

DESENVOLVIMENTO DE UM ELÉTRODO COST-EFFECTIVE EM AÇO NÍQUEL PARA APLICAÇÃO NUM ELETROLISADOR ALCALINO

ANDRÉ FILIPE GRANADEIRO MARTINS

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

ENGENHARIA QUIMICA

Orientadores:

Dr. Diogo dos Santos

Eng. Ricardo Nascimento

Júri

Presidente: Dr. José Nuno Lopes

Orientador: Dr. Diogo Santos

Vogais: Dr. Pablo Arévalo Cid

Outubro 2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Dr. Diogo dos Santos, por todo o apoio, ajuda e incentivo dado ao longo destes meses. A vontade e a prontidão para seguir o trabalho é de louvar, algo que levarei comigo no meu futuro, sem dúvida.

Ao Eng. Ricardo Nascimento deixo também a minha gratidão, pela oportunidade de trabalhar numa área tão promissora como a do hidrogénio, e de fazer parte de uma equipa incrível de Conceção & Desenvolvimento numa empresa como a ISPT.

Aos meus colegas e amigos que sempre me apoiaram neste trajeto, mesmo com todas as dificuldades e barreiras, sem os quais não teria tido a coragem e a crença para conseguir concluir este desafio.

Aos meus pais que sempre acreditaram em mim e nos objetivos que tracei ao longo da vida, demonstrando um apoio, paciência e crença incansável, aqui deixo a minha gratidão imensurável à influência que tiveram na minha educação e na minha vida.

Ao meu irmão, que sempre foi uma inspiração para mim, desde que me lembro que existo, deixo aqui expresso o meu agradecimento e admiração por todas as lições, explicações, trocas de ideias sobre a sociedade, a economia e o futuro, não caberia em nenhum texto o apreço que tenho pela forma como moldou a minha ambição e forma de ser.

Finalmente, os meus agradecimentos vão para todos aqueles que, de qualquer forma, contribuíram para o meu sucesso e o sucesso desta dissertação. Não é possível escrever aqui uma lista extensa, mas vou sempre recordar-me dos momentos que partilhámos e da motivação que me deram.

Obrigado a todos.

Resumo

O hidrogénio é considerado como uma das alternativas para atingir a neutralidade carbónica em 2050. A eletrólise da água através de energias renováveis é atualmente o método com menos emissões para produzir hidrogénio. A eletrólise alcalina (AWE) assume-se como uma das tecnologias mais promissoras, contudo é necessário aumentar a eficiência da produção de hidrogénio.

Este trabalho está incluído no projeto H2Czero desenvolvido pela ISPT – Industrial Services, S.A., com o objetivo de desenvolver um AWE de baixo custo com elevada eficiência.

Foram comparados 7 substratos, como aço 304, aço 316 e liga de níquel em relação à reação de evolução do hidrogénio (HER) e reação de evolução do oxigénio (OER). O mecanismo de deposição por matriz dinâmica em bolhas de hidrogénio (DHBT) foi estudado nos diferentes substratos e variando o tempo de deposição, em aço 316. A morfologia dos elétrodos obtidos foi analisada recorrendo a microscopia eletrónica de varrimento, onde se verificou a existência de estruturas porosas. Em 8M KOH, à temperatura ambiente analisaram-se os ciclos voltamétricos para e varrimentos lineares voltamétricos por forma a estudar a atividade catalítica. Foi possível obter um elétrodo poroso, através da DHBT, com uma sobretensão de 87 mV para a densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} , para a HER, com um substrato de aço 316. Para a OER, com a DHBT em aço 304, obteve-se um elétrodo com uma sobretensão de 226mV para 10mAcm^{-2} . Os resultados permitiram validar a DHBT em substratos de rede, para futura utilização num AWE de baixo custo e altamente eficiente.

Palavras-chave: eletrólise alcalina, eletrolisador de alta eficiência, reação de evolução do hidrogénio, reação de evolução do oxigénio, espuma de níquel, deposição com matriz dinâmica de bolhas de hidrogénio

Abstract

Hydrogen is considered as one of the alternatives to achieve carbon neutrality by 2050. Water electrolysis through renewable energy is currently the method with the fewest emissions to produce hydrogen. Alkaline electrolysis (AWE) is one of the most promising technologies, however, it is essential to increase the efficiency of hydrogen production.

This work is included in the H2Czero project developed by ISPT - Industrial Services, S.A., with the objective of developing a low-cost AWE with high efficiency.

Seven substrates were compared, such as 304 stainless steel (SS), 316 SS and nickel alloy in relation to hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). The dynamic hydrogen bubble template (DHBT) mechanism was studied on different substrates and varying the deposition time, on 316 SS. The morphology of the electrodes obtained was analyzed using scanning electron microscopy, where porous structures were found. In 8M KOH, at room temperature, voltammetric cycles and linear sweeps voltammetric studies were performed to obtain the catalytic activity. It was possible to reach an overvoltage of 87 mV for the current density of 10 mAcm^{-2} , for HER, with a 316 SS substrates porous electrode, via DHBT electrodeposition. For OER, with DHBT on 304 SS, an electrode with an overvoltage of 226mV for 10 mAcm^{-2} was obtained. The results allowed to validate the DHBT on mesh substrates, for future use in a low-cost and highly efficient AWE.

Keywords: alkaline water eletrolysis, dynamic hydrogen bubble template, high-efficiency eletrolyzer, hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, stainless steel mesh

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Lista de figuras	xii
Lista de Tabelas	xv
Abreviaturas	xvii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objectivo	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Fundamentos da Eletrólise	6
2.2 Analogia a um circuito elétrico	8
2.2.1 Resistências Elétricas	8
2.2.2 Resistências de Transporte	9
2.2.3 Resistências Eletroquímicas	9
2.3 Termodinâmica e Cinética	10
2.3.1 Mecanismo da reação de evolução do hidrogénio (HER)	12
2.3.2 Mecanismo da reação de evolução do oxigénio (OER)	14
2.4 Desenvolvimento do eléctrodo e dos electrocatalisadores para a HER e OER .15	
2.5 Dynamic Hydrogen Bubble Template	19
2.6 Configuração da Célula e Eletrolisador	20
2.7 Eletrólito	22
2.8 Diafragma	23
3 Metodologia	24
3.1 Voltametria	24
3.2 SEM	25
3.3 EDS	25
3.4 Procedimento Laboratorial	25

3.5	Eletr deposição/Produção das espumas	29
4	Resultados e Discussão	30
4.1	Caracterização morfológica e das eletr deposições realizadas em diferentes substratos	30
4.1.1	Efeito do substrato na morfologia e estrutura	30
4.1.2	Efeito do tempo na morfologia e estrutura.....	32
4.2	Caracterização do comportamento redox dos elétrodos e substratos	34
4.2.1	Substratos	34
4.2.2	Elétrodos	36
4.2.3	Elétrodos com diferentes tempos de deposição vs. espuma comercial.....	39
4.3	Estudo da OER e HER através da Análise de Tafel	40
4.3.1	Substrato HER	40
4.3.2	Elétrodos HER	42
4.4	Estudo da HER para diferentes tempos de deposição	44
4.4.1	Comparação entre os diferentes substratos e elétrodos para a HER	46
4.4.2	Substrato OER	47
4.4.3	Elétrodos OER	49
4.4.4	Comparação entre os substratos e elétrodos para a OER.....	50
5	Conclusões e trabalhos futuros	52
5.1	Conclusões	52
5.2	Trabalhos futuros	55
6	Bibliografia	56

Lista de figuras

Figura 1 - Média global da temperatura superficial terrestre de 1880 a 2020.	1
Figura 2 - Emissões CO ₂ do setor energético e processos industriais desde 1900 até 2021 [1].	1
Figura 3 - Diferentes métodos de produção de hidrogénio	2
Figura 4 - Produção de hidrogénio em 2016	3
Figura 5 - Estimativa do custo do hidrogénio verde obtido através de energia solar e eólica em relação ao custo do hidrogénio obtido através de combustíveis fósseis com captura de carbono	4
Figura 6 - Principais tipos de eletrolisadores existentes na literatura. Adaptado de [14].	6
Figura 7 - Analogia de um circuito elétrico aplicada à eletrólise da água num eletrolisador.	8
Figura 8 - (a) Célula tradicional de um eletrolisador alcalino e (b) célula zero-gap	21
Figura 9 - Módulo de um eletrolisador com configuração unipolar (a) e bipolar (b)	21
Figura 10 - Condutividade elétrica do NaOH e KOH em função da concentração e à temperatura de 25°C e 50°C. [41]	22
Figura 11 - Gráfico 3D da condutividade do KOH em solução aquosa em função da temperatura e da concentração [43]	23
Figura 12 - Representação do potencial aplicado em função do tempo para o LSV (a) e CV (b) e o gráfico correspondente para a variação da corrente vs. tensão para o LSV (a) e CV (b). Adaptado de [42]	24
Figura 13 - Esquema representativo da montagem experimental utilizada na análise eletroquímica aos substratos.....	26
Figura 14 - Algoritmo explicativo da nomenclatura associada aos substratos e elétrodos	26
Figura 15 – Diagrama relativo às medidas necessárias ao cálculo da área das malhas (B), Imagem exemplo de uma malha com a área de junção e área independente (A)	27
Figura 16 – Esquema e fotografia da montagem experimental realizada para as deposições num copo de 250 mL com dois blocos de grafite como elétrodos auxiliares e o substrato como eletrodo de trabalho.	29
Figura 17 - Microfotografias SEM com diferentes morfologias devido a deposições em diferentes substratos, com diferentes geometrias e materiais, através de um banho eletrolítico (0.1 M NiCl ₂ .6H ₂ O e 1 M NH ₄ Cl) com diferentes ampliações. 1, 2 e 3 correspondem a ampliações distintas de 200x, 500x e 5000x.....	31
Figura 18 Microfotografias SEM com diferentes morfologias devido a deposições com diferentes tempos de deposição: (a) 0s, (b) 15s, (c) 30s, (d) 45s, (e) 60s, (f) 75s, (g) 150s, (h) 300s , através de um banho eletrolítico (0.1 M NiCl ₂ .6H ₂ O e 1 M NH ₄ Cl), a 1Acm-2 com diferentes ampliações. 1, 2 e 3 correspondem a ampliações de 200x, 1000x e 5000x, respetivamente.	33
Figura 19 - Voltametria cíclica realizada numa solução 8M KOH aos substratos de níquel1013 0.5 (a), aço 304 20-0.4 e aço 316 20-0.4 (b) a 100 e 500 mV/s após pré-tratamento.	34
Figura 20 - Comparação entre o 8º ciclo voltamétrico para o aço 316 a diferentes pH, à esquerda, e entre o aço 304 e 316 a pH = 13 entre os potenciais de -1.4 V e 0.6 V vs SCE à velocidade de varrimento de 10 mV/s.....	35

