

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**MATERIAIS ELETRÓDICOS À BASE DE CARBONO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA
ÁGUA EM MEIO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄**

DEMÉTRIUS WILLIAM LIMA

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Abril de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**MATERIAIS ELETRÓDICOS À BASE DE CARBONO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA
ÁGUA EM MEIO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄**

DEMÉTRIUS WILLIAM LIMA

Dissertação realizada sob a orientação da Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini e co-orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Abril de 2017

“Seremos ainda cientistas, se nos desligarmos da multidão? Vocês trabalham para quê? Eu acredito que a única finalidade da ciência está em aliviar a cansaço da existência humana.”

em “A vida de Galileu”

- Bertolt Brecht -

AGRADECIMENTOS

Agenor, Sueli, Luiz e Anita. Quatro nomes, quatro pilares, quatro exemplos de integridade, generosidade, sabedoria e muito trabalho duro: meus quatro avós. São para vocês que humildemente dedico estas páginas.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e aos institutos de Química e Física pela oportunidade de consumir meus estudos no âmbito da graduação e mestrado. Também agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Aos meus pais, Geovana e Leandro: mais que mãe e pai, amigos e parceiros nesta grande viagem que é a vida. Muito obrigado por estarem sempre ao meu lado!

À Prof^a. Emilse Maria Agostini Martini, pela grande dedicação na orientação e apoio, e por acreditar na minha ideia e ajudar a transformá-la nesta dissertação. Parecia um trabalho curto e simples, não é?! Muito obrigado, Professora, pela sua paciência em me apresentar o mundo da eletroquímica!

Ao Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira, o Durão, por estar sempre disponível a uma discussão dos resultados, e por abrir as portas do seu laboratório para realização de parte desta pesquisa.

À Prof^a. Michèle Oberson de Souza, por me acolher no Laboratório de Reatividade e Catálise, e à memória do Professor Roberto Fernando de Souza, um exemplo a ser seguido, e que me apresentou o conceito da economia baseada no hidrogênio! Muito Obrigado!

À Prof^a. Naira Maria Balzaretti, que além do auxílio com a espectroscopia micro Raman, ministrou preciosas aulas em que finalmente a física começou a fazer algum sentido!

Ao Prof. Vítor Paulo Pereira, pelas boas conversas, às vezes sobre tudo, e às vezes sobre as maravilhas da mineralogia. Muito Obrigado!

Ao Laboratório L3FNano, do IF - UFRGS, especialmente ao Pedro Henrique, indispensável no depósito das nanopartículas de níquel, e ao Maurício Oliveira Vaz, pelo auxílio na microscopia das mesmas!

Ao Laboratório de Síntese Orgânica catalítica, da FURG-SAP, que abriu suas portas para a realização de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Reatividade e Catálise, em especial à Letícia e Patrícia, companhias diárias no K119.

Aos amigos da Física Vinícius, Lais, Selau, Mariana, Sabrina, Matheus, Nicole, Lucas, Stock, Rafael, Guilherme e Rui, por estarem lá, seja para um desabafo, um café, um chá, impressões, ou uma boa conversa pelos corredores.

À amiga Amanda, pela disposição a escutar e discutir pacientemente sobre assuntos tão distantes do seu, sempre com grande cordialidade. Obrigado pelo café!

À Alexandra, pelo carinho, amor e compreensão pelos momentos em que eu estava com a dissertação, e não contigo!

Às Fernandas: Fiegenbaum, muito obrigado por essa parceria e amizade! Foi belo seguir os teus passos e chegar a um lugar completamente novo! Trombetta, tua amizade e apoio incondicionais foram essenciais, e não só para este trabalho! Muito obrigado a vocês duas!

Ao Sr. Eri Tonietti Bellanca, meu mais profundo agradecimento e reverência! Seu perfeito domínio técnico praticamente materializou nossos pensamentos. Os verdadeiros mágicos da ciência ficam por traz do pano!

LISTA DE TRABALHOS APRESENTADOS

- Lima, Demetrius William, Fiegenbaum, Fernanda, Trombetta, Fernanda, de Souza, Michèle Oberson & Martini, Emilse Maria Agostini. *PtNi and PtMo nanoparticles as efficient catalysts using TEA-PS.BF₄ ionic liquid as electrolyte towards HER*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 42, p. 5676–5683 (2017).
- Lima, Demetrius William, Fiegenbaum, Fernanda, Trombetta, Fernanda, & Martini, Emilse Maria Agostini. *Produção de H₂ via eletrólise da água em meio do líquido iônico TEA-PS.BF₄ e cátodo de grafite moldado*. XXIII Encontro de Química da Região Sul, Santa Maria/ RS (2016).
- Lima, Demetrius William, Fiegenbaum, Fernanda, Trombetta, Fernanda, Teixeira, Sérgio Ribeiro & Martini, Emilse Maria Agostini. *Cátodo de Grafite Pirolítico na produção de H₂ via eletrólise da água em meio de TEA-PS.BF₄*. 1º MultiMAT, Porto Alegre/ RS (2016).
- Lima, Demetrius William, Fiegenbaum, Fernanda, Trombetta, Fernanda, & Martini, Emilse Maria Agostini. *Materiais Eletródicos à base de Carbono para Produção de H₂ via Eletrólise da Água em Meio do Líquido Iônico TEA-PS.BF₄*. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Natal/ RN (2017).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	XVI
RESUMO.....	XXI
ABSTRACT.....	XXII
1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	26
2.1.1 Termodinâmica da reação de produção de hidrogênio.....	26
2.1.2 Cinética da reação de produção de hidrogênio	28
2.1.3 Cinética da reação de produção de hidrogênio em meio ácido .	33
2.2 ELETRODOS CATÓDICOS PARA PRODUÇÃO DE H ₂	40
2.3 ELETRODOS DE CARBONO	42
2.3.1 Cristal de Grafite	44
2.3.2 Materiais de carbono	45
2.3.3 Grafites moldados	46
2.3.4 Carbonos vítreos	48
2.3.5 Grafites e carbonos pirolíticos	50
2.3.6 Caracterização dos materiais de carbono	52
2.3.7 Química dos materiais de carbono na eletrólise da água	57
2.3.8 Produção de bolhas em superfícies de grafite.....	59
2.4 ELETRÓLITOS PARA A PRODUÇÃO DE H ₂	61
2.4.1 Eletrólitos para eletrólise da água.....	61
2.4.2 Líquidos iônicos como eletrólitos para eletrólise da água	62
3. OBJETIVO	64

4. METODOLOGIA	66
4.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄.....	66
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄.....	66
4.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	67
4.2.2 Espectroscopia de ressonância nuclear magnética de próton ..	67
4.2.3 Condutividade da solução	67
4.2.4 pH da solução	67
4.3 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS	68
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO	69
4.4.1 Espectroscopia micro Raman	69
4.4.2 Difração de raios X	70
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura	70
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE CARBONO	71
4.5.1 Preparação e ativação dos eletrodos.....	72
4.5.2 Voltametria cíclica	72
4.5.3 Voltametria linear.....	73
4.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica	74
4.5.5 Cronoamperometria em diferentes temperaturas.....	75
4.6 MODIFICAÇÃO VIA SPUTTERING E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS DEPOSITADAS NOS ELETRODOS.....	78
4.6.1 Depósito de nanopartículas de <i>via sputtering</i>	78
4.6.2 Caracterização das nanopartículas de Ni	79
4.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS.....	80
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO	81

5.1.1 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier do TEA-PS.BF ₄	82
5.1.2 Espectroscopia de ressonância nuclear magnética de próton do TEA-PS.BF ₄	82
5.1.3 Caracterização físico-química da solução de TEA-PS.BF ₄	83
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO	84
5.2.1 Caracterização do carbono vítreo	84
5.2.2 Caracterização do grafite moldado	88
5.2.3 Caracterização do carbono pirolítico	92
5.3 ELETRÓLISE DA ÁGUA	96
5.3.1 Eletrodo de Platina	96
5.3.2 Eletrodo de carbono vítreo	101
5.3.3 Eletrodo de carbono pirolítico	105
5.3.4 Eletrodo de grafite moldado	110
5.4 ELETRODOS MODIFICADOS	118
5.4.1 Caracterização dos eletrodos modificados	118
5.4.2 Caracterização eletroquímica do níquel	123
5.4.3 Caracterização eletroquímica do CV-Ni	125
5.4.4 Caracterização eletroquímica do CP-Ni	132
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	139
REFERÊNCIAS	141
ANEXOS	149
ANEXO 1	150

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento da equação de Butler-Volmer, em que as densidades de corrente de troca catódica e anódica são iguais em módulo em um sobrepotencial nulo.	30
Figura 2 - Comportamento da corrente do sistema em relação ao sobrepotencial aplicado.....	32
Figura 3 - Curva de Vulcano, que relaciona a energia de adsorção M-H com o logaritmo do módulo da densidade de corrente de troca, (i_0), para diferentes metais ¹⁵	41
Figura 4 – Cristal de grafite, formado por planos hexagonais sobrepostos, com a célula unitária da estrutura realçada ²⁷	44
Figura 5 – Esquema da produção de grafite moldado.....	47
Figura 6 – Esquema da síntese de carbono vítreo.....	48
Figura 7 – Microestrutura do carbono vítreo, formada por fitas de grafite emaranhadas ²³	49
Figura 8 – Esquema da produção de grafite pirolítico.....	50
Figura 9 – Imagens do grafite pirolítico com estrutura colunar (a), laminar (b) e isotrópica (c) ²³	51
Figura 10 – Difrátograma do grafite - PDF 01-089-723 41-1487 (ICSD,1975). 52	
Figura 11 - Célula Unitária do cristal de grafite, com destaque para os parâmetros de rede a, b, c, α , β e γ e a posição atômica dos carbonos.	53
Figura 12 – Espectro Raman padrão da grafita (Graphite R050503 ,RRUFF). 56	
Figura 13 – Estrutura química do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.BF ₄).	63
Figura 14 – Projeto do eletrodo de trabalho (a), e imagens dos eletrodos utilizados no trabalho (b): GM (esquerda), CV(centro) e CP (direita). Dimensões dos eletrodos em centímetros.	68
Figura 15 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b).	75
Figura 16 – Conjunto de eletrodos de trabalho e referência de Pt. Dimensões do projeto dos eletrodos em centímetros.	76
Figura 17 – Espectro infra-vermelho do LI TEA-PS.BF ₄	82

Figura 18 – Espectro de RMN ^1H do TEA-PS.BF ₄	83
Figura 19 – Espectro Raman do carbono vítreo, indicando a presença das bandas D e G.	84
Figura 20 – Difratoograma do carbono vítreo, indicando a presença de um halo, que sugere a presença de um material amorfo, e os planos (002) e (10.) largos e pouco intensos do cristal de grafite.	85
Figura 21 – Micrografia da superfície do carbono vítreo em aumentos de (a) 1kX e (b) 10 kX.....	87
Figura 22 – Distribuição do tamanho de 100 poros na superfície do carbono vítreo.	88
Figura 23 – Espectro Raman do grafite moldado, indicando a presença das bandas D, G e 2D.....	88
Figura 24 – Difratoograma do grafite moldado. Em destaque, no detalhe os picos referentes aos planos (10.) e (004).	89
Figura 25 – Micrografia da superfície do grafite moldado com 1000 vezes de magnificação.	91
Figura 26 – Espectro Raman do Carbono Pirolítico, indicando a presença das bandas D, G, D', D+D', 2D e 2D'.....	92
Figura 27 – Difratoograma do carbono pirolítico. Em destaque, no detalhe, os picos referentes aos planos (100), (101), (004) e (110).	93
Figura 28 – Micrografia da superfície porosa do carbono pirolítico.	95
Figura 29 – 21 ^o a 30 ^o voltamogramas cíclicos com eletrodo de Pt a 10 mV s ⁻¹ , à temperatura ambiente.	97
Figura 30 – Voltametrias cíclicas referentes ao 30 ^o ciclo do eletrodo de Pt a 10 mV s ⁻¹ , para diferentes eletrodos de referência e intervalos de potencial: (—) ECS: E _i e E _f = -2,0 V, E _r = +0,2 V; (—) EQRPt: E _i e E _f = -2,0 V, E _r = +0,2 V; (—) EQRPt: E _i e E _f = -3,15 V, E _r = -0,95 V, à temperatura ambiente.	98
Figura 31 – Deslocamento de potencial de $\Delta E = -1,15$ V observado entre o ECS (—), e o EQRPt (—) no detalhe da Figura 30.	98
Figura 32 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de Pt e solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄ como eletrólito, no potencial de -2,15 V vs EQRPt.....	100

Figura 33 - Diagrama de Nyquist em Pt, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito elétrico equivalente, com valores dos elementos de circuito obtidos.....	101
Figura 34 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CV e solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄ como eletrólito, no potencial de $-2,15 \text{ V vs EQRpt}$	102
Figura 35 – 21 ^o a 30 ^o voltamogramas cíclicos com eletrodo de CV a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.	103
Figura 36 – Gráfico de Tafel para a reação de H ₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF ₄ e cátodo de CV, a 1 mV s^{-1} e temperatura ambiente.....	104
Figura 37 - Diagrama de Nyquist em CV, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente com os valores dos elementos de circuito.	105
Figura 38 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CP e solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄ como eletrólito, no potencial de $-2,15 \text{ V vs EQRpt}$	106
Figura 39 – 21 ^o a 30 ^o voltamogramas cíclicos com eletrodo de CP a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.	107
Figura 40 - Gráfico de Tafel para a reação de H ₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF ₄ e cátodo de CP, a 1 mV s^{-1} e temperatura ambiente.....	108
Figura 41 - Diagrama de Nyquist em CP, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente, com valores dos elementos de circuito.	109
Figura 42 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de GM e solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄ como eletrólito, no potencial de $-2,15 \text{ V vs EQRpt}$	110
Figura 43 – fotografia das bolhas de H ₂ adsorvidas na superfície do cátodo de grafite moldado.....	111
Figura 44 – 21 ^o a 30 ^o voltamogramas cíclicos em eletrodo de GM a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.	112
Figura 45 - Gráfico de Tafel para a reação de H ₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF ₄ e cátodo de GM, a 1 mV s^{-1} e temperatura ambiente.	113

Figura 46 - Diagrama de Nyquist em GM, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente, com valores dos elementos de circuito.....	114
Figura 47 – Micrografias das nanopartículas de Ni dispersas na superfície do CV-Ni em (a) 5 kX e modo BSE e (b) 50 kX e modo SE.....	119
Figura 48 – Distribuição do tamanho de 1000 nanopartículas de níquel na superfície do CV-Ni.....	120
Figura 49 – Micrografias das nanopartículas de Ni dispersas na superfície do CP-Ni em (a) 5 kX e modo BSE e (b) 50 kX e modo SE.....	121
Figura 50 – Distribuição do tamanho de 1000 nanopartículas de níquel na superfície do CP-Ni.....	122
Figura 51 – 21º a 30º voltamogramas cíclicos em eletrodo de Ni a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.....	123
Figura 52 - Gráfico de Tafel para o Ni em solução 0,1M de TEA-PS.BF ₄ . Ni, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e temperatura ambiente.....	124
Figura 53 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CV-Ni e solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄ como eletrólito, no potencial de $-2,15 \text{ V vs EQRPt}$	126
Figura 54 – 21º a 30º voltamogramas cíclicos do eletrodo CV-Ni a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.....	127
Figura 55 – Comparação do 30º voltamograma cíclico do CV (--), Ni (••) e CV-Ni (—), a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.....	128
Figura 56 - Gráfico de Tafel para a reação de H ₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF ₄ e cátodo de CV-Ni, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.....	129
Figura 57 - Diagrama de Nyquist da reação de H ₂ em solução aquosa de TEA-PS.BF ₄ e cátodo de CV-Ni, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente.....	130
Figura 58 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CP-Ni e solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄ como eletrólito, no potencial de $-2,15 \text{ V vs EQRPt}$	133
Figura 59 – 21º a 30º voltamogramas cíclicos em eletrodo de CP-Ni a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.....	134

Figura 60 - Gráfico de Tafel para a reação de H ₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF ₄ e cátodo de CP-Ni, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e temperatura ambiente.	135
Figura 61 - Diagrama de Nyquist para a reação de H ₂ em TEA-PS.BF ₄ e cátodo de CP-Ni, com os pontos experimentais (■), simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente (a) e detalhe do diagrama de Nyquist (b), em E = -1,25 V vs ECS, à temperatura ambiente.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distância interplanar e tamanho de cristalito para os planos (002) A e (002) G do carbono vítreo	86
Tabela 2 – Distância interplanar, d, e tamanho médio de cristalito, t, dos planos (002) do grafite moldado	90
Tabela 3 – Distância interplanar, d, e tamanho médio de cristalito, t, dos planos (002) e (110) do carbono pirolítico	94
Tabela 4 – Características físicas dos materiais de carbono	95
Tabela 5 – Características eletroquímicas dos materiais de carbono.....	115
Tabela 6 – Características eletroquímicas dos eletrodos CV, CV-Ni e Ni.....	131
Tabela 7 – Características eletroquímicas dos eletrodos CP, CP-Ni e Ni.....	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Símbolos em caracteres latinos

A – Área do eletrodo

a – Coeficiente linear da equação de Tafel

$a_{H_3O^+}$ – Atividade do íon hidrônio

A_{ida} – Área sobre a curva de corrente vs. potencial durante o aumento do potencial

A_{volta} – Área sobre a curva de corrente vs. potencial durante a diminuição do potencial

B – Fator pré-exponencial da energia de ativação

b – Coeficiente angular da equação de Tafel

b_a – Parâmetro de Tafel anódica

b_c – Parâmetro de Tafel catódica

b_c^1 – Parâmetro de Tafel catódica em baixos sobrepotenciais

b_c^2 – Parâmetro de Tafel catódica em altos sobrepotenciais

BMI.BF₄ - Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

BSE – Elétrons retroespalhados, do inglês *backscattered electrons*

C_1 – Capacitância da dupla camada elétrica durante a redução do H⁺

C_2 – Capacitância da dupla camada elétrica durante a adsorção do H⁺

C₆₀ – Buckminsterfulereno

CA – Cronoamperometria

CaCs – Células a combustível

c_i – Concentração da espécie eletroativa

CP – Carbono pirolítico

CP-Ni – Carbono pirolítico modificado com nanopartículas de níquel

CV – Carbono vítreo

CV-Ni – Carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel

D – Banda característica do espectro Raman do grafite, ~1350 cm⁻¹

d – distância interplanar

D+D'' – Banda característica do espectro Raman do grafite, ~ 2448 cm⁻¹

DMSO-d₆ – Dimetilsulfóxido deuterado

D_{NP} – Diâmetro das nanopartículas de níquel
 D_{poros} – Diâmetro dos poros do carbono vítreo
 DRX – Difração de raios X
 E – Potencial
 $E(t)$ – Onda senoidal de potencial
 E_a – Energia de ativação
 ECS – Eletrodo de calomelano saturado
 E_{eq} – Potencial de equilíbrio
 E_{eq}° – Potencial de equilíbrio padrão
 E_f – Potencial final da voltametria cíclica
 E_{Flade} – Potencial de Flade
 E_i – Potencial de início da voltametria cíclica
 EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
 ENH – Eletrodo normal de hidrogênio
 E_{pass} – Potencial de passivação
 EQRPt – Eletrodo quase referência de platina
 E_r – Potencial de reversão da voltametria cíclica
 E_{romp} – Potencial de rompimento de filme
 E_t° – Potencial termoneutro padrão
 f - Frequência
 F – Constante de Faraday, igual a 96489 C mol^{-1}
 FTIR – Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
 G – Banda característica do espectro Raman do grafite, $\sim 1581 \text{ cm}^{-1}$
 GM – Grafite moldado
 $H\%$ - Histerese percentual
 H_{ads} – Hidrogênio adsorvido na superfície catalítica
 HER – Reação de produção de hidrogênio, do inglês *hydrogen evolution reaction*
 HOPG – Grafite pirolítico altamente ordenado, do inglês *highly oriented pyrolytic graphite*
 I – Corrente elétrica
 i – Densidade de corrente elétrica
 \vec{i}_0 – Densidade de corrente de troca anódica
 \overleftarrow{i}_0 – Densidade de corrente de troca catódica

\vec{i}_A – Densidade de corrente anódica
 \vec{i}_C – Densidade de corrente catódica
 $I(t)$ – Onda senoidal de corrente
 i_0 – Densidade de corrente de troca
 i_{cor} – Densidade de corrente de corrosão
 i_H – Densidade de corrente da etapa de Heyrovsky
 i_M – Densidade de corrente média
 IR – Sobrepotencial de queda ôhmica
 i_T – Densidade de corrente da etapa de Tafel
 i_V – Densidade de corrente na etapa de Volmer
 K – Constante de forma das partículas
 k_H° – Constante padrão de velocidade da etapa de Heyrovsky
 k_T° – Constante padrão de velocidade da etapa de Tafel
 K_V° – Constante de equilíbrio da etapa de Volmer
 k_{-V}° – Constante padrão de velocidade da etapa de Volmer no sentido inverso
 k_A – Constante cinética eletroquímica da reação de oxidação do H_2
 k_C – Constante cinética eletroquímica da reação de redução dos íons H^+
 k_V – Constante de velocidade da etapa de Volmer
 k_V° – Constante de velocidade padrão da etapa de Volmer
 L_{ab} – Distância entre os átomos de carbono no plano ab do cristal de grafite
 L_c – Distância interplanar entre dois planos ab do cristal de grafite
 LI – Líquido iônico
 LIs – Líquidos iônicos
 MEV – Microscopia eletrônica de varredura
 $M-H$ – Átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo
 n – Número de elétrons transferidos na reação
 OER – Reação de produção de oxigênio, do inglês *oxygen evolution reaction*
 Q_1 – Pseudocapacitância da dupla camada elétrica durante a redução do H^+
 Q_2 – Pseudocapacitância da dupla camada elétrica durante a adsorção do H^+
 Q_T – Carga total
 R – constante universal dos gases ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 R_1 – Resistência à transferência de carga relacionada à dessorção do H_2
 R_2 – Resistência à transferência de carga relacionada à adsorção do H^+
 $RAMAN$ – Espectroscopia micro Raman

RMN ^1H - Ressonância nuclear magnética de próton
 R_s – Resistência da solução
 $S^\circ_{\text{H}_2(g)}$ – Entropia molar padrão de formação do hidrogênio em estado gasoso
 $S^\circ_{\text{O}_2(g)}$ – Entropia molar padrão de formação do oxigênio em estado gasoso
 SE – Elétrons secundários, do inglês *secondary electrons*
 t – Tamanho do cristalito
 T – Temperatura absoluta
 TEA-PS – 3-trietilamônio-propanossulfona
 TEA-PS.BF₄ – Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico
 t_T – Duração total da medida
 v – Velocidade da reação eletroquímica
 VC – Voltametria cíclica
 v_H – Velocidade da etapa de Heyrovsky
 VL – Voltametria linear
 v_T – Velocidade da etapa de Tafel
 v_{-V} – Velocidade da etapa de Volmer no sentido oposto
 v_V – Velocidade da reação de produção de hidrogênio na etapa de Volmer
 Y – Constante que representa $(nFk^\circ_H K^\circ_V a_{\text{H}_3\text{O}^{+2}})$
 Z – Impedância
 Z' – Parte real da Impedância
 Z'' – Parte imaginária da Impedância

Símbolos em caracteres gregos

α – Coeficiente de transferência de carga
 β – Largura a meia altura do pico de difração
 ΔG° – Variação da energia livre de Gibbs padrão molar
 ΔH° – Variação da entalpia padrão molar de decomposição da água em estado líquido
 ΔS° – Variação da entropia padrão molar para formação da água no estado líquido
 η – Sobrepotencial
 η_a – Sobrepotencial anódico

η_A – Sobrepotencial de ativação

η_c – Sobrepotencial catódico

η_D – Sobrepotencial de difusão

Θ – fração da superfície recoberta por átomos de hidrogênio

θ – metade da posição de um pico de difração em um difratograma

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

σ – Condutividade iônica

σ_{ab} – Condutividade eletrônica do grafite no plano ab

σ_c – Condutividade eletrônica interplanar ao longo da direção c

τ_1 – Constante de tempo relacionada à R_1 e C_1

τ_2 – Constante de tempo relacionada à R_2 e C_2

Símbolos iniciados em numerais

(002) – Plano (002) referente ao material grafítico

2D – Banda característica do espectro Raman do grafite, $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$

2D' – Banda característica do espectro Raman do grafite, $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$

RESUMO

A utilização do hidrogênio como vetor energético produzido a partir de fontes renováveis é avaliada como uma das alternativas mais eficientes e ambientalmente amigáveis frente aos combustíveis fósseis. O presente trabalho tem por objetivo contribuir para a viabilização da produção de hidrogênio de alta pureza via eletrólise da água, propondo materiais catódicos de alta eficiência e economicamente atraentes. Carbono vítreo (CV), carbono pirolítico (CP) e grafite moldado (GM) foram testados como material catódico na produção de hidrogênio em solução aquosa de líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.BF₄). A caracterização física dos materiais de carbono indicou grandes diferenças de microestrutura entre o CV, CP e GM, o que afetou significativamente sua resposta eletroquímica na eletrólise da água. O mecanismo apresentado para todos os materiais estudados foi o de Volmer-Heyrovsky, onde a etapa de dessorção do H₂ na superfície catalítica é a etapa determinante da taxa do processo. O eletrodo de GM apresentou o pior desempenho devido à formação de nanobolhas que coalesceram sem dessorver, levando à desativação de sítios catalíticos. Esse fenômeno é atribuído à presença de cristais grandes e ordenados, com maior número de domínios hidrofóbicos. Os eletrodos de CV e CP apresentaram ótimo desempenho, quando comparados com cátodo de Pt e foram modificados com nanopartículas (NP) de níquel depositadas através da técnica de *sputtering*, a fim de testar o efeito catalítico na produção de H₂. A presença das NP sobre os materiais de carbono não afetou o mecanismo da reação de produção de H₂. Além disso, a presença de NP não alterou o desempenho do CV, e dificultou os processos de adsorção de H⁺ e dessorção do H₂ da superfície do eletrodo. Por outro lado, no CP modificado, ocorreu o favorecimento da adsorção de H⁺ e dessorção do H₂ bem como o aumento da densidade de corrente de troca, elevando a atividade catalítica que pode ser atribuída ao aumento da área de sítios ativos, devido à presença das NP suportadas sobre o CP.

ABSTRACT

The use of hydrogen as an energetic vector produced from renewable sources is evaluated as one of the most efficient and environmentally friendly alternatives to fossil fuels. The present study contribute to the viability of high purity hydrogen production by water electrolysis, proposing cathodic materials of high efficiency and economically attractive. Vitreous carbon (CV), pyrolytic carbon (CP) and molded graphite (GM) were tested as a cathodic material to the hydrogen production in an aqueous solution of ionic liquid tetrafluoroborate of 3-triethylammonio-propane sulfonic acid (TEA-PS.BF₄). The physical characterization of carbon materials indicated large differences in the microstructure of CV, CP, and GM, and this significantly affected their electrochemical response in water electrolysis. The mechanism presented for all the materials studied was Volmer-Heyrovsky, where the desorption of H₂ at the catalytic surface is the determining step. The GM electrode presented the worst performance due to the formation of nanobubbles that coalesced without desorption, leading to the deactivation of catalytic sites. This phenomenon is attributed to the presence of large and ordered crystallites, with a greater number of hydrophobic domains. The CV and CP electrodes presented an optimum performance when compared to the Pt cathode and were modified with nickel nanoparticles (NP) deposited by the sputtering technique in order to test the catalytic effect on H₂ production. The presence of NP on carbon materials did not affect the mechanism of hydrogen production reaction. In addition, the presence of NP did not change the performance of the CV and diffculted the processes of adsorption of H⁺ and desorption of H₂ from the surface of the electrode. On the other hand, the modified CP favored the adsorption of H⁺ and H₂ desorption as well as the increase of the exchange current density, increasing the catalytic activity. It can be attributed to the increase active sites area, due to the presence of NP supported on the CP.

1. INTRODUÇÃO

O mundo contemporâneo depende fortemente da energia proveniente dos combustíveis fósseis para manter o elevado nível de conforto e tecnologia alcançados no século XXI. Contudo, o uso prolongado destes combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, poderá levar à exaustão das reservas naturais, além de causar problemas ecológicos e climáticos em escala planetária.

Uma alternativa reside em modificar a matriz energética atual, dando prioridade para fontes renováveis de energia, tais como a eólica, a solar, a geotermal e a hidrelétrica. Porém, essas fontes de energia estão atreladas a fatores geográficos, climáticos e sazonais e, além disso, geralmente estão longe das regiões em que há grande demanda de energia. Uma possível solução para o problema é a produção de energia descentralizada, em que pequenas usinas produzem energia utilizando as fontes renováveis disponíveis em locais próximos do consumidor final.

Há também a necessidade de desenvolver novos vetores energéticos a fim de substituir os combustíveis atuais, e o gás hidrogênio ocupa posição de destaque. O H_2 tem elevada energia química por massa, elevado calor de combustão, pode ser produzido de diversas maneiras, pode ser estocado e transportado, sua combustão gera apenas energia e água, e pode ser convertido em energia elétrica através da tecnologia das células a combustível (CaCs). Entretanto, 96% do hidrogênio produzido no mundo provém da reforma do gás natural e gaseificação de carvão, coque de petróleo e óleos pesados, todos recursos não renováveis. Além disso, tais fontes geram H_2 impuro, com resíduos de CO e CO_2 , e traços de S e N, que envenenam os catalisadores das CaCs.

A eletrólise da água é responsável pelos 4% restantes do hidrogênio produzido no mundo, e produz hidrogênio com elevadíssima pureza. Neste processo, uma fonte de energia, de preferência renovável, está ligada por um

circuito externo a dois eletrodos, um cátodo e um ânodo, ambos imersos em um eletrólito. No ânodo, as moléculas de água se rompem formando O_2 , enquanto prótons e elétrons viajam através do eletrólito e do circuito respectivamente, até o cátodo, onde há a formação de H_2 .

Industrialmente, a produção de hidrogênio via eletrólise da água ocorre em solução de KOH (25 - 30% em massa) e com eletrodos de Ni ou aço. Entretanto, esse meio é muito agressivo ao aço, e o Ni, apesar de resistir à corrosão, acaba desativando durante a eletrólise. Neste sentido, é preferível a produção de hidrogênio através da eletrólise aquosa ácida, em detrimento da alcalina. Contudo, são necessários estudos sobre eletrólitos e eletrodos mais adequados para este sistema.

Nas últimas décadas, os líquidos iônicos, sais orgânicos líquidos abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, compostos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos, e conhecidos, além de outras propriedades interessantes, por serem bons condutores iônicos, têm sido aplicados como eletrólitos de dispositivos eletroquímicos com resultados bastante satisfatórios. Recentemente, o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.BF₄) foi aplicado à eletrólise da água. Neste estudo, diferentes materiais eletródicos, como Pt, Ni, Aço e carbono vítreo, foram testados em meio de solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄. Este sistema apresentou densidades de corrente mais elevadas que eletrólitos compostos por soluções de KOH ou de outros líquidos iônicos. Este também apresentou energias de ativação extremamente baixas quando comparadas com o sistema em meio de solução de KOH, indicando que este líquido iônico catalisa a reação, facilitando o transporte de prótons para a superfície do eletrodo. Além disso, o eletrodo que apresentou menor energia de ativação foi o carbono vítreo.

Os materiais de carbono são uma classe de materiais baseados no cristal de grafite, e apresentam ampla variedade de microestruturas. O carbono vítreo, um material amorfo, pertence a esta classe, assim como o grafite moldado e o carbono pirolítico, que são cristalinos. Este trabalho propõe modificar diferentes materiais de carbono com nanopartículas de níquel depositadas através da técnica de *sputtering*, testá-los como cátodos para a

produção de H_2 a partir da eletrólise da água em meio de TEA-PS. BF_4 , e propor um mecanismo de reação.

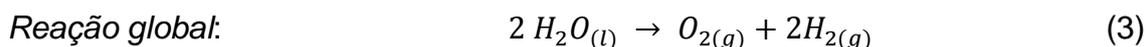
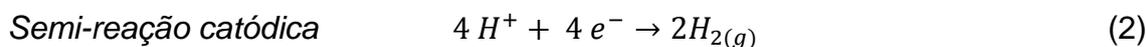
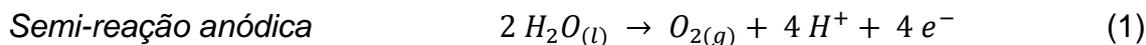
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

A eletrólise da água ocorre por aplicação de uma diferença de potencial, através de uma fonte externa, entre dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, que estão imersos em uma solução aquosa condutora de íons, denominada eletrólito. No cátodo sempre vai ocorrer a formação de H_2 e no ânodo, de O_2 . As semirreações de oxidação (no ânodo) e de redução (no cátodo), porém, dependem de composição do eletrólito e do pH da solução.

2.1.1 Termodinâmica da reação de produção de hidrogênio

Em solução aquosa ácida, a semirreação anódica corresponde à oxidação da água com geração de gás oxigênio, conforme a Equação 1. Esta semirreação é conhecida como OER (do inglês *oxygen evolution reaction*). A semirreação catódica corresponde à redução dos íons hidrogênio (Equação 2), denominada HER (do inglês *hydrogen evolution reaction*). A Equação 3 apresenta a equação de oxi-redução global para a eletrólise da água em meio ácido, onde os únicos produtos são os gases oxigênio e hidrogênio ¹.



O potencial padrão de equilíbrio da reação de eletrólise da água, E_{eq}° , está relacionado com a variação da energia livre de Gibbs padrão molar ΔG° , que por sua vez depende da variação da entalpia padrão molar de decomposição da água em estado líquido, ΔH° , da temperatura absoluta

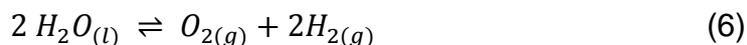
padrão, igual a 298,15 K, e da variação da entropia padrão molar para formação da água no estado líquido, ΔS° , conforme a Equação 4:

$$E_{eq}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{1}{nF}(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) \quad (4)$$

Em que n corresponde ao número de elétrons transferidos na reação, F é a constante de Faraday, igual a 96489 C mol⁻¹, e ΔH° corresponde a 285,57 kJ mol⁻¹. ΔS° é, segundo o terceiro princípio da termodinâmica, para processos reversíveis, calculado através da Equação 5:

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{H_2(g)} + S^\circ_{O_2(g)} - 2S^\circ_{H_2O(l)} \quad (5)$$

Em que $S^\circ_{H_2(g)}$ é igual a 130,46 J mol⁻¹, $S^\circ_{O_2(g)}$ é igual a 204,83 J mol⁻¹, e $S^\circ_{H_2O(l)}$ corresponde a 69,87 J mol⁻¹. O valor obtido para ΔG° é 236,95 kJ mol⁻¹, resultando em um potencial padrão E_{eq}° de -1,23 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH)². Neste equilíbrio termodinâmico, teoricamente, há a reversibilidade do processo, como expresso na Equação 6:

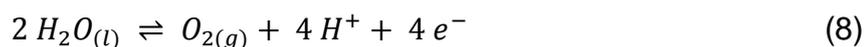


Já o potencial termoneutro padrão do sistema, E_t° , está associado apenas à variação da entalpia padrão molar de decomposição da água em estado líquido, indica o potencial elétrico em que não há troca de calor do sistema com o universo², e é representado pela Equação 7:

$$E_t^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{nF} \approx -1,48 V \quad (7)$$

A partir dos resultados de E_{eq}° e E_t° , para o pH igual a 7, não ocorrerá eletrólise para potenciais superiores a -1,23 V (ENH). Além disso, entre -1,23 V (ENH) e -1,48 V (ENH), só ocorrerá reação se for fornecido calor ao sistema. Para potenciais ainda mais negativos que E_t° , o sistema de eletrólise produzirá calor além de H₂ e O₂.

O equilíbrio termodinâmico é consequência dos equilíbrios eletroquímicos da semirreação anódica, na interface ânodo/solução (Equação 8):



E da semirreação catódica, na interface cátodo/solução, em meio ácido (Equação 9):



Portanto, no equilíbrio eletroquímico não há passagem de corrente elétrica através do circuito externo, que conecta o ânodo e o cátodo.

2.1.2 Cinética da reação de produção de hidrogênio

Sob o ponto de vista do processo catódico, ponto de interesse no presente trabalho, o equilíbrio eletroquímico representado pela Equação 9 pressupõe que a velocidade da reação catódica, de redução dos íons H^+ (sentido direto), é igual à velocidade de reação anódica, de oxidação do gás H_2 (sentido inverso).

A velocidade das reações eletroquímicas, v , é usualmente denotada pela razão da quantidade de carga produzida (na oxidação) ou consumida (na redução) pelo tempo decorrido no processo. Mas a variação da carga pelo tempo também é a definição de corrente elétrica (I). Assim, é possível associar uma corrente às velocidades (Equação 10) ³:

$$I = nFAv \quad , \quad i = \frac{I}{A} \quad (10)$$

Em que A é a área do eletrodo (no presente caso, do cátodo), e i é a densidade de corrente. Também é possível associar uma corrente às velocidades no E_{eq} , chamada densidade de corrente de troca, i_0 . Nas Equações 11 e 12, estão expressas as densidades de corrente de troca catódica (\bar{i}_0^-), e anódica (\bar{i}_0^+), que são iguais para o equilíbrio ¹ representado na Equação 9.

$$\bar{i}_0 = nFk_C e^{\left(-\frac{\alpha nFE_{eq}}{RT}\right)} c_i \quad (11)$$

$$\vec{i}_0 = nFk_A e^{\left((1-\alpha)\frac{nFE_{eq}}{RT}\right)} c_i \quad (12)$$

Em que k_C é a constante cinética eletroquímica da reação de redução dos íons H^+ , k_A é a constante cinética eletroquímica da reação de oxidação do H_2 , α é o coeficiente de transferência de carga, R é a constante universal dos gases e c_i é a concentração da espécie eletroativa.

