



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE RUTÊNIO
DEPOSITADO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO EM ELETRÓLITO ALCALINO**

JULIA SAFRANSKI SOARES

Foz do Iguaçu-PR
2024



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE RUTÊNIO
DEPOSITADO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO EM ELETRÓLITO ALCALINO**

JULIA SAFRANSKI SOARES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado
Coorientador: Dr. Daniel Augusto Cantane

Foz do Iguaçu-PR
2024

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

S676

Soares, Julia Safranski.

Desenvolvimento de eletrocatalisadores de rutênio depositado sobre nanopartículas de níquel para a reação de desprendimento de hidrogênio em eletrólito alcalino / Julia Safranski Soares. - Foz do Iguaçu, 2024.
86 f.: il., color.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu – PR, 2024.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado.

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Augusto Cantane.

1. Reação de desprendimento de hidrogênio. 2. Eletrólito alcalino. 3. Eletrocatalisador. 4. Rutênio-níquel. 5. Atividade catalítica. I. Salgado, Prof. Dr. José Ricardo Cezar. II. Cantane, Prof. Dr. Daniel Augusto. III. Título.

CDU 662.769.2

JULIA SAFRANSKI SOARES

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE RUTÊNIO
DEPOSITADO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO EM ELETRÓLITO ALCALINO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

JOSE RICARDO CEZAR SALGADO

Data: 25/03/2024 13:51:47-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado
UNILA



Documento assinado digitalmente

DANIEL AUGUSTO CANTANE

Data: 27/03/2024 18:18:17-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Coorientador: Dr. Daniel Augusto Cantane
FPTI-BR



Documento assinado digitalmente

SAYONARA ANDRADE ELIZIARIO

Data: 05/04/2024 16:51:29-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dra. Sayonara Andrade Eliziário
UFPB



Documento assinado digitalmente

MARCIA REGINA BECKER

Data: 03/04/2024 16:36:41-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dra. Márcia Regina Becker
UNILA

Foz do Iguaçu-PR, 02 de fevereiro de 2024

AGRADECIMENTOS

Expresso primeiramente minha gratidão a Deus, a espiritualidade que me ampara e ao universo e suas possibilidades, por me permitir estar aqui e iluminarem meus caminhos.

A minha família: meus pais, Ronaldo e Marisa, pelo amor, apoio e força, a mim dedicados e por sempre terem prezado pela minha educação e serem exemplos de ótimos professores. Aos meus irmãos João Vitor e Helena Maria por serem fonte de leveza e sempre me apoiarem falando: “não entendo nada do que faz, mas sei que vai conseguir! ”. Aos meus cachorros, Brutus e Cacau, pela alegria contagiante e conforto constante.

Aos meus orientadores: José Ricardo e Daniel Cantane, por toda paciência, auxílio e suporte. Por serem presença há muitos anos na minha jornada acadêmica e terem em muito contribuído na minha formação como profissional.

Aos meus amigos: Alef e Michele (da iniciação tecnológica para a vida), por me aguentarem dos percalços da graduação em engenharia até aqui. A Briza, Ana Paula, Jaqueline, Bárbara e Jenny, pelo apoio e incentivo, nos mais de 10 anos de amizade. A Bruna e Elâine, (meu completo trio de cacheadas) por sempre me ouvirem falar de hidrogênio nos nossos cafés, e continuarem me convidando mesmo assim. Ao Bruno e Nathielle, por serem fonte de troca de experiências, alegrias e me apoiarem incondicionalmente na minha jornada.

A Aline, Geórgia, Pâmela, Amana, Bruna e Giovanni (o cajueiro), obrigada por serem além de amigos, terapeutas holísticos maravilhosos, que nos momentos de estresse, me mandam respirar e dizem que já deu tudo certo. Aos meus amigos do Espaço Ágape, pelo apoio na jornada do autoconhecimento.

A Icoana e Thiago, pela amizade e por me permitirem fazer parte da H2Todos, e assim fomentar meu apreço pela temática do hidrogênio.

Aos meus colegas de laboratório Ana Paula, Samah, Douglas, Sara, Fábio e Leonardo, pela convivência, auxílio e compartilhamento dos sucessos e desafios da pesquisa.

A todos os professores do PPGIES que contribuíram para minha formação, especialmente aos professores Márcio Góes, Janine Botton, Márcia Becker e Maria das Graças e a coordenadora Caroline Gonçalves, por acreditar que os alunos são a melhor parte do Programa e dedicar seu melhor a eles. A professora Liliane Battirola, pela amizade, apoio e colaboração com o trabalho.

A técnica Paula pelo socorro de sempre, aos técnicos bolsistas Sandy e Diego, pela disponibilidade e contribuição no desenvolvimento dessa pesquisa.

A equipe e infraestrutura do Centro de Tecnologias de Hidrogênio, do Parque Tecnológico Itaipu, por acreditarem no meu trabalho, pelo apoio e troca de experiências no desenvolvimento desse trabalho.

Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa de pesquisa, que me possibilitou dedicação plena e a Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNILA (PRPPG-UNILA) e Fundação Araucária, pelo aporte financeiro direto e indireto.

*"Na vida, não há nada a se temer,
apenas a ser compreendido"*

Marie Curie

SOARES, Julia Safranski. Desenvolvimento de eletrocatalisadores de rutênio depositado sobre nanopartículas de níquel para a reação de desprendimento de hidrogênio em eletrólito alcalino. 2024. 86 folhas. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMO

Com a crescente demanda por recurso energético ocasionada pelo aumento populacional e a problemática ambiental causada pela emissão de poluentes gasosos, torna-se fundamental o desenvolvimento de novas formas de geração de energia limpa e sustentável. O hidrogênio é considerado um vetor energético alternativo aos combustíveis fósseis, por possuir alta densidade de energia e por ser produzido por processos sustentáveis. Apesar das vantagens apresentadas para a produção de gás hidrogênio via eletrólise da água, são necessários aprimoramentos para a sua viabilidade em larga escala, principalmente no que tange aos materiais utilizados nos eletrolisadores. Mais especificadamente, os eletrocatalisadores utilizados na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) requerem materiais com maior atividade catalítica, ou seja, menor sobrepotencial para o início de reação, para otimizar a eficiência energética. Os eletrocatalisadores mais ativos em eletrólito alcalino para a RDH são a base de níquel, devido à sua abundância, estabilidade em meio reacional e atividade catalítica para aplicação prática. No entanto, o sobrepotencial para a RDH ainda necessita ser otimizado. No presente trabalho, investiga-se a atividade eletrocatalítica de rutênio depositado sobre nanopartículas de níquel como eletrocatalisador para a reação de desprendimento de hidrogênio em eletrólito alcalino. Para tal, o rutênio foi depositado sobre as nanopartículas sintetizadas de níquel nas percentagens mássicas de 0,5%, 1%, 2,5% e 5% (Rux@Ni, $x = 0,5; 1; 2,5$ e 5). O método de síntese consistiu no uso de agente redutor (borohidreto de sódio) na presença de estabilizante (ácido cítrico) em solução aquosa. Em particular, as nanopartículas de níquel previamente sintetizadas foram termicamente tratadas sob atmosfera redutora (3% H₂/Ar, na temperatura de 400 °C), para a posterior deposição superficial dos átomos de rutênio. Os resultados de caracterização física apontaram que o método de síntese empregado é eficaz para a produção dos diferentes materiais. Já os resultados eletroquímicos revelaram que os eletrocatalisadores de Rux@Ni ($x = 0,5; 1; 2,5$ e 5) possuem atividade catalítica frente a RDH influenciada pela quantidade de Ru depositada na superfície das partículas de Ni. Por fim, o menor valor de sobrepotencial foi obtido para o material Ru1@Ni, quando comparado com os demais eletrocatalisadores sintetizados, o que mostra que a atividade catalítica da RDH pode ser otimizada.

Palavras-chave: Reação de desprendimento de hidrogênio; Eletrólito alcalino; Eletrocatalisador; Rutênio-níquel; Atividade catalítica.

SOARES, Julia Safranski. Desarrollo de electrocatalizadores de rutenio depositados sobre nanopartículas de níquel para la reacción de liberación de hidrógeno en electrolito alcalino. 2024. 86 folhas. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMEN

Con la creciente demanda de recursos energéticos provocada por el crecimiento demográfico y los problemas medioambientales provocados por la emisión de gases contaminantes, el desarrollo de nuevas formas de generación de energía limpia y sostenible se vuelve imprescindible. El hidrógeno es considerado un vector energético alternativo a los combustibles fósiles, ya que tiene una alta densidad energética y se produce mediante procesos sostenibles. A pesar de las ventajas que presenta la producción de gas hidrógeno mediante electrólisis de agua, son necesarias mejoras para su viabilidad a gran escala, especialmente en lo que respecta a los materiales utilizados en los electrolizadores. Más concretamente, los electrocatalizadores utilizados en la reacción de liberación de hidrógeno (RLH) requieren materiales con mayor actividad catalítica, es decir, menor sobrepotencial para iniciar la reacción, para optimizar la eficiencia energética. Los electrocatalizadores más activos en electrolitos alcalinos para RDH son los de base níquel, debido a su abundancia, estabilidad en el medio de reacción y actividad catalítica para aplicaciones prácticas. Sin embargo, aún es necesario optimizar el potencial excesivo de RDH. En el presente trabajo se investiga la actividad electrocatalítica del rutenio depositado sobre nanopartículas de níquel como electrocatalizador para la reacción de liberación de hidrógeno en electrolitos alcalinos. Para ello, se depositó rutenio sobre nanopartículas de níquel sintetizadas en porcentajes máxicos del 0,5%, 1%, 2,5% y 5% (Rux@Ni, $x = 0,5; 1; 2,5$ y 5). El método de síntesis consistió en el uso de un agente reductor (borohidruro de sodio) en presencia de un estabilizador (ácido cítrico) en una solución acuosa. En particular, las nanopartículas de níquel previamente sintetizadas fueron tratadas térmicamente bajo atmósfera reductora (3% H₂/Ar, a una temperatura de 400 °C), para la posterior deposición superficial de átomos de rutenio. Los resultados de la caracterización física mostraron que el método de síntesis utilizado es efectivo para la producción de diferentes materiales. Los resultados electroquímicos revelaron que los electrocatalizadores Rux@Ni ($x = 0,5; 1; 2,5$ y 5) tienen actividad catalítica contra RDH influenciada por la cantidad de Ru depositado en la superficie de las partículas de Ni. Finalmente, el valor de sobrepotencial más bajo se obtuvo para el material Ru1@Ni, en comparación con los otros electrocatalizadores sintetizados, lo que muestra que la actividad catalítica de RDH se puede optimizar.

Palabras clave: Reacción de desprendimiento de hidrógeno; Electrolito alcalino; Electrocatalizador; Rutenio-níquel; Actividad catalítica.

SOARES, Julia Safranski. Development of ruthenium electrocatalysts deposited on nickel nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. 2024. 86 folhas. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

With the growing demand for energy resources caused by population growth and the environmental problems caused by the emission of gaseous pollutants, the development of new forms of generating clean and sustainable energy becomes essential. Hydrogen is considered an alternative energy vector to fossil fuels, as it has high energy density and is produced through sustainable processes. Despite the advantages presented for the production of hydrogen gas via water electrolysis, improvements are necessary for its viability on a large scale, especially with regard to the materials used in electrolyzers. More specifically, the electrocatalysts used in the hydrogen evolution reaction (HER) require materials with greater catalytic activity, that is, lower overpotential for starting the reaction, to optimize energy efficiency. The most active electrocatalysts in alkaline electrolyte for RDH are nickel-based, due to its abundance, stability in the reaction medium and catalytic activity for practical application. However, the overpotential for RDH still needs to be optimized. In the present work, the electrocatalytic activity of ruthenium deposited on nickel nanoparticles as an electrocatalyst for the hydrogen release reaction in alkaline electrolyte is investigated. To this end, ruthenium was deposited on synthesized nickel nanoparticles in mass percentages of 0.5%, 1%, 2.5% and 5% (Rux@Ni, x = 0.5; 1; 2.5 and 5). The synthesis method consisted of the use of a reducing agent (sodium borohydride) in the presence of a stabilizer (citric acid) in an aqueous solution. In particular, the previously synthesized nickel nanoparticles were thermally treated under a reducing atmosphere (3% H₂/Ar, at a temperature of 400 °C), for the subsequent surface deposition of ruthenium atoms. The physical characterization results showed that the synthesis method used is effective for the production of different materials. The electrochemical results revealed that the Rux@Ni electrocatalysts (x = 0.5; 1; 2.5 and 5) have catalytic activity against RDH influenced by the amount of Ru deposited on the surface of the Ni particles. Finally, the lowest overpotential value was obtained for the Ru1@Ni material, when compared to the other synthesized electrocatalysts, which shows that the catalytic activity of RDH can be optimized.

Keywords: Hydrogen evolution reaction; Alkaline electrolyte; Electrocatalysts; Ruthenium-nickel; Catalytic activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Matriz elétrica brasileira	23
Figura 2- Matriz energética brasileira.	24
Figura 3- Aplicações atuais e futuras do hidrogênio.....	26
Figura 4- Processo de obtenção do hidrogênio verde.	28
Figura 5- Esquema geral de funcionamento de um eletrolisador.	30
Figura 6- Avanços na tecnologia da eletrólise.	31
Figura 7- Esquema de eletrolisador alcalino.....	33
Figura 8- Representação esquemática do mecanismo Volmer – Heyrovsky na RDH.	35
Figura 9- Curva de Volcano para a reação de desprendimento de hidrogênio: densidade de corrente de troca vs energia livre de adsorção com o hidrogênio.....	36
Figura 10- Curva de Volcano para a reação de desprendimento de oxigênio: sobrepotencial para a RDO versus a entalpia da transição de óxido.	37
Figura 11- Eletrocatalisador Ru-CuO.	40
Figura 12- Procedimentos seguidos para a fabricação das Ni-NP	44
Figura 13- Procedimentos seguidos na deposição do Ru sob as Ni-NP.	45
Figura 14- Microscópio eletrônico de varredura	47
Figura 15- (a) Difrátômetro. (b) Detalhe do porta amostras no equipamento.	49
Figura 16- Eletrodos de disco rotatório.....	50
Figura 17- (a) Suspensão produzida a partir de um dos catalisadores; (b) à esquerda: aspecto do eletrodo sem a camada de catalisador, à direita: eletrodo com a camada de catalisador	51
Figura 18- Voltamogramas cíclicos do Ni liso (em preto) e do Ni-NP (em verde), em 1 mol L ⁻¹ de NaOH a velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	52
Figura 19- Célula eletroquímica. (a) Encaixe do sistema rotativo; (b) EDR com a camada de catalisador depositada; (c) contra eletrodo; (d) eletrodo de referência; (e) entrada de gás.	53
Figura 20- (a) Relação entre o potencial e o tempo na voltametria de varredura linear e (b) Perfil característico de uma curva de voltametria de varredura linear.....	54
Figura 21- a) Relação entre o potencial e o tempo na voltametria cíclica e (b) Perfil e parâmetros característicos de uma curva de voltametria cíclica.	55
Figura 22- Espectro do Ni sem tratamento térmico.	57

Figura 23- Espectro do Ni com tratamento térmico.	58
Figura 24- Difratoogramas do Ni-NP antes (verde escuro) e após tratamento térmico (verde claro).	58
Figura 25- Micrografias do Ni-NP, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X. ...	59
Figura 26- Micrografia do Ni-NP em suspensão, sob magnificações de (a)100X e (b) 10000X.....	60
Figura 27- Micrografia do Ru _{0,5} @Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X.	60
Figura 28- Micrografia do Ru ₁ @Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X. .	61
Figura 29- Micrografia do Ru _{2.5} @Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X.	62
Figura 30- Micrografia do Ru ₅ @Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X. .	62
Figura 31- Micrografia do Ru _{0.5} @Ni em suspensão, sob magnificações de (a)100X e (b) 40000X.....	63
Figura 32- Micrografia do Ru ₁ @Ni em suspensão, sob magnificações de (a)100X e (b) 40000X.....	63
Figura 33- Micrografia do Ru _{2.5} @Ni em suspensão, sob magnificações de (a)100X e (b) 40000X.....	63
Figura 34- Micrografia do Ru ₅ @Ni em suspensão, sob magnificações de (a)100X e (b) 40000X.....	64
Figura 35- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru _{0.5} @Ni.....	65
Figura 36- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru ₁ @Ni.....	65
Figura 37- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru _{2.5} @Ni.....	66
Figura 38- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru ₅ @Ni.....	66
Figura 39- Gráfico em barras, para a porcentagem média em mols de rutênio, encontrada no eletrocatalisadores sintetizados, obtida via dados obtidos por EDX, com o desvio padrão considerado.....	67
Figura 40- Difratoogramas de raios X dos materiais sintetizados, Ni-NP e Ru _x @Ni, comparados a fichas cristalográficas padrão do níquel, óxido de níquel, rutênio e óxido de rutênio.....	68

Figura 41- Difratoograma de raios X dos eletrocatalisadores Rux@Ni sintetizados...	69
Figura 42- Voltamograma cíclico do Ni-NP a velocidade de varredura de 2 mV s ⁻¹ em 1 mol L ⁻¹ de NaOH	70
Figura 43- Voltamogramas cíclicos dos catalisadores em região não faradaica. Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho são referentes ao, Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni, respectivamente. A velocidade de varredura de 2 mV s ⁻¹ em 1 mol L ⁻¹ de NaOH.	72
Figura 44- Curvas de redução de hidrogênio obtidas por VVL para os catalisadores. Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, o Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni. A velocidade de varredura de 2 mV s ⁻¹ em 1 mol L ⁻¹ de NaOH.....	73
Figura 45- Curvas de reação de redução de hidrogênio obtidas via VVL para os catalisadores, com os pontos de corrente selecionados. Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, o Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni. A velocidade de varredura de 2 mV s ⁻¹ em 1 mol L ⁻¹ de NaOH.	74
Figura 46- Gráfico de potencial (V) vs composição (%Ru). Potencial para adsorção de H _{ads} (linha contínua) a corrente constante de 0,2 mA e potencial de desprendimento de hidrogênio a corrente constante de 2 mA (linha tracejada). Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, o Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni.....	75
Figura 47- Voltamogramas cíclicos dos catalisadores, no primeiro ciclo (linha tracejada) e no ciclo final (linha contínua). Em laranja, azul, azul escuro e vermelho o Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni, respectivamente. A velocidade de varredura de 2 mV s ⁻¹ em 1 mol L ⁻¹ de NaOH.	76
Figura 48- Curvas de redução de hidrogênio obtidas via VVL para os catalisadores em condições normais (linha contínua) e após os ciclos (linha tracejada). Em laranja, azul, azul escuro e vermelho o Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni, respectivamente. A velocidade de varredura de 2 mV s ⁻¹ em 1 mol L ⁻¹ de NaOH. ...	77
Figura 49- Gráfico de potencial (V) vs composição (%Ru), potencial inicial (linha contínua) e potencial após os ciclos (linha tracejada). Em laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni. A corrente constante de 1 mA.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Higher heating value (HHV) e lower heating value (LHV) do hidrogênio e dos combustíveis mais comuns, a 25 °C e 1 atm.....	25
Tabela 2- Esquema de cores: fonte/matéria prima, método de produção e classificação do H ₂	27
Tabela 3- Reagentes e materiais utilizados, com grau de pureza e procedência.	42
Tabela 4- Quantidade em massa dos reagentes para cada material Ru / Ni.....	45
Tabela 5- Nome dos catalisadores sintetizados.....	46
Tabela 6- Procedimento experimental adotado nos testes eletroquímicos.....	55
Tabela 7- Porcentagem em massa de Ru nos catalisadores sintetizados.....	67
Tabela 8- Tamanho de cristalito dos catalisadores sintetizados.....	69
Tabela 10- Área superficial eletroquimicamente ativa para o Ni-NP.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDT	Centro de Desenvolvimento Tecnológico
DRX	Difração de Raios X
EDR	Eletrodo de Disco Rotatório
EDX	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
H2V	Hidrogênio Verde
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
PEM	<i>Polymer Electrolyte Membrane</i>
PNH2	Programa Nacional de Hidrogênio
PTI	Parque Tecnológico Itaipu
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
TT	Tratamento Térmico
VC	Voltametria Cíclica
VVL	Voltametria de Varredura Linear

LISTA DE SÍMBOLOS

I	Corrente elétrica
e^-	Elétron
ΔH	Varição da entalpia
ΔG	Varição na energia livre de Gibbs
Q	Energia térmica
ΔS	Varição da entropia
n	Número inteiro
λ	Comprimento de onda
d	Distância interplanar
θ	Ângulo de difração
D	Diâmetro de cristalito
K	Constante de Scherrer
β	Largura à meia altura
E_{ERH}	Potencial do eletrodo de reversível de hidrogênio
$E_{Hg/HgO}$	Potencial do eletrodo de referência de mercúrio / óxido de mercúrio
q	Carga

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 JUSTIFICATIVA	21
1.2 OBJETIVO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 MATRIZ ELÉTRICA E ENERGÉTICA BRASILEIRA	23
2.2 HIDROGÊNIO.....	25
2.2.1 Resumo dos Métodos de Produção do Hidrogênio	27
2.2.2 Hidrogênio Verde	28
2.3 ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	29
2.3.1 Fundamentos	29
2.3.1 Tecnologia da Eletrólise da Água.....	31
2.3.1 Eletrólise Alcalina	32
2.4 ELETROCATÁLISE DE HIDROGÊNIO	34
2.4.1 Reação de Desprendimento de Hidrogênio em Meio Alcalino	34
2.4.2 Eletrocatalisadores.....	35
2.4.3 Eletrocatalisadores a Base de Níquel	37
2.4.4 Eletrocatalisadores de Níquel - Rutênio	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 MATERIAIS	42
3.1.1 Reagentes e Soluções	42
3.2 MÉTODOS.....	42
3.2.1 Preparo Dos Catalisadores	42
3.2.1.1 Síntese das nanopartículas de níquel.....	43
3.2.1.2 Deposição do rutênio sobre as partículas de níquel.....	44
3.2.2 Caracterização Física Dos Catalisadores	46
3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.2.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).....	48
3.2.2.3 Difração de raios X (DRX).....	48
3.2.3 Experimentos Eletroquímicos.....	49
3.2.3.1 Preparo dos eletrodos de disco rotatório (EDR).....	49
3.2.3.2 Método de preparo dos eletrodos de trabalho.....	50
3.2.3.3 Configuração da célula eletroquímica	52
3.2.3.4 Avaliação do desempenho dos catalisadores sintetizados	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 ANÁLISE DA METODOLOGIA DE SÍNTESE	57

4.1.1	Influência do Tratamento Térmico Nas Características do Ni-NP	57
4.1.2	Estudo da Morfologia, Composição e Estrutura dos Eletrocatalisadores ..	59
4.2	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DOS CATALISADORES FRENTE A RDH.....	70
4.2.1	Obtenção da área de superfície eletroquimicamente ativa	70
4.2.2.	Estudo dos Eletrocatalisadores Sintetizados	71
4.2.2.1	<i>Perfil voltamétrico dos catalisadores em região não faradaica</i>	<i>71</i>
4.2.2.2	<i>Estudo dos eletrocatalisadores frente a RDH</i>	<i>72</i>
4.2.2.3	<i>Estudo das características dos catalisadores em potenciais de oxirredução</i>	<i>76</i>
4.2.2.4	<i>Influência do sobrepotencial na atividade dos catalisadores para a RDH</i>	<i>77</i>
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

Com a assinatura do Acordo de Paris, em 2015, na 21ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, entrou em vigor o compromisso de desacelerar o aquecimento global limitando o aumento da temperatura média do planeta em até 1,5 °C e evitar que ultrapasse os 2 °C até o final do século (*International Renewable Agency* – IRENA, 2019a). De acordo com o relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change*, publicado em 2018, é de vital importância limitar o aquecimento global e, para isso, a redução das emissões de poluentes é fundamental (IPCC, 2018).

Assim, segundo a IRENA (2022), é necessário que haja intervenções em curto prazo para que a transição energética, que pode levar a descarbonização, seja bem-sucedida a médio e longo prazo. A Agência ainda cita, que os principais impulsionadores da transição energética, que podem auxiliar na conquista das metas do Acordo de Paris, são a eletrificação e a eficiência energética, tais que serão possibilitadas pela maior utilização de energias renováveis e livres de combustíveis fósseis.

Uma questão que dificulta a maior integração das fontes renováveis de energia, tais como, solar, eólica, maremotriz e biomassa, a matriz energética, é a disponibilidade intermitente de tais recursos energéticos, devido a fatores regionais ou sazonais (SONG et al., 2020). Desse modo, é necessário, além de promover a integração das fontes renováveis de energia, atrelar a utilização das mesmas em sistemas de conversão e armazenamento de energia.

Dentro do contexto citado, muita atenção tem se voltado ao chamado hidrogênio verde (H2V). O H2V é um rótulo figurativo, para nomear o gás hidrogênio (H₂), quando produzido com a utilização de energia elétrica proveniente de fontes renováveis de energia, como a solar e eólica, sem emissões de dióxido de carbono no processo de geração, utilizando a eletrólise (SEBBAHI et al., 2022).

A produção de H₂ impulsionada pela eletricidade se torna uma estratégia promissora, para converter a grande quantidade excedente de energia elétrica advinda de fontes renováveis na forma de combustível limpo (WANG et al., 2020). Ainda segundo Wang *et al.* (2020), o hidrogênio possui alta densidade de energia e eficiência de conversão, como combustível, em células a combustível, por

exemplo. Desse modo, o H₂ pode ser usado como uma ligação intermediária entre um sistema de abastecimento e distribuição de energia limpa e sustentável (LIU et al., 2019) para o aumento da eficiência energética e/ou a descarbonização dos processos.

A eletrólise da água, meio pelo qual o hidrogênio verde é produzido, consiste em duas reações eletroquímicas que ocorrem em paralelo em dois eletrodos diferentes: a reação catódica de desprendimento de hidrogênio (RDH) e a reação anódica de desprendimento de oxigênio (RDO) (ANGÉLES-OLVERA, 2022). O estudo dessas reações dentro da eletrocatalise é de vital importância, pois ambas as reações são ainda limitadas por uma cinética reacional lenta (SUEN et al., 2017). Essas limitações dificultam a viabilização em larga escala, de tecnologias de eletrólise da água, em suas diferentes formas.

Atualmente, a eletrólise da água pode ser promovida por três tipos de tecnologia, que é classificada pelo tipo de eletrólito: eletrólito líquido, eletrólito sólido polimérico e eletrólito sólido cerâmico. Dentre os citados, o eletrolisador de eletrólito líquido do tipo alcalino é o que possui a tecnologia comercialmente mais consolidada (LEBROUHI, et al., 2022). No entanto, os eletrolisadores alcalinos apresentam desvantagens associadas ao eletrólito corrosivo, a permeação de gases (*crossover*) e a cinética reacional lenta (MAHMOOD et al., 2017), que influencia no consumo energético e na eficiência final do eletrolisador.

