies iônicas em salmoura sobre substrato de eletrodo de titânio a 20°C. 1) titânio puro, 2) titânio com cobalto, 3) titânio molibdênio e 4) Sinergia entre Mo-Co. (LAČNJEVAC, MARKOVIĆ *et al.*, 1984)



Logo, em 2015 Gao *et al.* desenvolveram um catalisador de nanotubos de carbono co-dopado de Co-N, usando materiais relativamente econômicos, para produção de hidrogênio com água de mar natural, este suportou a mudança drástica de pH local sem o uso de solução tampão e mostrou e sobrepotencial similar ao obtido em água pura com solução tampão. (GAO, LI, *et al.*, 2015) Em 2016 Martindale Reisner encontraram um catalisador bifuncional baseado em ferro para OER e HER, em água de mar sintética 0,6 M NaCl, (MARTINDALE e REISNER, 2015) em solução alcalina e em 2017 Ma *et al.*, desenvolveram um catalisador de nanocristais de fosfato de cobalto-molibdênio, revestido por uma camada de carbono dopada com nitrogênio mostrando atividade para HER superior à da Pt 20% em peso em pH 2-14, o revestimento permitiu uma maior durabilidade e uma duração de 10 horas que foi atribuída à camada de carbono protetora contra o envenenamento e a erosão. (MA, WU, *et al.*, 2017) Em 2018, Miao *et al.* desenharam um catalisador derivado de polioxometalatos hexagonais de nitretos de Molibdênio suportados em nanotubos de carbono e codopados com boro e nitrogênio para HER como mostrado na Figura 11, de novo o encapsulamento dos sítios de molibdênio nos nanotubos de carbono parece protegê-los de aglomeração e envenenamento, de acordo com seu trabalho os sítios ativos estão formados por um efeito sinérgico de Mo-N e mostraram um coeficiente de Tafel de 128 mV/dec (MIAO, LANG, *et al.*, 2018).

Figura 11 - Representação esquemática de átomos de N e átomos de B (grafítico, piridínico, pirrólico N e C - B, N - B) em BNCNT e vista superior de h-MoN. (MIAO, LANG, *et al.*, 2018)

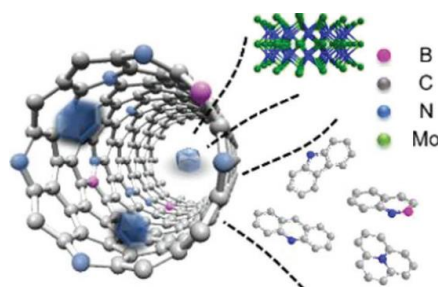
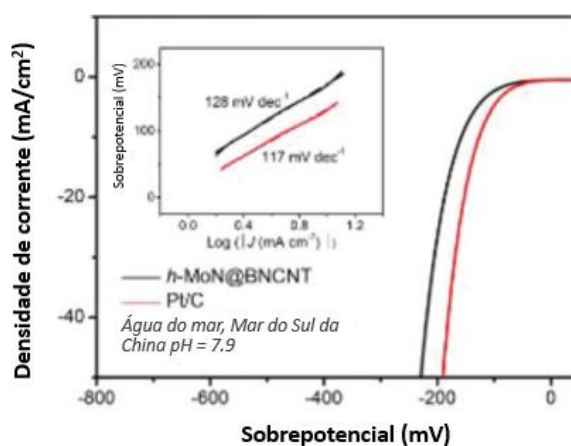


Gráfico 14 - Curva de polarização do h-MoN@BNCNT em água de mar a 5 mV/s junto com Pt/C para comparação com os respectivos coeficientes de Tafel. (MIAO, LANG, *et al.*, 2018)



Entre outros metais o Níquel é conhecido pela sua atividade para HER. Em 2010 o grupo de Song e Meng testou catalisadores de Ni-Fe-C eletrodepositado sobre aço para HER numa solução 3.5% em peso de NaCl, os catalisadores tiveram uma atividade ótima para HER com um sobrepotencial de 65mV para o melhor tratamento, testaram várias concentrações de carbono e mediram o tamanho de grão, e encontraram que e os tratamentos com maior quantidade de carbono e menor tamanho de grão tiveram a melhor atividade, e concluíram que o carbono tem uma importante atividade dos eletrodos de Ni-Fe-C (SONG e MENG, 2010), (JIANG, MENG, *et al.*, 2010) (WU, ZHOU, *et al.*, 2019). E incluso tem surgido catalisadores de alta atividade a pH universal como o de Zhang et al em 2016 com um catalisador formado por nanofios ternários de NiCoPx e outros catalisadores multifuncionais como óxidos de Cobalto e Molibdênio. E incluso tem sugerido catalisadores de alta atividade a pH universal como o de Zhang et al em 2016 com um catalisador formado por nanofios ternários de NiCoPx e outros catalisadores multifuncionais como óxidos de

Cobalto e Molibdênio (ZHANG, LIU, *et al.*, 2016), (WU, ZHOU, *et al.*, 2019) (GONG, WANG, *et al.*, 2015)

Com base nesses estudos foram selecionados os metais Co, Ni, e combinação de FeNi para desenvolver este trabalho e água salgada solução 0,5 M como eletrólito de estudado. Outros avanços têm se focado no desenvolvimento de membranas, mas não serão aprofundados por estar fora do escopo do trabalho.

2.10. Mecanismos das reações envolvidas

2.10.1.1. Reação de evolução de oxigênio (OER)

Esta é a reação com maior exigência energética (maior sobre potencial), essa energia está associada à transferência de quatro elétrons necessários para formar a ligação oxigênio-oxigênio, o que supõe barreiras de ativação ou energias de ativação associadas a estados de transição de alta energia. Diminuir estas barreiras permitiria que a OER tivesse menores sobrepotenciais e reações mais rápidas.

A OER heterogênea é sensível ao pH e à superfície onde a reação tem lugar. Em condições ácidas, a água liga-se à superfície através da remoção irreversível de um elétron e um próton para formar um hidróxido metálico. Em meio alcalino, acreditasse que uma ligação irreversível de íons hidróxido, junto com a doação de um elétron antecede uma etapa limitante eletroquímica de frequência de rotação da reação que envolve a remoção de um próton e um elétron para formar uma espécie de óxido de superfície (CHOUHAN, RIU *et al.*, 2017).

Figura 12 - Representação esquemática do mecanismo da OER em meio ácido sobre a superfície do catalisador. (CHOUHAN, RIU *et al.*, 2017)

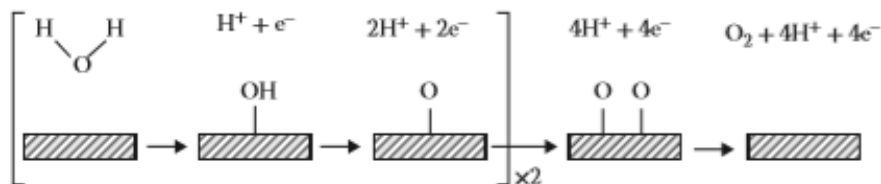
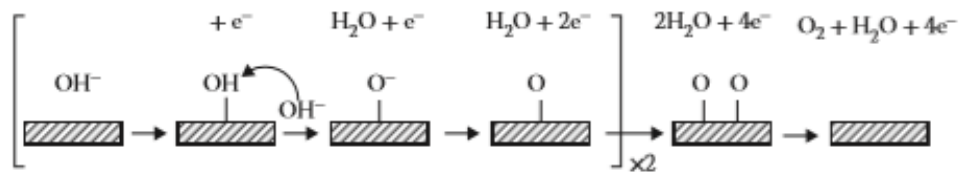
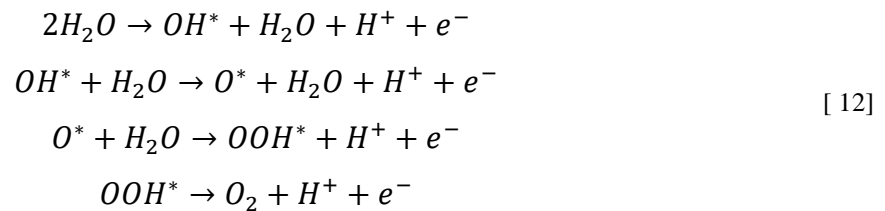


Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo da OER em meio básico sobre a superfície do catalisador. (CHOUHAN, RIU *et al.*, 2017)



2.10.1.1.1. Em meio neutro

Os possíveis mecanismos de OER em meio neutro podem ser descritos por:

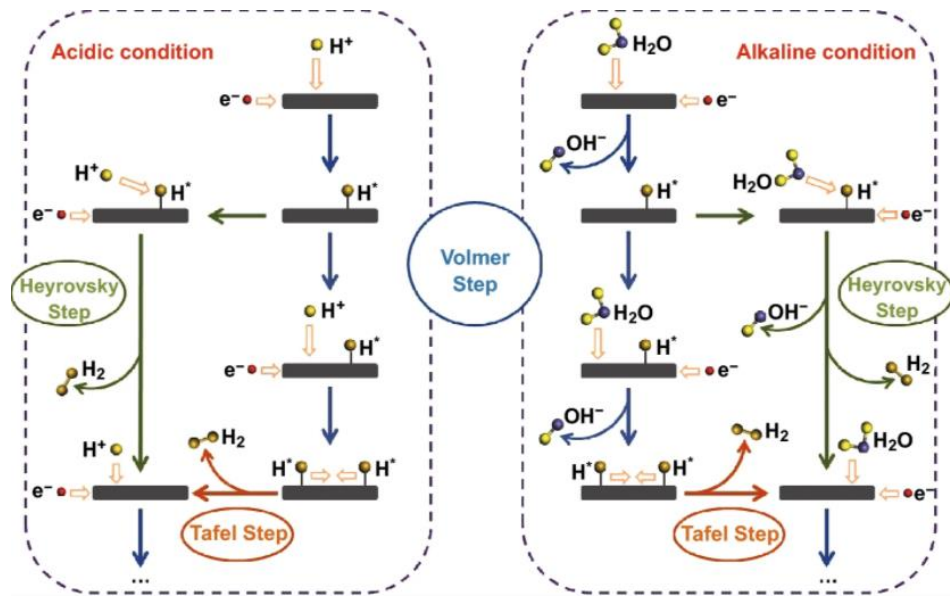


Nas quatro etapas do processo da OER, os intermediários OH^* , O^* e OOH^* são gerados em sequência. Cada etapa acima está em ascensão termodinâmica, toda a eficiência da OER depende da etapa com a barreira de energia máxima, que é a etapa de controle de taxa. Uma estreita relação foi encontrada entre as energias de cada etapa, denominada relação de escala. Por esta relação é possível saber que a energia total necessária para a transformação de OH^* em O^* e a energia requerida para a transformação de O^* em OOH^* são basicamente mantidas em 3,2 eV. Portanto, se um eletrocatalisador mostra uma barreira de energia maior para a transformação $OH^* \rightarrow O^*$, ele tem uma barreira de energia relativamente menor para a transição de $O^* \rightarrow OOH^*$. (PENG, DONG, *et al.*, 2020)

2.10.1.2. Reação de evolução de hidrogênio (HER)

A HER é uma reação simples, sem reações secundárias e provavelmente tem sido a reação mais estudada em eletroquímica. Sua reação geral é simples e depende fortemente do pH. Tradicionalmente o mecanismo da HER envolve três passos básicos: 1) A eletro adsorção/dessorção de hidrogênio que corresponde à reação de Volmer, 2) Uma eletrodissociação/combinção de oxigênio ou reação de Heyrovsky, 3) uma dessorção ou reação de Tafel na qual o hidrogênio é combinado. Porém, ainda não tem sido possível elucidar o processo de transferência de carga.

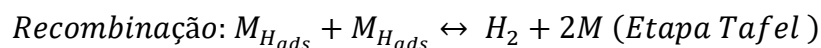
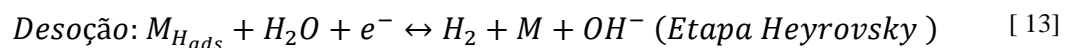
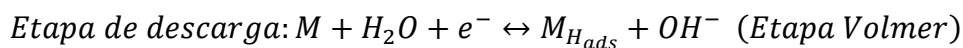
Figura 14 - Representação esquemática do mecanismo da HER em meios ácido e básico. (WEI, MIN ZHOU, *et al.*, 2018)



Como em toda reação eletroquímica, e como foi mencionado anteriormente na seção Processo da eletrólise da água, esses mecanismo e atividade da HER estão fortemente relacionados ao pH, ademais do catalisador e do eletrólito usados, esses fatores serão aprofundados nas sessões subsequentes.

2.10.1.2.1. Em meio Alcalino

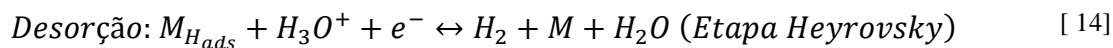
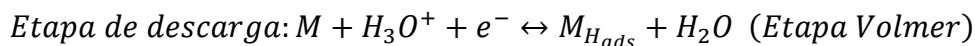
Neste meio, a cinética de reação é lenta comparada com o ácido e como consequência é necessário o uso de um maior sobre potencial para conduzir a reação. A lentidão da reação se origina na baixa concentração de prótons, por isso é necessário um passo adicional, a dissociação da água, que prove prótons para as reações subsequentes (CHOUHAN, RIU e *et al.*, 2017).



Geralmente em meio alcalino a HER ocorre em duas etapas: a primeira é a de Volmer na qual uma molécula de água é separada em OH^- e hidrogênio adsorvido H_{ads} , e a segunda, o desligamento do H_{ads} que pode ocorrer por duas vias, pela interação de um átomo de hidrogênio e uma molécula de água (Heyrovsky) ou pela combinação de dois átomos de hidrogênio (Tafel). (WEI, MIN ZHOU, *et al.*, 2018).

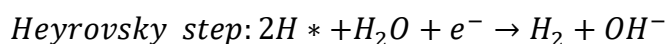
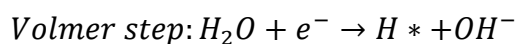
2.10.1.2.2. Em meio ácido

De maneira similar, geralmente em meio ácido o mecanismo de reação da HER pode ser explicado pelas três etapas de reação (CHOUHAN, RIU e *et al*, 2017):



2.10.1.2.3. Em meio neutro

A HER em potencial neutro requer de muita energia para quebrar uma molécula de água e gerar prótons o que afeta a cinética da reação, o processo está composto por três etapas e etapa de Volmer, decomposição da água e criação de intermediários de hidrogênio de reação, e pode seguir duas rotas Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel que neste médio podem ser descritas como segue:



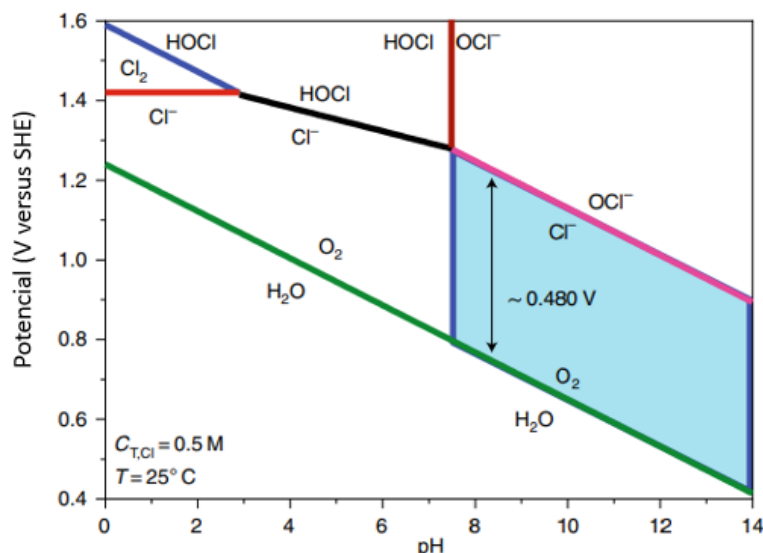
Comparada com a HER em meio ácido, a decomposição de água está envolvida nas etapas de reação resultando numa cinética mais lenta em meio neutro, por isso um eletro-catalisador para HER em eletrólito neutro deve considerar esta etapa adicional. A atividade de um eletro-catalisador para produzir hidrogênio em meio neutro depende não somente da energia livre de adsorção do hidrogênio (ΔG_H) mas também da capacidade de decomposição de H_2O . As moléculas de H_2O som reduzidas eletroquimicamente a átomos H e OH^- adsorvidos. Que são rapidamente desorvidos da superfície para formar H^* para produzir H_2 . Portanto, a formação e dessorção de espécies OH^- podem ser as etapas de controle da evolução do hidrogênio em condição neutra. (PENG, DONG, *et al.*, 2020)

2.10.1.3. Reações de Eletro-oxidação do cloro

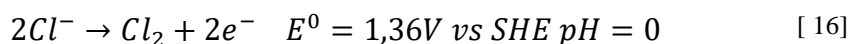
Ademais das reações que produzem o hidrogênio e oxigênio a partir da água do mar, existe o desafio das reações redox do cloro, que também muda de acordo com o pH, o potencial aplicado e a temperatura. Considerando uma concentração típica de cloreto de

sódio na água de mar de 0,5M o diagrama de Pourbaix para cloretos em solução resultante seria como segue:

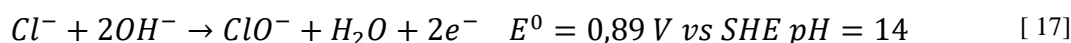
Gráfico 15 - Diagrama de Pourbaix para cloreto aquoso. (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)



Quando o pH é muito baixo, abaixo de 3, e o potencial está acima de 1,36 V a evolução de cloreto é dominante sobre a oxidação, a reação correspondente com o seu potencial padrão de reação seria:



Por outro lado, quando o pH é alto, geralmente a um valor de 7,5 ou mais, a reação que toma lugar é a formação de clorito de sódio (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)



Para valores de pH entre 3-7,5, a reação está dominada pela formação de ácido hipocloroso. (VOS e KOPER, 2018) (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)

Para a reação de evolução de cloreto em Irídio, um dos catalisadores mais comuns para esta reação, considera-se que o mecanismo consta de uma reação de múltiplas etapas, que envolve várias etapas elementares, que de maneira similar à HER são chamadas de etapas Volmer, Tafel e Heyrovsky e correspondem, em ordem, aos processos de adsorção eletroquímica, recombinação e dessorção eletroquímica.

Etapa Volmer: Adsorção eletroquímica



Etapa Tafel: Recombinação



Etapa Heyrovsky Dessorção eletroquímica



Além disso, pode-se considerar um mecanismo envolvendo uma quarta reação elementar, conforme formulado por Kristhalik



Neste mecanismo a reação [20] é limitante da velocidade (rds), e envolve a formação de um “clorônio” Cl_{ads}^{+} intermediário de curto tempo de vida, que se supõe é estabilizado pelos grupos metal-oxigênio no sitio ativo das perovskitas com irídio. (VOS, LIU, *et al.*, 2019)

As reações de OER e Cl-ER são interdependentes e sua influência deve ser estudada simultaneamente. (VOS, LIU, *et al.*, 2019)

2.11. Aspectos termodinâmicos

Vários esforços são dedicados à redução do consumo de energia no processo de eletrólise. Para consegui-lo dois frentes precisam ser abordados. O primeiro é a redução de perdas internas tais como perdas de sobrevoltagem do eletrodo e resistências ôhmicas. O segundo, é a seleção das condições ótimas de operação que incluem temperatura, pressão e concentração do eletrólito. Tradicionalmente, a eletrólise da água está limitada por perdas internas e água de esfriamento é necessária para remover o excesso de calor. Entretanto, avanços recentes prometem reduzir estas perdas até o ponto no qual a eficiência esteja limitada pela preocupação de que suficiente calor seja gerado internamente para manter a temperatura do eletrólito. Esta limitação está relacionada com o balanço de energia ao redor da célula que pode ser detalhado pela termodinâmica. (LEROY e BOWEN, 1980)

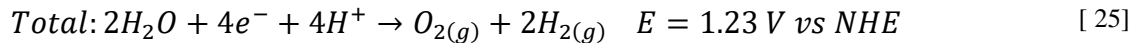
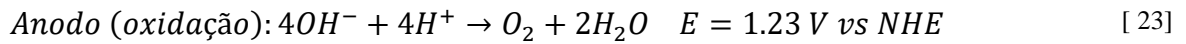
Como já foi mencionado, a eletrólise da água ou hidrólise precisa de energia para acontecer, sendo um processo termodinamicamente não espontâneo a temperatura e pressão padrão (T=298 K, P=1atm) ambientes. A energia é fornecida pela aplicação de diferença de potencial elétrico entre os eletrodos da célula eletroquímica. Aplicando a equação da energia de Gibbs e conhecendo a entalpia padrão de formação (286.03 kJ mol⁻¹) e a entropia como gás ideal (0.163 kJ mol⁻¹ K⁻¹) da água em estado gasoso, é possível calcular a energia livre de Gibbs sob condições padrão (T=298 K, P=1atm):

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 \\ \Delta G^0 [kJ mol^{-1}] &= 286.03 - (298 * 0.163) \\ \Delta G^0 [kJ mol^{-1}] &= 237.46\end{aligned}\quad (1)$$

A energia livre de Gibbs ΔG^0 representa o trabalho mínimo necessário para a reação ocorrer, permitindo calcular o potencial padrão para que a reação ocorra. (LETCHER, 2016)

$$\begin{aligned}E^0 &= -\frac{\Delta G^0}{nF} \\ E^0 &= \frac{237460}{2 * 96485} \\ E^0 &= -1,23 V\end{aligned}\quad (2)$$

Onde n é o número de elétrons transferido e F é a constante de Faraday. Este valor corresponde à diferença de potencial entre os eletrodos catódico e anódico, onde ocorrem as reações de evolução de hidrogênio (HER) e de oxigênio (OER), respectivamente. A reação global do sistema e as meias reações para cada eletrodo são mostradas a seguir junto com os seus potenciais padrões (CHOUHAN, LIU et al, 2017), (LETCHER, 2016)



Estes valores correspondem aos potenciais reversíveis, aos quais é possível se aproximar aumentando a pressão e a temperatura. Porém, estes valores requerem que todos os componentes estejam em fase gasosa, e na realidade, em condições padrão não é assim. Para tomar em conta esta diferença, é considerando que a energia requerida por mol de hidrogênio produzido pode vir de trabalho elétrico ou de calor, assim pode ser calculado um valor final de energia conhecida como potencial termo neutro padrão E^0_{tn} , neste caso para a decomposição de água em estado líquido (LEROY e BOWEN, 1980):

$$\begin{aligned}E^0_{tn} &= -\frac{\Delta H^0}{nF} \\ E^0_{tn} &= -\frac{286030}{2 * 96485} \\ E^0_{tn} &= -1,48V\end{aligned}\quad (3)$$

Que é equivalente ao potencial entálpico a T y P padrões, ou seja, a entalpia de formação da água líquida a partir dos seus elementos. Porém, em condições normais de operação, a pressão atmosférica e temperaturas de até 80°C (LETCHER, 2016), é necessário

realizar uma correção de temperatura, a relação contendo o potencial termoneutro E_{tn} poderia ser reescrita como:

O valor de ΔH^0 pode ser desagregado e reacomodado da seguinte maneira

$$nFE_{tn} = nFE_{PCS} + \Phi[\tilde{H}_{H_2O(g)T,p_{H_2O}} - \tilde{H}^{\circ}_{H_2O(l),25^{\circ}C}] \quad (4)$$

Onde E_{PCS} corresponderia ao potencial equivalente da entalpia do poder calorífico superior. Que não é mais do que a soma do potencial entálpico a T y P e a diferença entre as entalpias da água líquida a T y a 25°C. $[\tilde{H}_{H_2O(g)T,p_{H_2O}} - \tilde{H}^{\circ}_{H_2O(l),25^{\circ}C}]$ corresponde à diferença entre a entalpia da água gasosa nas condições de operação e a água líquida nas condições padrão, $\Phi = 1,5 \frac{p_{H_2O}}{P - p_{H_2O}}$ e vem do balanço de matéria, da água necessária para alimentar o eletrolisador para produção contínua, onde E_{PCS} é calculado a pressão $P - p_{H_2O}$. (LEROY e BOWEN, 1980)

2.12. Aspectos eletroquímicos

Para compreender e avaliar a eletroquímica do eletro-catalisador, é necessário compreender alguns conceitos:

2.12.1. Sobrepotencial

A partir de 1.23V, a reação pode ocorrer, mas exatamente neste potencial, reagentes e produtos estão em equilíbrio químico, sendo então necessário que os eletrodos tenham um sobrepotencial, ou seja, que a diferença de potencial da célula eletrolítica seja maior que o potencial padrão da reação, para efetivamente haver produção de hidrogênio e oxigênio. Para alcançar uma reação catódica significativa, a taxa de reação deve ser maior do que a da reação inversa na equação (LETCHER, 2016), para esse fim, o potencial aplicado no cátodo deve ser mais negativo do que o potencial padrão desta meia reação. A diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial padrão/de equilíbrio da reação é chamado de sobrepotencial η Equação (5) e é característico para cada sistema eletrodo/eletrólito

$$\eta = E_{appl} - E_{eq} \quad (5)$$

Onde E_{appl} é o potencial aplicado e E_{eq} é o potencial padrão/de equilíbrio. A equação que permite relacionar o sobrepotencial com a densidade de corrente é conhecida como a equação de Butler-Volmer.

2.12.1.1. Equação de Butler-Volmer

A equação de Butler-Volmer é a equação fundamental da cinética de eletrodos, e descreve a relação exponencial entre a densidade de corrente e o potencial do eletrodo. Com

este modelo o potencial de equilíbrio ou potencial reversível também pode ser encontrado. A forma mais aceita da equação entre corrente e potencial do eletrodo para um processo é:



De um passo, com transferência de um elétron pode ser definida como:

$$j = k^\theta F \left[c_O(x=0) \exp\left(-\frac{\alpha_c F (E - E_c^{\theta'})}{RT}\right) + c_R(x=0) \exp\left(\frac{\alpha_a F (E - E_c^{\theta'})}{RT}\right) \right] \quad (6)$$

Onde j é a densidade de corrente, k^θ é o coeficiente de taxa de reação padrão, F é a constante de Faraday, $c_O(x=0)$ e $c_R(x=0)$ são as concentrações das formas oxidadas e reduzidas das espécies na superfície do eletrodo, onde ocorre a reação, α_c e α_a são os coeficientes de transferência catódico e anódico, respectivamente, R é a constante dos gases, T é a temperatura, E é o potencial do eletrodo e $E_c^{\theta'}$ é o potencial formal, ou seja, o potencial sem ser ajustado a um estado de referência. (BARD, INZELT *et al*, 2008)

Agora, a equação de Butler-Volmer, equivalente, expressada em termos de sobrepotencial η e a densidade de corrente de troca j_0 , no lugar de E , $E_c^{\theta'}$ e k^θ fica como:

$$j = j_0 \left[-\frac{c_O(x=0)}{c_O^*} \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) + \frac{c_R(x=0)}{c_R^*} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

Onde c_R^* e c_O^* , são as concentrações do seio da solução de cada reagente. Quando a solução está bem agitada, e as correntes são mantidas baixas no nível suficiente para que as concentrações na superfície do eletrodo, não sejam muito diferentes das concentrações no seio da reação. Por exemplo, quando a diferença entre c_O^* e $c_O(x=0)$ e c_R^* e $c_R(x=0)$ são menores do 10% a equação (4) pode ser expressada como:

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \right] \quad (8)$$

Frequentemente esta é nomeada como a equação de Butler-Volmer porque descreve especificamente o caso no qual exclusivamente a etapa de transferência de carga determina a taxa da reação (corrente), por exemplo: a taxa de transporte de massa, é muito alta em comparação com a taxa de transferência de carga. Isso geralmente acontece quando a etapa de transferência de carga é muito lenta (k^θ e j_0 são muito pequenos) e é necessário um alto sobrepotencial de ativação para que a reação aconteça em qualquer direção. Neste caso as reações anódicas e catódicas nunca são cineticamente significativas simultaneamente. Esta situação é conhecida como cinética irreversível ou quase-irreversível (BARD, INZELT *et al.*, 2008) Somente neste caso pode ser obtido um gráfico de Tafel, que será explicado em próximas seções. Em mecanismos de reação mais complexos, quando a etapa determinante

da reação é a transferência de carga, por exemplo, quando o processo geral envolve uma mudança de n elétrons, em outras palavras, o seu número de carga n é maior do que um e a equação passa a ser escrita como segue

$$j = j_0 \left[-\exp\left(\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (9)$$

Um caso mais complicado é quando a ordem de reação com respeito a espécie i (ν_i) é diferente a um, por exemplo quando as correntes parciais estão relacionadas com um produto como $\prod_i c_i^{\nu_i}$. Para este caso é complicado dar uma definição geral porque nem todas as taxas de reação podem ser expressadas dessa forma, como é o caso de uma reação com varias etapas ou com adsorção de especies. Agora, usando o numero estequimetrico a equação da reação presentada ficaria:

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{\nu RT}\right) + \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{\nu RT}\right) \right] \quad (10)$$

E $j_0 = \left(\frac{n}{\nu}\right) F k^\theta \prod_i c_i^{\nu_i}$ onde $\nu_i = \alpha \nu_{i,a} + \alpha \nu_{i,c}$, quando os reagentes e intermediarios são adsorvidos, a taxa de reação pode não ser mais correlacionada com a concentração por uma equação simples, esta situação é melhor entendida quando o reagente é adsorvido não-especificamente no exterior (Plano de Helmholtz). O efeito de tal adsorção sobre a cinética do eletrodo é usualmente expressada em termos de efeito Frumkin. A adsorção física e química sobre a superfície do eletrodo é usualmente descrita por meio de uma isoterma de adsorção e equações cineticas compatíveis com varias isotermas como Langmuir, Temikn ou Frumkin. (BARD, INZELT *et al.*, 2008)

2.12.1.2. Gráfico de Tafel

Para o caso particular da eletrólise da água a equação de Butler-Volmer pode ser expresada como:

$$\eta = a + b \log j = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log j_0 - \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log j \quad (11)$$

Onde b é a constante de Tafel. α é o coeficiente de transferencia que pode ser obtido da teoria da voltametria de onda quadrada na qual

$$\alpha = 1.66 \frac{RT}{WF} \quad (12)$$

Onde W é o meio comprimento no voltamograma de corrente diferencial à meia altura respeito do pico de potencial, e T é a temperatura abosoluta da reação.

A constante de Tafel é um indicador importante da cinética da reação, usualmente uma menor constante de Tafel indica que a densidade de corrente aumenta mais rapidamente com um menor sobrepotencial o que indica uma boa cinética eletroquímica.

2.12.2. Interação entre as reações de evolução de oxigênio e cloro

De acordo com VOS, LIU et al, para pH ácido, quando a Cl-ER e a OER ocorrem simultaneamente, no EDAR, as suas correntes podem ser separadas por

$$i_{OER} = i_D - i_{ClER} = i_D - \frac{|i_R|}{N_{Cl_2}} \quad (13)$$

Onde a corrente total do eletrodo i_D é assumida como a soma da Cl-ER i_{ClER} e da OER i_{OER} , e uma corrente residual obtida da pseudo capacitância da varredura. A contribuição capacitiva pode ser minimizada usando baixas taxas de varredura de aproximadamente 10 mV s^{-1} , e obtendo a média de varreduras direta e reversa, produzindo uma aproximação da soma das correntes catalíticas de OER e Cl-ER (i_D), que são processos controlados por transferência de massa. A contribuição da Cl-ER pode ser obtida fixando o potencial do anel (a $0,95 \text{ V vs RHE}$) para detectar seletivamente o Cl_2 que evolui no disco medindo a sua redução. Deve ser introduzida uma correção adicional para o fator de coleta do anel de cloro ($N_{Cl_2} \approx 0,215$ em HClO_4 $0,1 \text{ M}$ e para outros pH?) produz a i_{ClER} . A corrente remanente se assume vem da OER. (VOS, LIU, *et al.*, 2019) (VOS e KOPER, 2018)

O método mais simples para modelar a relação corrente potencial da reação de evolução de cloro consiste em considerar a etapa Volmer descrita na reação [18] como uma etapa de quase-equilíbrio, com a subsequente etapa limitante da velocidade, seja por dessorção eletroquímica ou recombinação. A densidade de corrente observada torna-se dependente de θ_{Cl} que é a fração de superfície coberta por quimisorção do intermediário Cl_{ads} . Pode-se assumir ademais, que a adsorção de cloreto obedece ao modelo de isoterma de Langmuir e que a taxa de reação da superfície segue a aproximação de campo-médio proposto por (KOPER, 1998) para adsorção de haletos em eletrodos de monocristais. (VOS, LIU, *et al.*, 2019)

A correlação de corrente-potencial para o mecanismo Volmer-Tafel poderia se descrever de acordo com:

$$j_{VT} = 2Fk_T(\theta_{Cl})^2 = 2Fk_T \left(\frac{K_V[Cl^-]e^{f\eta_v}}{K_V[Cl^-]e^{f\eta_v+1}} \right)^2 \quad (14)$$

Onde k_T é a constante de velocidade de recombinação não eletroquímica, K_V e η_v são a constante de quase equilíbrio químico e o sobrepotencial da etapa Volmer de adsorção.

$f = \frac{F}{RT}$. Considerando soamente a região de potencial irreversível ativado de forma que a reação inversa é desprezível. De esta equação, pode ser obtida a ordem da reação de Cl-ER $\mathcal{R}_{Cl^-}^{ClER}$ vs a concentração de cloretos $[Cl^-]$ a potencial constante E

$$\mathcal{R}_{Cl^-}^{ClER} = \left(\frac{\partial \ln i_{VT}}{\partial \ln [Cl^-]} \right)_E = 2(1 - \theta_{Cl}) = \frac{2}{K_V [Cl^-] e^{f\eta_V} + 1} \quad (15)$$

E analogamente para o mecanismo Volmer-Heyrovsky

$$j_{VH} = Fk_0^H [Cl^-] e^{\alpha_H f \eta_H} \theta_{Cl} = Fk_0^H \frac{K'_V [Cl^-]^2 e^{(1+\alpha_H)f\eta_H}}{1 + K'_V [Cl^-] e^{f\eta_H}} \quad (16)$$

$$\mathcal{R}_{Cl^-}^{ClER} = \left(\frac{\partial \ln i_{VH}}{\partial \ln [Cl^-]} \right)_E = 2 - \theta_{Cl} = \frac{K'_V [Cl^-] e^{f\eta_H} + 2}{K'_V [Cl^-] e^{f\eta_H} + 1} \quad (17)$$

Em estas equações K'_V é de novo a constante de quase equilíbrio químico para a etapa Volmer (Na escala de potencial da etapa Heyrovsky), e k_0^H , α_H e η_H são a constante de taxa de reação padrão, coeficiente de transferencia e sobrepotencial da etapa Heyrovsky. (VOS, LIU, *et al.*, 2019)

2.12.3. Seletividade

A seletividade entre as reações de evolução de cloro e oxigênio pode ser determinada mediante a equação

$$\varepsilon_{OER} = \frac{\frac{1}{4} i_{OER}}{\frac{1}{2} i_{ClER} + \frac{1}{4} i_{OER}} \quad (18)$$

Onde i_{OER} é a corrente da reação de evolução de oxigênio e i_{ClER} de cloreto, as correntes são normalizadas de acordo à quantidade de eletrons em cada reação.

O potencial fornecido na eletrólise tem que ser maior que a soma da energia necessaria para promover a decomposição de água e as perdas de sobrepotencial no ânodo e no cátodo. Então a diferença de potencial aplicada entre os reletrodo inclui os seguintes termos:

$$E_{apl} = E_{eq}(catodo) + \eta(catodo) + E_{eq}(anodo) + \eta(anodo) + E_{Ohmico} \quad (19)$$

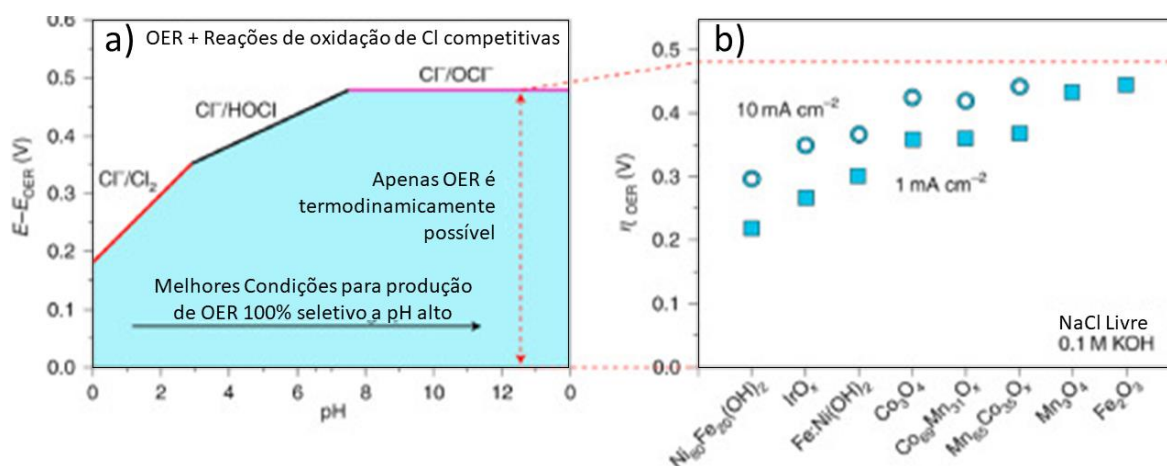
Onde E_{apl} é o potencial real a ser aplicado, $E_{eq}(catodo)$ o potencial de de equilíbrio no cátodo, $E_{eq}(anodo)$ o potencial de equilíbrio no ânodo $\eta(anodo)$ são as perdas de sobrepotencial no ânodo, $\eta(catodo)$ perdas de sobrepotencial no cátodo e perdas de potencial devido a resistencia elétrica dos varios componetes da célula eletroquímica.

As perdas por queda ôhmica (E_{ohmic}) vem geralmente de fatores como a baixa condutividade da água, e o sobre potencial dos eletrodos de fatores cinéticos como a alta energia de ativação relacionada a transferência de 4 elétrons na oxidação da água. O primeiro fator pode ser melhorado com a adição de ácidos, bases ou sais que aumentam a condutividade, o segundo é tratado com o uso de catalisadores, estes assuntos serão aprofundados nas próximas seções.

2.12.3.1. Estratégias para melhorar a seletividade

Várias estratégias tem sido empregadas para aumentar a seletividade da OER vs Cl-ER no cátodo, a primeira estratégia está baseada em considerações cinéticas e termodinâmicas, e busca maximizar a diferença de potencial termodinâmico entre os dois processos catalíticos, isto pode ser feito modificando o pH. As considerações cinéticas sugerem que é desafiador competir com a cinética de oxidação do cloro devido á mais complexa cinética da OER que implica a transferência de 4 elétrons. Pelo outro lado, a termodinâmica indica que a um pH mais alcalino a OER tem um intervalo de potencial favorável maior. Para mostra-lo, é necessário tomar em conta o parâmetro de design de eletrolisadores no qual é necessário alcançar um sobrepotencial de aproximadamente 480 mV para obter densidades de corrente dentro dos parâmetros desejados (500-2000 mA cm⁻²), (DIONIGI , REIER , *et al.*, 2016) , quando é usado um catalisador de Irídio IrOx/C (Referencia por ser um dos mais usados para esta reação. (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020) Correlacionando este parâmetro com o Gráficos 16 que mostra o sobrepotencial cinético máximo permitido para OER. É possível ver que em meio alcalino, incluso em pH um pouco acima de 7, pode ser alcançada uma seletividade muito próxima ao 100%.