Entretanto, alguns efeitos são observados durante a produção de hidrogênio via eletrólise, tais como o acúmulo de gases na superfície dos eletrodos, reduzindo a área ativa, ou uma cinética lenta da reação. Estes fenômenos forçam a aplicação de um potencial E mais negativo que o potencial de equilíbrio (E_{eq}^o), para as mesmas condições de pressão e temperatura, chamado de sobrepotencial (η), tal que este potencial de operação E é dado pela Equação 13:

$$E(V) = E_{eq}^o + \eta_A + \eta_D + IR \quad (13)$$

Nessa equação E_{eq}^o representa o potencial de equilíbrio do processo catódico; η_A é o sobrepotencial de ativação, necessário para vencer a barreira da Energia de Ativação; η_D é o sobrepotencial de difusão ou concentração, relacionado com o transporte de massa das espécies que chegam e deixam a interface eletrodo/solução; e o produto IR constitui o sobrepotencial de queda ôhmica, que depende de fatores do sistema como a distância entre os eletrodos, a condutividade iônica do eletrólito e eletrônica dos eletrodos. Portanto, para vencer essas barreiras de energia, a HER requer um sobrepotencial catódico, conforme a Equação 14:

$$\eta_C = E - E_{eq} \quad \therefore E = \eta_C + E_{eq} \quad (14)$$

Com a aplicação do sobrepotencial catódico, além do potencial de equilíbrio, as velocidades catódica e anódica serão diferentes, e por consequência, as densidades de correntes catódica e anódica. Sob um sobrepotencial catódico η_C , a densidade de corrente catódica \bar{i}_C é dada pela Equação 15:

$$\overleftarrow{i}_C = nFk_C e\left(-\frac{\alpha nFE_{eq}}{RT}\right) e\left(-\frac{\alpha nF\eta_C}{RT}\right) = i_0 e\left(-\frac{\alpha nF\eta_C}{RT}\right) \quad (15)$$

Enquanto a densidade de corrente anódica \overrightarrow{i}_A assume a forma expressa na Equação 16:

$$\overrightarrow{i}_A = nFk_C e\left((1-\alpha)\frac{nFE_{eq}}{RT}\right) e\left((1-\alpha)\frac{nF\eta_C}{RT}\right) = i_0 e\left((1-\alpha)\frac{nF\eta_C}{RT}\right) \quad (16)$$

O efeito do aumento do sobrepotencial para valores mais negativos leva ao aumento da corrente catódica e a diminuição da corrente anódica, de forma exponencial. A densidade de corrente total do sistema (i), é expressa pela subtração das densidades de corrente catódica da anódica, conforme a Equação 17¹:

$$i = |\overleftarrow{i}_C| - \overrightarrow{i}_A = i_0 \left[e\left(-\frac{\alpha nF\eta_C}{RT}\right) - e\left((1-\alpha)\frac{nF\eta_C}{RT}\right) \right] \quad (17)$$

Esta equação é conhecida como equação de Butler-Volmer, e expressa a relação entre a densidade de corrente total do sistema com o sobrepotencial aplicado, e se comporta conforme a Figura 1:

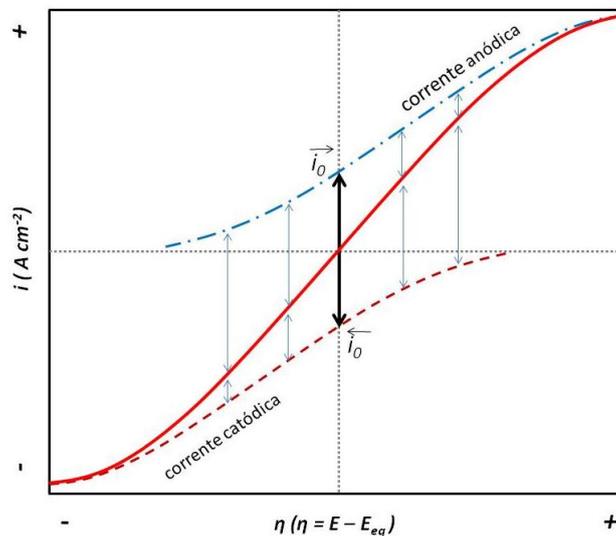


Figura 1 - Comportamento da equação de Butler-Volmer, em que as densidades de corrente de troca catódica e anódica são iguais em módulo em um sobrepotencial nulo.

É possível observar que a aplicação de sobrepotencial, a partir do potencial de equilíbrio, em direção ao sentido catódico, a corrente anódica

diminui, enquanto a corrente catódica cresce, favorecendo a HER. Para sobrepotenciais muito pequenos, ou seja, em potenciais muito próximos do potencial de equilíbrio, as exponenciais podem ser aproximadas a uma série de MacLaurin, conforme a Equação 18:

$$f(x) \approx f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2}x^2 \dots \quad \therefore \quad e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2} \dots \quad (18)$$

Realizando uma aproximação linear local, o termo quadrático é desprezado. Aplicando o resultado da Equação 18 na equação de Butler-Volmer, é obtida a Equação 19, expressa em termos do sobrepotencial catódico, mas que pode ser generalizada.

$$i \approx i_0 \frac{F}{RT} \eta_c \quad \therefore \quad \eta_c = \frac{RT}{i_0 F} i \quad (19)$$

Rearranjando os termos, é possível notar que a expressão assume uma relação de um potencial, uma constante, relacionada a R , T , F e i_0 , e uma densidade de corrente, lembrando a lei de Ohm, em que $E = IR$. Esta região de pequenos sobrepotenciais é conhecida por isso de Região de Ohm (**Erro! Fonte e referência não encontrada.**).

Em sobrepotenciais elevados, a equação de Butler-Volmer também pode ser simplificada. Para o caso de elevados sobrepotenciais catódicos, o segundo termo exponencial da equação diminui rapidamente, enquanto o primeiro termo cresce. Desta forma, a equação de Butler-Volmer para grandes sobrepotenciais catódicos assume a forma expressa pela Equação 20:

$$i \approx |\bar{i}_c| = i_0 e^{\left(-\frac{\alpha n F \eta_c}{RT}\right)} \quad (20)$$

A simplificação da equação de Butler-Volmer na região de grandes sobrepotenciais, é conhecida como equação de Tafel, como mostra a **Erro! Fonte e referência não encontrada.** Na região de Tafel, empiricamente, o sobrepotencial se relaciona com a corrente segundo uma equação linear do tipo (Equação 21)

1,3-6

$$\eta = a + b \log(i) \quad (21)$$

Em que a é o coeficiente linear e b é o coeficiente angular da equação, chamada constante catódica de Tafel, para a reação de HER, e pode ser obtida derivando o sobrepotencial parcialmente em função do logaritmo da corrente. Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da Equação 20, rearranjando os termos e transcrevendo para notação de logaritmo, é possível obter:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_0) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i) \quad (22)$$

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log(i_0) + \frac{2,3 RT}{\alpha nF} \log(i) \quad (23)$$

Em que, na Equação 22, é utilizado o logaritmo em base natural, e na Equação 23, é utilizado o logaritmo em base decimal. Comparando as Equações 21 e 23, é possível notar que a é o coeficiente linear da equação de Tafel, e permite determinar a densidade de corrente de troca ^{6,7}, enquanto b , o coeficiente angular da equação de Tafel, está relacionado com o coeficiente de transferência de carga α ⁶. Estes parâmetros cinéticos são muito importantes, pois a corrente de troca permite verificar a atividade catalítica do sistema, enquanto a constante angular de Tafel permite determinar o mecanismo da reação ^{3,6,8}.

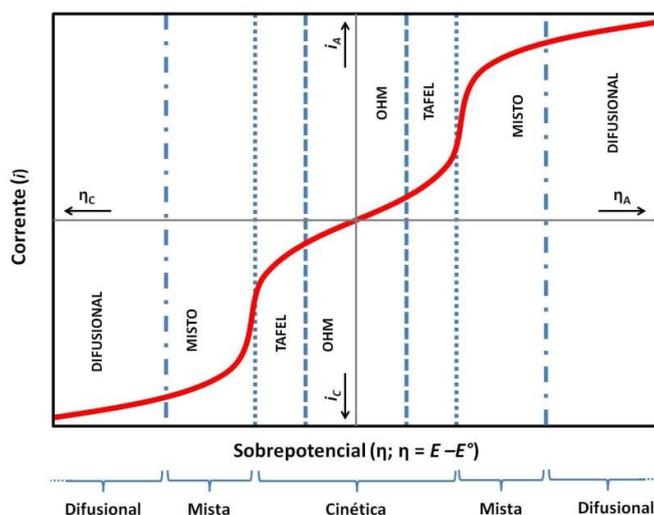
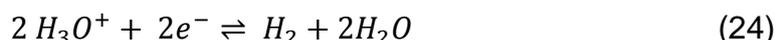


Figura 2 - Comportamento da corrente do sistema em relação ao sobrepotencial aplicado.

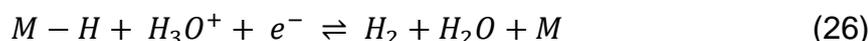
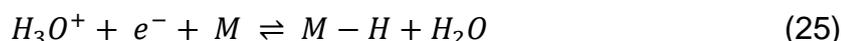
Para sobrepotenciais mais elevados, fatores como a difusão começam a afetar o sistema, e a equação de Butter-Volmer perde a validade. Inicialmente há a região conhecida como “Mista”, em que fatores cinéticos e difusivos competem entre si. Para potenciais ainda mais elevados, a densidade de corrente depende apenas da difusão, e o sistema atinge um patamar de corrente, ou corrente limite, conforme a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

2.1.3 Cinética da reação de produção de hidrogênio em meio ácido

Em meio ácido, a reação de produção de hidrogênio é descrita através da redução do íon hidrônio ^{3,5}:



E esta pode ocorrer através de três etapas: a etapa de Volmer (Equação 25), a etapa de Heyrovsky (Equação 26) e a etapa de Tafel (Equação 27) ^{3,4,8,9}:



Em que M denota o sítio catalítico onde ocorre o processo. Na etapa de Volmer, ocorre adsorção do H⁺ no sítio eletrodico e sua redução; na etapa de Heyrovsky há a redução de outro H⁺ com formação da molécula de H₂ e dessorção. Na etapa de Tafel, dois átomos de H adsorvidos formam a molécula de H₂ e dessorvem do sítio ¹⁰. Conforme a composição de eletrólito ou material eletrocatalítico, qualquer uma das 3 etapas pode ser a etapa lenta e, portanto, determinante da velocidade da reação ³.

Etapa de Volmer como etapa determinante

Quando a etapa de Volmer é a determinante da velocidade da reação (v_V), esta assume a seguinte forma (Equação 28):

$$v_V = k_V a_{H_3O^+}(1 - \Theta) \quad (28)$$

Em que k_V é a constante de velocidade da etapa de Volmer, $a_{H_3O^+}$ é a atividade do íon hidrônio, e Θ é a fração da superfície recoberta por átomos de hidrogênio. Como esta é a etapa lenta, qualquer hidrogênio adsorvido logo vai ser consumido na etapa posterior, e é possível assumir $\Theta \approx 0$. A constante de velocidade desta etapa depende do sobrepotencial aplicado, já que na etapa de Volmer há a transferência de um e^- ($n=1$), assim:

$$k_V = k_V^\circ e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C} \quad (29)$$

Em que k_V° é a constante de velocidade padrão desta etapa. Reescrevendo a Equação 28 em função deste fato:

$$v_V = k_V^\circ a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C} \quad (30)$$

Mas é possível expressar a densidade de corrente na etapa de Volmer, (i_V), através da equação 10 a partir da velocidade (Equação 31):

$$i_V = n F k_V^\circ a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C} \quad (31)$$

Com esta expressão da velocidade em função do sobrepotencial aplicado, é possível escrever:

$$\ln(i_V) = \ln(n F k_V^\circ a_{H_3O^+}) - \left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C \quad (32)$$

$$\log(i_V) = \log(n F k_V^\circ a_{H_3O^+}) - \left(\frac{\alpha F}{2,3 RT}\right)\eta_C \quad (33)$$

Derivando a Equação 33 parcialmente em função do sobrepotencial catódico, é obtida a Equação 34:

$$\frac{\partial(\log(i_V))}{\partial \eta_C} = -\left(\frac{\alpha F}{2,3 RT}\right) \quad (34)$$

Que é exatamente a expressão para o inverso da constante de Tafel em um processo de transferência de apenas um elétron. Supondo um coeficiente de transferência de carga (α) de 0,5, é possível determinar que o valor da

constante de Tafel para a etapa de Volmer catódica é de $b_C = -120 \text{ mV dec}^{-1}$
3,8,10,11

Etapa de Heyrovsky como etapa determinante

Quando a etapa de Heyrovsky é a mais lenta, e determinante da velocidade da reação, significa que na etapa anterior, de Volmer, ocorreu uma rápida adsorção de hidrogênio na superfície do eletrodo, e na etapa lenta este hidrogênio é quem vai ser consumido. Além disso, é necessário considerar o equilíbrio atingido na etapa de Volmer, com a reação também acontecendo no sentido oposto. A velocidade da etapa de Volmer no sentido oposto (v_{-V}) é dada por (Equação 35):

$$v_{-V} = k_{-V}^{\circ} a_{H_2O} \Theta e^{(1-\alpha)\frac{F}{RT}\eta_C} \quad (35)$$

Em que k_{-V}° é a constante padrão de velocidade da etapa de Volmer no sentido inverso. Como esta etapa está em equilíbrio, as velocidades da reação em ambos os sentidos são iguais. Igualando as Equações 30 e 35, e resolvendo para Θ ³:

$$k_V a_{H_3O^+}(1 - \Theta) = k_{-V} a_{H_2O} \Theta \quad (36)$$

$$\Theta = \frac{k_V a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C}}{k_{-V} a_{H_2O} e^{(1-\alpha)\frac{F}{RT}\eta_C} + k_V a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C}} \quad (37)$$

$$\Theta = \frac{k_V a_{H_3O^+}}{k_{-V} a_{H_2O} e^{\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C} + k_V a_{H_3O^+}} \quad (38)$$

$$\Theta = \frac{K_V a_{H_3O^+}}{a_{H_2O} e^{\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C} + K_V a_{H_3O^+}} \quad (39)$$

Em que K_V , a constante de equilíbrio da etapa de Volmer, denota a razão entre k_V e k_{-V} .

Feitas estas considerações sobre a etapa da adsorção, a velocidade da etapa de Heyrovsky, (v_H), é dada por:

$$v_H = k_H a_{H_3O^+} \Theta \quad \therefore v_H = k^{\circ}_H a_{H_3O^+} \Theta e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C} \quad (40)$$

Em que k°_H é a constante padrão de velocidade da etapa de Heyrovsky.

Combinando a Equação 28 com as Equações 10 e 39, é possível obter a densidade de corrente, i_H , para a etapa de Heyrovsky:

$$i_H = n F k^{\circ}_H a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C} \frac{K^{\circ}_V a_{H_3O^+}}{a_{H_2O} e^{\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C} + K^{\circ}_V a_{H_3O^+}} \quad (41)$$

$$i_H = n F \frac{k^{\circ}_H K^{\circ}_V a_{H_3O^+}^2 e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C}}{a_{H_2O} e^{\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C} + K^{\circ}_V a_{H_3O^+}} \quad (42)$$

A Equação 42³ não é trivial de ser resolvida, porém é possível realizar algumas aproximações. Inicialmente, é necessário multiplicar e dividir a Equação 42 por $\exp(-F/RT)\eta_C$:

$$i_H = n F \frac{k^{\circ}_H K^{\circ}_V a_{H_3O^+}^2 e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}}{a_{H_2O} + K^{\circ}_V a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}} \quad (43)$$

$$i_H = n F \frac{k^{\circ}_H K^{\circ}_V a_{H_3O^+}^2 e^{-(1+\alpha)\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}}{a_{H_2O} + K^{\circ}_V a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}} \quad (44)$$

Aplicando o logaritmo natural à Equação 44 é obtido:

$$\ln(i_H) = \ln(Y) - (1 + \alpha) \left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C - \ln(a_{H_2O} + K^{\circ}_V a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}) \quad (45)$$

Em que Y é uma constante que representa $n F k^{\circ}_H K^{\circ}_V a_{H_3O^+}^2$. Entretanto, supondo que o sobrepotencial catódico é muito pequeno, é possível supor que a exponencial $\exp(-F\eta_C/RT)$ tende a um, assim, é possível reescrever a Equação 45 como:

$$\ln(i_H) \approx \ln(Y) - (1 + \alpha) \left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C - \ln(a_{H_2O} + K^{\circ}_V a_{H_3O^+}) \quad (46)$$

Derivando a Equação 46 parcialmente em relação ao sobrepotencial catódico, é possível obter:

$$\frac{\partial(\log(i_H))}{\partial\eta_C} = -(1 + \alpha) \left(\frac{F}{2,3 RT}\right) \quad (47)$$

Que é exatamente a expressão para o inverso da constante de Tafel em uma etapa de Heyrovsky. Supondo um coeficiente de transferência de carga (α) igual a 0,5, é possível determinar que o valor da constante de Tafel catódica para a etapa de Heyrovsky em pequenos sobrepotenciais é de $b_C = -40 \text{ mV dec}^{-1}$ ^{3,4,10,11}.

Para resolver a equação para sobrepotenciais mais elevados, é necessário realizar novas considerações sobre a Equação 44. Supondo que η_C é elevado, o comportamento do denominador será completamente dominado pelo comportamento da exponencial. Assim, a equação será reescrita como:

$$i_H \approx n F \frac{k^{\circ}_H K^{\circ}_V a_{H_3O^{+2}} e^{-(1+\alpha)\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}}{K^{\circ}_V a_{H_3O^{+}} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}} \quad (48)$$

$$i_H = n F \frac{k^{\circ}_H K^{\circ}_V a_{H_3O^{+2}} e^{-\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C}}{K^{\circ}_V a_{H_3O^{+}}} \quad (49)$$

Mais uma vez, aplicando o logaritmo natural na expressão 49, é possível obter:

$$\ln(i_H) = \ln(Y) - \left(\frac{\alpha F}{RT}\right)\eta_C - \ln(a_{H_2O} + K^{\circ}_V a_{H_3O^{+}}) \quad (50)$$

Derivando a Equação 50 parcialmente em relação ao sobrepotencial catódico, é possível obter:

$$\frac{\partial(\log(i_H))}{\partial\eta_C} = -\left(\frac{\alpha F}{2,3 RT}\right) \quad (51)$$

Que é exatamente a expressão para o inverso da constante de Tafel em uma etapa de Heyrovsky para grandes sobrepotenciais. Supondo um coeficiente de transferência de carga (α) igual a 0,5, é possível determinar que o valor da constante de Tafel catódica para a etapa de Heyrovsky em grandes sobrepotenciais é de $b_C = -120 \text{ mV dec}^{-1}$ ^{3,10}.

Etapa de Tafel como etapa determinante

Como na etapa de Heyrovsky, a etapa de Tafel também descreve um processo de dessorção, entretanto, nesta não há a transferência de elétrons¹⁰. A velocidade da etapa de Tafel, v_T , sera expressa por^{3,10}:

$$v_T = k_T^\circ \Theta^2 \quad (52)$$

Além disso, como a etapa de Tafel é a mais lenta, então mais uma vez, o recobrimento da superfície pode ser descrito pela Equação 39.

$$v_T = k_T^\circ \left(\frac{K_V^\circ a_{H_3O^+}}{a_{H_2O} e^{\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C} + K_V^\circ a_{H_3O^+}} \right)^2 \quad (53)$$

Multiplicando e dividindo o termo entre parênteses por $\exp(-F\eta_C/RT)$;

$$v_T = k_T^\circ \left(\frac{K_V^\circ a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}}{a_{H_2O} + K_V^\circ a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}} \right)^2 \quad (54)$$

Aplicando mais uma vez a definição da densidade de corrente (Equação 10), é possível obter a densidade de corrente de uma etapa de Tafel (i_T)³:

$$i_T = n F k_T^\circ \left(\frac{K_V^\circ a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}}{a_{H_2O} + K_V^\circ a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C}} \right)^2 \quad (55)$$

Entretanto, a Equação 55, mais uma vez, não é trivial de ser resolvida, sendo necessário o uso de aproximações. Supondo que o sobrepotencial catódico é muito pequeno¹⁰ e aplicando o logaritmo natural na Equação 55, é possível obter:

$$\ln(i_T) = \ln(n F k_T^\circ) + 2 \ln(K_V^\circ a_{H_3O^+}) - \left(\frac{2F}{RT}\right)\eta_C - 2 \ln \left(a_{H_2O} + K_V^\circ a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_C} \right) \quad (56)$$

Mas, se o sobrepotencial catódico é muito pequeno, então a exponencial no último termo da Equação 56 tende a um. Reescrevendo a Equação 56:

$$\ln(i_T) = \ln\left(\frac{n F k^{\circ}_T (K^{\circ}_V a_{H_3O^+})^2}{(a_{H_2O})^2}\right) - \left(\frac{2F}{RT}\right) \eta_c \quad (57)$$

Em que o termo dentro do logaritmo depende apenas de constantes. Transformando a Equação 57 para logaritmo na base 10, e derivando parcialmente em relação ao sobrepotencial, é possível obter:

$$\frac{\partial(\log(i_T))}{\partial \eta_c} = -\left(\frac{2F}{2,3 RT}\right) \quad (58)$$

Que é a expressão para o inverso da constante de Tafel em uma etapa de Tafel para pequenos sobrepotenciais. O valor da constante de Tafel catódica para a etapa de Tafel nestas condições é de $b_c = -30 \text{ mV dec}^{-1}$ ^{3,8,10}.

Entretanto, para resolver a Equação 55 para sobrepotenciais mais elevados, é necessário realizar novas considerações sobre a mesma. Supondo que η_c é elevado, o comportamento do denominador será completamente dominado pelo comportamento da exponencial. Assim, a equação será reescrita como:

$$i_T = n F k^{\circ}_T \left(\frac{K^{\circ}_V a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_c}}{K^{\circ}_V a_{H_3O^+} e^{-\left(\frac{F}{RT}\right)\eta_c}} \right)^2 \quad (59)$$

Mas os termos superior e inferior dentro dos parênteses são iguais, anulando-se. Assim, para grandes sobrepotenciais, a densidade de corrente para um processo em que a etapa de Tafel não dependerá do sobrepotencial aplicado ³, conforme a Equação 60:

$$i_T = n F k^{\circ}_T \quad (60)$$

Desta forma, quando a etapa da adsorção, de Volmer (Equação 25), é a etapa lenta do processo, o parâmetro de Tafel será de -120 mV dec^{-1} para todos os sobrepotenciais catódicos. Quando a etapa lenta do mecanismo da reação de HER for a dessorção através de Heyrovsky (Equação 26), então o parâmetro de Tafel em baixos potenciais catódicos será de -40 mV dec^{-1} , e para altos sobrepotenciais catódicos, também de -120 mV dec^{-1} . Entretanto, quando a etapa lenta do mecanismo da HER for a etapa de Tafel (Equação 27), então para baixos sobrepotenciais catódicos será observado um parâmetro

de Tafel de -30 mV dec^{-1} , e para altos sobrepotenciais, a corrente não terá dependência com o sobrepotencial catódico ^{3,8,10}.

2.2 ELETRODOS CATÓDICOS PARA PRODUÇÃO DE H₂

O parâmetro de Tafel é característico de cada material eletródico ¹², ou seja, cada material pode apresentar uma determinada cinética para cada sistema. De fato, o material dos eletrodos é muito importante para a HER, e um bom eletrodo deve apresentar elevada atividade catalítica, pequeno sobrepotencial catódico e elevada área superficial, além de ser resistente a meios muito corrosivos, a fim de minimizar os custos de operação da célula eletrolítica ^{1,5}.

Os orbitais – d participam tanto das ligações da rede cristalina quanto de processos de quimissorção em metais de transição ¹³. A “curva de Vulcano” (Figura 3) relaciona a energia de adsorção do hidrogênio na superfície do metal, com o logaritmo do módulo da densidade de corrente de troca, (i_0), associada à atividade catalítica do metal, para diferentes metais.

Os metais nobres, como Ru, Ir, Rh, Pd, e em especial a Pt, são extremamente efetivos na produção de hidrogênio via eletrólise da água ^{1,12,14}. Isso ocorre porque os metais nobres apresentam uma elevada densidade de corrente de troca, o que indica elevada atividade catalítica, e um valor intermediário de energia de adsorção para o hidrogênio na sua superfície, encontrando-se no topo da “curva de Vulcano”, conforme a Figura 3. Porém, dada sua raridade, seu uso como eletrodos é proibitivo.

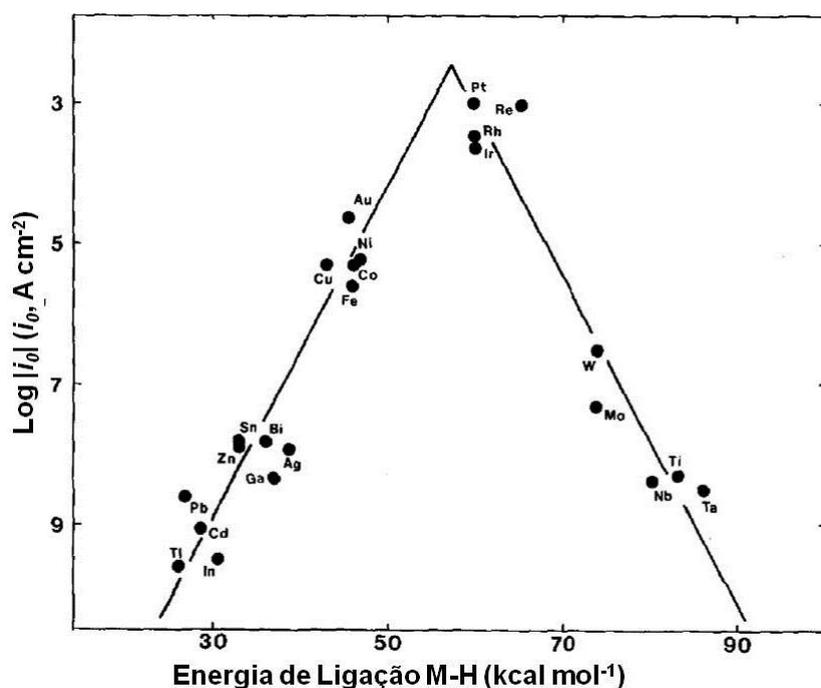


Figura 3 - Curva de Vulcano, que relaciona a energia de adsorção M-H com o logaritmo do módulo da densidade de corrente de troca, (i_0), para diferentes metais ¹⁵.

Os demais metais de transição apresentam i_0 inferiores aos metais nobres, e apresentam energia de adsorção M-H ou mais baixas, e o H é fracamente adsorvido na superfície, ou têm energias de adsorção mais altas, e é necessária mais energia para ocorrer a dessorção do H₂ da superfície catalítica. Entretanto, o uso de tais materiais é uma alternativa ao uso de metais nobres, sendo necessária a busca por materiais eficientes na produção de hidrogênio via eletrólise, e ao mesmo tempo menos onerosos que os metais nobres. Na última década, vários estudos têm sido realizados aplicando diferentes metais de transição e transição interna e suas ligas binárias e ternárias, óxidos, sulfetos, carbetos e fosfitos, tais como Fe, Co, Cu, Ni, Mo, Mn Cr, W, Nb, V, Zn, Ti, Sn, Al, Y, Ce, Pr, Er, Dy e Sm à produção de H₂ através da eletrólise da água, tanto ácida como básica, obtendo resultados significativos ^{1,4,7,9,11-14,16-22}.

Neste cenário, o Ni tem papel destacado, uma vez que apresenta corrente de troca relativamente alta, energia de adsorção intermediária, pequeno sobrepotencial catódico, resistência à corrosão em meio alcalino e

custo baixo, se comparado aos metais nobres ^{1,4,6,11,14}. Por estas razões, o Ni é muito utilizado industrialmente na produção de hidrogênio através da eletrólise alcalina da água, em solução de KOH ¹. Porém, neste meio, o Ni inicialmente apresenta elevada atividade catalítica mas acaba desativando durante o processo de eletrólise ^{6,12,14}.

Outros materiais eletródicos de destaque são baseados em carbono, tais como carbono vítreo, grafite pirolítico, tecido de carbono, papel de carbono, carbono amorfo, e até mesmo grafite de lápis, utilizados tanto como suporte para metais e nanopartículas depositadas, quanto os próprios eletrodos. Estes materiais são praticamente inertes e têm se mostrado uma alternativa muito interessante tanto em termos econômicos quanto no desempenho para produção de hidrogênio via eletrólise ^{4,5,8,12,14}.

2.3 ELETRODOS DE CARBONO

Muitos tipos de eletrodos são constituídos a partir de carbono. O elemento carbono (C) tem seis elétrons na eletrosfera. A configuração eletrônica destes elétrons nos orbitais é $1s^2 2s^2 2p^2$. Isso significa que a camada K é estável, pois está totalmente ocupada, e estes elétrons internos não participam de ligações químicas. Já a camada L está parcialmente preenchida e precisa realizar ligações químicas para chegar à estabilidade ²³⁻²⁵.

As ligações químicas realizadas pelo carbono ocorrem através do compartilhamento de elétrons entre átomos, formando ligações covalentes. O carbono é um elemento muito versátil, pois pode realizar ligações químicas com dois, três ou quatro átomos vizinhos ao mesmo tempo. Para isso, ocorre a mistura dos orbitais atômicos puros 2s e 2p dos átomos de carbono, formando diferentes hibridizações ^{23,25}.

Devido a esta versatilidade do C em realizar até quatro ligações, há diferentes maneiras desses átomos se organizarem para formar um sólido, sendo cada uma delas classificada como um alótropo, ou polimorfo, do carbono. Os alótropos do carbono são separados em três grandes categorias:

(i) estruturas sp^3 , (ii) fulerenos e (iii) estruturas sp^2 , que levam em conta a forma como ocorre a hibridização dos orbitais atômicos dos átomos ^{23,25-27}.

As estruturas sp^3 têm por base arranjos tetragonais e incluem o diamante e a lonsdaleíta. Este último é um mineral encontrado em meteoritos, enquanto o diamante pode ser encontrado na Terra. O diamante é uma gema preciosa e rara, utilizada em joalheria devido a sua transparência e brilho. Este é também o material natural mais duro conhecido, com valor 10 na escala de Mohs, tendo ampla aplicação industrial, para abrasão e corte. Além disso, o diamante é um material isolante elétrico, com condutividade elétrica muito baixa, da ordem de $10^{-19} \text{ S m}^{-1}$. Isso ocorre porque todos os elétrons de valência do diamante estão ocupados em ligações químicas, não tendo elétrons livres responsáveis pela condução elétrica ^{23,26}.

O segundo grande grupo alotrópico do carbono foi descoberto em 1985 e é composto pelos fulerenos e nanotubos de carbono. Os fulerenos são arranjos poliédricos esféricos ociosos de átomos de carbono, formados por pentágonos e hexágonos, através de ligações tanto sp^2 quanto sp^3 , compostos por no mínimo 20 átomos. Um deles, em especial, o C_{60} , ou buckminsterfulereno, formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos, é a maior molécula já encontrada no espaço. Os fulerenos têm sido alvo de pesquisa nos mais diferentes campos, tais como no encapsulamento de substâncias e no desenvolvimento de células solares. Em adição, os nanotubos de carbono apresentam elevada resistência à tração, entre 50 e 200 GPa, e módulo de Young de 1 TPa, além de elevada condutividade elétrica. Portanto, esses materiais são amplamente pesquisados em dispositivos como células combustíveis, onde atuam nos suportes catalíticos, bem como eletrolisadores para a produção de hidrogênio, onde podem ser utilizados na confecção de eletrodos, e para melhorar propriedades mecânicas de diversos materiais ^{23,25-33}.

Já as estruturas sp^2 apresentam geometria trigonal planar, devido à hibridização sp^2 dos átomos de carbono, que formam hexágonos em um plano. Estes planos, quando sobrepostos, formam o cristal de grafite, que é a estrutura básica para todos os materiais grafíticos. Esta é a forma mais

estável termodinamicamente dentre os alótropos do carbono nas condições de pressão e atmosfera ambientes, e é encontrada na natureza na forma do mineral chamado grafita. Ao contrário do diamante, que é duro e isolante, o grafite é extremamente macio, 1 na escala de Mohs, e é condutor na direção dos planos, entretanto, isolante na direção perpendicular a eles ^{23,26,27}.

2.3.1 Cristal de Grafite

Um cristal de grafite é idealizado como um conjunto de planos infinitos perfeitos paralelos e sobrepostos, formados por hexágonos de átomos de carbono, conforme a Figura 4. Os átomos de carbono que formam o plano estão separados por L_{ab} de 1,41 Å, e estão ligados por fortes ligações covalentes do tipo sp^2 , com energia de 524 kJ mol^{-1} . Entretanto, a ligação entre dois planos fica a cargo do elétron de valência deslocalizado, que forma um par com outro elétron deslocalizado no plano adjacente, formando entre os planos uma ligação física do tipo van der Waals, com energia de apenas 7 kJ mol^{-1} e separação interplanar mínima L_c de 3,35 Å. A disposição dos átomos de carbono na estrutura cristalina do carbono corresponde a uma rede de Bravais do tipo hexagonal, em uma célula unitária que comporta 4 átomos. Além disso, a densidade teórica do cristal de grafite é de 2,25 g cm^{-3} ^{23,24,34}.

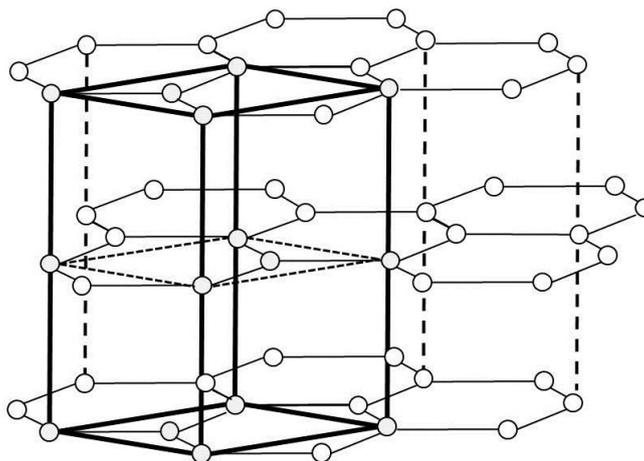


Figura 4 – Cristal de grafite, formado por planos hexagonais sobrepostos, com a célula unitária da estrutura realçada ²⁷.

A diferença de energia e tipo de ligação existente entre os átomos de um mesmo plano (*direção ab*) e a de planos adjacentes (*direção c*) provoca uma elevada anisotropia no cristal de grafite. A ligação de van der Waals, muito fraca, permite facilmente o deslocamento de um plano em relação a outro, e por esta razão, o grafite em pó é utilizado como lubrificante. Entretanto, romper um plano do grafite é praticamente impossível^{23,26,34}.

A anisotropia da estrutura do grafite ainda reflete-se em outro fator que é a condutividade elétrica nas diferentes direções do cristal. Os elétrons deslocalizados, provenientes do orbital p não hibridizado do carbono, se comportam como elétrons livres, e podem mover-se facilmente na *direção ab*, no plano de hexágonos. Porém, é extremamente difícil para estes elétrons moverem-se do plano em que se encontram para outro plano adjacente, na *direção c*. O mecanismo de transporte eletrônico entre diferentes planos grafíticos é através do tunelamento quântico³⁵. A condutividade do cristal de grafite no plano, σ_{ab} , está entre 200 e 400 kS m⁻¹, enquanto a condutividade elétrica entre os planos, σ_c , é de aproximadamente 0,3 kS m⁻¹^{23,26}.

Entretanto, o cristal de grafite é uma idealização, em que os planos são simétricos, infinitos e perfeitos. Os materiais de carbono têm em comum o cristal de grafite como unidade básica estrutural, mas apresentam diferentes microestruturas e morfologias, o que leva a diferentes propriedades^{23,24}.

2.3.2 Materiais de carbono

Os materiais de carbono são materiais policristalinos constituídos por planos de grafite. Contudo, a sua natureza policristalina, além da existência de defeitos na estrutura como ligações cruzadas, vacâncias, planos intersticiais, impurezas, porosidade, diferença de tamanho de cristalitos e orientação cristalográfica desordenada destes cristalitos confere a estes materiais propriedades distintas das do cristal de grafite. Esta diferença varia conforme o nível de desordem da microestrutura do material, e é controlada pelo tratamento que o material recebe durante sua produção. Estes materiais são classificados em seis grandes grupos: (i) grafites e carbonos moldados, (ii)

carbonos vítreos, (iii) carbonos e grafites pirolíticos, (iv) fibras de carbono, (v) compósitos de carbono, e (vi) grafite e carbono em pó. Entre estes grupos, há materiais extremamente organizados e cristalinos, como os grafites pirolíticos, e materiais completamente desordenados e amorfos, como os carbonos vítreos e carbonos amorfos, ou negros de fumo^{23,24,27,36}.

Os materiais de carbono podem também ser classificados como “carbonos grafíticos” (*graphitic carbons*) e “carbonos não grafíticos” (*non-graphitic carbons*)^{23,24,27}.

Os carbonos grafíticos geralmente são macios, têm cristalitos de grafite bem desenvolvidos e ordenados, com poucos defeitos, e densidade muito próxima a do cristal de grafite teórico. Além disso, podem apresentar anisotropia ou não, dependendo do grau de ordem da estrutura dos cristalitos. São carbonos grafíticos, por exemplo, os grafites pirolíticos e grafites moldados^{23,24}.

Já os materiais não grafíticos geralmente são duros, altamente desordenados, com ligações cruzadas entre planos grafíticos, apresentam elevada porosidade e, devido a tais características, são totalmente isotrópicos. São carbonos não grafíticos os carbonos amorfos, negros de fumo e carbonos vítreos^{23,24,27,36}.

2.3.3 Grafites moldados

O grafite natural, ou grafita, ocorre em várias partes do mundo, mas para aplicações mais nobres, é utilizado o grafite moldado. Este é produzido sinteticamente a partir de coque que petróleo e um ligante orgânico, geralmente óleo. O precursor é triturado, misturado e conformado no formato desejado, é aquecido lentamente até uma temperatura ente 760 °C e 1300 °C, durante a carbonização, e então, pela grafitização, em que ocorre o aquecimento cíclico do coque, de uma temperatura superior à temperatura de carbonização, em torno de 1200°C até temperaturas como 3000°C, conforme o esquema na Figura 5. Nesta etapa, resquícios de outros elementos ainda

presentes no coque após a carbonização são removidos do material através de processos de difusão ²³.