Um dos fatores que influenciam na cinética reacional, que impacta no consumo de energia na eletrolise alcalina, é a eficiência dos eletrocatalisadores na RDH. Embora já existam eletrodos com eletrocatalisadores comerciais de bom desempenho disponíveis, uma redução adicional do sobrepotencial para a produção de hidrogênio continua sendo de grande interesse para a diminuir o consumo energético durante a eletrólise alcalina da água (SAPOUNTZI et al., 2017).

Dentre os eletrocatalisadores utilizados na RDH em meio alcalino, o níquel (Ni) é o mais comum, por seu baixo custo relativo, alta estabilidade química e atividade catalítica (ANGÉLES-OLVERA, 2022). Porém, o sobrepotencial do níquel frente a RDH, ainda necessita de otimização.

Uma maneira já utilizada para diminuir os altos sobrepotenciais em eletrocatalisadores de Ni, é o uso desses materiais na forma nanoestruturada.

Segundo Ganci et al., (2019) essa estratégia é empregada por vários pesquisadores, porque a sobretensão das reações de quebra da ligação da molécula de água, depende da energia superficial do eletrodo, que é influenciada pelo tamanho das suas partículas. Outra maneira de modular a atividade catalítica do Ni, de modo a reduzir o sobrepotencial frente a RDH, inerente ao mesmo, é combiná-lo com outros elementos ou compostos.

Recentemente, Zuo *et al.* (2023) estudaram o depósito de pequenas quantidades de rutênio (Ru) em cátodos de cobre, e o eletrocatalisador resultante foi utilizado em condições reais de eletrolise alcalina. Tal foi promissor para o aumento de eficiência na eletrólise. Assim, diante do panorama apresentado, e nas características promissoras do Ni e Ru citadas, o presente trabalho se propôs investigar a atividade catalítica de eletrodos a base de níquel constituídos por rutênio suportado na superfície do eletrocatalisador para a RDH em solução alcalina.

1.1 JUSTIFICATIVA

O mecanismo para a RDH em meio alcalino é composto de três etapas. Basicamente, na primeira etapa (denominada de reação de Volmer), ocorre a formação de intermediários de hidrogênio adsorvido (H_{ads}) na superfície metálica do catalisador, tal etapa é determinante para a velocidade de reação em baixos sobrepotenciais. Já na segunda etapa ocorre a formação de H_2 por um processo de recombinação eletroquímica (reação de Heyrovsky) ou por via de recombinação química (reação de Tafel) (LASIA, 2019).

Um eletrocatalisador ideal para a RDH deve apresentar energia de ligação intermediária com o hidrogênio (H), ou seja, adsorver se maneira branda os intermediários reacionais (H_{ads}) e desorver facilmente o gás H_2 (MAHMOOD et al., 2017). Os eletrocatalisadores de níquel possuem alta energia de adsorção com os átomos de H na RDH, e devido a isso, apresentam alto sobrepotencial até a liberação de gás H_2 (SAPOUNTZI et al., 2017).

No trabalho de Zhai et al. (2021), o rutênio (Ru), quando acrescido em pequenas quantidades aos eletrocatalisadores a base de níquel para a RDH, otimizou a energia de adsorção de H, por facilitar o acoplamento da ligação O–O devido a existência de porções na forma de Ru-O. Desse modo, mostrou-se promissor para acelerar a cinética da quebra de ligação da molécula da água, modular a atividade

eletrocatalítica na RDH, de modo a auxiliar na redução do sobrepotencial relacionado a liberação do gás hidrogênio.

Portanto, compreender o efeito da quantidade de rutênio depositado superficialmente em eletrocatalisadores de níquel pode ser promissor para a otimização da RDH. Assim, o presente trabalho visa desenvolver eletrocatalisadores a base de níquel nanoparticulado para aplicação na eletrólise alcalina, e verificar a influência da deposição de rutênio em diferentes proporções em massa na atividade catalítica da RDH. Desse modo, pretende-se contribuir com o desenvolvimento de novos materiais, incluindo a implementação de metodologia de preparação, com uma maior atividade eletrocatalítica.

1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de eletrocatalisadores de rutênio depositado em nanopartículas de níquel, em quatro porcentagens em massa: (0,5%, 1%, 2,5% e 5%), que possam ser aplicáveis a sistemas de eletrólise, em eletrólito alcalino. Para que tal objetivo seja atingido, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- i. Sintetizar níquel nanoparticulado;
- ii. Depositar rutênio sobre o níquel;
- iii. Caracterizar fisicamente os eletrocatalisadores produzidos;
- iv. Determinar a atividade por meio de experimentos eletroquímicos nos eletrocatalisadores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

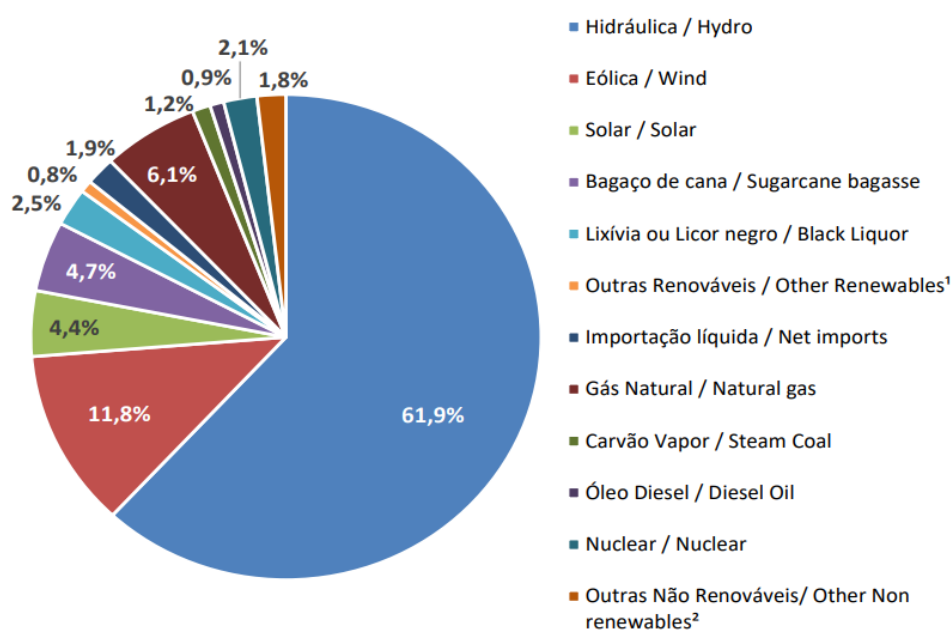
Esse capítulo foi elaborado de modo a fornecer inicialmente, um panorama das matrizes elétrica e energética do Brasil e o contexto de inserção do hidrogênio nas mesmas. Além disso, será apresentada brevemente as tecnologias de obtenção do hidrogênio, com enfoque na eletrolise alcalina, e as possíveis aplicações do gás H₂.

Já a segunda parte do capítulo, visa expor os mecanismos reacionais da eletrólise em meio alcalino, com destaque para a reação de desprendimento de hidrogênio. Serão também discutidos, os fatores que determinam a eficiência de um eletrocatalisador na RDH, os eletrocatalisadores mais promissores, os mais utilizados e como o níquel se enquadra no contexto citado.

2.1 MATRIZ ELÉTRICA E ENERGÉTICA BRASILEIRA

A matriz elétrica é formada pelo conjunto de fontes utilizadas apenas para a geração de energia elétrica (EPE, 2023). A matriz elétrica brasileira é composta predominantemente por fontes renováveis (88%), com as maiores contribuições advindas da energia hidráulica (61,9%), eólica (11,85) e biomassa (8%) (BEN, 2023). A Figura 1 apresenta a matriz elétrica do Brasil com a porcentagem de contribuição de cada fonte.

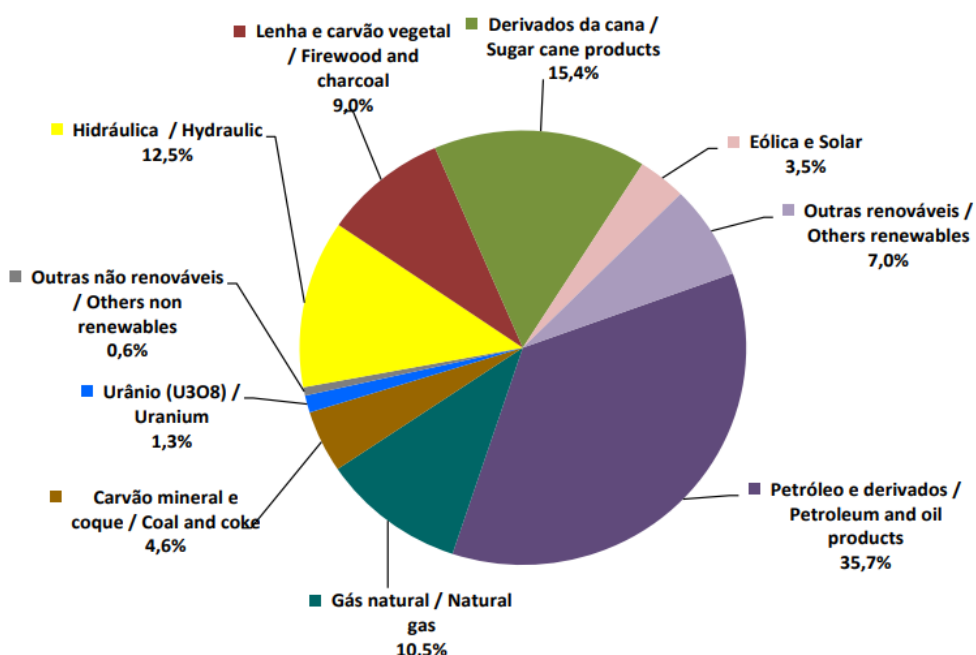
Figura 1- Matriz elétrica brasileira



Fonte: BEN, 2023 – ano base 2022.

A matriz energética representa o conjunto de fontes de energia utilizadas em um determinado local, ou seja, a matriz elétrica é parte da matriz energética (EPE, 2023). No Brasil, as fontes renováveis somam quase metade da matriz energética (47,4%), tal que ainda é composta em maior parte por fontes não renováveis (52,6%) (BEN, 2023), como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2- Matriz energética brasileira.



Fonte: BEN, 2023 – ano base 2022.

Diante do apresentado, o Brasil destaca-se mundialmente, pois possui uma das matrizes energéticas mais renováveis do mundo. Apesar disso, a oferta interna de energia no país, ainda é predominantemente proveniente de fontes fósseis (não renováveis), o que traz desafios frente as metas de descarbonização. Assim, são necessárias ações nos setores que mais consomem energia de fontes não renováveis, transporte e indústria (BEN, 2023), para que cada vez menos a matriz energética seja dependente de fontes não renováveis.

Em 2023, o Ministério de Minas e Energia (MME) publicou o Plano Nacional de Hidrogênio (PNH2, 2023-2025), em que visa de modo multidisciplinar e inclusivo, delinear políticas e diretrizes, relacionadas ao hidrogênio de baixo carbono. O MME no PNH2, cita que o Brasil possui uma combinação de fatores (recursos energéticos em abundância, solidez institucional e estabilidade política), que colocam o país em posição de destaque no mercado global do hidrogênio. O Comitê Gestor do

PNH2, complementa as vantagens da inclusão do H₂ na matriz nacional para a industrialização, para atingir-se as metas de descarbonização e para auxiliar no equilíbrio da intermitência das fontes renováveis:

A adoção do hidrogênio como parte da matriz energética e industrial do Brasil tem o potencial de impulsionar significativamente o desenvolvimento industrial do país. Uma produção mais limpa, com baixa intensidade de carbono associado, contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, alinhando-se aos compromissos ambientais internacionais assumidos pelo Brasil. Além disso, a utilização do hidrogênio como uma forma de armazenamento de energia é uma das possíveis estratégias para o desafio da variabilidade de fontes renováveis, permitindo uma integração mais eficiente de energia solar e eólica à matriz elétrica brasileira. (MME – PNH2, 2023, p.6).

2.2 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante do universo, presente em inúmeras substâncias químicas. Na natureza, as substâncias que contêm hidrogênio são vastas, com destaque para água em suas várias formas, hidrocarbonetos e biomassa (CATUMBA et al., 2023). Além disso, o hidrogênio quando comparado aos demais combustíveis, possui poder calorífico mais elevado, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1- Higher heating value (HHV) e lower heating value (LHV) do hidrogênio e dos combustíveis mais comuns, a 25 °C e 1 atm.

Combustível	HHV (kJ/g)	LHV (kJ/g)
Hidrogênio	141,9	119,9
Metano	55,5	50,0
Gasolina	47,5	44,5
Diesel	44,8	42,5
Metanol	20,0	18,1

Fonte: Adaptado de (DINCER e ACAR, 2015).

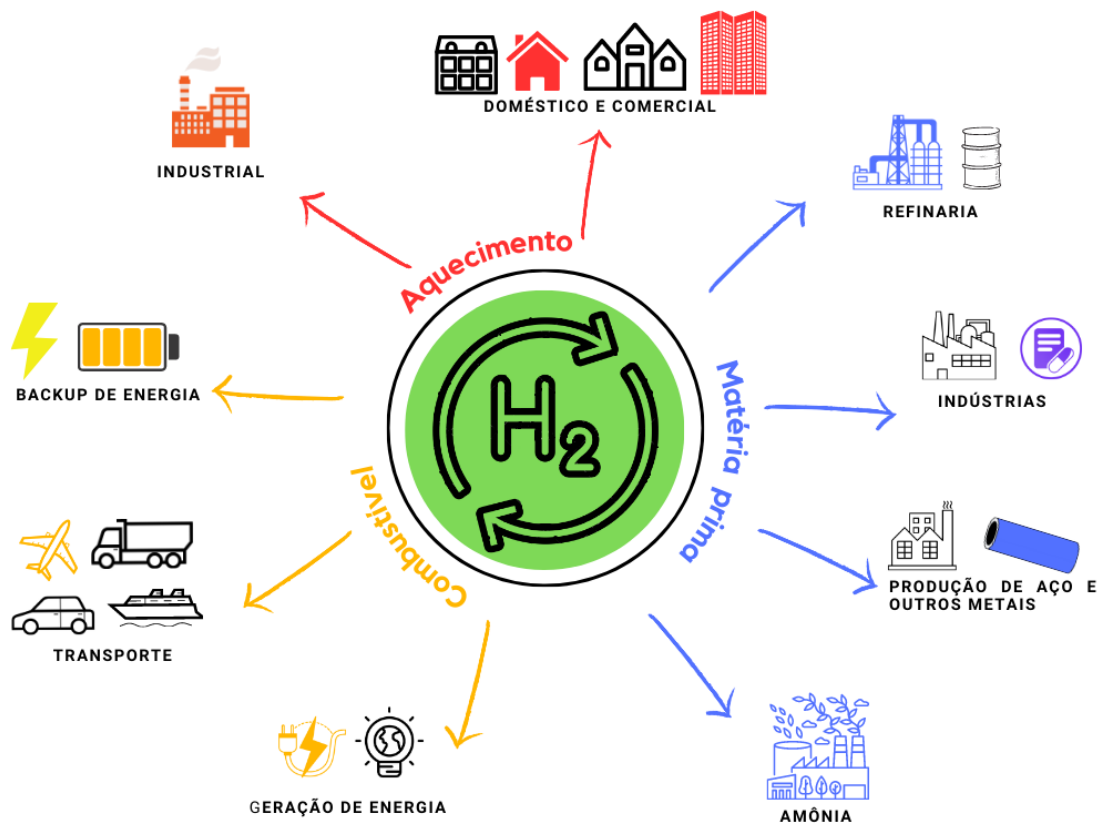
Além da abundância e poder calorífico, Dincer e Acar (2015) ainda citam, a alta eficiência de conversão de energia, possibilidade de produção sem emissões, diferentes formas de armazenamento e facilidade de conversão para outras fontes de energia, como vantagens do hidrogênio.

As vantagens já citadas, que tornam o gás H₂ uma excelente escolha como fonte para produção de calor e energia, aliadas a possibilidade de produção a emissão zero, fazem com que ele seja considerado a fonte de energia mais ecológica

e promissora do século XX, segundo QÁZI (2022).

No momento atual, mesmo com as capacidades de geração de energia do hidrogênio, apenas uma parte limitada é utilizada para isso. A maior parte do hidrogênio gerado a nível comercial é utilizada na indústria metalúrgica, de refino e reciclagem de petróleo, de fertilizantes e química em geral (QÁZI et al., 2022). Com o crescimento da indústria moderna do hidrogênio, surgem novas aplicações do gás H_2 , como pode se observar na Figura 3.

Figura 3- Aplicações atuais e futuras do hidrogênio.



Fonte: (H2TODOS, 2023).

Apesar das vantagens e formas de aplicação apresentadas, o hidrogênio (H_2) é naturalmente indisponível na sua forma pura, sendo assim um vetor energético que necessita ser produzido. Por não ser um gás constituinte do ar, outros caminhos são necessários para a produção do mesmo, tais como a quebra da molécula da água (eletrólise), conversão termoquímica de combustíveis fósseis e processos biológicos (ABDEEN et al., 2020).

2.2.1 Resumo dos Métodos de Produção do Hidrogênio

Atualmente, existem várias formas para a produção do hidrogênio. De modo a simplificar as tecnologias e matérias primas, disponíveis para a produção de hidrogênio, pode-se utilizar uma analogia com cores, uma maneira informal de classificação, que simplificadamente apresenta a forma de produção do hidrogênio (quanto a matéria prima e tecnologia de conversão). Além disso, o hidrogênio pode ser classificado quanto a quantidade de CO₂ emitida durante seu processo produtivo. A Tabela 2 apresenta o esquema das cores mais comuns do hidrogênio, com suas respectivas fontes / matérias primas e método de produção, assim como a classificação quanto a emissão de CO₂.

Tabela 2- Esquema de cores: fonte/matéria prima, método de produção e classificação do H₂.

Fonte / Matéria prima	Método	Cor	Classificação
Carvão mineral (antracito)	Gaseificação	H ₂ preto	Alta pegada de carbono
Carvão mineral (hulha)	Gaseificação	H ₂ marrom	Alta pegada de carbono
Gás natural	Reforma a vapor	H ₂ cinza	Alta pegada de carbono
Gás natural	Reforma a vapor + <i>carbon capture and storage</i>	H ₂ azul	Baixo CO ₂
Metano	Pirólise	H ₂ turquesa	Livre de CO ₂
Biomassa / biocombustíveis	Reforma, biodigestão anaeróbica entre outros.	H ₂ musgo	-
Energia nuclear	Eletrólise da água	H ₂ rosa	-
Energia renovável	Eletrólise da água	H ₂ verde	Livre de carbono

Fonte: A autora, 2024, com informações de (MME; EPE, 2022), (WAPPLER et al., 2022) e (HERMESMANN; MÜLLER, 2022).

O hidrogênio produzido através da gaseificação do carvão é chamado de H₂ preto ou marrom, a depender do tipo de carvão utilizado (diferentes teores de carbono) (WAPPLER et al., 2022). O processo de reforma a vapor do gás natural (em inglês, *Steam Methane Reformation* – SMR) é o processo mais frequentemente utilizado na produção de hidrogênio na atualidade. Em tal processo hidrocarbonetos fósseis são craqueados cataliticamente em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) na presença de vapor de água a elevadas temperatura e pressão (HERMESMANN; MÜLLER, 2022). O hidrogênio gerado por esse processo é chamado hidrogênio cinza.

Com as metas de redução de emissão de poluentes gasosos, novas “cores de hidrogênio” com modos de produção de baixo carbono, receberam destaque. O hidrogênio azul também possui a sua produção baseada no gás natural, porém o dióxido de carbono (CO_2) gerado no processo de Reforma a Vapor do Metano é capturado e armazenado, ao invés de ser liberado na atmosfera.

Segundo nota técnica da EPE (2022), o hidrogênio musgo, produzido pela conversão da biomassa, é uma das mais promissoras abordagens para produção de gás H_2 , pois a emissão líquida de CO_2 nesse processo é próxima a zero, devido à fotossíntese realizada pelas plantas, que mais tarde são utilizadas como matéria prima na produção de gás H_2 .

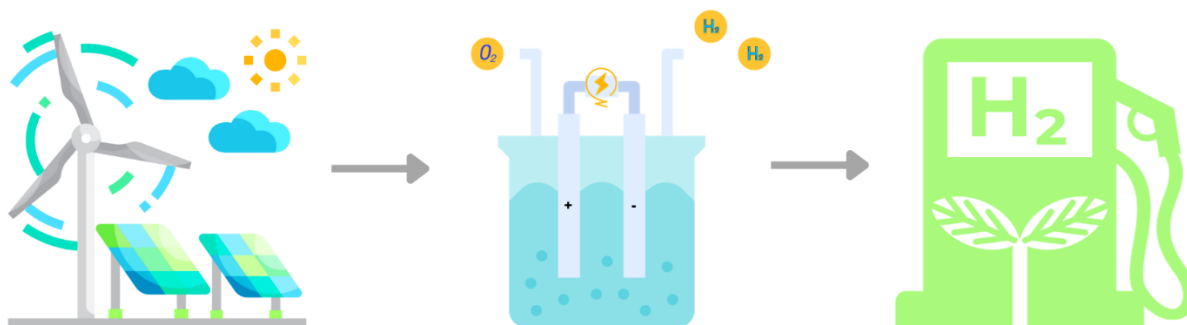
O hidrogênio turquesa, produzido pela quebra da molécula de metano pela pirólise, gerando gás H_2 e carbono no estado sólido, é outra rota de produção com emissões próximas a zero (MME; EPE, 2022).

O gás H_2 também pode ser produzido através da eletrólise da água, utilizando várias fontes de energia. Ao utilizar-se energia renovável na eletrólise, dar-se origem ao hidrogênio verde. Se ao invés de energia renovável, for utilizada energia nuclear, nomeia-se o hidrogênio como rosa (WAPPLER et al., 2022).

2.2.2 Hidrogênio Verde

O hidrogênio denominado “verde”, é aquele produzido por eletrólise, processo de decomposição de moléculas de água (H_2O) em gás oxigênio (O_2) e gás hidrogênio (H_2), a partir de energia proveniente de fontes renováveis, como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4- Processo de obtenção do hidrogênio verde.



Fonte: A autora, 2024.

Espera-se que nos próximos anos, o mercado do hidrogênio verde sofra uma grande expansão positiva devido as metas de descarbonização. Desse modo, o hidrogênio verde deve substituir o hidrogênio cinza em setores industriais com elevadas emissões, poderá ser injetado em pequenas proporções nas redes de gás natural e auxiliar no equilíbrio entre a produção e o consumo de eletricidade numa base intersazonal. O hidrogênio verde também poderá contribuir para o desenvolvimento do setor de mobilidade, com os carros elétricos movidos a hidrogênio (LEBROUHI, 2022).

Segundo o IEA (2022), para atender à crescente demanda por hidrogênio verde, uma grande expansão da capacidade de fabricação de eletrolisadores é fundamental, pois a atual produção de 8 GW/ano dos eletrolisadores poderá exceder 60 GW/ano até 2030. Portanto, a tecnologia da eletrólise é a mais promissora para o futuro próximo, no contexto do gás H₂, e deve ser expandida (CAPURSO et al., 2022).

2.3 ELETRÓLISE DA ÁGUA

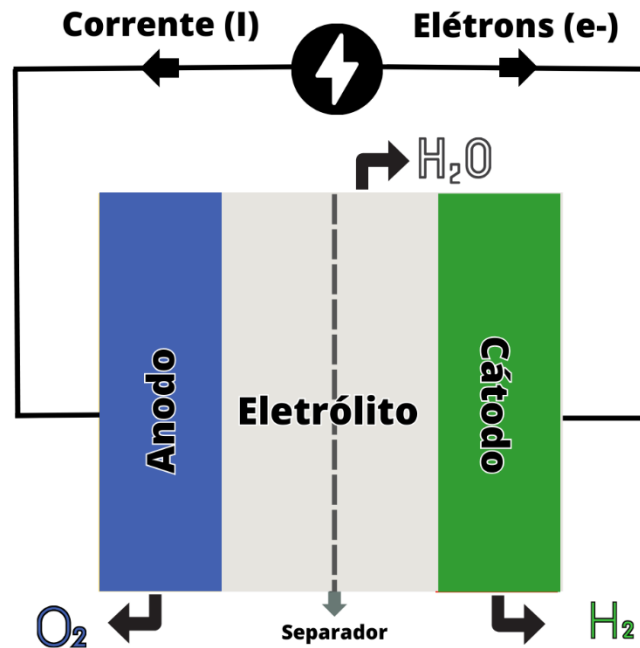
2.3.1 Fundamentos

A eletrólise é o método mais importante para obter-se hidrogênio a partir da água. É uma tecnologia madura, em que a dissociação da molécula da água ocorre pela aplicação de uma corrente elétrica, que gera oxigênio e hidrogênio com elevada porcentagem de pureza (URSÚA; GANDIA; SANCHES, 2012).

No processo de eletrólise da água, os elétrons são capturados ou liberados por íons nas superfícies dos eletrodos, em duas semirreações que ocorrem em paralelo. A semirreação de redução ocorre no cátodo, em que os elétrons chegam no eletrodo, através de um circuito externo e o polarizam negativamente, gerando gás hidrogênio. Tal reação é chamada reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

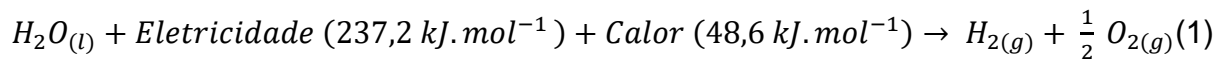
A semirreação de oxidação, ocorre no ânodo, em que há a saída de elétrons pelo circuito externo, o polarizando positivamente e gerando gás oxigênio. Tal reação é nomeada reação de desprendimento de oxigênio (RDO). A Figura 5 esquematiza o processo citado, que mostra uma representação genérica de um eletrolisador (equipamento em que ocorre a eletrólise).

Figura 5- Esquema geral de funcionamento de um eletrolisador.



Fonte: A autora, 2024.

A reação geral da quebra da molécula da água em hidrogênio e oxigênio, suprida por energia elétrica (e térmica) é mostrada na Equação 1.