Gráficos 16 - No gráfico a) aparecem os sobrepotenciais cinéticos máximos permitidos (derivado de diagramas termodinâmicos de Pourbaix) de um electrocatalisador OER em função do pH para no final obter uma separação 100% seletiva de água. E b) sobrepotencial de vários catalisadores de óxidos não metálicos (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)

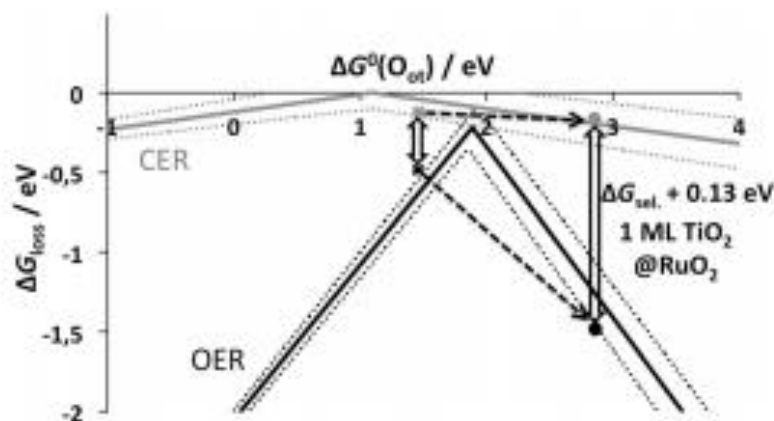


Adicionalmente, o sobrepotencial deve ser o mais moderado possível, com altas densidades de corrente abaixo de 480 mV de sobrepotencial. Aqui é quando o catalisador cumpre um papel fundamental, e com ele a segunda estratégia para aumentar a seletividade; o desenho de sítios ativos mais seletivos. Hoje alguns dos catalisadores com maior atividade, em meio alcalino (que como foi mencionado antes é altamente seletivo) não salino, incluem oxihidróxidos de FeNi. Um exemplo de este tipo de catalisadores é o proposto por (DIONIGI e STRASSER, 2016) que consistia num hidróxido de dupla camada num sistema eletrod-membrana que se adaptava o critério de desenho de 480 mV antes mencionado demonstrando densidades de corrente de até $290 mA cm^{-2}$ em sobrepotenciais abaixo de 480 mV, valor próximo ao necessário para eletrolisadores de médio ou grande porte. Outro exemplo de catalisador é o baseado em nanomateriais de FeOx bifuncional para HER e OER, que alcançou só um sobrepotencial de 400 mV com $10 mA cm^{-2}$. Porém liberaria o processo de eletrólise da água salgada com buffer de catalisadores com metais preciosos.

Mesmo se estes exemplos são em meio alcalino, esta abordagem pode ser aplicada a qualquer pH, mas continua sendo desafiadora porque geralmente os sítios ativos para OER também são ativos para Cl-ER, e tem se desenvolvido a través de estudos teóricos. Peito et fizeram cálculos de várias superfícies de óxido de rutilo (110) e confirmaram que existe uma relação de escala linear entre as energias de adsorção de Cl e O. Isso implica que a ClER sempre requer sobrepotenciais menores do que a OER. Em outro estudo, (EXNER, ANTON, *et al.*, 2014), foi realizado um diagrama de Vulcano presente no Gráfico 17, a linha do gráfico de Vulcano para Cl-ER é mais aplanada, indicando menor quantidade de intermediários no

mecanismo. Também é possível ver que as pontas das de ambos gráficos de vulcano são muito próximas, por isso, confirmando o falado por Peito et al, é impossível melhorar a seletividade da OER. Considerando estes estudos, é importante encontrar novos sítios ativos para quebrar estas relações de escala e fazer possíveis catalisadores que permitam uma melhor seletividade. Assim alguns estudos tem se focado no uso de catalisadores baseados em Co ou a combinação dele com outros metais, devido ao seu rendimento em pH neutro, ou combinação de Ru com Ti ou dopagem de Zn nos cristais de RuOx, mas o porquê do incremento da seletividade para OER destes sítios ativos ainda não é entendido. Por outro lado, alguns trabalhos teóricos propõem hexacianometalatos de metais de transição e complexos de polipiridil de rutênio.

Gráfico 17 - Gráfico de Volcano para Cl-ER em cinza e para OER em preto em RuO₂(110). As linhas pontilhadas mostram a desviação padrão dos resultados. A cruz cinza denota o valor da atividade catalítica do RuO₂(110) para Cl-ER e a cruz preta para a OER ΔG_{loss} . A diferença das perdas de energia de Gibbs definem a seletividade ΔG_{sel} . O enfraquecimento da ligação rutênio - oxigênio afeta pouco a atividade catalítica da Cl-ER. No entanto, o enfraquecimento da ligação rutênio - oxigênio leva a uma atividade catalítica muito menor na OER, melhorando, assim, a seletividade substancialmente. (EXNER, ANTON, *et al.*, 2014)



A terceira abordagem para aumentar a seletividade da OER respeito da Cl-ER é o uso de filmes ou camadas protetoras sobre o catalisador, algumas propostas incluem a aplicação de MnOx protetor, camadas intermediarias de oxido de Irídio, óxido de cério permseletivo entre outros.

2.13. Influência do eletrólito

A maior parte dos pesquisadores tem se focado no estudo e proposta de modelos que relacionam a HER e mais especificamente a facilidade com que a ligação hidrogênio é formado sobre um dado material. Entretanto, esses modelos não consideram a modificação do eletrólito e as interações interfaciais que também podem controlar a cinética da HER, e que poderiam ser usados para aumentar a atividade junto com os melhores catalisadores.

Entre as propriedades de um eletrólito que mais influenciam a atividade da evolução de hidrogênio estão o pH, a condutividade e a composição do eletrólito. (CRAWFORD, THIMSEN *et al.*, 2009)

2.13.1. pH

A produção de hidrogênio atualmente é feita em condições extremas de pH, seja este muito ácido ou muito básico o que traz desvantagens incluindo ambiente corrosivo, eletrocatalisadores susceptíveis ao meio e a necessidade do uso de eletrólitos poliméricos caros. Uma solução mais sustentável a estes problemas poderia ser o uso de eletrólitos com pH neutro ou quase neutro, mas esta possibilidade não tem sido estudada com profundidade. Adicionalmente, a evolução de hidrogênio é mais complicada em pH neutro porque no mecanismo participam moléculas H_2O e H_3O^+ ao mesmo tempo.

Ao usar água no seu estado natural, ou seja, uma solução sem adição de eletrólito, e sem solução tampão, o sistema funciona como na natureza, na qual a água funciona como um reagente. Neste contexto, uma mudança de pH acontece ao redor da superfície do eletrodo devido ao consumo de hidrogênio o que supõe um desafio, por exemplo, íons H_3O^+ podem ser consumidos rapidamente causando um desvio do pH perto do eletrodo em comparação ao resto da solução. Adicionalmente a transferência de massa poderia começar a ser um problema nos eletrólitos neutros, estudos feitos em solução 0,5 M de Na_2SO_4 com catalisadores de metais de transição mostraram que perto do 90% do sobrepotencial vem da transferência de massa de íons H_3O^+ . De forma similar na água do mar a mudança de pH perto dos eletrodos poderia levar a limitações de transferência de massa de H_3O^+ . (ZHOU, PEI, *et al.*, 2020)

2.13.2. Condutividade

A constante de dissociação K_w é de só 1×10^{-14} a temperatura ambiente, por isso é um condutor fraco, e sua condutividade específica é de $0,055 \mu S cm^{-1}$ por isso incluso se um potencial alto fosse aplicado a eletrólise seria muito lenta e limitada pela sua condutividade. (GAVRILYUK, 2013) O eletrólito tem a função de melhorar a condutividade permitindo o transporte de íons entre o ânodo e o cátodo, quando a água doce é usada é necessário adicionar um eletrólito, isto é, um sal que é dissociada em partículas carregadas ao contato com a água, o incremento da condutividade entre 1 e 10 mS/cm aumenta a taxa de produção de hidrogênio, fora desse intervalo o efeito diminui. (CRAWFORD, THIMSEN *et al.*, 2009). A água de mar já é um eletrólito por conter sais de cloro, sódio, magnésio, enxofre, cálcio,

potássio, bromo, estrôncio, boro e flúor que propiciam uma condutividade de 3-6 S/cm (EDUCATIVA), (LENNTECH).

2.13.3. Composição do eletrólito

O eletrólito deve ser escolhido com cuidado, um ânion de um eletrólito pode competir com os íons hidróxido para ceder um elétron, um elétron formado por um ânion com potencial padrão de eletrodo menor do que a do hidrogênio será oxidado no lugar do hidróxido, e não produzirá oxigênio. Um cátion com potencial padrão de eletrodo maior do que ao do íon hidrogênio será reduzido no seu lugar, e não produzirá gás hidrogênio. Os cátions a seguir têm potencial de eletrodo menor do que H^+ e são adequados para uso como cátions eletrólitos: Li^+ , Rb^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} . O sódio e o lítio são frequentemente usados, pois formam sais solúveis e baratos. Se um ácido é usado como eletrólito, o H^+ é incrementa a condutividade sem competir com os H^+ necessários para a reação de dissociação da água. Existe uma grande variedade de eletrólitos que os pesquisadores tem usado para a eletrólise de água, entre estes estão H_2SO_4 (ZHENG, GAO, *et al.*, 2015) (HOU, ZHOU, *et al.*, 2015) é o mais comum e é usado devido a sua difícil oxidação a persulfato a um potencial padrão de -2.05 V, KNO_3 (MCNAMARA, HAN, *et al.*, 2011) $NaCl$ (MARTINDALE e REISNER, 2015), acetato de sódio (DEY, MONDAL *et al.*, 2014), H_3PO_4 (SYMES e CRONIN, 2013), $NaClO_4$ (MORALES-GUIO, TILLEY *et al.*, 2014), KOH (ZHAO, NAKAMURA, *et al.*, 2013). Os ácidos e bases fortes geralmente são usados devido a suas habilidades condutoras.

2.14. Catalisador

O catalisador é um dos elementos chave da célula eletrolítica para a produção de hidrogênio, geralmente é formado por um material ativo, e um suporte condutor. Modificações nas suas propriedades de composição química, geométrica e de estrutura eletrônica devem ser correlacionadas para alcançar o maior rendimento específico possível. A seguir serão descritos os principais desafios que enfrentam os catalisadores para água de mar, uma descrição e comparação dos diferentes tipos de catalisadores usados, com justificativa da seleção dos catalisadores usados, e finalmente uma descrição com mais profundidade das características dos catalisadores de carbono com metais não preciosos dopados com heteroátomos, investigados nesta dissertação.

2.14.1. Desafios dos catalisadores para eletrólise da água

2.14.1.1. Cloro no ânodo

Como foi esboçado antes, dentro dos principais problemas do uso de água de mar como eletrólito está na presença de íons cloreto na solução que competem com a atividade da OER e causam corrosão em ambos eletrodos. (YU, ZHU, *et al.*, 2019) Em sentido prático, é complicado encontrar uma situação na qual a evolução misturada das duas reações seja atrativa. O cloro é um produto indesejado na eletrólise da água devido a sua toxicidade ambiental, e a OER é indesejada no processo de cloro-álcali por representar um risco de segurança e degradação do catalisador. Por isso a seletividade do catalisador desta combinação resulta particularmente importante de revisar. Mesmo que a OER e a Cl-ER aparentam ser reações totalmente diferentes, tem sido frequentemente observado que os materiais catalisadores proficientes em OER também são altamente ativos para Cl-ER, o que pode ser atribuído a uma chamada relação de escalonamento entre as energias de ligação de seus intermediários-chave. Ou-seja a OER e a Cl-ER estão ligados cineticamente seja na forma de um intermediário de superfície comum ou um sitio ativo compartilhado. Também indica uma maior dificuldade no controle da seletividade dos catalisadores e encontrar um material adequado é um grande desafio (VOS, LIU, *et al.*, 2019)

2.14.1.2. Envenenamento dos catalisadores

Um veneno para um catalisador é qualquer substância que diminui a efetividade de um catalisador numa reação química, estas substâncias que podem vir do meio reacionário ou ser um produto da reação que se acumula na superfície de um catalisador sólido e diminui sua eficiência e finalmente reduzem sua durabilidade. (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 1998) Os catalisadores para HER, comumente baseados em Pt são sensíveis ao envenenamento por substâncias tais como cloreto, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, óxidos nitrosos, hidrocarbonetos aromáticos, CO entre outras, o que resulta num grande desafio considerando a complexa composição da água do mar. (MALKO, LOPES, *et al.*, 2016) (BATES, JIA, *et al.*, 2015)

2.14.1.3. Presença de ânions diferentes de H^+

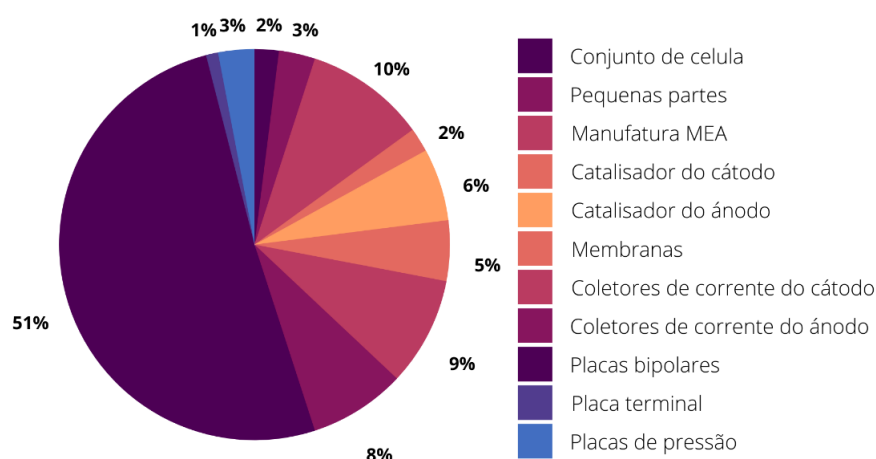
Como foi mencionado antes, na seção Composição do eletrólito os cátions que têm potencial de eletrodo menor do que H^+ são adequados para uso como cátions eletrólitos, por isso cátions diferentes de Li^+ , Rb^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} , mesmo em baixas concentrações podem causar interferência com a reação de evolução de hidrogênio. (GAVRILYUK, 2013) De acordo com a seção Composição da água de mar, neste eletrólito

estão presentes outros cátions como íons amônio, estrôncio, zinco, ferro, cobalto, e cobre entre outros. Ademais de todas as variadas substâncias orgânicas de difícil controle que podem ter potenciais estandar maiores do que o H^+ . (DUXBURY , 2018) Um catalisador mais seletivo para H^+ seria ideal. Ademais da interferência dos cátions na sua forma simples, estes podem formar precipitados como sais de $Mg(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$ sobre a superfície dos eletrodos durante a eletrólise, ocasionando perdas de atividade por bloqueio de sítios ativos. (MOHAMMED-IBRAHIM e MOUSSAB, 2020)

2.14.1.4. Disponibilidade dos metais e custo a longo prazo

Os custos dos eletrolisadores de água para a produção de hidrogênio são mostrados no Gráfico 18, estes custos devem ser analisados tomando em conta as implicações de eficiência, tempo de vida e confiabilidade do sistema. Por isso entre as áreas de pesquisa prioritária estão os catalisadores para OER e HER. Os catalisadores para HER geralmente são feitos com platina, paládio ou rutênio e para OER feitos com irídio e também rutênio. Estes metais nobres, são caros e seu fornecimento no futuro é restrito, ao ponto em que uma redução na carga dos materiais não supre as necessidades futuras para catalisadores. Por isso, mesmo que olhando o gráfico o custo dos catalisadores não parece um fator crítico, especialmente para HER, espera-se que sejam uma prioridade no longo prazo quando outros custos maiores tenham sido solucionados. (BERTUCCIOLI, CHAN, *et al.*, 2014) (SEGER, 2017).

Gráfico 18 - Distribuição de custos para eletrolisadores de membrana protônica (BERTUCCIOLI, CHAN, *et al.*, 2014)



2.14.1.5. Desafio do pH neutro

O efeito de pH sobre as reações em meio ácido, básico e neutro foi tratado na seção de Mecanismos das reações envolvidas. Nestes mecanismos foi ressaltada a importância da

influência do catalisador em meios neutro e alcalino, isto porque a diferença do meio ácido onde o hidrogênio está disponível como H^+ , o hidrogênio deve ser separado da água, o que implica um passo adicional no mecanismo que poderia diminuir a velocidade da reação. (PENG, DONG, *et al.*, 2020) Contudo, existe um interesse crescente em sistemas eletrolíticos que operam a pH leve ou perto do neutro que representaria uma vantagem para melhorar o rendimento do processo em direção a condições mais práticas de operação. (SHINAGAWA, TZE-KIAT NG *et al.*, 2017). Porém, os mecanismos das reações em meio neutro ainda não têm sido profundamente estudados o que dificulta o estudo de outros parâmetros que afetam o sistema. Este fato é particularmente complexo para o desenho de catalisadores devido à falta de conhecimento sobre as interações entre os intermediários de reação e as espécies dos sítios ativo, assim como da difusão dos reagentes. (ZHOU, PEI, *et al.*, 2020)

Poucos estudos tem usado Pt em meio neutro a maioria tem se focado em diminuir a quantidade de Pt em condições ácidas o básicas. Pelas limitações de custo e disponibilidade já mencionadas, existem então duas estratégias para melhorar a atividade em meio neutro a primeira é afinando as estruturas locais. Os métodos padrão incluem afinamento aniônico de elementos tais como P, S, N e catiônico como os trabalhos focados nas ligas metálicas, também está inclusa a criação de defeitos e o enxerto de promotores de dissociação de água (por exemplo, óxidos / hidróxidos de metais de transição). A outra estratégia é aumentar a densidade dos sítios catalíticos ativos por unidade de área de superfície ou peso. As estratégias podem ser usadas simultaneamente (ZHOU, PEI, *et al.*, 2020)

2.15. Catalisadores para eletrólise da água

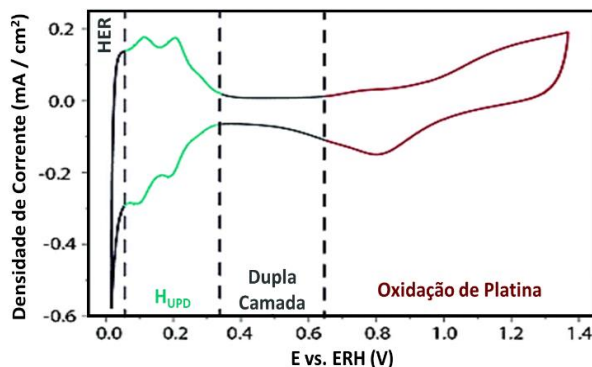
Os catalisadores podem ser classificados de acordo com vários parâmetros, sua composição, e morfologia são alguns dos mais estudados, na continuação vamos fazer uma descrição dos catalisadores para HER e OER relevantes para este trabalho:

2.15.1. Catalisadores para HER

2.15.1.1. Catalisadores Baseados em metais preciosos: O grupo da platina

Devido a sua eficiência relativamente alta a maioria de estudos tem se focado no mecanismo de HER sobre Pt, um voltamograma cíclico para uma estrutura de platina policristalina em meio ácido é mostrado a seguir:

Gráfico 19 - Voltamograma cíclico registrado em um eletrodo de Pt (pc) a 50 mV s⁻¹ em uma solução de H₂SO₄ 0,5 M degaseificada com argônio. (DUBOUIS e GRIMAU, 2019)

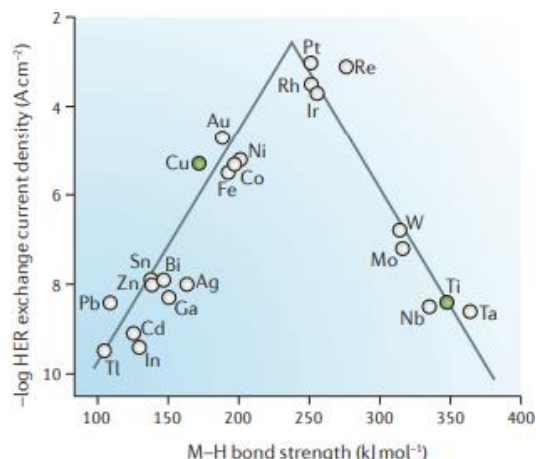


No voltamograma é possível diferenciar 4 regiões, acima de 650mV vs RHE a superfície de Pt é oxidada ou reduzida para formar Pt-OH ou Pt-óxido respectivamente, que pode ser simultânea a adsorção específica de íons sobre a superfície de platina. A segunda região é conhecida como a região da dupla camada, porque não ocorre nenhum processo faradaico e está entre os potenciais de 0,35 e 0,65V vs RHE. Os potenciais entre 0,05 e 0,35V vs RHE são conhecidos como a região de subpotencial de deposição de hidrogênio H_{UPD} pelo inglês *Hydrogen underpotential deposition* que é caracterizada pela descarga de prótons sobre a superfície da Pt seguindo a reação $H^+ + e^- + Pt^* = Pt - H_{UPD}$. Finalmente, a potenciais mais negativos, o oxigênio é envolvido na região da HER. (DUBOUIS e GRIMAU, 2019).

Três características podem ser vistas na região do H_{UPD} uma região de curva de envelope, alguns picos redox perto de 0,20 V vs. RHE seguido por um terceiro pico em ~0,10 V vs. RHE. O envelope está relacionado com as facetas Pt (111), enquanto os picos em ~0,10 V vs. RHE e ~0,20 V vs. RHE estão relacionados ao H_{UPD} nos sítios Pt (110) e Pt (100), respectivamente. Deve-se notar que a deposição de subpotencial de hidrogênio não é exclusiva da platina e é conhecida por ocorrer em outras superfícies metálicas. (DUBOUIS e GRIMAU, 2019).

Acredita-se que em meio ácido existe uma correlação da atividade da densidade de corrente de troca com a energia de quimisorção de hidrogênio sobre superfícies metálicas, deve existir um equilíbrio, já que a força de ligação deve ser forte suficiente para desenvolver a reação, mas deve permitir a dessorção do hidrogênio para liberar o sítio ativo. (ROGER, SHIPMAN e SYMES, 2017) (DUBOUIS e GRIMAU, 2019). Um metal mais na ponta terá mais atividade para HER. De acordo com o gráfico, nenhum metal por si só é mais ativo do que a Pt, o que confirma as afirmações prévias. (EFTEKHARI, 2017)

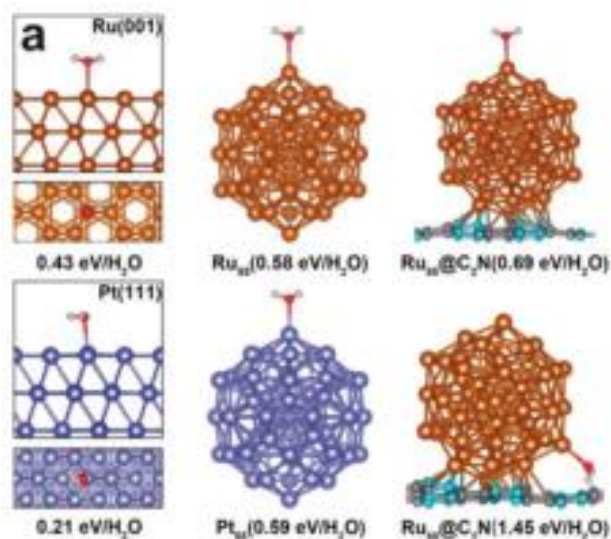
Gráfico 20 - Diagrama de Vulcano (TRASATTI, 1984)



Existem 4 fatores principais que influenciam a atividade da HER, estes são adsorção de água sobre o sitio ativo, energia de ligação de hidrogênio e força de adsorção de OH-aquoso. (HU, ZHANG *et al.*, 2019)

A adsorção de água o primeiro passo do mecanismo de reação da HER, é muito mais fraca do que a adsorção de H_3O^+ em meio ácido. Portanto, uma melhoria na ligação metal - H_2O pode melhorar o desempenho de HER. Um catalisador desenhado para este propósito foi o de Baek e seu grupo que, usando um catalisador de nanopartículas de Ru ancoradas em uma estrutura nitrogenada 2D de carbono obtiveram um sobrepotencial de 17 mV para alcançar uma corrente de 10 mA/cm^2 , valor mais baixo do que o obtido para Pt/C em solução 0,1 de KOH. Além disso, os valores de frequência de rotação (TOF) de Ru@C₂N ($0,76 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$ a 25 mV; $1,66 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$ a 50 mV) também foram maiores do que aqueles de Pt/C ($0,47 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$ a 25 mV ; $0,95 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$ a 50 mV). Análises teóricas destes catalisadores mostraram que as energias de ligação de Ru- H_2O eram mais fortes na estrutura Ru@C₂N como mostrado na Figura 15, o que facilitou a adsorção de água e superou a perda de eficiência na etapa Volmer. (MAHMOOD , LI , *et al.*, 2017)

Figura 15 - Configuração de adsorção de H₂O nas superfícies: Ru (001), NPs Ru₅₅, Ru₅@C₂N (topo), Ru₅₅@C₂N (perto da superfície), NPsPt₅₅, Pt (111) e energias de ligação correspondentes em solução alcalina. (MAHMOOD, LI, *et al.*, 2017)

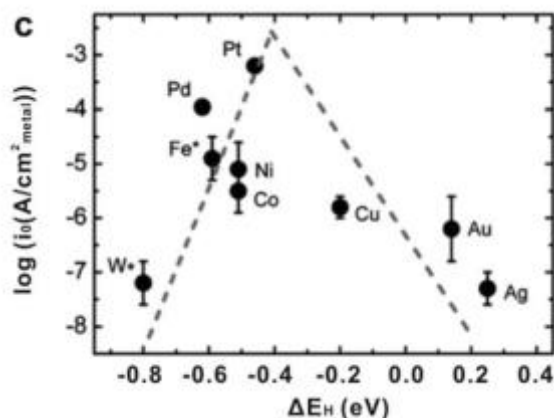


O segundo fator, que limita a cinética alcalina da HER, é a dissociação de água, catalisadores que são efetivos em meio ácido com altas taxas de adsorção e recombinação do intermediário H_{ad} não são tão eficientes em meio alcalino. Os catalisadores de Pt tem densidade de corrente de troca cerca de 2-3 ordens de magnitude menor do que em meio ácido, devido à sua fraca capacidade de dissociação de água e um desenho de estrutura que permita esta dissociação é um grande desafio que deve ser abordado racionalmente, alguns autores sugerem que uma interface de Li⁺–Ni(OH)₂–Pt, onde as bordas de aglomerados de Ni(OH)₂ poderiam promover a dissociação de água e as superfícies de Pt a adsorção dos intermediários de hidrogênio que permite a formação de H₂ e o Li⁺ promoveria mais a dissociação da água por meio de uma ligação HO–H mais distribuído (HU, ZHANG *et al.*, 2019).

O terceiro fator, a energia de ligação de hidrogênio pode ser tomada como um descritor do catalisador para HER em meio alcalino. Em meio ácido tem sido geralmente afirmado que a energia ótima de ligação do hidrogênio (nem muito forte nem muito fraca) resultaria em alta atividade; a representação desta conduta é um gráfico de Vulcano, formado quando a densidade da corrente de troca foi traçada em função da energia de ligação M–H. Porém devido as diferentes propostas de mecanismos para a reação de HER, a energia de ligação é pouco clara em meio alcalino (HU, ZHANG *et al.*, 2019) Para estudar esta tendência em meio alcalino, o grupo de Yan, explorou a relação de atividade da HER e a energia de ligação de hidrogênio em superfícies monometálicas resultando num diagrama de

Vulcano mostrado no Gráfico 21, a Pt ainda está no topo do Gráfico, Cu, Au e Ag na direita com energias de ligação fracas e W, Fe, Ni, Co e Pd do lado esquerdo com energias fortes. (SHENG, MYINT, *et al.*, 2013)

Gráfico 21 - Diagrama de Vulcano de superfícies monometálicas de vários metais. (SHENG, MYINT, *et al.*, 2013)



Finalmente, a adsorção de OH, de acordo com o princípio de Sabatier, a energia de OH- não deve ser tão forte como para que os sítios ativos estejam ocupados pelos produtos, de novo uma energia de ligação intermediária pode favorecer a reação general, usando cálculos DFT, o grupo de pesquisa de Baek, encontrou que catalisadores híbridos de Ru/C₂N, tinham baixa afinidade para OH-, produzindo melhor eficiência para HER em meio alcalino. (MAHMOOD, LI, *et al.*, 2017) Porém, mais tarde o grupo de Yan estudou as polarizações de HER e os CVs de Pt em várias soluções tampão em uma ampla faixa de valores de pH. Eles propuseram que a adsorção de OH não participou diretamente da reação, enquanto a concentração de OH no meio alterou a energia de ligação do hidrogênio e, por sua vez, afetou o desempenho do HER. (SHENG, ZHUANG, *et al.*, 2015)

Mesmo com uma preocupação pelo alto custo dos metais preciosos dos catalisadores baseados em Pt para HER, estes ainda são os mais usados e são considerados os mais eficientes. (YUAN, LI, *et al.*, 2019). Para melhorar o rendimento da Pt os esforços tem procurado reduzir a sua carga com alternativas como catalisadores com um único metal por sitio ativo (CHENG, STAMBULA, *et al.*, 2016) adição de outros metais (LUO, GAN, *et al.*), estudo das interações do metal com o suporte (YUAN, LI, *et al.*, 2019) entre outros.

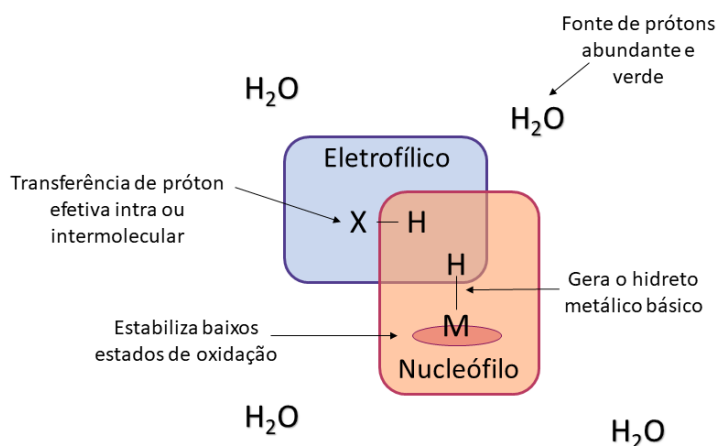
2.15.1.2. Catalisadores de metais não preciosos

De acordo com o mecanismo da reação de HER é pensado que a geração de H₂ por precursores de metais moleculares geralmente ocorre pela formação de um intermediário de

metal-hidreto, formado seja por transferências consecutivas ou simultâneas de prótons e elétrons. Ademais da formação do intermediário metal hidreto, a geração de H_2 pode ser facilitada pela protonação de um doador externo presente na primeira ou segunda esfera de coordenação. Por exemplo, aminas de nitrogênio e doadores de enxofre e oxigênio, têm sido explorados como locais de protonação, particularmente para complexos metálicos congestionados estericamente. Estes sistemas funcionam como pares de Lewis frustrados, de maneira similar aos sistemas da hidrogenase natural que usam cofatores redox ativos pendentos ou aminas de segunda esfera para controlar ativamente a entrega de prótons a um núcleo de metal nucleofílico redutor. (THOI, SUN, *et al.*, 2013)

Tomando em conta estas considerações do mecanismo, existem alguns critérios de desenho dos catalisadores para a produção de hidrogênio. o primeiro é que os metais dos catalisadores devem ter locais de coordenação abertos disponíveis e as características eletrônicas apropriadas para gerar uma espécie básica de hidreto de metal, para isto podem ser usados sítios monometálicos ou multimetálicos. A segunda, deve ser escolhida uma plataforma de ligante que possa estabilizar as espécies de metal redutor para minimizar o sobrepotencial eletroquímico necessário para a redução de prótons. A estabilização pode ser obtida no centro metálico ou via cooperatividade entre um grupo metal-ligante, com um ligante redox ativo não inocente, isto é um ligante num complexo metálico no qual o estado de oxidação não é claro. (THOI, SUN, *et al.*, 2013)

Figura 16 - Parâmetros de desenho para catalisadores para redução de prótons que operam através de um intermediário metal-hidreto. (THOI, SUN, *et al.*, 2013)



Alternativamente, sistemas com sítios de protonação disponíveis podem ser integrados na superestrutura e oferecem uma abordagem para ajustar o sobrepotencial. Inclusive, a estrutura terciária das proteínas em hidrogenases naturais, tem um papel fundamental na controlando a quantidade de prótons e elétrons. Usando estes princípios para sistemas artificiais, pode ser construída uma esfera de coordenação secundária apropriada ao redor como aminas e oximas que podem assistir na transferência intra e intermolecular de prótons e assim melhorar a atividade catalítica. Com estes critérios em mente Thoi, Sun et al classificaram diferentes abordagens para produção de eletrocatalisadores em soluções aquosas para produção de hidrogênio, inspiradas em sistemas biológicos, de acordo com o metal e o ligante usado, as tendências que usaram incluíam: (THOI, SUN, *et al.*, 2013):

Cobalto: embora não existam sistemas biológicos conhecidos que utilizem cobalto para a redução catalítica de prótons em hidrogênio, muitos catalisadores metálicos de pequenas moléculas relatados em meios aquosos empregam centros de cobalto.

Níquel: os sistemas níquel-ferro são frequentes nas hidrogenases naturais com ligantes de macrociclos tipo azamacrociclos e clatrociclos ou plataformas ligantes baseadas em piridinas

Ferro: a maioria dos catalisadores de Fe para geração de hidrogênio tem mimetizadores de hidrogenases Fe - Fe funcionais direcionados que operam em meio orgânico ácido. E molibdênio de alta valência em complexos oxo-metálicos e materiais de sulfeto de molibdênio suportados em grafite.

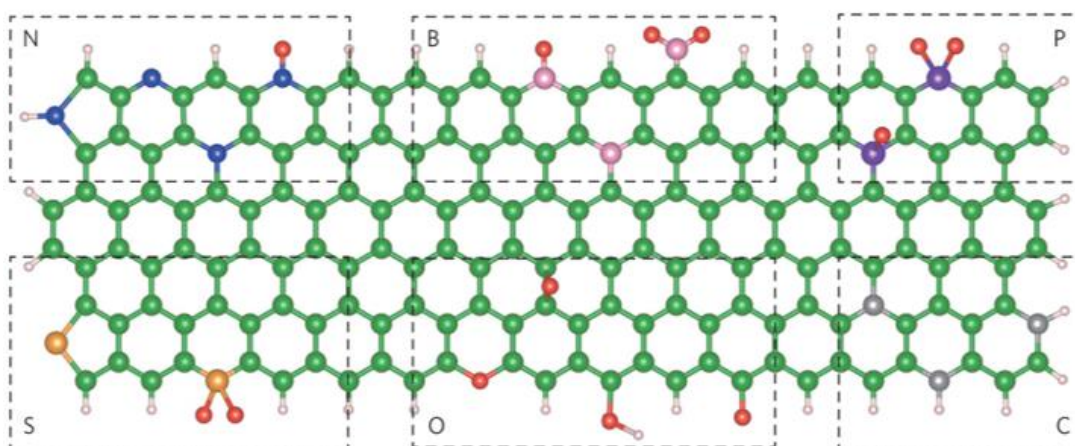
A pesar do trabalho de Thoi estar focado em catalisadores de pequenas moléculas, estas podem inspirar as unidades estruturais de moléculas maiores (HUILONG FEI, YANG

YANG, *et al.*, 2015) como é o caso do polímero de diamoninaftaleno sintetizado neste trabalho.

2.15.1.2.1. Influência da Estrutura do Catalisador; a localização do heteroátomo

Nos exemplos anteriores, ademais da presença de metais de transição, destaca-se a presença de heteroátomos, termo que será usado neste trabalho para descrever átomos diferentes do carbono, hidrogênio e os metálicos, e que podem modificar os ambientes eletrônicos dos sítios ativos. Agora, a respeito da estrutura do catalisador, (YAN JIAO, YAO ZHENG, *et al.*, 2016) construíram computacionalmente estruturas definidas e caracterizadas dopadas com heteroátomos e os carbonos ao seu redor como possíveis sítios ativos, os 5 heteroátomos (B, N, O, S e P), foram localizados como centrais ou de fronteira de acordo com a Figura 17 que mostra os sítios mais activos para cada modelo.

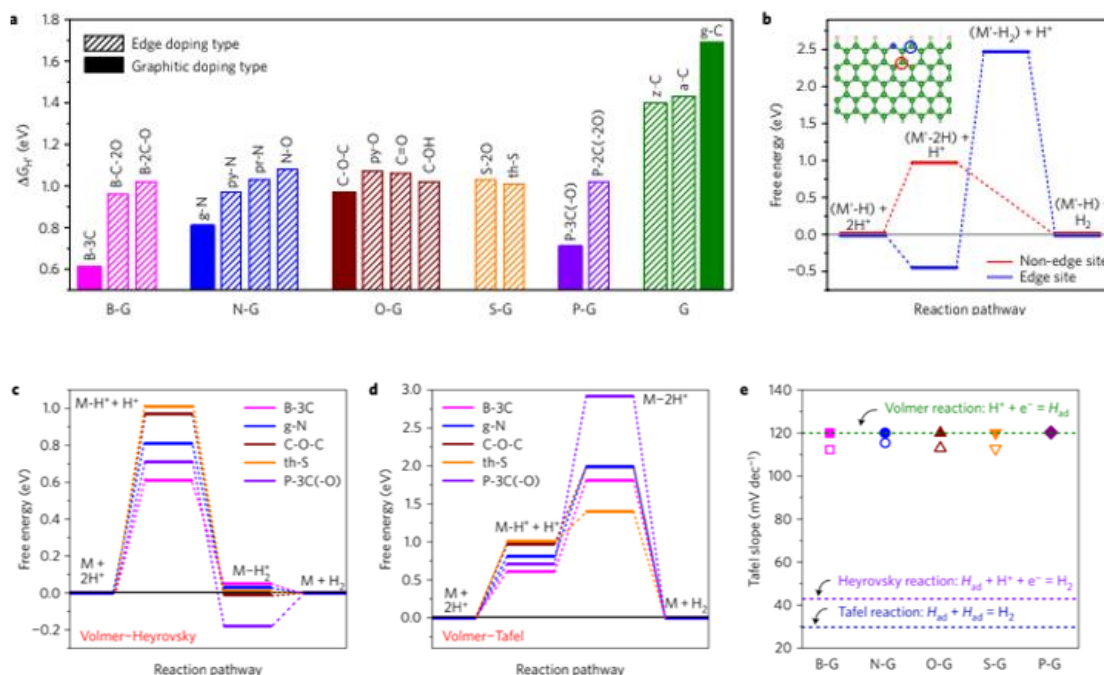
Figura 17 - Resumo esquemático das configurações de dopagem de heteroátomo estudadas por (YAN JIAO, YAO ZHENG, *et al.*, 2016): (linha superior, da esquerda para a direita) pr-N, py-N, gN, NO, B-2C-O, B-3C, BC-2O, P-3C (-O) e P-2C (-2O); (linha inferior, da esquerda para a direita) th-S, S-2O, py-O, C-O-C, C-OH, C = O, g-C, z-C e a-C. Verde / cinza, rosa, azul, vermelho, dourado, roxo e branco representam átomos C, B, N, O, S, P e H, respectivamente.