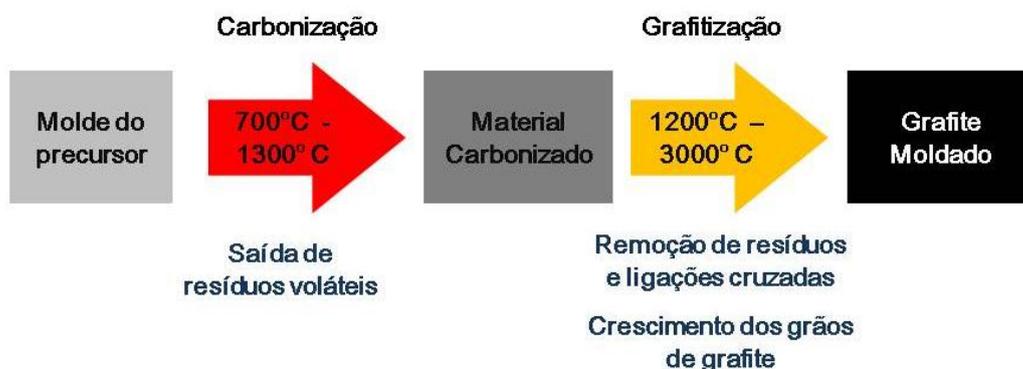


Figura 5 – Esquema da produção de grafite moldado.

O tratamento térmico à temperatura elevada também permite o crescimento dos cristalitos de grafite, a redução da distância interplanar, a remoção das ligações cruzadas entre planos e diminuição dos defeitos na estrutura cristalina. Além disso, na grafitização, o material tem aumentada a resistência ao choque térmico e ao ataque químico, bem como a condutividade elétrica e térmica ^{23,24}.

O produto final é o grafite moldado, um material policristalino com orientação aleatória dos cristalitos, o que o torna um material com propriedades isotrópicas. Estas dependem da temperatura e do tempo em que o material permaneceu nas etapas de carbonização e grafitização. Dependendo destas condições, o tamanho médio de cristalito varia entre 1 μm e 1,25 cm , e a densidade do material está entre 2,20 e 2,23 g cm^{-3} , levando em conta o volume dos poros presentes na estrutura. A densidade dos grafites moldados é bem próxima da densidade teórica do cristal de grafite, de 2,25 g cm^{-3} . Isso indica que o material é bem ordenado e a porosidade interna é pequena. A condutividade elétrica do grafite moldado é inferior à do cristal de grafite, devido aos defeitos na microestrutura, mas o material ainda é considerado um condutor elétrico, e a condutividade do grafite moldado é de aproximadamente 20 kS m^{-1} a 25 $^{\circ}\text{C}$ ²³.

O grafite moldado tem importante aplicação elétrica, sendo utilizado na confecção de escovas para motores elétricos, em componentes para células a combustível e também em eletrodos para sistemas eletroquímicos.

2.3.4 Carbonos vítreos

O carbono vítreo, também conhecido como carbono polimérico, foi desenvolvido na década de 1960, e é obtido a partir de precursores poliméricos que tenham estrutura 3D ramificada, com ligações cruzadas entre as cadeias. Entre os principais precursores está o álcool furfurílico, as poliácridonitrilas e fenóis. Inicialmente, o precursor é misturado com solventes, para melhorar a plasticidade, e então é moldado através de injeção, extrusão ou compressão. Segue-se a etapa da carbonização, em que o material é aquecido lentamente em atmosfera inerte, até 1300 °C, para remoção de impurezas, conforme o esquema na Figura 6. Nesta etapa, também ocorre a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polímero. A etapa de grafitização, em que o material é aquecido até 3000 °C, não é necessária, mas reduz a distância interplanar e aumenta de forma moderada o tamanho dos cristalitos^{23,24,34,37}.



Figura 6 – Esquema da síntese de carbono vítreo.

Por definição, vidro é uma substância que não apresenta nenhum tipo de organização de longo alcance na estrutura, e o carbono vítreo se enquadra nesses critérios. A microestrutura do carbono vítreo é composta por uma rede extensa e estável de fitas de grafite emaranhadas, como mostrado na Figura 7. Entre as fitas de grafite, há ligações cruzadas, que podem ser qualquer um dos

tipos de ligação do carbono: simples (-C-C-), dupla (>C=C<), ou tripla (-C≡C-)
23,27,34,37,38

O carbono vítreo é isotrópico e policristalino, formado por cristalitos entre 1 e 5 nm de diâmetro, orientados de forma aleatória. Além disso, a densidade do carbono vítreo, $1,54 \text{ g cm}^{-3}$, é baixa, se comparada ao grafite. Este fato sugere que o carbono vítreo é extremamente poroso. Entretanto, estes poros são fechados e extremamente pequenos, entre 0,1 e 0,3 nm de diâmetro
23,34,39

O carbono vítreo tem elevada dureza, entre 6 e 7 na escala Mohs, e é classificado como um carbono duro, em contraste com os carbonos macios, como o grafite. Isto se deve à grande quantidade de ligações cruzadas entre os planos grafíticos ²⁷. Além disso, ele tem outras propriedades mecânicas desejáveis, como alta resistência mecânica, entretanto apresenta fratura frágil, similar ao vidro. O carbono vítreo é um material condutor, com condutividade elétrica entre 20 e 100 kS m^{-1} à temperatura ambiente. Devido ao método de síntese, o carbono vítreo apresenta desprezível teor de impurezas ^{23,24,34,37}.

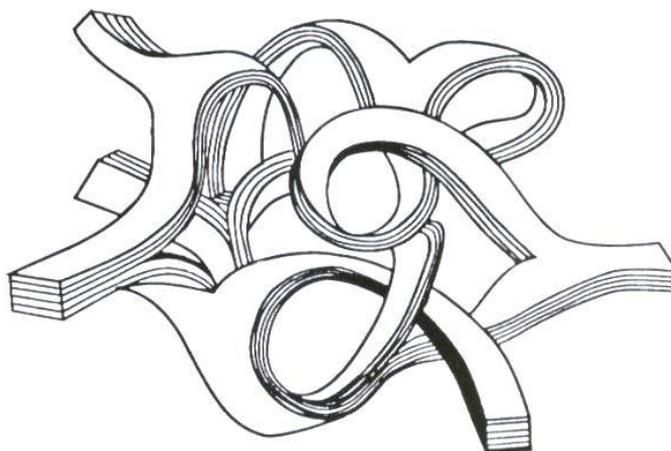


Figura 7 – Microestrutura do carbono vítreo, formada por fitas de grafite emaranhadas ²³.

Por causa de suas propriedades elétricas e químicas, este tipo de carbono é muito utilizado como eletrodos de baterias e de diversos sistemas eletroquímicos e eletroanalíticos ²³.

2.3.5 Grafites e carbonos pirolíticos

Os grafites e carbonos pirolíticos são muito utilizados como revestimentos, depositados em materiais como grafite moldado e fibras de carbono, para melhorar as propriedades físicas do suporte. De fato, o grafite pirolítico é produzido através de deposição em suporte, e quando a camada de grafite é suficientemente espessa, o suporte é removido ^{23,24}.

Essa classe de materiais de carbono tem como precursores hidrocarbonetos leves, geralmente metano, e são produzidos através de um processo chamado deposição química de vapor. Neste, o metano é aquecido a temperaturas entre 1200 °C e 1400 °C, e submetido a pressões entre 10² e 10⁵ Pa. Nestas condições, o metano forma benzeno, que por sua vez forma hidrocarbonetos poliaromáticos, que se depositam no suporte, e se transformam em carbono. Posteriormente, ocorre o processo de grafitação, similar ao utilizado no preparo de grafite moldado, conforme o esquema na Figura 8 ^{23,24}.

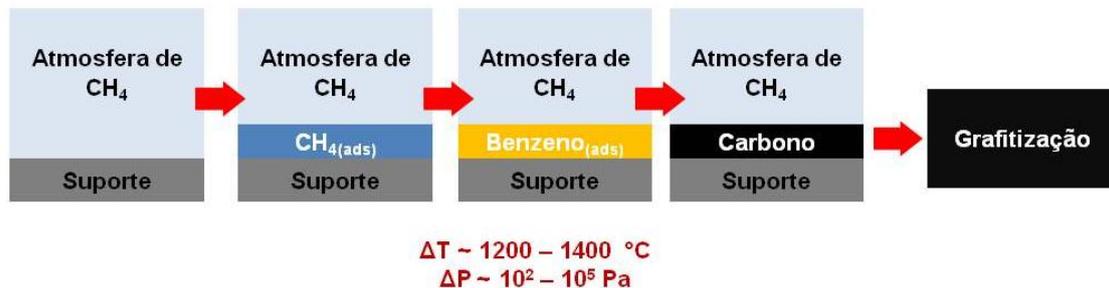


Figura 8 – Esquema da produção de grafite pirolítico.

A microestrutura dos grafites e carbonos pirolíticos é composta por cristalitos com centenas de nanômetros de diâmetro, formados por grafite turbostrático, em que os planos gráfiticos possuem defeitos de empilhamento. Além disso, dependendo do método de produção, o grafite pirolítico pode ter estrutura colunar, laminar ou isotrópica, conforme a Figura 9 ²³.

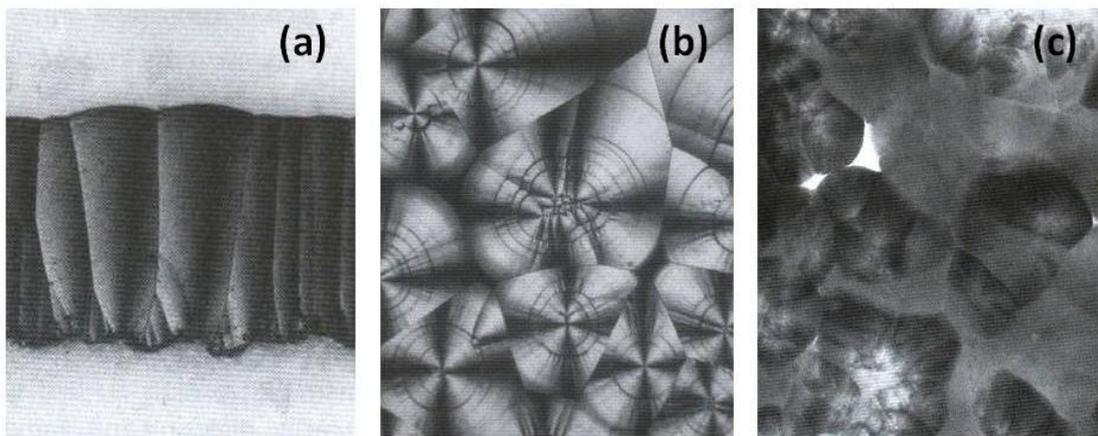


Figura 9 – Imagens do grafite pirolítico com estrutura colunar (a), laminar (b) e isotrópica (c) ²³.

Na configuração colunar, os cristalitos se depositam com plano basal paralelo à superfície de deposição, formando uma coluna devido ao crescimento contínuo do grão. Na laminar, ocorre a formação de camadas paralelas de grafite pirolítico no suporte. Tanto a configuração colunar quanto a laminar apresentam elevada anisotropia. Já na isotrópica, há formação de cristalitos muito finos e orientados randomicamente, o que lhe confere características isotrópicas. Este último é conhecido como carbono pirolítico ^{23,40}. Devido à disposição de crescimento dos cristalitos, o carbono pirolítico apresenta níveis mais elevados de defeitos e maior dureza que os grafites pirolíticos ²³.

A densidade dos grafites pirolíticos está entre 2,10 e 2,24 g cm⁻³, próxima do valor teórico do grafite. Isso sugere um material relativamente organizado e com baixa porosidade. As propriedades elétricas, devido à anisotropia do material, dependem da orientação, e o material é condutor na direção *ab*, mas isolante na direção *c*. A condutividade elétrica no plano, σ_{ab} , está entre 200 e 250 kS m⁻¹, enquanto perpendicularmente ao plano, σ_c , está entre 0,3 e 1 kS m⁻¹ ²³.

2.3.6 Caracterização dos materiais de carbono

A identificação dos diferentes tipos de materiais de carbono pode ser realizada através da análise de suas propriedades, como estrutura cristalina, desordem da estrutura, tamanho de grão e dureza, e comparação com parâmetros encontrados na literatura. Entretanto, como já ressaltado, a estrutura fundamental destes materiais é o cristal de grafite, e a alteração nestas propriedades sempre é decorrente do desvio desta estrutura.

A cristalinidade dos materiais de carbono é avaliada através da difração de raios X. Esta técnica permite avaliar, além da estrutura cristalina e parâmetros da célula unitária do material, fatores como a cristalinidade e o tamanho de cristalito ²³.

Um monocristal de grafite, segundo o PDF 01-089-723 41-1487 (ICSD, 1975), apresenta máximos de difração referentes aos planos (002) em 26,60° (2 θ), (100) em 42,35° (2 θ), (101) em 44,60° (2 θ), (102) em 50,70° (2 θ), (004) em 54,70° (2 θ), (103) em 59,90° (2 θ), (104) em 71,54° (2 θ) e (110) em 77,50° (2 θ), frente à radiação K α do cobre, com comprimento de onda de 0,15418 nm, conforme o difratograma na Figura 10 ⁴¹.

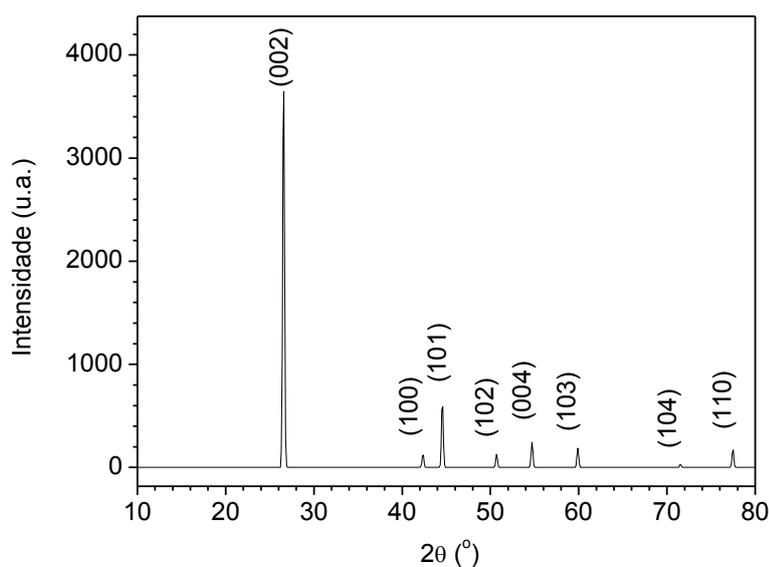


Figura 10 – Difratograma do grafite - PDF 01-089-723 41-1487 (ICSD, 1975).

Este padrão de difração de raios X é característico da estrutura hexagonal, cujos parâmetros de rede são a e b iguais a $2,464 \text{ \AA}$, c igual a $6,711 \text{ \AA}$, α e β iguais a 90° , enquanto γ é igual a 120° , como pode ser observado na Figura 11. Além disso, a célula unitária do grafite é ocupada por 4 átomos de carbono e tem volume de $35,29 \text{ \AA}^3$. Assim, a densidade deste cristal de grafita pode ser calculada em $2,26 \text{ g cm}^{-3}$ ^{23,42}.

Um monocristal de grafita tem microestrutura muito próxima da do cristal teórico de grafite, entretanto, os materiais de carbono podem ser desde altamente cristalinos até completamente amorfos. Materiais relativamente cristalinos apresentam picos de difração muito intensos e estreitos, enquanto materiais pouco cristalinos, amorfos ou com cristalitos muito pequenos (menores que 100 nm), apresentam picos muito largos e pouco intensos ⁴³.

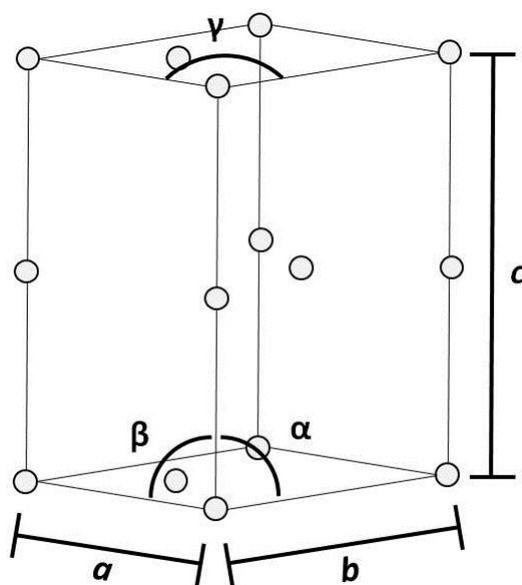


Figura 11 - Célula Unitária do cristal de grafite, com destaque para os parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ e a posição atômica dos carbonos.

Segundo Pierson ²³, para os materiais de carbono, uma elevada cristalinidade é indicada pelo desenvolvimento de picos estreitos e intensos referentes aos planos (002), (004) e (101). Outro fator que pode ser relacionado à cristalinidade do material de carbono é o tamanho do cristalito (t), obtido com largura à meia altura dos picos (002) e (110) através da equação de Scherrer. Esta equação relaciona o comprimento de onda da radiação

incidente, λ , e K , uma constante relacionada à forma da partícula⁴³⁻⁴⁵, divididos pela largura a meia altura do pico de difração, β , em radianos, e pelo cosseno da metade do valor da posição 2θ em radianos, tendo como resultado o valor de t conforme a Equação 61:

$$t = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (61)$$

Esta equação pode ser aplicada com sucesso para materiais com cristalito de dimensões inferiores a 100 nm. Nos difratogramas destes materiais ocorre um alargamento do pico porque o plano cristalino torna-se finito em relação ao comprimento de onda da radiação, impedindo a formação de uma interferência totalmente construtiva, o que leva a um alargamento do picos^{43,46}. Desta forma, quanto menores os cristalitos do material, mais largos seus picos de difração e menor o cristalito do material^{23,43,44}

Já a ordem da estrutura pode ser analisada através de espectroscopia Raman. Esta é uma técnica chave para a caracterização dos materiais de carbono, pois pode revelar informações detalhadas sobre a desordem estrutural, dispersão e orientação, além de permitir identificar cada tipo de material de carbono através de comparação com espectros da literatura^{47,48}.

Na espectroscopia Raman, a amostra, que deve apresentar efeito Raman (tal como minerais, óxidos, polímeros e substâncias orgânicas) é iluminada por um Laser e a luz refletida pela amostra é analisada no espectrômetro. No processo de reflexão, a maior parte da luz não tem o comprimento de onda alterado durante a interação com a matéria, no que é chamado espalhamento elástico, ou Rayleigh. Porém, uma pequena fração da luz incidente interage com os átomos do material, promovendo-os para níveis de energia virtuais, e o decaimento, caso o material esteja inicialmente no estado fundamental, pode levar a um estado vibracional excitado. Assim, a luz espalhada terá energia menor que a incidente. Ou, caso o material esteja em um estado vibracional excitado, no momento do decaimento pode ir para o estado fundamental, e a luz espalhada terá energia maior que a incidente. Este deslocamento de energia é expresso como “deslocamento Raman”, e denotado em cm^{-1} em um espectro Raman⁴⁹.

Cada substância apresenta um espectro de energia vibracional único e inconfundível, relacionado com os átomos que a compõe, mas também com as ligações químicas e estrutura cristalina. Espectros de padrões de milhares de substâncias e materiais estão disponíveis em bancos de dados, tais como o RRUFF ⁴⁹. Além disso, estes espectros podem ser calculados através dos modos vibracionais característicos de cada estrutura.

Um cristal de grafite perfeito deveria apresentar apenas dois modos de vibração: o primeiro em torno de 43 cm^{-1} , que não é visível por estar próximo demais da região do espalhamento Rayleigh, e o segundo em 1581 cm^{-1} , conhecido como “banda G”, ou simplesmente G, e que está associado aos modos de vibração dos átomos nos anéis de carbono que constituem os planos grafíticos ⁴⁷. Isso se deve à peculiar disposição das ligações π nestes planos ⁴⁸.

Os materiais de carbono, devido às suas inúmeras imperfeições, tais como desordem estrutural, ligações cruzadas, alteração na distância e no ângulo das ligações químicas, presença de bordas no plano grafítico ou mesmo dispersão, orientação e tamanho do cristalito ^{47,48,50}, apresentam uma estrutura de bandas mais rica que o cristal de grafite teórico. E justamente por detalhes como o formato, intensidade e posição desta estrutura de bandas, é possível diferenciar cada classe de material de carbono entre si. A Figura 12 apresenta um espectro Raman padrão da grafita, conforme a carta “Graphite R050503” (RRUFF). Neste espectro, é possível observar picos em torno de 1580 cm^{-1} , 2448 cm^{-1} , 2720 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} . Segundo Bokobza, estes picos podem ser associados, respectivamente, como bandas G, D+D’, 2D, 2D’ ⁴⁷.

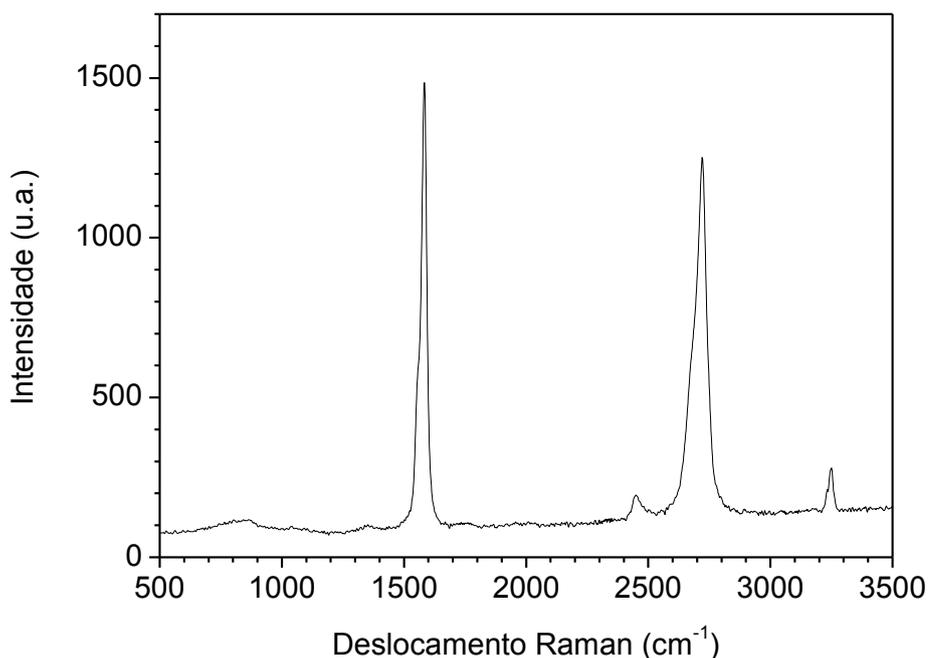


Figura 12 – Espectro Raman padrão da grafita (Graphite R050503 ,RRUFF).

Os materiais gráfiticos geralmente apresentam outra banda muito intensa entre 1000 e 2000 cm^{-1} além da banda G, conhecida como banda D, localizada em torno de 1350 cm^{-1} ^{38,47,48,50}. Ao contrário de G, associada aos fônons do plano gráfitico perfeito, D está relacionado à presença de defeitos no plano gráfitico, entretanto, não há consenso de exatamente quais defeitos ⁴⁸. Uma das possibilidades está nas bordas dos planos gráfiticos ⁵⁰. Ferrari ⁴⁸, entretanto, argumenta que a desordem em uma estrutura gráfitica tem os seguintes graus: o cristal de grafite é mais perfeito que um material com nanocristalitos de grafite, que é mais perfeito que um material amorfo com poucos carbonos hibridizados na forma sp^3 e, por fim, no grau mais imperfeito estão os materiais amorfos com muitos átomos hibridizados na forma sp^3 .

Para materiais com nanocristalitos, a intensidade da banda D aumenta conforme diminui o tamanho do cristalito. Isso se deve ao espalhamento dos fônons nas bordas dos cristalitos e defeitos. Para materiais amorfos com um grande número de defeitos, como o tamanho e ângulo das ligações, há uma diminuição da intensidade tanto de D quanto de G, pois os modos vibracionais deixam de ser ocupados ⁴⁸.

A banda D' também é associada à desordem, e ocorre como um ombro na banda G ⁴⁷, em torno de 1620 cm⁻¹. Essa banda é muito sensível a alterações estruturais e está relacionada à presença de uma quantidade elevada de defeitos produzidos durante o resfriamento do material, após a etapa de grafitação ⁵¹.

Já as bandas 2D e 2D' são harmônicos das bandas D e D', respectivamente. A banda, 2D também conhecida como banda G' ⁴⁷, é a segunda banda mais intensa no padrão de bandas para o conjunto de materiais chamados grafites ⁴⁸, sendo um indicador de ordem da estrutura. A banda D+D'', por sua vez, está associada com a combinação de um fônon D combinado com um fônon do ramo acústico longitudinal da estrutura do grafite. Este fônon do ramo acústico longitudinal é conhecido como D'', e é encontrado em torno de 1100 cm⁻¹, mas apenas em amostras extremamente ricas em defeitos ⁴⁷.

2.3.7 Química dos materiais de carbono na eletrólise da água

Em uma reação de catálise heterogênea, a primeira etapa está justamente na adsorção da molécula (que no caso da eletrólise da água em meio ácido é o íon H⁺) na superfície do material catalisador; enquanto sua permanência depende da energia térmica do sistema e da energia de ativação da reação ⁵². Nos sólidos, defeitos como vacâncias, átomos intersticiais, impurezas ou íons introduzem heterogeneidades na energia da superfície do material, favorecendo a adsorção de átomos ou íons. Além disso, os defeitos auxiliam na mobilidade destes átomos adsorvidos, uma vez que estes podem saltar de um defeito para outro ⁵².

O grafite puro é um dos materiais mais inertes conhecidos, sendo resistente a ácidos, bases e gases corrosivos. Mais uma vez devido à anisotropia do cristal de grafite, há reatividades químicas distintas para cada orientação do cristal. A reatividade química do plano é maior que

perpendicularmente a ele, e reações gasosas geralmente vão ocorrer no plano²³.

O grafite pirolítico altamente ordenado, ou HOPG (do inglês: *highly ordered pyrolytic graphite*) é um dos materiais carbônicos mais próximos do cristal de grafite ideal, e tem a superfície formada por bandas extremamente finas de planos grafíticos lisos, expostos na forma de terraços separados por degraus (que nada mais são que as bordas dos planos grafíticos), e por defeitos. Estas bordas e defeitos compreendem apenas 0,5% da área total do material³⁵.

As propriedades químicas HOPG foram estudadas através de um belíssimo experimento realizado por Davies *et al*³⁵. Neste, inicialmente os autores recobriram apenas os degraus e defeitos com nanofios de óxido de molibdênio. Então, recobriram os planos com grupos nitrofenila, tornando-os totalmente inertes. Em seguida, o HOPG foi lavado com uma solução de HCl, para remoção dos nanofios, liberando bordas de planos e defeitos, mas mantendo inertes os planos. Estudos eletroquímicos foram realizados durante cada uma destas etapas. O HOPG sem recobrimento se revelou muito ativo. Quando foi depositada a camada de óxido, esta atividade se tornou muito pequena, e assim se manteve após a deposição dos grupos nitrofenilas. Entretanto, após a remoção dos nanofios, a atividade do eletrodo foi praticamente igual à do HOPG inicial. Com isso, os autores demonstraram que a transferência heterogênea de elétrons para o HOPG ocorre praticamente apenas na pequena região que compreende defeitos, degraus e bordas dos planos grafíticos, enquanto a maior parte da área, composta por topo dos planos, é efetivamente inerte. A pouca atividade que esta área apresenta é devido a transferências eletrônicas realizadas através de tunelamento quântico³⁵. Os grafites e carbonos pirolíticos, assim como os grafites moldados, têm estrutura e organização relativamente próximas ao grafite, e por isso apresentam propriedades químicas similares à do grafite cristal de grafite²³.

A energia de superfície do grafite, à temperatura ambiente, pode ser obtida através do “método dos dois líquidos”. Entretanto, este só permite a obtenção da componente de Van der Waals desta energia, que ocorre nos

planos grafíticos, e tem valor de 150 mJ m^{-2} . A energia de superfície perpendicular aos planos, relacionada às ligações C-C, não pode ser mensurada, mas dada a magnitude destas ligações, a energia de superfície desta orientação seria de uma ordem de magnitude maior que a devida à Van der Waals^{36,53}.

O carbono vítreo, contudo, apresenta energia superficial de 32 mJ m^{-2} , valor muito próximo do de polímeros orgânicos. Este pode ser explicado pela baixa densidade dos carbonos vítreos, mas também porque estes materiais são nada mais que polímeros orgânicos carbonizados, com muitos defeitos, elevadas porosidade e desordem. Esta baixa energia de superfície do carbono vítreo implica em uma reatividade química ainda menor que a do grafite, e numa taxa de adsorção em sua superfície extremamente reduzida. Além disso, o carbono vítreo apresenta uma permeabilidade a gases extremamente baixa, da ordem de $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o He, devido à microestrutura, composta por cristalitos extremamente pequenos, e poros fechados^{23,24,34,37}.

De fato, os defeitos são de suma importância na reatividade, não apenas do grafite, mas em todo o estado sólido. Os átomos, ou íons, de um cristal ideal ocupam posições específicas dentro da célula unitária, levando à minimização da energia livre, e por consequência, a maximização da ordem localmente⁵⁴. Entretanto, a presença de certo número de defeitos na estrutura permite um aumento da entropia e uma redução ainda maior da energia livre, por isso a presença de defeitos é favorecida termodinamicamente²⁶.

2.3.8 Produção de bolhas em superfícies de grafite

Na produção de hidrogênio através da eletrólise da água, ocorre a formação de bolhas do gás na superfície do eletrodo catódico. Isto acontece também quando a eletrólise é realizada com eletrodo catódico de materiais de carbono, quando, antes da formação de grandes bolhas, ocorre a formação de nanobolhas (do inglês, *nanobubbles*) na superfície do eletrodo, e podem ficar lá, estáveis durante horas, antes de coalescer^{55,56}.

Estas nanobolhas são geralmente esféricas, e se formam preferencialmente em superfícies de nanoestruturas do grafite, geralmente na vizinhança de sulcos com profundidade nanométrica ou no lado superior dos degraus na borda de planos grafíticos^{55,56}. O tempo de adsorção destas bolhas nanométricas depende do tipo de gás adsorvido, da hidrofobicidade da superfície e da dimensão espacial destes domínios⁵⁶. Materiais com cristalitos grandes e bem ordenados vão apresentar amplos domínios hidrofóbicos, enquanto materiais desordenados ou com cristalitos pequenos vão apresentar pequenos domínios hidrofóbicos. Portanto, um material com energia de superfície maior que outro, em um mesmo sistema, será também mais hidrofóbico⁵⁷.

Segundo Zhang *et al*, a produção de nanobolhas ocorre da seguinte forma: os prótons adsorvem e são reduzidos a H₂ na borda dos planos grafíticos, formando uma nanobolha, que bloqueia o acesso do eletrólito ao sítio catalítico ao qual está adsorvida. Com o passar do tempo, as nanobolhas crescem e se juntam para a formação de uma grande bolha micrométrica, que eventualmente coalesce, liberando neste momento uma grande área do eletrodo de grafite, que volta a ser ativa⁵⁵. A densidade de corrente elétrica da eletrólise decai com o crescimento de nanobolhas, devido à diminuição da área catalítica, e conseqüentemente há uma redução da quantidade de gás produzido, levando a um equilíbrio dinâmico do sistema, entre a produção de nanobolhas e a liberação de sítios catalíticos, observada por uma densidade de corrente não nula⁵⁶.

O aumento da temperatura do sistema leva ao aumento da densidade e do diâmetro da nanobolhas adsorvidas no eletrodo de grafite⁵⁶. Além disso, estas nanobolhas estão associadas à formação de defeitos e cavidades com formato de bolha na superfície do eletrodo e ao aumento da resistência ôhmica do sistema⁵⁵.

2.4 ELETRÓLITOS PARA A PRODUÇÃO DE H₂

2.4.1 Eletrólitos para eletrólise da água

Outro fator importante para todos os sistemas eletroquímicos é o eletrólito, que é responsável pela condução de íons entre os eletrodos ¹. Na eletrólise da água para produção de hidrogênio, o eletrólito pode ser líquido ou pode ser utilizada uma membrana condutora de prótons, conhecida como PEM (do inglês, *proton exchange membrane*) ^{1,58}. Dentre os eletrólitos líquidos, estes podem ser alcalinos, em que há o transporte do íon hidroxila (OH⁻) entre o cátodo e o ânodo, ou neutros e ácidos, em que há o transporte do íon hidrônio (H₃O⁺) entre o ânodo e o cátodo.

Industrialmente, a eletrólise aquosa para produção de gás H₂ é realizada em meio alcalino, geralmente solução de KOH em concentrações entre 6 e 9 M, porque é um reagente extremamente barato, quando dissolvido, seus íons apresentam elevada mobilidade, e não é tão agressivo ao Ni, quanto eletrólitos ácidos usuais ¹. Sistemas utilizando NaOH também são estudados ^{14,59}, contudo estes apresentam condutividades iônicas inferiores aos eletrólitos de KOH ¹. Entretanto, a eletrólise alcalina da água, mesmo sendo uma tecnologia já estabelecida, demanda uma elevada quantidade de energia e tem alto custo ^{8,60,61}, devido à necessidade de eletrodos de materiais nobres ou a constante substituição de eletrodos de Ni, que desativam durante a eletrólise em meio alcalino ^{12,14}.

A eletrólise pode também ser realizada em meio ácido, sendo muito estudada a solução de H₂SO₄ para este fim ^{5,8,9,11}. Porém, outra tendência observada é o uso de líquidos iônicos como eletrólitos em vários sistemas eletroquímicos ^{62,63}.

2.4.2 Líquidos Iônicos como eletrólitos para eletrólise da água

Líquidos iônicos (LIs) são sais formados por cátions orgânicos e ânions que podem ser orgânicos ou inorgânicos, e que são líquidos em temperaturas inferiores a 100 °C^{63,64}. Além disso, os LIs apresentam propriedades desejáveis, tais como elevadas estabilidades térmica e química, elevada condutividade, pressão de vapor desprezível, não são inflamáveis e podem servir tanto como solventes quanto catalisadores em vários sistemas^{12,64-68}. Por causa destas características, os LIs têm sido utilizados tanto na catálise⁶⁴, quanto em eletrólitos de vários sistemas eletroquímicos como baterias⁶⁹⁻⁷¹, capacitores^{65,66} e na eletrólise da água^{4,72,73}.

Líquidos iônicos puros apresentam condutividade iônica, σ , entre 0,1 e 18 mS cm⁻¹ em temperatura ambiente, um valor relativamente baixo se comparado aos eletrólitos comuns na eletrólise da água, tais como solução aquosa de KOH 30 % em massa de, $\sigma \sim 540$ mS cm⁻¹, ou solução aquosa de H₂SO₄ 30 % em massa, $\sigma \sim 730$ mS cm⁻¹. Porém, a dissolução do LI em solventes de elevada constante dielétrica pode aumentar significativamente sua condução iônica^{62,63,65}.

A aplicação da solução aquosa 0,1 M de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) na produção de hidrogênio através da eletrólise da água associada ao cátodo de Mo indicou uma maior corrente e maior capacitância e menor energia de ativação, E_a , que a Pt no mesmo sistema. Este fato sugeriu uma interação do cátion imidazólio com a superfície do Mo, favorecendo a aproximação da molécula de água até o cátodo e reduzindo a energia de ativação⁷².

Na pesquisa de Fiegenbaum *et al*, foi utilizado solução 0,1 M do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.BF₄), apresentado na Figura 13, na eletrólise da água, e foi verificada uma eficiência maior que 93% para a produção de hidrogênio, associada a elevadas densidades de corrente, em torno de 960 mA cm⁻² a 25 °C, e 1,77 A cm⁻² a 80 °C com cátodo de Pt. Este sistema também apresentou energia de ativação de 12,0 kJ mol⁻¹, muito menor que as encontradas em sistemas com

eletrólitos à base de KOH e BMI.BF₄. Além disso, neste sistema a menor E_a observada entre os eletrodos estudados foi de 8,7 kJ mol⁻¹ para o carbono vítreo, um material muito mais acessível que a Pt. Tais fatos indicaram que o LI catalisa a HER, facilitando o transporte de H⁺ do eletrólito para a superfície do carbono vítreo¹². Maleki *et al* sugeriram que o LI interage na transferência de e⁻ com materiais grafíticos através da interação das ligações π existentes tanto nas ligações grafíticas quanto na estrutura dos líquidos iônicos. Desta forma, a região apolar da estrutura do LI se alinha com os domínios apolares do grafite, enquanto a região polar da estrutura do LI se volta para o eletrólito⁷⁴, facilitando a chegada de íons H⁺.

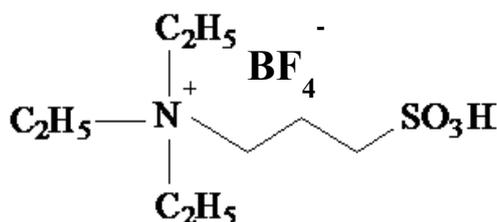


Figura 13 – Estrutura química do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.BF₄).