Como apresentado em (1), a coprodução volumétrica de oxigênio corresponde à metade da produção de hidrogênio. A energia necessária para (1) é a entalpia da reação ΔH . O trabalho mínimo necessário para que a reação ocorra é a variação na energia de Gibbs, ΔG , que deve ser fornecida aos eletrodos na forma de energia elétrica. Além disso, há uma contribuição da energia térmica (Q), que é resultado da temperatura do processo (T) e a mudança da entropia (ΔS) (BUTTLER; SPLIETHOFF, 2018) e (SEBBAHI et al., 2022), como representado na Equação 2:

$$\Delta H = \Delta G + Q = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (2)$$

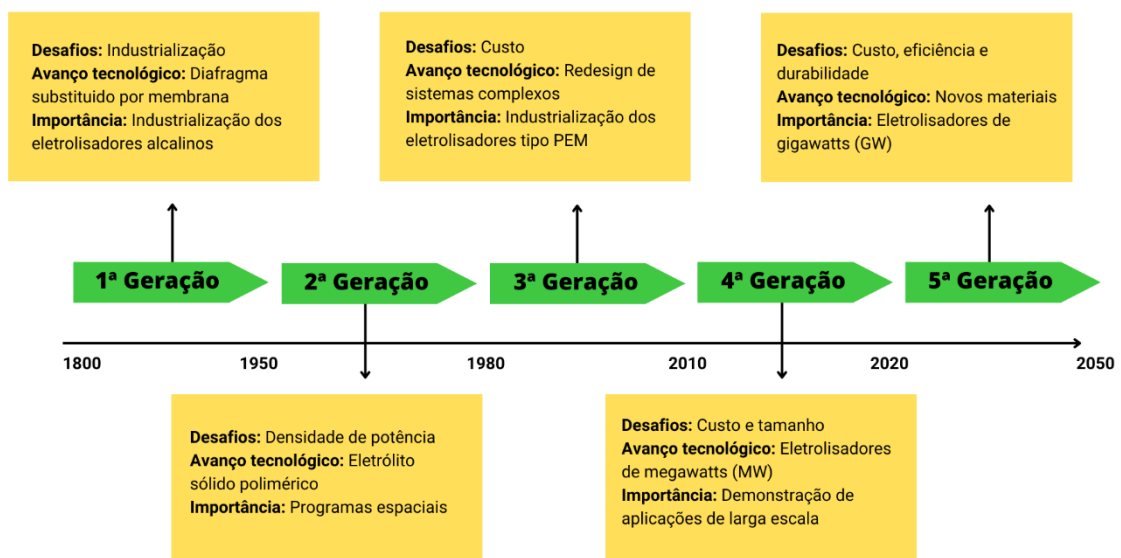
Teoricamente a reação mostrada em (1) requer 1,23 V para separar a água que gera hidrogênio e oxigênio. Porém, experimentalmente o valor passa a 1,48 V, devido a cinética reacional e a resistência ôhmica do eletrólito e dos componentes do eletrolisador (KUMAR; LIM, 2022).

2.3.1 Tecnologia da Eletrólise da Água

A eletrólise da água é uma tecnologia com mais de 230 anos de existência, que deu os primeiros passos em 1789, com os experimentos de Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk. A primeira eletrólise em que se obteve separadamente os gases hidrogênio e oxigênio, ocorreu cerca de uma década depois, realizada por J. Ritter (SEBBAHI et al., 2022).

Desde o século XVIII, as tecnologias de eletrólise da água têm se desenvolvido de modo contínuo. Essa trajetória foi marcada por tendências, que “dividiram” o desenvolvimento dessa tecnologia em cinco grandes gerações (KUMAR; LIM, 2022), como mostrado pela Figura 6.

Figura 6- Avanços na tecnologia da eletrólise.



Fonte: Adaptado de (KUMAR; LIM, 2022)

Como pode se observar na Figura 6, ao passar das gerações, foram desenvolvidos alguns tipos de eletrólise. Atualmente as que estão disponíveis comercialmente são baseadas no tipo de eletrólito e em seu íon trocado, são essas a eletrólise alcalina (OH^-), eletrólise por membrana sólida de eletrólito polimérico (H^+), mais conhecida pela sigla em inglês por (*polymer electrolyte membrane - PEM*) e eletrólise de eletrólito de óxido sólido (O^{2-}), (em inglês, *solid oxide electrolysis cell*) (SAPOUNTZI et al., 2017).

A eletrólise tipo PEM é composta por um conjunto de eletrodos e membrana (membrana entre o cátodo e ânodo), camadas difusoras de gás e placas

terminais. Na eletrólise PEM, os íons H^+ são conduzidos pela membrana polimérica, que possui alta condutividade e que contribui para as altas densidades de corrente e maior eficiência desse tipo de eletrólise. O maior desafio dessa tecnologia é o custo dos materiais utilizados nos componentes da célula (AZAM et al., 2023).

A célula eletrolítica de óxido sólido consiste em três componentes principais: dois eletrodos porosos e um eletrólito cerâmico denso, com capacidade de condução de íons de óxido (O^{2-}). A eletrólise de óxido sólido opera a temperaturas elevadas (entre 600 – 850 °C), para atingir a condutividade iônica necessária. É uma tecnologia com alta eficiência de conversão e disponibilidade de matéria prima, com a possibilidade da integração com sínteses químicas a jusante (HAUCH et al., 2020).

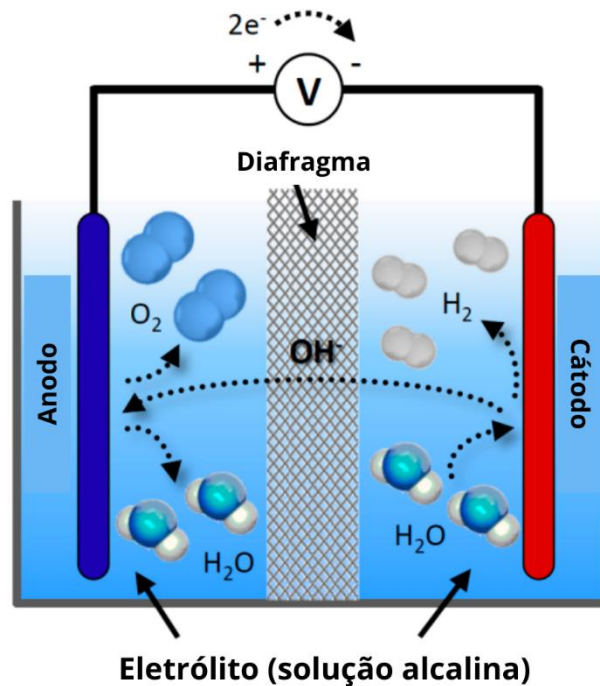
Todas as tecnologias para eletrólise têm seu lugar de atuação, por poderem ser aplicadas em diferentes contextos. Ehlers *et al.* (2023) citam em seu trabalho que a eletrólise de óxido sólido é aplicável a instalações industriais em que haja vapor de alta temperatura disponível. A eletrólise tipo PEM pode ser aplicada a locais em que a área disponível é escassa, por possui instalações compactas e ser mais eficiente (quando comparada a eletrólise alcalina).

As características e desafios da eletrólise alcalina (foco desse trabalho), serão tratadas na seção seguinte.

2.3.1 Eletrólise Alcalina

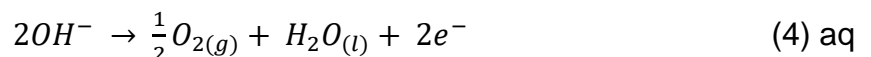
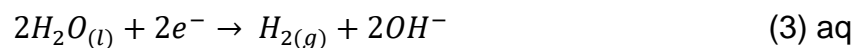
A eletrólise alcalina é uma tecnologia bastante estabelecida e disponível comercialmente, aplicada para a produção de hidrogênio até a escala de megawatts (MW), já no século XX (BUTTLER; SPLIETHOFF, 2018). O layout de um eletrolisador alcalino é mostrado na Figura 7.

Figura 7- Esquema de eletrolisador alcalino.



Fonte: Adaptado de Rodríguez e Amores (2020).

No eletrolisador alcalino, os eletrodos estão imersos em um eletrólito líquido separado por um diafragma. O eletrólito é geralmente uma solução aquosa de KOH a 25-30 % (GREGORIEV et al., 2020). Os processos que ocorrem no eletrolisador alcalino e que são mostrados na Figura 7, estão representados nas Equações 3 e 4 abaixo:



Como mostrado na Equação 3, a água é consumida no lado do cátodo, sendo separada em íons H^+ (que se recombinarão gerando gás hidrogênio) e íons OH^- , que serão transportados até o ânodo, via diafragma. A Equação 4 mostra a reação que ocorre no ânodo, em que os íons OH^- se recombinam formando o oxigênio gasoso, que produz água e libera elétrons, que alimentarão o cátodo via circuito externo.

Além do nível de prontidão tecnológica, a eletrólise alcalina apresenta como vantagens, a elevada pureza do hidrogênio produzido (99,999%), a baixa temperatura de operação e baixo custo relativo. No entanto, essa tecnologia possui

desvantagens como a baixa eficiência (60-70%) em comparação a outras tecnologias de eletrólise, e a densidade de corrente limitada, bem como o meio operacional corrosivo (SEBBAHI et al., 2022).

Portanto, para que o potencial da eletrólise alcalina seja expandido, suas características limitantes devem ser melhoradas. Para isso, vários campos da pesquisa têm se voltado a criação de novos designs de células (como a zero gap), e estudo aprofundado das reações que ocorrem nos eletrodos no processo de eletrólise, a reação de desprendimento de oxigênio e a reação de desprendimento de hidrogênio.

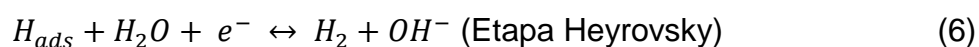
2.4 ELETROCATÁLISE DE HIDROGÊNIO

A eficiência da quebra das ligações das moléculas de água em meio alcalino, depende da atividade catalítica dos eletrocatalisadores utilizados na RDH e RDO. Especificadamente a RDH neste caso, tem ou apresentam uma cinética relativamente lenta, se comparada à que ocorre em solução ácida, exigindo assim um alto sobrepotencial de reação. Assim, o estudo e desenvolvimento de catalisadores para RDH em meio alcalino é de grande importância para redução do consumo de energia (WEI et al., 2018).

2.4.1 Reação de Desprendimento de Hidrogênio em Meio Alcalino

A reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino é uma reação de transferência de dois elétrons, na qual são necessários catalisadores ativos, para que as energias de ativação sejam reduzidas a cada etapa.

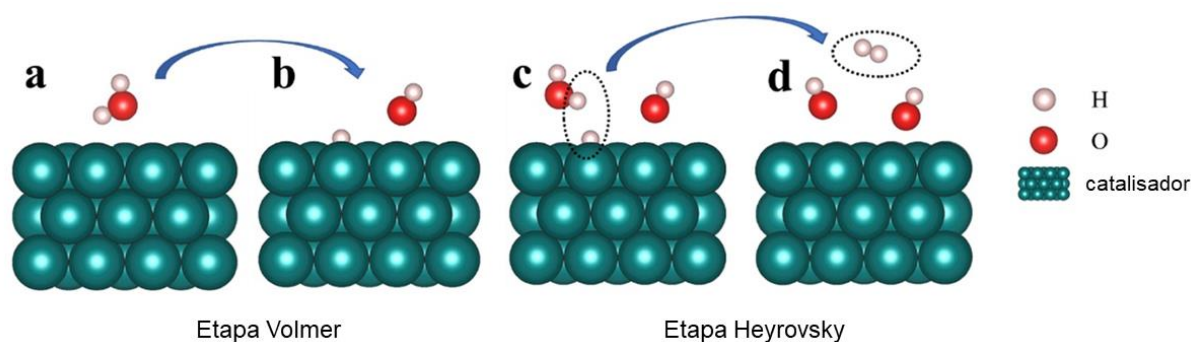
O mecanismo mais aceito para explicar a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino, envolve três etapas de reação (LASIA, 2019) mostradas nas Equações 5, 6, 7, e pode prosseguir através de dois mecanismos reacionais, ou seja, o Volmer-Tafel ou o Volmer-Heyrovsky



Na etapa de Volmer (5) ocorre a divisão de uma molécula de água e

essa reação faradaica gera um átomo de hidrogênio, que é adsorvido em um local livre da superfície do eletrodo, como representado em (a - b) na Figura 8. A formação de hidrogênio (H_2) a partir dos átomos de hidrogênio adsorvidos, pode ocorrer através das etapas Heyrovsky ou Tafel. A etapa Heyrovsky (6) é um processo eletroquímico, em que o H_2 é formado no lado catódico quando um átomo de hidrogênio se liga a um H_{ads} proveniente da etapa Volmer (c – d da Figura 8). Já a formação de H_2 na etapa de Tafel (7), ocorre pela recombinação química de dois H_{ads} , previamente adsorvidos pela superfície do catalisador na etapa Volmer (ĐUROVIČ; HNÁT; BOUZEK, 2021).

Figura 8- Representação esquemática do mecanismo Volmer – Heyrovsky na RDH.



Fonte: Adaptado de (WU et al 2019).

Não há consenso de qual etapa é preferencial na formação de H_2 , porém, é relatado que em sobrepotenciais baixos, o mecanismo para RDH consiste na etapa Volmer seguida por uma etapa paralela de Heyrovsky – Tafel, enquanto que em sobrepotenciais altos, o mecanismo Tafel pouco contribui, e a reação ocorre através do mecanismo Volmer – Heyrovsky.

Os catalisadores que atuam na RDH, são em via de regra, menos eficazes quando atuam em meio alcalino (quando comparados ao meio ácido), devido a etapa Volmer que fornece H_{ads} para as etapas seguintes, que atua no rompimento das ligações H-O-H, e que é considerada a etapa determinante na velocidade do processo global (WEI et al., 2018).

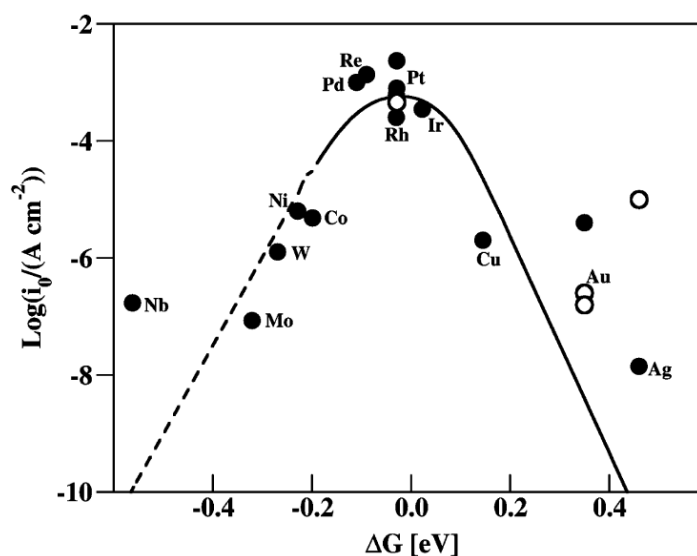
2.4.2 Eletrocatalisadores

Uma ferramenta útil para prever a atividade de um novo eletrocatalisador é a curva de *volcano*. Esta é construída com base no princípio de Sabatier, que afirma que um eletrocatalisador ideal deve ter uma energia de adsorção que não seja nem muito alta nem muito baixa em relação a um intermediário em uma

reação eletrocatalítica (ANGELES-OLVERA et al., 2022). Desse modo, a curva prevê que, os metais com melhor atividade eletrocatalítica estarão no topo da curva.

Quando se trata da atividade do eletrocatalisador em relação a RDH, essa é fortemente influenciada pela força de ligação com o H. Consegue-se prever a atividade de metais puros frente a RDH, com a curva de *volcano*, como pode-se observar na Figura 9.

Figura 9- Curva de *Volcano* para a reação de desprendimento de hidrogênio: densidade de corrente de troca vs energia livre de adsorção com o hidrogênio.



Fonte: (SKÚLASON et al., 2010).

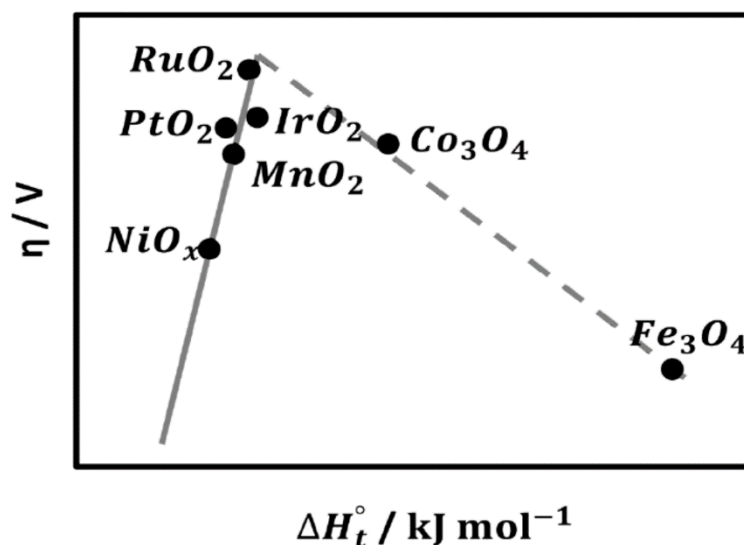
Com as informações da curva, é possível compreender que, os elementos exibidos do lado direito da curva, exibem ligações com o H mais fracas, o que limita a adsorção de átomos de H no sítio catalítico livre do eletrodo. Por outro lado, os elementos representados do lado esquerdo da curva, possuem uma forte ligação com o H, o que impede a criação de uma ligação H-H e subsequente dessorção do H₂ produzido.

A platina e os metais que compõem seu grupo são os melhores eletrocatalisadores para a RDH por possuírem posição intermediária na curva de *Volcano*. O níquel (um dos focos desse trabalho), encontra-se a esquerda da curva, sendo assim um bom eletrocatalisador para promover a dissociação da molécula da água, e adsorver o intermediário reacional H_{ads}, na etapa inicial da RDH (Volmer). Porém, pela alta energia de ligação com o H que apresenta, tem desempenho dificultado na etapa de liberação de H₂ (Heyrovsky).

Além da energia de ligação com o H intermediária, que impacta no sobrepotencial da RDH, segundo Safizadeh, Ghali e Houlachi (2015), algumas características de um eletrocatalisador para a RDH são: baixo desvio de potencial com o tempo, boa estabilidade química e eletroquímica, baixa sensibilidade ao envenenamento por impurezas e a facilidade de preparação com uma relação ao custo/vida útil baixa.

A reação de desprendimento de oxigênio (RDO), possui descritores da taxa de reação diferentes da RDH. Na RDO a relação sobrepotencial *versus* a entalpia de transição de óxido, dada pelo diagrama de *volcano*, é que define os melhores eletrocatalisadores. Pode-se então observar, com a Figura 10, que os melhores materiais eletrocatalíticos para a RDO, são os óxidos de metais nobres, com destaque para o óxido de rutênio (RuO_2) (ANGELES-OLVERA et al., 2022).

Figura 10- Curva de Volcano para a reação de desprendimento de oxigênio: sobrepotencial para a RDO versus a entalpia da transição de óxido.



Fonte: (ANGELES-OLVERA et al., 2022)

2.4.3 Eletrocatalisadores a Base de Níquel

Como já citado, os eletrocatalisadores à base de metais nobres são os eletrocatalisadores mais eficientes para eletrólise da água, sendo a platina (Pt) o material mais eficiente para a RDH e o óxido de rutênio (RuO_2) e de irídio (IrO_2) para a RDO. No entanto, a utilização de metais nobres e suas ligas para eletrólise da água alcalina, não é viável em escala industrial devido aos seus altos custos e escassez.

Como alternativa, ligas e metais de transição, tais como ferro (Fe),

cobalto (Co) e níquel (Ni) são comumente utilizados em eletrocatalisadores para a RDH em meio alcalino.

Entre esses metais, o Ni apresenta uma energia de ligação ao hidrogênio próxima à da Pt, apesar de ter uma menor atividade em relação ao HER. Além disso, o Ni e suas ligas e outros compostos são os materiais mais investigados para aplicação em eletrodos para a RDH em meio alcalino. Isso se deve a excelente resistência a corrosão em meio alcalino, e sua maior estabilidade química frente a outros metais de transição (como ferro e cobalto) (SAFIZADEH et al., 2015).

Vários métodos são utilizados, a fim de diminuir as limitações do Ni como eletrocatalisador para a RDH. Nesse sentido, uma das estratégias largamente estudadas, é da otimização da área de superfície de eletrocatalisadores de níquel, com a utilização do mesmo na forma nanoestruturada. Essa estratégia se baseia no fato das reações eletrocatalíticas ocorrerem na interface eletrodo-eletrólito, ou seja, uma maior área de superfície disponível, devido ao tamanho diminuto das nanopartículas de catalisador gera, portanto, maior número de sítios ativos para reação (ANGELES-OLVERA et al., 2022).

Segundo Ganci et al., (2019) a utilização de eletrocatalisadores nanoestruturados também tem impacto direto na diminuição do sobrepotencial para a RDH, devido ao fato que o quanto menor o tamanho das partículas do eletrocatalisador, maior será a taxa de reação para a eletrólise da água, pois as nanoestruturas facilitam a liberação de bolhas de gás menores devido ao seu menor contato com o eletrocatalisador.

Outra via de abordagem, para otimizar o desempenho de eletrocatalisadores de níquel é combinar tal metal, com outros elementos ou compostos, de modo a combinar propriedades e modular a atividade catalítica do Ni. Estudos já realizados, obtiveram sucesso em produzir, materiais a base de níquel com propriedades eletrocatalíticas aprimoradas, como a funcionalização do Ni com estruturas a base de carbono (DOAN et al., 2021) e a formação de materiais binários e ternários de Ni (DÍEZ et al., 2023).

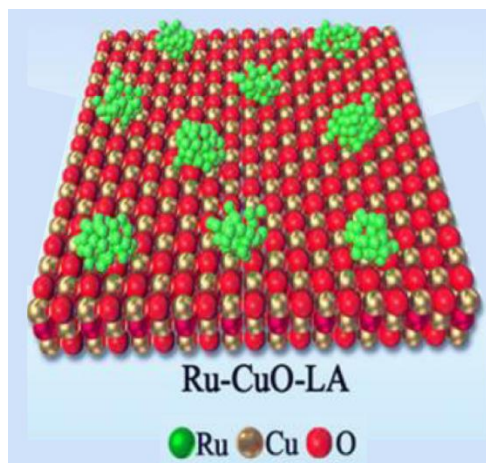
2.4.4 Eletrocatalisadores de Níquel - Rutênio

O rutênio (Ru) na forma de óxido (RuO_2), é um dos melhores materiais eletrocatalíticos da reação de desprendimento de oxigênio (PLEVOVÁ; HNÁT; BOUZEK, 2021). Mais recentemente tem sido visto como uma alternativa mais barata à platina, na catálise da RDH, possuindo energia de ligação com o hidrogênio comparável. Mesmo com *onset* promissor para a RDH em meio alcalino, o rutênio metálico possui baixa energia de adsorção com H_{ads} , o que dificulta a aplicação isolado do mesmo como eletrocatalisador (Anantharaj, 2022).

Trabalhos recentes demonstraram que a presença de Ru na forma de Ru-O, auxilia na regulação das energias de adsorção de H em eletrocatalisadores, que favorece a adsorção e dissociação de água (etapa Volmer), e a combinação e dessorção de hidrogênio na etapa (Heyrovsky).

Zhai et al. (2021) produziram em seu trabalho, nanofolhas de hidróxido duplo com camadas de níquel-ferro defeituosas decoradas com átomos de Ru ($\text{Ru}_1/\text{D-NiFe LDH}$). Como resultado verificaram que o Ru adicionado ao D-NiFe LDH otimiza a regulação favorável das energias de adsorção de H para RDH e promove o acoplamento O–O devido à existência de porções Ru–O. Além disso, o número abundante de sítios ativos, criados pela dispersão do rutênio acelera a cinética de divisão da água, que aumenta as atividades intrínsecas da RDH.

Xu, Chen, Kong (2023) produziram em seu trabalho, eletrocatalisador a base de óxido de cobre (CuO), com clusters de Ru, formando porções de composto coordenado Ru-O-Cu, após síntese seguida de recozimento a baixa temperatura (Figura 11). Como resultado, a capacidade de adsorção e dissociação de água foi aumentada e a capacidade de combinação e dessorção de hidrogênio é promovida foi promovida, proporcionando assim um desempenho eficiente para a RDH.

Figura 11- Eletrocatalisador Ru-CuO.

Fonte: Adaptado de (XU, CHEN KONG, 2023)

A literatura também mostra, que o rutênio pode ser produzido e depositado, na forma de nanopartículas em substrato, de modo relativamente simples. No trabalho de Mahmood et al (2017), nanopartículas de Ru (NPs) decoradas em estrutura de carbono 2D perfurada nitrogenada (C_2N), foram produzidas pela reação do C_2N , em meio precursor de Ru ($RuCl_3$), seguida por redução subsequente com borohidreto de sódio ($NaBH_4$). Os materiais produzidos apresentaram ótima atividade frente a RDH, com baixo sobrepotencial associado e boa estabilidade em meio reacional.

Além disso, recentemente, Zuo et al. (2023), demonstraram de modo prático que tiveram sucesso em projetar um cátodo econômico para eletrolise alcalina, baseado em nanopartículas de Ru eletrodepositadas em nanoplacas de cobre cultivadas em malhas metálicas. Esse apresentou alta densidade de corrente de $1 A cm^{-2}$ a 1,69 V, estabilidade e baixo custo relativo, custo total de produção de US\$ 2,09/kg H_2 está previsto para uma planta de 1 MW (vida útil de 30 anos). Desse modo, os autores demonstraram que o uso de uma pequena quantidade de Ru em materiais catódicos, é uma estratégia promissora para a melhora do rendimento de eletrolisadores alcalinos.

Dentro do contexto citado, acredita-se que a adição de pequenas porcentagens em massa de Ru à superfície de Ni nanoparticulado, pode ser promissora, o que leva em conta que as características eletrocatalíticas do Ru/porções de RuO , podem modular a atividade catalítica do Ni, frente a RDH em meio

alcalino no que tange ao sobrepotencial de reação.

Diante do exposto, o presente trabalho objetivou produzir nanopartículas de níquel e realizar procedimento de deposição de pequenas porções de rutênio sobre as mesmas, e posteriormente avaliar a influência do Ru sobre o Ni frente ao sobrepotencial para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes e Soluções

Para o desenvolvimento do trabalho utilizou-se os seguintes reagentes e materiais (Tabela 3):

Tabela 3- Reagentes e materiais utilizados, com grau de pureza e procedência.