Eles mediram a força de adsorção de hidrogênio ΔG_H^* , um indicador que decresce com a melhoria da atividade para HER. Os resultados são resumidos nos Gráficos 22 a) a e) e mostraram que o grafeno puro tinha um alto valor de energia livre, indicando dificuldade para a etapa de adsorção de hidrogênio. De acordo com os pesquisadores, a dopagem com heteroátomos incrementou a força de adsorção de hidrogênio. A ordem dos ΔG_H^* do mais baixo ao mais alto, foram respetivamente: grafeno dopado com boro (B-G), grafeno dopado com nitrogênio (N-G), grafeno dopado com oxigênio (O-G), grafeno dopado com enxofre (S-G) e grafeno dopado com fósforo (P-G) com valores de 0,61 eV (no modelo B-3C), 0,81 eV (no modelo g-N), 0,97 eV (no modelo C-O-C), 1,01 eV (no modelo th-S) e 0,71 eV (no modelo P-3C (-O)). Os melhores resultados foram apresentados pelos átomos que não estão

na borda, estes foram selecionados para a construção do diagrama de energia livre e para correlação com i_0 caracterizado experimentalmente, (YAN JIAO, YAO ZHENG, *et al.*, 2016). Olhando particularmente para o nitrogênio, heteroátomo estudado no presente trabalho, é possível ver que nas estruturas de borda, o valor de energia livre é relativamente baixo. Agora, excluindo as estruturas que estão na borda e considerando que a estrutura do catalisador é desconhecida e os átomos de nitrogênio poderiam estar dispersos em diferentes estruturas, a eleição do nitrogênio parece razoável, este heteroátomo tem um resultado ligeiramente melhor em condições piridínicas, e o seu valor nas demais estruturas, é comparável com a de outros heteroátomos.

Gráficos 22 - a) Diagrama de energia livre para o HER seguindo a via Volmer-Heyrovsky (c) e a via Volmer-Tafel (d) em vários modelos de grafeno. Finalmente, e) Inclinações Tafel obtidas a partir DFT com símbolos preenchidos e medição experimental com símbolos sem preencher para várias amostras de grafeno, (YAN JIAO, YAO ZHENG, *et al.*, 2016)

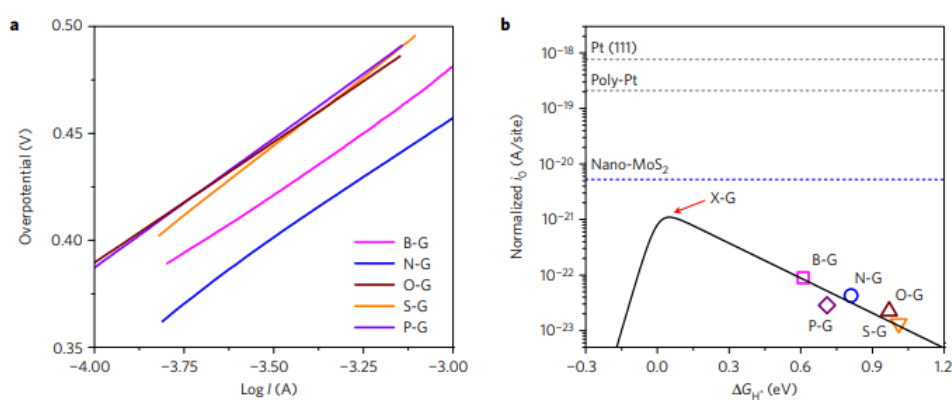


Os autores relacionaram os cálculos pela teoria do funcional de densidade DFT, com a energia livre para cada etapa. Os Gráficos 22 c) e d) de energia livre para esses heteroátomos para as vias de Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel mostraram que para o mecanismo Volmer-Heyrovsky a troca de energia livre mais significativa ocorre no primeiro passo, o Volmer, que serve como etapa determinante da taxa de reação (rds por suas siglas em inglês *rate-determining step*) e de maneira similar para o mecanismo Volmer Tafel, a troca de energia livre de todos os heteroátomos é a da etapa Tafel, sendo essa diferença maior do que aquele da via Volmer-Heyrovsky, por isso o passo Volmer Heyrovsky, o mais

favorável energeticamente, foi considerado como o mecanismo dominante, e o Volmer, o rds para todos os heteroátomos, (YAN JIAO, YAO ZHENG, *et al.*, 2016). De acordo com estas informações espera-se que os catalisadores nos quais este trabalho está baseado, que possuem, ademais dos heteroátomos metais de transição, tenham uma atividade maior e que o heteroátomo acrescente a atividade dos metais a níveis maiores. Estes gráficos permitem ver também, que o nitrogênio poderia ter uma contribuição significativa na melhoria da atividade catalítica e que resulta ser um dos heteroátomos mais ativos entre os estudados e olhando os Gráficos 22 c e d, e junto com o Boro apresentam boa atividade para os mecanismos Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel.

Esses resultados foram consistentes com os observados experimentalmente para todos os heteroátomos o valor do coeficiente de Tafel esteve próximo de 120 meV/dec como mostrado no Gráficos 22 e). Os valores correspondentes ao mecanismo Volmer para os catalisadores baseados em grafeno, são diferentes aos valores encontrados para eletrocatalisadores metálicos como MoS₂ e (42 mV dec⁻¹ adotando o passo Heyrovsky como rds) e Pt (30 mV dec⁻¹ adotando o passo Tafel como rds). Para estabelecer a tendência da atividade em materiais à base de grafeno, a densidade de corrente de troca (*i*₀) de cada amostra foi calculada a partir de sua voltametria registrada no gráfico tipo Tafel através da equação de Tafel. Com os resultados os autores construíram um diagrama de Vulcano, no qual X-G representaria um heteroátomo ideal com máxima atividade. Porém este valor ainda dista de outros catalisadores de Pt e MoS₂. (YAN JIAO, YAO ZHENG, *et al.*, 2016)

Gráficos 23 - a) Gráfico de Tafel de eletro catalisadores sintetizados em solução 0,5M H₂SO₄. b) Diagrama de Vulcano resultante de alguns heteroatomos. (YAN JIAO, YAO ZHENG, *et al.*, 2016)

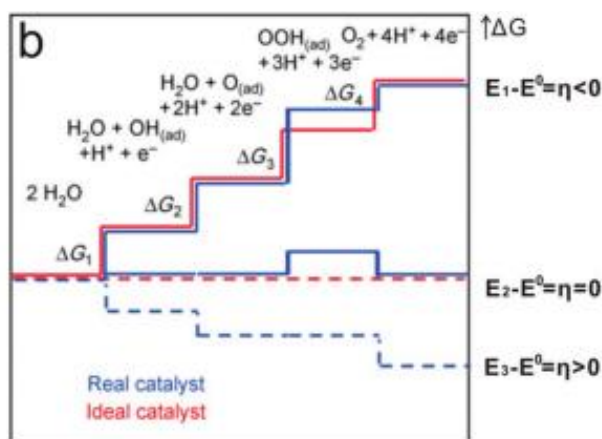


2.15.2. Catalisadores para OER

O mecanismo de reação em meio alcalino é descrito na seção Reação de evolução de oxigênio (OER). É necessária uma compreensão detalhada da interação entre as superfícies

do catalisador e os intermediários da reação, o que é importante para a melhoria dos catalisadores. (HU, ZHANG e GONG, 2019) . Porém é difícil identificar a etapa determinante da velocidade de reação e confirmar a descrição da cinética da OER devido aos múltiplos intermediários. Para este mecanismo tem sido usados cálculos DFT que proveem uma aproximação ao que acontece em cada passo da reação. Particularmente, a energia de reação de cada etapa elementar da reação é determinada pelo desvio da energia de adsorção de dois intermediários e os diagramas de energia livre da reação são formulados para determinar a etapa termodinamicamente menos favorável como mostrado no gráfico a seguir (DAU, LIMBERG, *et al.*, 2010):

Gráfico 24 - Energia livre de Gibbs de espécies reativas e intermediários (linhas horizontais) de OER versus a coordenada de reação. As linhas azuis e vermelhas indicam a energética de um catalisador real e ideal, respectivamente, as linhas ponteadas indicam a energia na qual (DAU, LIMBERG, *et al.*, 2010):



As energias de reação de cada etapa são diferentes devido a variações irregulares nas energias de adsorção de espécies intermediárias, por isso a etapa determinante da taxa de reação, é conhecida como a etapa de reação com a maior energia livre. De acordo com um trabalho prévio de Valdés uma ligação forte de oxigênio com a superfície pode dificultar a formação do intermediário MOOH, e uma ligação fraca da superfície de oxigênio pode dificultar a formação de MO (VALDÉS, BRILLET, *et al.*, 2012), uma ligação moderada com o oxigênio permitiria então energias de formação de MOOH e MO similares, que resultariam em um mecanismo de recombinação direita de O-O. Um exemplo deste caso é o trabalho de Rossmeisl que estudou estruturas $\beta\text{-MnO}_2$ que cumpriam esta condição. Estas considerações são válidas para meio ácido e básico. (HY, GORLIN, *et al.*). (HU, ZHANG e GONG, 2019). Até agora muitos descritores tem sido usados para expressar a atividade catalítica da OER, incluindo energia de ligação de M-OH, energia da etapa reação p (ΔG_{O^*}

- ΔG_{HO^*}) e alguns parâmetros estruturais como ocupação do orbital d, preenchimento do orbital e_g e centro da banda Op.

2.15.3. Tipos de catalisadores M-N-C

Os catalisadores do tipo M-N-C têm mostrado potencial para a eletrólise da água, tomando em conta as considerações anteriores vários catalisadores do tipo M-N-C têm sido desenvolvidos para eletrólise de água (MAZUR, PARIISKA *et al.*, 2019)

2.15.3.1. Complexos metal macrociclos

Os ligantes macrocíclicos são ligantes polidentados que contem seus átomos doadores incorporados ou, de forma menos comum, ligados a uma estrutura cíclica. Usualmente, os ligantes macrocíclicos contem pelo menos três átomos doadores e o anel macrocíclico deve consistir de pelo menos nove átomos (LINDOY, 1989). Originalmente, o tratamento térmico para os macrociclos de metal de transição sempre foi realizado para sintetizar catalisadores M - N - C, como porfirinas ou ftalocianinas de Fe e Co. (LIU, ZHONG, *et al.*, 2017)

2.15.3.2. Estrutura metalorgânica (MOF)

São materiais porosos cristalinos híbridos orgânico-inorgânicos que consistem em uma matriz regular de íons metálicos carregados positivamente cercados por moléculas orgânicas "ligantes". (NANOWERK, 2020) Ou seja, é uma rede coordenada de ligantes orgânicos que contem vácuos potenciais. (IUPAC, 2013) Devido a essa estrutura oca, os MOFs têm uma área de superfície interna extraordinariamente grande. (NANOWERK, 2020). As características únicas dos MOFs poderiam permitir o desenho de catalisadores que superem a atividade do *benchmarking* de Pt/C (ZHU, ZOU *et al.*, 2018). Os MOFs têm funcionado como catalisadores diretamente, chamados prístinos, ou como precursores para a síntese de outros catalisadores.

Um exemplo de MOF prístino foi o desenvolvido por Qin *et al* que sintetizaram um catalisador denominado NENU-500 composto por MOF de polioxometalato com nodos de molibdenio conectado com enlaces orgânicos de tribenzoato de benzeno O catalisador resultante foi testado em solução 0,5 M de H_2SO_4 e teve um sobrepotencial de 237 mV e coeficiente de Tafel de 96 mV dec^{-1} . (QIN, DU, *et al.*, 2015)

Já entre o uso de MOFs como precursores ressaltam Cui *et al* em 2016 que sintetizaram derivados de MOFs formados por cobalto embutido em estruturas de carbono dopadas com nitrogênio Co-N-GA, o catalisador foi testado em meio ácido, em solução 0,5 M de H_2SO_4 e obteve um sobrepotencial de 46 mV a 10 mA cm^{-2} e coeficiente de Tafel de

33 mV dec⁻¹, este catalisador mostrou também resultados em meio alcalino em solução 1M de KOH com sobrepotencial de 232 mV a 10 mA cm⁻² e coeficiente de Tafel de 102 mV dec⁻¹, e em meio neutro em solução tampão de PBS com 299 mV a 10 mA cm⁻² e 159 mV dec⁻¹ de coeficiente de Tafel. (ZHU, YANG, *et al.*, 2016)

O MOF AB&CTGU-5 desenvolvido por Bu et al apresentou também uma boa atividade em meio ácido, este catalisador foi desenvolvido como um composto de dois polimorfos Co-MOFs e CTGU-5 afinados na sua proporção estequimétrica com acetileno preto AB pelas suas siglas em inglês *acetylene black* (WU, ZHOU, *et al.*, 2017)

Pelo outro lado na OER são formados hidróxidos e óxidos que não são muito estáveis em meio ácido, exceto para IrO₂ e RuO₂, por isso a maioria de estudos tem se focado em meio alcalino, (RASHEED, RIZWAN *et al.*, 2020); Um exemplo de catalisador em meio ácido é o desenvolvido por Vozzny et al que desenvolveram um composto MOF de manganésio e negro de fumo que foi testado a pH 1,3 e alcançou um sobrepotencial de 539 mV a 10 mA cm⁻² (SINGH, GUILLEN CAMPOS, *et al.*, 2020)

Já uma estrutura orgânica de cobalto metálico baseada em nanofolhas duplas em camadas 2D-Co-MOF mostrou um valor TOF de 0,034 s⁻¹ em um sobrepotencial de 400 mV. De acordo com os pesquisadores a ativação eletroquímica de um eletrodo de grafite modificado 2DCo-MOF @ Nafion em solução aquosa melhora a migração iônica e a transferência de elétrons através do filme e promove a formação de espécies de cobalto eletrocataliticamente ativas para a reação de evolução de oxigênio (OER). (GUTIÉRREZ-TARRIÑO, OLLOQUI-SARIEGO, *et al.*, 2020)

2.15.3.3. Mistura de sais de metais de transição com precursores contendo carbono e nitrogênio

Este método implica a pirolise direta da mistura de sais metálicas e precursores que contem N e C. No geral os estudos deste tipo de catalisadores são escassos para HER e OER. (MAZUR, PARIISKA *et al.*, 2019) e a maioria de estudos tem se focado na ORR (MALKO, 2016) (WANG, WENG *et al.*, 2020) (LIU, ZHONG, *et al.*, 2017). As fontes de nitrogênio podem ser orgânicas e inorgânicas. Na categoria de inorgânicas estão a azida de sódio e o precursor mais comum é a amônia (LIU, ZHONG, *et al.*, 2017) (HERRANZ, LEFÈVRE *et al.*, 2009) (DENG, YU, *et al.*, 2013).

Um exemplo deste tipo de catalisadores é o desenvolvido por Tong et al em 2017, que consistia em nanopartículas de óxido de cobalto fortemente acopladas ao grafeno

decorado com B, N (CoOx NPs/BNG) usando amônia como precursor e que alcançou um sobrepotencial de 1,525 V e coeficiente de Tafel de 57 mC dec⁻¹ para OER (TONG, CHEN, *et al.*, 2017).

Já nas fontes orgânicas existem inúmeras possibilidades de precursores que contêm nitrogênio incluindo imidazol, pirrol, melamina, polianilina e polidopamina (LIU, ZHONG, *et al.*, 2017) Neste tipo de influência o tipo de precursor utilizado como foi demonstrado por Mazur et al, (MAZUR, PARIISKA *et al.*, 2019) eles sintetizaram eletrocatalisadores de Co-N-C para reação de evolução de hidrogênio usando como precursores polímeros conjugados - N-CP (poli-m-fenilenodiamina, poli-8-aminoquinolina, poli-2,6-diaminopiridina, poli-5-aminoindol) com negro de fumo e Co(NO₃)₂. O melhor catalisador foi o de poli-5-aminoindol com um sobrepotencial em 5 mA / cm² de 177 mV, e coeficiente de Tafel de 132 mV dec⁻¹ em meio ácido. (MAZUR, PARIISKA *et al.*, 2019)

2.16. Comparação dos catalisadores para eletrólise de água considerando os desafios para o uso de água do mar como eletrólito

Tabela 3 - Comparação da utilidade dos catalisadores baseados em metais preciosos e os catalisadores baseados em metais de transição quando são usados com água de mar como eletrólito.

	Catalisadores baseados em Pt	Catalisadores baseados em metais de transição
Cloro no ânodo	Envenenamento dos sítios ativos com cloros e cloreto. (MALKO, LOPES, <i>et al.</i> , 2016)	Testes especificamente para catalisadores tipo Fe-N-C mostraram melhor desempenho e operaram bem em presença de cloreto em comparação ao Pt. (MALKO, LOPES, <i>et al.</i> , 2016)
Envenenamento dos catalisadores	São susceptíveis ao envenenamento por várias substâncias presentes na água do mar incluindo CO/CO ₂ , (JANSSEN e LEBEDEVA, 2004) cloreto e dióxidos de enxofre, óxidos nitrosos e hidrocarburos da atividade humana (MALKO, LOPES, <i>et al.</i> , 2016)	Tem demonstrado resistência a várias substâncias presentes na água do mar, incluindo cloreto, dióxidos de enxofre, óxidos nitrosos e hidrocarburos. (WEBER, DOSCHE <i>et al.</i> , 2020), (MALKO, LOPES, <i>et al.</i> , 2016)

Continua

Continuação Tabela 4

Competência dos ânions com H ⁺	Poucos trabalhos tem se focado na interferência dos cátions na HER, mas estudos tem mostrado que a presença de traças de metais levam a eletrodeposição e envenenamento em catalisadores de Pt. Estes cátions tem especial influencia em meios neutros e alcalinos. Cu, Fe, Pb, e Zn mostraram diminuição da atividade da HER. (WEBER, DOSCHE e OEZASLAN, 2020)	Em catalisadores baseados em metais de transição esperasse que exista também interferência, porém, devido os poucos estudos, é difícil saber a magnitude da interferência e ao tamanho relativo do mesmo respeito dos catalisadores de metais preciosos.
Disponibilidade dos metais e custo ao longo prazo	A platina representa só 0,005ppm da cortiça terrestre e sua exploração é baixa comparada com outros metais preciosos, por exemplo cada ano são exploradas 109 milhões de toneladas de ouro e só 6 milhões de platina. (OILPRICE, 2020) É considerado que para fazer acessível a eletrolise de água o uso da platina é insustentável no longo termo. (BERTUCCIOLI, CHAN, <i>et al.</i> , 2014) Em quanto ao custo a platina tinha um custo de \$ 34480 USD / kg no final do 2020 (BULLIONVALT, 2020)	São chamados de metais abundantes na terra, pela sua quantidade na terra. Assim o ferro é considerado o metal mais abundante na terra com perto do 5 % da cortiça terrestre (COTTON, 2020) (USA DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 1953) Enquanto ao custo do ferro era de aproximadamente \$0,1235 USD / kg no final do 2020. O preço do Cobalto foi de \$34,142 USD / kg e o do Nickel \$17,003 USD / kg.
Desafio do pH neutro	Os estudos focados neste aspecto têm diminuído cada vez mais devido ao preço e escassez da platina antes mencionados e os mais recentes tem se focado na redução de uso deste material, mesmo que seja o mais eficiente. (ZHOU, PEI, <i>et al.</i> , 2020)	O uso de metais de transição é o enfoque presente de desenvolvimento de catalisadores. A melhora da atividade é o foco para superar a dificuldade do pH neutro, a estratégias para superar a dificuldade tem se focado na afinção iônica usando heteroátomos como P, S e N que podem servir como bases de Brønsted ou Lewis. Afinamento catiônico por exemplo pela presença de outros metais que mostram maior atividade. Outros métodos incluem a criação de defeitos e o incremento da densidade de sítios ativos. (ZHOU, PEI, <i>et al.</i> , 2020)

3. METODOLOGÍA

3.1. Design experimental

Este trabalho procura, então, estudar a atividade catalítica de diferentes catalisadores contendo metais de transição com estruturas inspiradas em sistemas biológicos para produzir hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada. Espera-se que cada centro metálico aliado a heteroátomos de nitrogênio favoreçam a adsorção de hidrogênio e proporcionem estabilidade como plataforma ligante com um ambiente ótimo para a atividade catalítica da HER, e que a combinação FeNi presente em sistemas enzimáticos tenha adicionalmente um efeito sinérgico para este fim. Os catalisadores estão principalmente inspirados na atividade catalítica de hidrogenases para HER, e explora-se a possibilidade de usar estes como catalisadores bifuncionais para OER.

Com este fim, foram avaliados catalisadores baseados em polímeros de 1,5 Diaminonaftaleno (1,5 DAN) sintetizados com 3 sais metálicos diferentes: sulfato de cobalto, heptahidratado, sulfato ferroso heptahidratado e sulfato de níquel hexahidratado, a combinação de sais de ferro e níquel, um branco que é o polímero sintetizado sem sais metálicas e um padrão (*benchmarking*) de um catalisador comercial de 40 % p/p Pt/C. Na tabela são mostrados os tipos de tratamento, a quantidade de amostras por cada um deles e como serão chamados de aqui em diante:

Tabela 4 - Nomenclatura dos tratamentos de catalisador e resumo das suas características.

<i>CATALISADOR</i>	<i>%MASSA.</i>	<i>SAL USADA</i>
Fe-N-C	1% Fe of 1,5DAN massa	FeSO ₄ .7H ₂ O
Ni-N-C	1% Ni of 1,5DAN massa	NiSO ₄ .6H ₂ O
FeNi-N-C	1% Fe + 1% Ni of 1,5DAN massa	NiSO ₄ .6H ₂ O + FeSO ₄ .7H ₂ O
Co-N-C	1% Co of 1,5DAN massa	CoSO ₄ .7H ₂ O
N-C	1,5DAN massa	-
Pt/C	40% Pt / C	-

O crescente interesse na produção limpa de hidrogênio produz uma enorme quantidade de trabalhos na literatura sobre novos catalisadores e ao mesmo tempo sobre uma

grande variedade de condições de operação para os sistemas eletrolíticos, como são fontes de prótons, o eletrólito, eletrodo de trabalho, etc. (LIU, XU, *et al.*, 2020) (ZHANG, ZHANG, *et al.*, 2018) (WANG, LU e ZHONG, 2021) Com as quais é difícil fazer comparações diretas de atividade catalítica, eficiência e estabilidade. Por isso foram selecionados dois eletrólitos que são frequentemente estudados apresentados na tabela a seguir:

Tabela 5 - Eletrólitos usados e algumas das suas características.

Eletrólito	Solução 0,5 M H ₂ SO ₄	Solução 0,5 M NaCl
pH	0	8 (pH água de mar: 7.5 - 8.4)
Condutividade	0,22 S/cm	3-6 S/cm

Neste caso não foi usada água de mar devido à complexidade e pouca homogeneidade de sua composição que dificultaria a análise de todas as variáveis do trabalho. No seu lugar foi usada uma solução 0,5 M de NaCl, o soluto mais abundante na água do mar, na sua concentração equivalente de acordo com a Tabela 2. Isto além de simplificar a análise dos resultados, permite comparação com vários trabalhos precedentes, já que os estudos destinados a estes catalisadores em escala de laboratório geralmente usam soluções salinas purificadas (contendo apenas NaCl) ou eletrólitos de composições conhecidas. (TONG, FORSTER, *et al.*, 2020)

Adicionalmente, foram testadas duas composições de tinta para depositar no eletrodo, a tinta 1 com maior quantidade de Nafion que a tinta 2. As suas composições e preparação são detalhadas na seção 3.4.3.2.

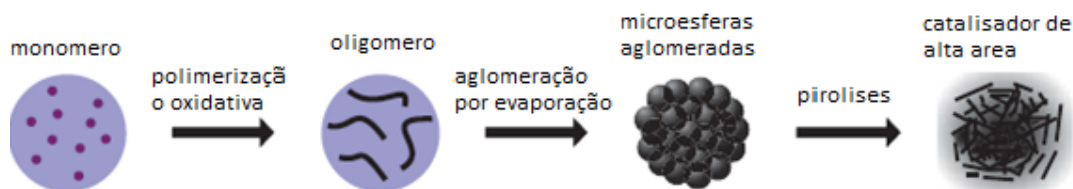
2 Camadas eletrolíticas	1:1 massa Nafion/Cat
	10:0,437 de massa de catalisador [mg]: massa de Nafion puro

3.2. Síntese do catalisador

No geral o processo consta de várias etapas, a primeira é uma polimerização oxidativa que torna os monômeros em oligômeros. Esses oligômeros passam por um processo de secagem, dando lugar a uma automontagem de microesferas do polímero dirigida por evaporação. Para formar um catalisador com alta superfície, logo é realizada uma primeira pirólise seguida de um banho ácido para retirar os metais não integrados na

estrutura. Finalmente é feita uma segunda pirólise. Um esquema geral dos processos é mostrado a seguir:

Figura 18 - Procedimento geral para a produção dos catalisadores. (MALKO, 2016)



A diferença é que foram adicionados um banho ácido e uma pirólise adicional. Os catalisadores finais tem uma estrutura 2D que aumenta a condutividade do catalisador. As condições de cada um dos processos, e as especificações de limpeza dos mesmos são detalhadas na continuação:

3.2.1. Limpeza da vidraria

Toda a vidraria e as ferramentas usadas para a síntese do catalisador receberam o seguinte tratamento de limpeza. Primeiro foram lavadas normalmente com detergente de cozinha e água dos aquedutos, posteriormente foram introduzidas em uma solução de 10g/L de Alcolnox ® feita com água destilada e passada por um filtro Millipore Vent MPK01, durante 24h para retirar contaminantes orgânicos que pudessem estar presentes. Logo foram enxaguadas com água ultrapura (5 mL, MilliQ 18.2 MΩ cm) e inseridas em uma solução de 20ml/L de Citranox ® em água destilada como descrita acima por 24h para retirar possíveis traços de metais. Finalmente a vidraria foi secada em ambiente antes de ser usada.

3.2.2. Polimerização oxidativa e secagem

Para a polimerização oxidativa 200mg de 1,5 DAN (98% Alfa Aesar) foram dissolvidos em 100 ml de etanol (Absoluto para análise marca Merck) num reator encamisado de 250ml. A solução foi deixada sob agitação magnética durante 5 min e posteriormente foi adicionada a sal do metal que foi previamente diluída em 8mL de água. As sais usadas e suas massas foram: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 9,64 g, para $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 8,96 g e para $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 9,96 g. As massas usadas correspondem ao 1% da massa de DAN. A solução foi deixada sob agitação por 5 min. Após esse tempo foi adicionada a solução de agente oxidante que no caso é de 200mg de persulfato de amônio (98% Sigma Aldrich) em 4ml de água ultrapura (5 mL, MilliQ 18.2 MΩ cm). A mistura foi deixada 22h sob agitação com o reator fechado formando-se os oligômeros. Depois a mistura foi filtrada a vácuo com uma bomba vacuubrand ME1 e um filtro Omnipore TM 0,45μm PTFE hidrofílico de 47mm e seguidamente foi lavada alternando água ultrapura e etanol até o filtrado estar límpido.

Finalmente o resíduo em forma de pó, que corresponde ao oligômero foi secado por 8h a 100°C numa estufa (Nova Ética 420-2D).

3.2.3. Pirólises e banho ácido

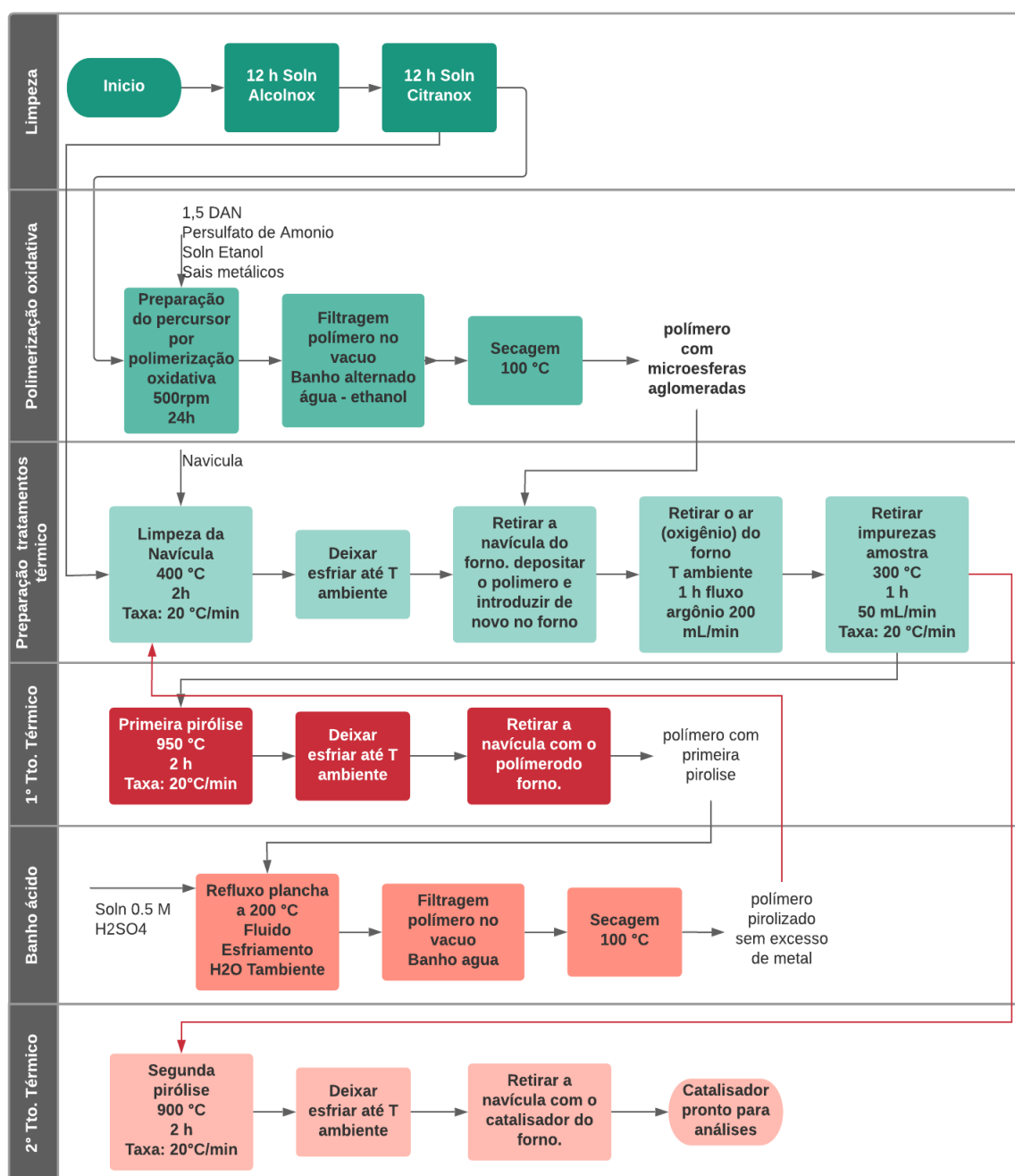
Antes de cada pirólise foi necessário realizar um condicionamento da navícula, amostra e atmosfera do forno. Com este fim a navícula foi lavada em solução de Citranox[®] durante 24 h, enxaguada com água ultra pura e secada a 400°C num forno Carbolite (30-3000°C) EHA 12/150B + 301 CONTROLLER durante duas horas com rampa de aquecimento de 20 C°/min, Depois de esfriar, a amostra foi transferida para a navícula e introduzida no forno Carbolite sob fluxo de 200 ml/min de argônio durante uma hora para deslocar o ar e assegurar atmosfera inerte. Logo o fluxo foi fixado a 50 mL/min de argônio e o forno foi aquecido até 300°C durante uma hora com uma rampa de 20°C/min para retirar a água da amostra.

Em seguida é feita a primeira pirólise. A amostra foi submetida a tratamento térmico a 950°C durante duas horas com uma rampa de 20°C/min. A amostra foi retirada do forno e esfriado até temperatura ambiente.

O tratamento ácido foi feito transferindo o pó para um balão de fundo plano contendo 100 ml de H₂SO 0,5 M, com agitação magnética a 500rpm. O balão foi conectado a um condensador de líquido e foi deixado em refluxo por 8h a 80°C. Após refriar, a amostra foi filtrada, lavada com abundante água para finalmente ser secada por 8h a 100°C.

Para o segundo tratamento térmico ou pirólise, depois de fazer o condicionamento, o forno foi aquecido até 900°C com uma rampa de 20°C/min durante duas horas. O catalisador formado foi retirado após o forno esfriar até temperatura ambiente e armazenado num recipiente previamente lavado com Alcolnox[®] e Citranox[®] de acordo com protocolo de limpeza da vidraria.

Figura 19 - Fluxograma do processo da síntese do catalisador. (Autoria própria)



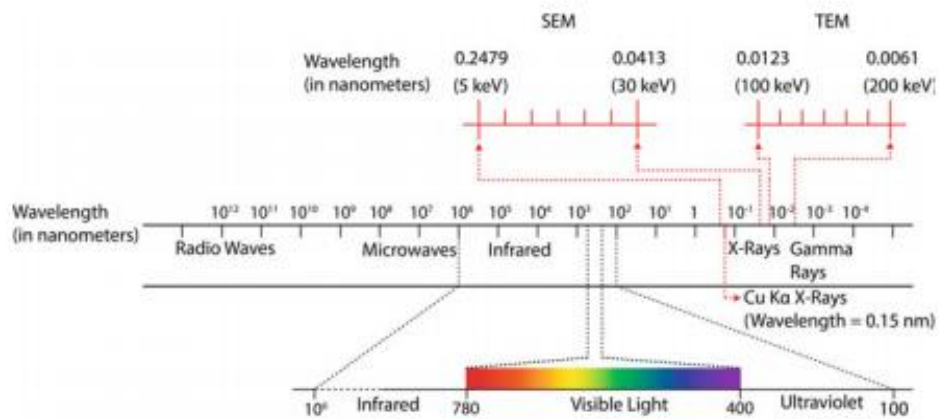
3.3. Caracterização físico-química

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscópio eletrônico de transição (MET)

A palavra microscopia vem do grego *mikros* (pequeno) e *skopeo* (mirar a), por isso a função de um microscópio é aumentar a imagem de pequenas características ou objetos invisíveis para a vista humana. (UL-HAMID, 2018) A habilidade da luz visível para estudar

os detalhes de uma imagem está limitada pelo comprimento de onda que é muito grande ($\lambda = 380\text{--}760\text{ nm}$) (Figura 20). Isso pode ser melhorado por luz ultravioleta. Porém, se é usada uma fonte de radiação com onda mais pequena, maior será o limite da resolução, e por isso que a MEV e a MET usam feixes de elétrons no lugar de luz, resultando em imagens com uma resolução muito superior.

Figura 20 - Espectro eletromagnético mostrando a amplitude de onda usada na luz, MEV e MET. (UL-HAMID, 2018)

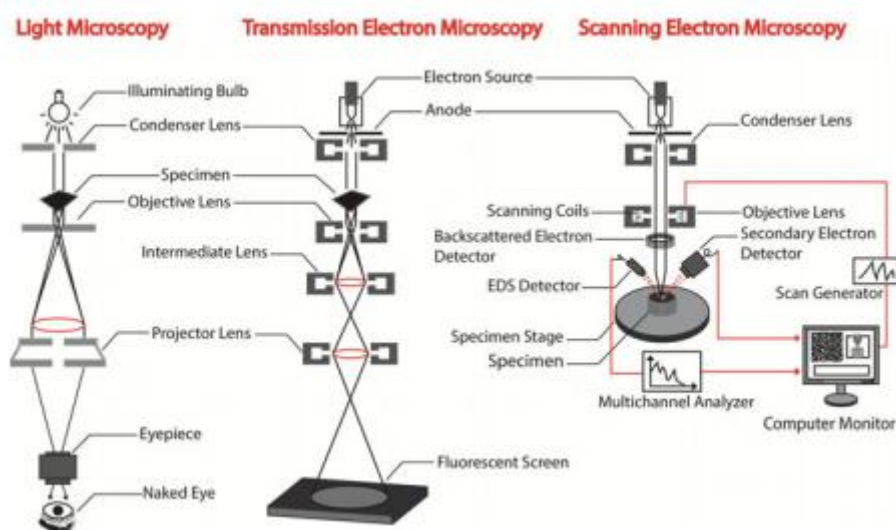


A ampliação útil máxima além da qual nenhum detalhe adicional é revelado é determinada pelo poder de resolução de um microscópio. A seguinte equação pode ser usada para determinar a ampliação útil típica

$$\text{Magnificação útil} = \frac{\text{Resolução do olho humano}}{\text{Resolução do microscópio}} \quad (20)$$

A resolução do olho humano é de 200 μm o MEV dá uma resolução de até 1nm alcançando magnificações de 200.000 e a MET alcança uma magnificação de até 2.000.000 em referência à vista humana, suas resoluções práticas estão limitadas por aberrações e defeitos nas lentes.

Figura 21 - Esquema de comparação dos métodos de formação de imagens com microscopia de luz, eletrônica e de transmissão. (UL-HAMID, 2018)



O princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, para examinar a amostra ponto a ponto, desprezando o feixe em linhas sucessivas e logo transmitir o sinal do detector a uma tela catódica sincronizada com o feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recebido pelo detector é usado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre filamento e ânodo. Ele é, em seguida, focalizado em uma amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. O feixe ao interagir com a amostra produz elétrons e fótons. (DEDAVID e ISSE GOMES, 2007). A MEV usa principalmente elétrons secundários, e retroespalhados. O feixe de elétrons incidente cria uma onda de elétrons secundários com energias cinéticas significativamente mais baixas e profundidades de penetração baixas. A detecção daqueles em relação ao feixe incidente permite a construção de imagens com alta ampliação e alta resolução. (DEDAVID e ISSE GOMES, 2007), (MALKO, 2016) Esses elétrons podem ser coletados por detectores, magnificados por bobinas de digitalização e convertidos a vídeo.