Em suma, esta revisão bibliográfica pretendeu mostrar que a produção de hidrogênio através da eletrólise da água é uma alternativa eficiente e limpa ao uso de combustíveis fósseis. As bases termodinâmicas e cinéticas da eletrólise da água para produção de hidrogênio já estão bem estabelecidas. A produção industrial, entretanto, enfrenta problemas de eficiência e desativação de eletrodos, e muitas pesquisas têm como foco a solução destes problemas. Parte das pesquisas se concentra no estudo de novos eletrólitos, e neste caso, os líquidos iônicos têm grande potencial. Outro foco das pesquisas reside no estudo e desenvolvimento de catalisadores metálicos, porém, uma alternativa está no uso de eletrodos à base de carbono. Estes, contudo, têm variadas microestruturas e propriedades, sendo necessária a busca pelos materiais de carbono mais adequados para a eletrólise da água. O intuito deste trabalho é desenvolver materiais eletródicos eficientes para a produção de hidrogênio através da eletrólise da água, a partir de materiais de carbono recobertos com Ni e associados a um eletrólito de líquido iônico TEA-PS.BF₄.

3. OBJETIVO

O presente trabalho pretende desenvolver materiais para constituírem o eletrodo catódico para produção de gás H₂ a partir da eletrólise da água.

Estudos iniciais mostraram que o carbono tem um bom desempenho como cátodo em meio de solução aquosa do líquido iônico TEA-PS.BF₄. O objetivo geral desta dissertação é modificar o carbono com nanopartículas de níquel depositadas através da técnica de *sputtering*, testá-lo como cátodo para a produção de H₂ a partir da eletrólise da água e propor um mecanismo de reação.

Além disso, são objetivos específicos deste trabalho:

- Caracterizar o Carbono Vítreo, o Carbono Pirolítico e o Grafite Moldado através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.
- Testar três diferentes cátodos de Carbono (carbono vítreo, carbono pirolítico e grafite moldado) na eletrólise da água.
- Modificar a superfície do Carbono com Níquel por *sputtering*.
- Caracterizar o Carbono modificado através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura.
- Determinar a Energia de Ativação para a reação de eletrólise, a fim de estudar o tipo de efeito catalítico conferido pelo Ni (real ou aparente) e seus efeitos sinérgicos.
- Para o melhor resultado (maior corrente de eletrólise, menos energia de ativação, menor efeito de transporte de massa), realizar testes de impedância eletroquímica e de voltametria potenciostática linear.
- Determinar os parâmetros cinéticos de Tafel.
- Estudar a influência do transporte de massa, por espectroscopia de impedância eletroquímica.

- Propor um mecanismo de reação de produção de H_2 , a partir dos ensaios eletroquímicos.

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

A síntese do TEA-PS.BF₄ foi realizada através da reação de 3-trietilamônio-propanossulfona (TEA-PS) e ácido tetrafluorobórico (HBF₄), conforme descrito na literatura⁷³. O preparo do precursor TEA-PS foi realizado através da mistura de 1,3-propanossulfona (98%, ALDRICH) e trietilamina (>99%, SIGMA-ALDRICH), em acetato de etila (M TEDIA), sob agitação constante, a 50 °C, durante 2 h, seguido de filtração sob atmosfera inerte, produzindo o sólido branco TEA-PS, que foi seco por 5 h a 100 °C. Este sólido foi dissolvido em água, e então foi adicionado o HBF₄ (50% v/v, RIEDEL DEHAËN) à temperatura ambiente. Após 4h a 90 °C, a água foi removida através de redução de pressão, produzindo um líquido branco viscoso, o TEA-PS.BF₄.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

Foram realizadas análises a fim de verificar a obtenção, pureza e propriedades físico-químicas em solução do líquido iônico TEA-PS.BF₄. O estudo da estrutura da molécula foi realizado através de análise do produto final da síntese via espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e análise de espectroscopia de ressonância nuclear magnética de próton (RMN ¹H), tanto do produto final quanto dos reagentes de partida. Foi produzida uma solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄, para avaliação de pH e de condutividade.

4.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Para obtenção do espectro por FTIR do produto final da síntese foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer Precisely. A análise foi realizada entre os números de onda de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , à temperatura ambiente, no modulo de transmissão, com deposição da amostra diretamente na ponteira.

4.2.2 Espectroscopia de ressonância nuclear magnética de próton

O grau de pureza e estrutura química dos precursores sintéticos e do produto final da síntese do líquido iônico foram avaliados através de espectros de RMN ^1H , analisados num espectrômetro RMN-Bruker Avance 400, na frequência de 400 MHz, em dimetilssulfóxido deuterado (DMSO-d6), à temperatura ambiente.

4.2.3 Condutividade da solução

A condutividade iônica da solução aquosa 0,1 M de TEA-PS.BF₄ foi analisada através de múltiplas medidas, à temperatura ambiente, até estabilização do valor, com um condutímetro HACK SENSION 7.

4.2.4 pH da solução

O pH da solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ foi analisado através de múltiplas medidas, à temperatura ambiente, até estabilização do valor, com um pHmetro ITPH-2300 INSTRUTEMP.

4.3 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS

Neste trabalho, foram utilizados para a confecção de eletrodos de trabalho os seguintes materiais de carbono: carbono vítreo (CV), grafite moldado (GM) e carbono pirolítico (CP). Além disso, foi confeccionado um eletrodo de platina (Pt) para fins de comparação. Com cada um destes materiais foi projetado e confeccionado um eletrodo de disco plano, conforme a Figura 14. Este consistiu em um cilindro de 15 mm de altura e com diâmetros de 3,1 mm (CV), 4,0 mm (GM e CP) e 1,0 mm (Pt).

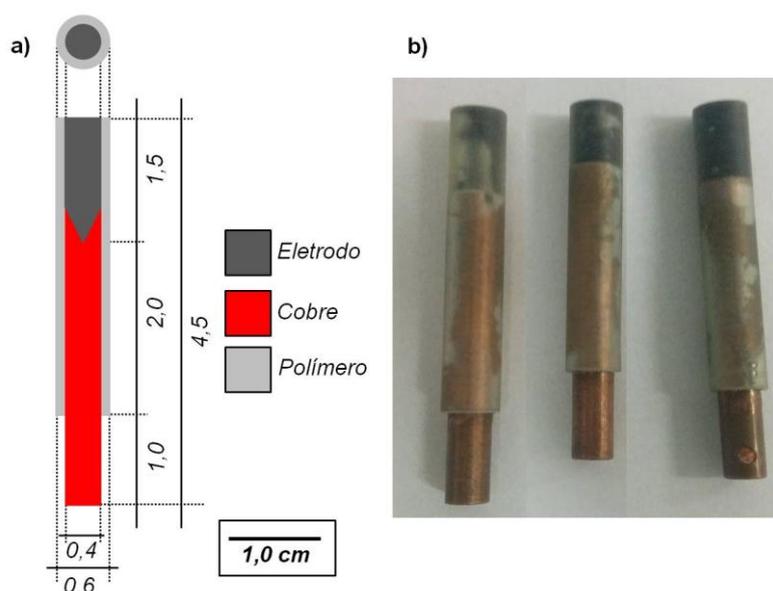


Figura 14 – Projeto do eletrodo de trabalho (a), e imagens dos eletrodos utilizados no trabalho (b): GM (esquerda), CV(centro) e CP (direita). Dimensões dos eletrodos em centímetros.

A cada um destes bastões foi encaixado, sob pressão, um cilindro de cobre de 4 mm de diâmetro e 30 mm de altura, a fim de garantir a condução eletrônica do material ao instrumento de medida. O conjunto foi recoberto completamente com resina éster vinil epóxi DERAKANE 411-350 (ASHLAND), em uma forma cilíndrica com 6 mm de diâmetro e 35 mm de profundidade. A deposição da resina foi muito lenta a fim de evitar a formação de bolhas e

garantir a aderência da resina ao material do eletrodo. Com tal medida, foi garantido que apenas o disco do material a ser estudado estaria sujeito à interação com o eletrólito, e que o eletrodo de trabalho apresentasse exatamente 6 mm de diâmetro. Os últimos 10 mm da extremidade do cilindro de cobre não foram recobertos pela resina, pois nesta região foi estabelecido o contato elétrico com o aparelho de medida.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO

Na primeira parte deste trabalho, as características físicas dos materiais de carbono, como tipos de ligação, estrutura cristalina, cristalinidade e microestrutura, foram estudadas através de espectroscopia micro Raman (RAMAN), difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.4.1 Espectroscopia micro Raman

A fim de avaliar localmente a composição do material, os espectros Raman dos três tipos de material de carbono foram obtidos através de um sistema micro Raman, do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do IF-UFRGS. Este sistema consistiu em incidir um LASER He-Ne, com potência de 10 mW e comprimento de onda λ igual a 632,8 nm, focalizado na superfície da amostra (bulk) por um microscópio acoplado ao sistema. O feixe retroespalhado pela amostra passou então por um filtro, para extinguir unicamente o sinal do laser e foi analisado num monocromador CCD (Charged Couplet Device). Os espectros foram comparados com os da literatura para determinação do tipo de material de carbono.

4.4.2 Difração de raios X

Os materiais de carbono foram analisados via difração de raios X (DRX) em um difratômetro D500 RIGAKU, da SIEMENS, com fonte de raios X CuK_α com comprimento de onda característico, λ , de 1,54056 Å. Cada amostra foi pulverizada em graal de ágata até a obtenção de um pó fino, com granulometria de aproximadamente 4 μm . As análises dos carbonos foram realizadas entre 10° e 80° de 2θ , com velocidade de passo de varredura de 0,05° s^{-1} utilizando a técnica de difratometria de pó. A técnica de DRX, juntamente com comparações com a literatura, permitiu avaliar a estrutura cristalina, microestrutura e cristalinidade dos materiais de carbono.

Uma estimativa do diâmetro médio de cristalito (t), relacionada com a cristalinidade do material, foi obtida através da equação de Scherrer (Equação 61):

$$t = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (61)$$

Onde λ é o comprimento de onda do raio X incidente, igual a 1,54056 Å, K é o coeficiente de forma, igual à 0,9; β é a largura à meia altura do pico, em radianos, corrigida pela largura instrumental, e θ é a metade do valor, em graus, da posição do pico de difração em 2θ .

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura da superfície dos eletrodos de carbono foi analisada através de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura. Os eletrodos foram preparados através de lixamento manual úmido e polimento com pasta de alumina. Primeiramente, os eletrodos foram lixados com lixa 600, em movimentos em formato de “8”. Então, foram rotados em 90° e lixados com lixa 1200, até que as marcas da lixa 600 desaparecessem. Então, foi realizado

o polimento manual dos eletrodos, com feltro para polimento e pasta de alumina com 1 μm de granulometria (alumina líquida 1001 – 1 μm , FORTEL) até o desaparecimento das marcas da lixa 1200, e obtenção de uma superfície regular e lustrosa a olho nu. Após esta etapa, os eletrodos foram lavados com água deionizada em abundância, secos com papel toalha e colocados em dessecador por 24 h. Não foi necessária metalização porque os materiais são condutores. As análises da superfície dos eletrodos foram obtidas em um microscópio JMS 6060, da JEOL, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As imagens foram realizadas no modo de elétrons secundários, com ampliações de 1000 e 10 mil vezes, e com energia do feixe de elétrons de 15 kV.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE CARBONO

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de carbono foi realizada em solução aquosa 0,1 M de TEA-PS.BF₄, e em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 controlado através do software NOVA 1.11 da AUTOLAB. A estabilidade dos eletrodos, o mecanismo da reação e a eficiência de produção de hidrogênio, assim como a energia de ativação do sistema foram analisados através de voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronoamperometria (CA) em diferentes temperaturas.

4.5.1 Preparação e ativação dos eletrodos

Antes da realização das medidas eletroquímicas, os eletrodos passaram por um polimento uniformizado para evitar que imperfeições na superfície dos eletrodos comprometessem a reprodutibilidade dos ensaios. Este pré-tratamento consistiu em lixamento manual úmido e polimento com pasta de alumina. Primeiramente, os eletrodos foram lixados com lixa 600, em movimentos em formato de “8”. Então, foram rotados em 90° e lixados com lixa 1200, até que as marcas da lixa 600 desaparecessem. Então, foi realizado o polimento manual dos eletrodos, com feltro para polimento e pasta de alumina com 1 µm de granulometria (alumina líquida 1001 – 1 µm, FORTEL) até o desaparecimento das marcas da lixa 1200, e obtenção de uma superfície regular e lustrosa a olho nu. Após esta etapa, os eletrodos foram lavados com água deionizada em abundância, secos com papel toalha e jato de ar comprimido.

Após a etapa de pré-tratamento, os eletrodos foram ativados com a realização de 20 ciclos de voltametria cíclica entre -2,0 V vs ECS e +0,2 V vs ECS, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, para limpeza da superfície do eletrodo e ativação das regiões catalíticas.

4.5.2 Voltametria cíclica

A estabilidade dos eletrodos foi avaliada através de ciclagem de potencial, realizada em célula de 3 eletrodos à temperatura ambiente. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), enquanto o contra eletrodo foi um fio em espiral de platina com alta área superficial. Para o eletrodo de trabalho foram utilizados os eletrodos de CV, GM, GP, Pt e Ni. Nestes ensaios, os ciclos foram realizados entre -2,0 V vs ECS e +0,2 V vs ECS de potencial, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, e foi acompanhada a variação da corrente no sistema. Nas VC foram avaliadas

a presença de picos de oxidação e redução, a histerese da curva da corrente *versus* potencial, e a densidade de corrente apresentada por cada eletrodo em -2,0 V vs ECS.

A histerese percentual da curva ($H\%$) foi calculada através da Equação 62, visando a normalização da histerese de todos os sistemas, em que:

$$H\% = \frac{A_{volta} - A_{ida}}{A_{ida}} \times 100 \quad (62)$$

Em que A_{volta} é a área sobre a curva de corrente vs. potencial durante a diminuição do potencial (varredura inversa), enquanto A_{ida} é área durante o aumento do potencial entre -2,0 V vs ECS e +0,2 V vs ECS (varredura direta).

4.5.3 Voltametria linear

O mecanismo da reação foi avaliado através de voltametria linear realizada em célula de 3 eletrodos à temperatura ambiente. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), enquanto o contra eletrodo foi um fio em espiral de platina com alta área superficial. Para o eletrodo de trabalho foram utilizados os eletrodos de CV, GM, CP, Pt e Ni. Inicialmente, foi realizada uma varredura de potencial em alta velocidade de 20 mV s^{-1} , entre -2,0 V vs ECS e +0,2 V vs ECS, para determinação do potencial de equilíbrio da reação (E_{eq}), e então foi realizada uma VL com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , desde o potencial de -2,0 V vs ECS até 30 mV além do potencial de equilíbrio do sistema. Com esta medida, foi possível obter, além do E_{eq} , a corrente de troca (i_o), e os parâmetros de Tafel b_a e b_c , este último necessário para determinar o mecanismo da reação de produção de hidrogênio.

4.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

O mecanismo da reação também foi estudado através de EIE em célula de 3 eletrodos à temperatura ambiente. O eletrodo de referência utilizado nestas análises foi um eletrodo referência de calomelano saturado, e o contra eletrodo foi um fio em espiral de platina com elevada área superficial. Para o eletrodo de trabalho foram utilizados os eletrodos de CV, GM, CP e Pt. As análises de EIE foram realizadas entre as frequências de 100 kHz e 1 Hz, com amplitude de 10 mV e foram obtidos 10 pontos por década. Estes ensaios foram realizados sob o potencial de -1,25 V vs ECS. Os ensaios foram realizados nesse potencial, porque, em potenciais mais negativos, a produção de bolhas para qualquer eletrodo catódico era muito intensa, produzindo turbulência na solução e espalhamento de pontos nas medidas de impedância na região de baixas frequências. As espectroscopias foram analisadas e simuladas através do software NOVA 1.11, que permitiu a determinação dos circuitos eletroquímicos equivalentes, bem como das resistências e capacitâncias dos processos reacionais na produção de hidrogênio.

A impedância, (Z), é um fasor e é representado por uma função complexa, composta por parte real, denotada por Z' , e uma parte imaginária, denotada por Z'' . A impedância Z de um sistema é definida como a razão entre o potencial de excitação, E , do sistema e a corrente resposta, I , que flui por este sistema. Em um sistema eletroquímico, é possível aplicar uma onda senoidal de potencial, $E(t)$, obtendo uma onda senoidal de corrente, $I(t)$, como resposta. Como Z é complexa, implica que E e I também o sejam. Esta relação é expressa através da Equação 63:

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (63)$$

Em que E' e E'' denotam as partes real e imagina do potencial de excitação do sistema, enquanto I' e I'' , as da corrente resposta do sistema, e j^2 é igual a -1.

O espectro de impedância eletroquímica é obtido a partir da aplicação da onda senoidal de potencial com diferentes frequências durante a medida. A onda de potencial pode ou não estar em fase com a onda de corrente, resposta do sistema à oscilação de potencial, resultando em valores de Z' e Z'' para cada frequência e em uma diferença do ângulo de fase θ .

O espectro de impedância pode ser representado através dos diagramas de Nyquist e Bode (Figura 15). No diagrama de Nyquist cada ponto representa a impedância real, Z' , no eixo das abscissas, e a impedância imaginária, Z'' , no eixo das ordenadas, para cada frequência. A parte real pode ser relacionada com a resistência do sistema, enquanto a parte imaginária pode ser relacionada com as reatâncias capacitiva e indutiva do sistema. Já o diagrama de Bode apresenta a relação da frequência f (eixo das abscissas) com o logaritmo do módulo da impedância total Z (eixo das ordenadas da esquerda), e com a diferença do ângulo de fase θ (eixo das ordenadas da direita).

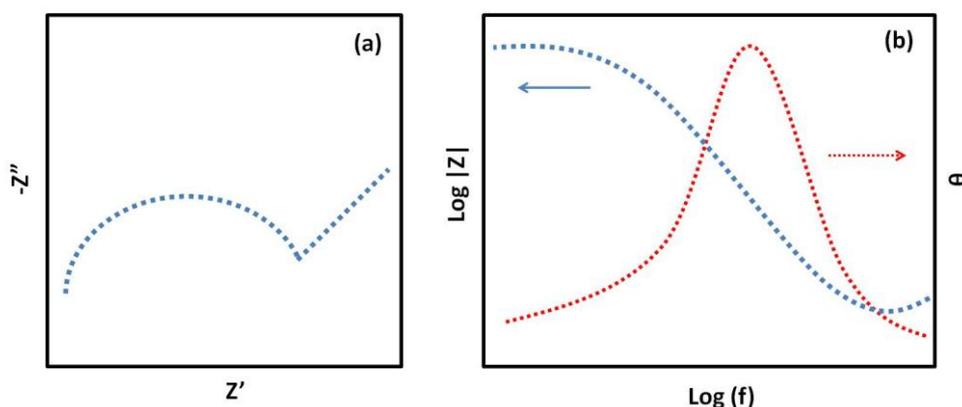


Figura 15 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b).

4.5.5 Cronoamperometria em diferentes temperaturas

Foram realizadas medidas de cronoamperometria em diferentes temperaturas para obtenção das correntes, bem como as energias de ativação

da reação e a eficiência do processo de produção de hidrogênio. Estas cronoamperometrias foram realizadas em uma célula de Hoffmann de 100 mL, com banho de circulação termostático, para garantir o controle da temperatura. Os ensaios foram realizados com os eletrodos de CV, GM, CP e Pt. O contra eletrodo foi um fio em espiral de platina com alta área superficial, enquanto o eletrodo de referência foi um EQRPt. Além disso, as medidas de CA foram realizadas sob potencial de $-2,15\text{ V vs EQRPt}$, durante 30 minutos, nas temperaturas de 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Devido à disposição dos eletrodos na célula de Hoffman, foi desenvolvido um conjunto de eletrodos de trabalho e referência, conforme a Figura 16.

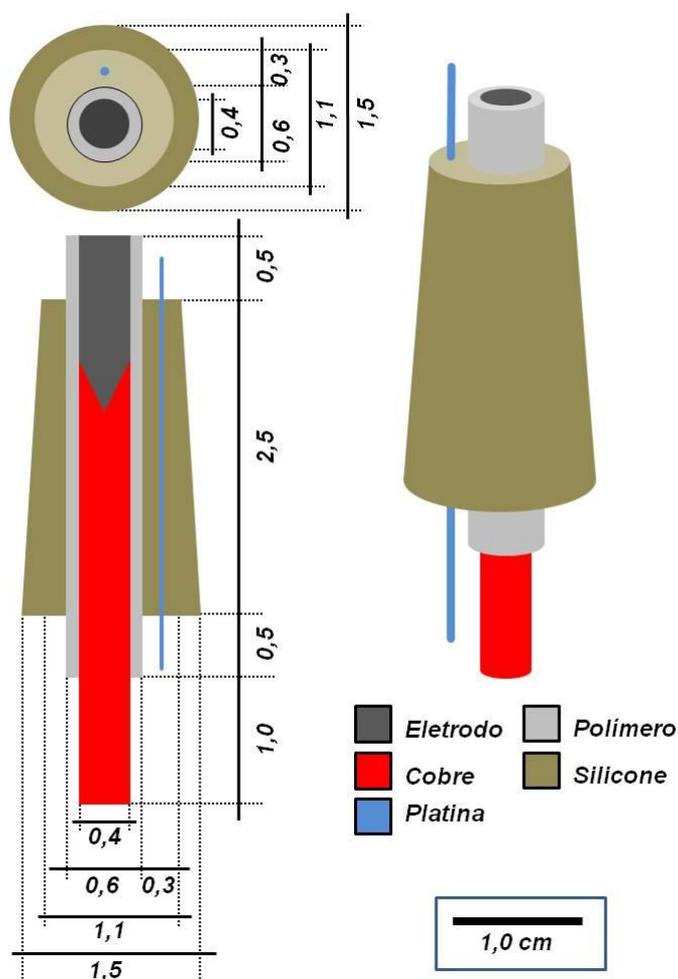


Figura 16 – Conjunto de eletrodos de trabalho e referência de Pt. Dimensões do projeto dos eletrodos em centímetros.

Este conjunto de eletrodos consistiu em uma rolha de silicone com uma perfuração cilíndrica longitudinal, com 7 mm de diâmetro, em que foi inserido o eletrodo de trabalho, conforme descrito na sessão 4.3. A 2 mm da borda da rolha, foi realizada outra perfuração longitudinal, que permitiu a inserção de um fio de platina, que atuou como EQRPt. Este conjunto foi colocado no lado catódico da célula de Hoffmann.

O valor da densidade de corrente média, i_M , para cada uma das 3 medidas de cronoamperometria, em cada temperatura, foi obtido através da razão entre o valor da carga total da medida, Q_T , e tempo de duração da medida, t_T , conforme a Equação 64:

$$i_M = \frac{Q_T}{t_T} \quad (64)$$

Estes valores de corrente média, para cada temperatura, foram fundamentais para a determinação da energia de ativação (E_a) dos diferentes sistemas estudados. A E_a foi obtida através da seguinte equação de Arrhenius (Equação 65):

$$i_M(T) = B e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (65)$$

Em que i_M é a corrente média, B é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), e T é a temperatura, em K. Aplicando o logaritmo natural nos dois lados da equação, obtendo assim a Equação 66:

$$\ln(i_M) = \ln(B) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (66)$$

Em que $\ln(B)$ é uma constante e a razão de E_a e R também é uma constante. É possível observar que a Equação 66 corresponde a uma equação linear do tipo (Equação 67):

$$y = a + b \cdot x \quad (67)$$

Onde y corresponde a $\ln |i|$, a é o coeficiente linear referente a $\ln (B)$, b é o coeficiente angular referente à razão entre E_a e R , e x é o inverso da temperatura. Assim, é possível obter facilmente E_a a partir do produto entre b e R .

Para cada temperatura foi construído um gráfico do valor do logaritmo natural do módulo de i_M , em função do inverso da temperatura. Foram realizadas análises de regressão linear para a obtenção das retas que melhor se adaptaram ao conjunto de pontos experimentais, e assim, obter o parâmetro b , necessário para a determinação de E_a .

4.6 MODIFICAÇÃO VIA SPUTTERING E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS DEPOSITADAS NOS ELETRODOS

Os eletrodos de CV e CP foram modificados com a deposição de nanopartículas de Ni na sua superfície através da técnica de *sputtering*. A morfologia destas nanopartículas foi estudada através de MEV.

4.6.1 Depósito de nanopartículas de *via sputtering*

Foram depositadas nanopartículas de Ni nos eletrodos CV e CP através de *sputtering*, doravante chamados CV-Ni e CP-Ni, no Laboratório de Filmes Finos e Nanotecnologia (L3FNano), do Instituto de Física da UFRGS. Inicialmente, ambos os eletrodos passaram por um processo de polimento, conforme descrito na sessão 4.5.1, e então foram colocados em dessecador por 24 h. O depósito de Ni foi realizado, simultaneamente, em ambos eletrodos.

Estes foram colocados simetricamente dentro da câmara de *sputtering*, a 5 cm do alvo de níquel. Este alvo consistiu em um disco de Ni, com pureza de 99,99%. Durante o depósito, o alvo de Ni foi submetido a uma corrente de 65 mA e a um potencial de 446 V durante os 45 minutos de depósito, enquanto a câmara de *sputtering* foi mantida sob vácuo de 5×10^{-2} mbar.

4.6.2 Caracterização das nanopartículas de Ni

O tamanho e a dispersão das partículas de Ni sobre a superfície dos eletrodos de carbono foram estudados através da técnica de MEV. As imagens foram obtidas *in situ* da superfície dos eletrodos modificados, em um microscópio EVO-MA10, da ZEISS, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Os ensaios foram realizados com energia do feixe de elétrons de 15 kV, no modo de elétrons retroespalhados (BSE, do inglês, *backscattered electrons*) , com ampliações de 5 mil e, e de elétrons secundários (SE, do inglês, *Secondary electrons*), com ampliação de 50 mil vezes.

Foram realizadas imagens com número suficiente de nanopartículas para validar contagem estatística, em magnificações de 5 mil vezes. Nestas imagens, foi possível analisar a dispersão das nanopartículas de Ni sobre as superfícies dos eletrodos.

Para obtenção do tamanho médio de partícula, as imagens de microscopia de cada amostra foram analisadas através do software IMAGE J, em que foram mensurados os diâmetros máximos de 1000 nanopartículas. Foi realizado o estudo estatístico destes valores, e encontrado um valor médio para o tamanho das partículas.

4.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS

A caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados de CV-Ni e CP-Ni foi realizada em solução aquosa 0,1 M de TEA-PS.BF₄, e em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 controlado através do software NOVA 1.1. A estabilidade dos eletrodos modificados, o mecanismo da reação e a eficiência de produção de hidrogênio, assim como a energia de ativação da reação de produção de hidrogênio com estes eletrodos também foram analisados através de voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronoamperometria (CA) em diferentes temperaturas, seguindo os mesmos procedimentos que os descritos na sessão **4.5** para os eletrodos de carbono.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver materiais de carbono com nanopartículas de níquel para constituírem o eletrodo catódico para produção de gás H_2 a partir da eletrólise da água, em solução de TEA-PS.BF₄. Com este intuito, são apresentados primeiramente os resultados da síntese e caracterização do líquido iônico TEA-PS.BF₄, bem os de sua caracterização físico-química. Então, os resultados da caracterização dos materiais de carbono estudados: carbono vítreo (CV), grafite moldado (GM) e carbono pirolítico (CP) são mostrados. Posteriormente, são apresentados os resultados da caracterização eletroquímica destes materiais como cátodos, na produção de hidrogênio. Finalmente, a caracterização das partículas de níquel depositadas via *sputtering* sobre os cátodos, assim como a caracterização eletroquímica destes eletrodos modificados na eletrólise da água são apresentados.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO

O eletrólito utilizado para todas as medidas neste trabalho consistiu em uma solução aquosa 0,1M do líquido iônico TEA-PS.BF₄. Este LI foi sintetizado através da mistura de 1,3-propanosulfona e trietilamina, em acetato de etila, resultando em TEA-PS, que foi seco e, posteriormente, reagiu com HBF₄, resultando no TEA-PS.BF₄⁷³ Ao término da síntese, o líquido viscoso obtido foi analisado através de FTIR e RMN ¹H, para confirmar a sua obtenção e pureza. Ensaio de condutividade iônica e pH foram realizados para verificar propriedades físico-químicas da solução do líquido iônico TEA-PS.BF₄.

5.1.1 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier do TEA-PS.BF₄

O espectro do LI TEA-PS.BF₄ (Figura 17) apresentou as seguintes bandas de vibração das ligações: deformação axial da ligação O-H em torno de 3500 cm⁻¹; deformação axial da ligação C-N (1641 cm⁻¹); deformações axial e angular da ligação C-H (2938 cm⁻¹) e (1492 e 1397 cm⁻¹), respectivamente; deformação axial assimétrica da ligação S=O (1224 e 1187 cm⁻¹); deformação axial da ligação S-O (1037 cm⁻¹) e deformação axial da ligação B-F (1039 cm⁻¹), indicando a obtenção do TEA-PS.BF₄, conforme as bandas referenciadas na literatura^{12,73}.

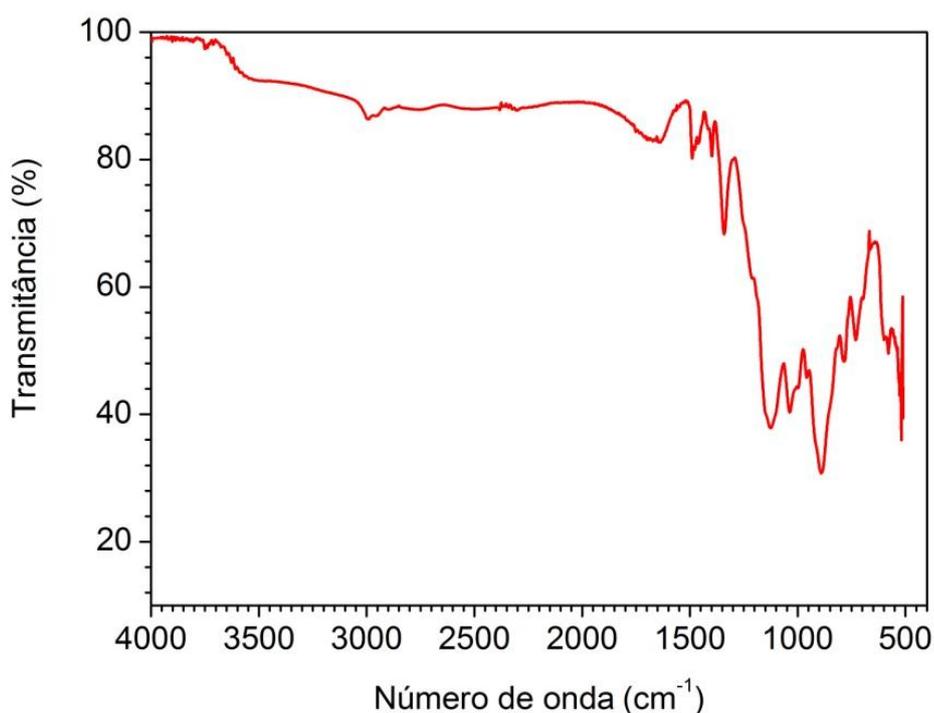


Figura 17 – Espectro infra-vermelho do LI TEA-PS.BF₄.

5.1.2 Espectroscopia de ressonância nuclear magnética de próton do TEA-PS.BF₄

No espectro de RMN ¹H do TEA-PS.BF₄ (Figura 18), foram observados os seguintes picos: δ 1,17 (t, 3H); 1,88 (m, 2H); 3,22 (m, 2H); 3,40 (m, 2H); 4,46 (m, 2H) e 5,33 (s, 1H)⁶⁸, corroborando a análise de FTIR, na qual apresenta a estrutura do LI TEA-PS.BF₄, com elevada pureza.

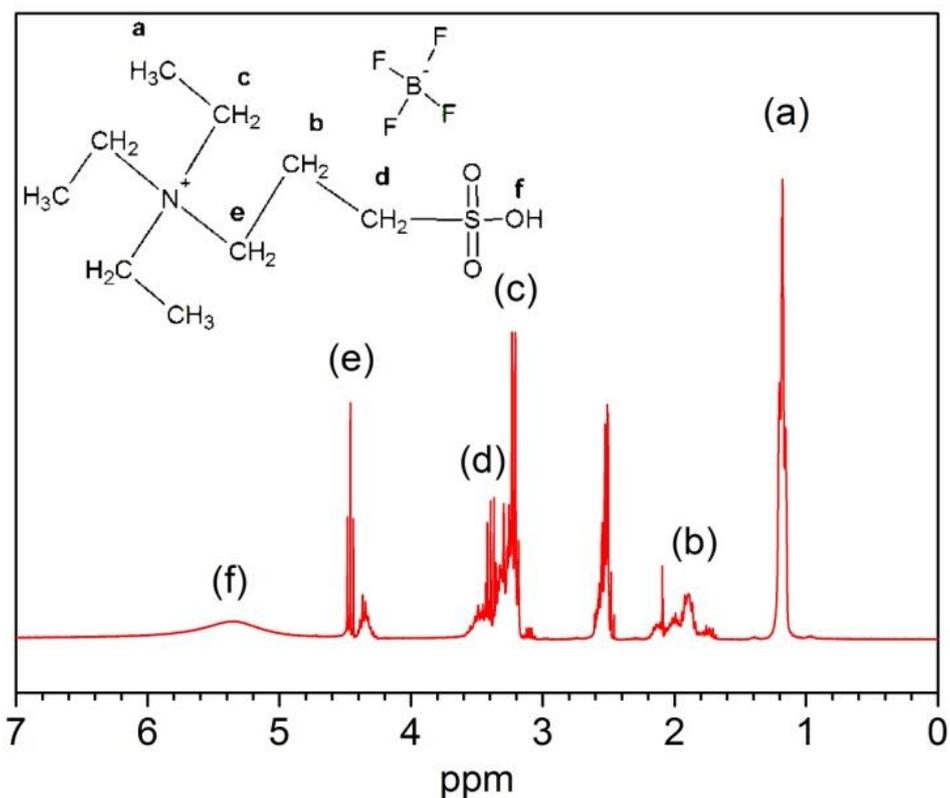


Figura 18 – Espectro de RMN ¹H do TEA-PS.BF₄.

5.1.3 Caracterização físico-química da solução de TEA-PS.BF₄

A condutividade iônica é uma propriedade muito importante para um bom eletrólito, uma vez que quanto maior, melhor o transporte de íons entre os eletrodos. A medida da condutividade iônica da solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ foi de 27,1 mS cm⁻¹, resultado condizente com a literatura ⁶⁸. O pH da solução de LI foi de 0,85, resultado também condizente com a literatura ¹².

Conclusão parcial: as análises de FTIR e RMN ¹H confirmaram a obtenção do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.BF₄), enquanto as medidas de pH e condutividade iônica da solução 0,1 M TEA-PS.BF₄ indicaram que esta tem pH 0,85 e condutividade iônica igual a 27,1 mS cm⁻¹.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO

5.2.1 Caracterização do carbono vítreo

Caracterização por espectroscopia micro Raman

A técnica de espectroscopia micro Raman foi utilizada para identificação do carbono vítreo. O espectro obtido, apresentado na Figura 19, indica a presença de duas bandas largas e pouco intensas. A primeira apresenta máximo em torno de 1330 cm^{-1} , e a segunda em torno de 1600 cm^{-1} , que podem ser associadas às bandas D e G respectivamente^{38,48}.

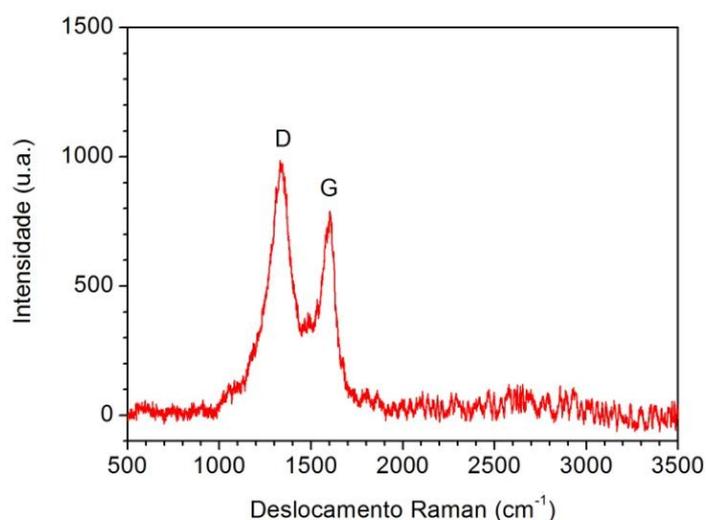


Figura 19 – Espectro Raman do carbono vítreo, indicando a presença das bandas D e G.

Este espectro é similar aos encontrados na literatura para os carbonos vítreos^{38,75}, indicando se tratar de um material muito desordenado e amorfo. A banda D é mais intensa que a banda G, o que sugere a existência de grande desordem nas ligações dos planos gráfiticos do carbono vítreo, relacionadas a alterações no ângulo, no comprimento e no tipo das ligações, assim como a existência de ligações cruzadas entre planos e a presença de degraus nos planos gráfiticos^{48,50}. Além disso, uma banda D larga e intensa indica que o material é tem muitos defeitos e é provavelmente amorfo^{48,50,75}.

Caracterização por difração de raios X

A difração de raios X foi a técnica utilizada para estudar a estrutura cristalina e cristalinidade do carbono vítreo. O difratograma (Figura 20) apresenta um halo largo e pouco intenso, associado a materiais amorfos^{43,45}, e esperado na difração de carbonos vítreos^{23,34,38}. Além disso, apresenta um pico relativamente estreito, associado a cristalitos de grafite de ordem nanométrica.