Reagentes	Grau de pureza	Procedência
Cloreto de níquel (II) - (NiCl ₂)	98%	Sigma-Aldrich
Cloreto de rutênio (III) – (RuCl ₃ x H ₂ O)	99,9%	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico anidro – (C ₆ H ₈ O ₇)	99,5%	LS Chemicals
Hidróxido de sódio – (NaOH)	98%	Dinâmica
Borohidreto de sódio - (NaBH ₄)	96%	Sigma-Aldrich
Isopropanol – (C ₃ H ₈ O)	100%	Casa Americana
Etanol – (C ₂ H ₆ O)	99,8%	Biotec
Nafion [®]	5% em mistura de alcoóis alifáticos e água	Sigma-Aldrich
Filtro de membrana de politetrafluoretileno - (PTFE)	-	Sartorius Stedim

Fonte: A autora, 2024.

Cabe ressaltar, que todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água purificada no sistema Milli-Q[®] (água ultrapura).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo Dos Catalisadores

Os procedimentos para o preparo dos catalisadores a seguir descritos, foram realizados no Laboratório de Testes Eletroquímicos, do Centro de Tecnologias de Hidrogênio, da Fundação Parque Tecnológico Itaipu.

Nessa etapa visou-se obter inicialmente níquel (Ni) nanoparticulado, e a partir deste, realizar procedimento que depositasse pequenas quantidades de rutênio (Ru), na superfície das nanopartículas de níquel (Ni-NP).

3.2.1.1 Síntese das nanopartículas de níquel

Com a finalidade de obter 200 mg de nanopartículas de níquel por sequência, foi utilizado o método de redução com borohidreto de sódio (agente redutor) na presença de ácido cítrico (agente estabilizante) (KUMAR; BHATTACHARYYA, 2017) e (KHANNA et al., 2009). Para isso, preparou-se inicialmente uma solução precursora, composta de 450 mg de cloreto de níquel em 200 mL de solução 1:1 de água / isopropanol. Foi então adicionado à solução preparada, 300 mg de ácido cítrico. A solução foi então aquecida a 60 °C e permaneceu sob agitação por 15 minutos. Na sequência, adicionou-se à solução 500 mg de borohidreto de sódio diluído em 10 mL de solução 1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio. A solução então foi vedada com auxílio de um parafilme e permaneceu sob aquecimento e sob agitação por 120 minutos.

Após o resfriamento do material formado, foi realizado processo de filtração a vácuo do mesmo, utilizando-se filtro de membrana de PTFE. Após a primeira filtração, o material retido pelo filtro foi lavado duas vezes em água Milli-Q® e duas vezes em etanol, com filtrações subsequentes a cada lavagem. Concluído o procedimento, o material foi levado à estufa a 60 °C por 14 horas para secagem, e após isso, foi retirado da membrana, macerado manualmente em almofariz de ágata e alocado em recipiente para o próximo procedimento.

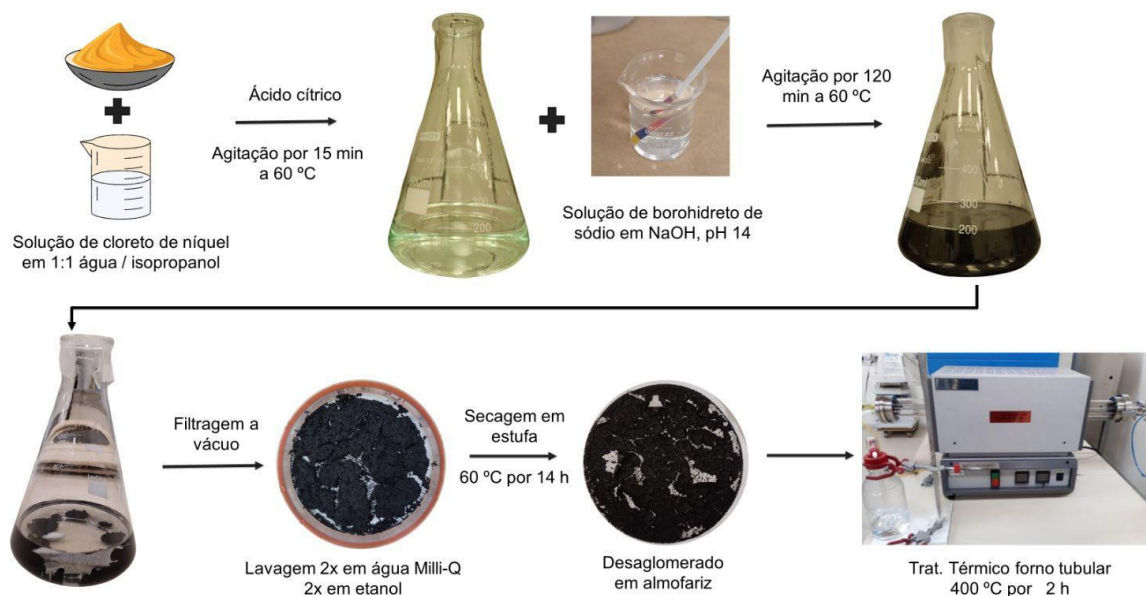
Com base na experiência de trabalho anterior (SOARES, 2019), em que se verificou a formação de óxidos, em níquel processado em condições ambiente, optou-se pela realização de tratamento térmico (TT) sob atmosfera redutora. Tal tratamento, também foi realizado como complemento na remoção de possíveis resíduos da síntese.

O tratamento térmico foi realizado em forno tubular (ANALÓGICA – AN1031) à 400 °C, por 2 horas, sob atmosfera de 3% de hidrogênio em argônio (3% H₂/Ar), com o material acondicionado em cadinho de quartzo. A temperatura do TT foi selecionada de modo a não promover a sinterização do níquel, que pode ocorrer a temperaturas inferiores a 500 °C, em níquel nanoestruturado (SOARES, 2019). Também para promover a redução de possíveis óxidos e a decomposição do provável resíduo de síntese, citrato de sódio.

Findado o tratamento térmico, o material foi alocado em um recipiente

e guardado em um dessecador para a posterior utilização. A Figura 12 apresenta um fluxograma dos procedimentos seguidos para a síntese das nanopartículas de níquel.

Figura 12- Procedimentos seguidos para a fabricação das Ni-NP



Fonte: A autora, 2024.

3.2.1.2 Deposição do rutênio sobre as partículas de níquel

Para a produção dos catalisadores Rux@Ni, em que pequenas quantidades de Ru são ancoradas (suportadas) nas Ni-NP de modo similar ao mostrado na Figura 11, foi utilizado método de redução por borohidreto de sódio com a adição de estabilizante (ácido cítrico), adaptado de (MAHMOOD et al., 2017)².

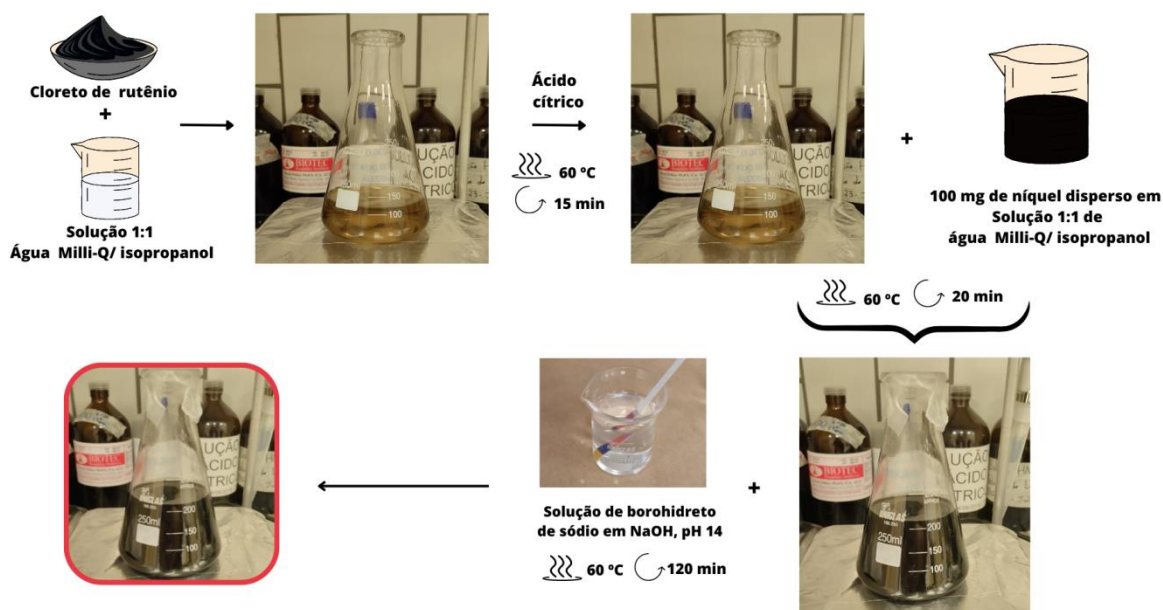
Neste método, foi preparada uma suspensão com 100 mg de nanopartículas de níquel (previamente preparadas) em uma solução isopropanol-água (1:1). A esta foi adicionada solução precursora de cloreto de rutênio (em 1:1 de isopropanol-água), previamente estabilizada com ácido cítrico a 60 °C por 15 minutos. A suspensão contendo a solução precursora foi mantida sob agitação, com auxílio de barra magnética por 20 minutos. Cabe ressaltar que a quantidade em massa de precursor (RuCl_3) e do estabilizante (ácido cítrico), foi adicionada levando-se em conta a carga em massa desejada para o catalisador, como pode-se verificar na Tabela 4.

Tabela 4- Quantidade em mols dos reagentes para cada material Ru / Ni.

Proporção de Ru (% em mols)	RuCl ₃ (mg)	Estabilizante (mg)	Agente redutor (mg)
0,5	1,8	1,1	1,7
1,0	3,6	2,2	3,4
2,5	9,0	5,5	8,5
5,0	18,0	11,5	17,4

Fonte: A autora, 2024.

Por fim, adicionou-se a solução a massa requerida de borohidreto de sódio diluído em NaOH 1 mol L⁻¹, também calculado conforme a proporção em mols de rutênio pretendida, para o catalisador (conforme Tabela 4). A solução foi então vedada com auxílio de parafilme e permaneceu sob aquecimento e sob agitação por 120 minutos. O procedimento descrito é apresentado na Figura 13.

Figura 13- Procedimentos seguidos na deposição do Ru sob as Ni-NP.

Fonte: A autora, 2023.

O material preparado, após o esfriamento natural, foi filtrado, lavado, seco e passou por tratamento térmico, de modo semelhante ao descrito na seção 3.2.1.1. Ao término da síntese dos catalisadores, esses foram nomeados conforme o mostrado na Tabela 5.

Tabela 5- Nomenclatura dos catalisadores sintetizados.

Nome da amostra	Ni (%)	Ru (%)
Ni-NP	100	-
Ru0.5@Ni	99,5	0,5
Ru1@Ni	99	1
Ru2.5@Ni	97,5	2,5
Ru5@Ni	95	5

Fonte: A autora, 2024.

3.2.2 Caracterização Física Dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX). Tais caracterizações, foram realizadas com intuito de obter informações acerca da composição catalisadores, morfologia e tamanho médio de cristalito. Os procedimentos citados foram desenvolvidos no Laboratório Interdisciplinar em Ciências Físicas, e no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, ambos pertencentes à UNILA, *Campus* PTI.

3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização superficial de materiais, que gera imagens em alta resolução e que possibilita a determinação da morfologia dos mesmos, em detalhes submicrométricos (SANTOS, 2009).

Realizou-se então análise da morfologia dos catalisadores sintetizados, utilizando-se microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO-MA10, operando com tensão do feixe de elétrons de 15 kV. O microscópio eletrônico de varredura utilizado na obtenção das imagens é mostrado na Figura 14.

Figura 14- Microscópio eletrônico de varredura



Fonte: A autora, 2024.

As imagens foram obtidas com as amostras preparadas de duas formas: a partir dos eletrocatalisadores em pó e em suspensão aquosa. As amostras na forma de pó foram analisadas, com a disposição das mesmas sobre fita de carbono e em uma faixa de magnificação entre 500 e 20.000 vezes.

A análise das amostras na forma de suspensão, surgiu da necessidade de analisar a morfologia dos eletrocatalisadores, da mesma forma com que os mesmos foram dispostos para os testes eletroquímicos. Diante disso, foram preparadas suspensões a partir de 2 mg dos catalisadores em 4 mL de solução água Milli-Q / isopropanol 3:1. Então, uma alíquota de 10 μ L das suspensões, foi colocada sobre substrato de mica (fixada no porta amostra com fita de carbono). As extremidades do substrato de mica foram isoladas com de fita de cobre.

Por fim, as amostras preparadas a partir das suspensões, foram recobertas por camada de liga metálica composta por ouro-paládio, via *sputtering*, técnica de deposição física de materiais, em que fina camada do material desejado é depositada utilizando-se um gás ionizado (plasma). Tal procedimento foi realizado, com intuito de aumentar a condutividade das amostras e obter imagens com melhor resolução.

3.3.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

As composições atômicas dos catalisadores foram obtidas via por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), com auxílio do equipamento acoplado ao MEV. Na técnica citada, a interação entre os feixes de elétrons e amostra, resulta na emissão de raios X característicos da estrutura atômica de cada elemento. Assim, é possível obter-se microanálise elementar e mapear elementos na superfície dos materiais de interesse, determinando semiquantitativamente a composição dos catalisadores e que verificada eficácia do método de síntese.

As análises via EDX, dos eletrocatalisadores sintetizados foram realizadas com os mesmos na forma de pó, em triplicata, sob em fita de carbono,

3.2.2.3 Difração de raios X (DRX)

Ao incidir um feixe de raios X em um material, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que está na trajetória do feixe (CALLISTER, RETHWISCH, 2015, p. 64-65). Uma das condições necessárias, para que ocorra a difração de raios X em um arranjo periódico de átomos, é que essas satisfaçam a Lei de Bragg, tal que estabelece a relação entre o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. A Equação 8 apresenta a Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (8)$$

Sendo, n um número inteiro, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar, e θ o ângulo de difração.

Com os dados obtidos com os difratogramas de raios X e a Equação de Scherrer (9), calculou-se o tamanho médio de cristalito dos materiais. Assume-se que a morfologia das partículas dos materiais sintetizados é aproximadamente esférica:

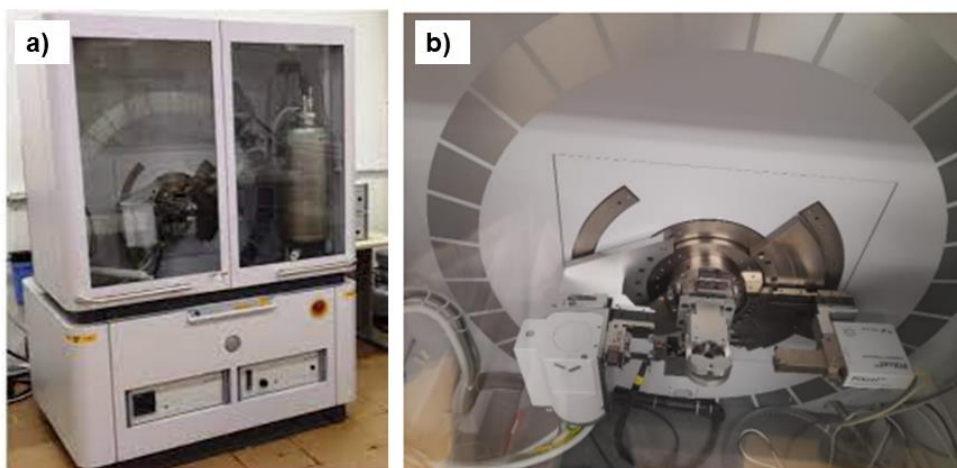
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (9)$$

Em que D representa o tamanho médio do cristalito, K é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,9 para partículas aproximadamente esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, valor referente à radiação característica principal emitida pelo cobre), θ é a metade do ângulo de difração e β é a contribuição dada pelo

tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos.

Para a análise de difração de raios X das amostras, foi utilizado o difratômetro PANalytical, modelo Empyrean ilustrado na Figura 15, operando com 40 kV de potencial e 20 mA de corrente. As amostras foram analisadas em módulo de varredura contínua de 5° a 100° (2θ) com radiação de cobre.

Figura 15- (a) Difratômetro. (b) Detalhe do porta amostras no equipamento.



Fonte: A autora, 2024.

3.2.3 Experimentos Eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos a seguir descritos foram realizados no Laboratório de Testes Eletroquímicos do (CDT – PTI) e no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da UNILA.

3.2.3.1 Preparo dos eletrodos de disco rotatório (EDR)

No eletrodo de disco rotatório (EDR) o eletrodo metálico é embutido em um material isolante, sendo que uma das faces ficará em contato com a solução. O EDR é submetido a velocidade de rotação controlada e constante. O movimento rotatório, estabelece um fluxo convectivo que permite a homogeneização da solução e expulsando bolhas de hidrogênio formadas sob a superfície (SALGADO, 2001).

Tendo em vista os experimentos eletroquímicos em que serão utilizados os catalisadores sintetizados, foram fabricados pela equipe técnica do CDT – PTI, eletrodos para encaixe em sistema rotatório.

Para tal, tarugo de níquel (níquel comercial 201, 99,5% - HAVER & BOECKER) de 5 mm de diâmetro (área de secção transversal de 0,196 cm²), foi embutido em teflon, e soldado com auxílio de solda a plasma, em rosca (tipo fêmea) de aço inoxidável, para garantir contato elétrico e encaixe ao sistema de rotação. Os eletrodos fabricados são mostrados na Figura 16.

Figura 16- Eletrodos de disco rotatório.



Fonte: A autora, 2024.

Após a fabricação dos eletrodos de disco rotatório (EDR), verificou-se a necessidade de nivelar a superfície dos mesmos, desse modo estes foram lixados, com lixas de granulometria crescente de 600, 800, 1200 e 2500 mesh, até verificar-se o nivelamento da superfície. Com intuito de minimizar a rugosidade deixada na superfície dos eletrodos, sequencialmente foi realizado polimento da superfície dos mesmos, utilizando-se alumina em granulações decrescentes de 1, 0,3 e 0,05 μm , em feltro próprio para polimento, até que a superfície se mostrasse espelhada. A superfície de níquel metálico, preparado nessa etapa, será utilizada como substrato dos eletrocatalisadores sintetizados, nos ensaios eletroquímicos.

3.2.3.2 Método de preparo dos eletrodos de trabalho

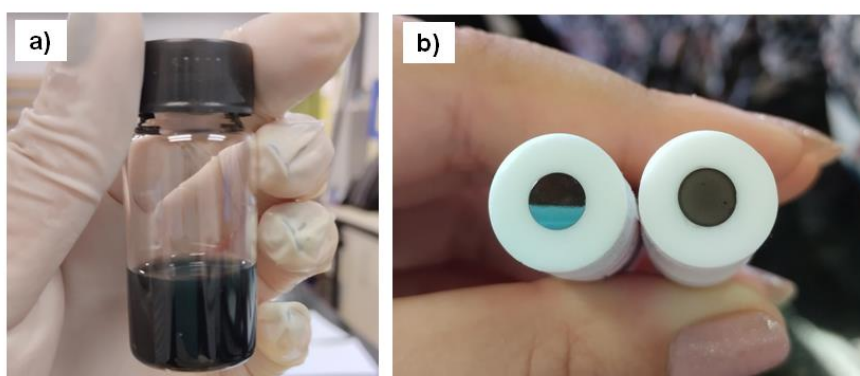
Diferentes metodologias de preparo da superfície de substratos metálicos são relatadas na literatura (BORGES, 2009; FREITAS, 2009), consistindo em resumo, em uma combinação de pré - tratamentos mecânicos, químicos e eletroquímicos. A variação parâmetros em tais tratamentos, impacta diretamente na qualidade da superfície do substrato, podendo promover oscilações na rugosidade e na atividade catalítica. Assim, tais metodologias devem ser combinadas e trabalhadas de modo a garantir que a superfície do substrato seja reproduzível.

Assim, no presente trabalho utilizou-se metodologia adaptada de (CANTANE, 2009) para o preparo do substrato de níquel e de (DIÉZ et al., 2023) para fixação das partículas do eletrocatalisadores produzidos, sobre o substrato preparado. Inicialmente realizou-se tratamento de limpeza mecânica, que consistiu no polimento manual dos substratos (eletrodos) com suspensão de alumina em diferentes granulações (0,05, 0,3 e 3 μm). Após o polimento os eletrodos foram imersos em água Milli-Q[®] e ultrassonicados por 15 minutos, repetiu-se o processo duas vezes. Por fim, foram imersos em isopropanol e ultrassonicados por 15 minutos, repetiu-se o processo duas vezes.

Posteriormente, os eletrodos foram submetidos a tratamento eletroquímico, por meio de ciclos voltamétricos com velocidade de varredura elevada (100 mV s^{-1}) em solução eletrolítica de NaOH 1 mol L^{-1} . Durante todos os processos citados, o eletrodo se manteve úmido, de modo que sua superfície estivesse protegida do ar atmosférico.

Para a preparação da camada catalítica, foram fabricadas suspensões aquosas dos catalisadores por dispersão em banho ultrassom, com a seguinte composição: 2 mg de catalisador, 4 mL de solução 3:1 de água / isopropanol e 50 μL de Nafion[®]. Uma alíquota de 30 μL da suspensão foi pipetada e colocada sob o substrato, em seguida, o solvente presente na suspensão foi evaporado com auxílio de um dessecador. Desse modo gerou-se uma carga em massa de catalisador depositada sobre o substrato, igual a $0,61 \mu\text{g cm}^{-2}$. A Figura 17 mostra em (a) a suspensão produzida com um dos catalisadores e em (b) mostra o aspecto do eletrodo antes e após a deposição da camada de catalisador.

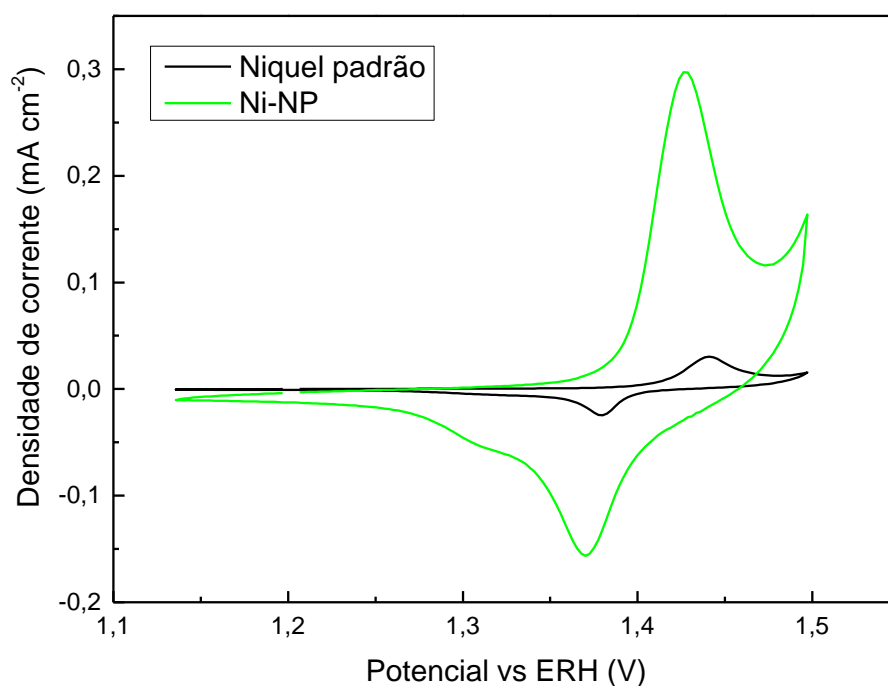
Figura 17- (a) Suspensão produzida a partir de um dos catalisadores; (b) à esquerda: aspecto do eletrodo sem a camada de catalisador, à direita: eletrodo com a camada de catalisador



Fonte: A autora, 2024.

A Figura 18 mostra voltamogramas cíclicos do substrato com camada de Ni-NP depositada (em verde) e do Ni liso (em preto) a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Nota-se que a contribuição do substrato, quanto a densidade de corrente é mínima em relação ao Ni-NP.

Figura 18- Voltamogramas cíclicos do Ni liso (em preto) e do Ni-NP (em verde), em 1 mol L^{-1} de NaOH a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

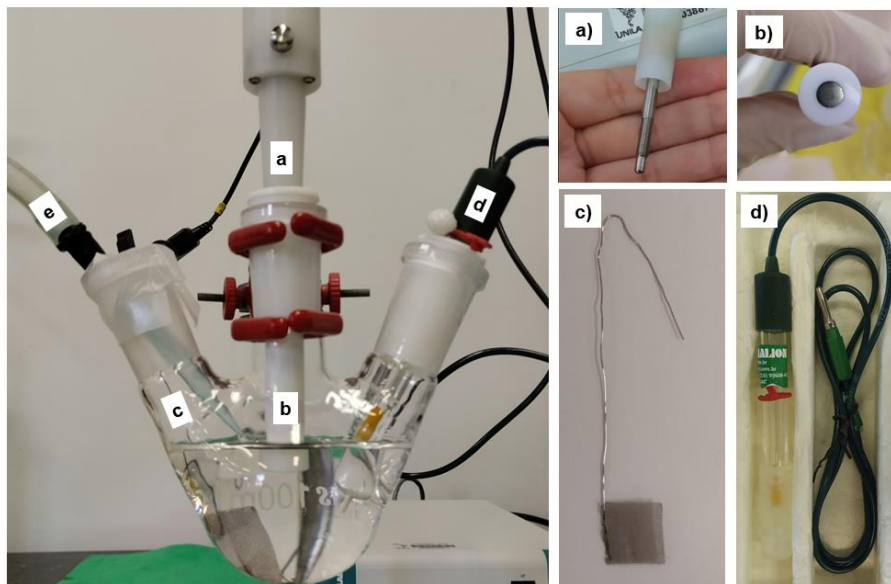


Fonte: A autora, 2023.

3.2.3.3 Configuração da célula eletroquímica

Para os experimentos eletroquímicos utiliza-se os eletrodos com a camada catalítica depositada em uma célula eletroquímica de três eletrodos, com capacidade para 100 mL de eletrólito. A célula eletroquímica é mostrada na Figura 19.

Figura 19- Célula eletroquímica. (a) Encaixe do sistema rotativo; (b) EDR com a camada de catalisador depositada; (c) contra eletrodo; (d) eletrodo de referência; (e) entrada de gás.



Fonte: A autora, 2024.

O eletrodo com camada catalítica depositada (Figura 19 – b), foi utilizado como eletrodo de trabalho (ET) em duas configurações: medidas estacionárias e rotativas, para estudos com rotação, o eletrodo foi rosqueado ao encaixe do sistema (Figura 19 – a). Foi utilizado um eletrodo de mercúrio / óxido de mercúrio (Hg/HgO) como eletrodo de referência (ER) mostrado na (Figura 19 – d) e como eletrodo secundário (contra-eletrodo), foi utilizado uma tela de níquel (Figura 19 –d).