A MET, similar à MEV, também usa um feixe de elétrons que passa através de lentes eletromagnéticas condensadores, porém o feixe de elétrons passa através da amostra que deve ser transparente para elétrons (aproximadamente 100 nm de espessura), logo o feixe é magnificado por lentes eletromagnéticas para formar uma imagem numa tela fluorescente ou ser transferida a um dispositivo eletrônico.

A seguir uma comparação de algumas das principais características de cada tipo de microscopia.

Tabela 6 - Comparação das microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (UL-HAMID, 2018)

Característica	MEV	MET
Radiação	Elétrons	Elétrons
Longitude de onda de radiação	0.008 nm a 20 kV de voltagem acelerado	0.0028 nm a 200 kV de voltagem acelerado
Magnificação útil	x200,000	x2,000,000
Magnificação possível	x1,000,000	x10,000,000 o mais
Método de magnificação	Sem lentes	Com lentes
Resolução	1nm	0,1nm
Tipo de imagem	Processada, reconstituída em escala de cinzas, imagens formadas com elétrons não podem ser observadas diretamente por humanos	A imagem real é projetada na tela que pode ser observada pelo olho humano. Imagens em escala de cinza
Preparação da amostra	Simples e de acordo com a amostra pode ser omitida	Requerida e tediosa
Espessura da imagem	Grosso	Fina
Área examinada	Pequena	Muito pequena
Profundidade do campo	Grande (imagens em 3D) 4 mm (a 10) 0,5 µm (500.000)	Pequena
Custos capital e manutenção	Médio	Alto
Caraterísticas estudadas	Superfície, Subsuperfície	Microestrutura
Interpretação de imagens	Media	Difícil

3.3.1.1. Preparação das amostras para MEV

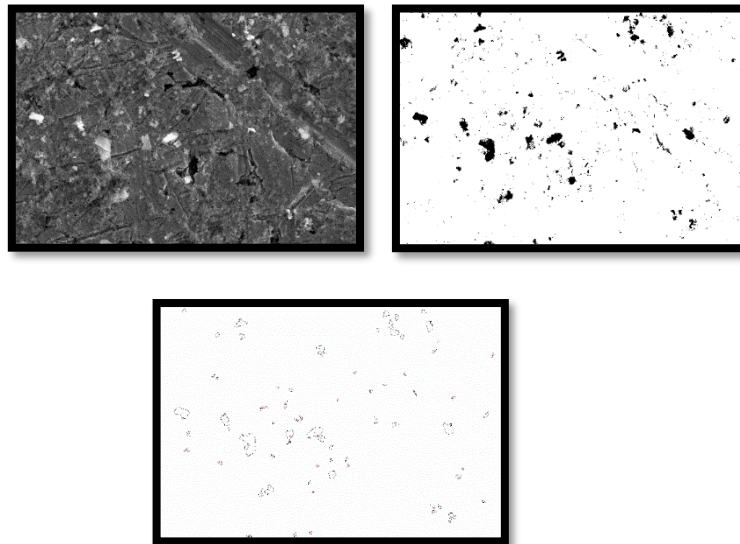
Para cada triplicata de cada tratamento, foi pesado 1 mg de amostra que posteriormente foi diluído em 1ml de água ultrapura MilliQ 18.2 MΩ cm num microtubo Eppendorf, e misturado em ultrassom Elma © Elmasonic P durante 5 min. Depois, foi tomada uma gota da solução que foi vertida sobre o stub e mantida num forno de secagem a 100°C durante 15 minutos, ao stub com a amostra depositada foi deixado à temperatura ambiente para depois ser encaixado no equipamento.

3.3.1.1.1. Tratamento das imagens

A análise das imagens foi realizada com o programa de domínio público imageJ desenvolvido pelo Instituto Nacional de Saúde dos Estados unidos para a análise de

microscopias. Foram analisadas as imagens de magnificação X1000 com as quais era possível obter uma imagem da morfologia aproximada das partículas assim como uma quantidade considerável delas para ser analisadas. Para a análise foi ajustado o contraste até as partículas ficarem brancas e o fundo preto. Depois as imagens eram convertidas em imagens binárias onde ficavam com o fundo branco e as partículas pretas. Finalmente foi realizado um processo de delineamento para realizar as medições. O processo de conversão das imagens é mostrado abaixo:

Figura 22 - a) Imagem original b) Imagem binária c) Delineado das partículas (Autoria própria)



Com esse delineado foi possível obter a área e o perímetro, dos quais o software calculou os fatores de forma das partículas: circularidade e o aspecto de raio (AR), como segue:

3.3.1.1.1. Circularidade

A circularidade foi calculada com a seguinte equação, onde A é a área e P o perímetro

$$Circ = 4\pi \frac{A}{P^2} \quad (21)$$

Quando a circularidade é 1, a partícula é um círculo perfeito e valores próximos de zero indicam uma forma alongada. Mas é um valor que pode não ser o melhor para partículas muito pequenas.

3.3.1.1.1.2. Aspecto de Raio

O aspecto de raio AR ajusta as partículas a uma elipse, e calcula a razão entre o Eixo maior E_{Maior} e o Eixo menor E_{menor} .

$$AR = \frac{E_{\text{Maior}}}{E_{\text{Menor}}} \quad (22)$$

3.4. Caracterização eletroquímica

A eletroquímica é uma ferramenta que permite estudar reações que envolvem transferência de elétrons, relacionando o fluxo de elétrons e as transformações químicas que acontecem. Em química inorgânica, o resultado é a oxidação ou redução de uma molécula. Assim considera-se por exemplo a redução da espécie A através de um agente oxidante B



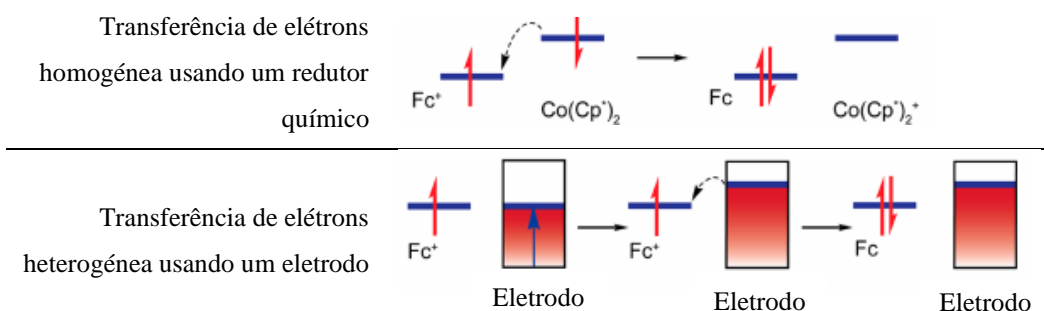
E no eletrodo



Numa reação química tradicional a redução, ou seja, a transferência de um elétron de B até A^+ , ocorreria graças a que o orbital molecular desocupado mais baixo de A tem menor energia que o que o elétron no orbital molecular ocupado mais alto de B. Por isso a transferência do elétron é termodinamicamente favorável, e a diferença nos níveis de energia é a força motora ou potencial da reação.

Em uma reação eletroquímica, A^+ é reduzido por transferência de elétrons heterogênea, isso quer dizer que A^+ está em contato com um eletrodo que tem um nível de energia maior que o seu orbital molecular desocupado mais baixo, ou seja, o eletrodo transfere o elétron a A^+ .

Figura 23 - Comparação entre a transferência de elétrons entre uma reação tradicional e uma reação eletroquímica. (NOÉMIE ELGRISHI, KELLEY J. ROUNTREE, *et al.*, 2017)

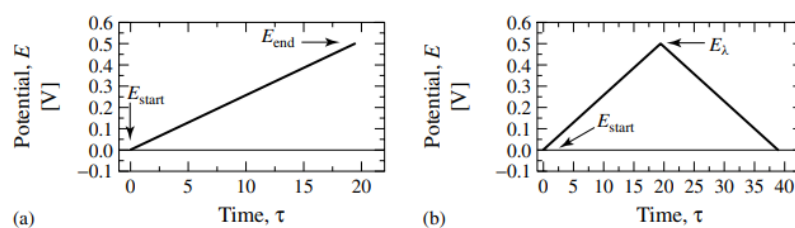


O eletrodo permite então mudar a força motora da reação, o que implica a troca da identidade da molécula usada como redutor. Além disso, facilita o controle da força motora da reação e como consequência a medição de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. (NOÉMIE ELGRISHI, KELLEY J. ROUNTREE, *et al.*, 2017)

3.4.1. Voltametria linear e cíclica (VVL e CV)

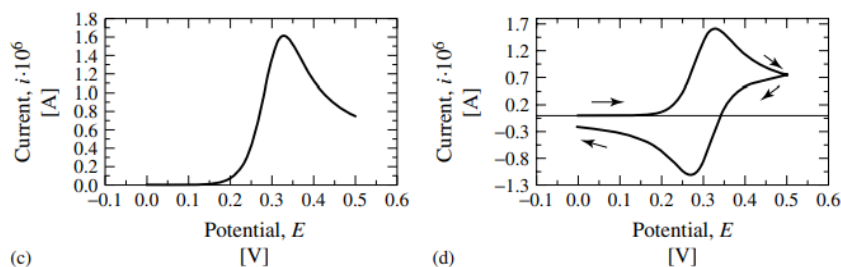
Numa voltametria uma variação de potencial é definida e produzida linearmente ao longo do tempo, enquanto a resposta, geralmente como corrente i , é medida de acordo com a variação de potencial induzida. A voltametria pode ser linear ou cíclica. Quando a voltametria é linear, existe uma varredura de potencial em uma direção, como mostrado no Gráficos 25 e para a varredura cíclica a variação de potencial ocorre em uma direção e posteriormente no sentido contrário, como mostra a variação de potencial respeito do tempo no Gráfico 25 (SPEISER, 2007).

Gráficos 25 - Representação de mudança de potencial ao longo do tempo para voltametria linear (a) e cíclica (b) (SPEISER, 2007)



Voltamogramas com respostas típicas podem ser observadas para voltametria linear e cíclica.

Figura 24 - Resultados típicos de VVL a esquerda e CV a direita respeito do potencial. (SPEISER, 2007)



Para entender os picos nos voltamogramas é necessário considerar o equilíbrio entre a espécie A^+ e a espécie reduzida, que pode ser descrito pela equação de Nernst que relaciona o potencial de uma célula eletroquímica E com o potencial padrão E_0 da espécie estudada e as atividades relativas das espécies oxidadas (Ox) e reduzida (Red) no sistema em equilíbrio. Para entender os picos nos voltamogramas é necessário considerar o equilíbrio entre a espécie A^+ e a espécie reduzida, que pode ser descrito pela equação de Nernst que relaciona o potencial de uma célula eletroquímica E com o potencial padrão E_0 da espécie estudada e as atividades relativas das espécies oxidadas (Ox) e reduzida (Red) no sistema em equilíbrio.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{Red} \quad (23)$$

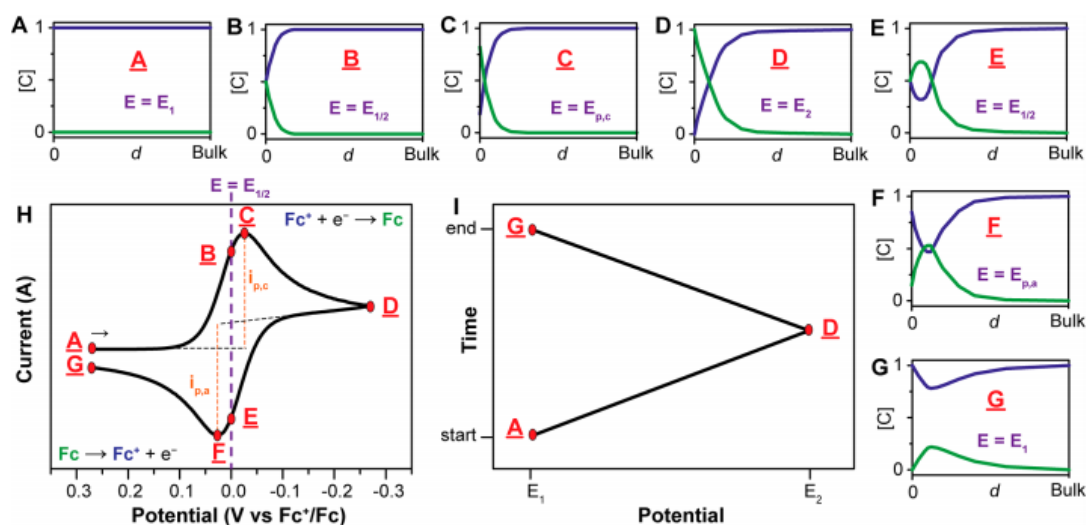
Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, n é o número de elétrons, e F é a constante de Faraday. Na prática, e usando como exemplo uma reação com transferência de um elétron, as atividades são trocadas pela concentração e o potencial padrão pelo potencial formal E_0' . O potencial formal é específico para as condições de operação, e usualmente é determinado pelo potencial $E_{1/2}$ (potencial médio entre o valor dos picos de cada direção de varredura em voltametria cíclica)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fc^+]}{[Fc]} \quad (24)$$

Enquanto o potencial é varrido negativamente (catodicamente) desde A até D , A^+ está sendo consumindo, como mostrado pelos diagramas de concentração. Quando se aproxima a C alcança um pico i_{pc} , que indica que a camada de difusão do eletrodo chegou numa espessura na qual a transferência de massa do reagente ao eletrodo não é rápida suficientemente para satisfazer os requisitos da equação de Nernst, o que resulta na queda entre C e D . Até aqui, o processo corresponde a uma voltametria linear. Neste ponto numa voltametria cíclica, o potencial de câmbio, (switch potencial) D , é ao alcançar, A^+ foi

consumido completamente na camada de difusão formando A, a direção da varredura é revertida positivamente (anodicamente) para oxidar de volta a espécie até A^+ . Nos pontos B e E, as concentrações de A^+ e A são iguais sobre o eletrodo, e de acordo com a equação de Nernst $E = E_{1/2}$ chamado potencial de meia via, e corresponde ao potencial médio entre os picos C e F, que tem um pequeno offset devido à difusão do analito desde o seio da solução até o eletrodo.

Gráfico 26 - Interpretação dos picos de voltametria cíclica (NOÉMIE ELGRISHI, KELLEY J. ROUNTREE, *et al.*, 2017)



Antigamente, a variação de potencial era feita de maneira contínua, porém atualmente os sistemas permitem fazer passos de variação de potencial em tempos definidos a modo de escada, o que permite ao sistema alcançar o seu estado estacionário para fazer as medições após cada mudança. Os parâmetros que definem estes passos são a taxa de escaneio \vec{V} [V/s] e o passo de potencial E_{passo} , cuja razão forma o tempo de intervalo t_{int} (MALKO, 2016), (SPEISER, 2007)

$$t_{\text{int}} = \frac{E_{\text{step}}}{\vec{V}} \quad (25)$$

Esta metodologia pode produzir um erro, usualmente desprezível para métodos cinéticos, porém quando é estudada a corrente associada com reações de rápida absorção sobre a superfície e contribuições da dupla camada poderiam passar inadvertidas, por isso, pode ser necessário introduzir um método integrativo para reduzir este inconveniente. (MALKO, 2016) Um integrador de corrente é um elemento de circuito análogo, que como seu nome diz integra a corrente elétrica de um intervalo de tempo, neste caso, dando

diretamente a soma de carga do passo completo de potencial Q_{step} , ou seja durante todo o passo t_{step} , o que permite capturar correntes associadas a processos mais rápidos.

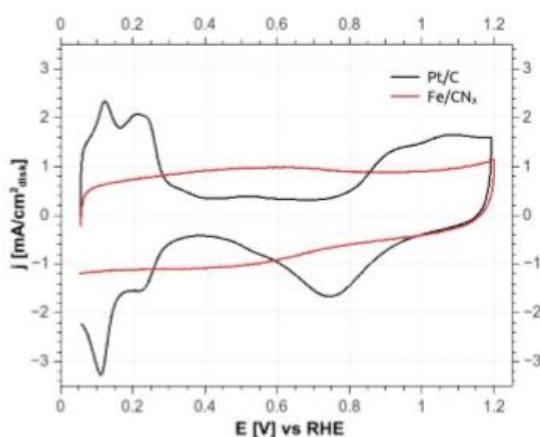
As voltametrias permitem também o estudo das características do catalisador. A voltametria cíclica foi usada principalmente neste estudo para medir a carga de uma espécie redutora da superfície do catalisador. A carga que passa na CV é dada por:

$$Q = \frac{IE}{\bar{V}} \quad (26)$$

Onde Q é a carga [C], I a corrente [A], E o potencial [V]. A magnitude da área do pico está diretamente correlacionada com a carga dissociativa do mesmo, informação que é proporcionada pelo integrador.

Outros exemplos de uso da CV para caracterizar o catalisador incluem, por exemplo a possibilidade de ter uma aproximação da área superficial medindo a corrente capacitiva quando não existe corrente faradaica, isto porque a que a dupla camada é na teoria proporcional a área acessível eletroquimicamente da superfície. Também permite obter informações sobre as espécies redox presentes, o que pode ser correlacionado com a atividade catalítica e pode proporcionar informações sobre o sítio ativo. Como exemplo, no seguinte gráfico, é comparado um voltamograma cíclico de um catalisador de Pt e outro de Fe/CNx para reação de oxidação de oxigênio. Ao observar o gráfico é possível ver que existem mais picos para a Pt, e contrário são quase inexistentes, isso indica que a Pt tem uma grande quantidade de processos de dessorção/ adsorção dentro do mecanismo catalítico em comparação.

Gráfico 27 - Voltamograma representativo de um catalisador de Pt/C e um do tipo Fe-N-C do qual foi inspirado processo de síntese dos catalisadores deste trabalho. (MALKO, 2016)



Neste caso o equipamento usado para as medições será um eletrodo de disco anel que será aprofundado depois, e as condições de operação serão tratadas na secção...

3.4.2. Eletrodo de disco anel rotatório EDR

Nos sistemas eletrolíticos, os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo devem-se tratar de maneira separada dos fenômenos de transporte de matéria, por isso um método eletroquímico que permitiria o estudo do sistema eletroquímico ideal cumpriria com três exigências:

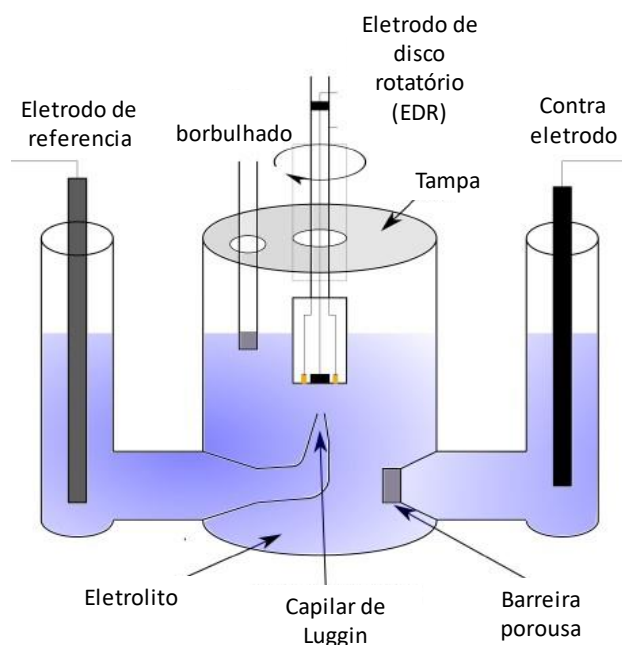
1. A velocidade de transporte de matéria tem que ser alta para permitir a chegada eficiente de reagentes ao eletrodo e a saída do produto, para diminuir a contribuição do transporte de matéria na cinética da solução e para alcançar mais rapidamente o estado estacionário o que diminui o efeito da carga da dupla camada até torná-la desprezível.
2. A solução das equações de fenômenos de transporte deveria ser simples e conduzir a uma solução rigorosa em estado estacionário.
3. A elaboração do eletrodo deveria ser fácil. (SUNG-JAI LEE, SU-IL PYUN, *et al.*, 2008), (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012)

Dentro das possibilidades, o eletrodo rotatório de disco anel EDR é uma das que melhor resolve essas exigências. Este método permite resolver ou minimizar os problemas anteriores; o primeiro mediante o uso de convecção forçada, possível graças à rotação dos eletrodos no corpo da solução, que diminui o problema da transferência de matéria, e o segundo e terceiro mediante o uso de um eletrodo com uma geometria relativamente simples, como é a cilíndrica e a do anel, que permitem a resolução de equações de forma simples e não implica um grande desafio de fabricação. (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012). Se bem esta técnica não tem os mesmos resultados que uma célula de combustível convencional, as tendências obtidas são correspondentes, ou seja, o catalisador mais eficiente para o EDAR será também o mais eficiente na célula. (KOCHA, GARSANNY e MYERS, 2013)

3.4.2.1. Descrição do equipamento

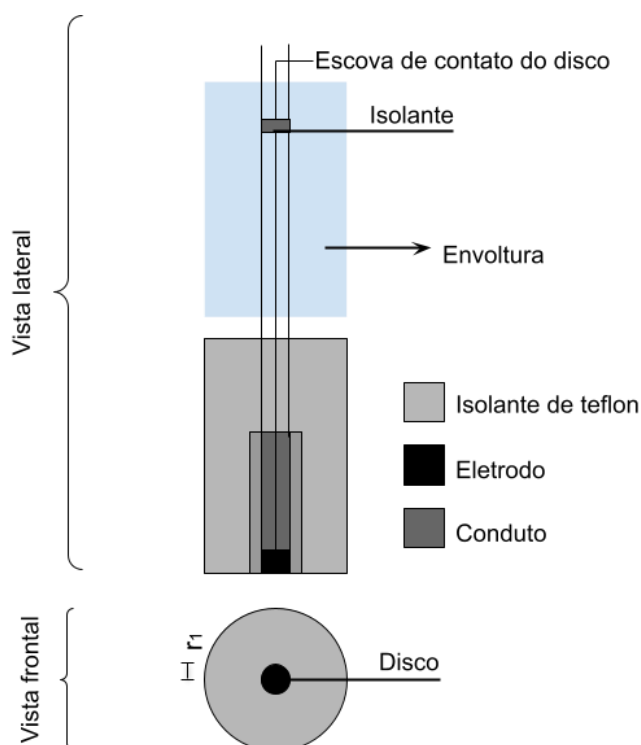
A célula eletroquímica para realizar as medições consiste de três compartimentos como mostrado na imagem a seguir:

Figura 25 - Célula eletroquímica com EDR (MALKO, 2016)



O compartimento principal está ocupado com o EDR no centro. O EDR consta de um eletrodo rotatório de disco coberto por um material isolante. No equipamento utilizado, o disco é um eletrodo de carbono vítreo embutido num cilindro suporte de politetrafluoroetileno (TEFLON), (MALKO, 2016). O suporte está conectado por uma vara a um rotor que pode aplicar uma velocidade de rotação específica, a conexão elétrica do eletrodo de trabalho é feita por meio de escovas de contato. (Figura 29) A reação a ser estudada neste caso a HER, ocorre no eletrodo interior, do disco. (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012) O compartimento principal tem adicionalmente um borbulhador com Argônio para purgar o eletrólito. O leito de gás assegura a saturação com o gás inerte, evitando a difusão de gases atmosféricos. (MALKO, 2016)

Figura 26 - Representação esquemática de um eletrodo de disco rotatório. (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012) (SUNG-JAI LEE, SU-IL PYUN, *et al.*, 2008)



O segundo é o eletrodo de referência e está ligado ao eletrodo principal por meio de um capilar Luggin Haber posicionado muito perto do EDR, para minimizar o erro de resistência da solução, porém uma distância de pelo menos 2,5 vezes o diâmetro do capilar tem que ser conservada. (MALKO, 2016)

O terceiro compartimento é o contra-eletrodo, usado para fazer conexão elétrica com o eletrólito. Neste caso está feito de carbono vítreo separado por um filtro cerâmico, isso com o fim de prevenir que as espécies formadas no contra-eletrodo que sejam eletroquimicamente ativas contaminem o compartimento principal. (MALKO, 2016)

As Figura 27 e Figura 28 mostram a configuração do equipamento, assim como a conexão ao potenciostato que controla o potencial do eletrodo de trabalho e lê as correntes. As equações do disco podem ser extraídos do apêndice da seção 6.1.1.

3.4.3. Procedimento

3.4.3.1. Preparação das tintas de catalisador

Para preparar as tintas de Pt foi usado o *benchmarking* correspondente. (TAKAHASHIA e KOCHAB, 2010) e para os de metais de transição o usado por Malko, Kucernak et al em 2016 para o mesmo tipo de catalisadores usados neste projeto.

Devido a que os volumes de preparação e aplicação da tinta são muito pequenos e a porcentagem da solução de Nafion e seus dissolventes poderia influir na qualidade da deposição, dois volumes de tinta foram testados, o primeiro só misturando a solução de Nafion e o segundo descontando do volume do dissolvente.

Na tabela a seguir aparecem a carga de metal M, necessária por cm^2 do eletrodo, a quantidade de catalisador depositada para um eletrodo de 3 mm de diâmetro, a quantidade necessária de água, isopropanol (IPA) e Nafion que deve ser misturada com o catalisador para obter uma solução que permita uma adequada aderência ao eletrodo e do volumem de tinta que deve ser depositado. A tinta foi misturada com ultrassom em banho de gelo por 30 min e depositada com uma seringa Hamilton.

Tabela 7 - Quantidades para preparação das tintas de Pt e M-N-C.

	40%p/p Pt/C Hispec 4000 de Johnson Matthey Fuel Cells ©.	1%p/p M/C₁₀H₆(NH₂)₂ preparados tinta 1	1%p/p M/C₁₀H₆(NH₂)₂ preparados tinta 2 com correção de volume
Carga M catalisador [$\mu\text{g cm}^{-2}$]	17,3	2,70	2,70
Volumen a depositar [μL]	6,07	2,48	2,89
Masa catalisador [mg]	5,319	10	10
Volumen soln Nafion [μL]	31,94	228,83	10
Volumen agua [mL]	4,19	0,53	0,53
Volumen IPA [mL]	1,32	0,53	0,53
Volumen total tinta [ml]	5,54	1,30	1,07

3.4.3.2. Protocolo de condicionamento do catalisador para realização de medidas de EDR:

Para ter um desempenho estável e voltamogramas cíclicos sem alterações, ou seja, sem sobreposições, é necessário realizar um protocolo de condicionamento da camada catalítica. Para isso é necessário remover as bolhas de gás presas na camada do catalisador, tornando a camada hidrofílica e permitindo um umedecimento completo. O procedimento foi feito mediante ciclagem contínua, alternando entre eletrólito saturado de argônio a 100 mV/s por 20 ciclos e 10 ciclos de 10 mV/s, seguidos de 6 ciclos de eletrólito saturado

de O_2 a 5mV/s, no intervalo de potencial 1,05 até -0,4V, vs RHE. O procedimento foi repetido até que os voltamogramas cíclicos em eletrólito saturado com argônio se sobreponham, e os voltamogramas lineares de oxigênio também.

3.4.3.3. *Protocolo para realização de medidas com a técnica do EDR para as reações de interesse:*

3.4.3.3.1. Medidas das resistências ôhmicas do sistema e correção da capacitancia

A queda ôhmica do sistema num sistema eletroquímico deve-se é a queda necessária para dirigir a corrente iônica em solução que corresponde a passagem de cargas até o eletrodo de referência e não deve ser considerado parte do sobrepotencial porque é parte das soluções e não da reação do eletrodo, (BARD e FAULKNER, 2001) O valor da capacitância foi assumido como o valor vertical final da corrente no ponto inicial do voltamograma. A linha de base para a inclinação Tafel, sobrepotencial e potencial de início foi tomada como a extrapolação da corrente linear entre a capacitância e o processo faradaico da reação começando entre 150 V e -0,050 V no LSV excluindo Pt em ambos os meios, e FeNi devido ao anterior início da reação e complexidade das curvas.

3.4.3.3.2. Medida da atividade catalítica dos tratamentos de catalisador e controles para a reação HER

Com o eletrólito saturado por argônio foi realizada uma voltametria linear de passo entre 0,2 e -0,3V vs ERH, sob um passo de 20 mV e tempo de espera de 30 segundos em cada ponto.

3.4.3.3.3. Medida da atividade catalítica dos tratamentos de catalisador e controles para a reação OER

Com o eletrólito saturado por argônio, foi realizada uma voltametria cíclica de passo entre 0,8 V vs ERH até 1,5 V vs ERH e de volta até 0,8 V, sob um passo de 20 mV e tempo de espera de 30 segundos em cada ponto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados caracterização física

4.1.1. MEV

4.1.1.1. Polimerização

Na Tabela 10 são mostradas as imagens obtidas por MEV dos catalisadores sintetizados neste trabalho, apresentando a morfologia dos mesmos antes e depois da etapa de pirólise em atmosfera inerte.

Tabela 8 - Resultados das MEV dos precursores poliméricos e dos catalisadores finalizados. Para magnificação de 1000 a barra é de aumento é de 10 μm e para 10000 é de 1 μm . (Autoria própria)

	Polímero antes da pirólise		Catalisador resultante	
	Magnificação X1000	Magnificação X10000	Magnificação X1000	Magnificação X10000
N-N-C				
Co-N-C				
Ni-N-C				
Fe-N-C				
FeNi-N-C				

Os resultados da MEV mostram as partículas em cor branco sobre fundo obscuro da superfície dos *stubs*. As imagens com magnificação X10000 permitem ver as estruturas formadas pelas aglomerações dos diferentes tratamentos resultando na maioria dos casos em estruturas amorfas no limite de alcance do equipamento. Ainda assim é possível ver que os tratamentos dos polímeros que foram sintetizados sem metal e com Fe, tem aglomerações arredondadas, os de Ni tem formas escamadas e os de Co tem estruturas com forma de agulha.

As imagens MEV dos catalisadores pirolisados, mostram que as partículas depois da pirólise estão muito mais aglomeradas, os catalisadores formaram deposições em formas de aflorações para o catalisador sem metal, enquanto que os catalisadores FeNi-N-C, Co e Ni-N-C têm forma de camadas empilhadas e em Fe é possível ver a aglomeração de pequenas esferas. No geral, as estruturas mostradas são parecidas com as encontradas para catalisadores do tipo M-N-C de outros estudos. (MAZUR, PARIISKA *et al.*, 2019)

Para as imagens de MEV do polímero antes da pirólise, com magnificação X1000, é possível ver tamanhos de partículas relativamente uniformes e definidas que permitiram fazer a granulometria das partículas e análise de forma de acordo com a seção 3.3.1. Com esses resultados, foi realizada a prova *t student* para comparação de medias de duas amostras com intervalo de confiança do 95%. Os resultados de área, circularidade e AR, são mostrados no Gráficos 28 A) -C), e os p-valores nas Tabela 9 Tabela 11.

No geral esperas-se que partículas menores, com menor área transversal e em consequência com tendência de apresentar maior área superficial, tenham mais atividade para as reações, porém a área superficial depende não somente do tamanho das partículas, mas também das rugosidades e defeitos presentes na superfície, ou seja, poros. Como ilustrado nas imagens da Tabela 8, estas rugosidades e defeitos tornam-se mais abundantes depois da pirolise. Analisando as imagens depois da pirolise de forma qualitativa, é possível ver que os catalisadores de Co e FeNi apresentaram morfologias mais arredondados do que os outros catalisadores que aparentemente têm mais pontas e camadas nas suas estruturas, o que é evidente também antes da pirolise. Aparentemente, também tem menor quantidade de imperfeições, mas elas são maiores. Já que a morfologia também desempenha papel fundamental na atividade, estes resultados serão retomados maias adiante para serem comparados com as atividades dos catalisadores.

Tabela 9 - p-valores para prova t-student de comparação de áreas com intervalo de confiança do 95% (Autoria própria)

Precursor de	N-C	Co-N-C	Fe-N-C	Ni-N-C	FeNi-N-C
N-C	1,000	0,447	0,123	0,153	0,101
Co-N-C		1,000	0,001	0,009	0,000
Fe-N-C			1,000	0,328	0,265
Ni-N-C				1,000	0,053
FeNi-N-C					1,000

Os resultados da Tabela 12 mostram que somente os polímeros preparados com Co apresentaram uma área transversal significativamente maior do que Fe, Ni, e menor do que FeNi. Provavelmente os dados de Co possuem mais uniformidade de partículas, o que permitiu maior certeza nas medições

Tabela 10 - p-valores para prova t-student de comparação de circularidade com intervalo de confiança do 95% (Autoria própria)

Precursor de	N-C	Co-N-C	Fe-N-C	Ni-N-C	FeNi-N-C
N-C	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Co-N-C		1,000	0,587	0,022	0,000
Fe-N-C			1,000	0,081	0,000
Ni-N-C				1,000	0,000
FeNi-N-C					1,000

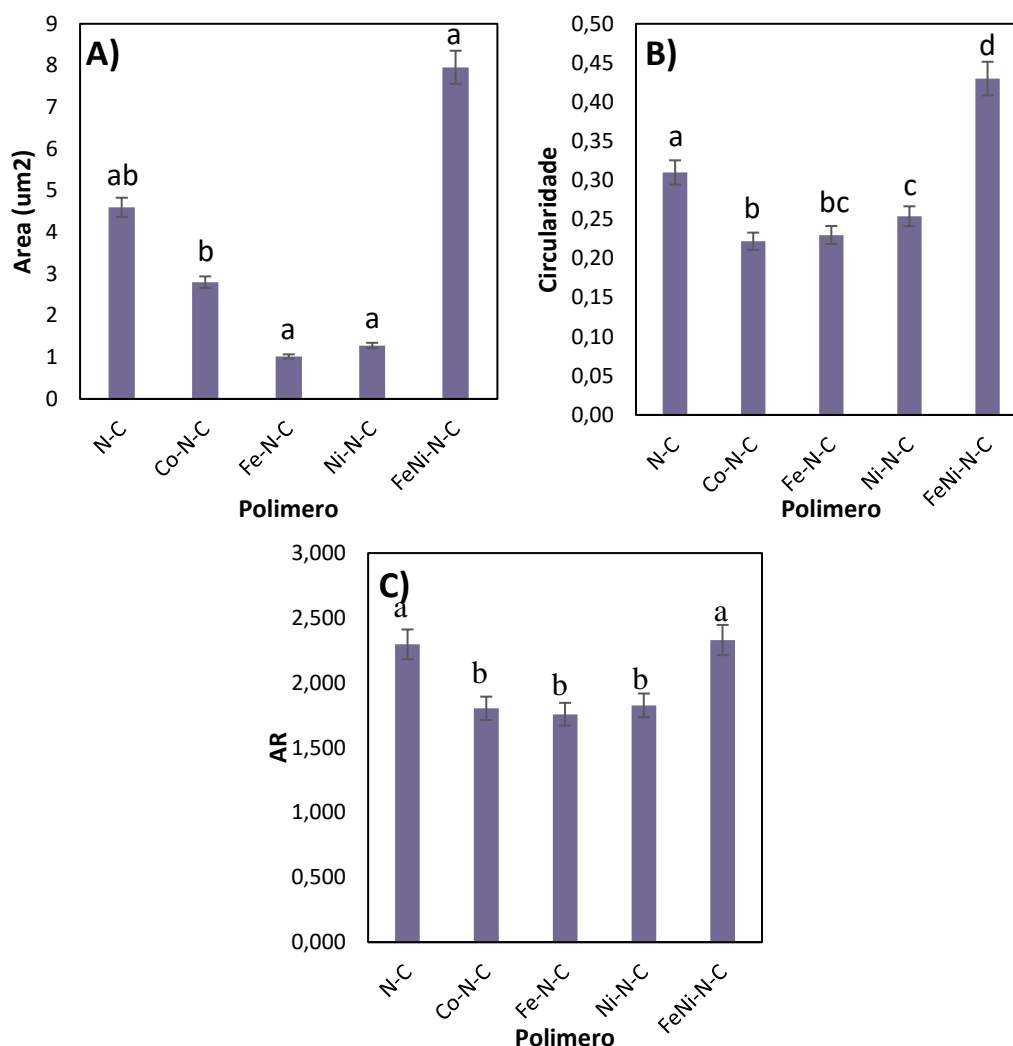
No caso das circularidades, a maioria dos dados mostram diferença significativa no valor, mostrando que o metal influencia a morfologia das partículas formadas, sendo o FeNi o tipo de partículas mais circular e Co e Fe as menos circulares.

Tabela 11 - p-valores para prova t-student de comparação de AR (Autoria própria)

Precursor de	N-C	Co-N-C	Fe-N-C	Ni-N-C	FeNi-N-C
N-C	1,000	0,003	0,001	0,005	0,871
Co-N-C		1,000	0,485	0,740	0,000
Fe-N-C			1,000	0,383	0,000
Ni-N-C				1,000	0,001
FeNi-N-C					1,000

Neste caso existe diferença significativa entre o catalisador branco N-C e FeNi com todos os tratamentos, os resultados mostram que FeNi e N-C tem as partículas mais alongadas em comparação com os outros tratamentos, que não tem diferença de aspecto de raio entre eles.