Figura 21 - Ensaio de voltametria cíclica realizados com os diferentes elétrodos obtidos por eletrodeposição a 1 A cm^{-2} durante 150s e com o método DHBT. Eletrodeposição em (a) diferentes redes de aço 304, (b) aço 316 e (c) rede de níquel 1013 0.5	36
Figura 22 - Voltametria cíclica de um eletrodo de níquel polido obtido a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s à temperatura ambiente, num eletrólito de 0.1 M KOH . [36]	37
Figura 23 - Ensaio de voltametria cíclica realizados para os elétrodos obtidos com diferentes tempos de deposição a 1 A cm^{-2} , com o método DHBT a 500 mV s^{-1}	39
Figura 24 - (a) Curvas de Polarização e (b) retas de Tafel correspondentes para os substratos à temperatura ambiente com eletrólito alcalino 8 M KOH	40
Figura 25 - Curvas de Polarização (a) e retas de Tafel (b) correspondentes para os elétrodos obtidos através de eletrodeposição por DHBT em diferentes substratos, para a HER.	42
Figura 26 - Curvas de Polarização (a) e retas de Tafel (b) correspondentes para os elétrodos obtidos através de eletrodeposição por DHBT em diferentes tempos de deposição, para a HER.	44
Figura 27 - Curvas de polarização obtidas para os substratos e elétrodos com melhor desempenho vs. Espuma Ni Comercial	46
Figura 28 - (a) Curvas de polarização e (b) retas de Tafel obtidos para os diferentes substratos na análise à reação da OER.	47
Figura 29 - Curvas de Polarização e retas de Tafel correspondentes para os elétrodos obtidos através de eletrodeposição por DHBT em diferentes substratos, para a OER.	49
Figura 30 - Curvas de polarização obtidas para a OER relativas ao substrato 304 20-0.4 e à eletrodeposição por DHBT realizada no mesmo substrato.	50

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros principais das diferentes tecnologias para eletrólise. Adaptado de [14], [15].8	
Tabela 2- Desenvolvimentos em elétrodos para a HER encontrados na literatura.17	
Tabela 3 - Desenvolvimentos em elétrodos para a OER encontrados na literatura.18	
Tabela 4 - Parâmetros obtidos e cálculo das áreas para os diferentes materiais e geometrias das malhas utilizadas no presente estudo26	
Tabela 5 - Parâmetros obtidos para a HER em diferentes substratos através da análise de Tafel41	
Tabela 6 - Parâmetros obtidos para a HER nos elétrodos obtidos por eletrodeposição por DHBT através da análise de Tafel43	
Tabela 9 - Parâmetros obtidos para a HER nos elétrodos obtidos por DHBT com diferentes tempos de deposição45	
Tabela 7 - Parâmetros obtidos para os substratos a partir da análise de Tafel à OER.....48	
Tabela 8 - Parâmetros obtidos para a OER nos elétrodos testados a partir da Análise de Tafel.49	

Abreviaturas

AEMWE	Anion exchange membrane water electrolyser
α_a	Coeficiente de transferência anódico
α_c	Coeficiente de transferência catódico
AWE	Eletrólise alcalina
b	Declive de tafel
CO ₂	Dióxido de carbono
CV	Voltametria Cíclica
$\Delta G_{\text{célula}}$	Variação da energia livre de Gibbs da célula
$\Delta H_{\text{célula}}$	Variação da entalpia da célula
$\Delta S_{\text{célula}}$	Variação de entropia da célula
DHBT	Dynamic Hydrogen Bubble Template
$E^0_{\text{célula}}$	Potencial de equilíbrio da célula
E_{tn}	Thermoneutral Voltage
F	Constante de Faraday
GEE	Gases de efeito de estufa
H _{ads}	Hidrogénio adsorvido
HER	Reação de evolução do hidrogénio
j	Densidade de corrente
j_0	Densidade de corrente no equilíbrio
KOH	Hidróxido de potássio
LSV	Voltametria de varrimento linear
MEA	Membrane electrode assembly
n	Número de moles
NaOH	Hidróxido de sódio
OER	Reação de evolução do oxigénio
PEMWE	Proton Exchange Membrane Water Electrolyser
R	Constante dos Gases Perfeitos
SEM	Microscopia de Varrimento eletrónico
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell
T	Temperatura
η	Sobretensão
η_a	Sobretensão de ativação
η_c	Sobretensão de concentração
η_o	Sobretensão ómica

1 Introdução

1.1 Motivação

O setor energético é responsável por 75% das emissões que já provocaram o aumento da temperatura média global em 1.1°C desde a época pré-industrial, com impactos visíveis no clima e nos fenómenos meteorológicos – Figura 1. As emissões de dióxido de carbono relacionadas com o setor energético e com os processos industriais atingiram um máximo em 2021 de 36.3 Gt de CO₂, com o carvão a representar 40% do crescimento global nas emissões de dióxido de carbono, atingindo o seu máximo histórico de emissões de 15.3 Gt [1], apresentando um aumento significativo desde 1950 – Figura 2.

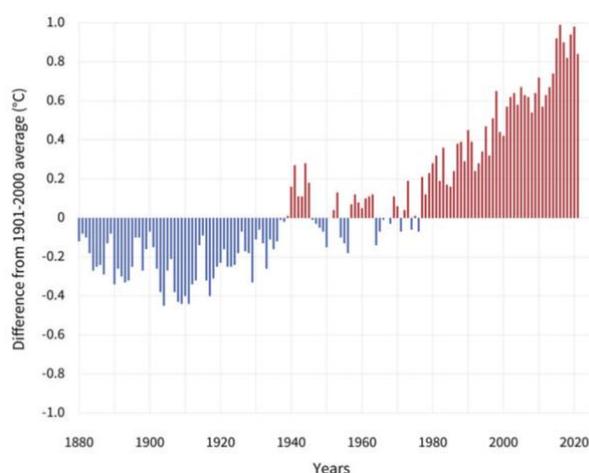


Figura 1 - Média global da temperatura superficial terrestre de 1880 a 2020.

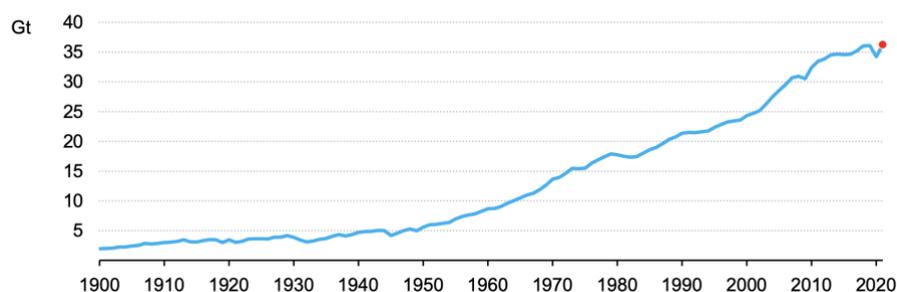


Figura 2 - Emissões CO₂ do setor energético e processos industriais desde 1900 até 2021 [1].

Adicionando a estes dados o facto de se prever que a população mundial aumente em 2 mil milhões até 2050, e que a urbanização e industrialização de países menos desenvolvidos associadas à subida dos salários e ao aumento da procura por soluções energéticas viáveis, é essencial que exista uma revolução na forma como a energia é produzida, transportada e utilizada, e a solução terá de passar pela descarbonização do setor [2].

Existe um esforço global para limitar o aumento da temperatura devido ao aquecimento global, a apenas 1.5°C, através de tratados internacionais como o Acordo de Paris, adotado por 196 países, que tem o objetivo de limitar os gases de efeito de estufa, de forma a atingir a neutralidade carbónica em 2050.[3] Outro exemplo é o Pacto Ecológico Europeu, uma estratégia de crescimento da Comissão Europeia, e um incentivo aos governos e às empresas para que a economia da União Europeia seja adaptada a um futuro sustentável e baseado em tecnologias verdes [4]

A nível nacional, Portugal estabeleceu a Estratégia Nacional para o Hidrogénio, com o objetivo da descarbonização nacional, que visa promover impulsionar os fornecimentos e os consumos, de forma a desenvolver uma economia de hidrogénio sustentável e viável, com 50 a 100 postos de abastecimento e pelo menos 2GW de capacidade instalada em eletrolisadores, em 2030.

O hidrogénio cada vez mais assume um papel central na Europa e no Planeta, uma vez que pode ajudar a chegar à neutralidade carbónica em 2050 e limitar o aquecimento global a 1.5°C. A produção utilizando energias renováveis pode oferecer uma solução a longo prazo, escalável e com um custo reduzido, sendo uma opção viável que pode ser uma solução nos sectores da indústria, transportes, energia e construção.[5] Complementa a integração das energias renováveis e o aumento da eficiência, através da redução do custo da energia, uma vez que pode ser armazenado quando existem picos de produção e disponibilizado quando a procura supera a oferta, sendo este um dos maiores problemas atualmente nas aplicações a larga escala no setor das energias renováveis [6].

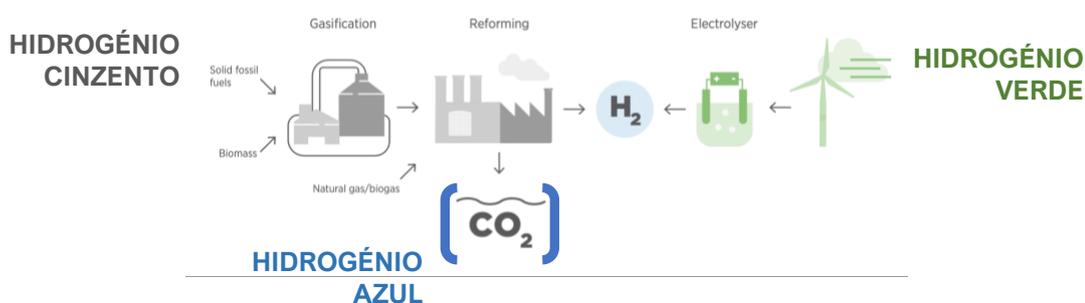


Figura 3 - Diferentes métodos de produção de hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido utilizando diferentes processos e fontes de energia, obtendo códigos de cor distintos, associados à emissão de gases de efeito de estufa (GEE) durante a sua produção: Cinzento, Azul e Verde – Figura 3. O hidrogénio cinzento, é produzido com combustíveis fósseis, por exemplo utilizando a gaseificação do carvão, ou o método de *steam methane reforming* (SMR). O hidrogénio azul, que pode facilitar a transição energética e o crescimento do mercado de hidrogénio, é produzido com o gás natural e com a utilização da tecnologia de captura e armazenamento de carbono, o que permite uma menor emissão de gases de efeito de estufa. Apresenta algumas limitações relacionadas com o custo adicional do armazenamento e transporte de

dióxido de carbono, e uma vez que a eficiência dos processos de captura de CO₂, é de cerca de 85-95%, 5-15% ainda seriam emitidos.

O hidrogénio verde é produzido utilizando eletrólise alimentada por energias renováveis, e é o mais sustentável para uma transição energética sustentável a longo prazo. Uma das tecnologias mais estabelecidas na produção de hidrogénio verde é a eletrólise da água utilizando energia eólica ou solar [7].

Apesar dos esforços da União Europeia para atingir a neutralidade carbónica em 2030, o hidrogénio verde representa uma fração diminuta do mix energético europeu e mundial [8]. Atualmente, o hidrogénio é produzido maioritariamente através de combustíveis fósseis, como o gás natural ou o carvão – Figura 4 - o que tem um impacto significativo na libertação de cerca de 70 a 100 milhões de toneladas de dióxido de carbono anualmente, apenas na EU [5].