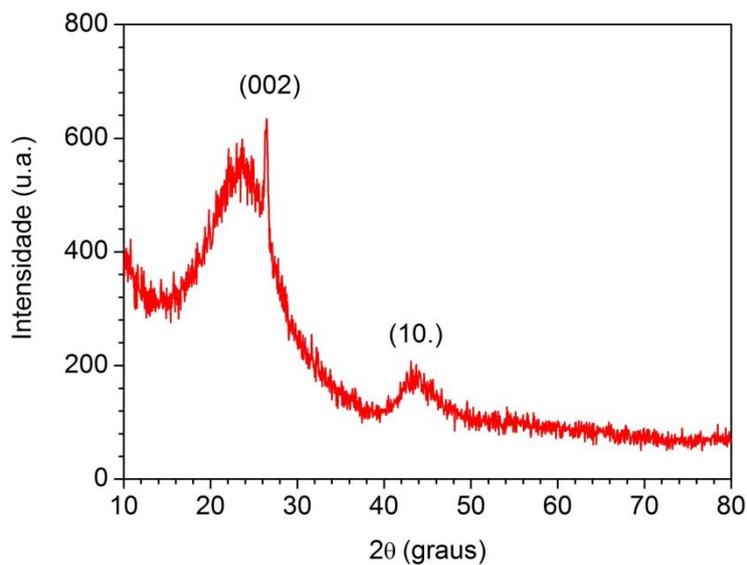


Figura 20 – Difratograma do carbono vítreo, indicando a presença de um halo, que sugere a presença de um material amorfo, e os planos (002) e (10.) largos e pouco intensos do cristal de grafite.

Na figura, é possível observar um halo e dois picos. O halo em torno de $23,7^\circ$ (2θ), está relacionado ao carbono vítreo^{23,34}, e indica se tratar de um material amorfo. Este halo provavelmente é devido à interação de primeiros vizinhos na estrutura do CV⁴⁵. Um pico relativamente intenso e estreito em torno de $26,4^\circ$ (2θ), na posição esperada para o pico (002) do grafite²³, sugere a existência de algumas regiões gráficas uniformes e nanocristalinas entre o material amorfo. Outro pico largo e pouco intenso, em torno de $43,8^\circ$ (2θ), pode ser relacionado aos planos (100) e (101) do grafite²³, mas não há condições de resolver estes picos individualmente, mais uma vez indicando a natureza pouco cristalina do material⁴³.

Para determinar o tamanho de cristalito, foi necessário deconvoluir os picos, que se ajustaram melhor a picos lorentzianos, e ajustar o *background*, que foi do tipo quadrático. Com a deconvolução, foi possível obter a largura meia altura do pico (002), permitindo obter uma estimativa do tamanho de cristalito, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Distância interplanar e tamanho de cristalito para os planos (002) A e (002) G do carbono vítreo

Plano	2 θ (°)	d (nm)	t (nm)
(002)	26,4294 \pm 0,0008	0,33695 \pm 1 E-05	31 \pm 1

Os parâmetros do pico (002) indicam a presença de cristalitos com aproximadamente 30 nm, referentes aos domínios cristalinos de grafite mais organizados e perfeitos. Estes cristalitos estão envoltos por material amorfo. Este resultado corrobora o que foi encontrado através da técnica de espectroscopia Raman, que sugeriu o carbono vítreo como um material muito desordenado e talvez com cristalitos extremamente pequenos.

Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

As micrografias em 1 kX e 10 kX obtidas através de MEV revelaram a morfologia da superfície do carbono vítreo. Este apresenta poros regulares homogeneamente distribuídos na superfície aparentemente plana do material nesta magnificação, conforme a Figura 21:

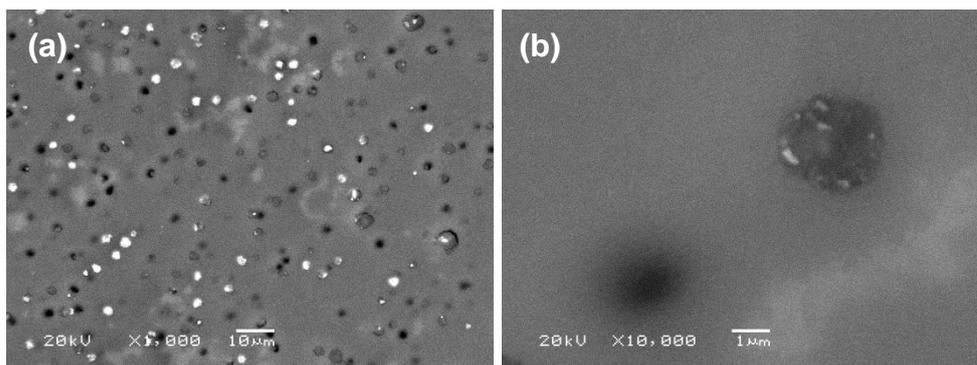


Figura 21 – Micrografia da superfície do carbono vítreo em aumentos de (a) 1kX e (b) 10 kX.

Alguns poros do carbono vítreo, vistos na Figura 21 (a), apresentam círculos claros, provavelmente devidos a resíduos da lixa e da pasta de alumina empregados no pré-tratamento do eletrodo. Entretanto, todos os poros do carbono vítreo não são intercomunicados, como evidenciados na Figura 21 (b). Na parte superior direita da imagem é possível observar claramente um poro aberto devido à abrasão do eletrodo com lixa, e uma mancha escura na parte inferior esquerda da imagem, que sugere um poro fechado muito próximo da superfície.

Através das imagens da superfície do eletrodo de carbono vítreo, tais como a Figura 21 (a), foram mensurados os diâmetros dos poros (D_{poros}), que apresentam a distribuição conforme indicado na Figura 22.

A discrepância na magnitude do tamanho dos poros indica diferença daqueles descritos na literatura. Além disso, não são observados poros com diâmetro inferior a 1,5 μm nas imagens estudadas. Supondo a existência destes poros nanométricos previstos pela literatura (e impossíveis de serem observados nos aumentos utilizados neste trabalho), este fato sugere que não há uma distribuição contínua de poros com diâmetros que vão de alguns nanômetros a alguns micrometros, mas duas distribuições de diâmetro de poros distintas: uma para poros nanométricos e outra para poros micrométricos.

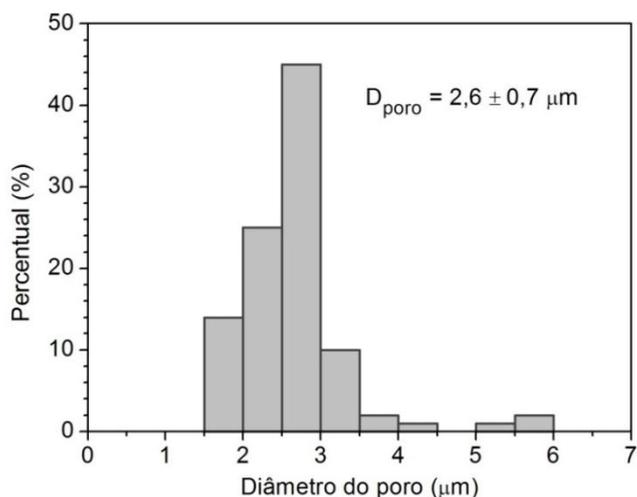


Figura 22 – Distribuição do tamanho de 100 poros na superfície do carbono vítreo.

5.2.2 Caracterização do grafite moldado

Caracterização por espectroscopia micro Raman

O espectro Raman do grafite moldado apresenta três picos característicos dos materiais gráficos, conforme a Figura 23:

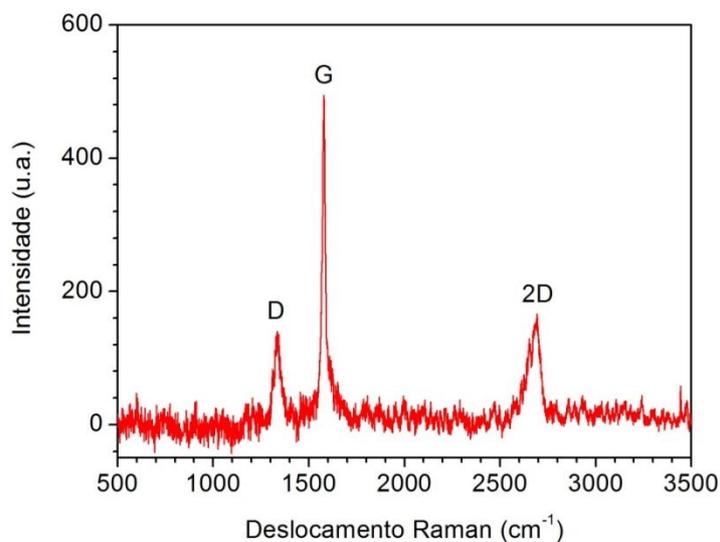


Figura 23 – Espectro Raman do grafite moldado, indicando a presença das bandas D, G e 2D.

A banda mais intensa do espectro, com máximo em torno de 1578 cm^{-1} , é associada à banda G, referente aos fônons dos anéis de carbono nos planos grafíticos do material ^{47,48,51}, indicando que o material é relativamente organizado. A segunda banda mais intensa está em torno de 2692 cm^{-1} e é associada à banda 2D, também conhecida como G' ⁴⁷. Segundo Ferrari *et al* ⁴⁸, este fato é indicativo de que o material analisado pertence à classe dos grafites, apresentando elevada ordem na estrutura, e não à classe dos carbonos, materiais mais desordenados e amorfos. Entretanto, em torno de 1334 cm^{-1} há uma banda que pode ser relacionada à banda D dos materiais de carbono, associada à presença de defeitos na estrutura ^{51,76}, tais como degraus nos planos grafíticos ⁵⁰, ou à presença de ligações dos tipos sp^1 ou sp^3 entre os átomos de carbono da estrutura do material ou também às dimensões dos cristalitos ⁴⁸.

Caracterização por difração de raios X

O difratograma do grafite moldado apresenta três picos que podem ser associados ao cristal de grafite, como pode ser observado na Figura 24.

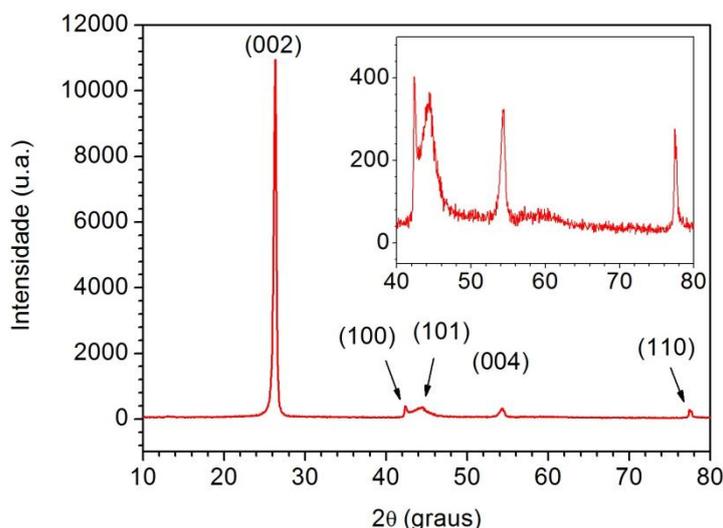


Figura 24 – Difratograma do grafite moldado. Em destaque, no detalhe os picos referentes aos planos (10.) e (004).

O pico em torno de $26,1^\circ$ (2θ) pode ser associado ao plano (002) do cristal de grafite ²³. Este pico intenso e estreito indica que os cristalitos do material são grandes e relativamente cristalinos ⁴³. A banda pouco intensa e larga denotada por (10.) em torno de $43,9^\circ$ (2θ), que pode ser melhor visualizada no detalhe da Figura 24, provavelmente se trata de uma superposição dos picos referentes aos planos (100) e (101) do grafite. Além disso, o pico em torno de $54,7^\circ$ (2θ) pode ser associado ao plano (004) do cristal de grafite. Segundo Pierson, a presença de picos (002), (101) e (004) intensos e estreitos, indica elevada cristalinidade do material.

Entretanto, na base do pico (002) é possível notar a existência de um halo com máximo em torno de $24,9^\circ$ (2θ), que mais uma vez pode ser associado a presença de regiões amorfas no material ^{43,45}. A presença deste halo já foi observada no carbono vítreo. A coexistência do halo e dos picos indica que provavelmente o material é composto por um misto de cristalitos grandes, bem desenvolvidos e cristalinos com uma distância interplanar, d , igual a $0,3356$ nm, muito próxima do cristal de grafite teórico, $0,3355$ nm ^{23,34}, e domínios com baixa cristalinidade, conforme a Tabela 2.

A cristalinidade do grafite moldado também foi estudada a partir do tamanho de cristalito do pico (002) encontrado no difratograma, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Distância interplanar, d , e tamanho médio de cristalito, t , dos planos (002) do grafite moldado

Plano	2θ ($^\circ$)	d (nm)	t (nm) *
(002)	$26,53556 \pm 2$ E-05	$0,3356304 \pm 3$ E-07	$167,8 \pm 0,3$

* A equação de Scherrer só tem validade para cristalitos menores que 100 nm

Aplicando a equação de Scherrer ao valor de largura a meia altura do pico (002) referente ao cristalito grafitico, foi encontrado que as regiões grafiticas apresentam cristalitos com aproximadamente 170 nm de tamanho. Entretanto, a equação de Scherrer sem ajustes só tem validade para partículas

menores que 100 nm ⁴³. Assim, é possível afirmar que as regiões do grafite moldado responsáveis pela difração do plano (002) são maiores que 100 nm, apesar de não ser possível descobrir através da equação de Scherrer quão maiores.

Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície do grafite moldado, magnificada em 1000 vezes, pode ser observada na Figura 25. Nela, é possível notar a presença de grãos de vários tamanhos, indicando que a superfície é muito irregular.

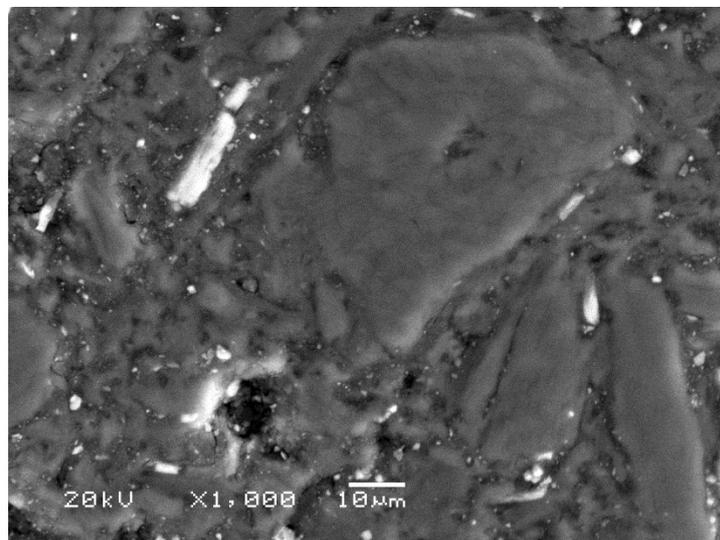


Figura 25 – Micrografia da superfície do grafite moldado com 1000 vezes de magnificação.

Na micrografia acima, há grandes grãos de grafite, com dezenas de micrometros de comprimento, com superfície relativamente regulares, cercados por regiões irregulares, com grãos finos e em desordem. De fato, esta morfologia com vastos domínios grafíticos e regiões desordenadas apresentadas pelo material analisado condiz com o método de confecção dos grafites moldados, em que coque triturado ou grafite em pó é misturado com óleo, e então conformado e aquecido em atmosfera redutora, nos processos de carbonização e grafitação. Nesses ocorre a formação das ligações carbono-carbono, rearranjo da estrutura e o crescimento dos grãos de grafite ²³.

5.2.3 Caracterização do carbono pirolítico

Caracterização por espectroscopia micro Raman

O espectro Raman do carbono pirolítico apresenta várias bandas indicativas de um cristal de grafite organizado, característico dos grafites pirolíticos ⁴⁷, mas também apresenta uma intensa banda relacionada à presença de defeitos, conforme a Figura 26.

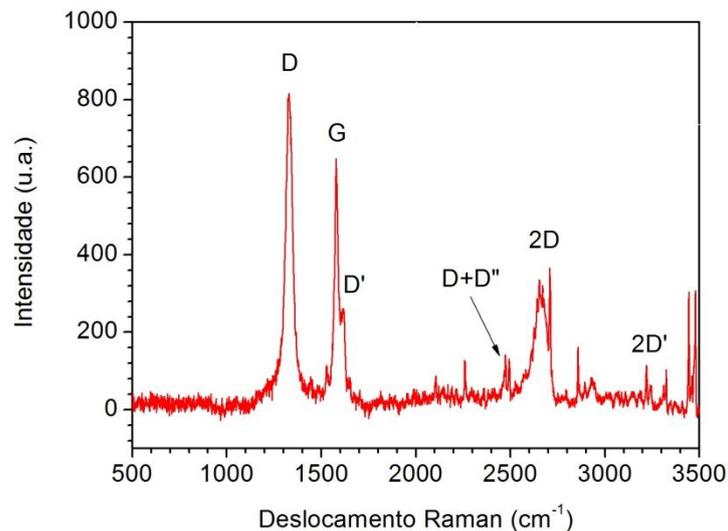


Figura 26 – Espectro Raman do Carbono Pirolítico, indicando a presença das bandas D, G, D', D+D', 2D e 2D'.

O espectro apresenta um conjunto de bandas característico aos grafites: a banda G em torno de 1579 cm⁻¹, característica das vibrações no plano grafítico ⁴⁸; a banda D', como um ombro na banda G, em 1615 cm⁻¹, e associada aos defeitos gerados no resfriamento da amostra ^{47,51}; a banda D+D'' em torno de 2473 cm⁻¹; a bandas 2D em torno de 2656 cm⁻¹, harmônica da banda D e característica de materiais grafíticos ^{47,48}, e também a banda 2D', harmônica da banda D', em torno de 3220 cm⁻¹. Este conjunto de picos indica que o material é um grafite pirolítico. Entretanto, o espectro apresenta também uma intensa e estreita banda D em torno de 1327 cm⁻¹, indicando que o material apresenta muitos defeitos, como alterações nos ângulos, distâncias e tipos de ligações ⁴⁸, presença de degraus nos planos grafíticos ⁵⁰ sugerindo a

presença de cristalitos muito pequenos ⁴⁸, se tratando de um carbono pirolítico ⁴⁷.

Caracterização por difração de raios X

O difratograma do carbono pirolítico apresenta um pico muito intenso e estreito em torno de $26,3^\circ$ (2θ), referente ao plano (002) do cristal de grafite. Além disso, apresenta picos em torno de $42,4^\circ$, $44,2^\circ$, $54,3^\circ$ e $77,5^\circ$ (2θ), referentes aos planos (100), (101), (004) e (110) também do grafite, conforme a Figura 27.

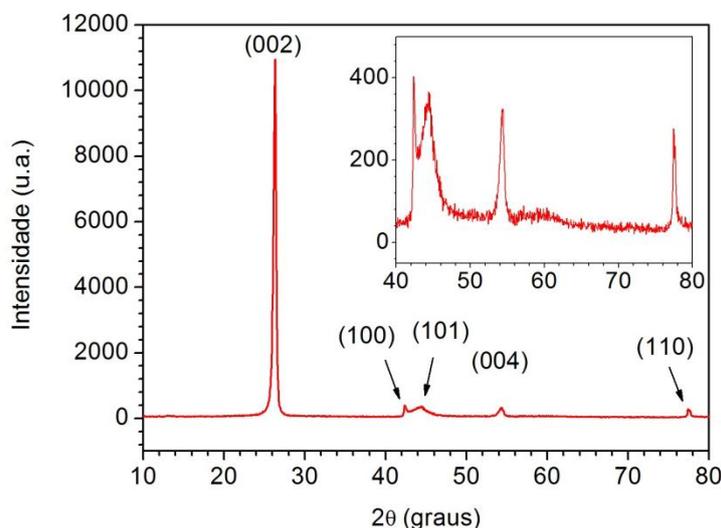


Figura 27 – Difratograma do carbono pirolítico. Em destaque, no detalhe, os picos referentes aos planos (100), (101), (004) e (110).

Este material apresentou os picos referentes aos planos (002), (004) e (101) relativamente intensos e estreitos, indicando elevada cristalinidade ²³. Também foi possível resolver os planos (100) e (101), o que não foi possível para o carbono vítreo e grafite moldado, indicando que este material é mais cristalino que os dois. Além disso, o carbono pirolítico não apresenta um pico achatado e largo referente a material amorfo em torno de 25° (2θ), como aconteceu com os outros dois materiais estudados. Apesar disso, a distância entre os planos grafíticos que compõem o carbono pirolítico, d , foi de aproximadamente 0,3389 nm, conforme a Tabela 3, maior que a esperada para

o cristal de grafite, de 0,3355 nm^{23,34}, e revelando uma das possíveis causas da elevada intensidade da banda D do carbono pirolítico na espectroscopia Raman.

A cristalinidade também foi avaliada através do cálculo do tamanho de cristalito para os planos (002) e (110), apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Distância interplanar, d, e tamanho médio de cristalito, t, dos planos (002) e (110) do carbono pirolítico

Plano	2θ (°)	d (nm)	t (nm)
(002)	26,2762 ± 2 E-4	0,338883 ± 2 E -6	48,4 ± 0,2
(110)	77,532 ± 2 E-03	0,123019 ± 2 E-06	37,0 ± 0,2

Segundo a equação de Sherrer, o tamanho de partícula associado ao plano (002) é em torno de 48 nm, enquanto para o plano (110), é de 37 nm. O fato de os cristalitos do carbono pirolítico apresentarem um tamanho médio entre 40 e 50 nanômetros também pode explicar a intensidade da banda D do grafite pirolítico na espectroscopia Raman. Desta forma, o carbono pirolítico apresenta cristalitos pequenos, mas muito cristalinos.

Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV do carbono pirolítico indicam a presença de regiões relativamente regulares, circundadas por grandes poros irregulares e interligados, como pode ser observado na Figura 28.

É possível que as regiões regulares na micrografia acima sejam os grãos do carbono pirolítico, compostos por pequeninos cristalitos, enquanto os poros nada mais são que os contornos de grão do material. Além disso, as regiões claras provavelmente são contaminação decorrente das lixas ou alumina utilizadas durante o preparo do eletrodo.

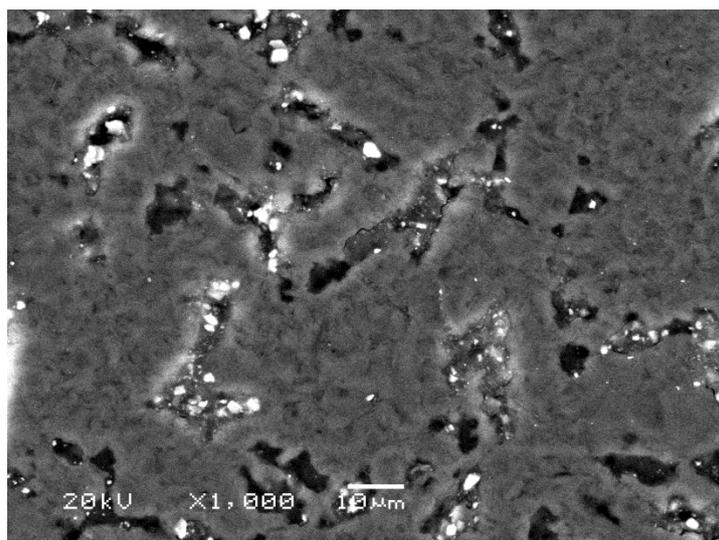


Figura 28 – Micrografia da superfície porosa do carbono pirolítico.

Todas as informações acerca das características físicas do carbono vítreo, grafite moldado e carbono pirolítico foram organizados na **Tabela 4**, tornando possível a comparação qualitativa dos três materiais e a realização de uma conclusão parcial:

Tabela 4 – Características físicas dos materiais de carbono

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS		ELETRODO		
		CV	GM	CP
DRX	Cristalinidade	amorfo	semi cristalino	cristalino
	(002) G	31	> 100	48,4
Desordem do material (RAMAN)		desordenado	ordenado	muito ordenado
Superfície (MEV)		porosa regular	irregular	muito irregular

Conclusão parcial: na avaliação das características físicas do carbono vítreo, grafite moldado e carbono pirolítico, foi determinado que, estruturalmente, o carbono vítreo foi o material mais desordenado e amorfo dentre os estudados, enquanto o mais ordenado e cristalino foi o carbono pirolítico. Apesar da desordem elevada, o carbono vítreo apresentou uma superfície de eletrodo

extremamente regular. O carbono pirolítico apresentou uma superfície menos regular, com a presença de fendas entre os grãos, e o grafite moldado, uma superfície extremamente rugosa e irregular, em que coexistem grãos de tamanhos muito distintos.

5.3 ELETRÓLISE DA ÁGUA

5.3.1 Eletrodo de Platina

O sistema com cátodo de Pt foi estudado como referência para a comparação com o comportamento dos eletrodos de carbono. Este sistema comparativo foi analisado através de voltametria cíclica para a avaliação da estabilidade do eletrodo, e de cronoamperometria para determinação da E_a .

Voltametria cíclica

Inicialmente foram realizadas voltametrias cíclicas entre $-2,0$ V e $+0,2$ V, com ECS como eletrodo referência, totalizando 30 ciclos, a fim de avaliar a estabilidade do eletrodo e determinar a histerese percentual. Os últimos 10 ciclos estão representados na Figura 29:

Os voltamogramas mostram um patamar de corrente nula entre 0 e $-0,50$ V, indicando inatividade eletroquímica. A partir desse valor, com a diminuição do potencial, a corrente catódica aumenta continuamente, sem atingir uma corrente limite. Esse comportamento evidencia uma cinética não controlada por transporte de massa, na faixa de potencial estudada. Os voltamogramas apresentam histerese na resposta em corrente, com maiores valores na varredura inversa. O voltamograma do 30º ciclo tem um aumento de 7,2 % na corrente, na varredura inversa em relação à direta, sugerindo que ocorre um processo de limpeza da superfície do eletrodo de Pt, causando sua ativação.

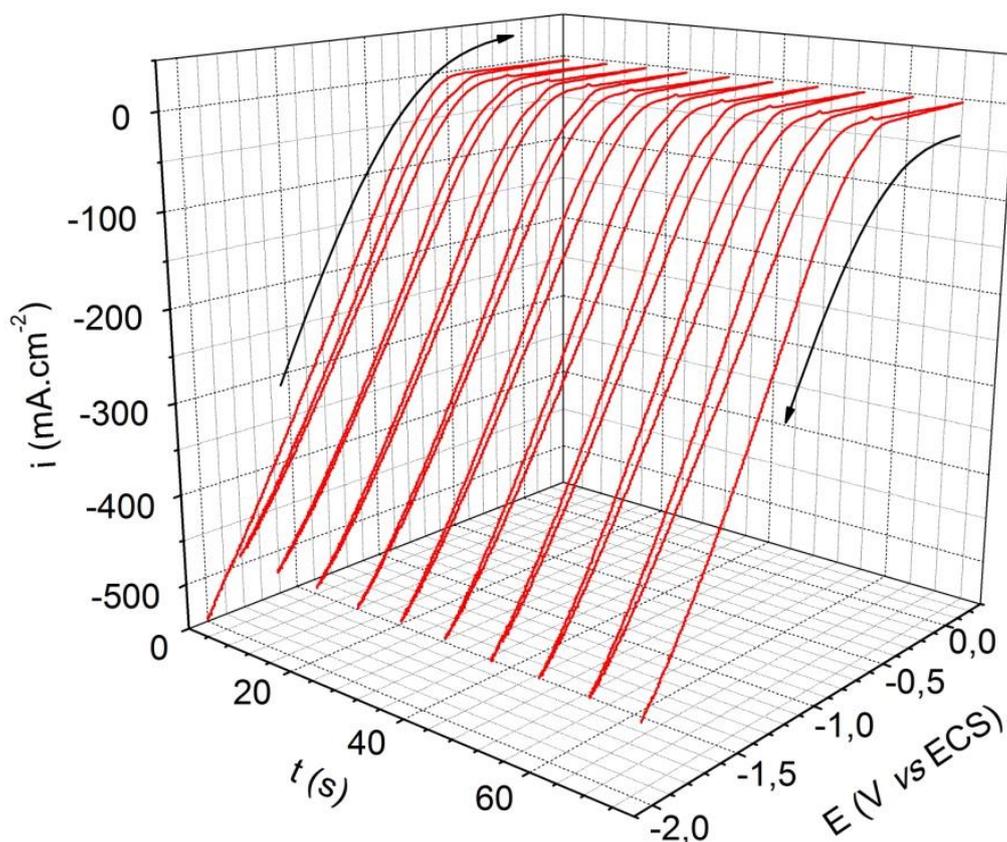


Figura 29 – 21^o a 30^o voltamogramas cíclicos com eletrodo de Pt a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.

Realizando o mesmo ensaio com EQRPt, entretanto, foram verificados valores de corrente muito inferiores para o mesmo intervalo de potencial, conforme a Figura 30. É possível observar que há um deslocamento no comportamento do voltamograma do 30^o ciclo para potenciais mais negativos.

A ciclagem do potencial utilizando como referência o EQRPt, porém deslocando o intervalo de potenciais da medida em $-1,15 \text{ V}$, ou seja, com E_i e $E_f = -3,15 \text{ V vs EQRPt}$ e $E_r = -0,95 \text{ V vs EQRPt}$, também foi feita e está representada na Figura 30. Comparando os voltamogramas, foi possível determinar por similaridade nos perfis das voltametrias, que há um deslocamento de potencial de referência entre o ECS e o EQRPt de $-1,15 \text{ V}$, conforme a Figura 31.

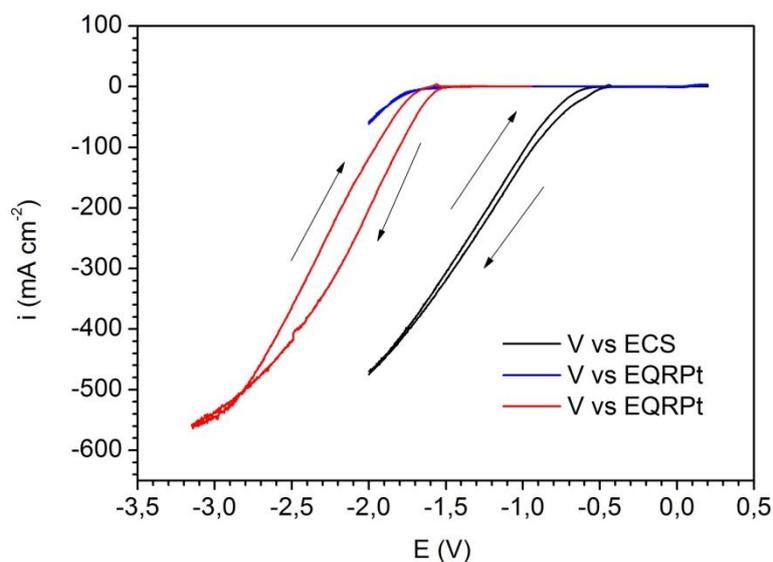


Figura 30 – Voltametrias cíclicas referentes ao 30^o ciclo do eletrodo de Pt a 10 mV s⁻¹, para diferentes eletrodos de referência e intervalos de potencial: (—) ECS: E_i e $E_f = -2,0$ V, $E_r = +0,2$ V; (—) EQRPt: E_i e $E_f = -2,0$ V, $E_r = +0,2$ V; (—) EQRPt: E_i e $E_f = -3,15$ V, $E_r = -0,95$ V, à temperatura ambiente.

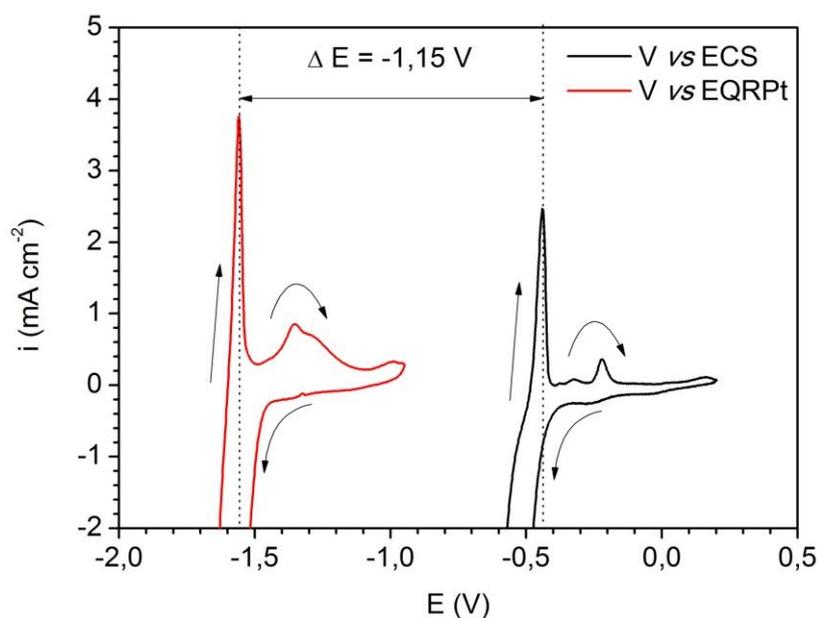


Figura 31 – Deslocamento de potencial de $\Delta E = -1,15$ V observado entre o ECS (—), e o EQRPt (—) no detalhe da Figura 30.

A determinação deste deslocamento de potencial entre o ECS e o EQRPt foi de suma importância, já que, para que haja uma equivalência entre

os resultados obtidos entre as medidas realizadas com eletrodos de referência de calomelano saturado e o eletrodo de platina, é necessário levar em conta este deslocamento. As medidas de cronoamperometria, necessários para o cálculo da energia de ativação da reação, foram realizadas em célula de Hoffman, que comporta apenas o EQRPt, e por isso, foi necessária a correção do potencial, conforme explicado a seguir.

Energia de ativação

Todas as cronoamperometrias realizadas nesta dissertação foram realizadas sob potencial constante de -2,15 V vs EQRPt que, conforme a discussão acima, equivale a -1,0 V vs ECS.

As densidades de corrente encontradas nas CA realizadas em diferentes temperaturas aumentaram com a temperatura do sistema, de $-0,207 \pm 0,008$ A cm^{-2} em 25 °C para $-0,377 \pm 0,009$ A cm^{-2} em 60 °C. Com estes valores foi construído um gráfico do logaritmo natural de i contra o inverso da temperatura, e foi observado um comportamento típico de Arrhenius, conforme a Figura 32. O valor encontrado para a energia de ativação da reação de produção de H_2 com cátodo de Pt no potencial de -2,15 V vs EQRPt foi de $12,1$ kJ mol^{-1} .

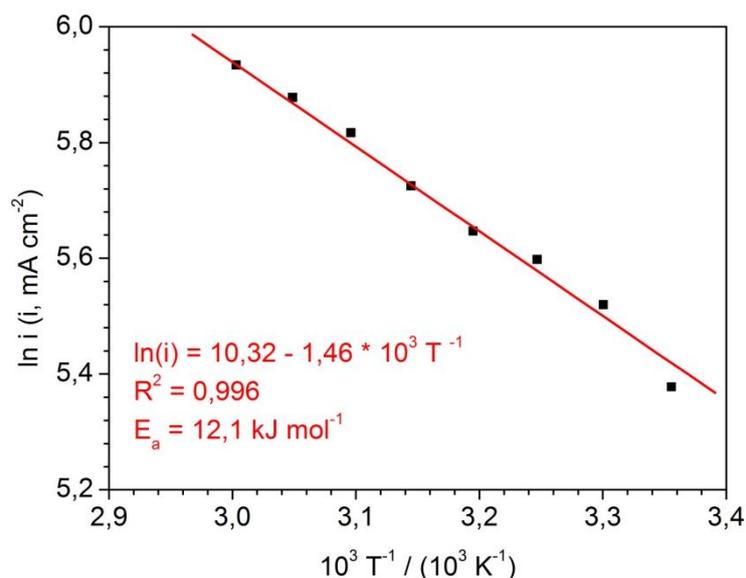


Figura 32 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de Pt e solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ como eletrólito, no potencial de -2,15 V vs EQRPt.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

O estudo da reação de produção de H₂ utilizando cátodo de Pt também foi realizado através de EIE. O diagrama de Nyquist obtido apresenta um arco capacitivo achatado, conforme a Figura 33:

O arco capacitivo pode ser deconvolvido em outros dois arcos, referentes ao circuito elétrico equivalente, mostrado na Figura 33, e apresenta os parâmetros R_s, R₁, Q₁, R₂ e C₂. R_s é a resistência da solução, e está associada à condutividade da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ⁷⁷, R₁ e R₂ são as resistências relacionadas à transferência de carga do H_{ads} nos sítios catalíticos do cátodo, Q₁ é a pseudocapacitância associada à modificação da dupla camada elétrica durante a redução do H⁺ e sua dessorção na forma de H₂, e C₂ é a capacitância resultante do arranjo de cargas na interface eletrodo/eletrólito ⁴.

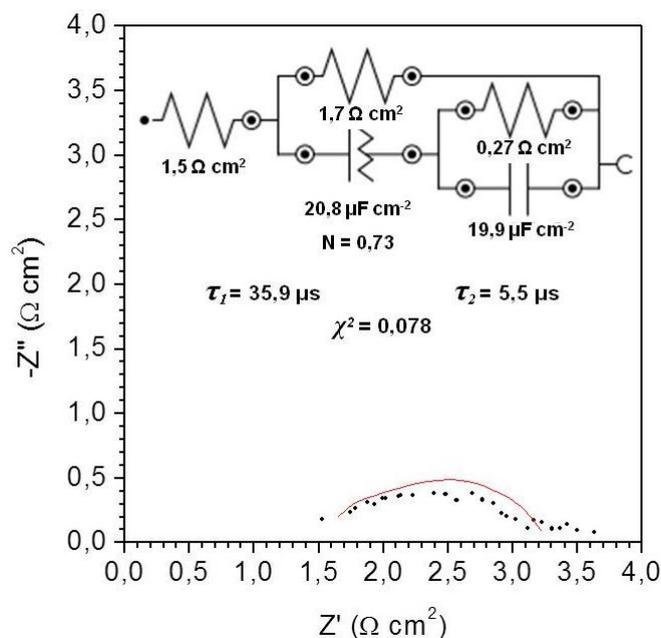


Figura 33 - Diagrama de Nyquist em Pt, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito elétrico equivalente, com valores dos elementos de circuito obtidos.

Este circuito equivalente apresenta duas constantes de tempo, $\tau_1 = 3,6 \times 10^{-5} \text{ s}$, referente à R_1 e Q_1 ; e $\tau_2 = 5,5 \times 10^{-6} \text{ s}$, referente à R_2 e C_2 . A segunda constante de tempo pode ser associada à transferência de carga e adsorção, relativos à etapa de Volmer (Equação 25), τ_1 é referente ao processo de dessorção do H_2 da superfície, relacionado à etapa de Heyrovsky (Equação 26), a mais lenta da reação.