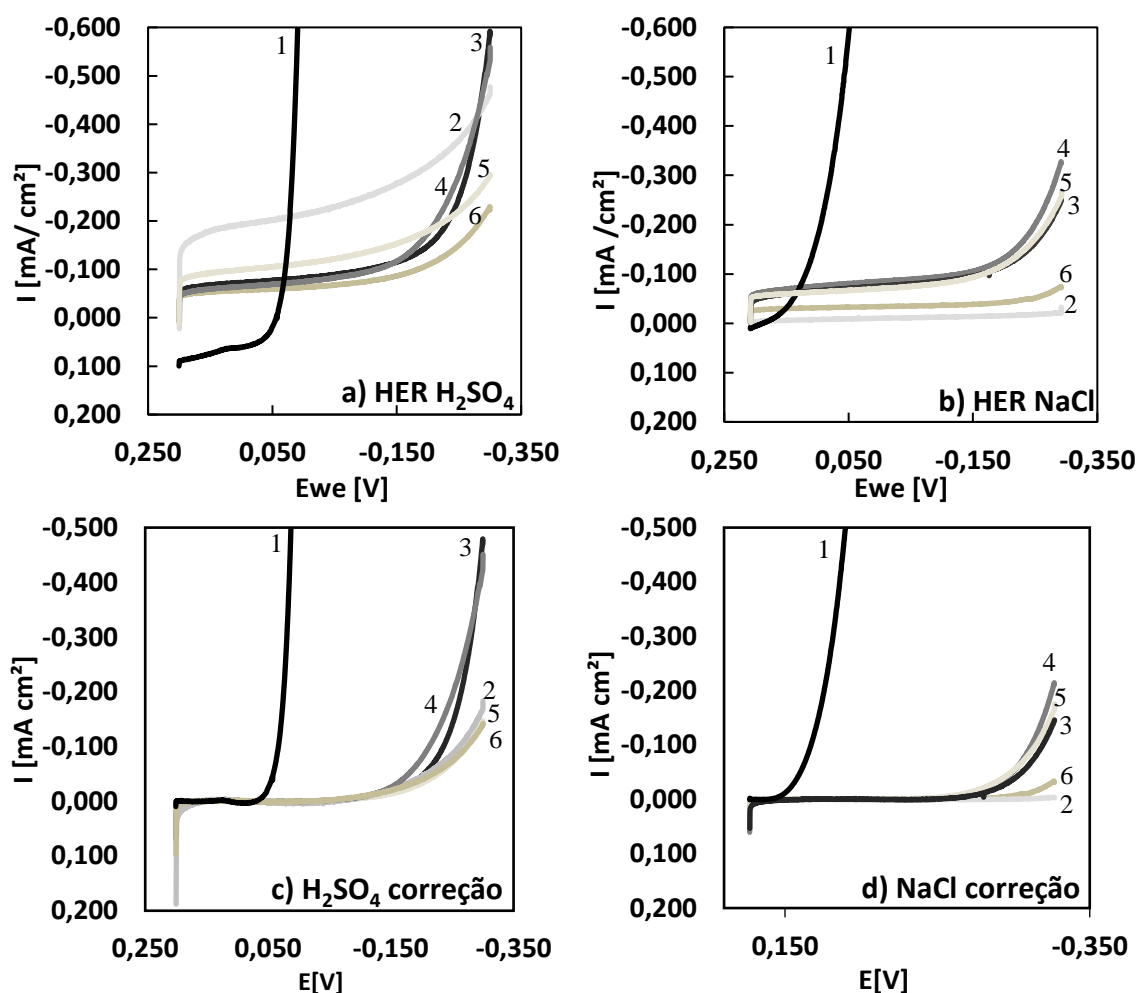
Gráficos 28 - A) Medias de área B) Medidas de circularidade C) Medidas de AR. Obtidas das distribuições de partículas de cada tratamento, as barras de erro representam o 5% do valor da média. Os tratamentos que compartilham letras não têm diferença significativa e os que não compartilham não tem. (Autoria própria)



4.1.2. Resultados da atividade de HER

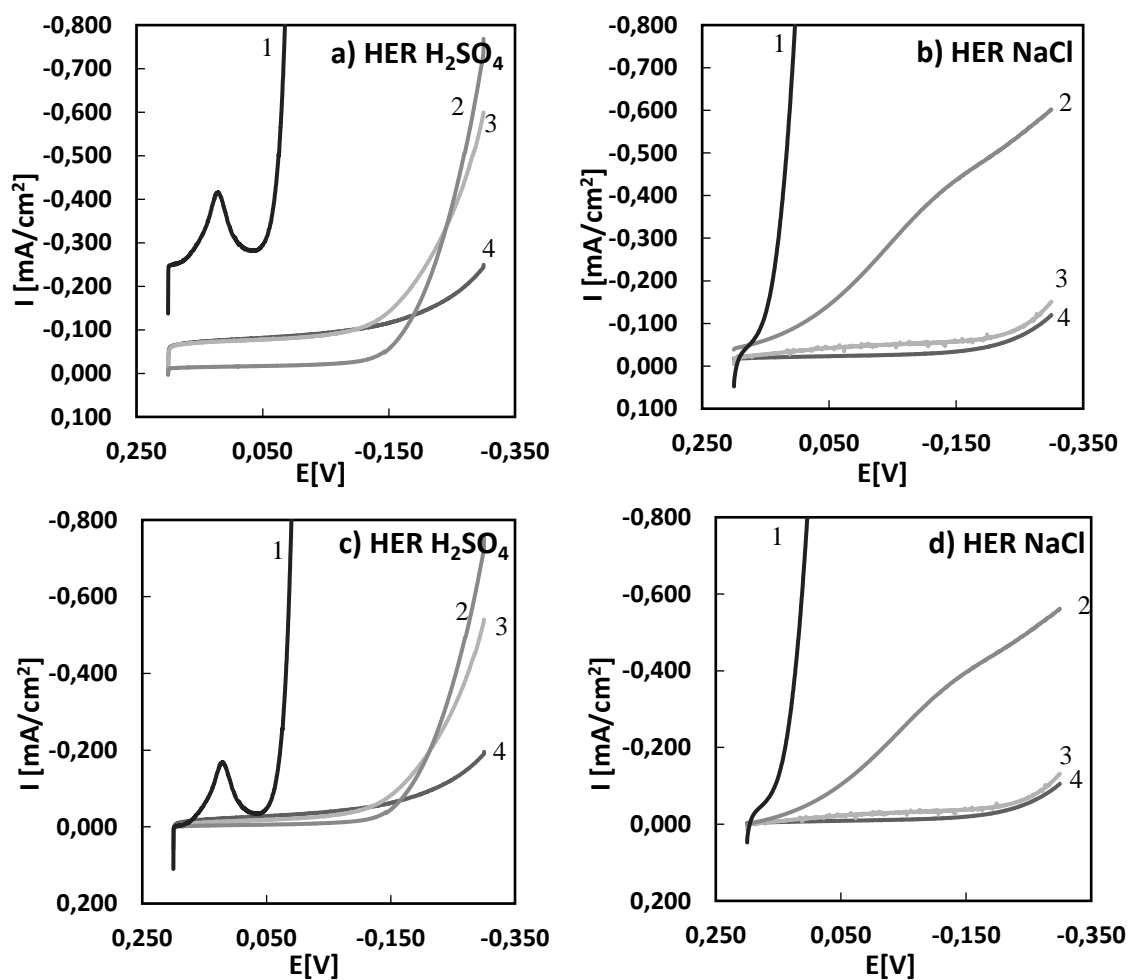
Os resultados sob 1800 rpm para HER em meio de H₂SO₄ e NaCl, e as suas correções de capacitância, para duas camadas catalíticas diferentes, mais detalhadas na página 105, são mostrados nesta seção. Para a camada catalítica 1, resultante do depósito da tinta 1 com proporção 1:1 massa de catalisador: massa de Nafion puro os resultados são mostrados nos Gráficos 29 a) a d) e para a camada catalítica 2, resultante do depósito da tinta 2, com proporção 10:0,437 de massa de catalisador [mg] : massa de Nafion puro [µl] os resultados estão presentes nos Gráfico 30 a) a d).

Gráficos 29 - Resultados das voltametrias de varredura linear (VVL) da camada catalítica 1 a 1800 rpm ajustadas à área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) Resultados da VVL no disco na região de HER em meio ácido antes de correção, b) Resultados da VVL no disco na região de HER em meio salino antes de correção, c) e d) Resultados das VVL corrigidas em H_2SO_4 0,5 M e NaCl 0,5 M respectivamente. Descrições de linha: 1: Pt / C, 2: N-C, 3: Co-N-C, 4: FeNi N-C, 5: Ni-N-C, 6: Fe-N-C (Autoria própria)



Em meio ácido, os catalisadores mostraram uma capacitância significativamente maior do que em meio salino. Esta capacitância está presente em menor grau para catalisadores FeNi, Co e Ni em meio salino.

Gráfico 30 - Resultados da VVL com a camada 2 no disco na região de HER em meio salino a 1800 rpm e ajustado para área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) meio ácido, b) água salgada e a correção de capacitância c) meio ácido d) água salgada. Descrições das linhas: 1: Pt / C, 2: FeNi N C, 3: Fe-N-C, 4: Ni-N-C. As barras de erro representam o desvio padrão de três medições. (Autoria própria)

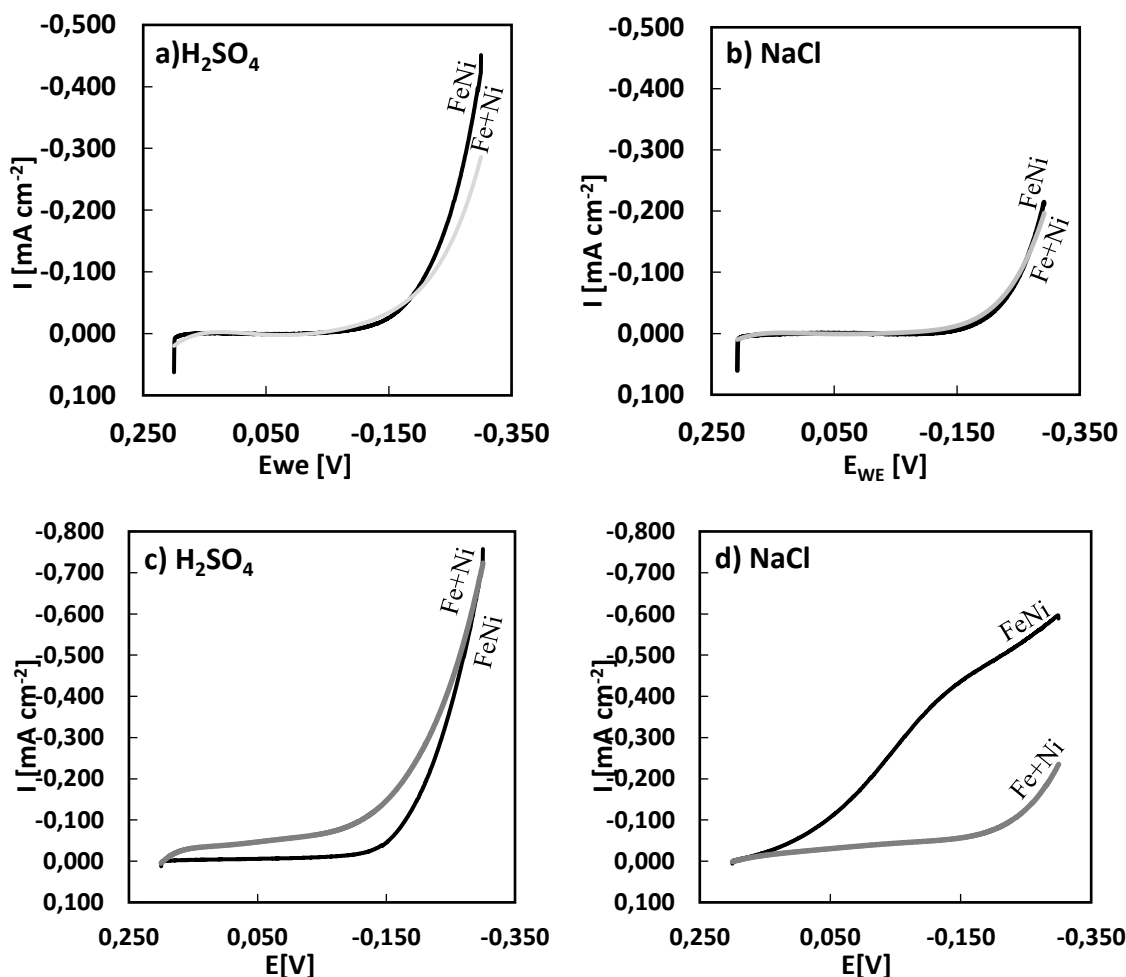


Os dados apresentados no Gráfico 30 a) e b) mostram que de maneira similar à camada catalítica 1, os voltamogramas em meio ácido para a camada catalítica 2, com menor quantidade de Nafion, tiveram maior capacitância em meio ácido do que na solução 0,5 M de NaCl. Ainda, em meio ácido, nos gráficos a) e c) destaca-se um pico de adsorção de hidrogênio em aproximadamente 0,100 V para Pt/C. (PEI, ZHOU, *et al.*, 2018) (QI, WANG, *et al.*, 2020) (ZHANG, LIU, *et al.*, 2016) Também é possível observar, na mesma figura, que mesmo sem correção, e apesar das diferenças de pH e eletrólitos, há uma tendência de conservar a ordem de atividade dos catalisadores para a geração de hidrogênio como Pt/C > FeNi-N-C > Fe-N-C > Ni-N-C.

Entre os catalisadores sintetizados, o FeNi-N-C aparentemente tem uma das atividades mais elevadas em meio salino e ácido para as duas camadas catalíticas. Vários estudos sobre diversos tipos de catalisadores de metal-N-C apontam uma melhoria da atividade quando adicionado mais de um metal de transição, alguns estudos falam de uma contribuição devido a tensões na rede cristalina (*lattice strain*) geradas e/ou a uma sinergia multimetálica que aumenta a atividade em direção à reação HER. (PEI, ZHOU, *et al.*, 2018) (QI, WANG, *et al.*, 2020) (ZHANG, LIU, *et al.*, 2016) (YU, ZHU, *et al.*, 2019).

Portanto, é necessário avaliar se há uma melhora real na atividade quando os dois metais estão presentes no catalisador, ou se esse incremento de atividade é apenas o resultado de um maior número aditivo de sítios ativos. Os Gráfico 31 a) a d) mostram a comparação entre a soma das VVLs de Ni e Fe e com o catalisador FeNi, uma vez que este último foi preparado com o dobro de massa de metal de transição (i.e. Fe mais Ni). Estes resultados ilustram uma sobreposição dos voltamogramas, exceto para o Gráfico 31 d), sugerindo que a maior atividade do catalisador FeNi, para a reação de geração de hidrogênio, resulta de uma maior densidade superficial de sítios ativos.

Gráfico 31 - Comparação de atividades de HER da soma da atividade dos catalisadores Fe-N-C + Ni-N-C e o catalisador sintetizado com os dois metais simultaneamente FeNi-N-C a) e c) Em meio ácido, b) e d) Em solução salina. a) e b) para camada 1 e c) e d) para camada 2. (Autoria própria)



Para comparar todos os resultados em maiores detalhes, foram calculados vários parâmetros eletroquímicos, os Gráficos 32 a) a d) mostram os coeficientes de Tafel, estes estão também apresentados na Tabela 12, em conjunto com outros parâmetros importantes, cujos conceitos são recapitulados a seguir:

O **coeficiente de Tafel** b , o qual é explicado na seção 2.12.1.2, é um indicador importante da cinética da reação, geralmente uma constante de Tafel menor indica que a densidade de corrente aumenta mais rapidamente com um sobrepotencial menor, o que indica cinética eletroquímica favorável em termos de catálise. Para obter o coeficiente de Tafel, o logaritmo dos dados de corrente na região de reação faradaica final (intervalo de -0,200 a -0,300 V para HER) foi ajustado por meio de uma regressão linear, o coeficiente

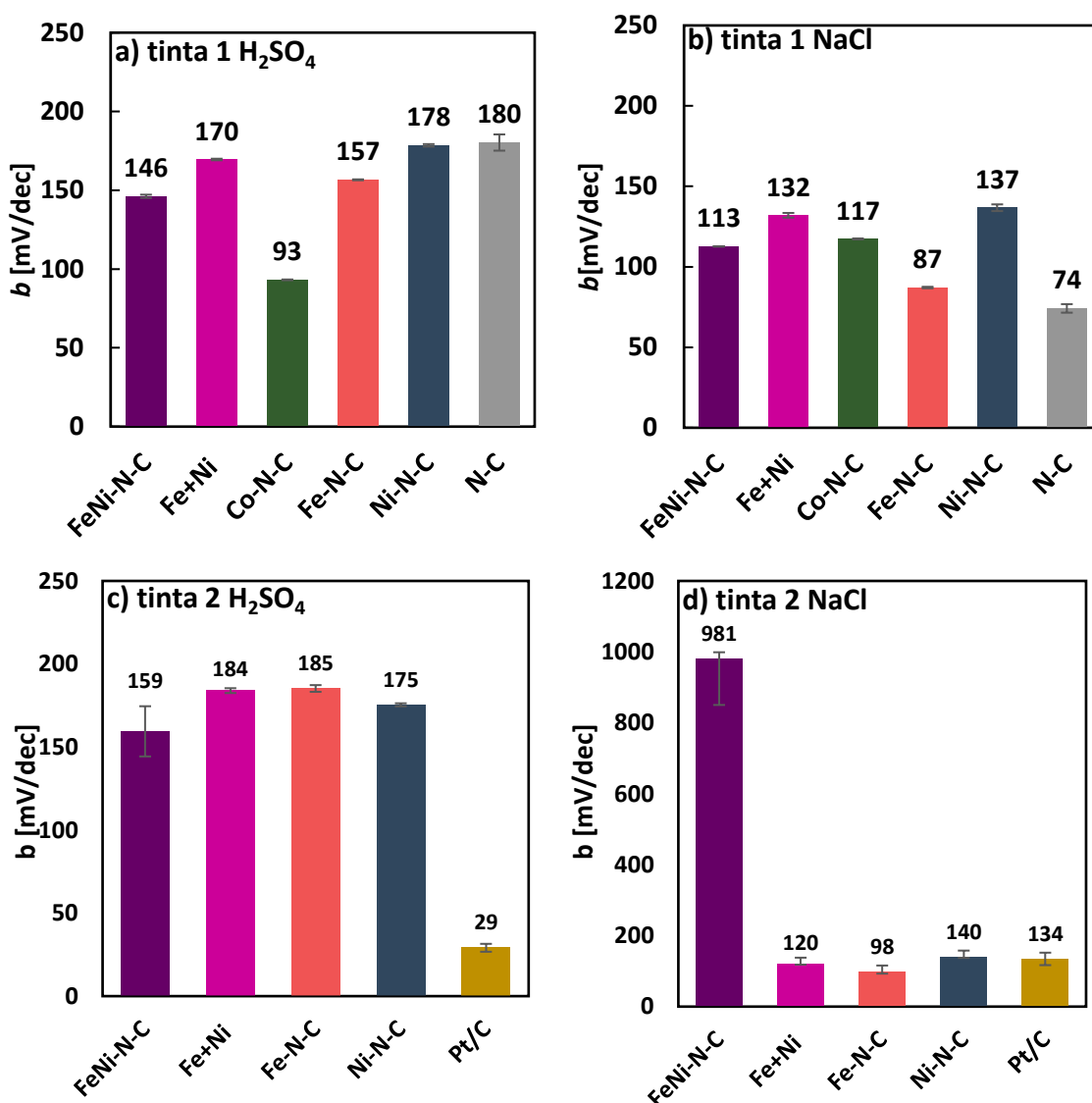
sendo usado para obter a inclinação de Tafel e a densidade de corrente de troca. O coeficiente de Tafel é também um indicativo da etapa determinante da reação (rds). Quando a equação de Butler-Volmer é usada para determinar a cinética, os valores do coeficiente de Tafel próximos a 118 mV / dec indicam que a reação de redução de prótons é a rds (etapa de Volmer), valores próximos a 39 mV / dec, indicam que é a dessorção eletroquímica do intermediário de H₂ sobre o sítio ativo da etapa de Heyrovsky) e dados perto de 30 mV / dec recombinação (etapa Tafel) para catalisadores de Pt tradicionais. Os mecanismos de reação podem ser encontrados com maior detalhe na seção 2.10.1.2.

O **sobrepotencial**, o qual é explicado nas seções 2.12.1.1 e 2.12.1.2, é a diferença entre o potencial de equilíbrio e o potencial no qual a reação chega a um valor de corrente determinado, geralmente de 10 mA/cm². No entanto, devido às magnitudes de corrente alcançadas pelos catalisadores mostrados aqui, usamos o potencial do eletrodo necessário para atingir 0,100 mA /cm². Este valor é importante porque, termodinamicamente, a divisão da água pode ocorrer em torno de 1.229 V, no entanto, um potencial mais alto é necessário para atingir taxas significativas de reação. Enquanto menor seja o sobrepotencial melhor atividade tem o catalisador.

A **densidade de corrente de troca, j₀**, ou seja, a densidade corrente quando o sobrepotencial é zero. Se a densidade da corrente de troca for alta, o eletrocatalisador é mais ativo para a reação de interesse. (BARBIR, 2013) Sua explicação e obtenção podem ser aprofundadas na seção 2.12.1.1

O **potencial Onset, E₀**, é geralmente definido como o ponto desloca do equilíbrio para gerar um módulo de corrente (I_i) positivo. No entanto, as correntes neste ponto são baixas e difíceis de determinar. (CHEM, 2020) Por isso, aqui é usada uma aproximação comum que consiste na interseção das regressões lineares da linha da corrente faradaica e a linha de base da corrente não faradaica. (HUANG, WANG, *et al.*, 2017) (TRAN, SONG, *et al.*, 2016) (ELGRISHI, ROUNTREE, *et al.*, 2017)

Gráficos 32 - Coeficientes de Tafel a) e b) com a camada 1, c) e d) com a camada 2, em meio ácido e água salgada respectivamente. (Autoria própria)



Geralmente, catalisadores de carbono dopados com heteroátomos apresentam coeficientes de Tafel entre 91-206 mV / dec em meio ácido e 145-209 mV / dec em meio alcalino. (ZENG e LI, 2015) (SHINAGAWA, GARCIA-ESPARZA e TAKANABE, 2015) (BOCKRIS, 1970). Esses valores estão próximos aos obtidos neste estudo, excluindo FeNi-N-C quando depositado com a camada 2 em água salgada com um valor de 981 mV / dec. Esta exclusão pode estar relacionada à complexidade do comportamento bimetálico neste estudo, que dificulta o cálculo dos parâmetros eletroquímicos e parece representar a sobreposição de outros processos, como a adsorção de hidrogênio e uma região de camada dupla pouco definida. Esta complexidade também é visível em menor grau no catalisador de

Fe com a mesma camada e meio. Ademais, os gráficos 35 a) a d) mostram que em NaCl existe uma redução dos coeficientes de Tafel em quase todos os catalisadores sintetizados, com exceção de FeNi-N-C na camada 2 e que o catalisador de Fe neste meio sempre teve valores baixos em comparação aos outros catalisadores. (CHOUA, HWANG e SUN, 2013) Por outro lado, de acordo com a Tabela 12, maiores valores de densidade de corrente de troca e menores sobrepotenciais são vistos em meio ácido em ambas camadas catalíticas, indicando uma maior atividade dos catalisadores neste meio.

Agora, comparando as atividades entre as camadas catalíticas, os coeficientes de Tafel foram menores com a camada catalítica 1 (com proporção 1:1 massa de catalisador: massa de Nafion puro), exceto para o níquel, que teve valores muito próximos com ambas camadas. Somado, as densidades de corrente de troca foram menores na camada 2, com menor quantidade de Nafion, exceto pelo FeNi-N-C e o Fe-N-C em meio salino, e os sobrepotenciais da camada 2 foram menores, mas muito próximos aos da camada 1.

Os valores dos catalisadores monometálicos tiveram correntes máximas diferentes entre as composições de camada, assim por exemplo, em água salgada, o catalisador baseado em níquel chegou até perto de 200 mA/cm^2 com a primeira composição e só 100 mA/cm^2 na segunda. E o catalisador de ferro chegou a atividades de 150 mA/cm^2 para a segunda camada e não chegou a 50 mA/cm^2 na primeira, em meio salino, e em meio ácido o ferro alcançou até perto de 500 mA/cm^2 na segunda camada versus 100 mA/cm^2 na primeira. Porém, as maiores diferenças entre as camadas, estão no pico de adsorção indefinido do FeNi-N-C e seu exorbitante coeficiente de Tafel já mencionados e a sua alta corrente alcançada de perto de 600 mA/cm^2 contra um pouco mais de 200 mA/cm^2 da primeira camada em água salgada, este resultado pode estar associado a reações paralelas. Também evidenciadas pelo comportamento não exponencial de densidade de corrente versus potencial.

Estes resultados confirmam que a quantidade de Nafion é um parâmetro muito importante nestes catalisadores, como também foi ilustrado no trabalho de (MALKO, LOPES, *et al.*, 2016) no qual a massa ideal de Nafion que deve ser adicionado a preparação da camada catalítica depende fundamentalmente da área superficial do material. Um excesso de Nafion, dificulta o transporte de massa até os sítios ativos, especialmente os localizados nos poros dos catalisadores. Neste caso, a adição de mais Nafion na primeira camada catalítica aparentemente bloqueou alguns sítios ativos por isso com a segunda camada no são alcançados maiores valores de corrente para a maioria dos catalisadores.

Correlacionando os resultados da atividade com a as MEV da Tabela 8 e os estudos de forma das partículas dos Gráficos 28 a) a c), é possível concluir que o catalisador de FeNi-N-C que possui maior atividade, possui também as maiores partículas, a maior circularidade e as partículas mais alongadas, adicionalmente aparenta ter uma das menores quantidades de pontas, rugosidades e camadas, característica que compartilha com o catalisador de Co-N-C, outro catalisador que apresentou os melhores resultados. Foi com os catalisadores de Fe e Ni com menores tamanhos de partícula e mais rugosidades de acordo com as imagens não tiveram destaque nas suas atividades para HER, o que à primeira vista parece contrariar a lógica de que superfícies menos lisas provavelmente são mais ativas. Isto pode indicar que a atividade dos catalisadores de FeNi e Co está mais influenciada pela densidade de sítios ativos e ambiente eletrônico do sitio ativo respectivamente do que à morfologia do catalisador.

Também, graças à MEV é possível ver que os catalisadores com mais irregularidades provavelmente foram os menos afetados pela aplicação do excesso de Nafion na camada catalítica, como exemplo, o níquel que tem a maior quantidade de rugosidades foi menos afetado pela maior quantidade de Nafion da primeira camada em meio ácido, mas não em meio 0,5 M de NaCl. Provavelmente não somente cada catalisador sintetizado tem a sua própria área superficial e a quantidade de Nafion ideal, (MALKO, LOPES, *et al.*, 2016) é necessário estudar a interação da camada catalítica com o médio, já que os resultados indicam que o efeito deste parâmetro pode diferir entre o meio ácido e salino.

4.1.2.1. Comparação com outros catalisadores na literatura

Nesta sessão, as características de atividade eletrocatalítica para reação de geração de hidrogênio dos catalisadores preparados neste estudo são comparadas com as de materiais similares encontrados na literatura. São mostrados os coeficientes de Tafel, densidades de corrente de troca, os potenciais *Onset* e os sobrepotenciais, assim como as cargas de catalisador quando disponíveis.

Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos importantes e comparação com outros catalisadores da literatura em meio ácido para HER (Autoria própria)

Catal.	0.5 M H ₂ SO ₄						Ref.
	<i>b</i> [mV/dec]	<i>j</i> ₀ [mA/cm ²]	<i>E</i> ₀ [mV]	<i>η</i> [mV]	Carga [mg/cm ²]	Metod. de normal.	
FeNi-N-C	146	1,019	-210	212 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	170	0,0991	-197	223 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Co-N-C	93	0,241	-237	235 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	157	0,286	-205	272 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	178	0,792	-194	274 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
N-C	180	0,0865	-195	261 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
FeNi-N-C	159	0,1284	-205	196 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	184	0,158	-196	173 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	185	0,1451	-195	186 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	175	0,074	-199	282 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Pt/C	29	0,810	12	73	0,043	A.G.	-
Pt/C	30	-	-	-34	-	-	(MA, WU, <i>et al.</i> , 2017)
Co-N _{PAIN} -C	132	1,9	-	77 ⁵	2,38	A.S.	(MAZUR, PARIISKA <i>et al.</i> , 2019)
Co-U-CNT-900	79	-	-	270 ¹	0,280	A.S.	(GAO, LI, <i>et al.</i> , 2015)
CoMoP@C	50	1,21	-	41	0,354	ECSA	(MA, WU, <i>et al.</i> , 2017)
Mo ₂ C@NPC/NPRGO	33,6	0,0019	0	34	0,140	ECSA	(LI, WANG, <i>et al.</i> , 2016)
NC-CNT/CoP	39	-	-	62	1,5	ECSA	(GUAN, WU, <i>et al.</i> , 2018)
p-FGDY/CC	157	-	-	92	-	ECSA	(XING, XUE, <i>et al.</i> , 2019)

Os catalisadores sintetizados neste estudo estão identificados em negrito, o padrão de medição dos sobrepotenciais é tomado a 10 mA/cm². Quando o sobrepotencial foi tomado a outros níveis de corrente está acompanhado de um sobrescrito que indica o valor de corrente no qual foi tomado o sobrepotencial. Respeito do método de normalização para cálculo dos parâmetros (normal.): A.G. indica normalização por área geométrica, ECSA indica normalização por número de sítios ativos, AS indica área superficial (BET u outro método)

Na Tabela 12 aparece por exemplo, o Co-N_{PAIN}-C, um catalisador sintetizado de maneira muito similar à do presente trabalho, porém com um monômero diferente, poli-5-aminoindol, que tem um coeficiente de Tafel maior do que o catalisador Co-N-C sintetizado neste trabalho. Este catalisador alcançou maiores valores de corrente de até 30 mA / cm², porém com uma carga de catalisador de 2,38 mg / cm², pelo menos 10 vezes mais alta. (MAZUR, PARIISKA, *et al.*, 2019)

Outro catalisador presente na tabela é o Mo₂C@NPC/NPRGO, considerado um dos melhores catalisadores para HER de metais não preciosos, com um coeficiente de Tafel de 33,6 mV/dec muito próximo dos resultados da platina. (LI, WANG, *et al.*, 2016). A maioria de catalisadores encontrados na literatura foram normalizados de acordo com as suas áreas superficiais ou áreas eletroquimicamente ativas, por isso a comparação de parâmetros eletroquímicos diferentes do coeficiente de Tafel com os valores deste estudo normalizados pela sua área geométrica podem não ser muito aproximadas. Mesmo assim é evidente que em meio ácido os valores de coeficientes de Tafel e demais parâmetros estiveram muito abaixo dos melhores valores de catalisadores não baseados em platina ou outros metais preciosos.

Agora os resultados em solução 0,5 M de NaCl, na

Tabela 13 mostram que o coeficiente de Tafel calculado de Pt que é de 134 mV/dec não está muito longe do valor da literatura 117 mV/dec. Adicionalmente, o valor de sobrepotencial tem um valor de 250 mV, que está dentro dos valores de sobrepotencial geralmente obtidos para Pt/C em meio salino que estão entre 90 e 330 mV. (LIU, XU, *et al.*, 2020) Por outro lado, entre os catalisadores encontrados na literatura não havia muitos catalisadores M-N-C, não foram encontrados muitos catalisadores monometálicos para HER em água salgada, água do mar ou em solução de NaCl. Também não foram encontrados catalisadores de Fe ou Ni em solução de água salgada ou meio ácido; comuns em meios alcalinos [33] [36]. Só foram encontrados alguns trabalhos com catalisadores similares e foram baseados em cobalto. Como exemplo o Co-U-CNT-900 com uma carga de catalisador de 0,280 mg / cm², similar a dos estudados neste trabalho de 0,270 mg / cm², teve um coeficiente de Tafel de 159 mV / dec um pouco maior mas próximo dos catalisadores sintetizados com valores entre 74 e 140 mV / dec e particularmente o catalisador sintetizado com cobalto teve um valor de 117 mV / dec. Porém os valores de corrente alcançados foram muito maiores. O método de normalização poderia ter algum papel nesta comparação já que

o Co-U-CNT-900 foi normalizado com a sua área superficial e não com a área geométrica do disco do eletrodo, como os catalisadores aqui sintetizados (GAO, LI, *et al.*, 2015). Mesmo assim, o catalisador teve melhores resultados que outros tipos de catalisadores como os de liga de Ti / NiCo e Ti / Ni, já que maiores correntes de troca e menores sobrepotenciais foram alcançados.

Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos importantes e comparação com outros catalisadores da literatura em meio salino para HER (Autoria própria)

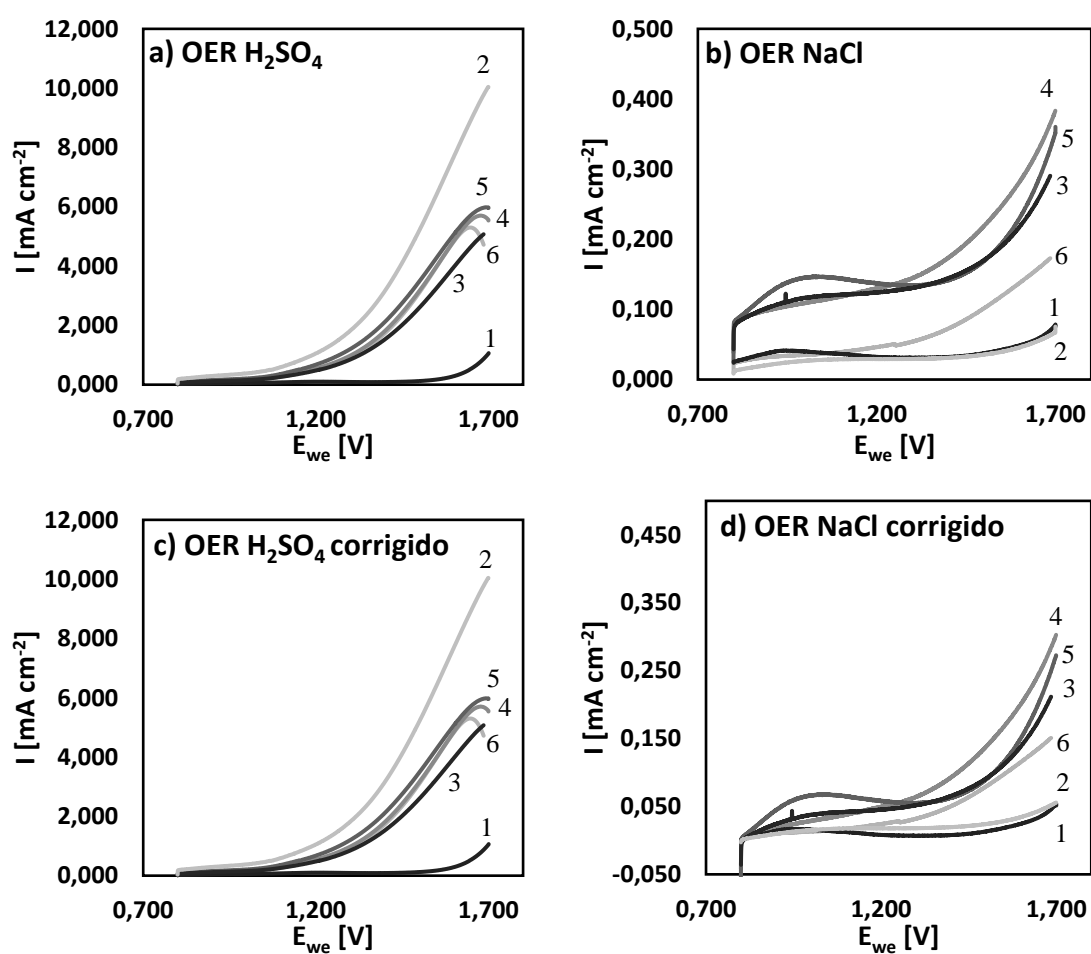
0.5 M NaCl / Água de mar a pH neutro ou PBS								
Catal.	Eletrólito	b [mV/d ec]	j_0 [mA/cm ²]	E_0 [mV]	η [mV]	Carga M [mg/cm ²]	Metod. de normal.	Ref.
FeNi-N-C	0.5 M NaCl	113	0,039	-221	254 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	0.5 M NaCl	132	0,053	-214	255 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Co-N-C	0.5 M NaCl	117	0,036	-221	272 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	0.5 M NaCl	87	0,008	-233	<300 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	0.5 M NaCl	137	0,053	-213	264 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
N-C	0.5 M NaCl	74	0,002	-232	<300 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
FeNi-N-C	0.5 M NaCl	981	0,475	149	52 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	0.5 M NaCl	120	0,039	-222	272 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	0.5 M NaCl	98	0,016	-236	<300 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	0.5 M NaCl	140	0,041	-214	299 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Pt/C	0.5 M NaCl	134	0,429	67	250	0,043	A.G.	-
Pt/C	Água do mar pura	117	-	-	120	-	-	(MIAO, LANG, <i>et al.</i> , 2018)
h-MoN@BNCNT	Água do mar pura	135 ^{PBS}	-	-	160	0,254	ECSA	(MIAO, LANG, <i>et al.</i> , 2018)
Co-U-CNT-900	Água do mar pura	159	-	-	250	0,280	A.S.	(GAO, LI, <i>et al.</i> , 2015)
Ti/NiCo	Água do mar pura	167	0,00476	-390	-	-	ECSA	(ZHANG, LI, <i>et al.</i> , 2018)
Ti/Ni	Água do mar pura	187	0,00139	-570	-	-	ECSA	(ZHANG, LI, <i>et al.</i> , 2018)
NC-CNT/CoP	PBS	77	-	-	45	1,5	ECSA	(GUAN, WU, <i>et al.</i> , 2018)

Os catalisadores sintetizados neste estudo estão identificados em negrito, o padrão de medição dos sobrepotenciais é tomado a 10 mA/cm². Quando o sobrepotencial foi tomado a outros níveis de corrente está acompanhado de um sobrescrito que indica o valor de corrente no qual foi tomado o sobrepotencial. Respeito do método de normalização para cálculo dos parâmetros (normal.): A.G. indica normalização por área geométrica, ECSA indica normalização por número de sítios ativos, AS indica área superficial (BET u outro método)

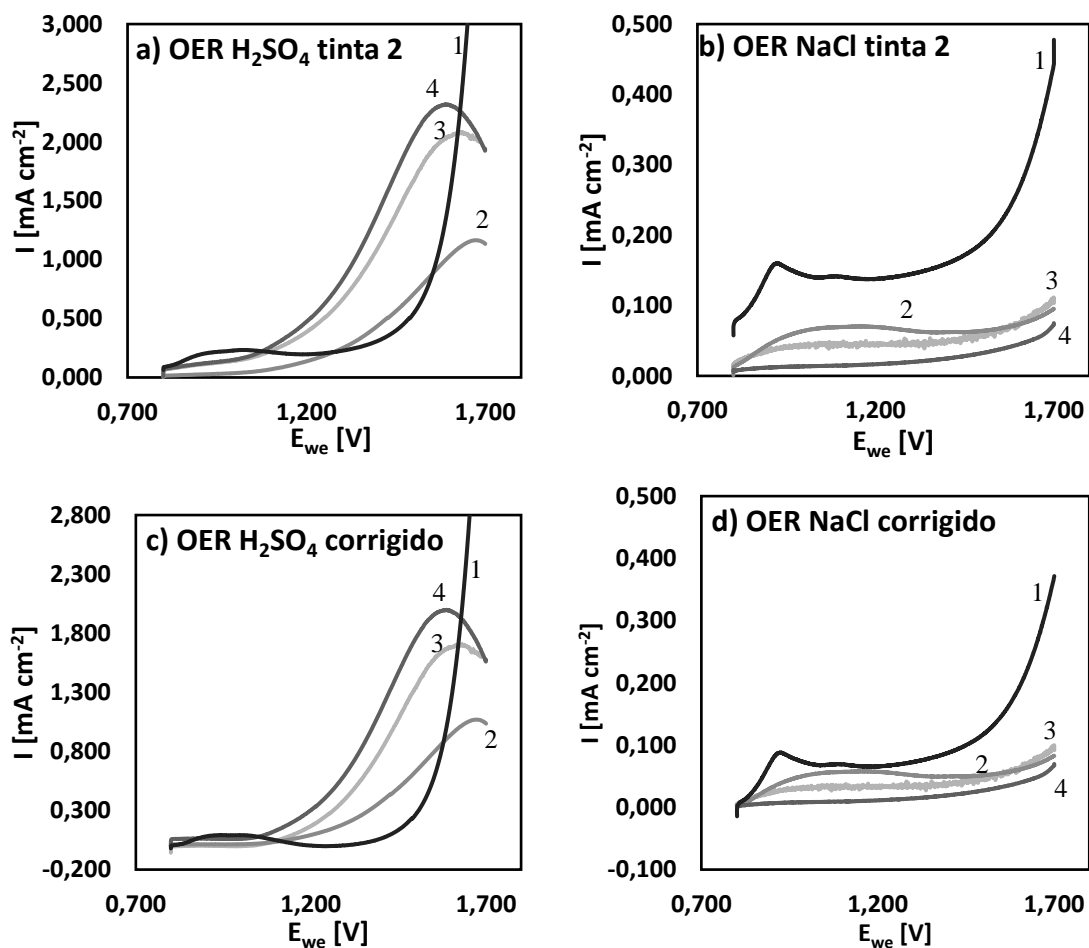
4.1.3. Resultados atividade de OER

Nos Gráficos 33 e Gráficos 34 são apresentados voltamogramas para a OER com os diferentes catalisadores sintetizados neste trabalho e com os dois tipos de camada catalítica, tanto em meios ácidos e neutro assim como as correções de capacitância finais com as quais foram feitos os cálculos dos parâmetros eletroquímicos.