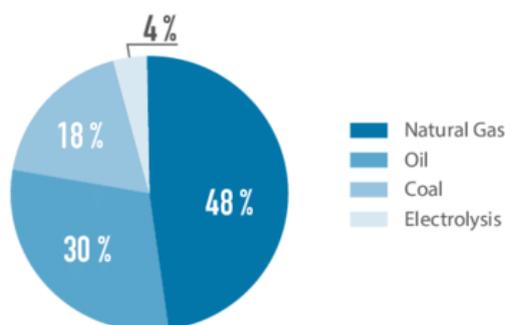


Figura 4 - Produção de hidrogénio em 2016

O foco tem de estar na redução da voltagem necessária para o funcionamento da célula de eletrólise da água e no aumento da eficiência deste processo, de forma a minimizar as perdas e com o objetivo de reduzir o custo do Hidrogénio Verde. Atualmente, o custo estimado do hidrogénio obtido através de combustíveis fósseis é de cerca de 1.5€/kg na União Europeia, dependendo bastante do preço do gás natural, cujos futuros têm estado em ascendente no último ano, o que prevê uma subida do preço do hidrogénio cinzento [9]. Contudo, a obtenção através de energias renováveis aumenta o custo do hidrogénio para o intervalo de 2.5-5.5€/kg, apesar dos custos dos eletrolisadores terem sido reduzidos em 60% nos últimos 10 anos e a estimativa é de que sejam reduzidos a metade até 2030. Apesar deste fator, existem estimativas que apontam para a paridade do custo do hidrogénio verde quando obtido através de energia eólica ou solar através da eletrólise da água em relação ao custo do hidrogénio azul nos próximos 5 anos – Figura 5 – pelo que se prevê que o hidrogénio verde alcançará brevemente uma competitividade económica face ao custo hidrogénio cinzento e azul.

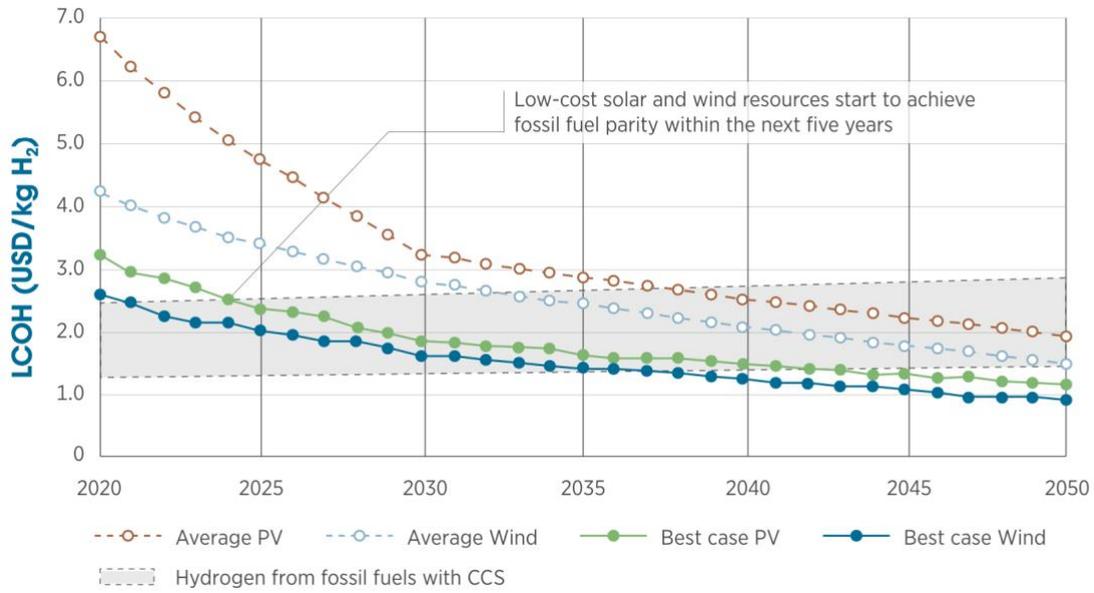


Figura 5 - Estimativa do custo do hidrogénio verde obtido através de energia solar e eólica em relação ao custo do hidrogénio obtido através de combustíveis fósseis com captura de carbono

1.2 Objectivo

Esta dissertação faz parte do projeto H2Czero, alinhado com a estratégia nacional para o hidrogénio, iniciado em Outubro de 2021 pela ISPT em colaboração com o Laboratório de Eletroquímica de Materiais do IST.

O objetivo global do projeto é o desenvolvimento de um eletrolisador alcalino de baixo custo para a produção de Hidrogénio Verde, de forma a criar um produto com um preço acessível.

O eletrolisador proposto é uma célula do tipo eletrolisador alcalino (AWE) com configuração zero-gap, que pretende atingir as seguintes metas:

1. Um só componente com: placa bipolar, eléctrodo, separador de gases, com uma liga de níquel depositada utilizando a tecnologia Dynamic Hydrogen Bubble Template (DHBT);
2. Melhorar a arquitetura da célula, introduzindo um novo Membrane Electrode Assembly (MEA), que tira proveito de técnicas de construção aditivas, como por exemplo a impressão em 3D de alguns componentes;
3. Um sistema de monitorização que permite avaliar a eficiência da célula;
4. A utilização de materiais não-críticos, promovendo a escolha de materiais compósitos, incorporando polímeros reciclados e cortiça reutilizada.

Neste trabalho, o principal objetivo é o desenvolvimento de um eléctrodo cost-effective para aplicação no eletrolisador alcalino que tem vindo a ser desenvolvido pela ISPT. Numa primeira fase seleccionar e caracterizar o substrato e a liga de níquel a ser eletrodepositada, seguido pelo fabrico do eléctrodo laboratorial e pela caracterização do mesmo. Posteriormente, pretende-se a incorporação deste eléctrodo no protótipo já existente, e a caracterização do mesmo, em conjunto com a demonstração dos ganhos de custo-eficiência, através de um plano de testes e de ensaios.

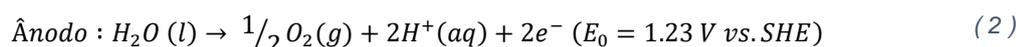
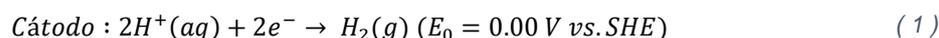
2 Revisão Bibliográfica

2.1 Fundamentos da Eletrólise

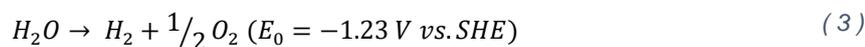
Desde a descoberta da eletricidade, e do fenómeno de eletrólise da água, de forma a obter hidrogénio e oxigénio, há cerca de 200 anos, que se tem desenvolvido esta tecnologia. [10]

Os componentes base de uma célula de eletrólise da água são um ânodo, um cátodo, uma fonte externa de energia e um eletrólito. É aplicada corrente contínua entre os elétrodos, e os eletrões viajam desde o terminal negativo da fonte de energia até ao cátodo, para onde são atraídos os protões, ou iões de hidrogénio, existentes no eletrólito. Os protões consomem os eletrões e formam hidrogénio. De forma a manter o equilíbrio energético da célula, os iões hidróxido existentes atravessam a solução em direção ao ânodo, e fornecem eletrões ao mesmo, onde se forma oxigénio. Os eletrões retornam depois ao terminal positivo da fonte de energia, completando o circuito. [11]

As reações que ocorrem no ânodo (2) e no cátodo (1) podem ser escritas como:



A soma das duas equações apresentadas para cada elétrodo, resume a equação global da eletrólise, que pode ser definida da seguinte forma (3):



A água pura tem uma condutividade iónica muito baixa, pelo que é necessária a utilização de um meio ácido ou alcalino para melhorar a condutividade e reduzir as perdas ómicas. Devido a este fator, existem vários eletrolisadores disponíveis, alguns já numa fase de comercialização, e outros ainda na fase inicial de estudo: proton exchange membrane water electrolyser (PEMWE), AWE, anion exchange membrane water electrolyser (AEMWE), solid oxide electrolysis cell (SOEC). Um esquema com os eletrolisadores mencionados é apresentado na Figura 6:

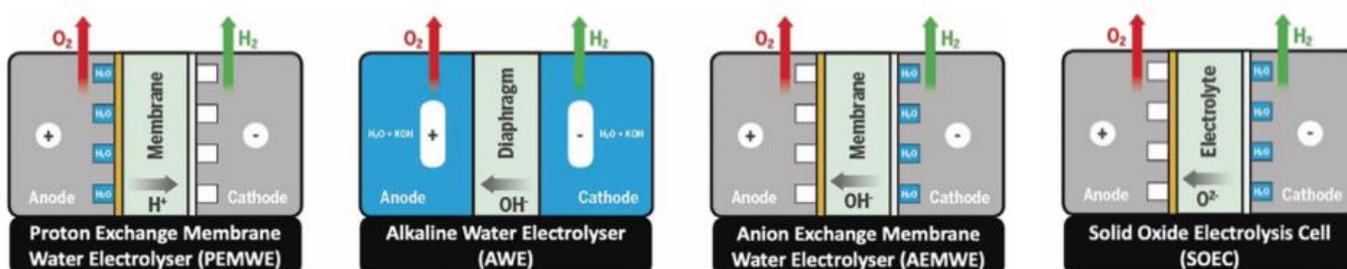


Figura 6 - Principais tipos de eletrolisadores existentes na literatura. Adaptado de [12].

Os eletrolisadores do tipo PEMWE, são os mais eficientes até à data. Possuem um ânodo e um cátodo, onde ocorrem as reações apresentadas em (2) e (1) respetivamente, separados por uma membrana polimérica sólida, de natureza acídica. Apenas consomem água pura, ou destilada. A maior desvantagem é a utilização de eletrocatalisadores com metais nobres, o que leva a um maior custo de produção destes eletrolisadores.

Os SOEC funcionam a uma temperatura elevada, como é possível verificar na Tabela 1, e é fornecida como alimentação vapor de água, resultando em eficiências superiores às das outras tecnologias. É utilizado um material cerâmico com elevada condutividade iónica como eletrólito sólido e separador. As reações que ocorrem no ânodo (5) e no cátodo (4) são as seguintes:



Os eletrolisadores do tipo AEMWE utilizam um MEA semelhante aos PEMWE, contudo a membrana não-porosa tem características alcalinas, e não acídicas, apresentando o mesmo mecanismo reacional que os AWE. São depositados os catalisadores porosos em ambos os lados da membrana, que funcionam como cátodo e como ânodo. A grande vantagem é a utilização de materiais não críticos, contudo ainda não estão numa fase de comercialização, apesar de se prever uma maior aposta neste tipo de eletrolisador no futuro.

Os AWE são a tecnologia mais madura de produção de hidrogénio, existem já implementações ao nível industrial deste tipo de eletrolisador. A célula é formada por um ânodo e um cátodo imersos em solução alcalina, separados por um diafragma. É geralmente utilizado um eletrólito fortemente básico, normalmente KOH ou NaOH e as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo são dadas pelas respetivas reações (6) e (7):

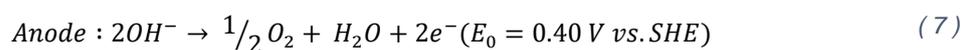
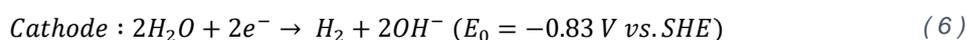


Tabela 1 - Parâmetros principais das diferentes tecnologias para eletrólise. Adaptado de [12], [13].