O eletrólito suporte utilizado para as medidas foi NaOH 1 mol L⁻¹, a fim de simular as condições de operação de um eletrolisador alcalino. Anteriormente a cada teste foi borbulhado gás inerte (Ar ou N₂) por 20 min, a fim de remover o O₂ presente no eletrólito, o gás inerte foi mantido sob circulação acima da superfície do eletrólito durante toda duração dos testes.

3.2.3.4 Avaliação do desempenho dos catalisadores sintetizados

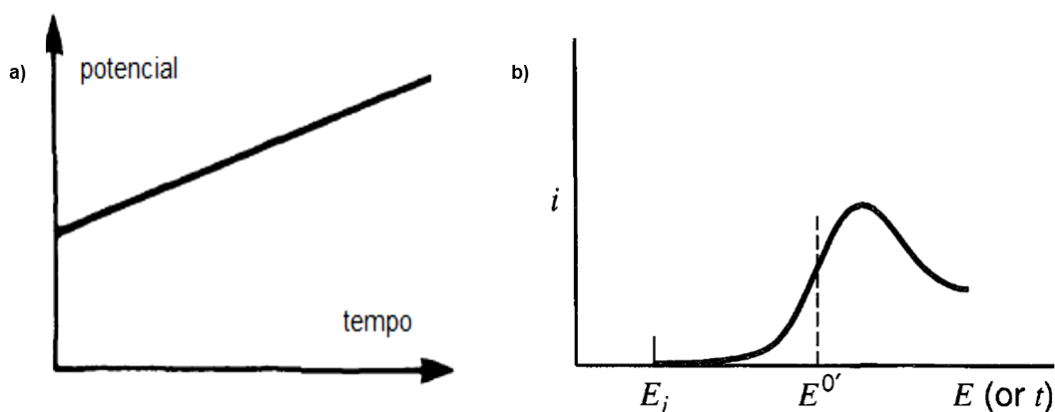
Como já citado, a avaliação do desempenho de um catalisador para a divisão eletrocatalítica da água é baseada em diversos fatores, tais como atividade, estabilidade e eficiência. Segundo Shan, Lu e Zhong (2021), o sobrepotencial é um descritor muito importante para avaliar a atividade de eletrocatalisadores. Ainda segundo os autores, o valor de sobrepotencial correspondente à densidade de corrente de 10 mA cm⁻², pode ser utilizado para comparar as atividades entre

diferentes catalisadores.

No presente trabalho, utilizou-se duas técnicas eletroquímicas afim de determinar a atividade e características dos eletrocatalisadores produzidos: a voltametria de varredura linear (VVL), em que se estudou o sobrepotencial associado a RDH, e a voltametria cíclica (VC), em que se estudou os processos redox característicos dos eletrocatalisadores.

A voltametria de varredura linear é um método experimental em que o potencial (E) aplicado no eletrodo de trabalho (ET), varia linearmente com o tempo (t), como é exemplificado pela Figura 20a, com uma taxa de varredura ($v = dE/dT$) (BARD; INZELT; SCHOLZ, 2008). A corrente (i) versus o potencial (E), característica da técnica, é mostrada na Figura 20b. Nessa nota-se que a varredura tem início em um potencial positivo (E^0), em que é característico a obtenção de correntes não faradaicas. Quando o potencial do eletrodo atinge as proximidades do potencial padrão (E^0), inicia-se o processo de redução e a corrente começa a fluir, até o esgotamento das espécies reagentes na interface (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 20- (a) Relação entre o potencial e o tempo na voltametria de varredura linear e (b) Perfil característico de uma curva de voltametria de varredura linear.



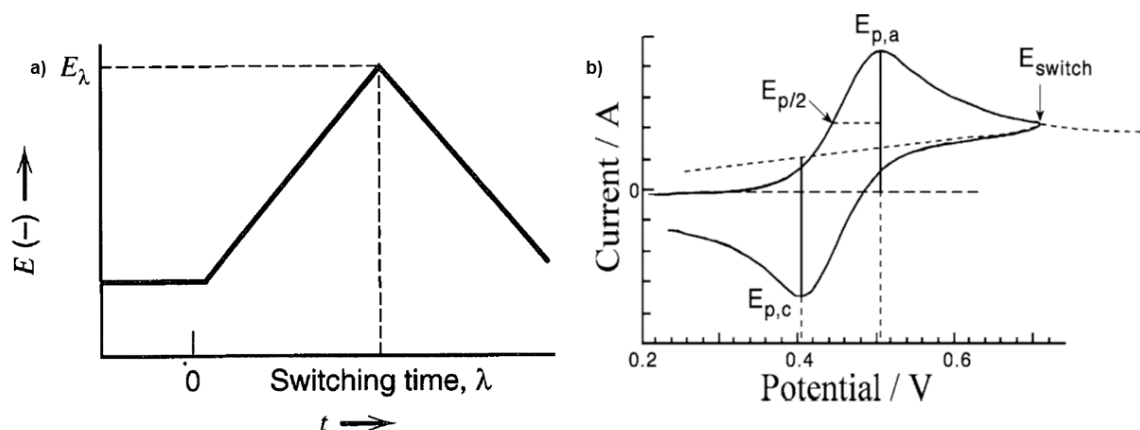
Fonte: (PACHECO et al., 2013) e (BARD; FAULKNER, 2001).

A voltametria cíclica é uma técnica comumente utilizada na coleta de informações qualitativas sobre processos eletroquímicos. Com essa técnica é possível obter informações acerca da reatividade de novos materiais e compostos ou estudar as reações que ocorrem na interface eletrodo – eletrólito (BARD; INZELT; SCHOLZ, 2008). Nesse tipo de voltametria, é realizada a medição da resposta de corrente de um eletrodo a um ciclo de potencial crescente e decrescente linearmente, como pode-

se observar na Figura 21a.

O experimento geralmente é iniciado em um potencial onde nenhum processo ocorre, 0,2 V no gráfico (Figura 21b) e o potencial é varrido com uma taxa de varredura fixa para o potencial de comutação (0,7 V no gráfico). Quando um composto eletroquimicamente ativo é presente na fase de solução, um pico de corrente anódica em potencial $E_{p,a}$ é detectado com a corrente de pico $I_{p,a}$. Quando o potencial é varrido de volta durante a varredura reversa, um pico de corrente adicional ($E_{p,c}$) pode ser observado com uma corrente de pico catódica $I_{p,c}$ (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 21- a) Relação entre o potencial e o tempo na voltametria cíclica e (b) Perfil e parâmetros característicos de uma curva de voltametria cíclica.



Fonte: (BARD; INZELT; SCHOLZ, 2008) e (BARD; FAULKNER, 2001).

Para a realização dos testes citados utilizou-se potenciostato / galvanostato (Metrohm Autolab PSGTAT 302N) juntamente ao software nova V2.1 para aquisição de dados. A organização do procedimento experimental, utilizado na caracterização eletroquímica dos catalisadores, é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6- Procedimento experimental adotado nos testes eletroquímicos.

Técnica	Intervalos de potencial (V vs Hg/HgO)	Velocidade de varredura (mV s^{-1})	Número de ciclos	Velocidade de rotação (rpm)
VC	- 0,876 – 0,2	2	5	-
VVL	-1,2 – 0,2		-	1600
VC	0,2 – 0,56		5	-
VVL	-1,2 – 0,2		-	1600

Fonte: A autora, 2024.

Iniciou-se o procedimento realizando-se VC, em janela de potencial onde não ocorrem processos faradaicos (região da dupla camada elétrica), de modo a avaliar o comportamento dos catalisadores sob essa condição. Sequencialmente, realizou-se a primeira obtenção de curvas de VVL sob rotação, nessas o desempenho dos eletrocatalisadores frente RDH foi avaliado.

Após a primeira obtenção dos dados referentes a atividade dos eletrocatalisadores frente a RDH, foi então realizado segundo ciclo de VC, em intervalo de potencial característico para a ocorrência de reações de oxirredução do níquel (SOARES, 2019). Após a ciclagem dos catalisadores via VC, realizou-se novamente a VVL nos mesmos, de modo a observar se, a varredura dos eletrodos em altos potenciais, influenciaria no desempenho dos mesmos frente a RDH.

Cabe-se ressaltar, que o potencial medido com o eletrodo de referência de Hg/HgO foi convertido ao do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), a partir da Equação 10 (KAWASHIMA et al, 2023):

$$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + (0,0592 \times pH) + E_{Hg/HgO(1M NaOH)}^{real} \quad (10)$$

no qual, E_{ERH} = potencial convertido vs. ERH; $E_{Hg/HgO(1M NaOH)}^{real}$ = 0,108V a 25°C e $E_{Hg/HgO}$ = é o potencial experimental medido contra o eletrodo de referência de Hg/HgO.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DA METODOLOGIA DE SÍNTESE

4.1.1 Influência do Tratamento Térmico Nas Características do Ni-NP

Como citado na sessão 3.2.1.1, após a síntese das nanopartículas de níquel, foi realizado tratamento térmico nas mesmas, com intuito de minimizar a presença de óxidos e auxiliar a remoção de resíduos de síntese.

O espectro obtido via EDX, para o Ni-NP antes do tratamento térmico, pode ser visto na Figura 22. Com este, observa-se a presença de sódio, esse que pode ser proveniente de resíduos dos reagentes utilizados na síntese.

Figura 22- Espectro do Ni sem tratamento térmico.



Fonte: A autora, 2024.

A Figura 23 mostra o espectro do Ni-NP, após o tratamento térmico. Nota-se no mesmo a ausência de sódio. Com isso, inferiu-se que o sódio proveniente da solução de NaOH, utilizada na síntese, foi removido após os procedimentos de lavagem e tratamento térmico. O oxigênio presente no espectro, pode ser proveniente das condições da medida e também de óxidos formados durante o processo de síntese e que não foram removidos pelo tratamento térmico.

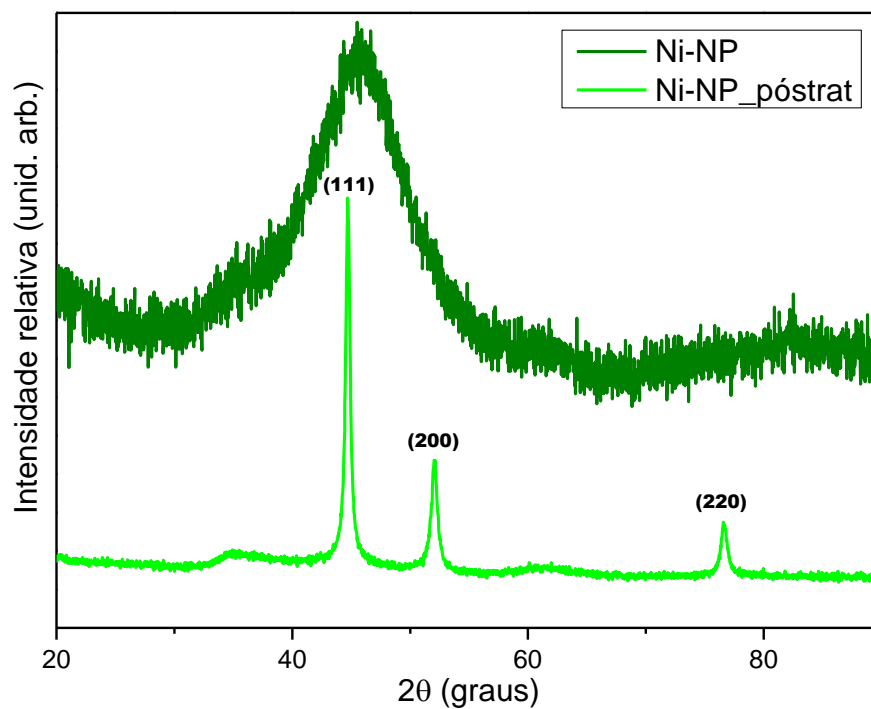
Figura 23- Espectro do Ni com tratamento térmico.



Fonte: A autora, 2024.

Os difratogramas de raios X para o Ni-NP antes (em verde escuro) e após tratamento térmico (em verde claro) são mostrados na Figura 24. Nos difratogramas de raios X pode-se observar que o TT impactou nos resultados obtidos.

Figura 24- Difratogramas do Ni-NP antes (verde escuro) e após tratamento térmico (verde claro).



Fonte: A autora, 2024.

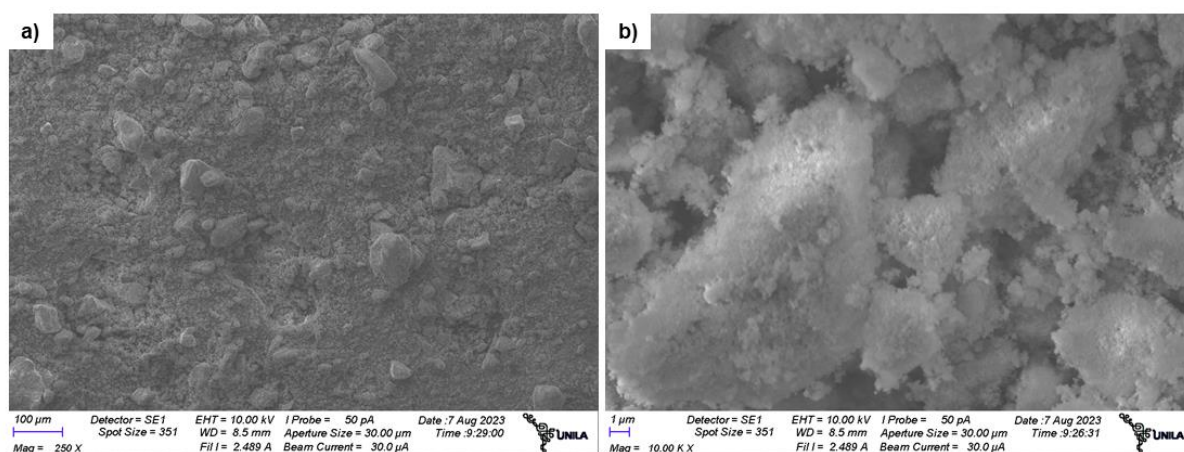
No difratograma obtido para o Ni-NP sem tratamento térmico, verificou-se a presença de um -pico de difração largo com um máximo em $\sim 44,7^\circ$ (2θ).

Perfil semelhante foi observado no trabalho de Khana et al (2009), no qual níquel nanoparticulado é sintetizado por processo de redução com borohidreto de sódio. Já no difratograma obtido para o Ni-NP após o tratamento térmico, verificou-se a presença dos picos em orientações cristalográficas preferenciais (111), (200) e (220), característicos para o Ni em estrutura cristalina tipo cubica de face centrada (CFC), conforme ficha cristalográfica n°. 36676 da *Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*). Neste caso, o tratamento térmico foi suficiente para induzir a cristalização do Ni-NP. Com isso, os materiais sintetizados posteriormente estão associados a etapa de tratamento térmico (TT).

4.1.2 Estudo da Morfologia, Composição e Estrutura dos Eletrocatalisadores

A morfologia dos catalisadores foi avaliada a partir de imagens obtidas por MEV. Inicialmente, observou-se o Ni-NP na forma de pó, em suspensão e, posteriormente, os catalisadores contendo rutênio. Na Figura 25, o Ni-NP na forma de pó é mostrado sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X. As imagens de Ni-NP apresentam aglomerados com tamanhos compreendidos de a 2 a 100 μm , que quando ampliadas (magnificação de 10000x), mostram um conjunto de aglomerados menores interconectados.

Figura 25- Micrografias do Ni-NP, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X.

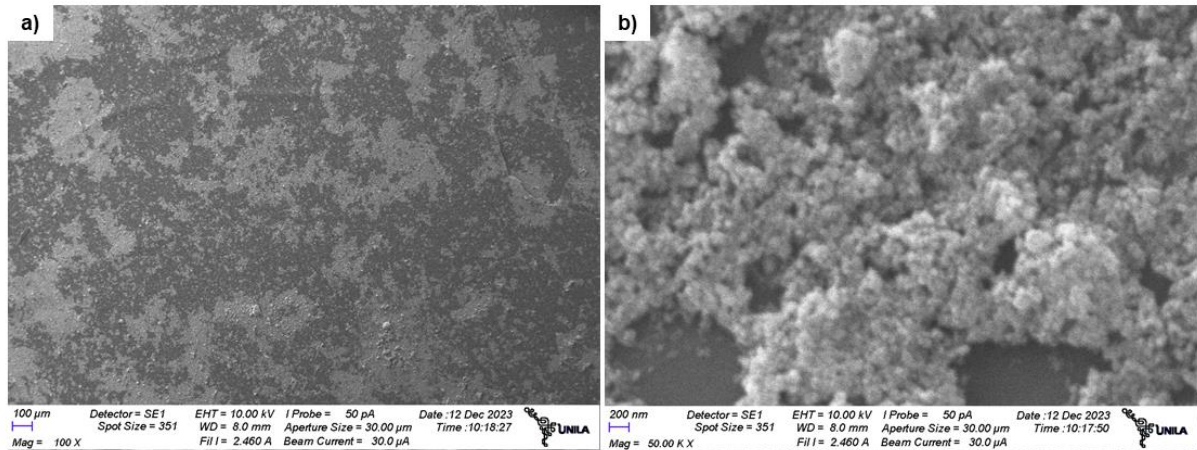


Fonte: A autora, 2024.

Dado a aplicação dos eletrocatalisadores, para os testes eletroquímicos, que se dará na forma de deposição de camada ultrafina, realizou-se MEV dos eletrocatalisadores na forma de suspensão aquosa. A Figura 26 mostra as imagens por MEV, obtidas a partir de amostra de Ni-NP na forma de suspensão, sob magnificações de (a) 100X e (b) 50000X. Com estas foi possível determinar que o

material é constituído de aglomerados de nanopartículas, com as nanopartículas com tamanho estimado entre 70 – 90 nm, resultado esse que leva a comprovar a eficiência do procedimento de síntese na obtenção de nanomaterial.

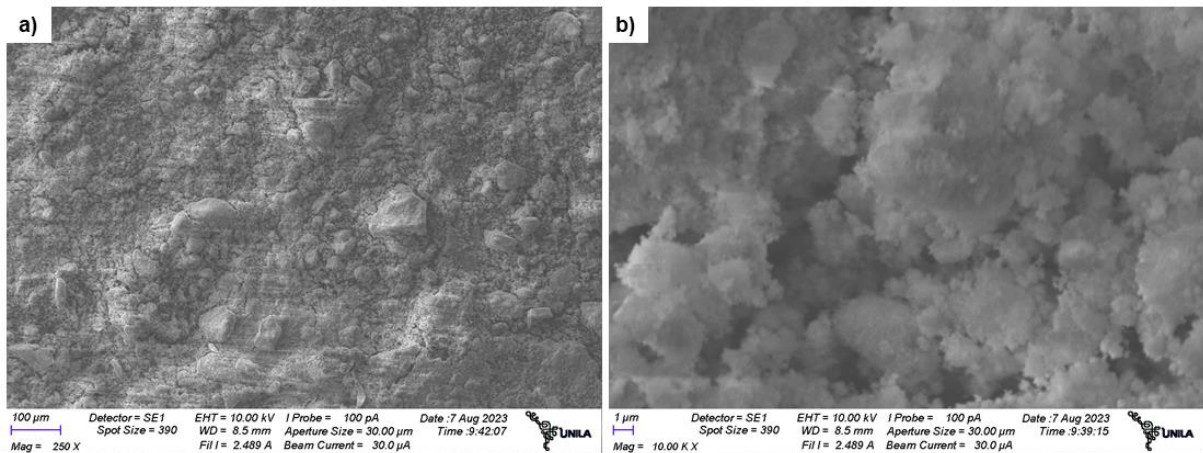
Figura 26- Micrografia do Ni-NP em suspensão, sob magnificações de (a)100X e (b) 10000X.



Fonte: A autora, 2024.

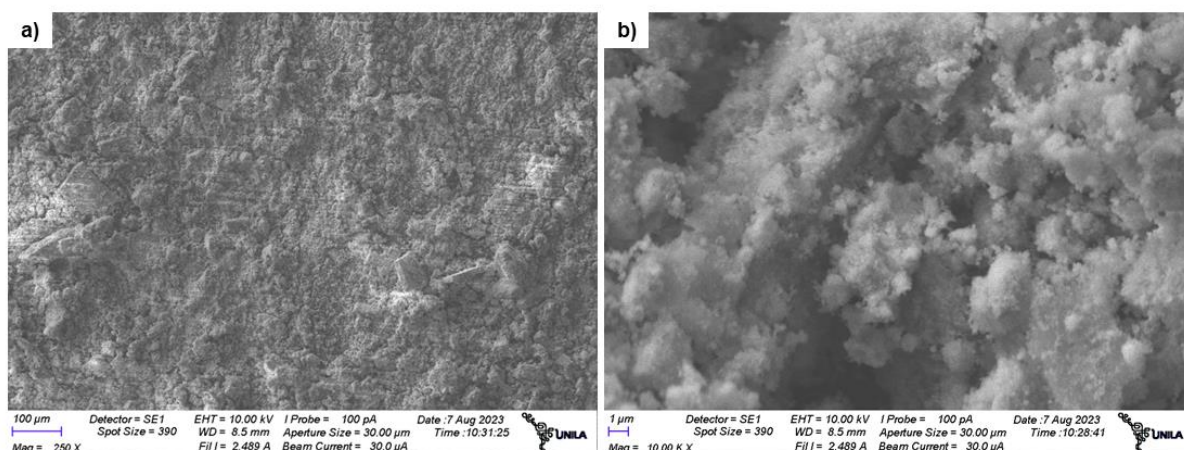
As Figuras 27 e 28, apresentam as imagens obtidas para os catalisadores Ru0.5@Ni e Ru1@Ni sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X, respectivamente.

Figura 27- Micrografia do Ru0,5@Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X.



Fonte: A autora, 2024.

Figura 28- Micrografia do Ru1@Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X.



Fonte: A autora, 2024.

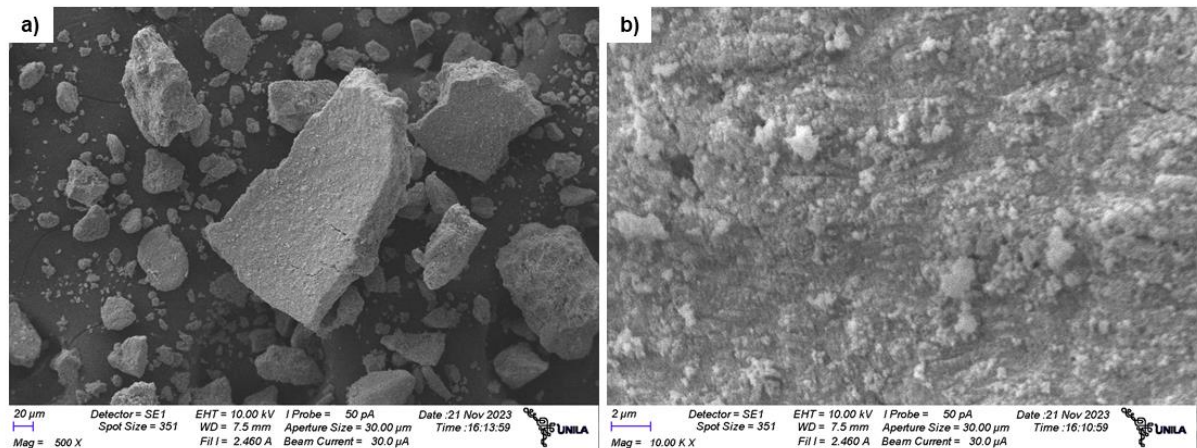
Observa-se que o Ru0.5@Ni e o Ru1@Ni, a magnificação de 250X, apresentam-se na forma de aglomerados uniforme. Já em magnificação de 10000X nota-se, assim como o Ni-NP, as amostras possuem com aglomerados de partículas de tamanhos diminutos, com presença de espaços vazios entre elas.

As Figuras 29 e 30, apresentam as imagens obtidas para os catalisadores Ru2.5@Ni e Ru5@Ni sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X respectivamente.

As amostras dos catalisadores Ru2.5@Ni e Ru5@Ni, de modo comum apresentaram diferenças morfológicas quando comparadas as amostras anteriormente apresentadas. A magnificação de 250X verificou-se a presença de aglomerados com tamanhos compreendidos entre 50 – 200 µm.

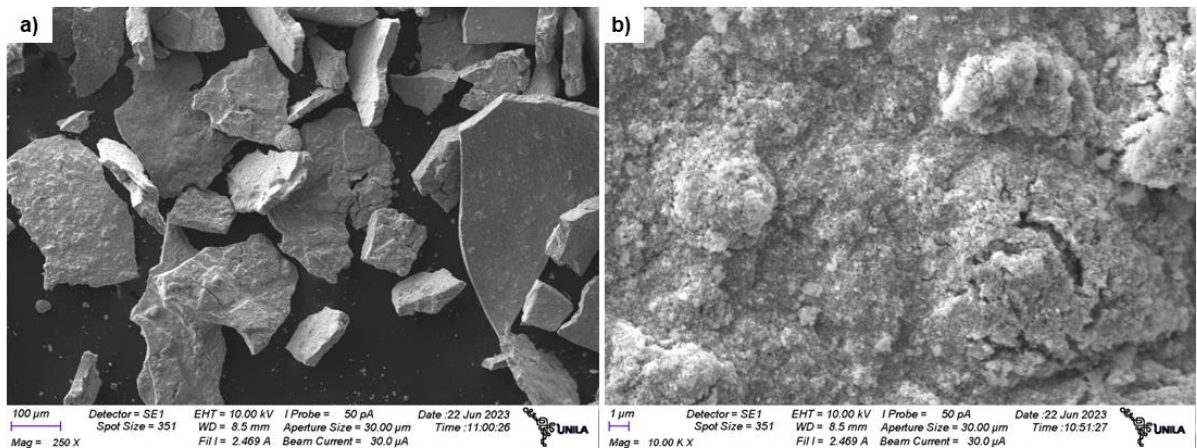
A magnificação de 10000X obteve-se a aproximação da superfície dos aglomerados citados. Observou-se que estes, também são compostos de partículas diminutas, porém nota-se uma maior “densificação” nas mesmas, diferentemente dos observado anteriormente nos demais catalisadores.

Figura 29- Micrografia do Ru_{2.5}@Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X.



Fonte: A autora, 2024.