Gráficos 33 - VVL no disco, quando usada a camada 1 na região de OER a 1600 rpm e ajustado para área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) meio ácido, b) água salgada e a correção de capacitância c) meio ácido d) água salgada Descrições das linhas: 1: Pt / C, 2: N-C, 3: Co-N-C, 4: FeNi N-C, 5: Ni-N-C, 6: Fe-N-C. Não existem barras de erro pois são dados tomados de uma medição. (Autoria própria)



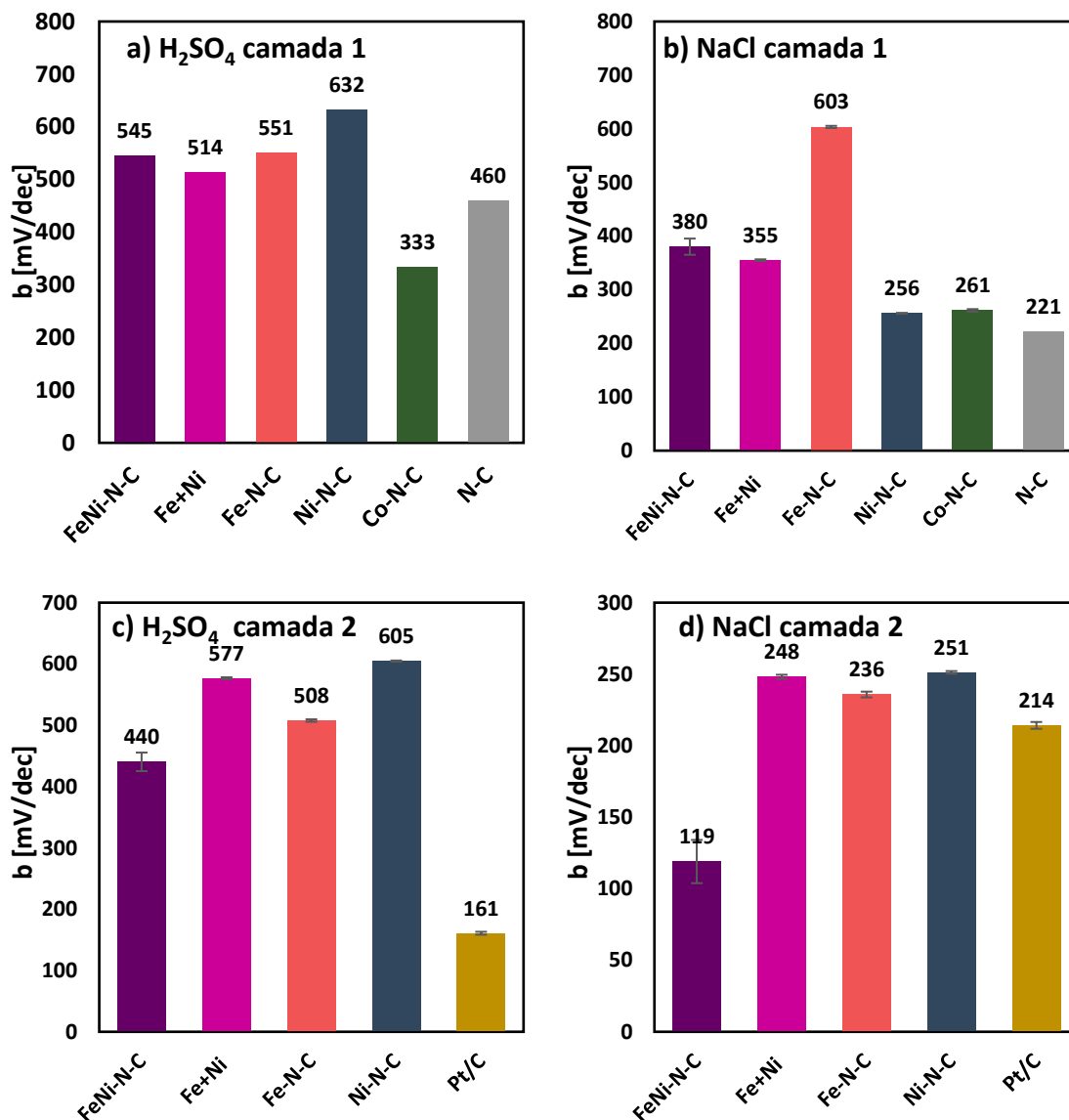
Gráficos 34 - LSV no disco, quando usada a camada 2 na região de OER a 1600 rpm e ajustado para área geométrica do eletrodo com 0,5 cm de diâmetro. a) meio ácido, b) água salgada e a correção de capacitância c) meio ácido d) água salgada. Descrições das linhas: 1: Pt/C, 2: FeNi-N-C, 3: Fe-N-C, 4: Ni-N-C. (Autoria própria)



Sobressai o fato de que em ambas camadas, contrário à HER, a maior capacitância está em meio neutro salino. As curvas em meio ácido mostram uma diminuição de densidade de corrente no final da varredura. Por outro lado, as densidades de correntes podem corresponder a outros processos como adsorção de oxigênio, deslocamentos pela interação com os metais de transição, processos de degradação do material, ou efeitos da Cl-ER, o que não permite um cálculo acertado dos parâmetros eletroquímicos para a sua avaliação como catalisador para OER. Apesar dessas dificuldades e de que só foi tomada uma varredura de OER, foram calculados alguns parâmetros eletroquímicos para ter noção do desempenho dos catalisadores para esta reação ao comparar com outros catalisadores da literatura. Assim nos Gráficos 35 a) a d) são mostrados os coeficientes de Tafel e nas

Tabela 14 e Tabela 15 as densidades de corrente de troca, os potenciais *Onset* e os sobrepotenciais, assim como as cargas de catalisador quando disponíveis.

Gráficos 35 - Coeficientes de Tafel a) e b) com a camada 1, c) e d) com a camada 2, em meio ácido e água salgada respectivamente. (Autoria própria)



De maneira similar à HER, quando usado catalisador de Pt como referência, o coeficiente de Tafel é um indicador do *rate determining step* da reação, assim um coeficiente de Tafel perto de 40 mV/dec indica a formação do OOH_{ads} (etapa 3), 60 mV a oxidação de OH_{ads} a O_{ads} (etapa 2) e 120 mV para a etapa de adsorção de OH_{ads} como etapa determinante do processo. (ZHANG, ZHANG e LEE, 2019). Porém, no presente estudo, os catalisadores mostraram coeficientes de Tafel muito acima destes valores, por isso não é possível obter uma conclusão sobre a etapa limitante da reação e podem sugerir reações paralelas, e instabilidade dos materiais a base de carbono nos potenciais onde a OER ocorre.

A respeito do catalisador de Co, que foi mencionado como um catalisador com boa atividade em meio salino e em meio ácido para HER, pode se dizer que, mesmo que não apresentou valores de densidade de corrente superiores a outros metais em meio ácido, os seus valores foram próximos, e sua atividade foi a segunda maior em solução 0,5 M de NaCl por isso materiais baseados neste metal poderiam funcionar não só como catalisadores para um amplo espectro de pH para HER, mas também como catalisadores bifuncionais para OER.

Algumas tendências que podem destacar-se nos coeficientes de Tafel incluem valores menores na solução de NaCl do que na solução de H₂SO₄, exceto para o Pt/C e Fe-N-C na camada 2. Assim como ao fato de que a sinergia dos metais ferro e níquel que permite uma atividade superior da HER é menos evidente para a OER e parece incluso contraproducente, especialmente em meio ácido. Isto também é mostrado pelo catalisador de FeNi quando usada a camada 1, pois tem um coeficiente de Tafel maior, em comparação com os catalisadores monometálicos Fe-N-C e Ni-N-C. Também é possível ver que os coeficientes de Tafel foram menores para a camada catalítica 2 com menor quantidade de Nafion, porém os valores de densidade de corrente alcançados foram menores, uma maior quantidade de Nafion parece então mais favorável para os catalisadores M-N-C quando usado para a reação de OER.

Agora, relacionar a atividade da OER com os tamanhos de partículas e a morfologia dos catalisadores dos seus precursores obtidos por MEV, presentes nos Gráficos 28 a) a c) e na tabela Tabela 6, resulta um pouco complicado, já que por exemplo os valores de área transversal não são os mais apropriados para estudar a área superficial do material, sendo esta influenciada pela rugosidade do material e outros defeitos que não podem ser avaliados mais do que qualitativamente pelas MEV. Para os resultados da camada catalítica 1 em meio ácido, o catalisador com maior atividade foi o branco N-C sem metal, e em meio 0,5 M de NaCl foi o FeNi-N-C, curiosamente ambos catalisadores tiveram os maiores valores de aspecto de rádio e circularidade nos seus precursores, indicando que precursores com partículas mais alongadas e arredondadas poderiam conduzir a uma maior atividade. Porém com a camada catalítica 2 o FeNi em meio salino não tem uma atividade destacada.

4.1.3.1. Comparação com outros catalisadores na literatura

A seguir, nas

Tabela 14 e Tabela 15, são mostrados os resultados de coeficiente de Tafel, b , densidade de corrente de troca, j_0 , potenciais Onset, E_0 , sobrepotenciais η , cargas de

catalisador e métodos de normalização dos catalisadores sintetizados quando usados para a OER, assim como outros catalisadores na literatura em meios ácido e salino, segundo a tabela, para ser comparados.

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos para OER e comparação com outros catalisadores na literatura em solução 0,5 M H₂SO₄

0.5 M H ₂ SO ₄							
Catal.	<i>b</i> [mV/dec]	<i>j</i> ₀ [mA/cm ²]	E ₀ [mV]	<i>η</i> [mV]	Carga cat [mg/cm ²]	Metod. de normal.	Ref.
FeNi-N-C	545	0,9651	1338	118 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	544	1,3067	1339	132 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Co-N-C	333	0,4783	1430	107 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	551	0,9765	1335	112 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	632	1,0773	1301	132 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
N-C	460	0,9423	1375	138 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
FeNi-N-C	440	0,440	1282	-4 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	577	1,017	1222	-133 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	508	0,671	1253	-77 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	605	0,808	1250	-108 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Pt/C	161	0,113	1605	460 ⁵	0,043	A.G.	-
NC-CNT/CoP	350	-	-	350	1,50	ECSA	(GUAN , WU, <i>et al.</i> , 2018)
p-FGDY/CC	192	-	-	570	-	ECSA	(XING , XUE, <i>et al.</i> , 2019)
(SWCNTs)/MoSe ₂ - 2: Mo ₂ C	-	-	-	197	1,31	A.S.	(NAJAFI, BELLANI, <i>et al.</i> , 2019).
NiCo ₂ Te ₄ /perylene- 3,4,9,10- tetracarboxylic dianhydride (PTCDA)	38	-	-	80	-	ECSA	(TAO, HUANG, <i>et al.</i> , 2019)

Os catalisadores sintetizados neste estudo estão identificados em negrito, o padrão de medição dos sobrepotenciais é tomado a 10 mA/cm². Quando o sobrepotencial foi tomado a outros níveis de corrente está acompanhado de um sobrescrito que indica o valor de corrente no qual foi tomado o sobrepotencial. Respeito do método de normalização para cálculo dos parâmetros (normal.): A.G. indica normalização por área geométrica, ECSA indica normalização por número de sítios ativos, AS indica área superficial (BET u outro método)

Na literatura, alguns catalisadores baseados em estruturas de carbono não reportam os seus coeficientes de Tafel, nem suas densidades de correntes de troca. Isto porque

estruturas como nanotubos de carbono de parede simples podem gerar resultados ambíguos devido as suas altas áreas superficiais que dão lugar a altas capacitâncias. Ainda que, estas capacitâncias podem ter várias origens, também são mostradas pelos catalisadores sintetizados baseados em estruturas de nitrogênio e carbono. Estas ambiguidades podem levar a interpretações enganosas no cálculo de parâmetros cinéticos. (NAJAFI, BELLANI, *et al.*, 2019).

Olhando os potenciais *onset* na Tabelas 16 e 17 para médio, alguns valores estão antes ou muito perto dos potenciais padrão da reação de OER, isto pode ser pela introdução de espécies de metal altamente oxidadas que promovem reações de oxidação. Assim, os cátions metálicos são oxidados a estados de carga mais elevados na OER antes do início da reação. O que também contribui à dificuldade da análise dos resultados. (ZHAO , JIN , *et al.*, 2018)

Em ambos meios os coeficientes de Tafel dos catalisadores sintetizados, e as correntes finais alcançadas são baixas em comparação a outros catalisadores de metais não preciosos. Como exemplo, em solução 0,5 M de NaCl, a um sobrepotencial de 420 mV o catalisador NC-CNT/CoP tinha correntes 100 vezes maiores do que a maioria de catalisadores sintetizados neste trabalho no mesmo sobrepotencial. E em meio ácido, também o NC-CNT/CoP alcançou correntes de 10 mA / cm² a 350 mV de sobrepotencial em comparação o melhor dos catalisadores sintetizados chegou só a 2,5 mA / cm² no mesmo sobrepotencial. Também, os sobrepotenciais estão abaixo dos níveis de corrente requeridos industrialmente. De acordo com o Gráficos 16 a) da seção 2.12.3.1 dos sobre potenciais máximos permitidos para ter uma reação 100% seletiva para OER, não deveria existir ainda muita influência da CL-ER em meio neutro até aproximadamente um sobrepotencial de 450 mV ou o seu equivalente em potencial vs RHE de 1,680 V. E em meio ácido esta influência deveria estar presente desde sobrepotenciais de 250 mV ou seu potencial equivalente de 1,48 V vs RHE. Estes dados indicam que para obter catalisadores eficientes, seletivos para OER, seria necessário que os sobrepotenciais alcançados estejam abaixo destes valores e que alcancem altas densidades de corrente entre estes dados e o potencial padrão de reação. Os catalisadores baseados em metais não preciosos, como os de óxidos metálicos presentes no Gráficos 16 b), usualmente não alcançam correntes altas, de pelo menos 1 A/cm², antes de 480 mV de sobrepotencial (LIU, XU, *et al.*, 2020) (KUANG, KENNEY, *et al.*, 2019), e os catalisadores baseados em nitrogênio sintetizados neste trabalho também não alcançaram estes valores quando normalizados de acordo com a sua área geométrica. Porém, devido a

sua baixa carga metálica de apenas 1% na síntese, esperasse que o número de sítios ativos também seja baixo, uma normalização por área eletroquimicamente ativa, indicativa do número de sítios ativos, seria necessária para um cálculo acertado dos parâmetros eletroquímicos e uma correta comparação. Mesmo assim, os coeficientes de Tafel alcançados parecem muito altos em comparação a outros trabalhos. Estudos sobre a seletividade do catalisador precisam ser desenvolvidos para ter maior clareza sobre a origem das correntes estudadas.

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para OER e comparação com outros catalisadores na literatura em solução 0,5 M NaCl, ou meio salino sem adição de bases.

0.5 M NaCl / Água de mar a pH neutro/PBS								
Catal.	Eletrólito	<i>b</i> [mV/dec]	<i>J</i> ₀ [mA/cm ²]	<i>E</i> ₀ [mV]	<i>η</i> [mV]	Carga cat [mg/cm ²]	normal	Ref.
FeNi-N-C	0.5 M NaCl	380	0,1449	1510	351 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	0.5 M NaCl	355	0,1567	1520	321 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Co-N-C	0.5 M NaCl	261	0,0694	1546	435 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	0.5 M NaCl	603	0,1799	1417	430 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	0.5 M NaCl	256	0,0761	1563	404 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
N-C	0.5 M NaCl	221	0,0248	1578	>470 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
FeNi-N-C	0.5 M NaCl	119	0,0032	1624	>470	0,270	A.G.	-
Fe+Ni	0.5 M NaCl	248	0,0537	1569	>470 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Fe-N-C	0.5 M NaCl	236	0,0346	1581	>470 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Ni-N-C	0.5 M NaCl	251	0,0421	1571	>470 ^{0,1}	0,270	A.G.	-
Pt/C	0.5 M NaCl	190	0,0212	1594	393 ^{0,1}	1,730	A.G.	-
NiCo-DEA	Água do mar	53	-	1310	80 ⁰	0,354	ECSA	(ZHENG, 2017)
NC-CNT/CoP	PBS	-	-	-	420	1,500	ECSA	(GUAN, WU, <i>et al.</i> , 2018)
p-FGDY/CC	PBS	-	-	-	623	-	ECSA	(XING, XUE, <i>et al.</i> , 2019)
Co-Se1	Água do mar pura	40,4	-	-	450 ¹⁰⁰	2,6	A.G.	(ZHAO, JIN, <i>et al.</i> , 2018)
NiFe LDH	Tampão borato + 0,5 M NaCl	51	-	-	490	0,100	A.G.	(DIONIGI, REIER, <i>et al.</i> , 2016)
Co-Fe LDH	Água do mar simulada	149	-	-	530	0,200	A.G.	(CHENG, FENG, <i>et al.</i> , 2017)

Os catalisadores sintetizados neste estudo estão identificados em negrito, o padrão de medição dos sobrepotenciais é tomado a 10 mA/cm². Quando o sobrepotencial foi tomado a outros níveis de corrente está acompanhado de um sobrescrito que indica o valor de corrente no qual foi tomado o sobrepotencial. Respeito do método de normalização para cálculo dos parâmetros (normal.): A.G. indica normalização por área geométrica, ECSA indica normalização por número de sítios ativos, AS indica área superficial (BET u outro método)

4.1.3.2. Comparação com catalisadores para OER em meio alcalino

Contudo, foram poucos os trabalhos encontrados de catalisadores para OER usando solução 0,5 M de NaCl ou água do mar sem adição de bases como KOH ou NaOH, o que pode dificultar a comparação dos resultados. Assim, os resultados aparentam estar ainda muito longe de outros catalisadores estudados para OER em água salgada, principalmente em meio alcalino, o meio mais estudado. Assim, por exemplo um catalisador de IrO₂, considerado um *benchmarking* para a reação tem sobre potenciais de 430 a 542 mV a 100 e 500 mA/cm² (YU, ZHU, *et al.*, 2019) valores de corrente perto de 200 vezes superiores aos dos catalisadores sintetizados neste trabalho. Ou usando um exemplo de catalisador formado com estruturas de nitrogênio e carbono, de um tipo diferente aos usados aqui, o (Ni₂Co₁)_{0.925}Fe_{0.075}-MOF-NF alcançou sobrepotenciais de 257 mV a 10 mA/cm² e coeficiente de Tafel de 41.3 mV dec⁻¹ (QIAN, LI, *et al.*, 2019). A adição de uma base pode modificar enormemente a atividade dos catalisadores, como demonstrado por (DIONIGI, REIER, *et al.*, 2016) no qual, com adição de KOH 0,1 M a uma solução 0,5 M de NaCl, conseguiu uma diminuição de mais de 100 mV de sobrepotencial de OER em comparação a uma solução 0,5 M de NaCl com solução tampão de Borato, a condutividade das soluções neste caso pode cumprir um papel importante nesta diferença.

Não obstante, mesmo que a maioria de trabalhos para OER estão focados em meio alcalino por conveniência termodinâmica com respeito a Cl-ER, e pelas maiores atividades alcançadas, a maioria dos trabalhos para eletrocatalisadores para HER, e particularmente os baseados em metais não preciosos, são desenvolvidos em meio ácido por isso a compatibilidade de pH num sistema completo de eletrólise de água poderia ser complexo, adicionalmente teriam que ser considerados os custos econômicos, ambientais e de segurança. Estudos como o presente, que procuram catalisadores com maior intervalo de trabalho pH, são essenciais para chegar a um processo de eletrólise de água geral mais eficiente. (YU, DAI, *et al.*, 2020) (ZHOU, PEI, *et al.*, 2020)

5. CONCLUSÕES

Os catalisadores sintetizados usando 1,5 diaminonaftaleno e sais de metais de transição como precursores, não mostraram uma atividade superior à da platina nem a da maioria de catalisadores presentes na literatura para HER. Porém, o estudo permitiu ver o efeito da interação bimetálica do ferro e do níquel, que mesmo em pequenas quantidades apresentou um aumento significativo das correntes alcançadas respeito de cada metal individual e da soma das atividades de ambos catalisadores para NaCl com a camada catalítica 2. Mais estudos teóricos precisam ser feitos para entender como estas interações podem ser melhoradas, assim como medições de área eletroquimicamente ativa para obter conclusões definitivas sobre a capacidade de cada sítio ativo.

Os catalisadores sintetizados usando 1,5 diaminonaftaleno e sais de sulfato como precursores, não mostraram uma atividade superior à da platina nem a da maioria de catalisadores presentes na literatura para OER nem alcançaram as correntes necessárias a nível industrial de 1 A/cm² antes de 480 mV de sobrepotencial. O efeito das interações bimetálicas neste tipo de catalisadores também não foi evidente para a camada 2, sobressaiu só na camada catalítica 1 para eletrólito 0,5 M de NaCl.

A divergência dos resultados entre as camadas, com a única diferença da quantidade de Nafion aplicado, demonstra a importância de detalhar todos os protocolos até o mínimo detalhe quando são realizadas medidas eletroquímicas, assim como também a complexidade dos sistemas que dificultam a fácil comparação entre catalisadores. Seria importante então otimizar as condições das reações até alcançar repetibilidade, além de um estudo mais profundo da influência da composição da camada catalítica sobre os resultados tomando as diferenças de área superficial entre os catalisadores sintetizados com cada metal e o meio eletrolítico usado.

Os resultados de catalisadores de nanoestruturas de carbono contendo cobalto mostram que estes materiais poderiam funcionar não só como catalisadores para um amplo espectro de pH para HER, mas também como catalisadores bifuncionais. Pesquisas nesta direção poderiam conduzir a resultados promissores, e poderiam estar direcionadas ao impacto da fonte de carbono e nitrogênio usada, a adição de outros metais no catalisador e

ao estudo da estrutura e processo de formação do sítio ativo. Diferentes possibilidades de afinamento catiônico e aniônico poderiam ser aplicadas para obter melhores resultados.

A avaliação dos catalisadores mostra que para os catalisadores serem aptos para aplicação num processo de eletrólise de água do mar geral, um estudo de otimização da eficiência e custos econômicos sociais e ambientais para HER e OER poderia ser desenvolvido, assim questões como o preço que pode alcançar o catalisador nas suas matérias primas e processo de produção, a conveniência de adicionar alguma substância ao eletrólito para cada reação, o pH ótimo de trabalho, e demais condições de operação poderiam ter uma resposta aproximada.

6. APENDICE

6.1. Outras técnicas que permitiriam obter informação sobre o catalisador

6.1.1. Eletrodo de disco anel rotatório EDAR

O equipamento para realizar as medições consta de três compartimentos como mostrado na imagem a seguir:

Figura 27 - Célula eletroquímica com EDAR (MALKO, 2016)

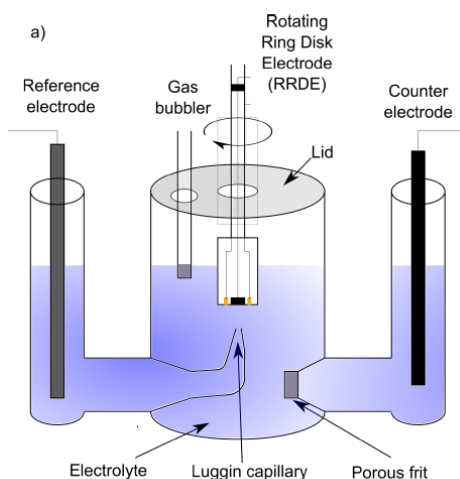
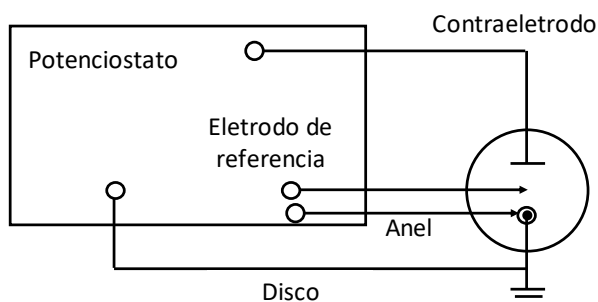


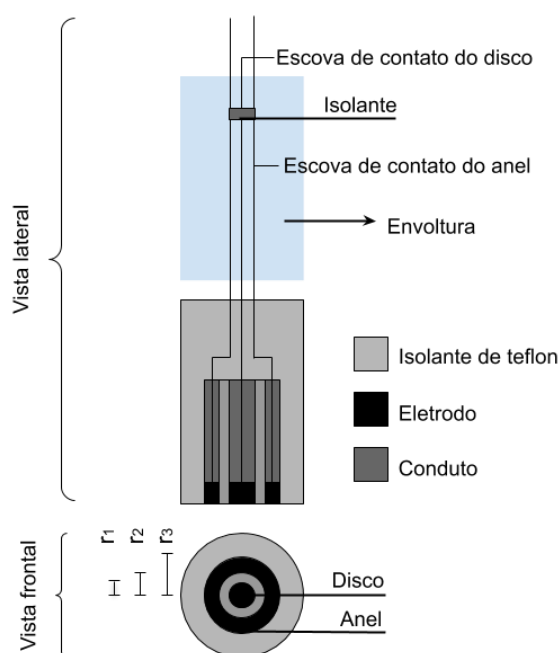
Figura 28 - Conexão do equipamento ao potenciostato



O compartimento principal está ocupado com o EDAR no centro. O EDAR consta de dois eletrodos rotatórios concêntricos um disco e um anel, separados por um material isolante que também recobre lateralmente o anel. No equipamento utilizado, o disco é um eletrodo de carbono vítreo e o anel é de ouro embutido num cilindro suporte de politetrafluoroetileno (TEFLON), (MALKO, 2016). O suporte está conectado por uma vara a um rotor que pode aplicar uma velocidade de rotação específica, a conexão elétrica do eletrodo de trabalho é feita por meio de escovas de contato. (Figura 29) A reação a ser estudada neste caso a HER, ocorre no eletrodo interior, do disco, e o produto formado, graças ao fluxo radial durante o giro do sistema, passa ao eletrodo exterior do anel onde faz parte

de outra reação eletrodica, de forma que cada eletrodo pode operar eletronicamente por separado. (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012) O compartimento principal tem adicionalmente um borbulhador com Argônio para purgar o eletrólito. O leito de gás assegura a saturação com o gás inerte, evitando a difusão de gases atmosféricos. (MALKO, 2016)

Figura 29 - Representação esquemática de um eletrodo de disco anel rotatório. (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012) (SUNG-JAI LEE, SU-IL PYUN, *et al.*, 2008)



O segundo é o eletrodo de referência e está ligado ao eletrodo principal por meio de um capilar Luggin Haber posicionado muito perto do EDAR, para minimizar o erro de resistência da solução, porém uma distância de pelo menos 2,5 vezes o diâmetro do capilar tem que ser conservada. (MALKO, 2016)

O terceiro compartimento é o contra-eletrodo, usado para fazer conexão elétrica com o eletrólito. Neste caso está feito de carbono vítreo separado por um filtro cerâmico, isso com o fim de prevenir que as espécies formadas no contra-eletrodo que sejam eletroquimicamente ativas contaminem o compartimento principal. (MALKO, 2016)

As Figura 27 e Figura 28 mostram a configuração do equipamento, assim como a conexão ao potenciostato que controla o potencial dos eletrodos de trabalho e lê as correntes. Como mencionado anteriormente os eletrodos de disco e anel são independentes e os dois potenciais E_D e E_R e duas correntes I_D e I_R tem que ser estudados onde, o subscrito corresponde ao disco e o R corresponde ao anel. Esta técnica permite o estudo de inversão,

ou das reações reversas, por meio das quais são analisadas a natureza e a estabilidade dos produtos obtidos na reação direta, assim como pode subministrar informações sobre produtos intermédios que vem do eletrodo de disco. (SUNG-JAI LEE, SU-IL PYUN, *et al.*, 2008)

Para estudar as equações que governam a EDAR primeiro tem que se considerar o disco interior como uma entidade independente. A primeira equação que deve ser estudada é a do fluxo do reagente J_a

$$J_a = -D_a \nabla C_a - \frac{z_a F}{RT} D_a C_a \nabla \Phi + v C_a \quad (27)$$

O primeiro é o termo difusivo, o segundo migratório (cargas), e o terceiro convectivo. Se assumir que o eletrólito está disponível ilimitadamente o segundo termo é desprezível. Nos outros termos D é o coeficiente de difusão, c é a concentração. O subscripto a corresponde à espécie reagente. v é a velocidade de um elemento de volume. O vetor velocidade v que representa o movimento da solução pode ser representada em coordenadas cilíndricas

$$\dot{v}(r, y, \theta) = \dot{i}_r v_r + \dot{j}_y v_y + \dot{k}_\theta v_\theta \quad (28)$$

e similarmente o gradiente de concentração

$$\nabla c_a = \text{grad } c_a = \dot{i}_r \frac{\partial c_a}{\partial r} + \dot{j}_y \frac{\partial c_a}{\partial y} + \frac{\dot{k}_\theta}{r} \frac{\partial c_a}{\partial \theta} \quad (29)$$

E a variação da concentração com o tempo é dada pela equação

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\nabla \cdot J_a = \text{div } J_a \quad (30)$$

Combinando as equações (27) e (30) e assumindo que D é independente da direção e que por simetria é possível resolver a equação para uma direção é possível fazer um operador laplaciano obtendo-se a equação abaixo:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c_a}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial c_a}{\partial y} \quad (31)$$

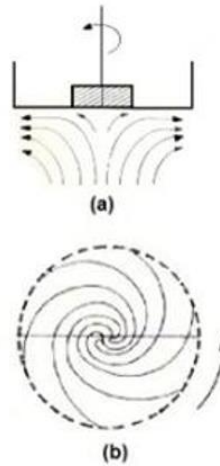
Agora o vetor velocidade é obtido pela equação de conservação do momento de Navier-Stokes para um fluido incompressível

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{d_s} \nabla p + v_s \nabla^2 \cdot v + \frac{f}{d_s} \quad (32)$$

Onde V_s é a viscosidade cinemática da solução e f representa o efeito da convecção natural. Agora, é necessário definir as condições limite. Como em eletroquímica só o estado estacionário é de interesse $\frac{dv}{dt} = 0$. Qualitativamente o fenômeno que ocorre no disco está representado na Figura 30, a força centrífuga arrastra o fluido da superfície do disco

radialmente para fora o vazio gerado no centro permite o reabastecimento por um fluxo normal para a superfície.

Figura 30 - a) Movimento da dissolução que para a superfície do eletrodo rotatório de disco induzido pelo efeito de sucção gerado pelo vácuo criado no centro do disco devido à solução ao interatuar com o disco por fricção, é lançada aos bordos do disco como mostrado em b) (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012)



Agora, assumindo que os efeitos gravitacionais são desprezíveis, $f=0$, as condições limite podem se definir como

$$\text{Quando } y \rightarrow 0 \quad V\phi = \omega r \quad V_r = 0 \quad V_y = 0$$

$$\text{Quando } y \rightarrow \infty \quad V\phi = 0 \quad V_r = 0 \quad V_y = V_L$$

Onde V_L é a velocidade limite com que o fluido flui ao disco na direção y .

De acordo com Karman e Cochran as velocidades podem ser descritas por meio de séries infinitas do termo adimensional, $\gamma = \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{1/2} y$ que particularmente perto da superfície do disco onde as velocidades importantes são V_r e V_y essas séries podem se aproximar a:

$$v_y = (\omega \nu_s)^{1/2} (-a\gamma^2) = -0.51 \omega^{3/2} \nu_s^{-1/2} y^2 \quad (33)$$

$$v_r = r\omega(a\gamma) = 0.51 \omega^{3/2} \nu_s^{-1/2} r y \quad (34)$$

Agora, como tinha sido mencionado antes, o sistema está em estado estacionário e as variáveis não mudam com o tempo, por isso a equação de convecção difusão em coordenadas cilíndricas pode ser escrita como

$$v_r \left(\frac{\partial c_a}{\partial r} \right) + \frac{v_\theta}{r} \left(\frac{\partial c_a}{\partial \theta} \right) + v_y \left(\frac{\partial c_a}{\partial y} \right) = D_a \left[\frac{\partial^2 c_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_a}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial \theta^2} \right) \right] \quad (35)$$

E as condições limite são

Quando $y \rightarrow 0$	$c_a^{y=0} = 0$
Quando $y \rightarrow \infty$	$\lim_{y \rightarrow \infty} c_a = c_a^\infty$

Devido a simetria C_a não é função de θ , e de acordo com a equação 7, v_y não depende de r , e substituindo v_y , a equação 9 fica como

$$\frac{\partial^2 c_a}{\partial y^2} = -\frac{y^2}{B} \frac{\partial c_a}{\partial y} \quad (36)$$

Onde

$$B = D_a \omega^{-3/2} \frac{v_s^{1/2}}{0.51} \quad (37)$$

Essa equação pode ser resolvida por integração, primeiro de Y_0 a Y , e depois de acordo com a concentração de 0 até C_a quando y tende a infinito c_a^∞ , resultando em:

$$c_a^\infty = \left(\frac{\partial c_a}{\partial y} \right)_{y=0} 0.8934 \left(\frac{3D_a \omega^{-3/2} v^{1/2}}{0.51} \right)^{1/3} \quad (38)$$

A corrente I [A] é o fluxo na superfície do eletrodo que é

$$I = z_a F A_{ea} D_a \left(\frac{\partial c_a}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (39)$$

Onde A_{ea} é a área eletroquimicamente ativa.

Agora é possível achar a corrente em condições limite com a equação de Levich

$$I = z_a F A_{ea} D_a \left(\frac{\partial c_a}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (40)$$

$$I_L = z_a F A_{ea} \left(\frac{D_a}{\delta_0} \right) c_a^\infty \quad (41)$$

Onde δ_0 [cm] é a espessura da camada de difusão que para o eletrodo de disco é

$$\delta_0 = 1.61 D_a^{1/3} \omega^{-1/2} v_s^{1/6} \quad (42)$$

E para condições não limite integrando

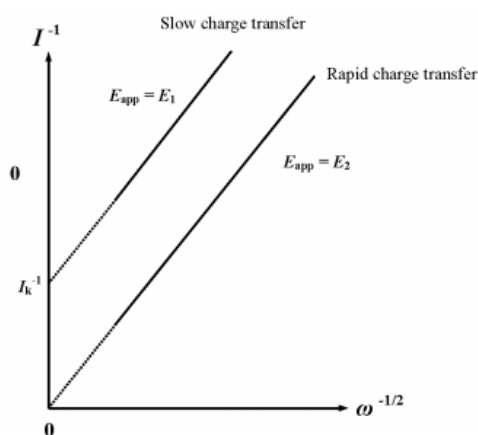
$$c_a^\infty - c_a^{y=0} = \left(\frac{\partial c_a}{\partial y} \right)_{y=0} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{y^3}{3B}\right) dy \quad (43)$$

$$I = 0.62 z_a F A_{ea} D_a^{2/3} \omega^{1/2} v_s^{-1/6} (c_a^\infty - c_a^{y=0}) \quad (44)$$

$$I = I_L \left(\frac{c_a^\infty - c_a^{y=0}}{c_a^\infty} \right) \quad (45)$$

Agora, ao construir o gráfico de I vs $\omega^{-1/2}$ existe um desvio do coeficiente linear, o que mostra um passo cinético envolvido na reação da transferência de carga. Por exemplo para uma reação reversível a corrente do disco é:

Gráfico 36 - Gráfico de Koutecky-Levich no potencial E_1 aplicado, onde a taxa de transferência de carga é lenta o suficiente para atuar como fator limitante e a E_2 onde a transferência de carga é muito rápida na região de limite de corrente. (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012)



$$I_D = z_\alpha F A_{ea} k_f(E) c_a^{y=0} \quad (46)$$

Com

$$k_f(E) = k^0 \exp\left(\alpha z_\alpha \frac{F\eta}{RT}\right) = k^0 \exp\left\{\frac{-\alpha z_\alpha F(E - E_{eq})}{RT}\right\} \quad (47)$$

Onde k^0 [cm s⁻¹] é a constante de equilíbrio da reação $O + ze \rightarrow R$, α é o coeficiente de transferência para a redução adimensional, e η é o sobre potencial em Volts, ou seja, a diferença entre o potencial E do eletrodo e o potencial em equilíbrio E_{eq} . Com o que a corrente é

$$I = z_\alpha F A_{ea} k_f(E) c_a \left[1 - \left(\frac{I}{I_L}\right)\right] \quad (48)$$

E finalmente, organizando e definindo

$$I_k = z_\alpha F A_{ea} k_f(E) c_a^\infty \quad (49)$$

Que representa a corrente em ausência de efeitos de transferência de massa.

Agora é possível relacionar a corrente com a atividade cinética e a transferência de massa pela equação de Koutecky–Levich

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_L} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{0.62z_a F A_{ea} c_a^\infty D_a^{2/3} v_s^{-1/6} \omega^{1/2}} \quad (50)$$

Onde I é constante quando I_k é muito grande, e curva no caso contrário. A determinação de I_k a vários potenciais permite conhecer o valor de K_0 e α . (SUNG-JAI LEE, SU-IL PYUN, *et al.*, 2008)

Agora, como foi mencionado antes o disco e o anel têm comportamento independente, para a geometria de disco anel, a camada de difusão de Nernst está representada por

$$\delta_N = \frac{1.61 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} (r_3^3 - r_2^3)^{1/3}}{r_1} \quad (51)$$

Onde r_2 e r_3 são os raios internos e externos do anel, respectivamente.