	AWE	PEMWE	AEMWE	SOEC
Temperatura / °C	70-90	50-80	40-60	700-850
Pressão / bar	1-30	<70	<35	1
Densidade de corrente / Acm ⁻²	0.2-0.8	1-2	0.2-2	0.3-1
Tensão da célula / V	1.4-3	1.4-2.5	1.4-2.0	1.0-1.5
Efficiência voltaica / %LHV	50-68%	50-68	52-67	75-85
Efficiência Elétrica Célula / kWh Kg ⁻¹ H ₂	47-66	47-66	51.5-66	35-50
Pureza H ₂ / %	99.9-99.9998	99.9-99.9999	99.9-99.999	99.9
Durabilidade da célula / horas	60 000	50 000-80 000	> 5000	<20 000
Tempo até atingir condições ideais / minutos	< 50	< 20	< 20	> 600
Custos por célula / USDkW ⁻¹	270	400	-	2000

2.2 Analogia a um circuito elétrico

Para que a eletrólise ocorra, é necessário que a energia fornecida supere as barreiras impostas pelos vários componentes da célula. Pode ser feita uma analogia – Figura 2 - assumindo que cada uma destas barreiras é representada como uma resistência ao circuito elétrico existente durante o funcionamento da célula de eletrólise. Zeng e outros investigadores [11] agrupam as resistências em três categorias: resistências elétricas, resistências de transporte e resistências eletroquímicas.

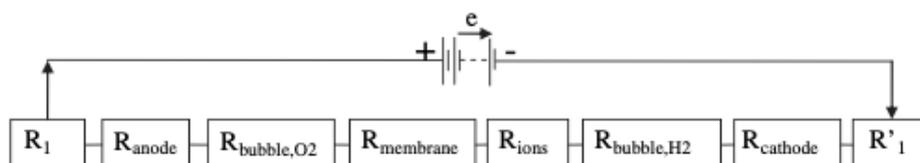


Figura 7 - Analogia de um circuito elétrico aplicada à eletrólise da água num eletrolisador.

2.2.1 Resistências Elétricas

As perdas energéticas relacionadas com as resistências elétricas, nas conexões entre os eletrodos e os fios condutores e na cablagem estão representadas na Figura 2, como R₁ e R'₁, e podem ser calculadas utilizando a Lei de Ohm, ou com a equação representada abaixo, na qual L corresponde ao comprimento, k é a condutividade específica e A é a área transversal do condutor.

$$R = \frac{L}{(kA)} \quad (8)$$

2.2.2 Resistências de Transporte

São resistências físicas existentes na célula de eletrólise, como a ocupação dos centros ativos pelas bolhas formadas na superfície dos eletrodos. Também se aplicam resistências relacionadas com o transporte de íons no eletrólito, R_{ions} , e através da membrana aniônica que previne a mistura dos dois gases obtidos, O_2 e H_2 , $R_{membrane}$. A resistência associada às bolhas que ocupam a superfície dos eletrodos, R_{bubble,O_2} e R_{bubble,H_2} , pode ser reduzida ao agitar o eletrólito, ou caso exista um fluxo deste que permita a remoção das bolhas. Já a resistência do transporte de íons pode ser reduzida aumentando a concentração do eletrólito, de forma a aumentar a condutividade da solução, ou reduzindo a distância entre os eletrodos.

As perdas energéticas associadas às resistências de transporte e elétricas, também têm a designação de perda ômica.

2.2.3 Resistências Eletroquímicas

As resistências associadas às reações eletroquímicas, R_{anode} e $R_{cathode}$, estão relacionadas com a sobretensão necessária para quebrar as energias de ativação na formação de hidrogênio e oxigênio na superfície dos eletrodos. São barreiras energéticas inerentes, que dependem da atividade superficial do eletrodo, e que determinam a cinética da HER e da OER.

2.3 Termodinâmica e Cinética

Sendo a água uma das espécies mais estáveis na natureza, do ponto de vista da termodinâmica, a obtenção de hidrogénio e de oxigénio a partir do eletrólise, não é espontânea e é necessário superar a tensão de equilíbrio da célula, ou força eletromotriz, E^0 .

A força eletromotriz de uma célula é calculada - Equação (8) - subtraindo o potencial de equilíbrio da reacção que ocorre à esquerda, ou no cátodo, ao potencial de equilíbrio do ânodo, à direita.

$$E_{célula}^0 = E_{ânodo}^0 - E_{cátodo}^0 \quad (8)$$

Este potencial de equilíbrio está relacionado com a variação da energia de Gibbs da célula através da Equação (9):

$$\Delta G_{célula} = -nFE_{célula}^0 \quad (9)$$

onde n é o número de moles de eletrões que são transferidos quando a reacção ocorre e F é a constante de Faraday [10].

Para que uma reacção eletroquímica seja espontânea, a variação da energia livre de Gibbs necessita de ser negativa, que pode ser escrita como na Equação (10):

$$\Delta G_{célula} = \Delta H_{célula} - T\Delta S_{célula} \quad (10)$$

onde $\Delta H_{célula}$ e $\Delta S_{célula}$ são, respetivamente a variação de entalpia e a variação de entropia associadas à reacção que ocorre na célula eletroquímica, T corresponde à temperatura.

A tensão de equilíbrio da célula de eletrólise, $E_{célula}^0$, é de -1.23 V , à temperatura de 25°C e à pressão de 1 atmosfera, e a variação da energia livre de Gibbs, $\Delta G_{célula}$, é de 238 kJ por cada mol de hidrogénio formada. O fenómeno de eletrólise da água ocorre ao transformar um líquido em dois gases, o que causa um grande aumento da entropia, contudo, o aumento de entalpia é considerável, são necessários 286 kJ para obter 1 mol de hidrogénio, nestas condições. Torna-se óbvio que a conversão de água em hidrogénio e oxigénio não é espontânea à temperatura ambiente e só pode ocorrer quando é fornecida energia elétrica suficiente para que se dissocie a molécula de água nos produtos desejados.

O valor de $E_{célula}^0 = -1.23 \text{ V}$, corresponde ao potencial a que a reacção é endotérmica, contudo quando o sistema está isolado, o aumento de entropia do sistema não pode ser atingido pela absorção do calor pela vizinhança, pelo que toda a energia terá de ser fornecida na forma de energia elétrica, o que significa que será necessário aplicar um potencial mais elevado à célula, para que a eletrólise ocorra. Em condições standard, o potencial necessário para que a eletrólise ocorra de

forma adiabática, ou “*thermoneutral voltage*” (E_{tn}), tem o valor de 1.48 V, e a este potencial, a dissociação das moléculas de água ocorre sem a geração, ou absorção de calor. Quando a célula opera a potenciais superiores, a reação de eletrólise é exotérmica, o que reduz a eficiência, para além de ser necessário arrefecer a célula, para que as condições de operação da célula sejam isotérmicas. Contudo, é preferível que o potencial aplicado à célula seja o mais próximo possível de E_{tn} , uma vez que a geração de calor por parte da célula causa perdas de energia evitáveis, com o aumento da eficiência nos vários componentes do sistema. [6], [14]

Apesar do fenómeno do eletrólise ocorrer na célula quando se fornece um potencial mais elevado do que $E_{célula}^0$, caso $\Delta G_{célula} > 0$, ou quando a variação da energia de Gibbs tiver um valor negativo, estas relações não têm em conta a velocidade das reacções que ocorrem nos elétrodos, nem a densidade de corrente que irá circular pela célula, j . A velocidade de evolução de uma reacção pertence ao domínio da cinética.

Grande parte das células alcalinas de eletrólise funcionam com um potencial fornecido entre os 1.8-2.4V, isto deve-se às resistências já discutidas no capítulo anterior, e ao facto de não serem operadas nas condições standard, nem em equilíbrio. É então necessário aplicar uma sobretensão à célula de forma a superar as resistências impostas pelo circuito – Equação (11). [10]

$$\eta = E - E^e \quad (11)$$

A sobretensão, tal como as resistências mencionadas anteriormente, pode ser dividida em três categorias: sobretensão ómica (η_o), sobretensão de activação (η_a) e sobretensão de concentração (η_c) – Equação (12). [15]

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \quad (12)$$

A sobretensão ómica (η_o), está relacionada com as resistências do elétrodo, do eletrólito, da membrana aniónica, e com os conectores e cabos existentes ao longo do circuito, é calculada através da Lei de Ohm e varia linearmente com a corrente aplicada – Equação (13).

$$\eta_o = IR_{cell} \quad (13)$$

Quando a velocidade da reação é suficientemente rápida, e o passo limitante é o transporte de massa, aplica-se a sobretensão de concentração (η_c). Deve-se ao gradiente de concentrações entre a superfície do elétrodo e o eletrólito, estas limitações impedem que o eletrólito chegue aos centros ativos presentes no elétrodo, o que causa uma acumulação de produto no mesmo, impedindo que a reação progrida.

A sobretensão de ativação, η_a , deve-se à diferença de potencial necessária para quebrar as energias de ativação presentes na superfície do eletrodo para que a reação ocorra, a uma corrente específica. Está relacionada com a transferência de elétrons que ocorre na superfície do eletrodo.

Quando o transporte de massa não é o passo limitante, é possível relacionar a densidade de corrente, j , com a sobretensão de ativação, através da equação de Butler-Volmer. [6]

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_C F \eta_a}{RT}\right) \right] \quad (14)$$

Na equação, j_0 , é a densidade de corrente no equilíbrio, este parâmetro mede o grau de atividade de troca de elétrons do eletrodo, e depende do material e das propriedades eletrocatalíticas em relação a uma reação específica. Os coeficientes de transferência α_A e α_C , são respectivamente o coeficiente de transferência anódico e catódico.

Para valores elevados de sobretensão a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada, de forma a obter a equação de Tafel – Equação (15).

$$|\eta| = a + b \log|j| \quad (15)$$

De onde se podem obter os parâmetros calculados pela Equação (16) e (17):

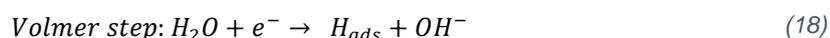
$$a = -b \cdot \log(j_0) \quad (16)$$

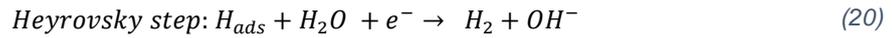
$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (17)$$

Onde b representa o declive de Tafel, e α é o coeficiente de transferência anódico ou catódico de acordo com a aplicação da equação respectivamente à reação de OER ou HER.