5.3.2 Eletrodo de carbono vítreo

Energia de ativação

Foram realizadas cronoamperometrias em diferentes temperaturas para obtenção dos valores de densidades de corrente, para a determinação da E_a da reação de obtenção do H_2 em meio do LI TEA-PS. BF_4 , utilizando carbono vítreo como cátodo. O aumento da temperatura do sistema levou a um aumento das densidades de corrente, que variaram entre $-0,43 \pm 0,03 \text{ A cm}^{-2}$

em 25 °C para $-0,551 \pm 0,001 \text{ A cm}^{-2}$ em 60 °C, valores maiores que os encontrados nas mesmas temperaturas para o sistema com cátodo de Pt. A Figura 34 apresenta o gráfico o gráfico T^{-1} vs $\ln i$ obtido.

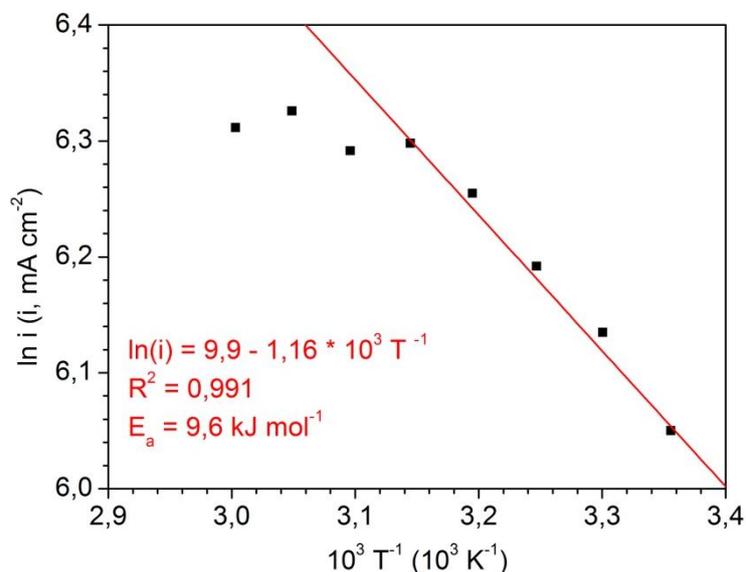


Figura 34 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CV e solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ como eletrólito, no potencial de -2,15 V vs EQRPt.

O valor da E_a obtido é de $9,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor de E_a é inferior ao encontrado para a Pt para o mesmo sistema. Além disso, na Figura 34, para temperaturas maiores que 45 °C, os valores de i ainda são ascendentes com T , porém, a partir de 50 °C, tendem a formar um patamar, característica não observada para a Pt. As nanobolhas formadas sobre o CV aumentam de diâmetro com a elevação da temperatura⁵⁶, diminuindo a área ativa do eletrodo. Com isso, é observado um equilíbrio dinâmico entre a *formação de nanobolhas* e a *liberação do sítio catalítico*, levando a uma corrente catódica limite, relacionada com esse fenômeno.

Voltametria cíclica

A análise de voltametria cíclica do sistema com CV, totalizando 30 ciclos, alcançou a estabilidade após os 20 primeiros ciclos. Os últimos 10 ciclos estão representados na Figura 35:

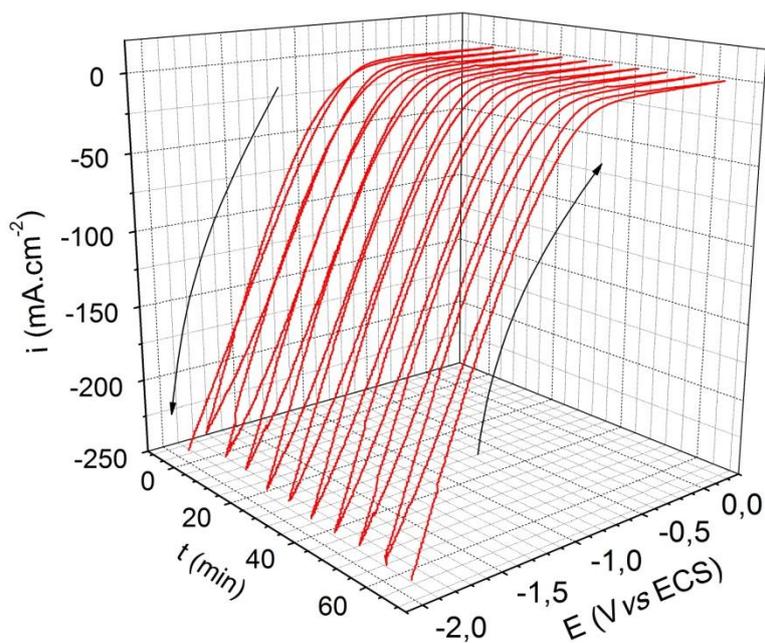


Figura 35 – 21^o a 30^o voltamogramas cíclicos com eletrodo de CV a 10 mV s⁻¹, à temperatura ambiente.

Os voltamogramas apresentam um patamar de corrente nula entre +0,2 e -0,5 V vs ECS, mas conforme o potencial se torna mais negativo a corrente aumenta, alcançando -240 mA cm⁻² em -2,0 V vs ECS. Os valores de corrente durante varredura direta são maiores que na varredura inversa, com uma diminuição de área em torno de 12 %. Isso indica que provavelmente há um recobrimento da superfície do eletrodo, talvez causada por nanobolhas de H₂ adsorvidas, que causam esta pequena desativação. Porém, o comportamento do eletrodo foi relativamente estável durante a ciclagem de potencial, com reativação dos sítios catalíticos pelo desprendimento do gás.

Voltametria linear

O ensaio de voltametria linear com velocidade de 1 mV s⁻¹ foi feito a fim de realizar a análise de Tafel para a determinação do mecanismo da reação, bem como parâmetros como a densidade de corrente de troca e o potencial de equilíbrio. Na análise de Tafel para a reação de H₂ utilizando cátodo de CV (Figura 36), foi determinado $i_0 = -31,26 \mu\text{A cm}^{-2}$, no potencial $E_{\text{eq}} = -488 \text{ mV}$.

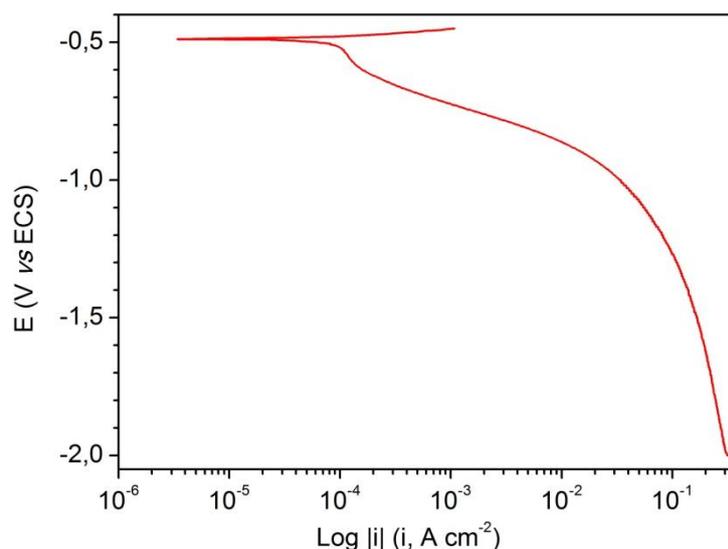


Figura 36 – Gráfico de Tafel para a reação de H₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF₄ e cátodo de CV, a 1 mV s⁻¹ e temperatura ambiente.

Além disso, é possível observar que no ramo catódico do gráfico há duas regiões de Tafel, sendo que a primeira, logo abaixo do E_{eq}, apresentou parâmetro de Tafel $b_c^1 = -38 \text{ mV dec}^{-1}$, e a segunda, em torno de -0,8 V, com $b_c^2 = -123 \text{ mV dec}^{-1}$. Estes valores estão próximos o suficiente de -40 mV dec^{-1} para pequenos sobrepotenciais e -120 mV dec^{-1} em elevados sobrepotenciais para identificar que o mecanismo da reação de H₂ em carbono vítreo é a de Volmer-Heyrovsky (Equações 25 e 26). Isso significa que a etapa lenta da reação é a dessorção do H₂ da superfície, e muito provavelmente, como já indicado nas cronoamperometrias, esta dessorção se torna mais difícil em temperaturas mais elevadas.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

O diagrama de Nyquist para a reação de H₂ em cátodo de CV apresentou um arco capacitivo achatado, conforme a Figura 37. Através de simulação foi possível determinar que o mesmo circuito eletroquímico equivalente simulado para a Pt também é adequado para o CV.

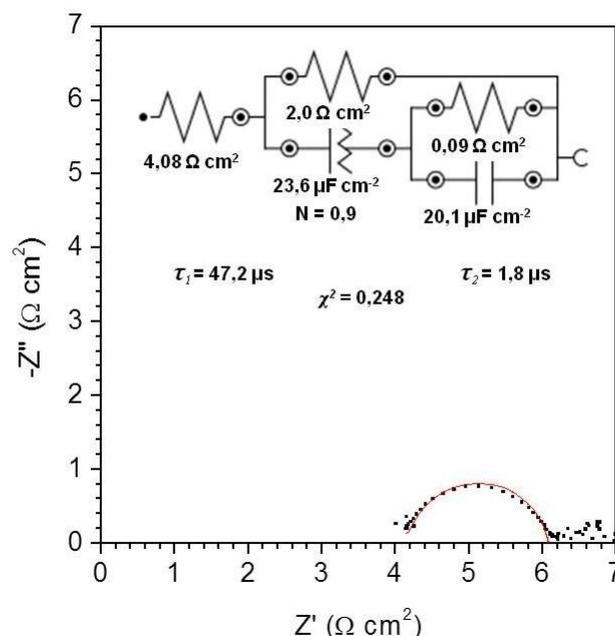


Figura 37 - Diagrama de Nyquist em CV, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente com os valores dos elementos de circuito.

A simulação indicou que, para o CV, o R_s é maior que o encontrado para a Pt. Além disso, a constante de tempo τ_1 , referente à R_1 e Q_1 , é igual a $4,7 \times 10^{-5} \text{ s}$, valor um pouco maior que o encontrado para a Pt, indicando maior dificuldade à desorção. Já a segunda constante de tempo, τ_2 , referente à R_2 e C_2 , de $1,8 \times 10^{-6} \text{ s}$, é um pouco menor que o valor encontrado para a Pt, indicando maior facilidade para a adsorção do íon H^+ na superfície do CV.

5.3.3 Eletrodo de carbono pirolítico

Energia de ativação

O aumento da temperatura do sistema também levou a um aumento das densidades de corrente no sistema com cátodo de carbono pirolítico. A densidade de corrente observada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $-0,283 \pm 0,007 \text{ A cm}^{-2}$, enquanto em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $-0,40 \pm 0,02 \text{ A cm}^{-2}$. Estes valores são inferiores aos encontrados para o CV nas mesmas temperaturas e condições, porém ainda

assim maiores que os encontrados para a Pt. As densidades de corrente obtidas entre 25 °C e 60 °C foram utilizados para determinar a E_a do sistema com cátodo de CP (Figura 38).

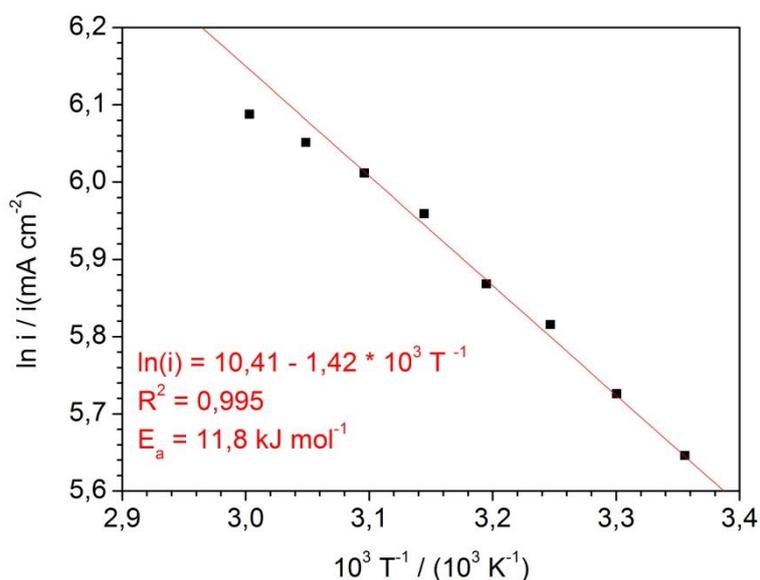


Figura 38 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CP e solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ como eletrólito, no potencial de -2,15 V vs EQRPt.

A energia de ativação encontrada para o sistema com cátodo de CP corresponde a 11,8 kJ mol⁻¹. Este valor de E_a é muito próximo do encontrado para a Pt para o mesmo sistema e superior ao encontrado para o CV. Além disso, novamente, entre 45 °C e 50 °C é possível notar novamente uma diminuição do efeito do aumento da temperatura sobre o valor da densidade de corrente relacionado ao aparecimento de grandes bolhas de H₂. Entretanto, a tendência à formação de patamar não foi tão acentuada quanto a observada no sistema com cátodo de CV. Como os cristalitos do CP são maiores e mais ordenados que os do CV, sua superfície é mais hidrofóbica, com características apolares que favorecem a permanência do H₂ formado, cujas nanobolhas coalescem para bolhas maiores até seu desprendimento.

Voltametria cíclica

O carbono pirolítico começou a apresentar comportamento regular nos voltamogramas cíclicos a partir do 20º ciclo, e se manteve estável até o 30º ciclo, como apresentado na Figura 39:

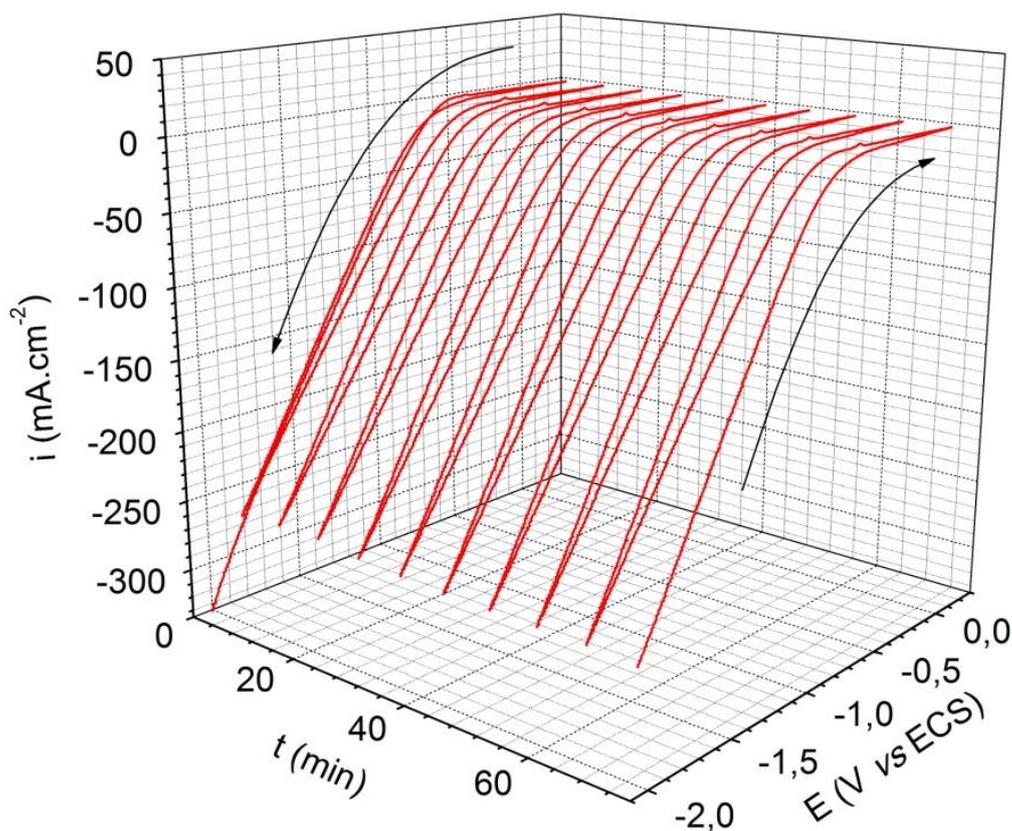


Figura 39 – 21º a 30º voltamogramas cíclicos com eletrodo de CP a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.

O comportamento do carbono pirolítico nos voltamogramas cíclicos é similar ao já apresentado pelo carbono vítreo. A Figura 39 revela que a densidade de corrente é de -260 mA cm^{-2} a $-2,0 \text{ V vs ECS}$. Conforme o potencial cresce para valores mais positivos, a corrente cai, e é praticamente nula para potenciais maiores que $-0,5 \text{ V}$, porém, na volta o caminho é muito similar ao da ida. A histerese percentual calculada para o carbono pirolítico indicou uma redução de $0,5 \%$ da área, indicando menor recobrimento por nanobolhas que o observado para o CV.

Voltametria linear

O gráfico de Tafel para a reação de formação de H₂ em cátodo de carbono pirolítico, apresentado na Figura 40, apresentou $i_0 = -47,25 \mu\text{A cm}^{-2}$, no potencial $E_{\text{eq}} = -482 \text{ mV}$, e comportamento similar ao carbono vítreo.

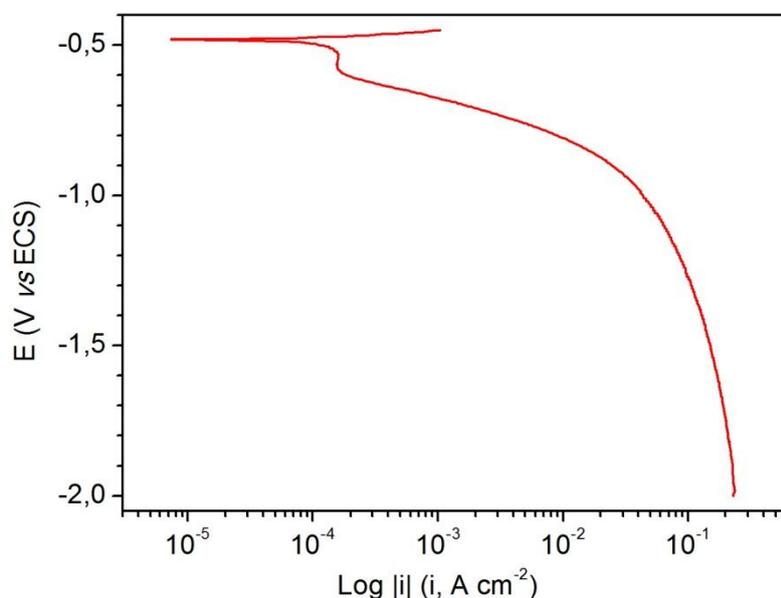


Figura 40 - Gráfico de Tafel para a reação de H₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF₄ e cátodo de CP, a 1 mV s^{-1} e temperatura ambiente.

Os parâmetros de Tafel no ramo catódico foram $b_c^1 = -41 \text{ mV dec}^{-1}$, e o segundo, $b_c^2 = -127 \text{ mV dec}^{-1}$, indicando que a reação de produção de hidrogênio na superfície do carbono pirolítico também segue o mecanismo de Volmer-Heyrovsky (Equações 25 e 26), sendo a etapa lenta da reação a dessorção do H₂ da superfície.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

O diagrama de Nyquist para a reação de H₂ em cátodo de carbono pirolítico apresentou um arco capacitivo achatado, conforme mostrado na Figura 41.

O circuito equivalente obtido por simulação também é apresentado na Figura 41. O valor encontrado para a R_s para o CP é maior que os encontrados

para Pt e CV. A constante de tempo τ_1 , relacionada à R_1 e C_1 , corresponde a $1,0 \times 10^{-4}$ s, muito superior ao encontrado tanto para a Pt quanto para o CV, sugerindo uma maior dificuldade no desprendimento do H_2 da superfície eletrocatalítica. A segunda constante de tempo, τ_2 , correspondente à R_2 e Q_2 , é igual a $1,5 \times 10^{-6}$ s e é similar ao encontrado para o carbono vítreo, sugerindo novamente facilidade no processo de adsorção do íon H^+ na superfície do CP.

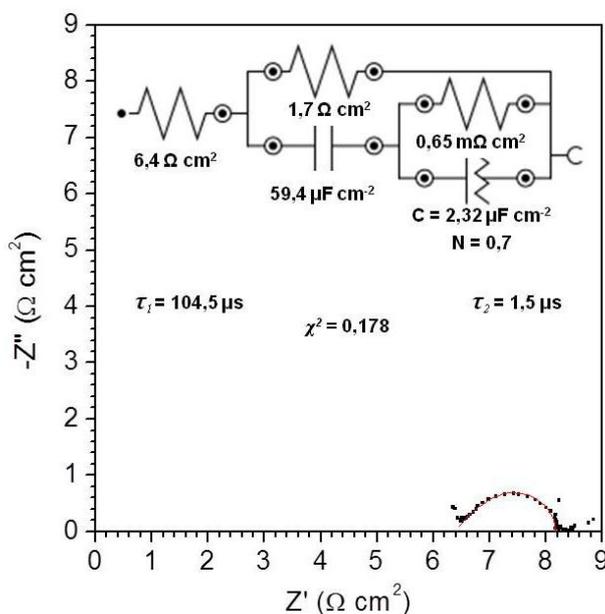


Figura 41 - Diagrama de Nyquist em CP, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25$ V vs ECS, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente, com valores dos elementos de circuito.

O fato de τ_2 ser muito próximo para CV, que apresenta superfície porosa porém regular e CP, com superfície rugosa, sugere que a adsorção do íon H^+ e a transferência de carga não são afetadas pela morfologia da superfície. Entretanto, a diferença observada em τ_1 para os dois materiais indica que a diferença na superfície pode dificultar a etapa de Heyrovsky (Equação 26), em que ocorre o desprendimento das bolhas da superfície do eletrodo.

5.3.4 Eletrodo de grafite moldado

Energia de ativação

O aumento da densidade de corrente catódica da reação de produção de H₂ é função da temperatura no sistema com cátodo de grafite moldado apenas até certa faixa de temperaturas. A densidade de corrente aumentou entre 25 °C, em que $i = -0,245 \pm 0,006 \text{ A cm}^{-2}$, e 45 °C, em que $i = -0,30 \pm 0,02 \text{ A cm}^{-2}$. Para temperaturas maiores que 45 °C, a corrente diminuiu, indicando a desativação do eletrodo, conforme a Figura 42.

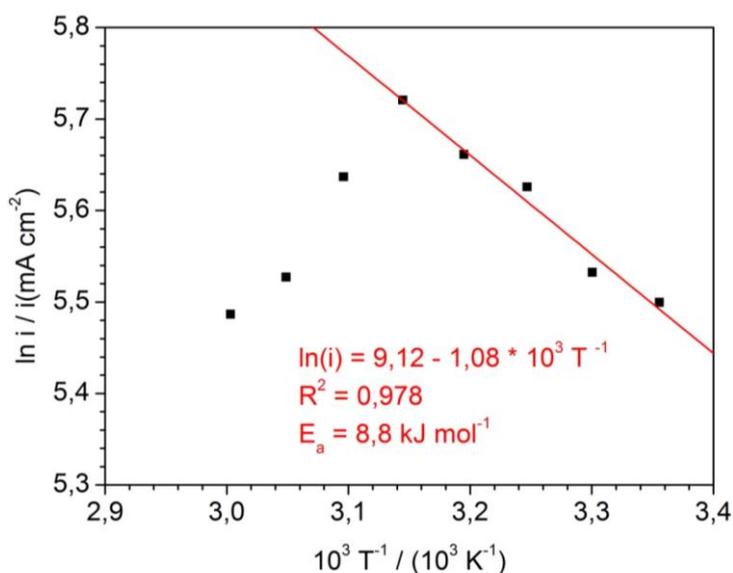


Figura 42 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de GM e solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ como eletrólito, no potencial de -2,15 V vs EQRPt.

Na temperatura de 60 °C, a densidade de corrente medida foi de $-0,241 \pm 0,006 \text{ A cm}^{-2}$, valor praticamente igual ao medido em 25 °C. O GM, entre os três tipos de eletrodo testados, é o que apresenta maior tamanho de cristalitos e a maior desordem, o que favorece a existência de um maior número de domínios hidrofóbicos, havendo formação de nanobolhas que, com o aumento da temperatura⁵⁶, aumentam de diâmetro, coalescem e permanecem adsorvidas. Com isso, a área ativa e a densidade de corrente catódica diminuem. Entretanto, na faixa de temperaturas entre 25 e 45 °C foi possível

determinar uma baixa energia de ativação da reação catódica, de $8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, como é possível observar na Figura 42, e foi a menor energia de ativação observada neste trabalho.

Para temperaturas maiores que $45 \text{ }^\circ\text{C}$, grandes bolhas de H_2 adsorvidas cresciam na superfície do eletrodo de GM e não desorviam, reduzindo drasticamente a área ativa disponível para reação, e conseqüentemente levando à diminuição da densidade de corrente, como mostrado na Figura 43, e inviabilizando o uso deste material eletródico em temperaturas relativamente elevadas.

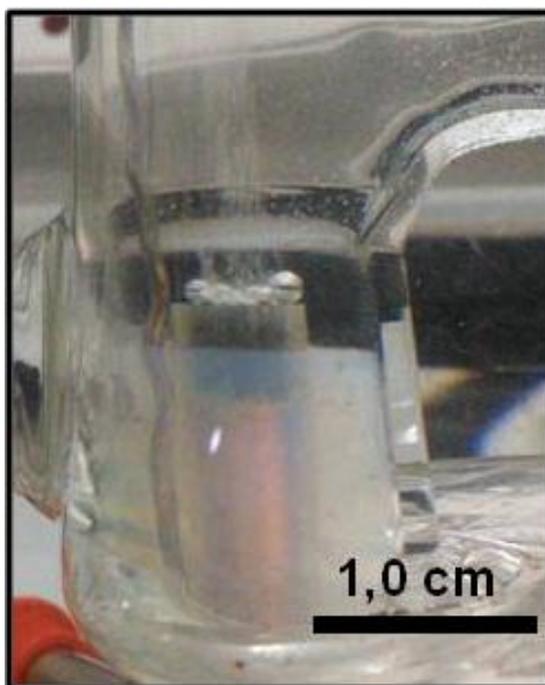


Figura 43 – fotografia das bolhas de H_2 adsorvidas na superfície do cátodo de grafite moldado.

Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos da reação conduzida em cátodo de grafite moldado estão apresentados na Figura 44, e mostram que o eletrodo de GM é estável.

O eletrodo de grafite moldado apresentou comportamento similar aos demais materiais de carbono estudados neste trabalho. Em torno de -2,0 V vs ECS, a densidade de corrente tem valor em torno de -230 mA cm^{-2} , e diminui com o aumento do potencial até atingir um patamar de corrente nula, entre -0,50 e 0 V vs ECS. Na varredura inversa, a corrente é menor que na varredura direta, com histerese de 8,8 %, maior que o valor observado para o CP, mas inferior ao observado para o CV. Entretanto, é possível observar que na região de potenciais mais negativos, a linha da medida está irregular. Isso se deve à intensa produção e liberação de bolhas nestes potenciais.

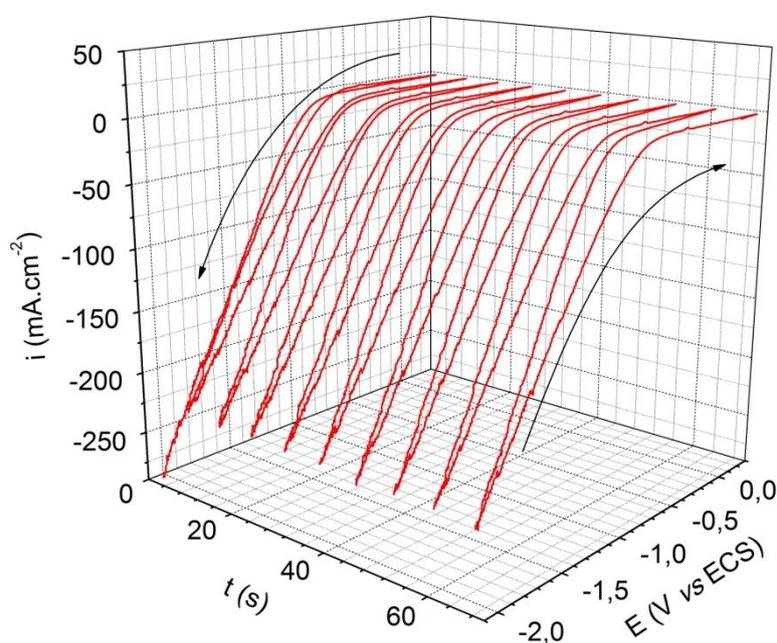


Figura 44 – 21^o a 30^o voltamogramas cíclicos em eletrodo de GM a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.

Voltametria linear

A análise de Tafel para a reação de H_2 conduzida em cátodo de grafite moldado (Figura 45) apresentou corrente de troca igual à $-20,65 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, no potencial de equilíbrio de -491 mV.

Dentre os três materiais de carbono, a reação de H_2 apresentou o menor valor de i_0 com o uso de cátodo de GM. No ramo catódico, também foram observadas duas regiões de Tafel, que apresentaram parâmetros $b_c^1 = -39 \text{ mV dec}^{-1}$, e $b_c^2 = -126 \text{ mV dec}^{-1}$, indicando que também para o grafite moldado, o mecanismo seguido para a reação de produção de H_2 é o de Volmer-Heyrovsky (Equações 25 e 26), e a etapa lenta da reação é a dessorção do H_2 da superfície, o que reforça o resultado obtido através das cronoamperometrias em diferentes temperaturas e na voltametria linear.

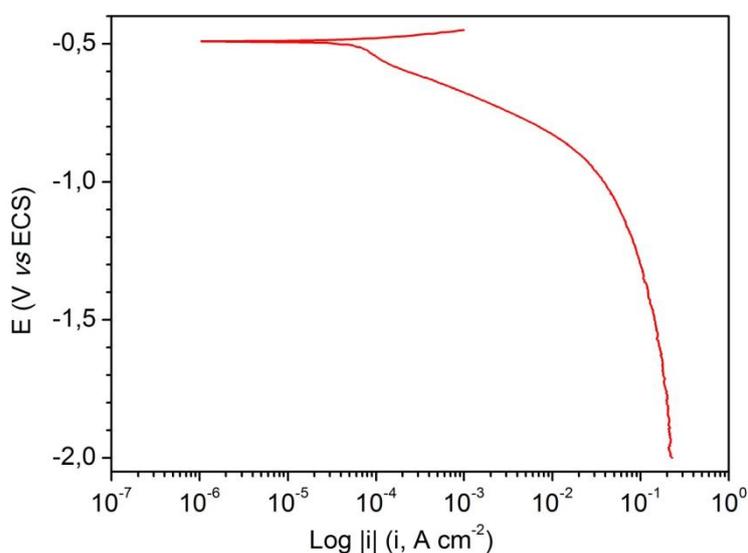


Figura 45 - Gráfico de Tafel para a reação de H_2 em solução 0,1M de TEA-PS. BF_4 e cátodo de GM, a 1 mV s^{-1} e temperatura ambiente.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

A reação de H_2 conduzida em cátodo de grafite moldado apresentou um arco capacitivo achatado conforme mostra o diagrama de Nyquist da Figura 46, em que também é apresentado o circuito elétrico equivalente que melhor se ajustou aos dados em GM através de simulação.

O valor encontrado para a resistência da solução para o GM foi intermediário entre os encontrados para o CV e para o CP. Porém, os valores

encontrados tanto para a capacitância C_1 quanto para a pseudocapacitância Q_2 foram muito elevados, da ordem de mF cm^{-2} , indicando grande área em contato com a solução, provavelmente devido à alta rugosidade apresentada por esse material. Apesar das elevadas capacitâncias, as resistências R_1 e R_2 também foram maiores que as encontradas para os demais materiais de carbono, indicando maior dificuldade tanto na adsorção e transferência de carga, quanto na dessorção.

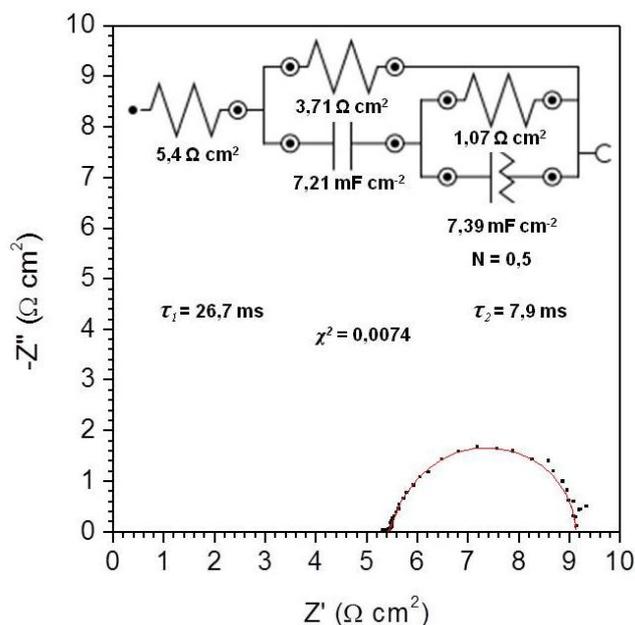


Figura 46 - Diagrama de Nyquist em GM, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25 \text{ V vs ECS}$, à temperatura ambiente, simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente, com valores dos elementos de circuito.

Estes fatores influenciaram as constantes de tempo características dos fenômenos interfaciais. A constante de tempo τ_1 , relacionada à R_1 e C_1 , é igual a $2,7 \times 10^{-2} \text{ s}$, duas a três vezes maior que as constantes encontradas para o CV e CP. Já τ_2 , que depende de R_2 e Q_2 , foi de $7,9 \times 10^{-3} \text{ s}$, três ordens de grandeza maior que os valores encontrados para CV e CP. Os maiores valores das constantes de tempo para a reação de H_2 , quando conduzida em cátodo de GM, em relação ao CV e CP mostram tempos de relaxação maiores para os fenômenos interfaciais.

Os dados eletroquímicos encontrados nos ensaios acima apresentados para cada sistema de eletrodos foram reunidos na **Tabela 5** para facilitar a comparação dos resultados:

Tabela 5 – Características eletroquímicas dos materiais de carbono

CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS			ELETRODO			
			CV	CP	GM	Pt
VC	i (-2V vs ECS) - mA cm ⁻²		-240	-260	-230	-490
	Histerese percentual (%)		12,2	0,5	8,8	7,2
VL	i ₀ - μA cm ⁻²		-31,3	-47,2	-20,7	--
	E _{eq} - mV		-488	-482	-491	--
	b _c ¹	mV.dec ⁻¹	-38	-41	-39	--
	b _c ²		-123	-127	-126	--
CA	i - mA cm ⁻²	25 °C	-0,43	-0,28	-0,25	-0,21
		60 °C	-0,55	-0,40	-0,24	-0,38
	E _a - kJ.mol ⁻¹ (*)		9,6	11,8	8,8	12,1
EIE (-1,25 V vs ESC)	R _s - Ω cm ²		4,1	6,4	5,4	1,5
	R ₁ - Ω cm ²		2,0	1,8	3,7	1,7
	C ₁ - μF cm ⁻²		23,6	59,4	7 210	20,8
	τ ₁ - s		4,7x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻²	3,6x10 ⁻⁵
	R ₂ - Ω cm ²		0,09	0,65	1,07	0,27
	C ₂ - μF cm ⁻²		20,1	2,3	7 390	19,9
	τ ₂ - s		1,8x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁶	7,9x10 ⁻³	5,5x10 ⁻⁶

* CV, CP e GM com E_a medida entre 25 e 45 °C

A reação de produção de hidrogênio em materiais gráfiticos ocorre preferencialmente através da formação de nanobolhas na proximidade de defeitos no plano gráfitico, tal como bordas e degraus^{35,55,56}. Porém, estas nanobolhas formadas podem ser extremamente estáveis quando adsorvidas na superfície^{55,56}. Além disso, o fenômeno da adsorção está fortemente relacionado à energia de ativação e à temperatura⁵², mas também à hidrofobicidade da superfície catalítica, tal que quanto mais hidrofóbico o

material, mais fortemente o H_2 está adsorvido⁵⁶. Materiais com o grafite moldado e o carbono pirolítico possuem elevada energia de superfície²³, a energia associada a criação de uma interface no material. Esta elevada energia de superfície do GM e CP está associada à uma elevada hidrofobicidade⁵⁷. O carbono vítreo, contudo, possui uma hidrofobicidade menor que o GM e CP, devido a sua menor energia de superfície^{23,37}.

Como já discutido em sessões anteriores, o grafite moldado é relativamente cristalino e ordenado, porém tem cristalitos maiores que 100 nm. Estes grandes cristalitos tendem a apresentar grandes domínios hidrofóbicos, e por isso, grande adsorção de H_2 , provavelmente na forma de nanobolhas. Também por causa da elevada hidrofobicidade, há dificuldade na adsorção dos H^+ e na dessorção das bolhas de H_2 , corroborando as constantes de tempo τ_1 e τ_2 encontrados na análise de EIE (**Tabela 5**). Com o aumento da temperatura, nas medidas de CA, as bolhas adsorvidas assumiram grandes diâmetros sem coalescer, como já observado por Zhang⁵⁵. Além disso, o GM apresentou uma superfície extremamente rugosa e irregular, com granulometria variada, contendo em sua superfície desde grãos submicrométricos até alguns com centenas de micrômetros, levando a altos valores de capacitância em relação aos demais cátodos testados. Este tipo de superfície também pode ter influenciado na não dessorção das bolhas.