6.1.1.1. Experimentos de coleção

Agora, para explicar a relação entre o eletrodo de disco e o de anel tem que se considerar a sucessão das reações no eletrodo de disco central



O que mostra que o produto intermediário R_1 pode reagir para formar R_2 . Se R_1 não é transformado suficientemente rápido, chega ao anel onde é possível estudar a quantidade de R_1 que não reagiu e estabelecer a constante de reação. (SUNG-JAI LEE, SU-IL PYUN, *et al.*, 2008),

Para o sistema de anel com raio interior r_2 e exterior r_1

a transferência de massa pode ser descrita pela equação

$$v_r \left(\frac{\partial c_a}{\partial r} \right) + v_y \left(\frac{\partial c_a}{\partial y} \right) = D_a \left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial y^2} \right) \quad (54)$$

Considerando estado estacionário, do mesmo jeito que para o eletrodo de disco a equação é independente de θ pela simetria, e o termo difusivo na direção radial é desprezível respeito do termo convectivo. Agora, no disco ocorre a reação x_1 , a um potencial E_D e produz uma corrente I_D , e E_R é mantido a um potencial positivo o suficiente para que R_1 retorne para O com concentração de R_1 na superfície de 0. Introduzindo os valores das velocidades

$$r \left(\frac{\partial c_R}{\partial r} \right) - y \left(\frac{\partial c_R}{\partial y} \right) = \left(\frac{D_R}{B} \right) \frac{1}{y} \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial y^2} \right) \quad (55)$$

Com condições limite

No disco ($0 \leq r \leq r_1$) o fluxo da espécie R, relacionado com a espécie O pela equação de conversão

$$D_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial r} \right) = -D_o \left(\frac{\partial c_o}{\partial y} \right) \quad (56)$$

E similar ao resultado da equação

$$\left(\frac{\partial c_r}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{-I_D}{xFA_{ea}D_R} = \frac{-I_D}{\pi r_1^2 zFD_R} \quad (57)$$

Na região isolada não tem fluxo de corrente, por isso ($r_1 \leq r \leq r_2$):

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial y} \right)_{y=0} = 0 \quad (58)$$

No anel, entre ($r_2 \leq r \leq r_3$) em condições de corrente limitante

$$c_R^{y=0} = 0 \quad (59)$$

A corrente sobre o anel vem dada por

$$I_{an} = nFD_R 2\pi \int_{r_2}^{r_3} \left(\frac{\partial c_R}{\partial y} \right)_{y=0} r dr \quad (60)$$

Depois de tratamento matemático o resultado é que a corrente I_R está relacionada com I_D pela eficiência de coleta N

$$N = \frac{-I_R}{I_D} \quad (61)$$

Onde $Z_r = -Z_D$ indicando o número de partículas que reagiram em D e alcançaram R e foram detectadas. Especificamente para a reação de hidrogênio podemos retornar à reação de HER ocorreria no disco, e a reação de oxidação de hidrogênio ocorreria no anel. (GONZÁLEZ-VELASCO, 2012).

Tabela 16 - Reação de HER e sua reação inversa HOR em meio ácido e básico

	EM MEIO ÁCIDO	EM MEIO ALCALINO
HER	$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
HOR	$H_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$

Como nesse caso o número de elétrons transferidos no anel e no disco é o mesmo, a eficiência de coleta da equação é mantida, O valor da eficiência de coleta depende só da

geometria do eletrodo, ou seja, depende de r_1 , r_2 , r_3 e é independentemente de ω , D_o , D_R (Onde o subscrito O corresponde a espécie oxidada e R à espécie reduzida).

Se o valor de N for independente dos valores de I_D e ω , é possível saber se o produto ou intermediário formado sobre o eletrodo de disco é estável. Se R reage muito rápido, durante o intervalo de tempo que demora em ser transportado desde o disco até o anel se perde por reação uma parte, desta maneira, o valor da eficiência de coleta é menor que o característico do dispositivo; anel utilizado e vai depender de I_D , ω e R.

6.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância é uma medida de oposição que apresenta um circuito quando é submetido a uma tensão. Esta pode ser vista como uma “resistência”, conceito parecido no sentido da lei de Ohm, onde ambos representam uma diferença de potencial, através de um fio, dividido pela magnitude do fluxo de corrente, isto é:

$$R = \frac{V}{I} \quad (62)$$

Onde V é a voltagem que tem sido tratada anteriormente como potencial E, e I é a corrente. A impedância é o termo usado para falar de resistores não metálicos incluindo as concernentes a interfaces eletrodo/eletrólito como é o caso do sistema estudado. Neste tipo de “resistência” ademais da mudança na magnitude do potencial, existe um câmbio no ângulo no qual a corrente conduz a voltagem chamada *diferença de fase*. Esse ângulo refere-se à magnitude

$$\omega t \quad (63)$$

Onde $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência da corrente alternada aplicada ao sistema, t é o tempo de um dos ciclos e as oscilações sinusoidais da corrente aplicada ao sistema, esse ângulo chamado ângulo de fase ϕ , que vai de 0° quando está em fase, até 90° quando a voltagem de corrente leva o ângulo de fase à voltagem por $\omega t = \frac{\pi}{2}$. (BOCKRIS, 2007)

A impedância representada pela Z, usualmente tem uma parte em números imaginários $j = (\sqrt{-1})$ e uma parte real, porém a parte imaginária não carece de sentido físico. Isto pode ser explicado assim: o potencial da corrente alternada é definido pela equação

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (64)$$

A variação de desde 0 até 360° corresponde à rotação do vetor e quando está fora de fase, a relação de E por t para uma frequência constante dada que representa o sinal de onda. Esse sinal de onda pode ser representado matematicamente também pela equação

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (65)$$

E pelo teorema de Morrie

$$E = E_0(\cos \omega t + j \sin \omega t) \quad (66)$$

Onde a componente imaginária refere-se a parte que está fora de fase 90°. (BOCKRIS, 2007)

A medida da impedância permite conhecer os valores de resistência, capacitância e resistência à transferência de carga, do sistema eletrolítico. Para essa análise, é necessário que o sistema esteja fixo em estado estacionário, seja a corrente ou potencial constante, e depois seja sujeito a um sinal excitação sinusoidal de frequência variável, que de novo pode ser de corrente ou potencial. O sinal aplicado deve ser pequeno o suficiente para assegurar um comportamento linear do sistema, mas ainda deve produzir uma resposta significativa. Assim, o potencial com a perturbação pode ser representado por: (MALKO, 2016)

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (67)$$

Que produz uma perturbação de corrente

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad (68)$$

E vice versa, onde o subscrito 0 mostra o estado estacionário, $\omega[s^{-1}]$ é a frequência e o tempo $t[s]$, E é o módulo de potencial, I é a amplitude do módulo de corrente e o ângulo de fase ϕ [°]. Para um circuito eletroquímico, a impedância é a função de transferência entre o potencial de entrada e a corrente de saída (MALKO, 2016)

$$Z(\omega) = \frac{\Delta \bar{E}(\omega)}{\Delta \bar{I}(\omega)} \quad (69)$$

Onde $\Delta \bar{E}(\omega)$ é a transformada de Laplace da função de saída de potencial $\Delta \bar{I}(\omega)$ o equivalente para a função de entrada de corrente. O módulo pode ser definido como (MALKO, 2016):

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Re Z(\omega)^2 + ImZ(\omega)^2} \quad (70)$$

e o ângulo de fase entre os sinais e dado por (MALKO, 2016):

$$\phi = \arctan \left[\frac{ImZ(\omega)}{ReZ(\omega)} \right] \quad (71)$$

Agora, como foi mencionado anteriormente a impedância está formada por uma parte real e uma imaginária, isto é, porque realmente está formada por uma parte resistiva e uma capacitiva, como foi falado no começo um elemento resistivo não tem mudança de fase, por isso a impedância de um resistor é a resistência mesma, (MALKO, 2016)

$$Z(\omega) = R \quad (72)$$

E a resposta de corrente para a parte alterna um elemento resistor é dada por:

$$\Delta I(t) = \frac{\Delta E}{R} \sin(\omega t) \quad (73)$$

agora, a impedância de um capacitor terá a forma seguinte:

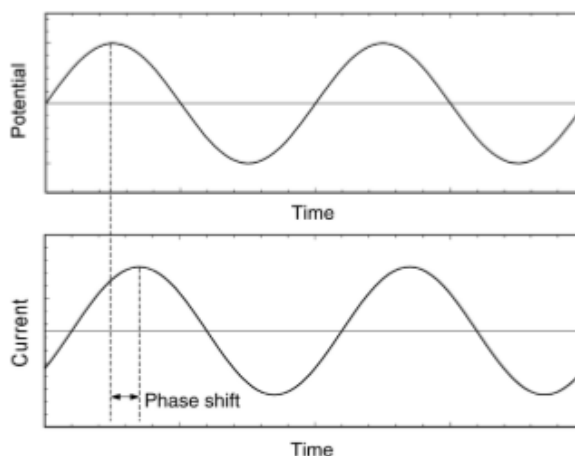
$$Z(\omega) = -\frac{j}{\omega c} \quad (74)$$

E a resposta de corrente

$$\Delta I(t) = \Delta E C \omega \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (75)$$

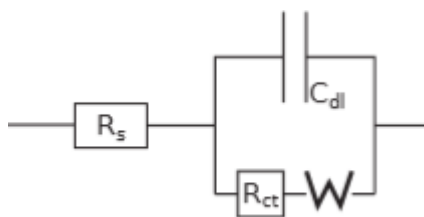
Onde C é a capacitância em faraday [F]. Um capacitor puro estará defasado por $\phi=90^\circ$, e teria só componente imaginária. (MALKO, 2016) Adicionalmente, é possível ver da equação (72) que a impedância de uma resistência é independente da frequência, pelo contrário a impedância de um capacitor depende da frequência, assim quando $\omega \rightarrow 0$, a impedância capacitiva é infinita e quando $\omega \rightarrow \infty$ é desprezível. (FULLER; e HARB, 2018)

Gráfico 37 - Ilustração da entrada de um sinal de tensão e o sinal de saída mostrando a diferença de amplitude e a defasagem. (FULLER; e HARB, 2018)



Um sistema eletroquímico pode ser representado por um circuito composto por vários elementos capacitivos e resistivos, exemplo mais simples foi proposto por Randles-Erschler, para uma meia reação faradaica e pode ser representado como segue na figura (FULLER; e HARB, 2018)

Figura 31 - Circuito Randles-Erschler. Representação do circuito para meia reação eletroquímica faradaica (FULLER; e HARB, 2018)



A resistência da solução pode ser representada por um elemento resistivo R_s do mesmo jeito que a transferência de carga eletroquímica R_{ct} e a dupla camada pode ser representada por um elemento capacitivo C_{dc} .

A **resistência da solução** depende da concentração do eletrólito, e a dimensão da célula eletroquímica, está representada por

$$R_s = \frac{L}{\kappa A} \quad (76)$$

Onde κ é a resistência específica da solução [Ω/cm], L é a altura do eletrólito e A a área, considerando um eletrólito num recipiente cilíndrico.

A **resistência da Interface**, quando a corrente alterna à qual é submetido é pequena, (5mV), pode ser vista como a região linear na relação corrente - sobre potencial, e a resistência quedaria definida por

$$R_{ct} = \frac{RT}{i_0 F} = \frac{0.026}{i_0} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (77)$$

A **impedância de Warburg, (W)** representa a impedância da massa de transporte de uma reação redox, tomando em conta os efeitos da concentração no eletrodo, e um fluido estancado pode ser representada por:

$$Z_\omega = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (78)$$

Onde σ é uma constante definida pela concentração e os coeficientes de difusão dos reagentes, como é visível Z_ω é dependente da frequência, e introduz uma mudança de fase de 45° . (FULLER; e HARB, 2018)

Os desvios das condições individuais que podem ser causadas por inhomogeneidades na superfície, alta porosidade, espécies secundárias são chamadas de **elementos de fase constante** (CPE por siglas em *inglês constant phase elements*). (MALKO, 2016)

$$Z_Q = \frac{1}{Q^0(j\omega)^\rho} \quad (79)$$

O circuito Randles-Erschler, conduzirá a uma resposta da combinação dos elementos unitários, que pode ser representada de várias maneiras uma é a gráfica de impedância real $\text{Re}Z(\omega)$ vs Impedância Imaginária $-\text{Im}Z(\omega)$ (porque a parte imaginária geralmente é negativa) denominado diagrama de Nyquist, e permite a fácil identificação de elementos resistivos capacitivos e de transporte de massa, no diagrama cada ponto medido é o resultado de Z a uma frequência escolhida. Do lado esquerdo estão as frequências altas e do lado direito as baixas. (FULLER; e HARB, 2018), (MALKO, 2016)

Em altas frequências, o potencial oscila em velocidades muito altas respeito do tempo requerido para carregar, ou seja, o tempo de carregamento é desprezível, isto quer dizer que não opõe resistência ao passo de corrente nem à resistência cinética, que está em paralelo com o capacitor (ver Gráfico 38). O primeiro coeficiente linear corresponde ao momento que é o valor da resistência do circuito é igual a resistência Ôhmica que corresponde ao valor da resistência da solução R_s . A frequências mais baixas, o tempo de ciclo é comparável com o tempo de carga da dupla camada, tanto o capacitor como as resistências faradaicas cinéticas são importantes e o sistema retorna o semicírculo com o câmbio de fase causado pelo capacitor. O valor de inflexão no topo do semicírculo está relacionado com a frequência máxima, pela constante de tempo (FULLER; e HARB, 2018), (MALKO, 2016)

$$\tau = R_{tc}C_{dc} \quad (80)$$

E

$$\omega_{max} = \frac{1}{\tau} \quad (81)$$

Por isso um semicírculo maior representa uma reação com maior dificuldade para acontecer. Em caso de existir um desvio do comportamento ideal, um CPE pode ser usado no lugar de um capacitor. (FULLER; e HARB, 2018),(MALKO, 2016)

Gráfico 38 - Diagrama de Nyquist de uma célula eletroquímica que contém um eletrodo de trabalho num eletrólito que contém espécies eletroativas e coincide com o circuito equivalente de Randles mostrado a direita (BEHZAD REZAEI e NEDA IRANNEJAD, 2019)

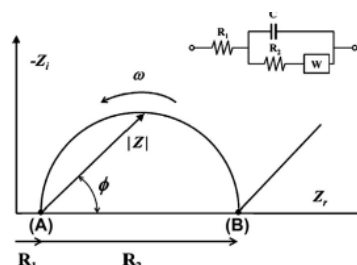
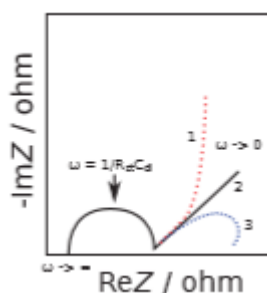


Gráfico 39 - Diagrama de Nyquist com diferentes interpretações de resultados de camada catalítica (MALKO, 2016)

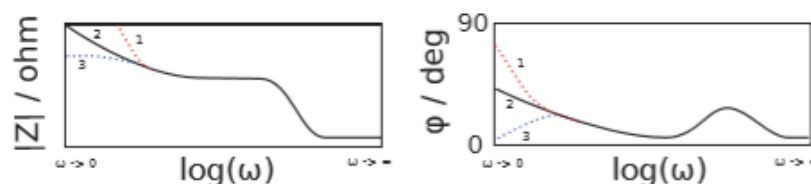


A frequências muito baixas, tempos de ciclo prolongados, os tempos de carga e descarga do capacitor são relativamente curtos e não contribuem ao comportamento geral, aqui, toda a corrente flui através das resistências faradaicas e ôhmicas, a resistência de transferência de massa W começa a ser evidente, no circuito está em série com R_{tc} . Numa reação com uma camada de difusão crescente, por exemplo, sem convecção forçada a resposta do diagrama será uma linha a 45° , como o traço 2 do diagrama, se a solução tem uma camada de difusão fixa, será evidente um novo semicírculo como no traço 3, e se a camada de difusão tem uma espessura fixa e adicionalmente não tem reagentes fora da barreira, a impedância de transporte de massa tenderá a 90° e a impedância total aumentará. (FULLER; e HARB, 2018), (MALKO, 2016)

Outra forma de representar a resposta da impedância são os diagramas de Bode, aqui o logaritmo da frequência $\log(\omega)$ é representado como a variável independente e o ângulo de fase ϕ e a magnitude da impedância $|Z(\omega)|$ são representados em diagramas diferentes sobre o eixo das ordenadas, com estes gráficos o importante é que a frequência, ou o tempo

característico, equivalente para diferentes processos é marcada por uma mudança na magnitude e ângulo de fase. Com estas ferramentas é possível identificar um circuito equivalente para o sistema, e se a resposta pode ser ajustada ao mesmo, os parâmetros respectivos podem ser identificados. (FULLER; e HARB, 2018), (MALKO, 2016)

Gráfico 40 Gráficos de Bode (MALKO, 2016)



6.1.3. TOF (Frequência de rotação)

De acordo com o *Goldbook* da IUPAC, a frequência de rotação, comumente chamada de número de turnover, N , é definida, na catálise enzimática, como moléculas que reagem por sítio ativo em unidade de tempo. A TOF é então, uma medida da eficiência instantânea de um catalisador, calculada como a derivada do número de rotações do ciclo catalítico em relação ao tempo por sítio ativo, em uma concentração tão baixa do catalisador que exibe infinito comportamento de diluição e os reagentes e produtos estão (se possível) em regime de saturação. Todas as condições de influência, como as concentrações e temperatura devem ser devidamente declaradas. (KOZUCH e MARTIN, 2012)

6.1.3.1. TOF como valor instantâneo

Ao descrever matematicamente este conceito a TOF é a derivada do número de *turnovers* N com respeito do tempo t . Por exemplo, se a TOF tem uma dependência linear do reagente R (cinética de primeira ordem) a expressão ficaria como:

$$TOF = \frac{dN}{dt} = TOF^o - \frac{[R]}{c^o} \quad (82)$$

Onde TOF^{o1} é a TOF padrão, medida a concentração de R igual a 1M, que corresponde a c^o , concentração padrão 1M que mantem a TOF com unidades de frequência. Baixo estas condições, um valor de TOF inequívoco é possível só quando é declarado a partir de uma derivada instantânea a uma concentração específica, e em uma análise experimental,

¹ A frequência de rotação padrão, TOF^o , é o TOF medido em uma concentração padrão hipotética de 1 M de reagentes e produtos (ou 105 Pa no caso de gases) a 273,15 K, em regime de estado estacionário e com todo o catalisador ativo. Todas as condições de influência devem ser devidamente declaradas, como o solvente e os co-catalisadores. (KOZUCH e MARTIN, 2012)

a TOF deve ser considerada como a inclinação da curva do gráfico de turnovers *versus* tempo. Esta definição instantânea também resolve outros problemas, como o fato de que existe uma ativação e uma desativação nos processos que não pode ser atestada numa medida média (KOZUCH e MARTIN, 2012)

6.1.3.2. TOF a diluição infinita

Um catalisador é tipicamente usado em baixa carga, por isso pode ser considerado infinitamente diluído para propósitos práticos. (KOZUCH e MARTIN, 2012)

6.1.3.3. TOF em regime de saturação

Em catálise heterogênea, a fração de superfície coberta. É uma das variáveis mais importantes, informações cinéticas importantes podem ser obtidas considerando baixa e alta cobertura, usualmente aplicando isoterma de Langmuir. Contudo, a menos que um “regime de saturação” seja alcançado, será complicado alcançar uma TOF útil para fins de comparação;

Uma cinética de saturação não indica que a TOF será totalmente independente da concentração de reagentes e produtos, de acordo com o modelo de Michaelis-Menten, que considera um reagente só, a saturação indica ordem zero em essas espécies, porém, alcançar esta situação em algumas reações é impossível, e ainda se mais reagentes são consumidos em outras etapas de reação, pode ser provado que a TOF provavelmente dependerá de outros reagentes sem importar que tão grandes sejam suas concentrações. (KOZUCH e MARTIN, 2012)

Como exemplo, pode ser tomado um sistema em estado estacionário cujo mecanismo consta de duas etapas irreversíveis



A TOF para este sistema seria

$$TOF = \frac{k_1 k_2 [R]}{k_2 + k_1 [R]} \quad (83)$$

Se é alcançado um regime de saturação, ou seja a concentração de R é muito alta

$$TOF_{SAT} = k_2 \quad (84)$$

Que é o cenário desejado de ordem zero. Porém, se k_2 é muito alta com respeito a k_1 alcançar a saturação será impossível, e a TOF será

$$TOF = k_1[R] \quad (85)$$

6.1.3.4. Calculo da TOF para os catalisadores estudados

Para calcular a TOF de um sistema eletroquímico basta considerar que a taxa de reação pode ser relacionada com os elétrons transferidos na reação e como consequência com as densidades de correntes produzidas. Uma equação que mostra esta relação é:

$$i \left[\frac{A}{g} \right] = F \left[A \cdot \frac{s}{mol} \right] \times TOF \left[\frac{1}{\text{Sitio eletrónico.s}} \right] \times MSD \left[\frac{Mol}{g} \right]$$

Onde i é a densidade de corrente gravimétrica a um potencial dado, TOF é a frequência de turnover em elétrons por sitio ativo por segundo, F é a constante de Faraday, e MSD a densidade gravimétrica de sítios ativos. Reacomodando os termos podemos obter TOF como (MALKO, KUCERNAK *et al.*, 2016):

$$TOF = \frac{\Delta i}{F \times MSD}$$

Quando os valores são medidos tomando em conta a massa de catalisador. Porém, estes valores são expressados com maior frequência em termos de área do catalisador

$$TOF = \frac{j N_A}{a F n \times ECSA}$$

Onde j é a densidade de corrente, N_A é o número de Avogadro a é o número de elétrons reagindo e ECSA é a área eletroquimicamente ativa.

6.1.4. Area Eletroquimicamente Ativa (ECSA)

Para aplicar uma normalização da corrente vs a área de superfície cataliticamente ativa para permitir a comparação entre os diferentes catalisadores, mesmo que o "sítio ativo" possa se tornar ambíguo no caso de duas reações distintas. A abordagem mais comum e direta é a normalização vs a área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) medindo a capacitância de camada dupla (C_{dl}) E em torno do potencial E , que se espera escalar com o ECSA de acordo com (VOS, LIU, *et al.*, 2019):

$$ECSA = \frac{(C_{dl})_E}{C_{dl}^*} \quad (86)$$

Onde C_{dl}^* é a capacitância específica por área de superfície do material. $(C_{dl})_E$ pode ser determinada a partir do coeficiente angular da corrente de carga da dupla camada versus a taxa de varredura. Infelizmente, a determinação precisa de ECSA é um problema persistente ao longo da eletrocatalise, por quatro razões principais: (i) valores precisos de C_{dl}^* geralmente não existem, (ii) $(C_{dl})_E$ deve ser medido em uma região completamente livre de processos faradaicos, (iii) $(C_{dl})_E$ pode ser afetada pela condutividade do material

(iv). A determinação de $(C_{dl})_E$ não é um método de titulação de superfície química seletiva, de modo que seu valor pode realmente não ser a melhor medida da ECSA. (VOS, LIU, *et al.*, 2019). Quando as medições são feitas por capacitância, a $(C_{dl})_E$ deve ser medida no mesmo potencial para todos os materiais, considerando que podem existir variações para os materiais na faixa de potencial escolhido. Também, é recomendado fazer as medições de C_{dl} em potencial de circuito aberto, mas mesmo assim os resultados podem cair na área de pseudocapacitância.

Outros autores recomendam modelagem de impedância eletroquímica para medir a capacitância de adsorção de intermediários ou adsorbatos similares aos de reação, como exemplo uma estimativa do ESCA, para a quantificação de sítios ativos para ORR feita com nitrito para catalisadores do mesmo tipo dos sintetizados neste trabalho com ferro. Porém, esta metodologia não permite uma quantificação acertada de todos os sítios ativos deste trabalho, outros métodos precisam ser desenvolvidos para os diferentes metais e reações. (VOS, LIU, *et al.*, 2019) (MALKO, KUCERNAK *et al.*, 2016)

6.1.5. Eficiência

A eficiência da célula pode ser considerada de duas formas, a primeira é a eficiência de Faraday (FE) que é a relação entre o número de moles de hidrogênio produzidas e o número de moles de moléculas de hidrogênio produzidas teoricamente. Que para efeitos práticos fica como moles de hidrogênio produzidas por carga consumida.

$$FE = \frac{M_{H_2} * F * n}{i} \quad (87)$$

Onde FE corresponde à eficiência faradaica, F é a constante de Faraday, i é a corrente elétrica e n é o número de elétrons necessários para formar um mol de Hidrogênio, que para a eletrólise da água é dois. Se a eficiência faradaica fosse do 100%, cada elétron liberado pela oxidação da água seria transferido a um próton para produzir hidrogênio. Na prática isso não é possível devido a processos eletroquímicos secundários, degradação dos componentes da célula eletroquímica entre outros fenômenos.

A eficiência energética da célula é medida pela energia que é possível produzir com o hidrogênio produzido pela célula usando o poder calorífico superior do hidrogênio (PCS_{H_2}) e dividendo pela energia consumida pela célula

$$\eta_{ef} = \frac{\text{moles de hidrogenio produzidas} * PCS_{H_2}}{I * V * t} * 100 \quad (88)$$

Onde I é a corrente da célula, V a voltagem e t o tempo durante o qual as moles de hidrogênio foram medidas. Os sistemas comerciais geralmente expressam a eficiência do

sistema em termos de energia requerida para produzir um metro cúbico de hidrogênio em condições normais. (LETCHER, 2016) Alguns exemplos são mostrados a seguir

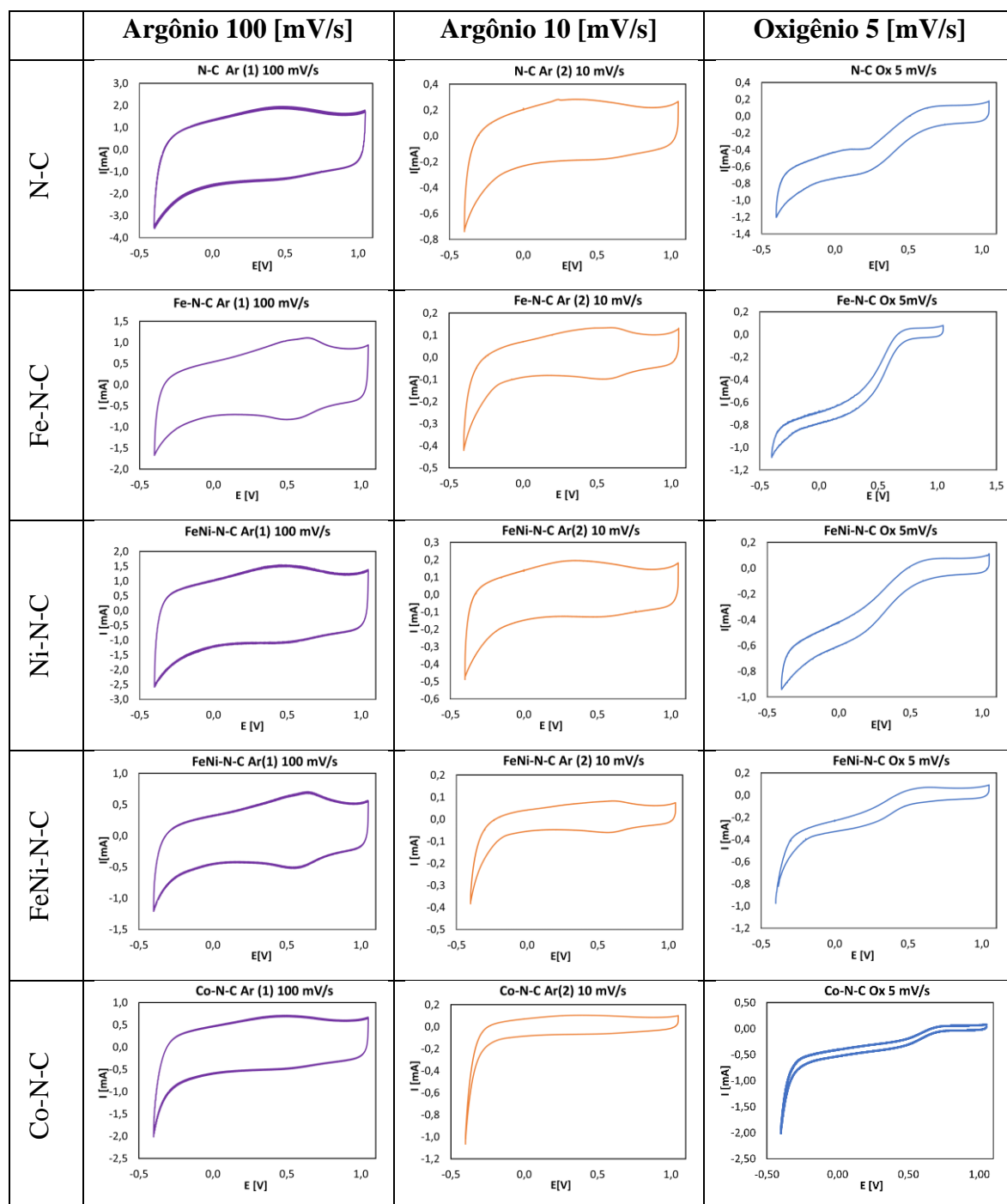
Tabela 17 - Eficiência de alguns eletrolisadores comerciais (LETCHER, 2016)

Produtor	Produto	Eficiência do sistema [kW h] [Nm³]⁻¹	η_{sys} [%]
Hydrogenics	HyLYZER™	6,7	53
Pronton OnSite	Hogen® S-series	6,7	53

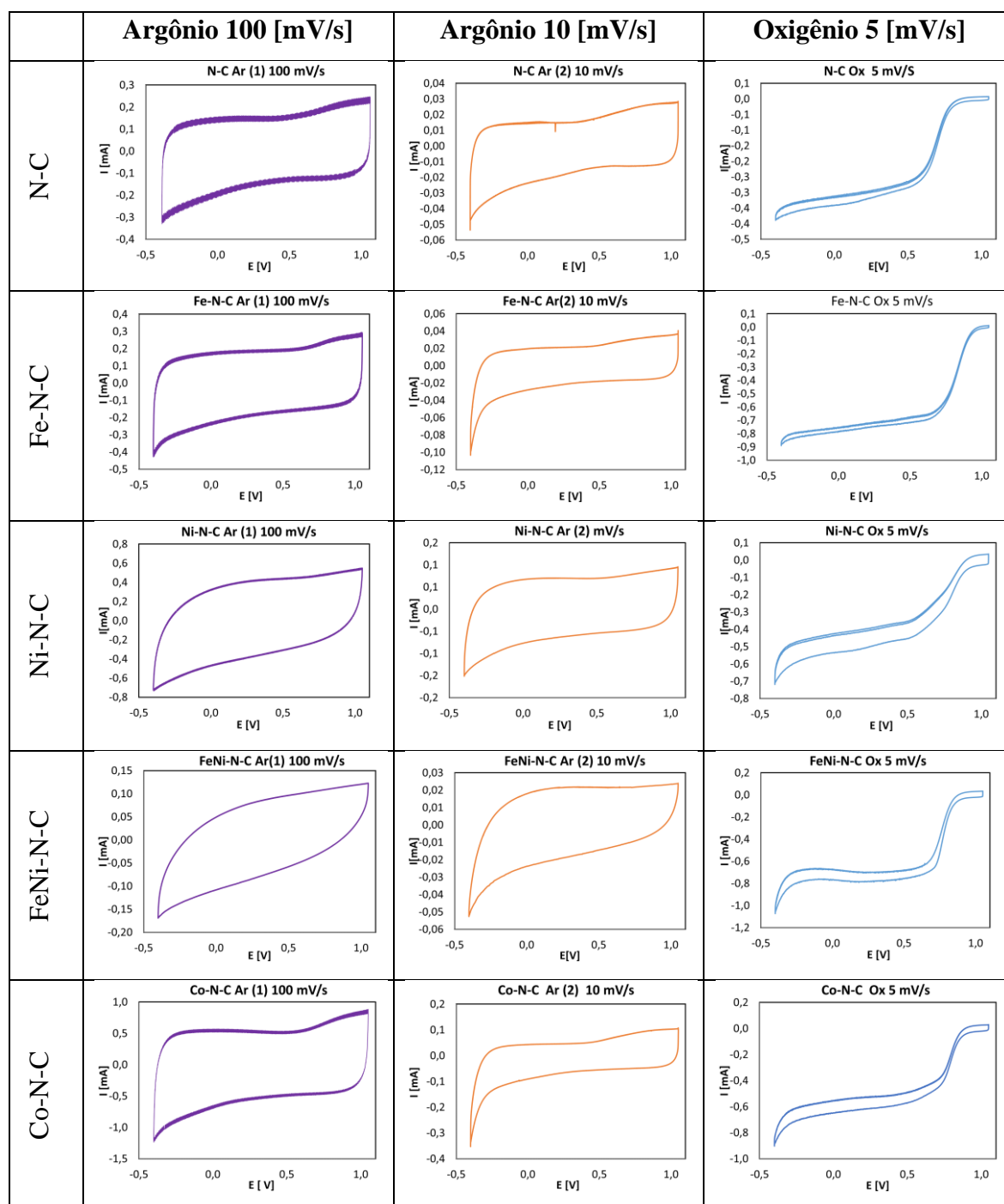
6.2. Resultados do condicionamento, voltamogramas cíclicos

6.2.1. Camada 1

6.2.1.1. Em meio ácido

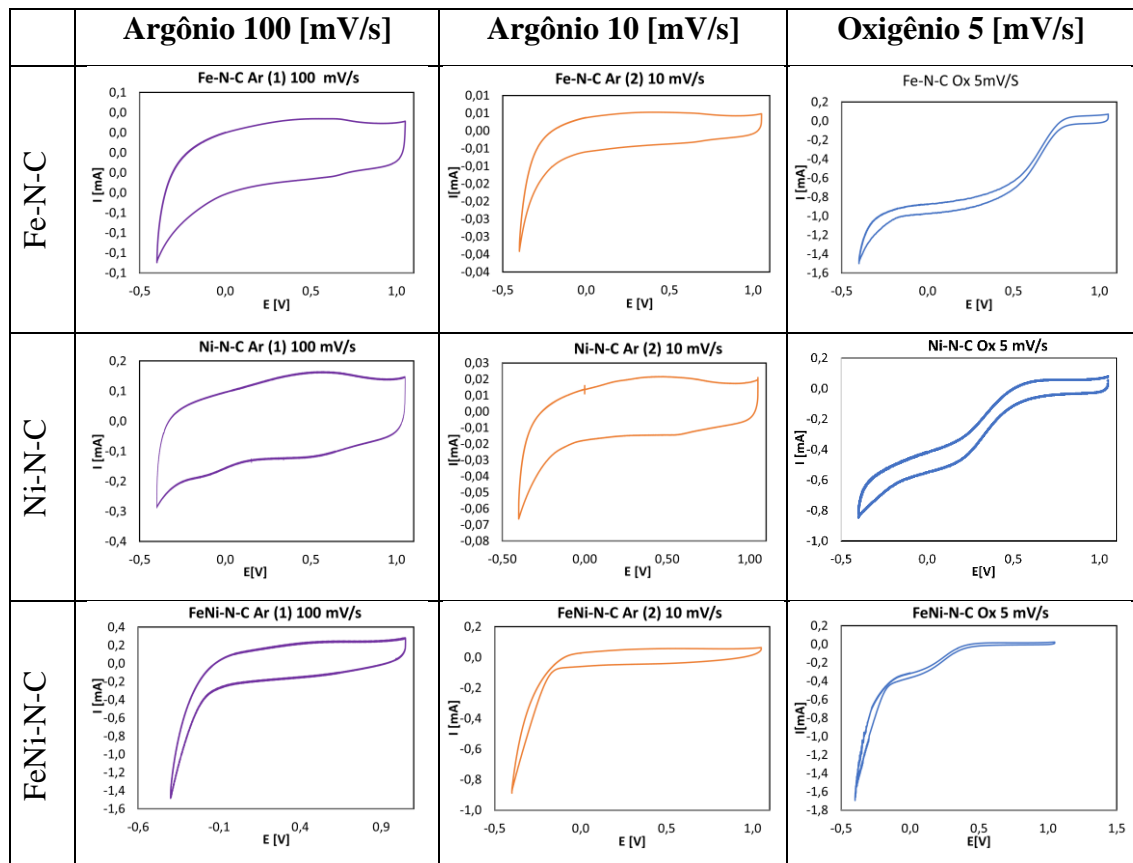


6.2.1.2. Em solução 0,5 M NaCl

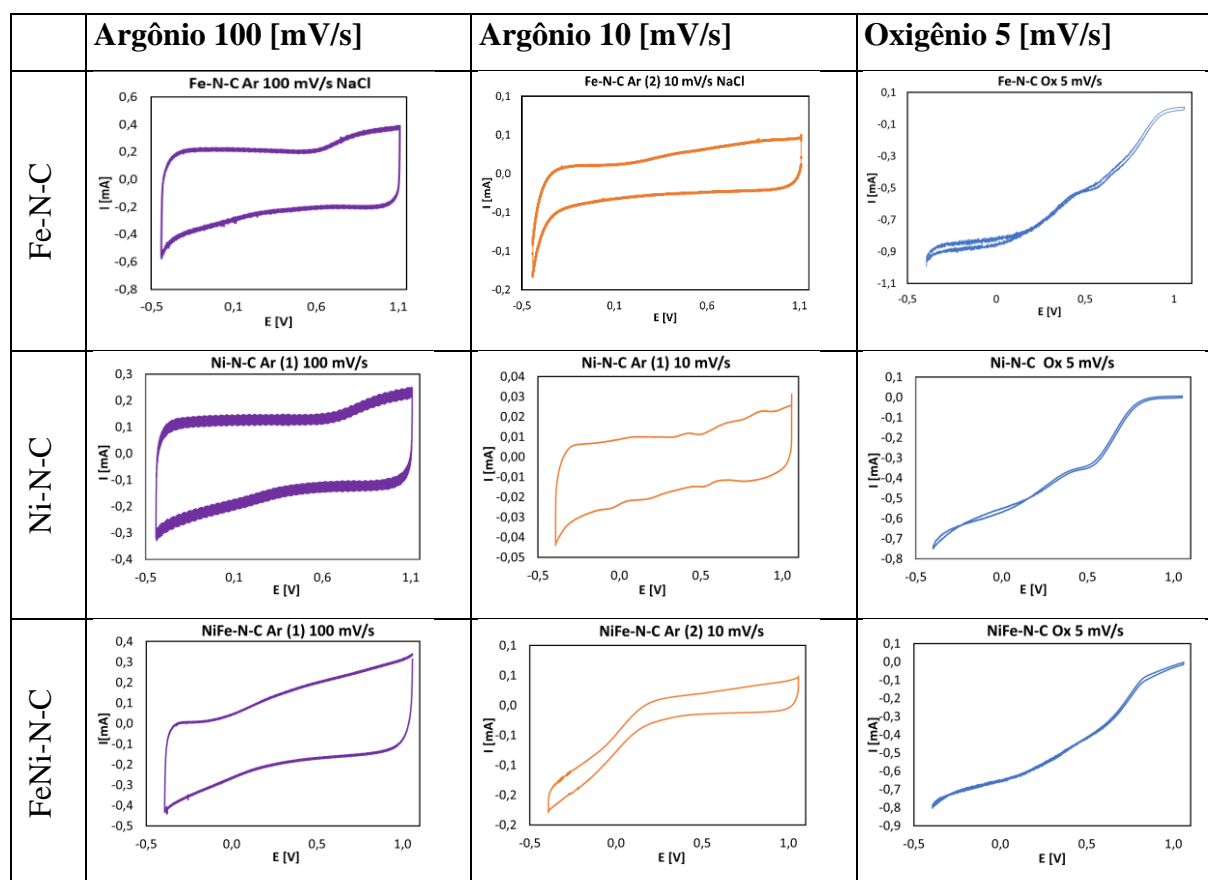


6.2.2. Camada 2

6.2.2.1. Em meio ácido



6.2.2.2. Em solução 0,5 M de NaCl



BIBLIOGRAFIA

(EDQM), E. D. F. T. Q. O. M. & H. **EUROPEAN PHARMACOPOEIA - 8th EDITION**. European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare. [S.l.]. 2013.