2.3.1 Mecanismo da reação de evolução do hidrogénio (HER)

A reação de evolução do hidrogénio em meio alcalino, pode dar-se através de dois mecanismos distintos, nos quais a primeira etapa é sempre a adsorção do hidrogénio à superfície do catalisador existente no eletrodo, através da redução da molécula de água, na qual se forma H_{ads} e OH^- , o que faz com que esta etapa dependa da dessorção do ião hidróxido, uma vez que pode ocupar os centros ativos catalíticos disponíveis e da energia de adsorção da água, esta é a reação de Volmer (18). [16]





Após o primeiro passo, o mecanismo pode seguir dois percursos distintos, o hidrogénio absorvido resultante da reação de Volmer pode combinar com outro hidrogénio adsorvido, através de dessorção química, assumindo um mecanismo Volmer-Tafel. A alternativa é a reação entre o hidrogénio adsorvido e a água, por dessorção eletroquímica, no passo de Heyrovský (19).

Caso exista uma fraca adsorção do hidrogénio à superfície do eletrocatalisador, o passo de Volmer é a etapa limitante. Elérodos com um maior número de cavidades e arestas na sua superfície, ou rugosidade, exibem uma maior área superficial e criam mais centros ativos para que ocorra a adsorção. Este passo também depende da dessorção do ião hidroxilo, uma vez que pode ocupar os centros ativos catalíticos disponíveis. Outro fator envolvido é a energia de adsorção da água. Em contraste, se a adsorção for demasiado forte, o passo limitante é o segundo, seja a etapa de Heyrovský ou Tafel. Elérodos com uma maior rugosidade evitam o crescimento das bolhas e aumentam a transferência de eletrões, aumentando a velocidade da reação de eletrólise [23].

O declive de Tafel é um dos critérios para a determinação do passo limitante no mecanismo da HER, permitindo a partir do seu valor, determinar qual das etapas é a mais lenta na formação do hidrogénio. Um declive de 120 mVdec^{-1} sugere que o passo limitante é a reação de Volmer. Para valores do declive de Tafel de 30 mVdec^{-1} , o passo limitante é a etapa de Tafel, portanto a dessorção química, e para 40 mVdec^{-1} , a etapa limitante é a de Heyrovský, ou seja, a dessorção eletroquímica [11], [17].

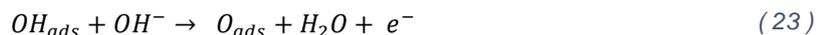
De forma a obter a sobretensão existente devida à HER, é possível utilizar a equação de Tafel:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.3RT}{\alpha_c F} \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (21)$$

Apesar da reação da evolução do hidrogénio já ter sido estudado intensivamente desde o século passado, ao estudar novos eletrocatalisadores é necessário ter em conta as propriedades físicas dos elérodos, pois a redução da sobretensão na reação do hidrogénio pode levar a uma redução no potencial total imposto à célula da eletrólise, que é diretamente proporcional à energia consumida no processo [12,15].

2.3.2 Mecanismo da reação de evolução do oxigênio (OER)

Em meio alcalino, a reação de evolução do oxigênio tem um mecanismo mais complexo em relação ao sugerido para a HER. Apesar de existirem vários mecanismos sugeridos para a reação de evolução do oxigênio na literatura, aquele que demonstra ter uma maior aceitação é o composto pelas reacções (22), (23) e (24):



A equação de Tafel pode ser utilizada para obter a sobretensão causada pela reação da OER – Equação (25):

$$\eta_{H_2} = \frac{2.3RT}{\alpha_a F} \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (25)$$

onde α_a é o coeficiente de transferência de carga anódico.

A baixas temperaturas o passo limitante é uma das reacções de transferência de carga Equação (22) e (23). Em contraste, a altas temperaturas, o passo limitante é a recombinação do oxigênio adsorvido em elétrodos de níquel, Equação (24). A sobretensão no ânodo para a OER é mais complicada de reduzir do que a sobretensão para a HER, uma vez que o mecanismo é mais complexo e irreversível.

2.4 Desenvolvimento do eletrodo e dos eletrocatalisadores para a HER e OER

O desenvolvimento de eletrocatalisadores para a eletrólise da água é uma área na qual os esforços da comunidade científica têm vindo a ser intensificados. A redução da sobretensão causada pelas reações da OER ou HER aproxima o potencial de funcionamento da célula da eletrólise do potencial teórico de equilíbrio, o que causa uma redução no consumo de energia necessário para a eletrólise [14], [18].

A existência de uma reação heterogénea à superfície dos eletrodos em fase sólida, na qual existe libertação de gases, com o eletrólito na fase líquida, complica o desenvolvimento destes componentes da célula da eletrólise, contudo Wang et. al [17] refere que o eletrodo ideal deve ter as seguintes propriedades: área superficial elevada de forma a aumentar a densidade de centros ativos; boa condutividade de forma a minimizar a perda ómica; a superfície deve ter características hidrófilas e molháveis para maximizar o contacto com o eletrólito; alta permeabilidade ao gás para evitar o bloqueio causado pelas bolhas; estabilidade e durabilidade dos materiais para uma operação a longo prazo, alta atividade e baixa energia de ativação para a HER e OER.

Os materiais conhecidos como PGM (Platinum Group Metals), tais como Pt, Ru, Rh, Ir e Pd, são os que apresentam melhor performance, com sobretensões reduzidas a densidades de corrente elevadas, o que faz com que a sua utilização nos eletrodos para a formação de hidrogénio e oxigénio no cátodo e no ânodo, respetivamente, seja o ideal, sendo utilizado o Pt como comparação para os novos catalisadores que têm vindo a ser desenvolvidos nos últimos anos, uma vez que a aplicação destes materiais em larga escala não é viável devido ao seu elevado custo e à sua escassez [19].

A aplicação de materiais mais abundantes e de metais de transição como o aço inoxidável, o níquel ou ligas de níquel têm sido estudados com o objetivo de produzir e otimizar os eletrocatalisadores para que seja possível atingir um desempenho semelhante aos PGM. Apesar das propriedades únicas que o níquel possui, uma vez que um dos fatores para baixar a sobretensão causada pela OER e HER é a existência de uma elevada área superficial, a modificação da estrutura superficial aumentando a porosidade e a combinação com outros metais de transição tem sido uma estratégia eficaz para obter eletrodos com ligas de Ni que apresentam comportamentos próximos dos PGM [20]. Outra estratégia tem sido testar materiais de baixo custo, como o aço AISI 304 e 316, de forma que este funcione como substrato para eletrocatalisador de níquel, de forma a obter um eletrodo eficiente e acessível. Na Tabela 2 estão presentes alguns dos estudos levados a cabo na literatura como opções para a HER.

Hu et al. [21] analisou a atividade eletrocatalítica de materiais com um custo menor, como malha de aço inoxidável, malha de Ni e espuma de Ni, utilizando como eletrólito 1 M KOH, à temperatura ambiente. A malha de aço inoxidável obteve à densidade de corrente de 10 mAcm⁻² uma sobretensão de 420mV e um declive de Tafel de 200 mVdec⁻¹, em contraste com os resultados

obtidos para a espuma de Ni, e rede de Ni, que obtiveram à mesma densidade de corrente uma sobretensão de 217 e 275 mV, respetivamente. O declive de Tafel para a rede de Ni foi de 143 mVdec⁻¹, e para a espuma de Ni foi de 130mVdec⁻¹. Os substratos com melhor desempenho foram aqueles que continham níquel na sua composição. Os resultados obtidos também demonstraram que uma superfície porosa tem maior atividade catalítica, como era esperado. A morfologia destes materiais foi analisada através de SEM, com a malha de Ni e malha de aço inoxidável a apresentaram uma estrutura 2D, já a morfologia da espuma de Ni utilizada neste estudo é classificada como a de um esqueleto 3D.

De forma a aperfeiçoar as características da superfície porosa e a morfologia dos elétrodos para a HER, Siwek et. Al [22] fabricou, variando a concentração do eletrólito na eletrodeposição, diferentes espumas de Ni, com o “dynamic hydrogen bubble template”, utilizando um substrato de aço AISI 304. A Ni foam 3, à temperatura ambiente e com um eletrólito 8 M KOH, foi a que apresentou melhores resultados, com uma sobretensão no início da produção de H₂, de 130 mV, com um declive de Tafel de 160 mVdec⁻¹, todas as espumas obtidas apresentaram uma morfologia porosa 3D.

Para reduzir a sobretensão causada pela HER, o desenvolvimento de elétrodos ou superfícies electrocatalíticas foca-se também na pesquisa de novas ligas de Ni, como já mencionado anteriormente. Zhu e outros investigadores [23] propuseram uma liga de Ni-Sn, obtida por eletrodeposição potenciostática, numa rede de Ni. Para uma densidade de corrente de 200 mAcm⁻², a liga de Ni-Sn obteve uma sobretensão de apenas 130 mV, e um declive de Tafel de 137 mVdec⁻¹, à temperatura ambiente, com uma solução 8 M KOH como eletrólito. Estes valores são bastante inferiores quando comparado com a rede de Ni e com o Raney Ni, que obtiveram uma sobretensão, à mesma densidade de corrente, de 478 e 299 mV, e declives de Tafel de 127 e 122 mVdec⁻¹ respetivamente. Esta diferença está relacionada com o processo de transferência de carga que ocorre na liga de Ni-Sn, onde os prótons são reduzidos e adsorvidos pelos centros ativos de Ni (Volmer), à superfície. São depois transferidos para o Sn, onde são recombinados formando H₂, devido à baixa afinidade do Sn ao hidrogénio, concluindo os autores que este processo se deve a uma sinergia entre o Ni e o Sn, pelas suas propriedades intrínsecas.

Xiao et al. [24] propuseram a utilização de um catalisador alternativo, por eletrodeposição potenciostática em espuma de Ni, variando a concentração de CH₄N₂S. O material representado na tabela por Ni/NiSx@ NF-0.8 obteve uma sobretensão de 42 mV a uma densidade de corrente de 10 mAcm⁻², e um declive de Tafel de 34 mV, valores bastante inferiores à espuma de Ni base analisada neste estudo, com uma sobretensão de 227 mV à mesma densidade de corrente e um declive de Tafel de 182 mVdec⁻¹. A liga de Ni e enxofre apresenta propriedades semelhantes às que seriam de esperar dos elétrodos com materiais PGM, o que pode dever-se à rápida transferência de carga e à morfologia porosa da espuma de Ni.

Tabela 2- Desenvolvimentos em elétrodos para a HER encontrados na literatura.

Elétrodo	Eletrólito	T / °C	j / mAcm⁻²	η_{HER} / mV	b / mVdec⁻¹	Ref.
<i>Pt/C@GCE</i>	1 M KOH	RT	10	50	38	[21]
<i>SS mesh</i>	1 M KOH	RT	10	420	233	[21]
<i>Ni mesh</i>	1 M KOH	RT	10	275	143	[21]
<i>Ni foam</i>	1 M KOH	RT	10	217	130	[21]
<i>Ni rod</i>	8 M KOH	RT	onset	210	98	[22]
<i>Ni foam 1 @ 304</i>	8 M KOH	RT	onset	190	100	[22]
<i>Ni foam 2 @ 304</i>	8 M KOH	RT	onset	150	105	[22]
<i>Ni foam 3 @ 304</i>	8 M KOH	RT	onset	130	160	[22]
<i>Ni mesh</i>	8 M KOH	RT	200	478	127	[23]
<i>Raney Ni @ Ni mesh</i>	8 M KOH	RT	200	299	122	[23]
<i>Ni-Sn alloy @ Ni mesh</i>	8 M KOH	RT	200	137	86	[23]
<i>NF</i>	1 M KOH	25	10	227	182	[24]
<i>Ni/NiSx@NF</i>	1 M KOH	25	10	228	158	[24]
<i>Ni/NiSx@NF-0.8</i>	1 M KOH	25	10	42	34	[24]

O desenvolvimento de materiais com uma atividade catalítica superior para o ânodo tem um nível de dificuldade acrescido. Tal deve-se às condições de operação dos eletrolisadores alcalinos, com potenciais anódicos elevados e temperaturas altas, e às características do mecanismo, com uma complexidade superior à da HER. Na Tabela 3 estão presentes alguns dos estudos levados a cabo na literatura como opções para a OER.