O carbono vítreo é um material amorfo e com muitos defeitos nas ligações C-C, porém com cristalitos extremamente pequenos, da ordem de 1 nm. Além disso, apresentou superfície relativamente regular, apesar de porosa. A presença de muitos defeitos na estrutura do CV provavelmente auxiliaram na adsorção de H^+ na sua superfície, como indica o reduzido valor da constante de tempo relacionada à relaxação do fenômeno de adsorção τ_2 (**Tabela 5**). A reduzida hidrofobicidade do CV, associada aos pequenos domínios hidrofóbicos de cada cristalito provavelmente facilitaram na dessorção do H_2 , hipótese corroborada pelo valor reduzido de τ_1 para o sistema com cátodo de CV (**Tabela 5**). Além disso, o grande número de defeitos e facilidade na

dessorção da superfície do CV permitiram que este sistema desenvolvesse as grandes densidades de corrente observadas nas cronoamperometrias.

O carbono pirolítico apresentou cristalinidade maior que o GM e CV, porém cristalitos pequenos, da ordem de 50 nm, associado à presença de defeitos. Além disso, o aspecto da superfície do eletrodo de CP é rugosa, com grandes grãos homogêneos, e sulcos intergranulares. Assim como no CV, a presença de defeitos auxiliou na adsorção de H₂, como evidenciado pelo reduzido valor de τ_2 (**Tabela 5**). Entretanto, a elevada hidrofobicidade do CP, mesmo associada a pequenos cristalitos, levou à dificuldade na dessorção das bolhas, o que explica o valor de τ_1 (**Tabela 5**). Ainda assim, comparando o valor das constantes de tempo τ_1 do CP e GM, fica claro que as dimensões reduzidas dos domínios hidrofóbicos do CP tornaram o desprendimento das bolhas mais fácil para este, em relação ao GM.

Conclusão parcial: *na avaliação dos parâmetros eletroquímicos da reação de produção de H₂ utilizando diferentes materiais catódicos à base de carbono, foi determinado que todos estes materiais produzem hidrogênio através do mecanismo de Volmer-Heyrovsky, em que a etapa lenta é a dessorção do H₂ da superfície catalítica. O carbono vítreo, devido a sua microestrutura, permite elevadas densidades de corrente e favorece a adsorção do ion H⁺. Além disso, a reduzida hidrofobicidade deste material também facilita o desprendimento de bolhas da sua superfície, indicando que o carbono vítreo é efetivo como eletrodo na eletrólise da água. O carbono pirolítico, também devido à microestrutura, facilitou a adsorção de H⁺ em sua superfície, porém, devido à maior hidrofobicidade, há dificuldade na etapa da dessorção do H₂ de sua superfície. Entretanto, este material apresentou grande estabilidade no comportamento eletroquímico, comprovando sua eficiência na produção de hidrogênio através da eletrólise da água. O grafite moldado, apesar da reduzida energia de ativação da reação, mostrou grande desativação dos sítios catalíticos da superfície devido à adsorção de bolhas em elevada temperatura. Além disso, sua microestrutura hidrofóbica desfavoreceu*

a desorção do gás hidrogênio, desativando o eletrodo e, por isso, não serve como eletrodo para a produção de H_2 através da eletrólise da água.

5.4 ELETRODOS MODIFICADOS

Os eletrodos de carbono vítreo e carbono pirolítico apresentaram características favoráveis a sua aplicação como eletrodos na produção de hidrogênio, e por isso, foi realizada a modificação de sua superfície através de deposição de nanopartículas de Ni através da técnica de *sputtering*. Os eletrodos de CV e CP assim modificados foram chamados de CV-Ni e CP-Ni respectivamente. A morfologia destas nanopartículas suportadas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura. O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi estudado através de cronoamperometria em diferentes temperaturas, para determinação da energia de ativação da reação de produção de H_2 , por voltametria cíclica, para avaliar a sua estabilidade, voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica, para análise de Tafel e determinação do mecanismo da reação de produção de hidrogênio. Estes resultados foram comparados com o do eletrodo de níquel, além dos já discutidos carbonos vítreo e pirolítico.

5.4.1 Caracterização dos eletrodos modificados

Caracterização do CV-Ni

As microscopias 5 kX e 50 kX obtidas através de MEV revelaram a presença de nanopartículas de Ni (pontos brancos) homoganeamente dispersos na superfície do carbono vítreo, conforme a Figura 47. Nela, é possível observar novamente a presença de poros na superfície do CV, já discutidos na sessão **5.2.1** Caracterização do carbono vítreo (Figura 21), e, além disso, é possível observar na Figura 47 (b), que a superfície do carbono

vítreo, antes considerada regular, na verdade apresenta rugosidade, mas esta ocorre em uma escala perceptível apenas em ampliações extremamente elevadas. Muito provavelmente seja esta a porosidade característica do carbono vítreo, que apresenta poros fechados de dimensões nanométricas^{23,37,39}. Além disso, as nanopartículas recobriram homogeneamente a superfície, não se localizando preferencialmente nas bordas das grandes cavidades ou outros defeitos micrométricos.

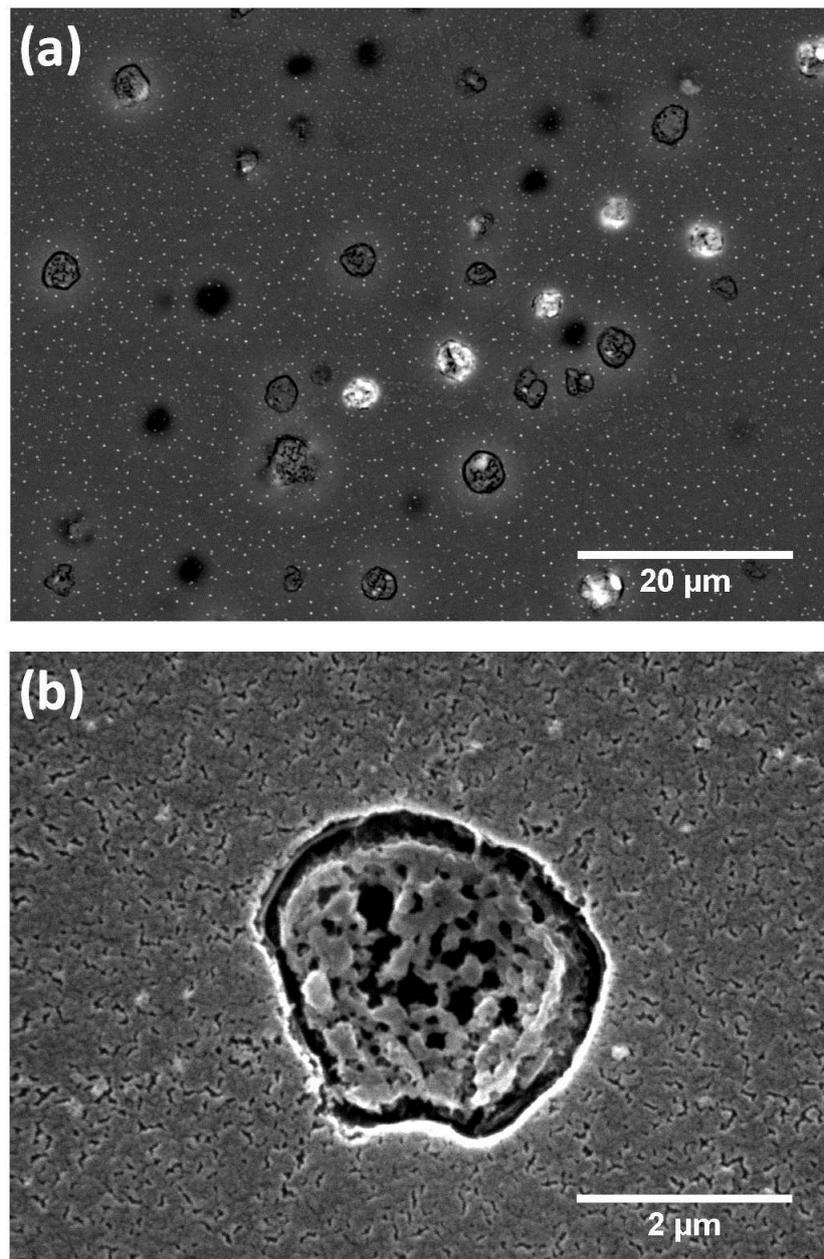


Figura 47 – Micrografias das nanopartículas de Ni dispersas na superfície do CV-Ni em (a) 5 kX e modo BSE e (b) 50 kX e modo SE.

A Figura 47 (b) ainda sugere que as nanopartículas de Ni não são perfeitamente esféricas. O diâmetro médio destas nanopartículas foi determinado através da medida do diâmetro de 1000 nanopartículas observadas em figuras de 5 kX, conforme o histograma apresentado na

Figura 48.

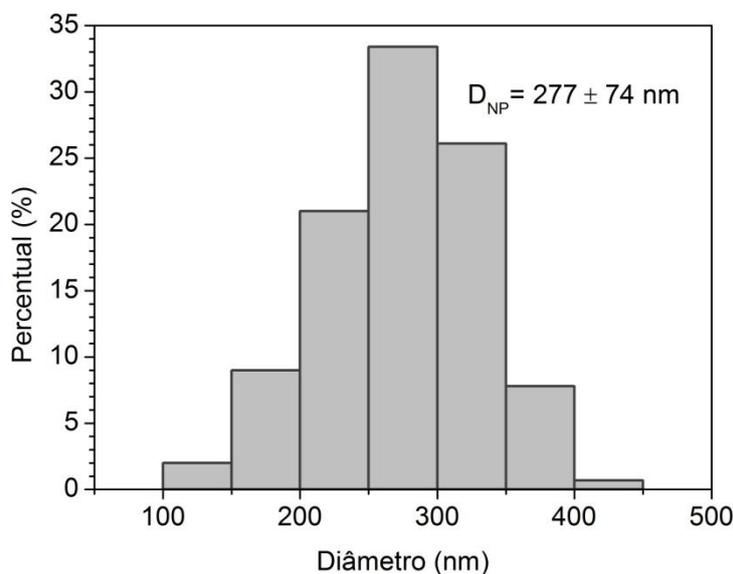


Figura 48 – Distribuição do tamanho de 1000 nanopartículas de níquel na superfície do CV-Ni.

As nanopartículas mensuradas apresentaram diâmetros entre 100 e 450 nm, enquanto o diâmetro médio, D_{NP} , foi de 277 ± 74 nm.

Caracterização do CP-Ni

As nanopartículas também estão homoganeamente dispersas sobre a superfície do carbono pirolítico, no eletrodo CP-Ni, como pode ser observado na Figura 49, em que estão apresentadas micrografias de 5 kX e 50 kX, obtidas através de MEV. Além disso, na Figura 49 (b), fica explícita a natureza rugosa e pouco porosa, do carbono pirolítico em grande magnificação, sendo muito distinta da observada no carbono vítreo.

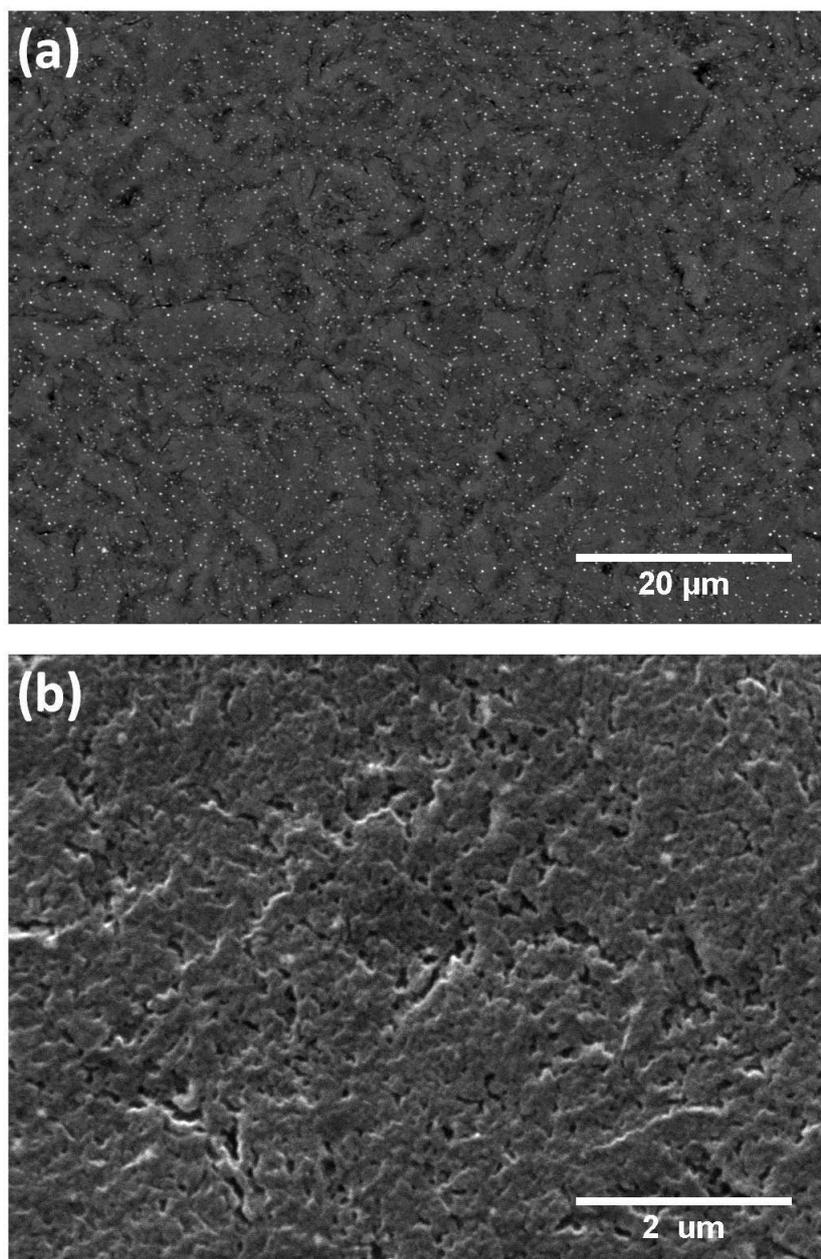


Figura 49 – Micrografias das nanopartículas de Ni dispersas na superfície do CP-Ni em (a) 5 kX e modo BSE e (b) 50 kX e modo SE.

O diâmetro de 1000 partículas foi mensurado em imagens realizadas em 5 kX, e foi construído um histograma com estes dados (Figura 50).

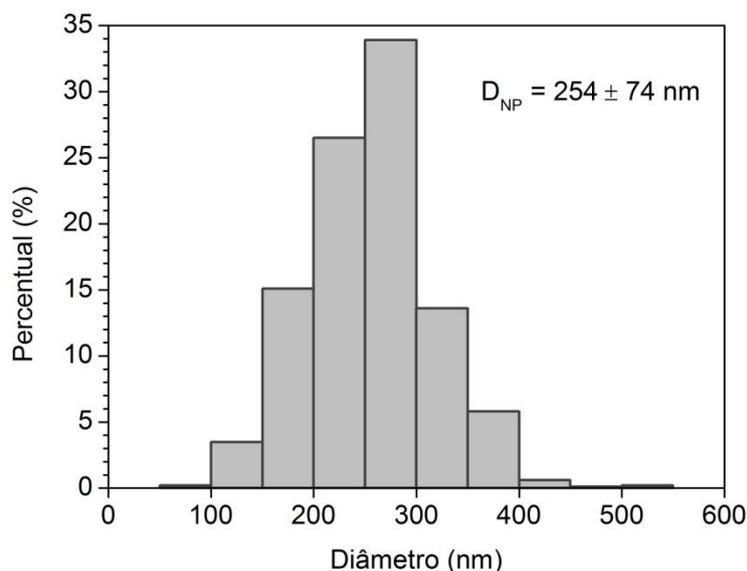


Figura 50 – Distribuição do tamanho de 1000 nanopartículas de níquel na superfície do CP-Ni.

Os diâmetros mensurados indicaram a presença de nanopartículas com dimensões entre 80 e 530 nm, e o diâmetro médio, D_{NP} , foi de 254 ± 74 nm, estatisticamente igual ao valor obtido para o CV-Ni. É importante notar que a deposição das nanopartículas de Ni foi realizada via sputtering no CV-Ni e no CP-Ni ao mesmo tempo, e estando ambos os eletrodos à mesma distância do alvo de Ni. Devido a estas condições, era de se esperar que as partículas apresentassem características iguais em ambos os eletrodos, o que de fato foi observado através do diâmetro médio.

Conclusão parcial: o método de sputtering foi eficiente no depósito de nanopartículas de Ni na superfície dos eletrodos modificados. Estas nanopartículas apresentaram distribuição homogênea na superfície de ambos os eletrodos. Além disso, o diâmetro médio das partículas foi similar para ambos os eletrodos.

5.4.2 Caracterização eletroquímica do níquel

O comportamento eletroquímico do Ni foi estudado através de voltametria cíclica em solução do 0,10 M do LI TEA-PS.BF₄, para avaliação da estabilidade do eletrodo, e por voltametria linear, para elucidação do mecanismo da reação de produção de hidrogênio na superfície do eletrodo.

Voltametria cíclica

A análise de voltametria cíclica com o eletrodo de Ni, entre o 21º e o 30º ciclos, apresentou grande instabilidade nos potenciais mais negativos, como pode ser observado na Figura 51, devido ao recobrimento e desprendimento de grandes bolhas da sua superfície.

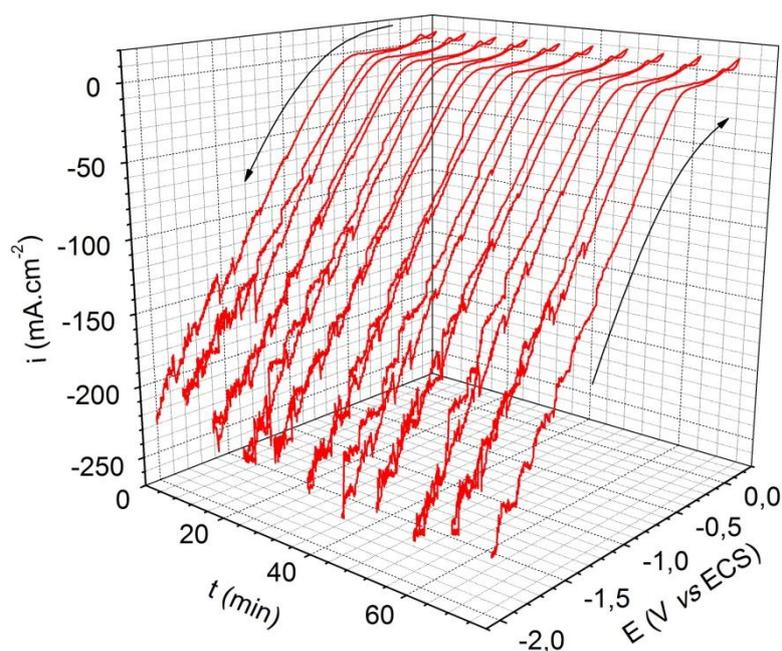


Figura 51 – 21º a 30º voltamogramas cíclicos em eletrodo de Ni a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.

Neste voltamograma, é possível observar que a densidade de corrente média em -2 V vs ECS foi de aproximadamente -240 mA cm^{-2} , valor similar ao encontrado para os eletrodos de CV e GM, porém inferior aos observados para a Pt e CP. Com a varredura do potencial para valores mais positivos, a instabilidade provocada pelas bolhas diminuiu, e a corrente ficou próxima à

zero em potenciais superiores a -0,5 V vs ECS. Na varredura inversa do potencial, o mesmo comportamento foi observado. A histerese percentual da medida foi de 10,8 %, e pode ser relacionada com a grande instabilidade devido às bolhas de gás produzidas durante a medida.

Voltametria linear

A voltametria linear, realizada com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , elucidou, além do mecanismo da reação na superfície do Ni, no ramo catódico, parâmetros como o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de Flade (E_{Flade}), o potencial de passivação (E_{pass}) e potencial de rompimento de filme (E_{romp}), no ramo anódico, conforme o gráfico de Tafel mostrado na Figura 52:

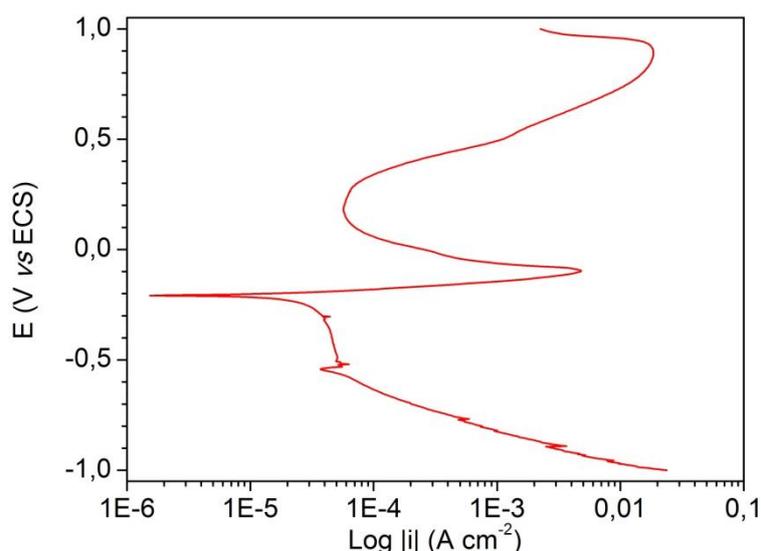


Figura 52 - Gráfico de Tafel para o Ni em solução 0,1M de TEA-PS.BF₄. Ni, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

O potencial de corrosão do Ni em meio da solução aquosa 0,1 m do LI TEA-PS.BF₄ é um potencial misto de processos catódicos e anódicos que ocorrem na superfície do metal, em circuito aberto, isto é, sem sobrepolarização. O valor determinado experimentalmente é $E_{\text{cor}} = -208 \text{ mV vs ECS}$ (-38 mV vs ENH) e corresponde, no diagrama de Pourbaix do Ni ⁷⁸ (ANEXO 1), no pH 0,8, à oxidação Ni/Ni²⁺, com redução dos íons H⁺. A

densidade de corrente de corrosão (i_{cor}), associada a esse potencial, é de $-4,827 \mu\text{A cm}^{-2}$. No ramo catódico do gráfico, os parâmetros de Tafel medidos foram $b_c^1 = -31 \text{ mV dec}^{-1}$, próximo ao E_{cor} , e o segundo, $b_c^2 = -121 \text{ mV dec}^{-1}$, próximo de $-0,7 \text{ V vs ECS}$. Estes parâmetros indicam que no Ni, a reação de produção de hidrogênio segue o mecanismo de Volmer-Tafel (Equações 25 e 27), diferentemente dos materiais de carbono, em que foi observado o mecanismo de Volmer-Heyrovsky (Equações 25 e 26). A etapa lenta no mecanismo de Volmer-Tafel é a etapa de Tafel, associada à dessorção do H_2 . Este mecanismo explica a instabilidade de corrente nas medidas de voltametria cíclica, associadas à presença de muitas bolhas adsorvidas na superfície do Ni.

No ramo anódico do gráfico de Tafel (Figura 52), a partir do E_{cor} , é observada uma zona ativa com aumento exponencial da corrente, até o potencial de Flade ($E_{Flade} = -100 \text{ mV vs ECS}$), correspondendo ao parâmetro anódico de -18 mV dec^{-1} . Em potenciais mais anódicos, a corrente diminui devido à passivação por formação de um filme de óxido sobre a superfície do Ni. A zona passiva se estende até o potencial de 300 mV vs ECS . Após, a corrente aumenta devido à transpassivação do Ni ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) ou a formação de pites metaestáveis.

5.4.3 Caracterização eletroquímica do CV-Ni

Ensaio de cronoamperometria em diferentes temperaturas, voltametria cíclica, voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados com o eletrodo de CV-Ni para elucidar a estabilidade do eletrodo, a energia de ativação e o mecanismo da reação de produção de hidrogênio. Estes resultados foram comparados com os já discutidos para os eletrodos de carbono vítreo e níquel.

Energia de ativação

A análise por cronoamperometria mostra que quanto maior a temperatura, maior a densidade de corrente catódica de produção de H_2

(Figura 53). Em 25 °C, a densidade de corrente observada foi de $-0,335 \pm 0,001 \text{ A cm}^{-2}$, enquanto em 60 °C foi de $-0,47 \pm 0,02 \text{ A cm}^{-2}$. Porém, para todos os valores de temperatura medidos, as densidades de corrente observadas para o CV-Ni foram inferiores às mensuradas no sistema com eletrodo CV.

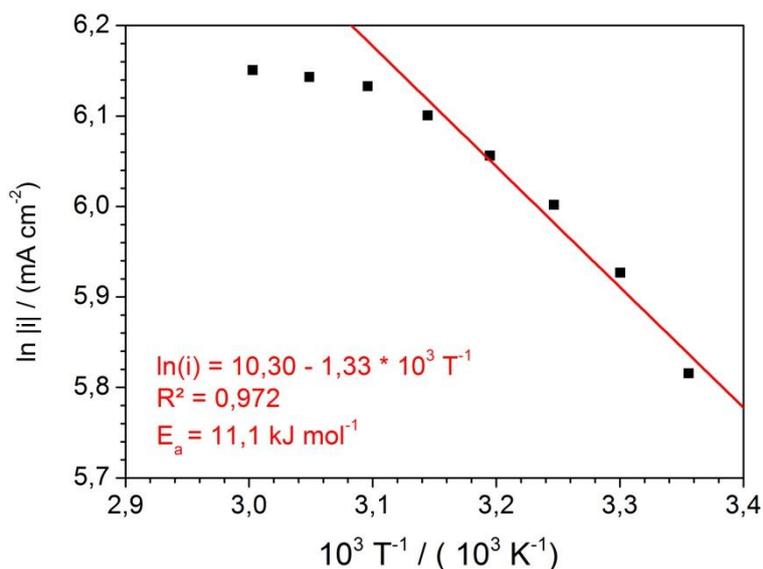


Figura 53 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CV-Ni e solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ como eletrólito, no potencial de -2,15 V vs EQRPt.

A energia de ativação observada para o CV-Ni foi de $11,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esta E_a é superior à observada para o sistema cm CV, de $9,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando uma dificuldade ligeiramente maior, energeticamente, na reação de produção de hidrogênio em cátodo com nanopartículas de Ni.

Além disso, o mesmo fenômeno sobre a influência das correntes acima de 45 °C observado para o CV, (Figura 32), também foi observado para o CV-Ni. Para temperaturas acima desta, há tendência para a formação de um patamar, sugerindo o alcance de uma corrente limite, independente da temperatura, relacionada ao “equilíbrio *produção da nanobolhas* \rightleftharpoons *liberação do sítio catalítico*”.

Voltametria cíclica

A análise de voltametria cíclica do sistema com CV-Ni, totalizando 30 ciclos, alcançou a estabilidade após os 20 primeiros ciclos. Os últimos 10 ciclos estão representados na Figura 54.

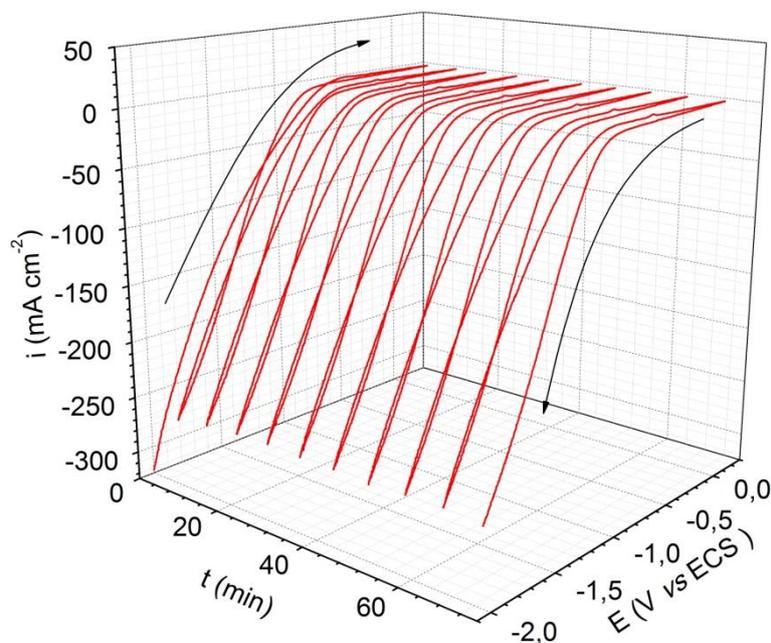


Figura 54 – 21^o a 30^o voltamogramas cíclicos do eletrodo CV-Ni a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.

A histerese percentual do CV-Ni foi de 4,4 %, inferior à calculada para o CV e para o Ni. O comportamento da densidade de corrente com o potencial aplicado nos voltamogramas cíclicos do CV-Ni é o seguinte: em -2V vs ECS, apresenta uma corrente em torno de -260 mA cm^{-2} , um pouco maior que a observada para o CV e o Ni (ambos -240 mA cm^{-2}). Com o aumento do potencial no sentido anódico, a corrente diminui, e se torna muito próxima de zero em -0,5 V vs ECS. Entretanto, ao inverter o sentido da varredura, entre os potenciais de -0,8 e -1,3 V vs ECS, o voltamograma apresenta corrente menor do que a apresentada na ida, indicando uma desativação da superfície. Porém, para potenciais mais negativos que -1,3 V vs ECS, a corrente torna-se maior que na ida, indicando uma limpeza na superfície, com a reativação do eletrodo, e, em -2 V vs ECS, apresenta novamente $i = -260 \text{ mA cm}^{-2}$. Este

comportamento não foi observado para o CV nem para o Ni, como mostra a Figura 55.

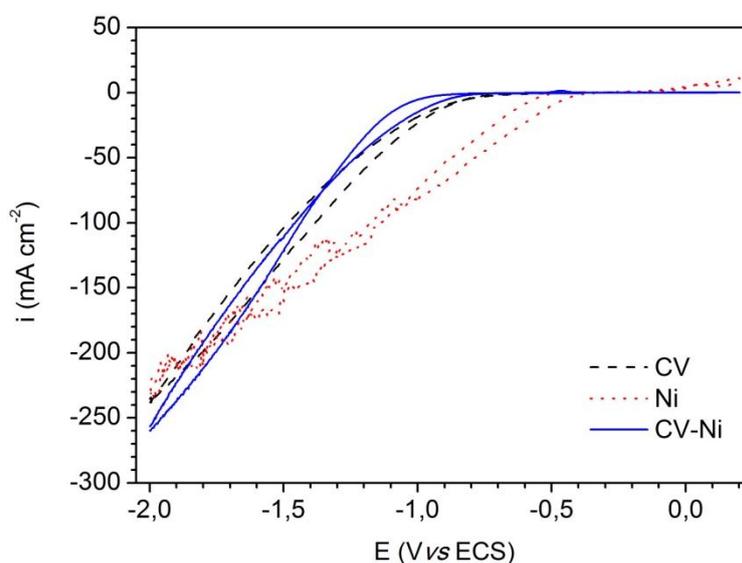


Figura 55 – Comparação do 30º voltamograma cíclico do CV (--), Ni (••) e CV-Ni (—), a 10 mV s^{-1} , à temperatura ambiente.

Este comportamento pode ser atribuído à adsorção do cátion TEA-PS⁺ do líquido iônico na superfície do Ni na varredura direta e, na volta, entre -0,8 e -1,3 V, esta camada é gradualmente dessorvida. A partir de -1,3 V vs ECS, a superfície já está novamente ativa e a corrente é maior que na ida, até -2 V. A presença de nanobolhas na superfície do eletrodo e sua dessorção também explicaria esse comportamento durante as varreduras direta e inversa de potencial.

Voltametria Linear

O gráfico de Tafel da reação de H₂ em solução aquosa 0,1 M de TEA-PS.BF₄ em cátodo de CV-Ni, apresentado na Figura 56, permitiu determinar a densidade de corrente de troca ($-38,25 \mu\text{A cm}^{-2}$) e o potencial de equilíbrio (-513 mV vs ECS). O comportamento do CV-Ni foi bem similar ao carbono vítreo: i_0 é muito próxima da encontrada para o CV ($-31,26 \mu\text{A cm}^{-2}$). Contudo, foi observado um deslocamento para valores mais negativos do E_{eq} , uma vez que

este foi de -488 mV vs ECS para o CV, indicando uma polarização da reação catódica.

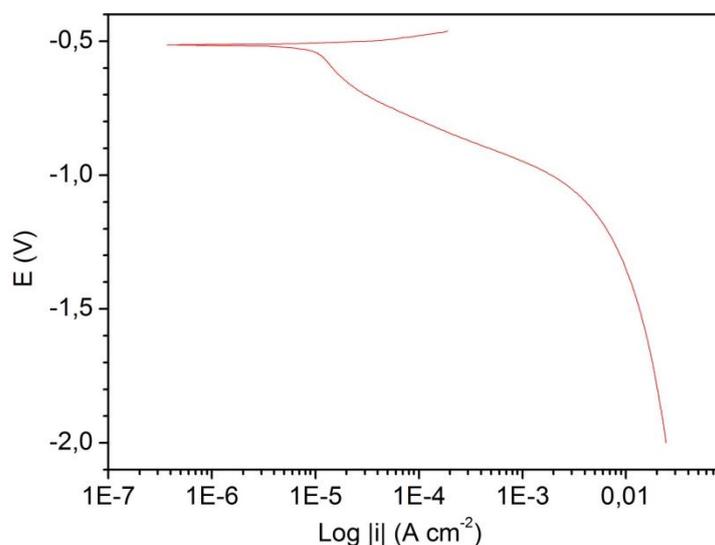


Figura 56 - Gráfico de Tafel para a reação de H₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF₄ e cátodo de CV-Ni, $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.

Os parâmetros de Tafel no ramo catódico foram $b_c^1 = -39 \text{ mV dec}^{-1}$ e $b_c^2 = -146 \text{ mV dec}^{-1}$. Estes valores podem ser considerados próximos de -40 e -120 mV dec^{-1} , característicos do mecanismo de Volmer-Heyrovsky. Isto sugere que a etapa lenta da reação é a dessorção do H₂ da superfície. Portanto, a reação de H₂ em cátodo de CV-Ni mostrou comportamento mais próximo ao apresentado em CV, que também segue o mecanismo de Volmer-Heyrovsky (Equações 25 e 26), do que aquele apresentado em cátodo de Ni, que foi de Volmer-Tafel (Equações 25 e 27). Tal fato indica que a presença das nanopartículas de Ni na superfície do eletrodo de CV não afeta o mecanismo da reação.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nos experimentos de EIE, o diagrama de Nyquit obtido para a reação de produção de H₂ em cátodo de CV-Ni mostra um arco capacitivo achatado conforme a Figura 57. Também está apresentado, inserido na figura, o circuito equivalente que melhor se ajustou aos resultados experimentais.

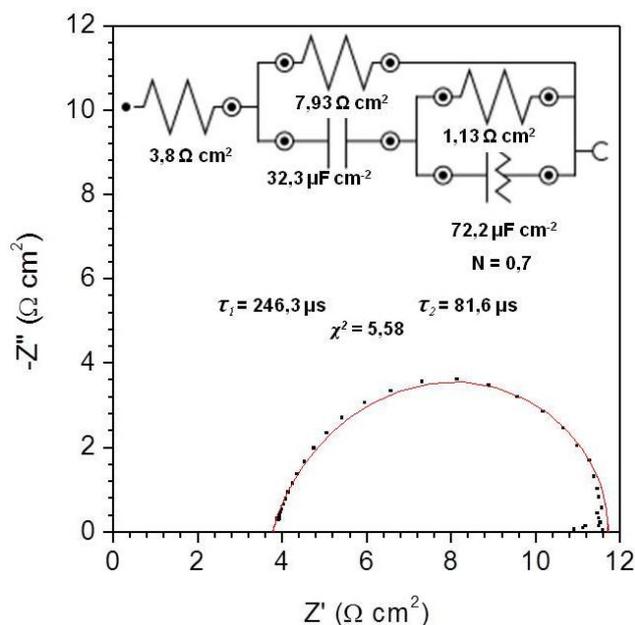


Figura 57 - Diagrama de Nyquist da reação de H_2 em solução aquosa de TEA-PS.BF₄ e cátodo de CV-Ni, com os pontos experimentais (■), em $E = -1,25$ V vs ECS, à temperatura ambiente, simulação (-), e circuito eletroquímico equivalente.

O valor encontrado para a resistência da solução em cátodo de CV-Ni foi de $3,8 \Omega \text{ cm}^2$, resultado próximo do encontrado para o CV ($4,1 \Omega \text{ cm}^2$). A R_1 , entretanto, foi de $7,9 \Omega \text{ cm}^2$, maior que a encontrada para o CV, de $2,0 \Omega \text{ cm}^2$, sugerindo uma maior dificuldade para a transferência de carga e dessorção no sistema com nanopartículas de Ni. A C_1 foi de $32,3 \mu\text{F cm}^{-2}$, próxima do resultado do CV ($23,6 \mu\text{F cm}^{-2}$). A constante de tempo τ_1 , relacionado à R_1 e C_1 , é igual a $2,5 \times 10^{-4}$ s, enquanto para CV, $\tau_1 = 4,7 \times 10^{-5}$ s, e esta diferença se deve principalmente à maior resistência R_1 associada ao fenômeno de dessorção do H_2 e liberação dos sítios catalíticos do sistema com nanopartículas de Ni, levando a um maior tempo de relaxação do processo.

Para R_2 , novamente o valor obtido em cátodo de CV-Ni ($1,13 \Omega \text{ cm}^2$) é maior que o observado para CV ($0,09 \Omega \text{ cm}^2$), novamente indicando a dificuldade na transferência de carga. A capacitância C_2 de CV-Ni apresentou um valor de $72,2 \mu\text{F cm}^{-2}$, frente aos $20,1 \mu\text{F cm}^{-2}$ encontrados para o CV. O aumento da capacitância sugere um aumento da área do eletrodo, devido à porosidade ou rugosidade, o que já era esperado para o eletrodo com Ni

eletrodepositado. A constante de tempo relacionada à R_2 e Q_2 , τ_2 , foi de $8,2 \times 10^{-5}$ s, 45 vezes maior que a encontrada para o carbono vítreo, τ_2 , igual a $1,8 \times 10^{-6}$ s. Esta diferença significativa se deve aos grandes valores de R_2 e C_2 para o CV-Ni, e indica maior dificuldade na adsorção de íons H^+ e na transferência de carga no sistema CV-Ni.