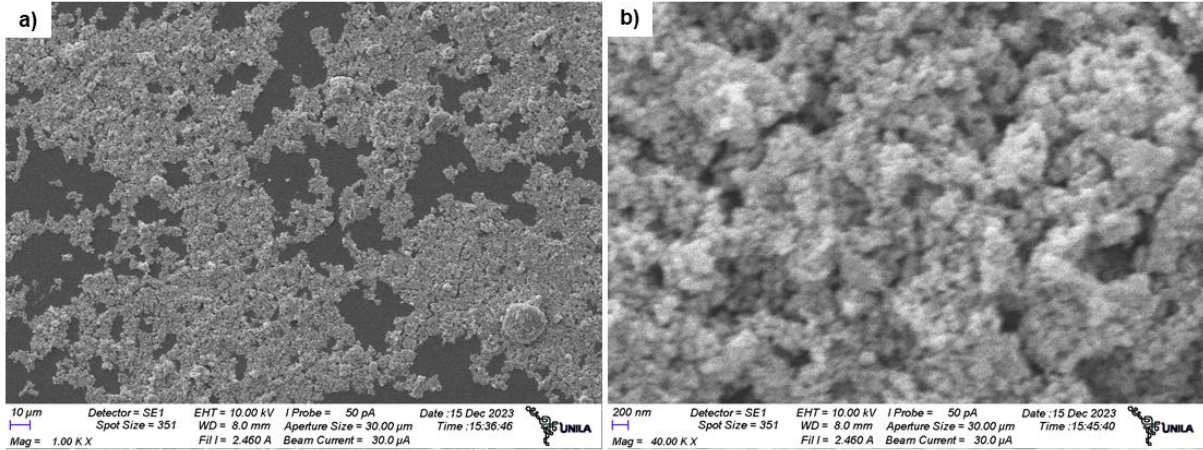
Figura 30- Micrografia do Ru₅@Ni, sob magnificações de (a) 250X e (b) 10000X.



Fonte: A autora, 2024.

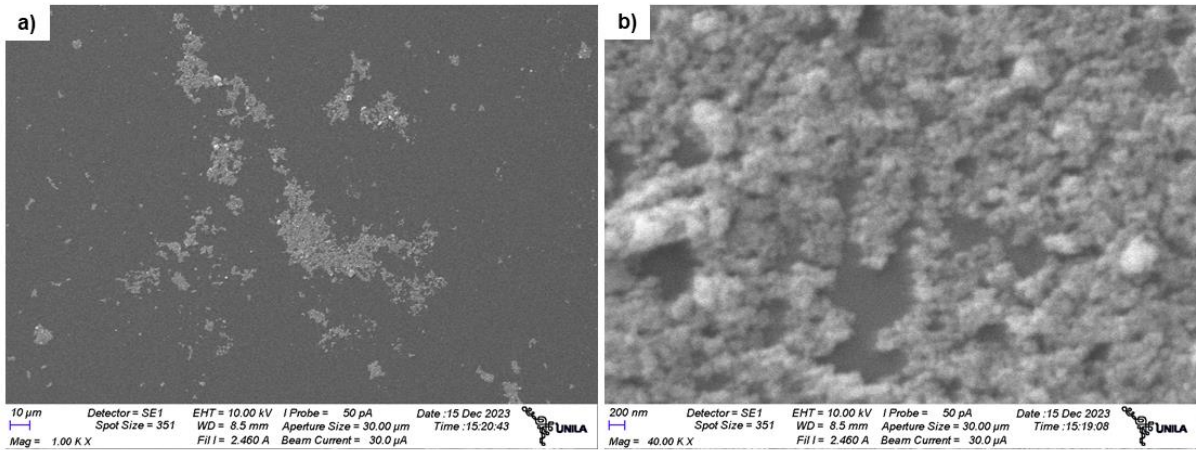
Com suspensão preparada a partir dos eletrocatalisadores, conseguiu-se obter uma maior desaglomeração de tais amostras, e a visualização das mesmas em condições próximas as utilizadas nos ensaios eletroquímicos. As Figuras 31, 32, 33 e 34, mostram as imagens obtidas, para o Ru_{0.5}@Ni, Ru₁@Ni, Ru_{2.5}@Ni e Ru₅@Ni, em (a) o aspecto das suspensões depositadas sob magnificação de 100X e em (b) sob magnificação de 40000X respectivamente.

Figura 31- Micrografia do Ru0.5@Ni em suspensão, sob ampliações de (a)100X e (b) 40000X.



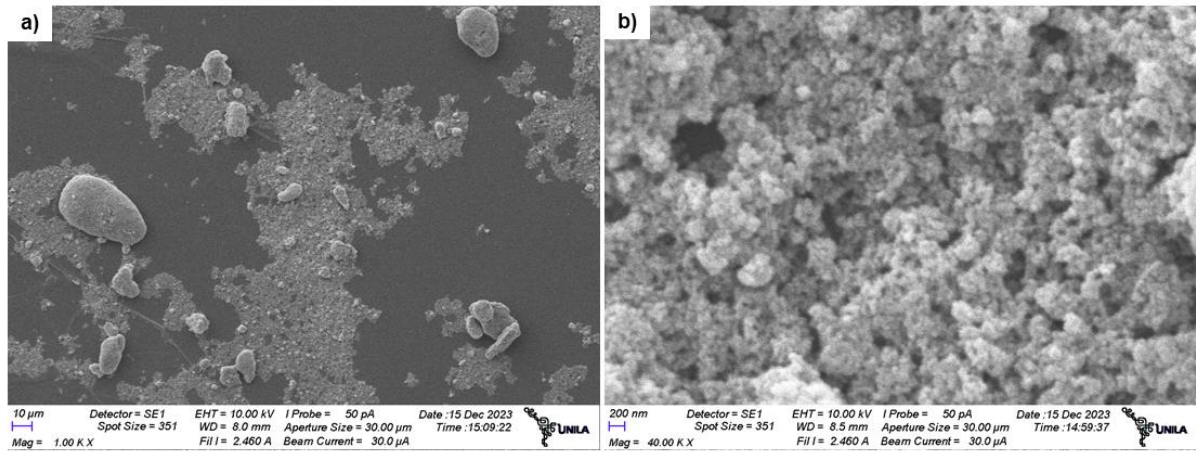
Fonte: A autora, 2024.

Figura 32- Micrografia do Ru1@Ni em suspensão, sob ampliações de (a)100X e (b) 40000X.



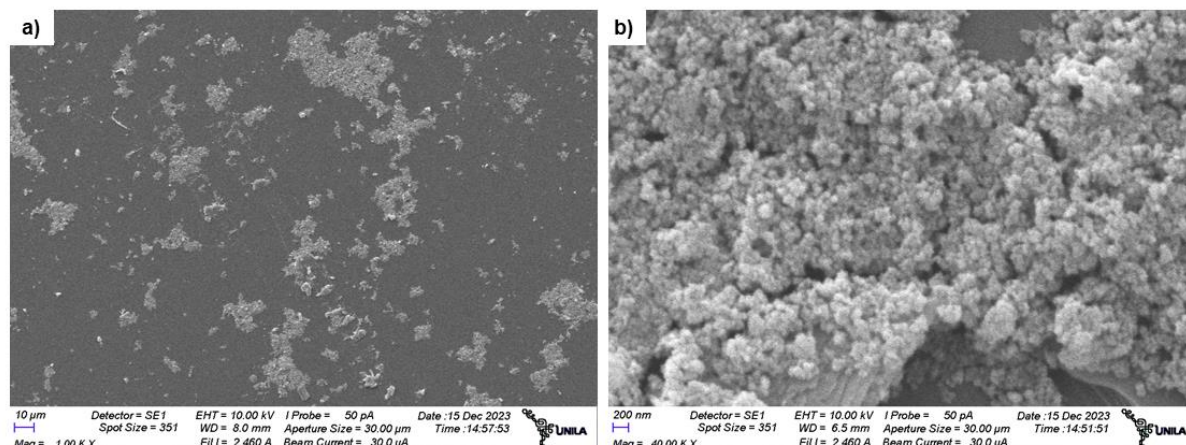
Fonte: A autora, 2024.

Figura 33- Micrografia do Ru2.5@Ni em suspensão, sob ampliações de (a)100X e (b) 40000X.



Fonte: A autora, 2024.

Figura 34- Micrografia do Ru5@Ni em suspensão, sob magnificações de (a)100X e (b) 40000X.

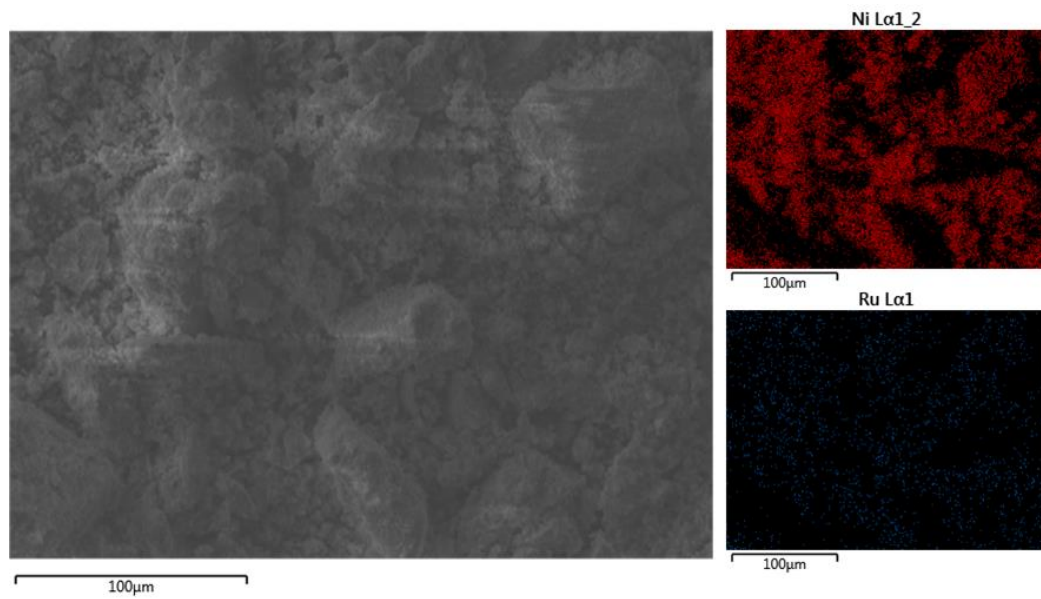


Fonte: A autora, 2024.

Nota-se que não houve uniformidade na quantidade de material depositado para a caracterização, e que mesmo na forma de suspensão as amostras ainda possuem aglomerados com tamanho de partículas na escala de micrometros. Com as imagens obtidas sob magnificação de 40000X, conseguiu-se definir que os aglomerados são compostos por partículas com tamanho entre 70 – 90 nm, conforme o limite de detecção do equipamento.

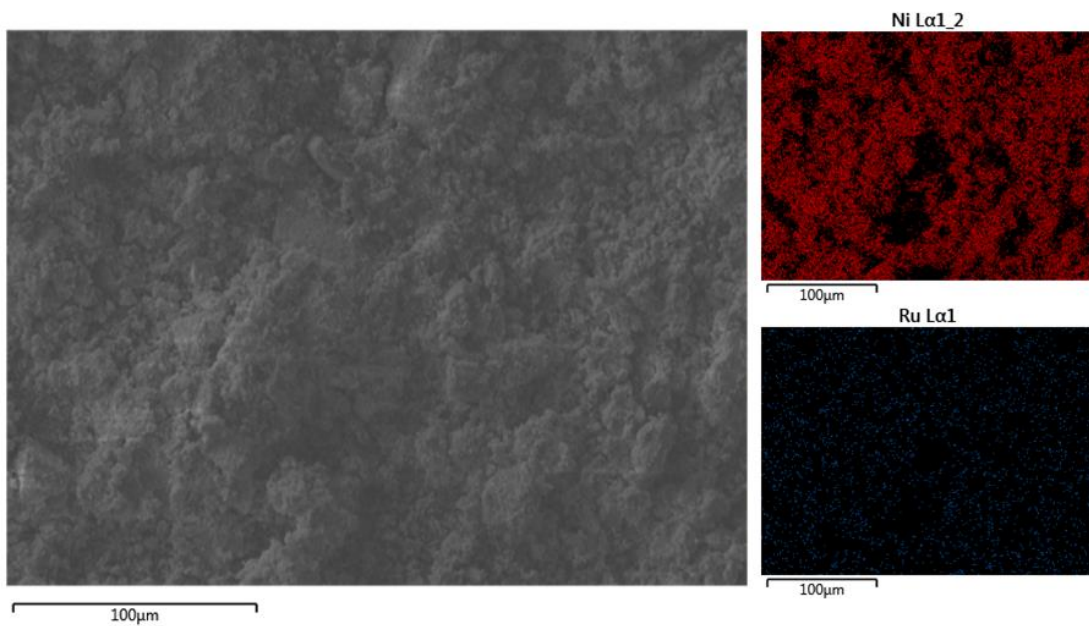
A distribuição atômica e a composição em massa de rutênio, contida nos catalisadores Ru x @Ni ($x = 0,5, 1, 2,5, 5\%$), foram obtidas via EDX. As Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38, mostram respectivamente, micrografias obtidas via MEV e os mapeamentos elementares obtidos via EDX e associados a tais micrografias, para os catalisadores Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni.

Figura 35- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru0.5@Ni.



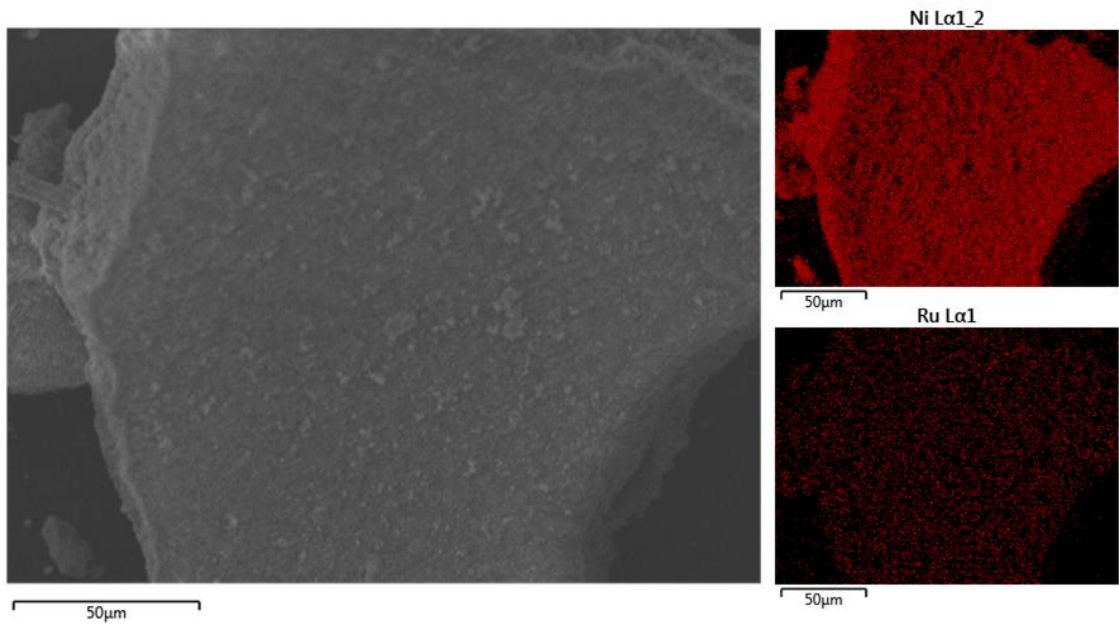
Fonte: A autora, 2024.

Figura 36- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru1@Ni.



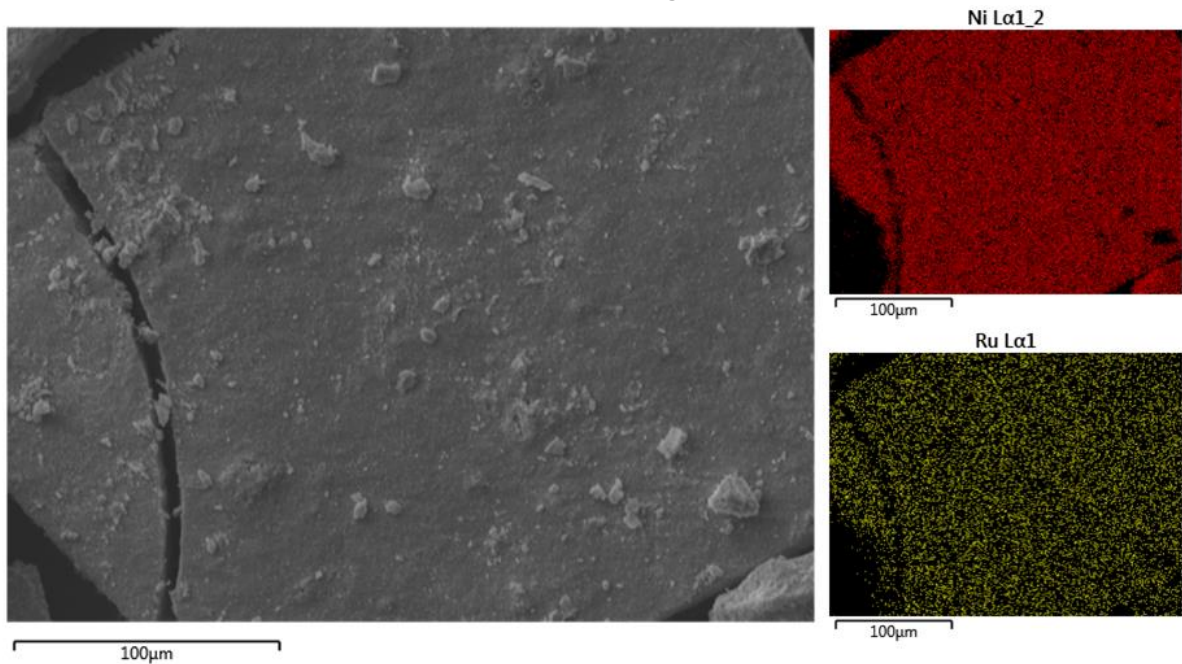
Fonte: A autora, 2024.

Figura 37- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru2.5@Ni.



Fonte: A autora, 2024.

Figura 38- Micrografia obtida via MEV e mapas elementares obtidos via EDX do Ni e Ru para o catalisador Ru5@Ni.



Fonte: A autora, 2024.

Os resultados mostram que a síntese foi efetiva na deposição de Ru na superfície do Ni-NP. Os mapas elementares obtidos a partir das imagens de MEV, mostram o Ru depositado sobre o Ni, com a distribuição dos depósitos uniforme.

. Com os dados obtidos via EDX, a composição superficial dos

catalisadores foi determinada de forma semiquantitativa. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

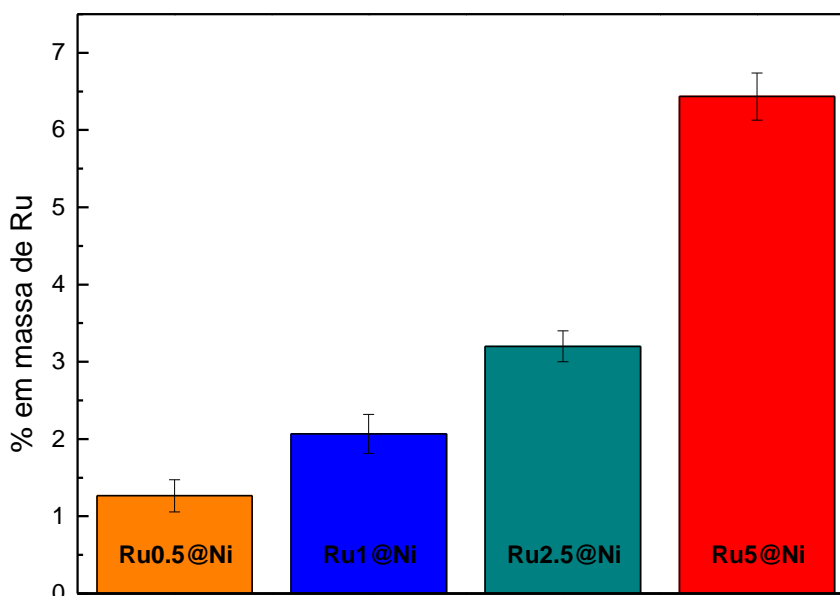
Tabela 7- Quantidade Ru nos catalisadores sintetizados

Catalisador	Quantidade de Ru	
	Nominal (%)	Média experimental (%)
Ru0.5Ni	0,5	1,10 ± 0,2
Ru1@Ni	1,0	2,10 ± 0,2
Ru2.5@Ni	2,5	3,20 ± 0,2
Ru5@Ni	5,0	6,43 ± 0,3

Fonte: A autora, 2024.

As quantidades nominais e experimentais de Ru nos catalisadores $Ru_x@Ni$, mostraram-se distintas. Alguns fatores podem ter contribuído para tais resultados, tais como: a má dispersão das partículas de níquel na solução precursora de rutênio e também as condições da técnica de análise. A Figura 39 mostra com auxílio de gráficos em barras, o percentual em mols de Ru e o desvio padrão associado as medições.

Figura 39- Gráfico em barras, para a porcentagem média em mols de rutênio, encontrada no eletrocatalisadores sintetizados, obtida via dados obtidos por EDX, com o desvio padrão considerado.

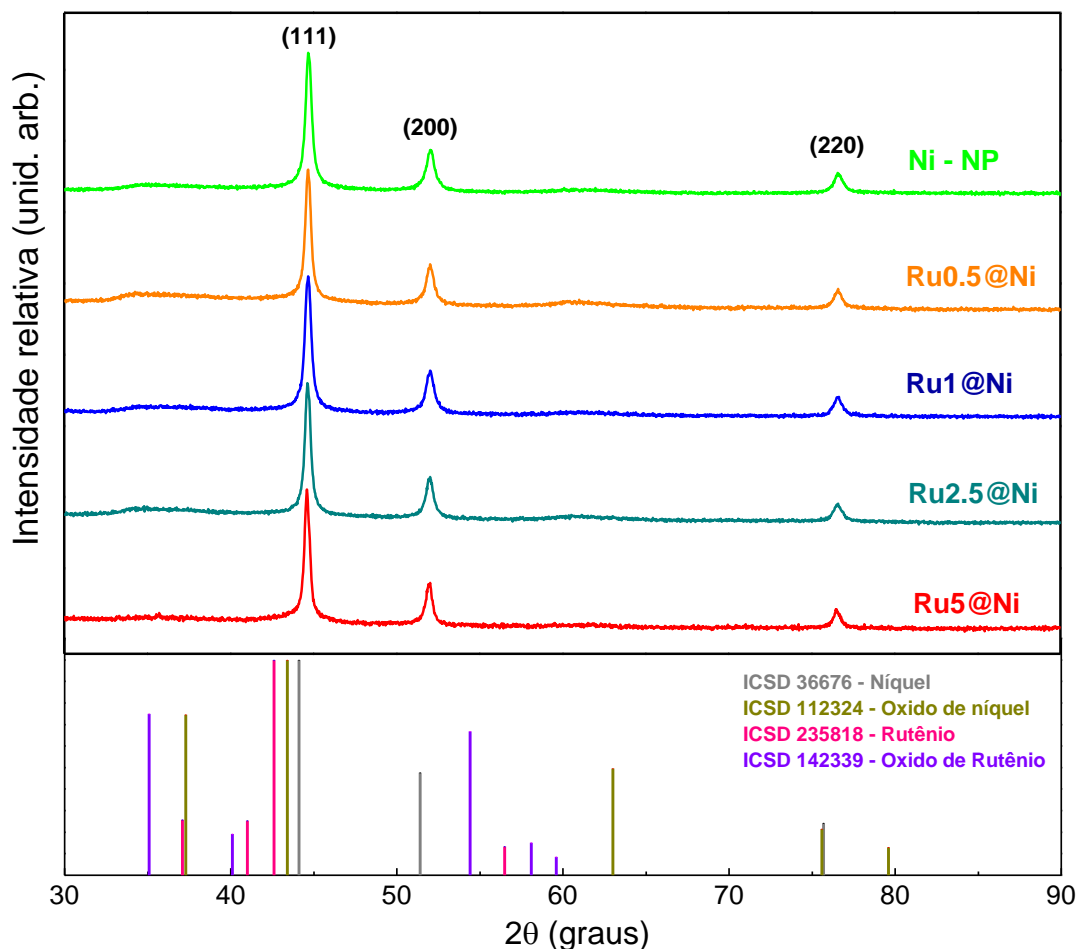


Fonte: A autora, 2024.

A Figura 40 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores sintetizados, comparados as fichas cristalográficas padrão, nº. 36676 da ICSD para o níquel, nº 112324 para o óxido de níquel, ficha nº. 235818 da ICSD para o rutênio e

nº 142339 para o óxido de rutênio. O Ni-NP é mostrado em verde e o Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni em laranja, azul, azul escuro e vermelho, respectivamente.

Figura 40- Difratomogramas de raios X dos materiais sintetizados, Ni-NP e Ru_x@Ni, comparados a fichas cristalográficas padrão do níquel, óxido de níquel, rutênio e óxido de rutênio.

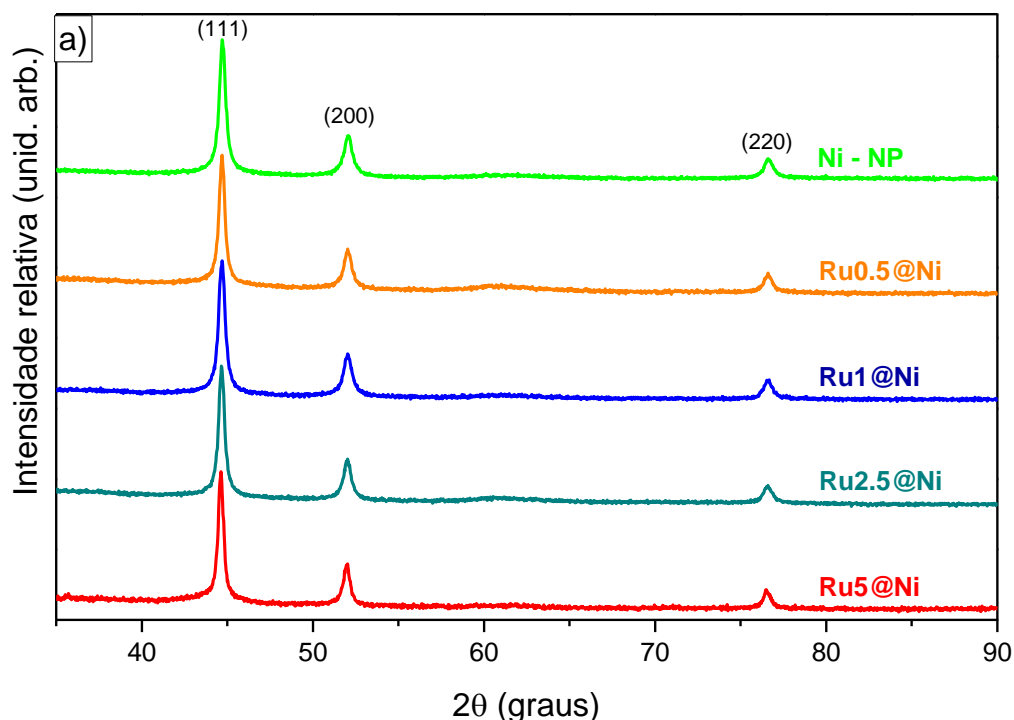


Fonte: A autora, 2024.