Hu et al [21] também estudou a atividade eletrocatalítica de vários substratos para a OER utilizando a voltametria de varrimento linear com uma velocidade reduzida de 2 mV s⁻¹ numa solução de 1 M KOH. O material que obteve melhores resultados foi a rede de aço inoxidável que obteve uma sobretensão de 277 mV para uma densidade de corrente de 10 mAcm⁻², já a rede e espuma de níquel obtiveram resultados significativamente piores, com sobretensões elevadas de 491 e 337 mV para a mesma densidade de corrente, o que poderá ser uma indicação de que o material mais indicado para a reação de evolução do oxigênio é o aço inoxidável.

Zayat e outros investigadores [25] estudaram a aplicação de elétrodos eficientes e de baixo custo, utilizando uma rede de aço inoxidável como substrato pulverizada com níquel e molibdénio com um rácio de 9:1, numa solução 8 M KOH, à temperatura de 70°C. O elétrodo estudado para a OER obteve resultados impressionantes com uma sobretensão bastante reduzida de 235 mV à densidade de corrente de 10 mAcm⁻², com um declive de Tafel de 47 mVdec⁻¹. A estrutura do material estudado após a pulverização na rede de aço foi descrito pelos investigadores como coral, aumentando substancialmente a área superficial do elétrodo.

Yi et al. [26] estudou a eletrodeposição de nanoesferas de ligas metálicas com níquel, ferro e selênio em espuma de níquel como catalisadores para a reação de evolução do oxigênio, com uma solução 1 M KOH e à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram impressionantes, as nanoesferas com a liga de Ni-Fe-Se obtiveram um declive de Tafel de 39 mVdec⁻¹ e uma sobretensão de 222 mV, à densidade de corrente de 100 mAcm⁻². A sobretensão obtida é inferior às restantes presente na tabela, obtidas com as nanoesferas das ligas de Ni-Se e Fe-Se o que pode dever-se ao efeito sinérgico entre o níquel e o ferro, e ao facto da morfologia deste material ser a mais porosa.

Kuleshov e outros autores [27] estudaram o desenvolvimento e a caracterização de novos materiais de Ni para aplicação em eletrólise alcalina, com um eletrólito com concentração de 6 M KOH, à temperatura de 80°C. Para a OER, foi estudada a aplicação de uma rede de Ni com diferentes revestimentos. A rede de Ni utilizada obteve um declive de Tafel de 141 mVdec⁻¹ e obteve uma sobretensão 350 mV superior à rede de Ni com revestimento poroso a uma densidade de corrente de cerca de 550-600 mAcm⁻². Contudo, a rede de Ni modificada com cristais de NiCo₂O₄ à superfície reduziu a sobretensão adicionalmente em 50-80 mV, e foi obtido um declive de Tafel de 65 mVdec⁻¹, o que indica que houve uma alteração ao mecanismo da reação com a superfície de NiCo₂O₄.

Contudo, a utilização de certos materiais, tendo em conta o aumento da pressão nos recursos disponíveis e o objetivo de levar a eletrólise alcalina a uma escala industrial e global, leva à preocupação com a sustentabilidade dos materiais escolhidos para utilização nos elétrodos. O cobalto utilizado na preparação deste elétrodo é uma substância presente na lista da EU de Matérias-Primas Críticas, devido às práticas existentes na sua extração, na República Democrática do Congo [28]. Como tal, deve existir um esforço no desenvolvimento de elétrodos que utilizem substâncias acessíveis, disponíveis e que sejam sustentáveis em todas as fases do seu ciclo de vida.

Tabela 3 - Desenvolvimentos em elétrodos para a OER encontrados na literatura.

Elétrodo	Eletrólito	T / °C	j / mAcm ⁻²	η _{OER} / mV	b / mVdec ⁻¹	Ref.
<i>IrO₂</i>	1 M KOH	RT	10	330	76	[29]
<i>RuO₂@GCE</i>	1 M KOH	RT	10	303	71	[21]
<i>SS mesh</i>	1 M KOH	RT	10	277	51	[21]
<i>Ni mesh</i>	1 M KOH	RT	10	491	225	[21]
<i>Ni foam</i>	1 M KOH	RT	10	337	97	[21]
<i>SS mesh coating</i>	8 M KOH	70	10	235	47	[25]
<i>Ni-Se/NF</i>	1 M KOH	RT	100	340	120	[26]
<i>Fe-Se/NF</i>	1 M KOH	RT	100	272	71	[26]
<i>Ni-Fe-Se/NF</i>	1 M KOH	RT	100	222	39	[26]
<i>Ni mesh</i>	6 M KOH	80	-	-	141	[27]
<i>Ni mesh with porous Ni coating</i>	6 M KOH	80	-	-	81	[27]
<i>Ni mesh with NiCo₂O₄</i>	6 M KOH	80	-	-	65	[27]

2.5 Dynamic Hydrogen Bubble Template

A síntese de materiais que apresentam uma elevada área superficial específica e de morfologia controlada tem um papel fulcral em diferentes aplicações. Uma maior porosidade garante um uso mais eficiente dos materiais, para além de garantir uma melhoria na cinética e um maior número de centros ativos. A eletrodeposição suportada por bolhas de hidrogénio, ou DHBT, é um processo com um custo acessível, à temperatura ambiente, que permite um controlo elevado sobre a microestrutura do material.

Quando se submete a superfície onde se deseja depositar o material à sobretensão catódica necessária, H^+ é reduzido a H_2 (Equações 26, 26a, 26b e 26c) o que causa a formação de bolhas à superfície do substrato, provocando uma disrupção no mecanismo. Esta disrupção pode servir como suporte dinâmico à eletrodeposição do metal desejado (Equação 27), o que leva à existência de macroporos devido à adesão deste às bolhas formadas na superfície, aumentando a área superficial específica. Este fenómeno afeta a nanoestrutura do metal depositado, possibilitando a formação de espumas ou de estruturas dendríticas, sem a utilização de suportes orgânicos ou inorgânicos, aumentando o número de centros ativos [30].



Os parâmetros mais importantes para o controlo da estrutura eletrodepositada no substrato têm sido amplamente estudados por inúmeros investigadores. Estes parâmetros são a tensão, ou densidade de corrente aplicada, o tempo de deposição e a composição da solução utilizada na deposição.

A literatura sugere que de todos os metais, ou ligas, o material mais estudado relativamente à formação de espumas através da DHBT é o cobre, apesar da pesquisa também incidir sobre materiais como o estanho, chumbo, ruténio, prata e ouro.

Uma vez que, como descrito na secção anterior, o níquel e o aço são materiais com características promissoras quanto ao custo e ao desempenho para a utilização como eléctrodos, tanto para a HER como para a OER, foi realizada uma pesquisa na literatura relativa à formação de espumas de níquel, a investigação nesta área tem estado focada no efeito do NH_4Cl , no tempo de deposição e na intensidade de corrente/tensão aplicada na eletrodeposição.

Marozzi e Chialvo desenvolveram depósitos de níquel porosos, com uma estrutura semelhante à de uma colmeia, como eletrocatalisadores para a HER, através de uma deposição realizada com 0.2 M NiCl_2 e 2 M NH_4Cl , a densidades de corrente entre os 0.3 e 0.7 Acm^{-2} durante uma hora [31]. Eugénio et al. realizaram eletrodeposições de espumas de Ni-Cu a partir de um banho de sulfatos com uma configuração de dois elétrodos e analisaram o papel da densidade de corrente e do tempo de deposição na morfologia, distribuição dos poros e área superficial das estruturas do tipo colmeia. Foram obtidas estruturas com uma dimensão regular dos poros com um tempo de deposição superior a 30 segundos e com uma densidade de corrente entre 1.0 e 1.8 mAcm^{-2} [32].

Yu e outros investigadores estudaram o efeito da concentração de NH_4Cl na estrutura de eletrodeposições de níquel e verificaram que com uma concentração entre os 0.85 M e os 3 M os poros da estrutura do tipo colmeia tinham uma dimensão regular. Existem também outros estudos realizados por Zhuo et al. Rafailovic et al. e Mattarozzi et al. onde, recorrendo a DHBT, se obtiveram estruturas porosas com ligas metálicas de Ni-CO, Ni-Cu e Ni-Sn. Sengupta et al. estudaram o efeito de vários parâmetros na estrutura e morfologia da espuma de níquel eletrodepositada, tal como o tempo de deposição, a tensão aplicada, o pH do banho, tal como a concentração de Ni^{2+} , o papel dos iões Cl^- e SO_4^{2-} . Os resultados obtidos neste estudo demonstram que com uma concentração de 0.1 M NiCl_2 é possível obter estruturas do tipo colmeia, cujos poros têm uma dimensão regular, com um tempo de deposição crítico de 3 minutos [33]–[36]. Outro estudo já mencionado na secção anterior, foi a produção de espumas de níquel por Siwek et al. onde foram utilizados três soluções diferentes para a eletrodeposição por DHBT [22].

2.6 Configuração da Célula e Eletrolisador

De forma a melhorar o desempenho do eletrolisador, a investigação tem analisado diferentes configurações para a célula e diferentes desenhos para o eletrolisador, com o objetivo de aumentar a durabilidade e a eficiência.

A distância entre os elétrodos e o diafragma tem de ser considerada durante a construção da célula, uma vez que corresponde ao intervalo espacial que terá de ser percorrido pelos iões, através do eletrólito [10] e está relacionada com a resistência ómica.

A configuração da célula pode ser do tipo tradicional ou “zero-gap”, figura 8(a) e 8(b) respetivamente. Na configuração tradicional, os elétrodos são colocados a alguns milímetros do diafragma, o que faz com que os gases produzidos durante a eletrólise se acumulem neste intervalo antes de chegarem ao coletor de gases. O aumento na concentração de bolhas na superfície dos elétrodos aumenta a sobretensão ómica, o que diminui a eficiência da célula.

A configuração “zero-gap” permite que a distância entre os elétrodos seja reduzida, tendo a dimensão do diafragma, ou seja, menos de 0.5 mm, através da utilização de elétrodos porosos junto ao separador, o que faz com que as bolhas sejam libertadas pela superfície do elétrodo que não está em contacto com o diafragma, minimizando assim a resistência elétrica no eletrólito causada pelas bolhas na configuração tradicional [37].