AL-KHATIB, I. ; ARAFAT, H.. Chemical and microbiological quality of desalinated water, groundwater and rain-fed cisterns in the Gaza strip, Palestine. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1165-1170, 2009.

BARBIR,. Chapter Three - Fuel Cell Electrochemistry. In: BARBIR, F. **PEM Fuel Cells (Second Edition)**. [S.l.]: ACADEMIC PRESS, 2013. Cap. Capitulo 3, p. 33-72.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods Fundamentals and applications**. Segunda. ed. Nova York: Wiley, 2001.

BARD, A. J.; INZELT, G.; SCHOLZ, F. **Electrochemical Dictionary**. Primeira. ed. [S.l.]: Springer, 2008. ISBN ISBN 978-3-540-74598-3. Acesso em: 2020.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I., 1951. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01145a126>>.

BATES, M. K. et al. Composite Ni/NiO-Cr₂O₃ Catalyst for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 119, n. 10, p. 5467–5477, Fevereiro 2015. Acesso em: 2020.

BEHZAD REZAEI; NEDA IRANNEJAD. Electrochemical detection techniques in biosensor applications. In: _____ **Electrochemical Biosensors**. [S.l.]: [s.n.], 2019.

BENNET, J. E. ELECTRODES FOR GENERATION OF HYDROGEN AND OXYGEN FROM SEAWATER. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 5, n. 4, p. 401-408, 1980.

BENNET, V. Is green hydrogen the sustainable fuel of the future? **European Bank for reconstruction and development**, Junho 2020. Disponível em: <<https://www.ebrd.com/news/2020/is-green-hydrogen-the-sustainable-fuel-of-the-future-.html>>. Acesso em: 2020.

BERTUCCIOLI, et al. **Study on development of water electrolysis in the EU**. E4tech Sàrl with Element Energy Ltd for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking. [S.l.]. 2014.

BLAGOJEVIĆ , V. et al. Hydrogen Economy: Modern Concepts, Challenges and Perspectives. In: MINIĆ, **Hydrogen Energy**. Belgrado: IntechOpen, 2012. Cap. 1.

BLUSCH, L. et al. Selective Synthesis and Redox Sequence of a Heterobimetallic Nickel/Copper Complex of the Noninnocent Siamese-Twin Porphyrin. **Inorg. Chem**, v. 53, n. 15, p. 7876–7885, 2014.

BOCKRIS, J. **Modern Electrochemistry 1, 2A, and 2B**. [S.l.]: Springer , 2007.

BRANDON; KURBAN. Clean energy and the hydrogen economy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A, Mathematical, Physics and engineering sciences**, n. The challenges of hydrogen and metals, p. 17, Junho 2017.

BRUIJN, ; JANSSEN, G. PEM Fuel Cell Materials: Costs, Performance and Durability. In: KREUER, K.-D. **Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology**. [S.l.]: [s.n.], 2012. p. 249-303.

BULLIONVAULT. Platinum Price Live Chart. **Bullionvault**, 2020. Disponível em: <<https://www.bullionvault.com/platinum-price-chart.do>>. Acesso em: Dezembro 2020.

CAI, Y.-M.; QIN, Z.-Y.; CHEN, L. Effect of electrolytes on electrochemical properties of graphene sheet covered with polypyrrole thin layer. **Pro Nat Sci-Mater**, v. 21, n. 6, 2011.

CALISE, ; DENTICE D'ACCADI, M.; FERRERO,. **Solar Hydrogen Production**. [S.l.]: Academic Press, 2019. 560 p.

CHATTERJEE, A. K. X-Ray Diffraction. In: CHATTERJEE, A. K. **Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology**. [S.l.]: [s.n.], 2001.

CHEM, S. **Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage**. [S.l.]: Elsevier, 2020.

CHENG, et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. **Nature Communications**, v. 7, n. 13638, Novembro 2016.

CHENG, F. et al. Synergistic action of Co-Fe layered double hydroxide electrocatalyst and multiple ions of sea salt for efficient seawater oxidation at near-neutral pH. **Electrochimica Acta**, 2017.

CHOI, ; DAVENPORT, ; HAILE,. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency. **Energy & Environmental Science**, v. 12, p. 206-215, 2019. Acesso em: 2020.

CHOUA, H.-L.; HWANG, B.-J.; SUN, C.-L. Catalysis in Fuel Cells and Hydrogen Production. In: SUIB, S. L. **New and Future Developments in Catalysis**. [S.l.]: Elsevier, 2013. Cap. 9.

CHOUHAN, N.; RIU, L.-S.; ZHANG, J. **Photochemical water splitting**: Materials and applications. Boca Raton: CRC Press, 2017. ISBN 13: 978-1-4822-3759-7.

CHRONOCOULOMETRY Purpose. Disponível em: <https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/PE/Experimental_Techniques/Chronocoulometry/Purpose.htm>. Acesso em: 07 junho 2020.

CLARENCE, ; BUTLE JR, R. **BRINE ELECTROLYSIS**. [S.l.]: UNITED STATE TENT OFFICE BRINE ELECTROLYSIS, 1954.

CLEVELAND, C. J. History of hydrogen. In: _____ **Concise Encyclopedia of the History of Energy**. [S.l.]: Academic Press, 2009. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=JPjqRIIWHcoC&printsec=frontcover&dq=concise+encyclopedia+of+the+history+of+energy&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwiO7fzeoLvpAhX2HbkGHRt8BnQQ6AEIKDAA#v=onepage&q=hydrogen&f=false>>.

CONGLING HU; LEI ZHANG; JINLONG GONG. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting. **Energy & Environmental Science**, junho 2019.

COTTON,. Discovery Of The Transition Metals. **Britannica**, 2020. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/transition-metal/Discovery-of-the-transition-metals>>.

CRAWFORD, ; THIMSEN, ; BISWASZ,. Impact of Different Electrolytes on Photocatalytic Water. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, p. H346-H351, 2009. Acesso em: 2020.

DANILOVIC , et al. Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts. **Journal of the German Chemical Society**, v. 51, n. 50, p. 12495-12498, Novembro 2012.

DAU, et al. The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis. **ChemCatChem**, v. 2, n. 7, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cctc.201000126>>.

DEDAVID, B. A.; ISSE GOMES,. **Microscopia Eletrônica de varredura**. [S.l.]: ediPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>.

DENG, et al. Iron encapsulated within pod-like carbon nanotubes for oxygen reduction reaction. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 52, n. 1, 2013.

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING AND BIOTECHNOLOGY UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. Undergraduate Teaching Notes, Electrochemistry Fundamentals, 2010. Disponível em: <<https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/research/undergraduate-teaching-notes>>.

DEY, ; MONDAL , ; DEY,. An acetate bound cobalt oxide catalyst for water oxidation: role of monovalent anions and cations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 16, p. 12221--12227, 2014.

DING, et al. Self-sustainable protonic ceramic electrochemical cells using a triple conducting electrode for hydrogen and power production. **Nature communications**, v. 11, n. 1907, Avril 2020. Acesso em: 2020.

DIONIGI , et al. Design Criteria, Operating Conditions, and Nickel–Iron Hydroxide Catalyst Materials for Selective Seawater Electrolysis. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, v. 9, n. 9, p. 962-972, Março 2016.

DIONIGI, ; STRASSER,. NiFe-Based (Oxy)hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-Acidic Electrolytes. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 23, 2016.

DRESP, S. et al. **Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges**. [S.l.]: American Chemical Society, 2019.

DU, P.; EISENBERG,. Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: Recent progress and future challenges. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 6012-6021, 2012.

DUBOUIS, ; GRIMAU,. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. **Journal of chemical science**, v. 10, n. 40, p. 9165-9181, Setembro 2019. Acesso em: 2020.

DUXBURY , A. C. Britannica. **Dissolved inorganic substances**, 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/seawater/Dissolved-inorganic-substances>>. Acesso em: 2020.

EDUCATIVA, I. L. D. L. C. XI. LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA DEL MAR. Disponível em: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/12/htm/sec_16.html>.

EFTEKHARI,. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11053-11077, Avril 2017. Acesso em: 2020.

EIA. **Levelized Cost and Levelized Avoided Cost of New Generation Resources in the Annual Energy Outlook 2019**. U.S. Energy Information Administration. [S.l.], p. 25. 2019.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **J. Chem. Educ**, v. 95, p. 197–206, 2017.

EL-MONEIM, A. **Mn–Mo–W-oxide anodes for oxygen evolution during seawater electrolysis for hydrogen production: Effect of repeated anodic deposition**. [S.l.]: Elsevier , 2011.

EL-MONEIM, A.; KUMAGAI, N.; HASHIMOTO, K. **Mn-Mo-W Oxide Anodes for Oxygen Evolution**. [S.l.]: The Japan Institute of Metal, 2009.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Catalyst poison. **britannica**, 1998. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/catalyst-poison>>.

ERYİLMAZ, ; PALABİYİK, M. Hypochlorous Acid - Analytical Methods and Antimicrobial activity. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, Benin, n. 12, p. 1596-9827, Fevereiro 2013. ISSN 1596-9827.

ESSWEIN, A. J. et al. Highly active cobalt phosphate and borate based oxygen evolving catalysts operating in neutral and natural waters. **Energy Environ. Sci.**, 2011.

EXNER, K. S. et al. **Controlling Selectivity in the Chlorine Evolution Reaction over RuO₂-Based Catalysts**. [S.l.]: Angewandte Chemie International Edition, 2014.

FREING, A.; WALLACE, D. W. R.; BANGE, H.. Global oceanic production of nitrous oxide. **Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.**, v. 367, n. 1593, p. 1245–1255, 2012.

FUJIMURA, K. et al. Anodically deposited manganese-molybdenum oxide anodes with high selectivity for evolving oxygen in electrolysis of seawater. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, p. 769–775, 1999.

FUJIMURA, K. et al. The durability of manganese–molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis. **Electrochemical Acta**, v. 45, n. 14, 2000.

FULLER; , T. F.; HARB, J. N. **Electrochemical engineering**. [S.l.]: Wiley, 2018. Disponível em: <http://dl.booktolearn.com/ebooks2/science/chemistry/9781119004257_Electrochemical_Engineering_0fa9.pdf>.

G. SANDSTEDTE et al. History of low temperature fuel cells. In: _____ **Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470974001.f104011>>.

GAO, et al. Electrocatalytic H₂ production from seawater over Co, N-codoped nanocarbons. **Nanoscale**, v. 2306-2316, n. 7, 2015.

GARCIA DE JESUS, I. Stanford researchers create hydrogen fuel from seawater. **Stanford News**, Março 2019. Disponível em: <<https://news.stanford.edu/2019/03/18/new-way-generate-hydrogen-fuel-seawater/>>.

GAVRILYUK, A. **Hydrogen Energy for Beginners**. Primeira. ed. Boca Raton: CRC press, 2013. ISBN ISBN: 13:978-981-4364-78-2. Acesso em: 2020.

GONG, et al. **A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction**. [S.l.]: Nano Research, 2015.

GONZÁLEZ-VELASCO, J. **Métodos Experimentales en electroquímica**. [S.l.]: CULTIVALIBROS, v. III, 2012. ISBN 13:978-84-15661-68-9.

GUAN , et al. Metal–organic framework-derived integrated nanoarrays for overall water splitting. **J. Mater. Chem. A**, v. 6, n. 19, p. 9009-9018, 2018.

GUTIÉRREZ-TARRIÑO, et al. Cobalt Metal–Organic Framework Based on Layered Double Nanosheets for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation in Neutral Media. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 142, n. 45, p. 19198–19208, Outubro 2020.

HERRANZ, ; LEFÈVRE, ; DODELE, J.-P. Metal-Precursor Adsorption Effects on Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells. **The Electrochemical Society**, v. 165, n. 5, 2009.

HOU, et al. Flexible and porous catalyst electrodes constructed by Co nanoparticles@nitrogen-doped graphene films for highly efficient hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, 2015.

HU, ; ZHANG, ; GONG,. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting. **ACS Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 9, p. 2620-2645, Junho 2019.

HUANG, Z.-F. et al. Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives. **Adv. Energy Mater**, v. 7, n. 1700544, 2017.

HUILONG FEI et al. Cobalt Nanoparticles Embedded in Nitrogen-Doped Carbon for the Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2015. Disponivel em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsami.5b00652>>.

HY, S. et al. Identifying active surface phases for metal oxide electrocatalysts: a study of manganese oxide bi-functional catalysts for oxygen reduction and water oxidation catalysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 40, p. 14010-14022.

HYDROGEN COUNCIL. The Hydrogen Council Announces Significant Membership Growth Covering New Geographies and Financial Sector Ahead of 3rd Anniversary CEO Event. **Hydrogen Council**, 2020. Disponivel em: <<https://hydrogencouncil.com/en/newmemberannouncement2020/>>. Acesso em: 2020.

IEA. Data and statistics. **IEA**, 2019. Disponivel em: <[https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20\(TPES\)%20by%20source](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)%20by%20source)>.

IEA WEBSTORE. **The Future of Hydrogen, Seizing today's opportunities**. International Energy Agency (IEA). [S.l.], p. 203. 2019.

IMO. Sulphur 2020 – cutting sulphur oxide emissions. **International Maritime Organization**, 2020. Disponivel em: <<https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>>.

INZEIT, G. CHAPTER 11.4 Chronocoulometry. In: INZELT, G. **Chronocoulometry. Electroanalytical Methods**. [S.l.]: [s.n.], 2005.

ION-EBRASU, D. et al. Graphene modified fluorinated cation-exchange membranes for proton exchange membrane water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 10190-10196, Avril 2019.

IUPAC. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), 2013. Disponivel em: <<http://www.iza-online.org/MOF/MOFforIZA.pdf>>.

IZUMIYA, K. et al. **Effects of Additional Elements on Electrocatalytic Properties of Thermally Decomposed Manganese Oxide Electrodes for Oxygen Evolution from Seawater**. [S.l.]: J-Stage, 1997.

J. ROUQUEROL et al. **RECOMMENDATIONS FOR THE CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS**. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. [S.l.]. 1994.

JANSSEN, ; LEBEDEVA,. **Carbon dioxide poisoning on proton-exchange-membrane fuel cell anodes**. Fuel Cells Science and Technology 2004. Munich: [s.n.]. 2004.

JI, H.-I. et al. Protonic ceramic electrolysis cells for fuel production: a brief review. **Journal of the Korean Ceramic Society**, Maio 2020. Acesso em: 2020.

JIANG, N. et al. **Study on Ni-Fe-C cathode for hydrogen evolution from seawater electrolysis**. [S.l.]: Elsevier, 2010.

KAHYARIAN, A.; ACHOUR, M.; NESIC, S. CO₂ corrosion of mild steel. In: ELSHERIK, **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies**. [S.l.]: Woodhead Publishing Series in Energy, 2017. Cap. 7, p. 179-140. ISBN 978-0-08-101105-8.

KIM, ; KIM, H.; LEE, H. Single-Atom Catalysts of Precious Metals for Electrochemical Reactions. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, Setembro 2017.

KOCHA, S.; GARSANNY, Y.; MYERS,. Testing Oxygen Reduction Reaction Activity with the Rotating Disc Electrode Technique. **energy.gov**, 2013. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/webinar-testing-oxygen-reduction-reaction-activity-rotating-disc-electrode-technique>>.

KOPER, M. T. M. A lattice-gas model for halide adsorption on single-crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 450, n. 2, p. 189-201, 1 Junho 1998. Acesso em: 2020.

KÖTZ, E. R.; STUCKI, S. **Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode**. [S.l.]: Journal of Applied Electrochemistry, 1987.

KOZUCH, ; MARTIN, M. L. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 12, p. 2787–2794, 2012. Acesso em: 2020.

KREYSA GERHARD,; OTA KEN-ICHIRO; SAVINELL, ROBERT F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. [S.l.]: Springer, 2014.

KUANG, Y. et al. Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels. **PNAS**, v. 14, n. 116, p. 6624-6629, 2019.

KYUNG CHO, et al. A Review on Membranes and Catalysts for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Single Cells. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 183-196, 2017.

LAČNJEVAC, Č. M.; MARKOVIĆ, N. M.; JAKŠIĆ, M. M. **Synergetic electrocatalytic effect of d metals for the hydrogen evolution reaction on gold substrates**. [S.l.]: Elsevier, 1984.

LENNTECH. Conductividad del agua. Disponível em: <<https://www.lenntech.es/aplicaciones/ultrapura/conductividad/conductividad-agua.htm>>.

LEROY, R. ; BOWEN, C.. The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysi. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 9, 1980.

LETCHER, T. M. (Ed.). **Storing Energy**. primeira. ed. [S.l.]: Elsevier, 2016. ISBN ISBN: 978-0-12-803440-8.

LI, H. et al. **Robust electrocatalysts from an alloyed Pt–Ru–M (M = Cr, Fe, Co, Ni, Mo)-decorated Ti mesh for hydrogen evolution by seawater splitting**. [S.l.]: Journal of Materials Chemistry A, 2016.

LI, J.-S. et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution. **Nat Commun**, v. 7, n. 11204, 2016.

LIFSHIN, E. (Ed.). **X-ray Characterization of Materials**. [S.l.]: Wiley, 1999. Acesso em: 2020.

LINDOY,. 1 - What is different about macrocyclic ligand complexes? In: _____ **The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1989. p. 1-20.

LIU, et al. Nickel–Cobalt Diselenide 3D Mesoporous Nanosheet Networks Supported on Ni Foam: An All-pH Highly Efficient Integrated Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. **Advanced Materials**, v. 29, n. 19, Março 2017. Acesso em: 2020.

LIU, G. et al. Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting. **Nano Materials Science**, v. 3, n. 1, 2020.

LIU, K. et al. Recent advances in metal–nitrogen–carbon catalysts for electrochemical water splitting. **Mater. Chem. Front.**, n. 1, p. 2155-2173, 2017.

LUO, ; JENKINS, P.; REN,. Concurrent Desalination and Hydrogen Generation Using Microbial Electrolysis and Desalination Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 340–344, Novembro 2011.

LUO, et al. Boosting HER Performance of Pt-Based Catalysts Immobilized on Functionalized Vulcan Carbon by Atomic Layer Deposition. **Frontiers in materials**.

M. HASHEM NEHRIR; CAISHENG WANG. Fuel cells. In: RASHID, M. **Electric Renewable Energy Systems**. [S.l.]: Elsevier, 2015.

MA, Y.-Y. et al. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by a low-cost and stable CoMoP@C electrocatalyst superior to Pt/C. **Energy Environ. Sci.**, v. 10, p. 788-798, 2017.

MAHMOOD , et al. An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction. **Nature Nanotechnology**, v. 12, p. 441–446, Fevereiro 2017.

MALKO, ; KUCERNAK, ; LOPES, . In situ electrochemical quantification of active sites in Fe–N/C non-precious metal catalysts. **Nat Commun**, v. 7, n. 13285, 2016.

MALKO, D. **Electrocatalytic and catalytic oxygen reduction utilising transition metal and heteroatom doped carbon materials**. Imperial College of London. [S.l.], p. 331. 2016.

MALKO, D. et al. A catalyst layer optimisation approach using electrochemical impedance spectroscopy for PEM fuel cells operated with pyrolysed transition metal-N-C catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 323, p. 189-200, 2016.

MALKO, D. et al. The intriguing poison tolerance of non-precious metal oxygen reduction reaction (ORR) catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 1, 2016.

MARTINDALE, B. C. M.; REISNER,. Bi-Functional Iron-Only Electrodes for Efficient Water Splitting with Enhanced Stability through In Situ Electrochemical Regeneration. **Advanced Energy Materials**, 2015.

MARTÍNEZ-RIPOLL, M. <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>. **https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html**, 2020. Disponível em: <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html>. Acesso em: 7 junio 2020.

MARTINSON, C. A. et al. Characterisation of a PEM electrolyser using the current interrupt method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, p. 20865-20878, 2014. Acesso em: 2020.

MAZUR, D.; PARIISKA, O.; KURYS, Y. Co-N-C electrocatalysts derived from nitrogen containing conjugated polymers for hydrogen evolution. **Materials Today Proceedings**, v. 6, p. 73-78, 2019. Acesso em: 2020.

MCNAMARA, W. R. et al. A Cobalt-Dithiolene Complex for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of Protons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 39, p. 15368–15371, Agosto 2011.

MIAO, J. et al. Polyoxometalate-Derived Hexagonal Molybdenum Nitrides (MXenes) Supported by Boron, Nitrogen Codoped Carbon Nanotubes for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution from Seawater. **Advanced functional Materials**, 2018.

MILLET, P.; GRIGORIEV, S. Water Electrolysis Technologies. In: LUIS M GANDIA; GURUTZE ARZAMEDI; PEDRO M DIEGUEZ **Renewable Hydrogen**

Technologies: Production, Purification, Storage, applications and Safety. [S.l.]: ELSEVIER, 2013.

MOHAMMED-IBRAHIM, ; MOUSSAB., Recent advances on hydrogen production through seawater electrolysis. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 780-807, 2020.

MORALES-GUIO, C. G.; TILLEY, S. D.; VRU., Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst. **Nature Communications**, n. 5, 2014.

MOTTL., **Geochemical Reservoirs, Transfer Processes, and Mass Balance:** An integrated look at how elemental feedback. OCN 623 - 2016. [S.l.]: [s.n.]. 2016.

MUHAMMAD ARIF KHAN et al. Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. **Electrochemical Energy Reviews**, 2018.

MURRAY., **Mass Balance - The Cornerstone of Chemical Oceanography.** Oceanography Standford. [S.l.]: [s.n.]. 2006.

NAJAFI, et al. Carbon Nanotube-Supported MoSe₂ Holey Flake:Mo₂C Ball Hybrids for Bifunctional pH-Universal Water Splitting. **ACS Nano**, v. 13, n. 3, p. 3162–3176, 2019.

NANOWERK. What is a MOF (metal organic framework)?, 2020. Disponivel em: <<https://www.nanowerk.com/mof-metal-organic-framework.php>>.

NAREDI, M. Surface Area: Brunauer-Emmett_ Teller (BET). In: NAREDI, M. **Surface Area. Progress in Filtration and Separation.** [S.l.]: Elsevier, 2015.

NATIONAL GEOGRAPHIC. Freshwater Crisis. **NATIONAL GEOGRAPHIC**, 2013. Disponivel em: <[NEJAT VEZIROGLU, T.; SHERIFF, S. A.; BARBIR, F. CHAPTER 7 - Hydrogen Energy Solutions. In: AGARDY, F.; NEMEROW, N. **Environmental Solutions.** \[S.l.\]: Elsevier Inc., 2005. p. 480. Acesso em: 2020.](https://www.nationalgeographic.com/environment/freshwater/freshwater-crisis/#:~:text=Freshwater%20makes%20up%20a%20very,trapped%20in%20glaciers%20and%20snowfields.>>.</p>
</div>
<div data-bbox=)

NOÉMIE ELGRISHI et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **A Journal Chemical Education**, 2017. Disponivel em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.7b00361>>.

O.SCHMIDTAB et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 42, December 2017. Disponivel em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917339435>>.

OHTA, T. Water Electrolysis. In: _____ **Solar-Hydrogen Energy Systems: An Authoritative Review of Water-Splitting Systems by Solar Beam and Solar Heat: Hydrogen Production, Storage and Utilisation**. [S.l.]: Pergamon, 1979. p. 35-58. ISBN ISBN: 9780080227139.

OILPRICE. The U.S. is Desperately Short of These 3 Critical Metals. **PR Newswire: News distribution, targeting and monitoring**, Fevereiro 2020. Disponivel em: <<https://www.prnewswire.com/news-releases/the-us-is-desperately-short-of-these-3-critical-metals-301012275.html>>.

PAGE,. Hydrogen isn't the fuel of the future. It's already here. **World Economic Forum**, 2019. Disponivel em: <<https://www.weforum.org/agenda/2019/06/the-clean-energy-of-the-future-is-already-here/>>.

PAVAN M.; V RAJA ; ANDREW R. BARRON. <https://chem.libretexts.org>. **BET Surface Area Analysis of Nanoparticles**, 2020. Disponivel em: <https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/>. Acesso em: 7 junio 2020.

PEI , Z.; WENG , S.; LIU , P. Enhanced photocatalytic activity by bulk trapping and spatial separation of charge carriers: A case study of defect and facet mediated TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, 2016.

PEI, et al. N-doped graphitic carbon materials hybridized with transition metals (compounds) for hydrogen evolution reaction: Understanding the synergistic effect from atomistic level. **Carbon**, v. 133, p. 260-266, 2018.

PENG, J. et al. Recent advances in 2D transition metal compounds for electrocatalytic full water splitting in neutral media. **Materials today advances**, v. 8, Dezembro 2020.

PETRYKIN DR. , V. et al. **Tailoring the Selectivity for Electrocatalytic Oxygen Evolution on Ruthenium Oxides by Zinc Substitution**. [S.l.]: Angewandte Chemie International Edition, 2010.

POPOV, B. N.; LEE, J.-W.; DJUKIC, M. B. Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking. In: KUTZ, M. **Handbook of environmental Degradation of Materials**. Terceira. ed. [S.l.]: William Andrew, 2018. Cap. 7, p. 133-162. ISBN 978-0-323-52472-8.

QI, S. et al. Synergistic trifunctional electrocatalysis of pyridinic nitrogen and single transition-metal atoms anchored on pyrazine-modified graphdiyne. **Science Bulletin**, p. 995-1002, 2020.

QIAN , et al. Ambient Fast Synthesis and Active Sites Deciphering of Hierarchical Foam-Like Trimetal–Organic Framework Nanostructures as a Platform for Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis. **Advanced materials**, v. 31, n. 23, 2019.

QIN, J.-S. et al. Ultrastable Polymolybdate-Based Metal–Organic Frameworks as Highly Active Electrocatalysts for Hydrogen Generation from Water. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 22, p. 7169–7177, 2015.

RABTEN, W. et al. Catalytic Water Oxidation by a Molecular Ruthenium Complex: Unexpected Generation of a Single-Site Water Oxidation Catalyst. **Inorganic Chemistry ACS**, 2015.

RAM SUBBARAMAN et al. Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li^+ -Ni(OH)₂-Pt Interfaces. **National Center for Biotechnology Information**, 2011. Disponivel em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22144621/>>.

RAOOF BARDESTANI; GREGORY S. PATIENCE; SERGE KALIAGUINE. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical engineering**, agosto 2019.

RASHEED, ; RIZWAN, K.; BILAL,. Metal-Organic Framework-Based Engineered Materials—Fundamentals and Applications, v. 31, n. 2, 2020.

RASHID, H.; WANG, C. Fuel cells. In: RASHID, M. H. **Electric Renewable Energy Systems**. [S.l.]: Academic Press, 2016. Cap. 6, p. 450.

REINHOLD SCHLOTZ; STEFAN UHLIG. **Introduction to X-ray Fluorescence (XRF)**. [S.l.]: Bruker AXS GmbH, 2006. Disponivel em: <[http://www.fem.unicamp.br/~liqcqits/facilities/xrf/%5BBruker_2006%5D%20Introduction%20to%20X-ray%20Fluorescence%20\(XRF\).pdf](http://www.fem.unicamp.br/~liqcqits/facilities/xrf/%5BBruker_2006%5D%20Introduction%20to%20X-ray%20Fluorescence%20(XRF).pdf)>.

REZAEI, B.; NEDA IRANNEJAD. Chapter 2 - Electrochemical detection techniques in biosensor applications. In: ENSAFI, A. A. **Electrochemical Biosensors**. [S.l.]: Elsevier, 2019. Disponivel em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128164914000024#!>>.

ROGER, ; SHIPMAN , M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, n. 0003, 2017.

RUGUANG MA et al. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. **npj Computational Materials**, 2019. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41524-019-0210-3>>.

S., E. K. et al. **Full Kinetics from First Principles of the Chlorine Evolution Reaction over a RuO₂(110) Model Electrode**. [S.l.]: Angewandte Chemie International Edition, 2016.

SAPOUNTZI , F. et al. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 1-35, Janeiro 2017.

SEGER, B. Physics of Sustainable Energy. **Homepage of Brian Seger**, 2017. Disponível em: <<http://segerresearch.com/PSE/Electrolyzer.pdf>>. Acesso em: 2020.

SHARMA, P.; KULSHRESTHA, V. Synthesis of highly stable and high water retentive functionalized biopolymer-graphene oxide modified cation exchange membranes. **RSC Advances**, p. 56498-56506, 2015.

SHENG, et al. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. **Energy and Environmental Science**, n. 5, p. 1509-1512, 2013.

SHINAGAWA, ; GARCIA-ESPARZA , T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Sci Rep**, v. 5, n. 13801 , 2015.

SHINAGAWA, T.; TZE-KIAT NG, M.; TAKANABE, K. Electrolyte Engineering towards Efficient Water Splitting at Mild pH. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, v. 10, n. 21, p. 4155-4162, 2017.

SHYAM, K.; GARSANY, Y.; MYERS, D. Testing Oxygen Reduction Reaction Activity with the Rotating Disc Electrode Technique, 2013. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/webinar-testing-oxygen-reduction-reaction-activity-rotating-disc-electrode-technique>>.

SINAEI, ; MASHI,. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal sea water, the surface sediment and Mudskipper *Boleophthalmus dussumieri* from coastal areas of the Persian Gulf: source investigation, composition pattern and spatial distribution. **J Environ Health Sci Eng**, v. 12, n. 59, 2014.

SINGH, et al. Manganese MOF Enables Efficient Oxygen Evolution in Acid. **ACS Materials Lett.**, v. 2, n. 7, p. 798–800, Junho 2020.

SOLMAZ, R. et al. **The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts:** Application for alkaline water electrolysis. [S.l.]: Elsevier , 2012.

SONG, L. J.; MENG, H. Effect of carbon content on Ni–Fe–C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 19, p. 10060-10066, Outubro 2010.

SÖREN DRESP et al. Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges. **ACS Energy Letters**, 2019. Disponível em: <https://www.technischechemie.tu-berlin.de/fileadmin/fg109/2019_ACS_Lett_Sören_Direct_Electrolytic_Splitting_of_Seawater.pdf>.

SPEISER, B. Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. In: _____ **Encyclopedia of Electrochemistry**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

SUNG-JAI LEE et al. Fundamentals of Rotating Disc and Ring–Disc Electrode Techniques and their Applications to Study of the Oxygen Reduction Mechanism at Pt/C Electrode for Fuel Cells. **Israel Journal of Chemistry**, 2008.

SURENDRANATH, ; DINCă, ; NOCERA, D. G. **Electrolyte-Dependent Electrosynthesis and Activity of Cobalt-Based Water Oxidation Catalysts**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

SYMES , M. D.; CRONIN,. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer. **Nature Chemistry**, n. 5, p. 403–409, 2013. Acesso em: 2020.

TAKAHASHIA, I.; KOCHAB, S. S. Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes, v. 195, n. 19, p. 6312-6322, 2010.

TAO, L. et al. Surface modification of NiCo₂Te₄ nanoclusters: a highly efficient electrocatalyst for overall water-splitting in neutral solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 254, p. 424-431, 2019.

THOI, V. S. et al. Complexes of earth-abundant metals for catalytic electrochemical hydrogen generation under aqueous. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2388-2400, 2013. Acesso em: 2020.

TONG , et al. A Bifunctional Hybrid Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution: Cobalt Oxide Nanoparticles Strongly Coupled to B,N-Decorated Graphene. **Angewandte**, p. 7121-7125, 2017.

TONG, et al. Electrolysis of low-grade and saline surface water. **Nature Energy**, n. 5, p. 367–377, Fevereiro 2020.

TRAN, T.-N. et al. Iron–polypyrrole electrocatalyst with remarkable activity and stability for ORR in both alkaline and acidic conditions: a comprehensive assessment of catalyst preparation sequence. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, p. 8645-8657, 2016.

TRASATTI, S. **Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine**. [S.l.]: Elsevier, 1984.

TRUONG, V. M. et al. Effects of Cell Temperature and Reactant Humidification on Anion Exchange Membrane Fuel Cells. **Materials Open access journals**, Julho 2019.

TYMOCZKO, et al. Making the hydrogen evolution reaction in polymer electrolyte membrane electrolyzers even faster. **Nature Communications**, v. 7, n. 10990, Março 2016.

UL-HAMID, A. **A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2018.

URSUA, ; GANDIA, M.; SANCHIS, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410 - 426, Fevereiro 2012.

USA DEPARTMENT OF THE INTERIOR. **Recent estimates of the abundances of the elements in the earth crust**. UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Washington. 1953.

VALDÉS, Á. et al. Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 1, 2012.

VOS, G. et al. Selectivity Trends Between Oxygen Evolution and Chlorine Evolution on Iridium-Based Double Perovskites in Acidic Media. **ACS Catalysis**, n. 9, p. 8561–8574, Julho 2019. Acesso em: 2020.

VOS, J. G.; KOPER, M. T. M. Measurement of competition between oxygen evolution and chlorine evolution using rotating ring-disk electrode voltammetry. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 819, p. 260-268, 15 Junho 2018. Acesso em: 2020.

WANG, ; LU, ; ZHONG, C.-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. **Nano Convergence**, v. 8, n. 4, 2021.

WANG, et al. Electrochemical conversion of bulk platinum into platinum single-atom sites for the hydrogen evolution reaction. **Journal of materials chemistry A**, v. 8, n. 21, p. 10755-10760, 2020.

WANG, H.-Y.; WENG, C.-C.; YUAN, Z.-Y. Insights into efficient transition metal-nitrogen/carbon oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 56, p. 470-485, 2020.

WEBER, D. J.; DOSCHE, ; OEZASLAN,. Fundamental Aspects of Contamination during the Hydrogen Evolution/Oxidation Reaction in Alkaline Media. **J. Electrochem. Soc.**, v. 167, n. 2, Janeiro 2020.

WEI, J. et al. Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions. **Nano-Micro Letters**, 2018.

WILLIAMS, L. O. ELECTROLYSIS OF SEA WATER. **Hydrogen Energy**, Denver, p. 417-424, 1975.

WORLD ENERGY COUNCIL. **NEW HYDROGEN ECONOMY HOPE OR HYPE?** World Energy Council. Londres, p. 42. 2019.

WU, X. et al. Engineering Multifunctional Collaborative Catalytic Interface Enabling Efficient Hydrogen Evolution in All pH Range and Seawater. **Advanced energy Materials**, 2019.

WU, Y.-P. et al. Surfactant-Assisted Phase-Selective Synthesis of New Cobalt MOFs and Their Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 42, p. 13001-13005, 2017.

XING , et al. Fluorographdiyne: A Metal-Free Catalyst for Applications in Water Reduction and Oxidation. **A Journal of the German Chemical Society**, v. 131, n. 39, p. 13897-13903, 2019.

YAN JIAO et al. Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene. **Nature Energy**, 2016. Disponivel em: <<https://www.nature.com/articles/nenergy2016130>>.

YU, et al. Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis. **Nature communications**, n. 10, p. 5106, Novembro 2019.

YU, et al. Robust non-Pt noble metal-based nanomaterials for electrocatalytic hydrogen generation. **Appl. Phys. Rev.**, v. 7, n. 4, 2020.

YUAN , Q. et al. Fe/Co-based Bimetallic MOF-derived Co₃Fe₇@NCNTFs Bifunctional Electrocatalyst for High-Efficiency Overall Water Splitting, v. 15, n. 11, p. 1728-1735, 2020.

YUAN, Y. et al. Achieving Highly Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction by Electronic State Modification of Platinum on Versatile Ti₃C₂T_x (MXene). **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 7, n. 4, p. 4266–4273, 2019.

ZENG, ; LI,. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **J. Mater. Chem.**, v. 3, p. 14942-14962, 2015.

ZHANG , et al. High-efficiency and stable alloyed nickel based electrodes for hydrogen evolution by seawater splitting. **J. Alloys Compd.**, n. 732, p. 248-256, 2018.

ZHANG, ; ZHANG, ; LEE,. 110th Anniversary: A Total Water Splitting Electrocatalyst Based on Borate/Fe Co-Doping of Nickel Sulfide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 58, n. 29, p. 13053–13063, 2019.

ZHANG, ; ZOU, X. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. **Chemical Society Reviews**, n. 15, p. 5148-5180 , Avril 2015.

ZHANG, et al. Integrating Catalysis of Methane Decomposition and Electrocatalytic Hydrogen Evolution with Ni/CeO₂ for Improved Hydrogen Production Efficiency. **ChemSusChem**, v. 12, n. 5, 2018.

ZHANG, L. et al. The Role of Transition Metal and Nitrogen in Metal–N–C Composites for Hydrogen Evolution Reaction at Universal pHs. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 51, December 2016.

ZHAO , et al. Charge State Manipulation of Cobalt Selenide Catalyst. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 29, 2018.

ZHAO, et al. Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation. **Nature Communications**, n. 4, 2013.

ZHENG, ; JIAO, ; QIAO, S. Z. Engineering of Carbon-Based Electrocatalysts for Emerging Energy Conversion: From Fundamentality to Functionality. **Wiley Advanced Materials**, Julio 2015.

ZHENG, J. Pt-free NiCo electrocatalysts for oxygen evolution by seawater splitting. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 381-391, Settembre 2017.

ZHENG, Y.-R. et al. Cobalt diselenide nanobelts grafted on carbon fiber felt: an efficient and robust 3D cathode for hydrogen production†. **Chemical Science**, n. 6, p. 4594-4598, Avril 2015.

ZHENGHONG GAO et al. Chapter 2 - Functionalization of boron nitride nanotubes for applications in nanobiomedicine. In: CIOFANI, G.; VIRGILIO MATTOLI **Boron Nitride Nanotubes in Nanomedicine**. [S.l.]: Elsevier , 2016. Disponivel em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032338945700002X#!>>.

ZHOU, et al. Electrocatalytic Hydrogen Evolution under Neutral pH Conditions: Current Understandings, Recent Advances, and Future Prospects. **Energy Environ. Sci.**, v. 13, n. 10, p. 3185-3206, 2020.

ZHU, ; ZOU, ; XU,. Metal–Organic Framework Based Catalysts for Hydrogen Evolution. **Advanced energy materials**, 2018.

ZHU, Z. et al. Construction of a cobalt-embedded nitrogen-doped carbon material with the desired porosity derived from the confined growth of MOFs within graphene aerogels as a superior catalyst towards HER and ORR. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, p. 15536-15545, 2016.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**