Verifica-se que os picos de difração do Ni-NP possuem deslocamento de 2θ a esquerda quando comparado ao Ni padrão. O deslocamento mais acentuado foi observado referente ao pico de orientação preferencial de maior intensidade (111), que foi de $44,14^\circ$ para o Ni padrão e $44,71^\circ$ para o Ni-NP. Quanto as amostras que contém Ru, essas não apresentaram picos característicos do Ru metálico. A baixa porcentagem em massa de Ru das amostras, quando comparada a quantidade de Ni, pode ter contribuído para tal fato. Não se verificou também picos característicos da presença de óxidos.

A Figura 41 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores com as orientações cristalográficas preferenciais (111), (200) e (220) destacadas no Ni-

NP.

Figura 41- Difratoograma de raios X dos eletrocatalisadores Rux@Ni sintetizados.

Fonte: A autora, 2024.

Por fim, com os dados provenientes dos difratogramas da Figura 41, realizou-se o cálculo do tamanho médio de cristalito via Equação de Scherer (CALLISTER, RETHWISCH, 2015, p. 64-65), para os catalisadores sintetizados utilizando o plano de orientação preferencial (111) como referência.

A Tabela 8 apresenta os valores do tamanho de cristalito dos catalisadores sintetizados. Os valores obtidos mostraram que, o aumento do tamanho de cristalito em relação ao Ni-NP é proporcional a porcentagem de Ru presente nos catalisadores.

Tabela 8- Tamanho de cristalito dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	2θ (graus)	D (nm)
Ni-NP	44,71	15,63
Ru0.5@Ni	44,68	16,55
Ru1@Ni	44,68	16,77
Ru2.5@Ni	44,66	17,12
Ru5@Ni	44,62	18,25

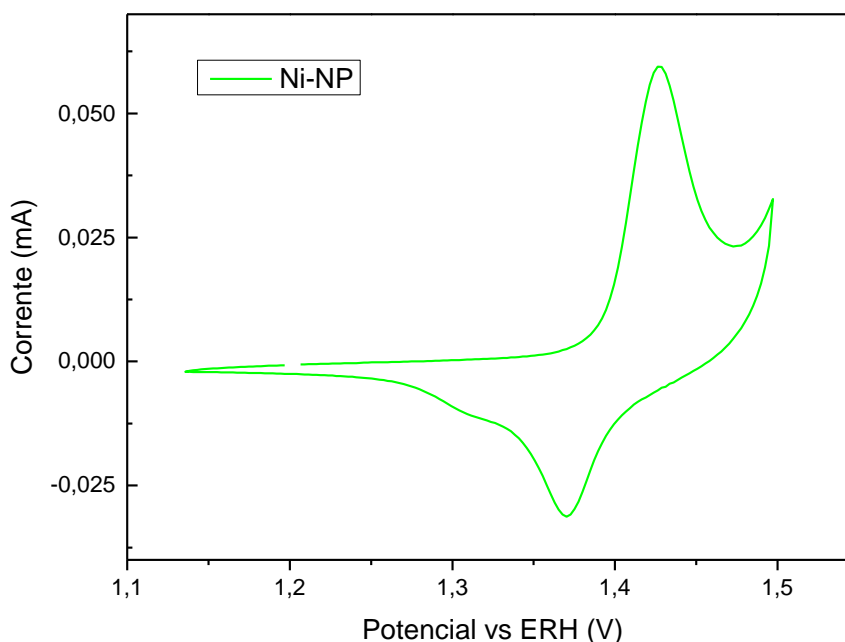
Fonte: A autora, 2024.

4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DOS CATALISADORES FRENTE A RDH

4.2.1 Obtenção da área de superfície eletroquimicamente ativa

Com intuito de obter-se o perfil redox e a área de superfície eletroquimicamente ativa do Ni-NP, relacionada a carga em massa utilizada no preparo dos eletrodos, foi realizada voltametria cíclica, para o eletrodo preparado com a camada ultrafina da suspensão do Ni-NP. Os voltamogramas foram realizados em um intervalo de potencial 1,1 a 1,5 V vs ERH, com velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹. A Figura 42 apresenta o voltamograma cíclico obtido.

Figura 42- Voltamograma cíclico do Ni-NP a velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹ em 1 mol L⁻¹ de NaOH .



Fonte: A autora, 2024.

Os perfil voltamétrico obtido mostra um pico anódico em 1,37 - 1,47V que pode ser referente a oxidação do Ni metálico a Ni²⁺ na forma de α -Ni(OH)₂, e um pico catódico em 1,37 - 1,4V que pode estar relacionado a redução do Ni(OH)₂ à Ni metálico. Também se nota um discreto pico catódico entre 1,27 - 1,32V, que segundo a literatura (GAO et al., 2014), pode ser proveniente da formação de β -Ni(OH)₂ na superfície do eletrodo.

Com o pico anódico (1,37 - 1,47V) observado no voltamograma do Ni-NP, foi calculada a carga (q), relacionada a formação de uma monocamada de α -Ni(OH)₂.

$$\int I(A) \times E(V) = q_{\alpha\text{-Ni(OH)}_2}(C) \quad (11)$$

Sendo I a corrente em ampères, E o potencial em volts e q a carga em Coulombs.

Com o quociente da carga (q) pela velocidade de varredura (2 mV s^{-1}), obteve-se a densidade de carga (Q). Com esta, obteve-se a área de superfície eletroquimicamente ativa (ASEA) para o Ni-NP, ao aceitar que associada a densidade de carga de formação de uma monocamada de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é igual a $514 \mu\text{C cm}^{-2}$ (GRDEN; ALSABET; JERKIEWICZ, 2012). A Tabela 9 apresenta o valor de ASEA obtidos por VC para o Ni-NP.

Tabela 9- Área superficial eletroquimicamente ativa para o Ni-NP.

Eletrodo	Área geométrica do eletrodo (cm²)	Q (C)	ASEA do Ni-NP(cm²)
Ni-NP	0,196	0,00153	2,98

Fonte: A autora, 2024.

Para o Ni-NP obteve-se ASEA de $2,98 \text{ cm}^2$. Considerando-se que, a carga em massa de eletrocatalisador utilizada é $61 \mu\text{g cm}^{-2}$, pode-se inferir que $4 \mu\text{g}$ de material possui 1 cm^2 de ASEA.

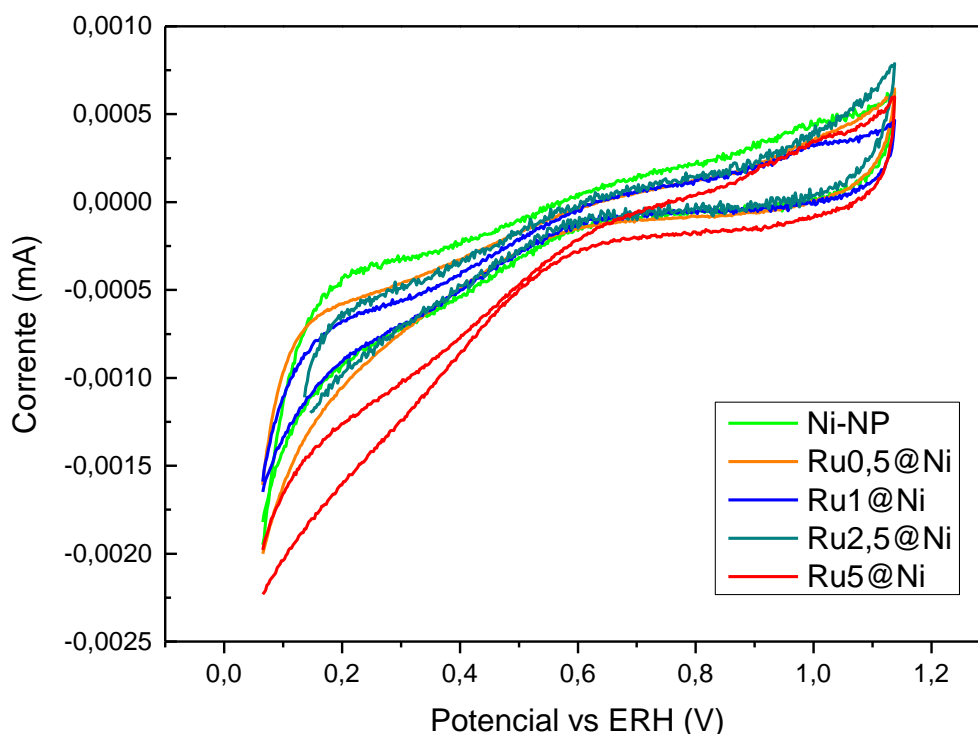
4.2.2. Estudo dos Eletrocatalisadores Sintetizados

Nessa seção, são mostrados os resultados dos estudos eletroquímicos realizados, assim como a avaliação da atividade catalítica, dos eletrocatalisadores sintetizados.

4.2.2.1 Perfil voltamétrico dos catalisadores em região não faradaica

Para verificar-se o comportamento dos eletrocatalisadores em região sem ocorrência de reações redox, foi realizada voltametria cíclica em intervalo de potencial de $-0,06$ a $1,13 \text{ V}$ vs ERH, a velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} . A Figura 43 apresenta os perfis VC obtidos.

Figura 43- Voltamogramas cíclicos dos catalisadores em região não faradaica. Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho são referentes ao, Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni, respectivamente. A velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} em 1 mol L^{-1} de NaOH.



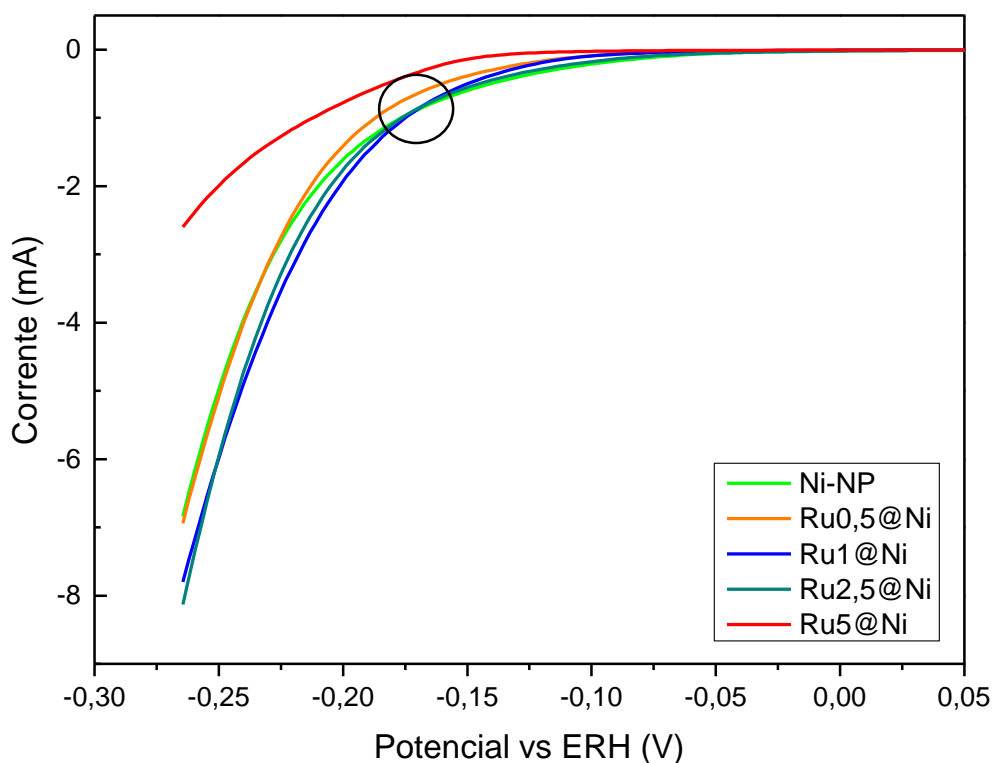
De modo geral observou-se que os perfis VC não apresentaram picos de reação redox característicos, sendo as curvas obtidas provenientes de acúmulo de cargas na superfície dos catalisadores.

4.2.2.2 Estudo dos eletrocatalisadores frente a RDH

Foi realizado o estudo da reação de desprendimento (redução) de hidrogênio nos eletrodos de camada ultrafina produzidos, com a deposição das suspensões dos catalisadores no eletrodo de disco rotatório (EDR). Para isso foi realizado voltametria de varredura linear (VVL), a velocidade de rotação constante de 1600 rpm, em intervalo de potencial de 0,26 a 1,14 V vs ERH.

A Figura 44 mostra as curvas da reação de redução de hidrogênio obtidas por voltametria de varredura linear (VVL) para os catalisadores a velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} .

Figura 44- Curvas de redução de hidrogênio obtidas por VVL para os catalisadores. Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, o Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni. A velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} em 1 mol L^{-1} de NaOH.



Fonte: A autora, 2024.

De modo geral, o eletrocatalisador sintetizado Ru1@Ni foi o que apresentou menor sobrepotencial de reação de redução de hidrogênio (curva em azul escuro mais à direita no gráfico), com o valor associado a RDH igual a -0,17 V.

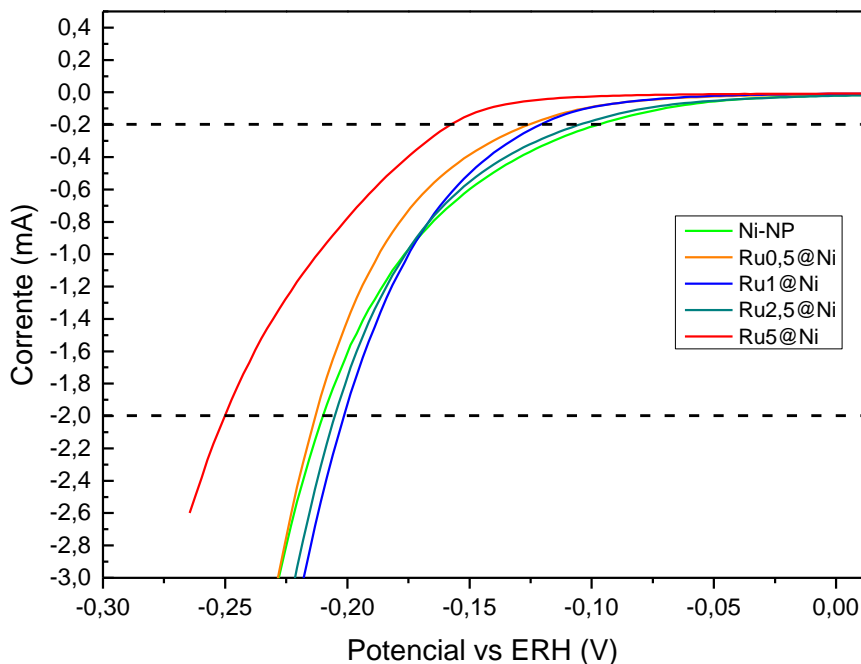
O Ru5@Ni apresentou o sobrepotencial mais elevado (-0,23V), superior até ao Ni-NP. Segundo a literatura, a superfície do rutênio é bastante hidrofóbica, o que suprime a adsorção e dissociação de moléculas de água, o que prejudica a etapa Volmer e que acarreta o alto sobrepotencial (XU, CHEN e KONG; 2023). Desse modo, sugere-se que os 5% de Ru adicionados as Ni-NP, foram suficientes para conferir ao eletrocatalisadores a característica citada, o que prejudica a atividade catalítica frente a RDH.

Observou-se também, com as curvas da Figura 44, que no início da formação de corrente associada as transferências de carga mostrado na área circulada na figura, os eletrocatalisadores possuíam comportamento distinto, ao apresentado no início do desprendimento de hidrogênio de fato.

Por esse motivo, na Figura 45, se destacou dois pontos de corrente

fixa: -0,2 mA e -2 mA, de modo a observar a diferença de sobrepotencial para os electrocatalisadores, nessas duas regiões distintas.

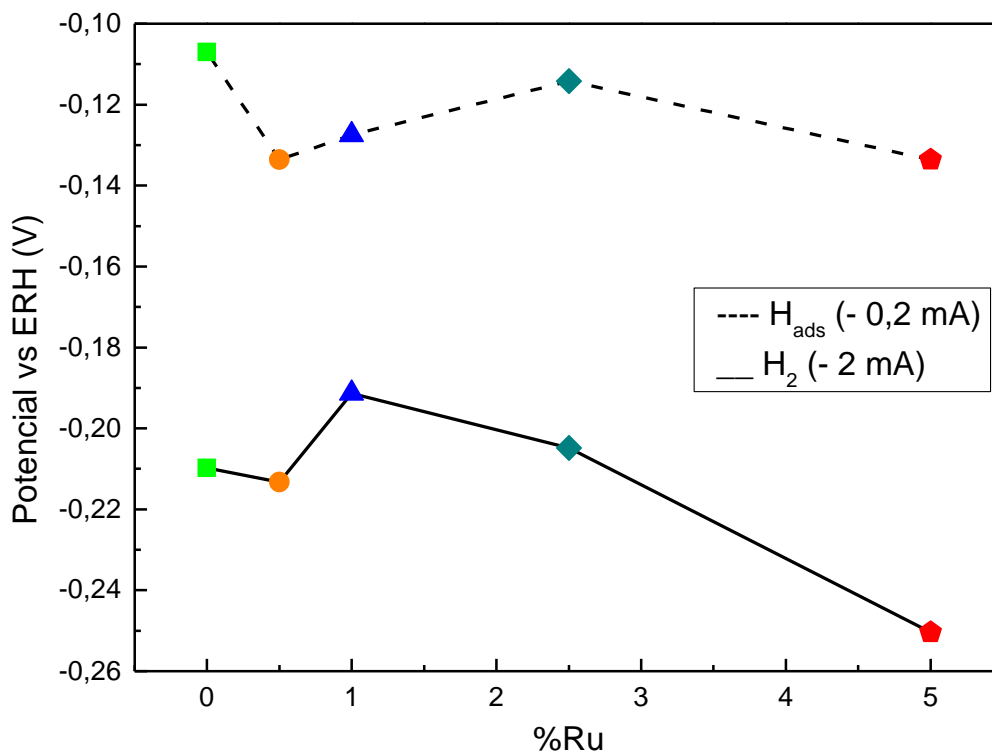
Figura 45- Curvas de reação de redução de hidrogênio obtidas via VVL para os catalisadores, com os pontos de corrente selecionados. Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, o Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni. A velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} em 1 mol L^{-1} de NaOH.



Fonte: A autora, 2024.

Em posse dos dados obtidos, construiu-se o gráfico de potencial (V) vs quantidade de rutênio (%) nos catalisadores, mostrado na Figura 46. Os pontos ligados pela linha tracejada, são referentes aos potenciais apresentados pelos catalisadores, no início da curva de redução (-0,2 mA). Já os pontos ligados pela linha contínua, são referentes aos potenciais apresentados pelos catalisadores, já no despreendimento de hidrogênio (-2 mA).

Figura 46- Gráfico de potencial (V) vs composição (%Ru). Potencial para adsorção de H_{ads} (linha contínua) a corrente constante de 0,2 mA e potencial de desprendimento de hidrogênio a corrente constante de 2 mA (linha tracejada). Em verde, laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, o Ni-NP, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni.



Fonte: A autora, 2024.

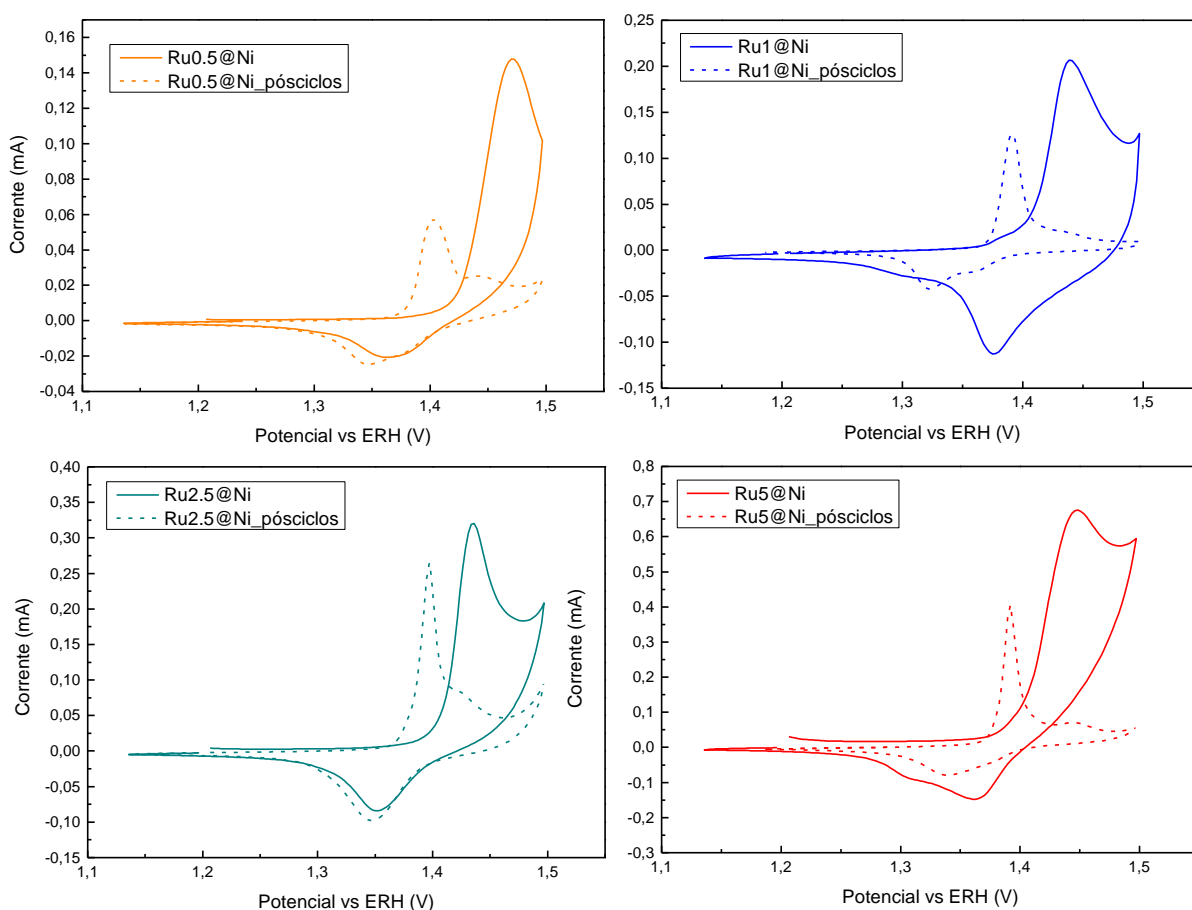
A região de sobrepotencial em -0,2 mA (linha pontilhada) pode estar associada a ocorrência da etapa Volmer, formando hidrogênio. Segundo Lasia (2019), tal etapa, em que são formados os intermediários de hidrogênio H_{ads} , é a etapa determinante em baixos sobrepotenciais.

Observou-se também que o catalisador com menor sobrepotencial associado na corrente fixa de -0,2 mA foi o Ni-NP. O que alinha com os estudos por Sapountzi et al., (2017), que citaram em seu trabalho, que o níquel é um bom catalisador para a etapa Volmer, pois possui alta energia de adsorção com o hidrogênio. Já na continuidade da reação, com o desprendimento de hidrogênio, em que se acredita se tratar da etapa Heyrovsky, o catalisador com menor sobrepotencial associado foi o Ru1@Ni. Desse modo, inferiu-se que a porcentagem de Ru depositada nesse catalisador (1%), foi suficiente para acarretar a melhora na atividade catalítica frente a etapa Heyrovsky da RDH, quando comparada ao Ni-NP.

4.2.2.3 Estudo das características dos catalisadores em potenciais de oxirredução

Após a avaliação da atividade catalítica dos eletrocatalisadores frente a RDH, realizou-se estudo do comportamento dos mesmos em intervalo de potencial de oxirredução (1,1 a 1,5 V vs ERH), a velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹. Os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores são mostrados na Figura 47, em que respectivamente Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni, estão em laranja, azul, azul escuro e vermelho. A curva contínua se refere ao primeiro ciclo da VC e a linha tracejada de refere ao ciclo final da VC.

Figura 47- Voltamogramas cíclicos dos catalisadores, no primeiro ciclo (linha tracejada) e no ciclo final (linha contínua). Em laranja, azul, azul escuro e vermelho o Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni, respectivamente. A velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹ em 1 mol L⁻¹ de NaOH.



Fonte: A autora, 2024.

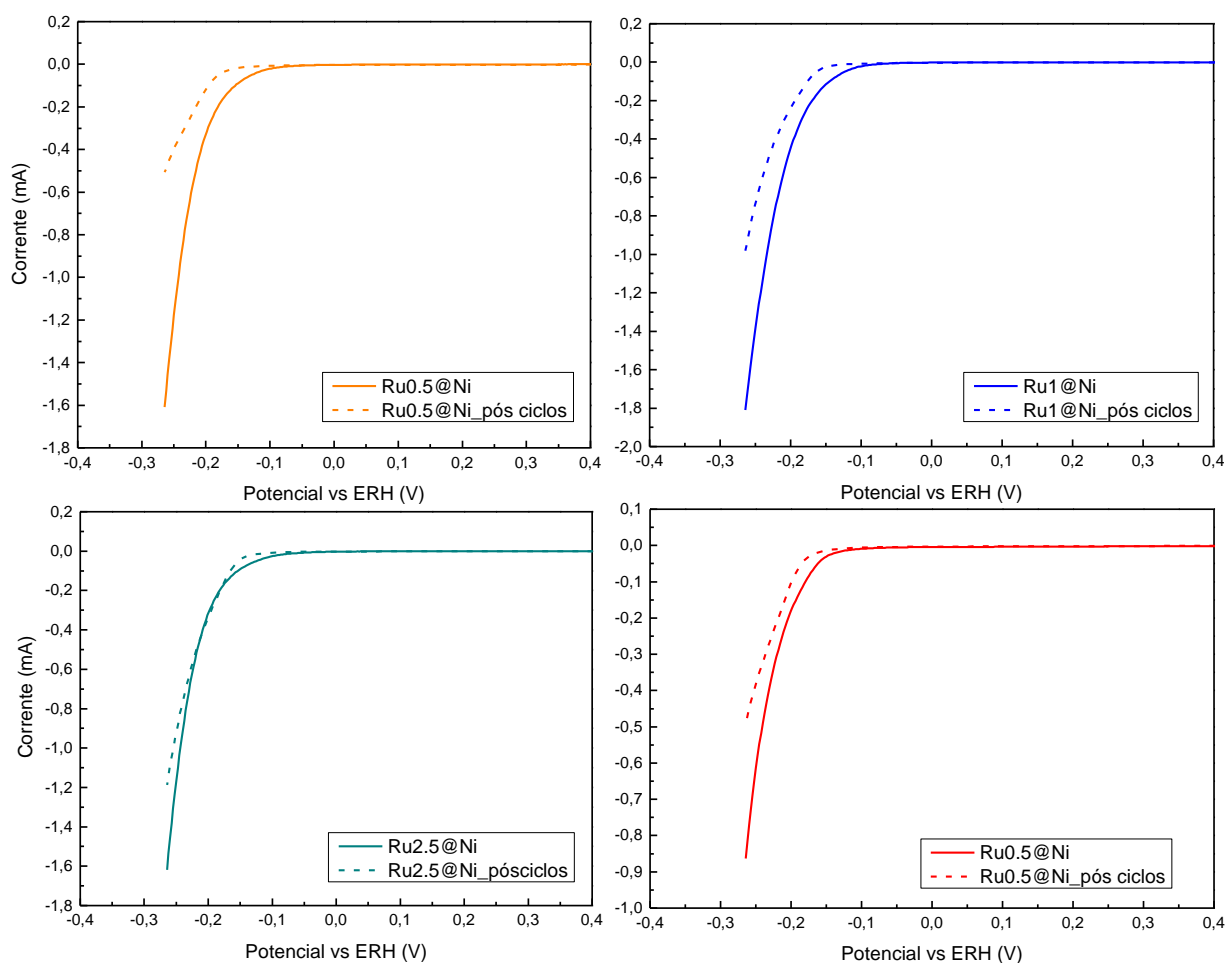
Os perfis de VC mostram diferenças entre o ciclo inicial e final obtidos para os eletrocatalisadores. Acredita-se que as diferenças observadas nos perfis, esteja relacionada a formação de novas espécies na superfície dos eletrodos,

causadas pela varredura em sobrepotencial anódico.