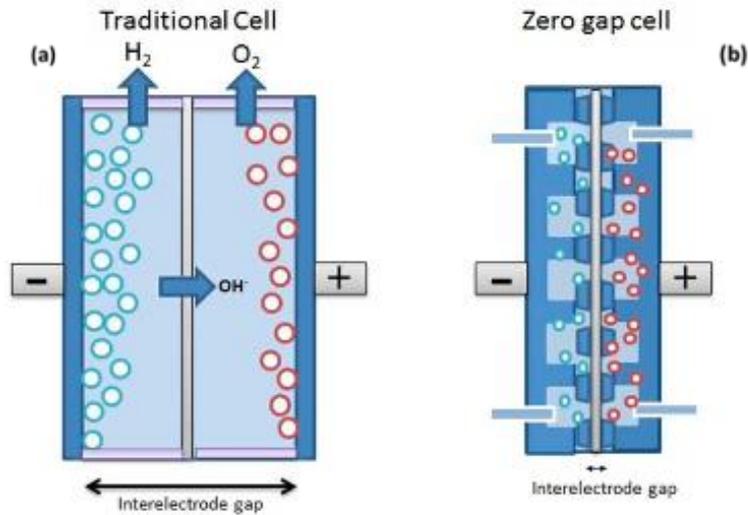


Figura 8 - (a) Célula tradicional de um eletrolisador alcalino e (b) célula zero-gap

Quanto ao desenho do eletrolisador, uma vez que é composto por várias células como as que estão representadas na figura 9, existem duas hipóteses: unipolar (a) ou bipolar (b).

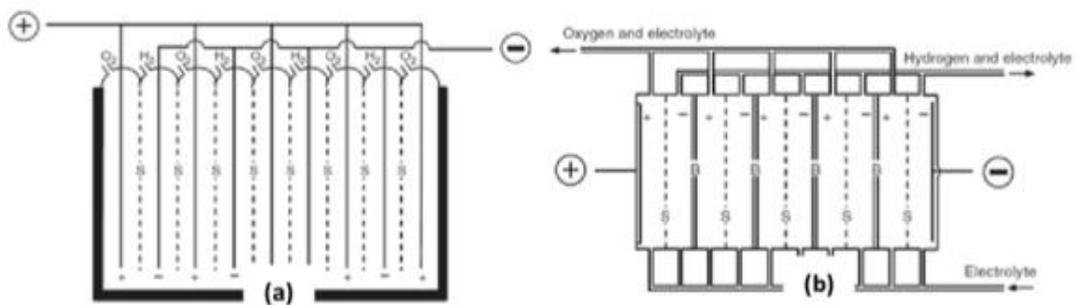


Figura 9 - Módulo de um eletrolisador com configuração unipolar (a) e bipolar (b)

Nos eletrolisadores com um design unipolar, as células compostas por um cátodo e um ânodo estão conectadas em paralelo, mergulhadas num eletrólito alcalino, separadas por um diafragma, de forma a evitar que os gases formados O₂ e H₂ se misturem. Esta disposição faz com que a tensão global aplicada ao eletrolisador seja igual à de apenas uma das células, tipicamente com valores de cerca de 2.2 V. Outra característica da configuração unipolar é o facto das reações para a HER ou OER acontecerem simultaneamente nas duas faces do elétrodo respetivo. Existem algumas vantagens relativamente à escolha desta configuração tal como, a construção e manutenção mais simples e económica, a ausência de fugas e a impossibilidade de curto-circuito entre os ânodos e os cátodos. A principal desvantagem está associada a uma perda ómica substancial nesta configuração, devido à elevada corrente necessária e ao maior número de contactos elétricos [12, 38, 39].

A configuração bipolar é caracterizada por apresentar as células adjacentes em série. Os elétrodos funcionam simultaneamente como cátodo e ânodo, ocorrendo numa das faces do elétrodo a reação

para a HER, e na outra face para a OER. Nesta configuração a tensão aplicada ao eletrolisador é a soma das tensões aplicadas a cada uma das células, tendo tipicamente um valor de $2.2 \cdot (n-1)$ V, em que n é o número de células. Apenas o primeiro e o último elétrodo estão conectados à fonte, o que dá origem a uma das vantagens desta configuração, a alimentação de corrente mais homogénea. Outra das vantagens é a menor perda ómica, relacionada com o menor número de conectores elétricos e a menor intensidade de corrente. A principal desvantagem é o maior custo associado à produção e manutenção desta configuração para um eletrolisador, para além de ser necessária uma atenção redobrada quanto à segurança devido às tensões elevadas e às possíveis fugas [12, 38, 39].

2.7 Eletrólito

O eletrólito utilizado num eletrolisador deve ter alta condutividade iónica. A concentração e a temperatura são as variáveis mais importantes no que toca ao aumento da condutividade iónica do eletrólito.

Nos eletrolisadores alcalinos, a escolha do eletrólito geralmente decai sobre a utilização de uma solução aquosa de NaOH ou de KOH. Apesar do preço mais elevado do KOH, este apresenta uma condutividade superior quando comparado com o NaOH, algo demonstrado por Brauns e Turek [38], que realizaram um estudo onde compararam a condutividade de KOH com o NaOH a duas temperaturas distintas (25°C e 50°C) e a diferentes concentrações. A condutividade do KOH demonstrou valores superiores em ambas as temperaturas superando os 90 S m^{-1} a 50°C, em contraste com o NaOH, que no intervalo de concentração de cerca de 10 a 25%(m/m) ficou abaixo dos 70 S m^{-1} à mesma temperatura de 50°C – Figura 10.

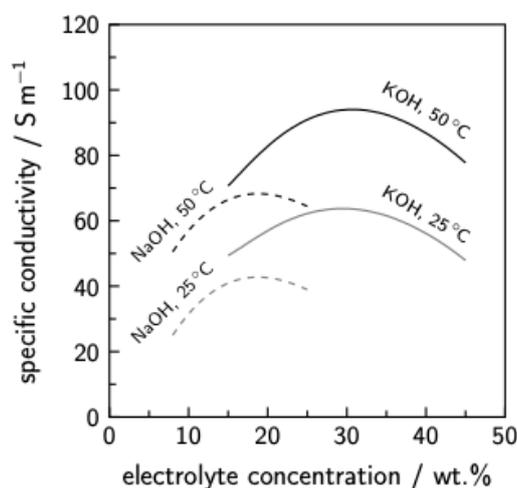


Figura 10 - Condutividade elétrica do NaOH e KOH em função da concentração e à temperatura de 25°C e 50°C. [41]

De forma a encontrar as condições em que o KOH apresenta os valores de condutividade elétrica mais indicados para a utilização nos eletrolisadores alcalinos vários estudos propuseram modelos baseados em dados empíricos para o cálculo desta propriedade a diferentes temperaturas e concentrações, dentro destes destaca-se o modelo proposto por Gilliam e outros investigadores [39], no qual foi desenvolvida uma equação para calcular a condutividade do KOH entre 0-12 M e entre as

temperaturas de 0 a 100°C. A partir deste modelo Allenbrod e outros investigadores [40], desenharam um gráfico 3D, onde de representa a condutividade do KOH em função da concentração e da temperatura, representado na Figura 11.

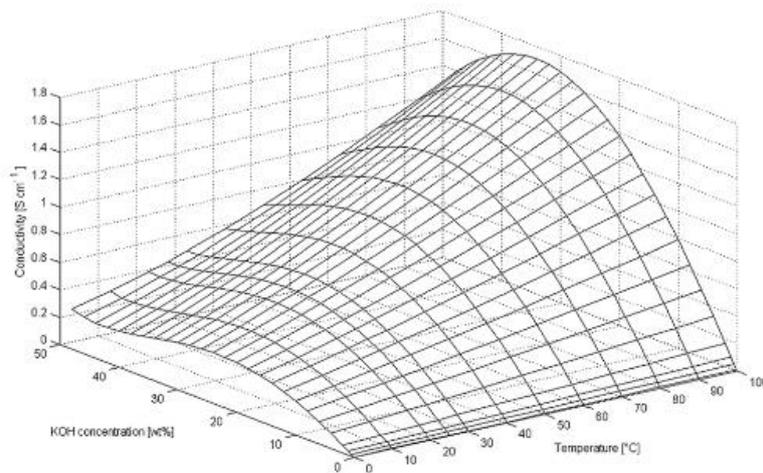


Figura 11 - Gráfico 3D da condutividade do KOH em solução aquosa em função da temperatura e da concentração [43]

O KOH demonstra ter uma maior condutividade elétrica para soluções com uma concentração de 30% (m/m) e para a temperatura de 100°C, contudo existe uma perda de eficiência a longo prazo devido à evaporação da solução a esta temperatura pelo que se deve operar o eletrolisador a uma temperatura inferior. O efeito da corrosão também suporta a redução da temperatura, e a escolha de um ambiente menos agressivo, uma vez que traria custos superiores à operação do equipamento afetando a manutenção e a substituição de componentes no eletrolisador [11].

2.8 Diafragma

O diafragma é o componente do eletrolisador cujo propósito principal é separar o ânodo do cátodo, o que no caso da configuração zero-gap é particularmente importante. Também evita que os gases produzidos no eletrolisador se misturem, o que caso contrário daria origem a uma mistura potencialmente explosiva de H₂ e O₂. Outra característica do diafragma é a prevenção de reações secundárias que envolvam a redução de uma espécie no cátodo, seguida pela oxidação da mesma no ânodo, o que aumenta a eficiência das reações existentes no eletrodo [10].

O material do diafragma deve ser estável do ponto de vista química e mecânica em relação ao eletrólito escolhido, neste caso KOH 30%wt, deve apresentar seletividade em relação ao tipo de ião permeável, ou seja, aos aniões. Outra característica necessária para este componente é que apresente uma alta condutividade iónica e baixa permeabilidade para os gases, para além de operar com uma alta eficiência a densidades de corrente elevadas. O manuseamento deste deve ser fácil, o seu custo acessível e alta durabilidade.

3 Metodologia

3.1 Voltametria

A voltametria é um método eletroquímico no qual é aplicado um varrimento de potencial ao eletrodo de trabalho, a velocidade constante, entre dois potenciais estabelecidos num intervalo de tempo conhecido. A resposta do sistema é uma curva de intensidade de corrente (i) em função do potencial aplicado (E). Existem vários tipos de voltametria, neste trabalho apenas foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (CV) e de voltametria de varrimento linear (LSV).