Os dados eletroquímicos encontrados nos ensaios acima apresentados para os eletrodos de CV, CV-Ni e Ni foram reunidos na **Tabela 6** para facilitar a comparação dos resultados:

Tabela 6 – Características eletroquímicas dos eletrodos CV, CV-Ni e Ni

CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS		ELETRODO		
		CV	CV-Ni	Ni
VC	i (-2V vs ECS) - mA cm^{-2}	-240	-260	-240
	Histerese percentual (%)	12,2	4,4	10,8
VL	i_0 - $\mu\text{A cm}^{-2}$	-31,3	-38,3	-4,82
	E_{eq} - mV	-488	-513	-208
	b_c^1	-38	-39	-31
	b_c^2	-123	-146	-120
CA	i - mA cm^{-2}			
		25 °C	-0,43	-0,35
		60 °C	-0,55	-0,47
	E_a - kJ.mol^{-1} (*)	9,6	11,1	
EIE (-1,25 V vs ESC)	R_s - $\Omega \text{ cm}^2$	4,1	3,8	
	R_1 - $\Omega \text{ cm}^2$	2,0	7,9	
	C_1 - $\mu\text{F cm}^{-2}$	23,6	32,3	
	τ_1 - s	$4,7 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	
	R_2 - $\Omega \text{ cm}^2$	0,09	1,13	
	C_2 - $\mu\text{F cm}^{-2}$	20,1	72,2	
	τ_2 - s	$1,8 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-5}$	

* CV e CV-Ni com E_a medida entre 25 e 45 °C

O comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de Ni é muito similar ao observado para o CV. A energia de ativação do sistema CV-Ni é um pouco maior que a E_a do sistema com CV, indicando uma maior dificuldade em promover a reação. O mecanismo da reação de produção de H_2 na superfície do CV-Ni também foi de Volmer-Heyrovsky (Equações 25 e 26), e os valores de densidade de corrente de troca e potencial de equilíbrio foram muito similares. Os valores das capacitâncias e resistências encontradas através de simulação para o CV-Ni foram similares aos encontrados para o CV, porém indicam uma maior dificuldade na transferência de carga durante a etapa da dessorção do H_2 da superfície catalítica. Os resultados experimentais indicam que a deposição de nanopartículas de Ni não produz um efeito catalítico marcante em cátodo de CV para a produção de H_2 .

Conclusão parcial: a comparação dos parâmetros eletroquímicos da reação de produção de H_2 realizada em eletrodos de “carbono vítreo” e de “carbono vítreo com nanopartículas de níquel” indicou que este último sistema não apresentou alterações significativas em suas propriedades frente ao primeiro. Os resultados sugerem que as nanopartículas de Ni não causaram um maior efeito catalítico, real ou aparente, para a produção de H_2 em solução aquosa 0,1 M do LI TEA-PS. BF_4 .

5.4.4 Caracterização eletroquímica do CP-Ni

A energia de ativação, estabilidade do eletrodo e determinação do mecanismo de produção do hidrogênio do sistema com cátodo CP-Ni foram estudadas através de cronoamperometrias em diferentes temperaturas, voltametria cíclica, voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados destas análises foram comparados com os do carbono pirolítico e níquel.

Energia de ativação

A variação da temperatura levou a um aumento das densidades de corrente de produção de H₂, nas análises de cronoamperometrias com CP-Ni. A densidade de corrente medida a 25 °C foi de $-0,19 \pm 0,03 \text{ A cm}^{-2}$, enquanto a 60 °C foi de $-0,30 \pm 0,01 \text{ A cm}^{-2}$. Estes valores são inferiores aos encontrados para o CP nas mesmas temperaturas e condições. Estas densidades de corrente foram utilizadas para a determinação da energia de ativação do CP-Ni (Figura 58). A energia de ativação encontrada para o sistema CP-Ni foi de $17,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, maior que o encontrado para o CP ($11,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) ou mesmo para a Pt ($12,1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

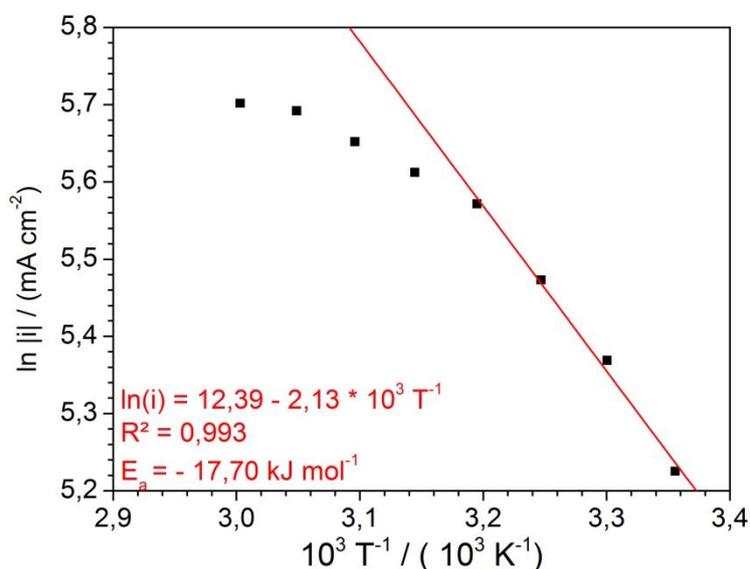


Figura 58 – Efeito da temperatura na densidade de corrente média do sistema utilizando cátodo de CP-Ni e solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄ como eletrólito, no potencial de -2,15 V vs EQRPt.

Também foi observada a tendência à formação de um patamar de corrente a partir de 45 °C, comum a todos os materiais de carbono estudados neste trabalho. Provavelmente, em elevadas temperaturas, a taxa de produção de H₂ é limitada pelo processo de dessorção de H₂, liberando sítios ativos para a transferência de carga, o que conduz a uma corrente catódica limite.

Voltametria cíclica

Nos ensaios de voltametria cíclica com eletrodo de CP-Ni, a corrente diminuiu com a ciclagem de potencial e atingiu a estabilidade em torno do 20º ciclo, como mostrado na Figura 59.

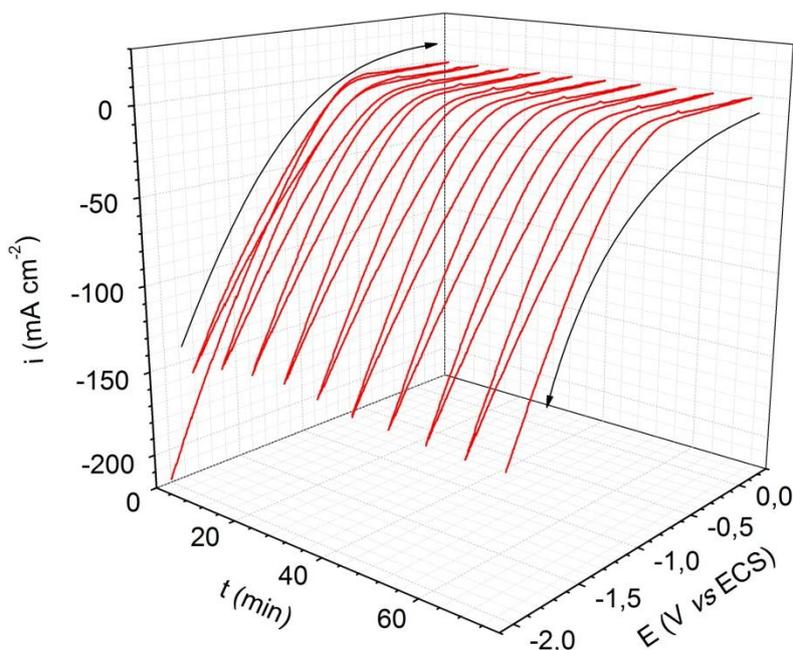


Figura 59 – 21º a 30º voltamogramas cíclicos em eletrodo de CP-Ni a 10 mV s⁻¹, à temperatura ambiente.

Entre o 21º e 30º, o sistema eletroquímico apresentou uma densidade de corrente de aproximadamente -140 mA cm⁻², em -2 V vs ECS, a menor densidade de corrente observada dentre todos eletrodos estudados neste ensaio. Com o potencial crescendo em direção a potenciais positivos, a densidade de corrente diminuiu, e para potenciais maiores que -0,5 V a densidade de corrente foi praticamente nula. Na varredura inversa, a densidade de corrente apresentou valores maiores que os observados na direta, indicando uma ativação do eletrodo (histerese de 7,2 %), mas sem uma evolução significativa para valores maiores de corrente em -2 V vs ECS. A densidade de corrente baixa talvez indique a obstrução da superfície catalítica do eletrodo, talvez pela presença de óxido ou espécies da solução adsorvidas na superfície das nanopartículas de Ni.

Voltametria linear

A análise de Tafel da reação de H₂ em eletrodo CP-Ni, apresentou corrente de troca de -80,51 $\mu\text{A cm}^{-2}$, no potencial de equilíbrio igual a -504 mV vs ECS, conforme a Figura 60.

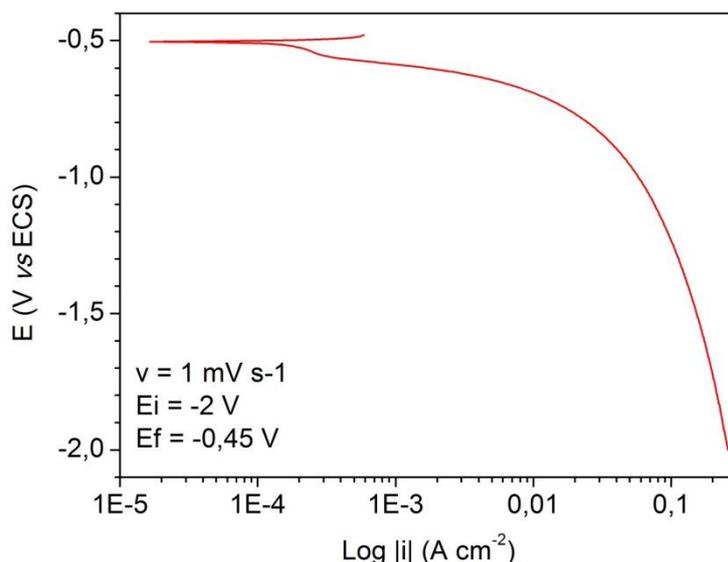


Figura 60 - Gráfico de Tafel para a reação de H₂ em solução 0,1M de TEA-PS.BF₄ e cátodo de CP-Ni, v = 1 mV s⁻¹ e temperatura ambiente.

No ramo catódico da análise, foram observados parâmetros de Tafel iguais a $b_{c1} = -39 \text{ mV dec}^{-1}$, e a $b_{c2} = -117 \text{ mV dec}^{-1}$, sugerindo que a reação de produção de hidrogênio na superfície do eletrodo CP-Ni também é o mecanismo de Volmer-Heyrovsky (Equações 25 e 26), como já observado para todos os materiais de carbono estudados neste trabalho, e não Volmer-Tafel (Equações 25 e 27), observado para o níquel. A elucidação deste mecanismo indica que a etapa lenta da reação é a dessorção do H₂ da superfície do eletrodo.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

O diagrama de Nyquist resultante da análise de EIE com eletrodo CP-Ni a -1,25 V vs ECS apresentou um arco capacitivo achatado, com dimensões reduzidas, como pode ser observado na Figura 61.

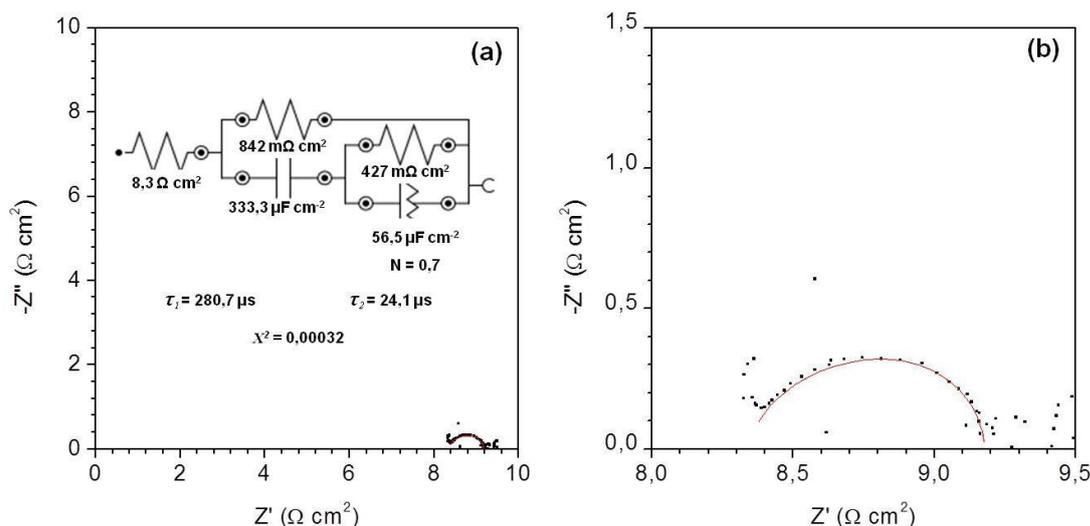


Figura 61 - Diagrama de Nyquist para a reação de H_2 em TEA-PS.BF₄ e cátodo de CP-Ni, com os pontos experimentais (■), simulação (—), e circuito eletroquímico equivalente (a) e detalhe do diagrama de Nyquist (b), em $E = -1,25$ V vs ECS, à temperatura ambiente.

A resistência da solução em CP-Ni foi de $8,3 \Omega \text{ cm}^2$, resultado próximo ao encontrado para o CP ($6,4 \Omega \text{ cm}^2$). Porém o valor de R_1 para o eletrodo modificado foi inferior, $0,849 \Omega \text{ cm}^2$, contra $1,8 \Omega \text{ cm}^2$ para o CP, o que indica uma maior facilidade na transferência de carga associada à dessorção. Além disso, a capacitância C_1 do CP-Ni foi de $333,3 \mu\text{F cm}^{-2}$, bem maior que a do CP ($59,4 \mu\text{F cm}^{-2}$), sugerindo um significativo aumento da área catalítica ou rugosidade do eletrodo, talvez relacionado ao aumento da área proporcionado pela deposição das nanopartículas. A constante de tempo τ_1 , relacionada à R_1 e C_1 , foi de $2,8 \times 10^{-4}$ s, quase 3 vezes maior que a calculada para CP ($\tau_1 = 1,0 \times 10^{-5}$ s), e esta diferença está associada principalmente ao elevado valor da capacitância C_1 . Além disso, o elevado valor de τ_1 para o eletrodo de carbono pirolítico modificado sugere uma maior dificuldade na dessorção do H_2 e liberação dos sítios catalíticos, quando comparada ao CP, provavelmente devido ao aumento da área proporcionada pela deposição de Ni.

O valor de R_2 para CV-Ni foi de $0,427 \Omega \text{ cm}^2$, inferior ao encontrado para CP ($0,653 \Omega \text{ cm}^2$), indicando que as nanopartículas suportadas sobre o carbono pirolítico facilitaram a transferência de carga durante a etapa da

adsorção do H⁺ na superfície catalítica. Além disso, a capacitância C₂ também foi maior para o sistema com nanopartículas, de 56,5 μF cm⁻² para o CP-Ni contra 2,3 μF cm⁻² para o CP, o que corrobora a hipótese de que as nanopartículas de fato promoveram o aumento da superfície catalítica no sistema de carbono pirolítico modificado. A constante de tempo, porém, teve seu valor aumentado devido ao elevado valor de C₂, e foi de 2,4 x10⁻⁵ s contra 1,5 x10⁻⁶ s do CP.

Os dados eletroquímicos encontrados para os eletrodos CP, CP-Ni e Ni foram reunidos na **Tabela 7** para facilitar a comparação dos resultados:

Tabela 7 – Características eletroquímicas dos eletrodos CP, CP-Ni e Ni

CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS			ELETRODO		
			CP	CP-Ni	Ni
VC	i (-2V vs ECS) - mA cm ⁻²		-260	-140	-240
	Histerese percentual (%)		0,5	7,2	10,8
VL	i ₀ - μA cm ⁻²		-47,2	-80,5	-4,82
	E _{eq} - mV		-482	-504	-208
	b _c ¹	mV.dec ⁻¹	-41	-39	-31
	b _c ²		-123	-117	-120
CA	i - mA cm ⁻²	25 °C	-0,28	-0,19	
		60 °C	-0,40	-0,30	
	Ea - kJ.mol ⁻¹ (*)		11,8	17,7	
EIE (-1,25 V vs ESC)	R _s - Ω cm ²		6,4	8,3	
	R ₁ - Ω cm ²		1,8	0,8	
	C ₁ - μF cm ⁻²		59,4	333,3	
	τ ₁ - s		1,0x10 ⁻⁴	2,8x10 ⁻⁴	
	R ₂ - Ω cm ²		0,65	0,43	
	C ₂ - μF cm ⁻²		2,3	56,9	
	τ ₂ - s		1,5x10 ⁻⁶	2,4x10 ⁻⁵	

* CP e CP-Ni com Ea medida entre 25 e 45 °C

O eletrodo de carbono pirolítico modificado com nanopartículas de níquel apresentou comportamento muito próximo do observado para o eletrodo de carbono pirolítico. A reação de produção de hidrogênio na superfície do CP-Ni também seguiu o mesmo mecanismo para o CP, em vez de apresentar o mecanismo da reação com eletrodo de Ni.

A diminuição das correntes observadas nas cronoamperometrias em diferentes temperaturas pode indicar a diminuição da área ativa do eletrodo modificado com nanopartículas, em comparação com o eletrodo de carbono pirolítico.

Contudo, o baixo valor encontrado para as resistências encontradas na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica sugerem uma maior facilidade na transferência de carga associada tanto ao processo de adsorção do H^+ quanto à dessorção do H_2 , em comparação ao sistema sem nanopartículas.

O aumento da corrente de troca do CP-Ni quando comparado ao CP, associado ao maior valor das capacitâncias na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica indicam um aumento da área do eletrodo modificado com nanopartículas de Ni e sugerem que ocorreu efeito catalítico causado pela deposição de Ni sobre o carbono pirolítico. Entretanto, não houve diminuição da energia de ativação para a reação, o que caracteriza uma catálise real, mas sim um aumento do número de sítios ativos, ou da área de transferência de carga, caracterizando uma catálise aparente.

Conclusão parcial: *A comparação dos parâmetros eletroquímicos para a reação de produção de H_2 utilizando cátodo de CP e de CP-Ni mostra que o mecanismo permanece o mesmo. O maior valor de energia de ativação obtido com o uso de CP-Ni indica que não houve uma catálise real. Porém, o maior valor de capacitância da interface eletrodo/solução associada à maior densidade de corrente de troca, em cátodo de CP-Ni, evidenciam um efeito catalítico por aumento de área ativa, o que caracteriza a catálise aparente.*

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais de carbono estudados apresentaram microestruturas e morfologias muito distintas. As análises do carbono vítreo indicaram que este é um material amorfo, composto por pequenos cristalitos, com diâmetro de 1 nm, com grande desordem na estrutura, contudo, tem uma superfície regular. O grafite pirolítico apresentou elevadas cristalinidade e ordem, associados a cristalitos da ordem de 50 nm, e a uma superfície rugosa. Já o grafite moldado apresentou cristalinidade e ordem relativamente altas, porém cristalitos extremamente grandes, maiores que 100 nm, e uma superfície extremamente irregular.

Estes materiais foram estudados como eletrodos catódicos para a produção de hidrogênio através da eletrólise da água. A reação de produção de hidrogênio apresentou o mecanismo de Volmer-Heyrovsky para todos os materiais de carbono estudados em meio de 0,1 M de TEA-PS.BF₄.

O carbono vítreo apresentou elevados valores de densidade de corrente, os mais elevados dentre os materiais estudados neste trabalho. Além disso, devido à baixa hidrofobicidade da superfície e tamanho reduzido dos cristalitos do carbono vítreo, favoreceu a adsorção do H⁺ e a dessorção do H₂ de sua superfície, e foi efetivo como cátodo para a produção de hidrogênio via eletrólise da água.

O carbono pirolítico, devido aos cristalitos pequenos, favoreceu a adsorção de H⁺ em sua superfície, porém, devido à maior hidrofobicidade do material, apresentou maior dificuldade para a dessorção do H₂. Contudo, devido à estabilidade e aos valores de corrente, também foi efetivo como material catódico para a produção de H₂ através da eletrólise da água em meio do líquido iônico TEA-PS.BF₄ em solução.

A energia de ativação do grafite moldado foi bem reduzida, porém, com o aumento da temperatura, este cátodo apresentou grande desativação da superfície. Além disso, os cristalitos muito grandes e a elevada hidrofobicidade

da superfície desfavoreceu a adsorção do íon H^+ e dificultou o desprendimento do gás, havendo coalescência das bolas e diminuição da área ativa do cátodo, com diminuição da corrente e da eficiência da eletrólise. O grafite moldado não foi efetivo como cátodo para a produção de hidrogênio via eletrólise da água.

Desta forma, é possível afirmar que a microestrutura do material de carbono utilizado como cátodo, afeta significativamente a produção de hidrogênio através da eletrólise da água, e é extremamente recomendável uma avaliação destas propriedades antes da sua utilização para garantir um bom desempenho.

Os materiais carbono vítreo e carbono pirolítico, devido aos bons resultados apresentados durante a caracterização eletroquímica, foram escolhidos para receberem modificações na superfície através do depósito de nanopartículas de níquel através de eletrodeposição via *sputtering*. Este método de depósito foi extremamente eficiente, levando à formação de partículas de níquel com diâmetro médio entre 250 e 270 nm, homogeneamente dispersas sobre a superfície de ambos os materiais.

A presença das nanopartículas sobre os materiais de carbono não afetou o mecanismo da reação. Contudo, as nanopartículas não melhoraram o desempenho do sistema de carbono vítreo modificado, e inclusive, dificultaram os processos de adsorção de H^+ e dessorção do H_2 da superfície do eletrodo. Por outro lado, no cátodo de carbono pirolítico modificado com nanopartículas de níquel, apesar do aumento da energia de ativação da reação de produção de hidrogênio, ocorreu o favorecimento da adsorção de H^+ e dessorção do H_2 bem como o aumento da corrente de troca. Os resultados experimentais indicam que a atividade catalítica é atribuída ao aumento da área dos sítios ativos devido à presença das nanopartículas suportadas sobre o carbono pirolítico. O carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel foi efetivo, enquanto cátodo, na produção de hidrogênio através da eletrólise da água em solução do líquido iônico TEA-PS.BF₄.

REFERÊNCIAS

1. Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C. & Figueiredo, J. L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim. Nova* **36**, 1176–1193 (2013).
2. Siracusano, S., Briguglio, N., Arico, A. S. & Antonucci, V. Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources. *J. Appl. Electrochem.* **43**, 107–118 (2013).
3. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T. & Takanabe, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* **5**, 13801 (2015).
4. Lima, D. W., Fiegenbaum, F., Trombetta, F., de Souza, M. O. & Martini, E. M. A. PtNi and PtMo nanoparticles as efficient catalysts using TEA-PS.BF₄ ionic liquid as electrolyte towards HER. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 5676–5683 (2017).
5. Kayan, D. B., Koçak, D., İlhan, M. & Koca, A. Electrocatalytic hydrogen production on a modified pencil graphite electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 2457–2463 (2017).
6. Shibli, S. M. A. & Sebeelamol, J. N. Development of Fe₂O₃ e TiO₂ mixed oxide incorporated Ni e P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 2271–2282 (2012).
7. Ngamlerdpokin, K. & Tantavichet, N. Electrodeposition of nickel-copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 2505–2515 (2014).
8. Zhou, W. *et al.* Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **28**, 29–43 (2016).
9. Azizi, O., Jafarian, M., Gobal, F., Heli, H. & Mahjani, M. G. The

- investigation of the kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on tin. **32**, 1755–1761 (2007).
10. R., G., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D. & Robinson, J. *Instrumental methods in electrochemistry*. (Ellis Horwood Limited, 1985).
 11. Børresen, B., Hagen, G. & Tunold, R. Hydrogen evolution on Ru x Ti 1 - x O 2 in 0 . 5 M H 2 SO 4. **47**, 1819–1827 (2002).
 12. Fiegenbaum, F., De Souza, M. O., Becker, M. R., Martini, E. M. a. A. & De Souza, R. F. Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *J. Power Sources* **280**, 12–17 (2015).
 13. Stojić, D. L., Grozdić, T. D., Marčeta Kaninski, M. P., Maksić, A. D. & Simić, N. D. Intermetallics as advanced cathode materials in hydrogen production via electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 841–846 (2006).
 14. Yüce, A. O., Döner, A. & Kardaş, G. NiMn composite electrodes as cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4466–4473 (2013).
 15. Trasatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **39**, 163–184 (1972).
 16. Padilha, J. C. *et al.* Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction. *J. Power Sources* **194**, 482–485 (2009).
 17. Boiadjieva-Scherzer, T., Kronberger, H., Fafilek, G. & Monev, M. Hydrogen evolution reaction on electrodeposited Zn-Cr alloy coatings. *J. Electroanal. Chem.* **783**, 68–75 (2016).
 18. Rosalbino, F., Scavino, G., Actis Grande, M. & Grande, M. A. Electrocatalytic activity of Ni-Fe-M (M = Cr, Mn, Cu) sintered electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* **694**, 114–121 (2013).

19. Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G. & Angelini, E. Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R=Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6696–6703 (2008).
20. Badawy, W. A., Nady, H. & Negem, M. Cathodic hydrogen evolution in acidic solutions using electrodeposited nano-crystalline Ni e Co cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 10824–10832 (2014).
21. Cardoso, D. S. *et al.* Enhancement of hydrogen evolution in alkaline water electrolysis by using nickel-rare earth alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 4295–4302 (2015).
22. Strmcnik, D., Lopes, P. P., Genorio, B., Stamenkovic, V. R. & Markovic, N. M. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano Energy* **29**, 29–36 (2016).
23. Pierson, H. O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes - Processing, Properties and Applications*. (Noyes Publications, 1994).
24. Kelly, B. T. *Physics of Graphite*. (Applied Science Publishers, 1981).
25. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. & Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. (Willey-Interscience publication, 1999).
26. Callister, W. D. J. & Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma Introdução*. (LTC, 2013).
27. Harris, P. J. F. Structure of non-graphitising carbons. *Int. Mater. Rev.* **42**, 206–218 (1997).
28. Ehrenfreund, P. & Foing, B. H. Fullerenes in space. *Adv. Space Res.* **19**, 1033–1042 (1997).
29. Cominetti, A. *et al.* Polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene: Pyrene acceptor systems. *Mater. Chem. Phys.* (2015).
30. Wang, X. *et al.* Sorption of ²⁴³Am(III) to multiwall carbon nanotubes.

Environ. Sci. Technol. **39**, 2856–2860 (2005).

31. Wang, D., Lu, S. & Jiang, S. P. Tetrahydrofuran-functionalized multi-walled carbon nanotubes as effective support for Pt and PtSn electrocatalysts of fuel cells. *Electrochim. Acta* **55**, 2964–2971 (2010).
32. Zhao, Y., E, Y., Fan, L., Qiu, Y. & Yang, S. A new route for the electrodeposition of platinum-nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochim. Acta* **52**, 5873–5878 (2007).
33. Dubey, P. K. *et al.* Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 3945–3950 (2010).
34. Cowlard, F. C. & Lewis, J. C. Vitreous carbon - A new form of carbon. *J. Mater. Sci.* **2**, 507–512 (1967).
35. Davies, T. J., Hyde, M. E. & Compton, R. G. Nanotrench arrays reveal insight into graphite electrochemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 5121–5126 (2005).
36. Donnet, J. B. Structure and reactivity of carbons: From carbon black to carbon composites. *Carbon N. Y.* **20**, 267–282 (1982).
37. Lewis, J. C., Redfern, B. & Cowlard, F. C. Vitreous carbon as a crucible material for semiconductors. *Solid. State. Electron.* **6**, 251–254 (1963).
38. Nakamizo, M. Raman spectra of iron-containing glassy carbons. *Carbon N. Y.* **29**, 757–761 (1991).
39. Baker, D. F. & Bragg, R. H. The electrical conductivity and Hall effect of glassy carbon. *J. Non. Cryst. Solids* **58**, 57–69 (1983).
40. Graham, a. P., Schindler, G., Duesberg, G. S., Lutz, T. & Weber, W. An investigation of the electrical properties of pyrolytic carbon in reduced dimensions: Vias and wires. *J. Appl. Phys.* **107**, 11–14 (2010).
41. PDF-Number 01-089-7213 41-1487. 1–4 (2017).
42. Trucano, P. & Chen, R. Structure of graphite by neutron diffraction.

Nature **258**, 136–137 (1975).

43. Cullity, B. D. & Stock, S. R. *Elements of X-ray diffraction*. (Prentice Hall, 2001).
44. Scherrer, P. Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse* **1918**, 98–100 (1918).
45. Klug, H. P. & Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials*. (John Wiley & Sons, 1974).
46. Uvarov, V. & Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Mater. Charact.* **85**, 111–123 (2013).
47. Bokobza, L., Bruneel, J. & Couzi, M. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite , multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites. *Vib. Spectrosc.* **74**, 57–63 (2014).
48. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
49. Hinrichs, R. & Vasconcellos, M. A. Z. in *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul* (ed. Henrichs, R.) 145–157 (Editora da UFRGS, 2014).
50. Hinrichs, R., Brown, M. T., Vasconcellos, M. A. Z., Abrashev, M. V. & Kalkreuth, W. Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy. *Int. J. Coal Geol.* **136**, 52–58 (2014).
51. Krishna, R., Jones, A. N. & Marsden, B. J. Transmission electron microscopy , Raman and X-ray photoelectron spectroscopy studies on neutron irradiated polycrystalline graphite. *Radiat. Phys. Chem.* **107**, 121–127 (2015).

52. Rees, A. L. G. in *Chemistry of the defect solid state* 116–127 (Methuen ; Wiley, 1954).
53. Eustathopoulos, N., Nicolas, M. G. & Drevet, B. in *Wettability at the high temperatures vol:3* (ed. Drevet, N. E. M. G. N. B.) 148–174 (Pergamon, 1999).
54. Rees, A. L. G. in *Chemistry of the defect solid state* 1–26 (Methuen ; Wiley, 1954).
55. Zhang, L. *et al.* Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles. *Langmuir* **22**, 8109–8113 (2006).
56. Yang, S. *et al.* Electrolytically generated nanobubbles on highly orientated pyrolytic graphite surfaces. *Langmuir* **25**, 1466–1474 (2009).
57. Ball, D. W. in *Fisico-química* 817–846 (Cengage Learning, 2014).
58. Zlotorowicz, A., Sunde, S. & Seland, F. Zirconium hydrogen phosphate as an additive in electrocatalytic layers for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 9982–9988 (2015).
59. Döner, A., Solmaz, R. & Kardaş, G. Enhancement of hydrogen evolution at cobalt-zinc deposited graphite electrode in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 7391–7397 (2011).
60. dos Santos, K. G. *et al.* Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **68**, 563–571 (2017).
61. Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 4013–4029 (2008).
62. Galiński, M., Lewandowski, A. & Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* **51**, 5567–5580 (2006).
63. Opallo, M. & Lesniewski, A. A review on electrodes modified with ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* **656**, 2–16 (2011).

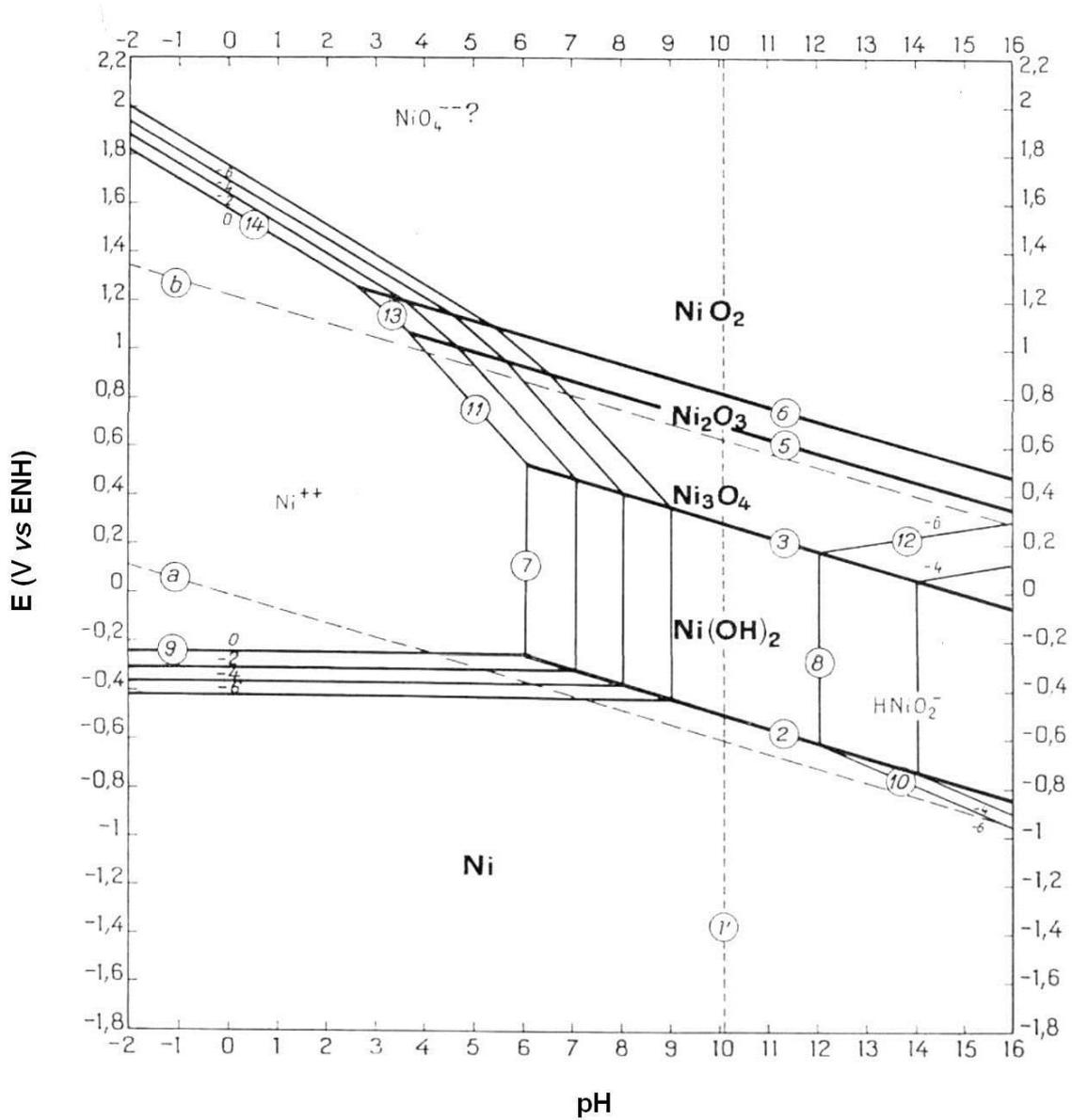
64. Dupont, J., De Souza, R. F. & Suarez, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.* **102**, 3667–3692 (2002).
65. da Silva, F. T., Lima, D. W., Becker, M. R., de Souza, R. F. & Martini, E. M. A. Transport Properties of Binary Solutions Containing the Ionic Liquid BMI.BF 4 and Ethylene Glycol. *J. Braz Chem Soc.* **26**, 2125–2129 (2015).
66. Leyva-García, S. *et al.* Electrochemical performance of a superporous activated carbon in ionic liquid-based electrolytes. *J. Power Sources* **336**, 419–426 (2016).
67. Joseph, T., Sahoo, S. & Halligudi, S. B. Brønsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification. *J. Mol. Catal. A Chem.* **234**, 107–110 (2005).
68. Fiegenbaum, F., Peres, G., De Souza, M. O., Martini, E. M. A. & De Souza, R. F. Physicochemical characterisation of aqueous solutions of tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid. *J. Mol. Liq.* **215**, 302–307 (2016).
69. Sutto, T. E., Duncan, T. T., Wong, T. C. & McGrady, K. Ionic liquid batteries: Chemistry to replace alkaline/acid energy storage devices. *Electrochim. Acta* **56**, 3375–3379 (2011).
70. Stracke, M. P. *et al.* Imidazolium ionic liquids as electrolytes for manganese dioxide free Leclanché batteries. *Appl. Energy* **86**, 1512–1516 (2009).
71. Yamaguchi, K. *et al.* Influence of the structure of the anion in an ionic liquid electrolyte on the electrochemical performance of a silicon negative electrode for a lithium-ion battery. *J. Power Sources* **338**, 103–107 (2017).
72. Souza, R. F. De, Loget, G., Padilha, J. C., Martini, E. M. A. A. & Souza, M. O. de. Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes. *Electrochem. commun.* **10**, 1673–1675 (2008).

73. Fiegenbaum, F., Martini, E. M., De Souza, M. O., Becker, M. R. & de Souza, R. F. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. *J. Power Sources* **243**, 822–825 (2013).
74. Maleki, N., Safavi, A., Tajabadi, F. & F, T. High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder. *Anal. Chem.* **78**, 3820–3826 (2006).
75. Nathan, M. I. *et al.* Raman spectra of glassy carbon. *J. Appl. Phys.* **45**, 2370 (1974).
76. Gruber, T., Zerda, T. W. & Gerspacher, M. RAMAN STUDIES OF HEAT-TREATED CARBON BLACKS. *Carbon N. Y.* **32**, 1377–1382 (1994).
77. Ortega, E. Impedance study of hydrogen evolution on Ni / Zn and Ni – Co / Zn stainless steel based electrodeposits. *Electrochim. Acta* **56**, 1308–1315 (2011).
78. Muñoz-Portero, M. & García-Antón, J. Pourbaix diagrams for nickel in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25 C. *Corrosion* **63**, 625–634 (2007).

ANEXOS

ANEXO 1

Diagrama de Pourbaix para o Ni em água a 25 °C



De: PANOSSIAN, Zehbour; ALMEIDA, Neusvaldo Lira de; OHBA, Marli. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo, (IPT, 1993).