4.2.2.4 Influência do sobrepotencial na atividade dos catalisadores para a RDH

Após os ciclos de VC, repetiu-se as medidas de VVL nos electrocatalisadores $Ru_x@Ni$ e comparou-se com as obtidas anteriormente, de modo a verificar se o sobrepotencial anódico aplicado nos electrocatalisadores, impactaria no desempenho frente a RDH. A Figura 48 mostra em laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, o $Ru_{0.5}@Ni$, $Ru_1@Ni$, $Ru_{2.5}@Ni$ e $Ru_5@Ni$. A linha contínua se refere a condição inicial em que os electrocatalisadores foram testados, a linha tracejada mostra a curva obtida após os ciclos.

Figura 48- Curvas de redução de hidrogênio obtidas via VVL para os catalisadores em condições normais (linha contínua) e após os ciclos (linha tracejada). Em laranja, azul, azul escuro e vermelho o $Ru_{0.5}@Ni$, $Ru_1@Ni$, $Ru_{2.5}@Ni$ e $Ru_5@Ni$, respectivamente. A velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} em 1 mol L^{-1} de NaOH.



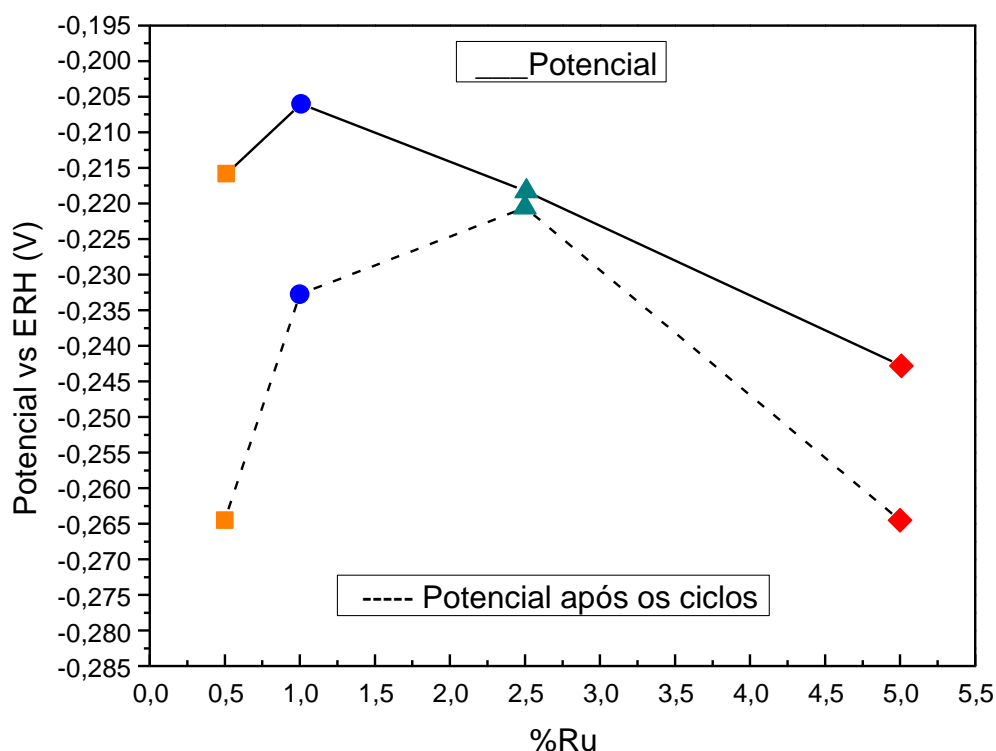
Fonte: A autora, 2024.

Os electrocatalisadores com as menores porcentagens em mols de Ru

(Ru0.5@Ni e Ru1@Ni), mostraram aumento de sobrepotencial associado a RDH após os ciclos, mais acentuado, quando comparado aos com maiores porcentagens em massa de Ru (Ru2.5@Ni e Ru5@Ni). Em ambas as condições de teste VVL, verifica-se que o Ru1@Ni foi o catalisador que mostrou o menor sobrepotencial para início de desprendimento de hidrogênio, dentre os que contém rutênio. Quando comparado ao Ru5@Ni o Ru1@Ni apresenta redução de 50 mV no sobrepotencial.

De modo a facilitar a visualização das diferenças no sobrepotencial verificada, plotou-se gráfico de potencial versus composição (% de rutênio) (Figura 49). Os potenciais selecionados foram referentes a valor de corrente fixo de 0,25 mA (valor de corrente associado ao desprendimento de gás hidrogênio), e a região das curvas VVL em que foram retirados os pontos pode ser vista a direita do gráfico.

Figura 49- Gráfico de potencial (V) vs composição (%Ru), potencial inicial (linha contínua) e potencial após os ciclos (linha tracejada). Em laranja, azul, azul escuro e vermelho respectivamente, Ru0.5@Ni, Ru1@Ni, Ru2.5@Ni e Ru5@Ni. A corrente constante de 1 mA.



Fonte: A autora, 2023.

Nota-se que a maior diferença de sobrepotencial observada se deu no Ru0.5@Ni. No caso do Ru2.5@Ni, a diferença foi mínima.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram produzidos eletrocatalisadores de rutênio depositados em diferentes proporções (0.5, 1, 2.5 e 5 %), sobre nanopartículas de níquel. Com as caracterizações físicas realizadas, verificou-se que a síntese empregada é eficaz para a produção dos diferentes materiais $Ru_x@Ni$. Obteve-se materiais nanoestruturados e com dispersão de proporções de Ru sobre Ni.

Já os resultados eletroquímicos revelaram que, com a adição de rutênio ao Ni-NP, há a diminuição de sobrepotencial associada a etapa Heyrovsky da reação de despreendimento de hidrogênio. Os materiais mostraram também que a atividade foi influenciada não apenas pela interação química das porções de rutênio com o níquel, mas também pela sua quantidade em mol depositada na superfície. Os menores valores de sobrepotencial foram obtidos para os materiais compostos por Ru na composição de 1%, quando comparado com o $Ru_5@Ni$, diferença de 50 mV no sobrepotencial. O que demonstrou que a atividade catalítica frente a RDH pode ser otimizada com o acréscimo de Ru sobre o Ni.

Verificou-se também que a atividade catalítica frente a RDH é alterada, com varredura em altos sobrepotenciais anódicos, devido a possíveis modificações da composição de superfície induzida pela varredura a esses sobrepotenciais.

Na continuidade do trabalho, espera-se realizar-se estudos para compreender a estrutura química de ligação do Ru com o Ni via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Também estudar *in situ* com espectroscopia Raman, os compostos formados, ou a possível reconstrução de composição em altos sobrepotenciais anódicos. Além disso avaliar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores, como materiais bifuncionais (RDH e RDO).

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo da modulação da atividade catalítica do material sintetizado com a adição de um elemento com características opostas a do níquel pela curva de *Volcano*, tal como o nióbio.

REFERÊNCIAS

- ABDEEN, Zainul; ZAFARANLOO, Ali; RAFIEE, Ahmad; MÉRIDA, Walter; LIPIŃSKI, Wojciech; KHALILPOUR, Kaveh R. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 120, p. 109620, mar. 2020. Elsevier BV.
- ANGELES-OLVERA, Zuraya; CRESPO-YAPUR, Alfonso; RODRÍGUEZ, Oliver; CHOLULA-DÍAZ, Jorge; MARTÍNEZ, Luz; VIDEA, Marcelo. Nickel-Based Electrocatalysts for Water Electrolysis. **Energies**, [S.L.], v. 15, n. 5, p. 1609-1644, 22 fev. 2022. MDPI AG.
- AZAM, Adam Mohd Izhan Noor; LI, Ng Khai; ZULKEFLI, Nurul Noramelya; MASDAR, Mohd Shahbudin; MAJLAN, Edy Herianto; BAHARUDDIN, Nurul Akidah; ZAINOODIN, Azran Mohd; YUNUS, Rozan Mohamad; SHAMSUL, Noor Shahirah; HUSAINI, Teuku; SHAFFEE, Siti Nur Amira. Parametric Study and Electrocatalyst of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Electrolysis Performance. **Polymers**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 560, 21 jan. 2023. MDPI AG.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry J. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARD, Allen J.; INZELT, György; SCHOLZ, Fritz. **Electrochemical Dictionary**. Heidelberg: Springer Berlin, 2008.
- BORGES, Jairo. **Desenvolvimento de catalisadores nanoparticulados do tipo Pt-M1-M2 (M1 e M2= Sn e Re) para aplicação em células a combustível direta de etanol**. 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- BUTTLER, Alexander; SPLIETHOFF, Hartmut. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 82, p. 2440-2454, fev. 2018. Elsevier BV.
- CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- CALORE, Andrea Roberto; SRINIVAS, Varun; GROENENDIJK, Linda; SERAFIM, Andrada; STANCU, Izabela Cristina; WILBERS, Arnold; LEONÉ, Nils; SANCHEZ, Ane Albillos; AUHL, Dietmar; MOTA, Carlos; BERNAERTS, Katrien; HARINGS, Jules A.W; MORONI, Lorenzo. Manufacturing of scaffolds with interconnected internal open porosity and surface roughness. **Acta Biomaterialia**, [S.L.], v. 156, p. 158-176, jan. 2023. Elsevier BV.
- CANTANE, Daniel Augusto. **Aspectos sobre a eletro-oxidação de etanol catalisadas por nanopartículas de platina e platina-ródio não suportadas**. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- CAO, Leichang; YU, Iris K.M.; XIONG, Xinni; TSANG, Daniel C.W.; ZHANG, Shicheng; CLARK, James H.; HU, Changwei; NG, Yun Hau; SHANG, Jin; OK, Yong

Sik. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: a review and future prospects. **Environmental Research**, [S.L.], v. 186, p. 109547, jul. 2020. Elsevier BV.

CAPURSO, T.; STEFANIZZI, M.; TORRESI, M.; CAMPOREALE, S.M. Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. **Energy Conversion and Management**, [S.L.], v. 251, p. 114898, jan. 2022. Elsevier BV.

CATUMBA, Batista Dala; SALES, Misael Bessa; BORGES, Pedro Tavares; RIBEIRO FILHO, Manoel Nazareno; LOPES, Ada Amélia Sanders; RIOS, Maria Alexsandra de Sousa; DESAI, Ajay S.; BILAL, Muhammad; SANTOS, José Cleiton Sousa dos. Sustainability and challenges in hydrogen production: an advanced bibliometric analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 48, n. 22, p. 7975-7992, mar. 2023. Elsevier BV.

DÍEZ, Aida M.; LYU, Xiang; PAZOS, Marta; SANROMÁN, M. Ángeles; MCCOOL, Geoff; LEBEDEV, Oleg I.; KOLEN'KO, Yury V.; SEROV, Alexey. Retrofitting of carbon-supported bimetallic Ni-based catalysts by phosphorization for hydrogen evolution reaction in acidic media. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 443, p. 141923, mar. 2023. Elsevier BV.

DINCER, Ibrahim; ACAR, Canan. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 40, n. 34, p. 11094-11111, set. 2015. Elsevier BV.

DOAN, Huong; KENDRICK, Ian; BLANCHARD, Remi; JIA, Qingying; KNECHT, Ellie; FREEMAN, Andrew; JANKINS, Tanner; BATES, Michael K.; MUKERJEE, Sanjeev. Functionalized Embedded Monometallic Nickel Catalysts for Enhanced Hydrogen Evolution: performance and stability. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 168, n. 8, p. 084501, 1 ago. 2021. The Electrochemical Society.

ĐUROVIČ, Martin; HNÁT, Jaromír; BOUZEK, Karel. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. **Journal of Power Sources**, [S.L.], v. 493, p. 229708, maio 2021. Elsevier BV.

EHLERS, Johan C.; FEIDENHANS'L, Anders A.; THERKILDSEN, Kasper T.; LARRAZÁBAL, Gastón O. Affordable Green Hydrogen from Alkaline Water Electrolysis: key research needs from an industrial perspective. **Acs Energy Letters**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 1502-1509, 26 fev. 2023. American Chemical Society (ACS).

EPE, Empresa De Pesquisa Energética. **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 17 ago. 2023.

FREITAS, Kênia da Silva. **Eletrocatalisadores de ligas de platina dispersos em substratos de óxidos para a reação de oxidação de hidrogênio puro e na presença de CO**. 2009. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GANCI, Fabrizio; BAGUET, Tracy; AIELLO, Giuseppe; CUSUMANO, Valentino; MANDIN, Philippe; SUNSERI, Carmelo; INGUANTA, Rosalinda. Nanostructured Ni Based Anode and Cathode for Alkaline Water Electrolyzers. **Energies**, [S.L.], v. 12,

n. 19, p. 3669, 25 set. 2019. MDPI AG.

GEBREMARIAM, Goitom K.; JOVANOVIĆ, Aleksandar Z.; DOBROTA, Ana S.; SKORODUMOVA, Natalia V.; PAŁTI, Igor A.. Hydrogen Evolution Volcano(es)—From Acidic to Neutral and Alkaline Solutions. **Catalysts**, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 1541, 30 nov. 2022. MDPI AG.

GLAVEE, George N.; KLABUNDE, Kenneth J.; SORENSEN, Christopher M.; HADJAPANAYIS, George C. Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates. **Langmuir**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 771-773, mar. 1992. American Chemical Society (ACS).

GRDEń, Michał; ALSABET, Mohammad; JERKIEWICZ, Gregory. Surface Science and Electrochemical Analysis of Nickel Foams. *Acs Applied Materials & Interfaces*, [s.l.], v. 4, n. 6, p.3012-3021, 27 jun. 2012. American Chemical Society (ACS).

GRIGORIEV, S.A.; FATEEV, V.N.; BESSARABOV, D.G.; MILLET, P. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 49, p. 26036-26058, out. 2020. Elsevier BV.

HAUCH, A.; KÜNGAS, R.; BLENNOW, P.; HANSEN, A. B.; HANSEN, J. B.; MATHIESEN, B. V.; MOGENSEN, M. B. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. **Science**, [S.L.], v. 370, n. 6513, p. 186-193, 9 out. 2020. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

HERMESMANN, M.; MÜLLER, T.e. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S.L.], v. 90, p. 100996, maio 2022. Elsevier BV.

IEA, International Energy Agency. **Global Hydrogen Review 2022**. Paris, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>. Acesso em: 18 ago. 2023.

IEA, International Energy Agency. **World Energy Outlook 2022**. Paris, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>. Acesso em: 18 ago. 2023.

IPCC, Intergovernmental Panel On Climate Change. **Aquecimento Global de 1,5°C**, 2018. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/07/SPM-Portuguese-version.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2023.

IRENA, International Renewable Energy Agency. **Global Energy Transformation: A roadmap to 2050**, 2019a. Disponível em <https://www.irena.org/publications/2019/Apr/Global-energy-transformation-A-roadmap-to-2050-2019Edition>. Acesso em: 17 ago. 2023.

IRENA, International Renewable Energy Agency. **World Energy Transitions Outlook 2022: 1.5°C Pathway**. Abu Dhabi, 2022. Disponível em: www.irena.org/publications. Acesso em: 18 ago. 2023.

KAWASHIMA, Kenta; MÁRQUEZ, Raúl A.; SON, Yoon Jun; GUO, Clarissa; VAIDYULA, Rinish Reddy; SMITH, Lettie A.; CHUKWUNEKE, Chikaodili E.; MULLINS, C. Buddie. Accurate Potentials of Hg/HgO Electrodes: practical parameters for reporting alkaline water electrolysis overpotentials. **ACS Catalysis**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 1893-1898, 18 jan. 2023. American Chemical Society (ACS).

KHANNA, P.K.; MORE, Priyesh V.; JAWALKAR, Jagdish P.; BHARATE, B.G. Effect of reducing agent on the synthesis of nickel nanoparticles. **Materials Letters**, [S.L.], v. 63, n. 16, p. 1384-1386, jun. 2009. Elsevier BV.

KOLTYPIN, Yu.; KATABI, G.; CAO, X.; PROZOROV, R.; GEDANKEN, A. Sonochemical preparation of amorphous nickel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 201, n. 1-2, p. 159-162, jun. 1996. Elsevier BV.

KUMAR, Ashwani; BHATTACHARYYA, Sayan. Porous NiFe-Oxide Nanocubes as Bifunctional Electrocatalysts for Efficient Water-Splitting. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 9, n. 48, p. 41906-41915, 17 nov. 2017. American Chemical Society (ACS).

KUMAR, S. Shiva; LIM, Hankwon. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, [S.L.], v. 8, p. 13793-13813, nov. 2022. Elsevier BV.

LASIA, Andrzej. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 36, p. 19484-19518, jul. 2019. Elsevier BV.

LEBROUHI, B.e.; DJOUPO, J.J.; LAMRANI, B.; BENABDELAZIZ, K.; KOUSKSOU, T. Global hydrogen development - A technological and geopolitical overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 11, p. 7016-7048, fev. 2022. Elsevier BV.

LIU, Yang *et al.* Effects of magnetic field on water electrolysis using foam electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 3, p. 1352-1358, jan. 2019. Elsevier BV.

MAHMOOD, Javeed; LI, Feng; JUNG, Sun-Min; OKYAY, Mahmut Sait; AHMAD, Ishfaq; KIM, Seok-Jin; PARK, Noejung; JEONG, Hu Young; BAEK, Jong-Beom. An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction. **Nature Nanotechnology**, [S.L.], v. 12, n. 5, p. 441-446, 13 fev. 2017. Springer Science and Business Media LLC. (2)

MAHMOOD, Nasir; YAO, Yunduo; ZHANG, Jing-Wen; PAN, Lun; ZHANG, Xiangwen; ZOU, Ji-Jun. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions. **Advanced Science**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 1700464, 10 nov. 2017. Wiley. (1)

MME, Ministério de Minas e Energia. **PNH2 - Programa Nacional do Hidrogênio: Plano de Trabalho Trienal (2023 – 2025)**, 2023. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/PlanodeTrabalhoTrienalPNH2.pdf?utm_campaign=interno_-_informe_empresarial_-

_programa_nacional_do_hidrogenio_pt&utm_medium=email&utm_source=RD+Stati
on. Acesso em: 18 ago. 2023.

MME, Ministério de Minas e Energia; EPE, Empresa de Pesquisa Energética..

Hidrogênio Turquesa: Produção a partir da pirólise do gás natural. 2022. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-663/Nota%20Tecnica%20Hidrogenio%20Turquesa_12.04.22.pdf. Acesso: 17 de ago. 2023.

MME, Ministério de Minas e Energia; EPE, Empresa de Pesquisa Energética.

Balanco Energético Nacional 2023 – Ano Base 2022. Rio de Janeiro, 2023.

Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topico-687/BEN2023.pdf>. Acesso: 17 de ago. 2023.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: a brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

PISSINIS, Diego E.; SERENO, Leónides E.; MARIOLI, Juan M. Utilization of Special Potential Scan Programs for Cyclic Voltammetric Development of Different Nickel Oxide-Hydroxide Species on Ni Based Electrodes. *Open Journal of Physical Chemistry*, [s.l.], v. 02, n. 01, p.23-33, 2012. Scientific Research Publishing, Inc.

PLEVOVÁ, Michaela; HNÁT, Jaromír; BOUZEK, Karel. Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 507, p. 230072, set. 2021. Elsevier BV.

QAZI, Umair Yaqub. Future of Hydrogen as an Alternative Fuel for Next-Generation Industrial Applications; Challenges and Expected Opportunities. **Energies**, [S.L.], v. 15, n. 13, p. 4741-4781, 28 jun. 2022. MDPI AG.

RODRÍGUEZ, Jesús; AMORES, Ernesto. CFD Modeling and Experimental Validation of an Alkaline Water Electrolysis Cell for Hydrogen Production. **Processes**, [S.L.], v. 8, n. 12, p. 1634, 11 dez. 2020. MDPI AG.

SAFIZADEH, Fariba; GHALI, Edward; HOULACHI, Georges. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 256-274, jan. 2015. Elsevier BV.

SALGADO, José Ricardo Cezar. **Estudo eletroquímico da reação de desprendimento de hidrogênio sobre ligas comerciais**. 2001. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Alagoas, Maceió, 2001.

SANTOS, William J. dos. Materials Characterization Techniques: Applications and Features. **Scientia Plena**, v. 5, n. 6, p. 064402, junho de 2009.

SAPOUNTZI, Foteini M.; GRACIA, Jose M.; WESTSTRATE, C.J. (Kees-Jan); FREDRIKSSON, Hans O.A.; NIEMANTSVERDIET, J.W. (Hans). Electrocatalysts

for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S.L.], v. 58, p. 1-35, jan. 2017. Elsevier BV.

SEBBAHI, Seddiq; NABIL, Nouhaila; ALAOUI-BELGHITI, Amine; LAASRI, Said; RACHIDI, Samir; HAJJAJI, Abdelwahed. Assessment of the three most developed water electrolysis technologies: alkaline water electrolysis, proton exchange membrane and solid-oxide electrolysis. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 66, p. 140-145, 2022. Elsevier BV.

SKÖLASON, Egill; TRIPKOVIC, Vladimir; BJÖRKETUN, Mårten E.; GUDMUNDSDÓTTIR, Sigrídur; KARLBERG, Gustav; ROSSMEISL, Jan; BLIGAARD, Thomas; JÓNSSON, Hannes; NØRSKOV, Jens K.. Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 114, n. 42, p. 18182-18197, 5 out. 2010. American Chemical Society (ACS).

SOARES, Julia Safranski. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos porosos de níquel para aplicação em baterias de sódio**. 2019. 66 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

SONG, Jiajia; WEI, Chao; HUANG, Zhen-Feng; LIU, Chuntai; ZENG, Lin; WANG, Xin; XU, Zhichuan J.. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 49, n. 7, p. 2196-2214, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC).

SUEN, Nian-Tzu; HUNG, Sung-Fu; QUAN, Quan; ZHANG, Nan; XU, Yi-Jun; CHEN, Hao Ming. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 337-365, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

URSUA, Alfredo; GANDIA, Luis M.; SANCHIS, Pablo. Hydrogen Production from Water Electrolysis: current status and future trends. **Proceedings of The IEEE**, [S.L.], v. 100, n. 2, p. 410-426, fev. 2012. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE).

WANG, Shan; LU, Aolin; ZHONG, Chuan-Jian. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. **Nano Convergence**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 1-23, 11 fev. 2021. Springer Science and Business Media LLC.

WAPPLER, Mona; UNGUDER, Dilek; LU, Xing; OHLMEYER, Hendrik; TESCHKE, Hannah; LUEKE, Wiebke. Building the green hydrogen market – Current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 79, p. 33551-33570, set. 2022. Elsevier BV.

WEI, Jumeng; ZHOU, Min; LONG, Anchun; XUE, Yanming; LIAO, Hanbin; WEI, Chao; XU, Zhichuan J. Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions. **Nano-Micro Letters**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 75-90, out. 2018. Springer Science and Business Media LLC.

WU, Haijun; ZUO, Xiaoqing; WANG, Shan-Peng; YIN, Jun-Wen; ZHANG, Yan-Ning;

CHEN, Jialin. Theoretical and experimental design of Pt-Co(OH)₂ electrocatalyst for efficient HER performance in alkaline solution. **Progress In Natural Science: Materials International**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 356-361, jun. 2019. Elsevier BV.

XU, Jie; CHEN, Changle; KONG, Xiangkai. Ru-O-Cu center constructed by catalytic growth of Ru for efficient hydrogen evolution. **Nano Energy**, [S.L.], v. 111, p. 108403, jun. 2023. Elsevier BV.

YU, Xiaowen; ZHAO, Jun; ZHENG, Li-Rong; TONG, Yue; ZHANG, Miao; XU, Guochuang; LI, Chun; MA, Jing; SHI, Gaoquan. Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media: alpha- or beta-nickel hydroxide on the surface of platinum? **Acs Energy Letters**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 237-244, 27 dez. 2017. American Chemical Society (ACS).

ZHAI, Panlong; XIA, Mingyue; WU, Yunzhen; ZHANG, Guanghui; GAO, Junfeng; ZHANG, Bo; CAO, Shuyan; ZHANG, Yanting; LI, Zhuwei; FAN, Zhaozhong; WANG, Cheng; ZHANG, Xiaomeng; MILLER, Jeffrey T.; SUN, Licheng; HOU, Jungang. Engineering single-atomic ruthenium catalytic sites on defective nickel-iron layered double hydroxide for overall water splitting. **Nature Communications**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1-11, 28 jul. 2021. Springer Science and Business Media LLC.

ZUO, Yong; BELLANI, Sebastiano; FERRI, Michele; SALEH, Gabriele; SHINDE, Dipak V.; ZAPPIA, Marilena Isabella; BRESCIA, Rosaria; PRATO, Mirko; TRIZIO, Luca de; INFANTE, Ivan; BONACCORSO, Francesco; MANNA, Liberato. High-performance alkaline water electrolyzers based on Ru-perturbed Cu nanoplatelets cathode. **Nature Communications**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 4680-4695, 4 ago. 2023. Springer Science and Business Media LLC.