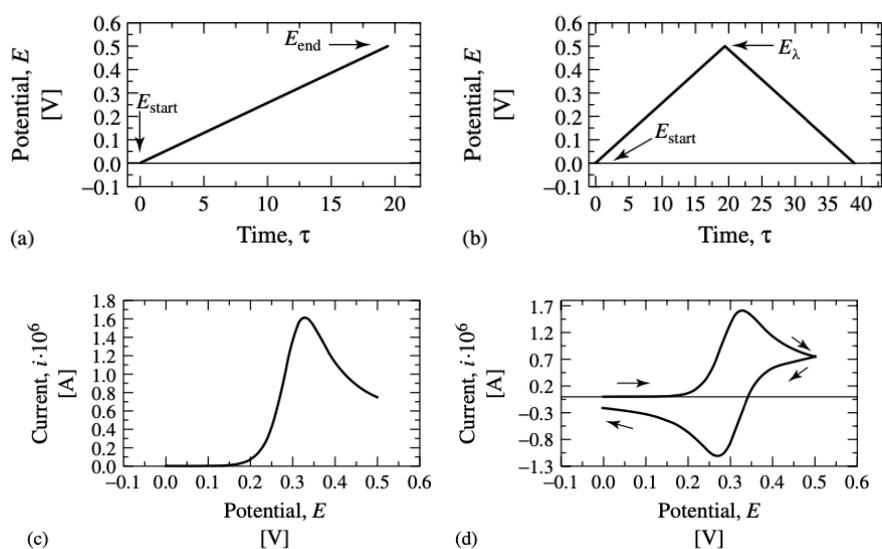


Figura 12 - Representação do potencial aplicado em função do tempo para o LSV (a) e CV (b) e o gráfico correspondente para a variação da corrente vs. tensão para o LSV (a) e CV (b). Adaptado de [42]

Durante a voltametria cíclica (CV) o varrimento de potencial é efetuado de um potencial inicial (E_{start}) até um potencial de troca (E_γ) onde a velocidade de varrimento de potencial é invertida, percorrendo a amostra no sentido oposto até atingir o potencial inicial, como é possível verificar na Figura 12(b), sendo possível realizar múltiplos ciclos. Neste trabalho foi adotada a convenção da IUPAC para a representação da voltametria cíclica, como podemos ver na Figura 12(d), na qual se verificam as reações anódicas, ou de oxidação quando o potencial se desloca no sentido positivo, por contraste, quando o potencial se desloca no sentido negativo, obtém-se o ramo catódico, associado a reações de redução.

A voltametria de varrimento linear (LSV) é obtida ao realizar um varrimento de potencial de um potencial inicial (E_{start}), até um potencial final definido (E_{end}), em função do tempo - Figura 12(a). Os voltamogramas obtidos são semelhantes à Figura 12(c). E_{start} é escolhido como sendo um potencial ao qual nenhuma reação ocorre, ou potencial de circuito aberto, para que a corrente seja nula no início da medição. É importante a escolha da velocidade de varrimento, uma vez que a velocidades altas, as correntes podem não ter o valor mais exato devido a efeitos de difusão, ou à perda ómica

associada. A velocidades baixas é possível obter um estado quase estacionário do eletrodo de trabalho a cada potencial dentro do intervalo pretendido, tornando possível a obtenção de curvas de polarização, anódicas no sentido dos potenciais mais positivos, e catódicas no sentido dos potenciais negativos, o que facilita a análise de Tafel, já explicada na seção 2.3, que permite extrair conclusões acerca da performance dos materiais nas reações de HER e OER. [41]–[44]

3.2 SEM

A microscopia eletrônica de varrimento por emissão de campo (FEG-SEM) é um dos métodos mais comuns para obter imagens da microestrutura e morfologia do material em estudo. Com o SEM, um feixe de elétrons de baixa energia é direcionado ao material e percorre a superfície da amostra em vácuo. Podem ocorrer diferentes interações entre o feixe de elétrons e o material, que levam à emissão de fótons e elétrons na região que rodeia a amostra, que são depois detectados pelo equipamento, levando à obtenção de uma imagem de alta resolução.[45], [46]

As medições efetuadas por SEM, foram realizadas pelo equipamento da Thermofisher Phenom ProX G6 Desktop SEM, do Instituto Superior Técnico.

3.3 EDS

A espectroscopia de raios x por energia dispersiva, ou EDS, é uma técnica analítica que permite a caracterização química, ou análise elementar da amostra em estudo. A substância é excitada por uma fonte de energia, através de um feixe de elétrons, e um dos elétrons das camadas mais próximas do núcleo do átomo é ejetado, sendo essa posição ocupada por um dos elétrons numa orbital de energia superior. A diferença de energia entre o elétron, e o elétron que transita entre as duas orbitais do átomo é libertada na forma de raio x. Uma vez que cada substância tem um espectro característico associado a estas transições entre orbitais, é possível determinar que substância está presente na amostra, possibilitando uma análise composicional. A posição dos picos no espectro identifica o elemento presente, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração deste na área definida para análise à superfície da substância.

3.4 Procedimento Laboratorial

Os trabalhos experimentais foram realizados no Instituto Superior Técnico. Todas as medições eletroquímicas foram realizadas num gobelet de 250mL à temperatura ambiente. Foi utilizado um potencióstato/galvanostato da marca Admiral Instruments, controlado pelo software Squidstat™ Plus.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo saturado de calomelano (SCE) da marca HANNA Instruments, modelo HI5412. As técnicas de CV e LSV utilizaram um eletrodo auxiliar de grafite com uma área superior à área do eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado para os testes foi uma solução de hidróxido de potássio (Labkem) com uma concentração 8M (30%; pH 15) preparada com água Millipore – Figura 13.

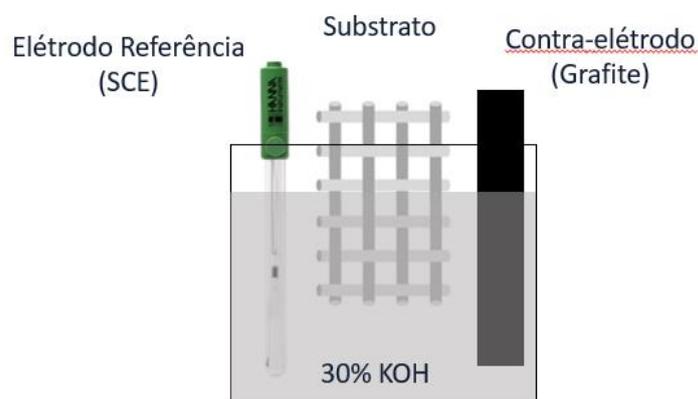


Figura 13 - Esquema representativo da montagem experimental utilizada na análise eletroquímica aos substratos

Os substratos analisados foram selecionados pela ISPT Industrial Services – S.A., foram obtidos resultados para três malhas distintas de aço AISI 316L, AISI 304 e de níquel.

Foram selecionadas 4 geometrias distintas, de forma a testar diferentes combinações entre material e malha. Os dados referentes à geometria das malhas selecionadas para o aço AISI 316L e 304 foram obtidos através dos fornecedores. Para a malha de níquel 1013, a geometria foi obtida através de um software de processamento de imagens, ImageJ. Os dados podem ser consultados na Tabela 4. Para identificar facilmente os substratos nos diferentes ensaios realizados, foi definido um algoritmo quanto à nomenclatura dos mesmos – Figura 14:

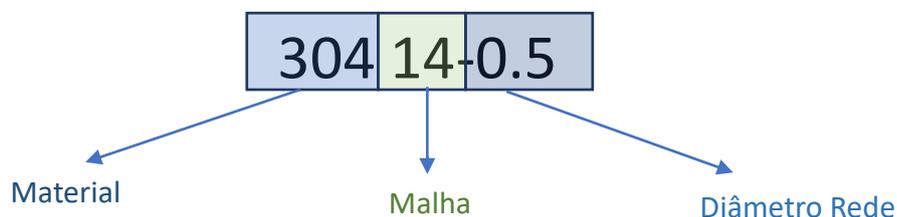


Figura 14 - Algoritmo explicativo da nomenclatura associada aos substratos e eléctrodos

Tabela 4 - Parâmetros obtidos e cálculo das áreas para os diferentes materiais e geometrias das malhas utilizadas no presente estudo

	304 14-0.5	304 20-0.5	304 20-0.4	316 14-0.5	316 20-0.5	316 20-0.4	1013 0.5
Largura (w) / mm	1.300	0.760	0.860	1.300	0.760	0.860	2.083
Diâmetro (s) / mm	0.508	0.508	0.406	0.508	0.508	0.406	0.500
Área independente / mm ²	1.037	0.606	0.548	1.037	0.606	0.548	1.636
Área junção / mm ²	0.540	0.540	0.345	0.540	0.540	0.345	0.523
Área geométrica / cm ²	5.000	4.200	4.000	4.000	4.200	4.800	4.600
Área calculada / cm ²	3.587	3.874	3.168	2.869	3.874	3.802	2.436

De forma a conseguir efetuar as deposições à densidade de corrente de 1 Acm^{-2} foi realizado um cálculo de forma a obter uma aproximação da área das malhas, uma vez que existem diferenças relativamente à área geométrica. Para o efeito, utilizou-se um procedimento semelhante ao observado num estudo realizado para a HER sobre malhas de aço inoxidável, realizado por Lee et al. [47]. Ao calcular a área correspondente a cada poro considerou-se a área independente como a parcela correspondente ao filamento de malha virado para dentro do poro, calculado com a Equação (28), e a área da junção, que corresponde à área onde dois filamentos de malha se entrelaçam, Equação (29) – Figura 15. Utilizando a Equação (30), foi depois possível calcular a área total calculada correspondente a apenas um poro. Tendo a área geométrica para um poro com o simples cálculo $(s+w)^2$, fez-se a conversão das áreas geométricas medidas nas malhas em estudo, para as áreas calculadas representadas na Tabela 3. Estas áreas correspondem às duas faces das malhas presentes em solução.

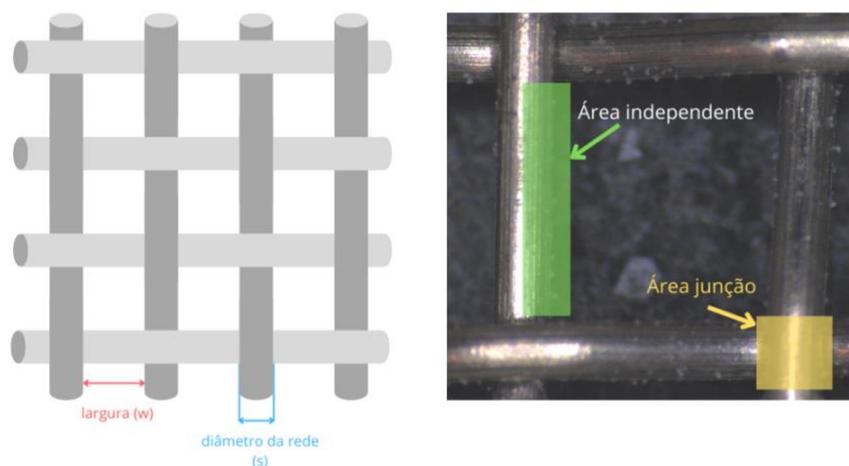


Figura 15 – Diagrama relativo às medidas necessárias ao cálculo da área das malhas (B), Imagem exemplo de uma malha com a área de junção e área independente (A)

$$A_{junção} = s^2 * \pi * \frac{2}{3} \quad (28)$$

$$A_{independente} = \frac{s * w * \pi}{2} \quad (29)$$

$$A_{total} = A_{independente} * 4 + A_{junção} \quad (30)$$

A preparação dos substratos para as medições eletroquímicas foi realizada ao remover as impurezas com etanol e água Millipore após colocar as amostras no ultrassons durante 15 minutos e posteriormente secados com azoto à temperatura ambiente. Ao realizar os LSV para as amostras já com o eletrocatalisador foram realizados 10 ciclos voltamétricos de forma a remover os óxidos existentes. Os CV foram realizados com velocidades de varrimento de 500 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} , já as curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varrimento na ordem dos 2 mV s^{-1} , de forma

a obter um estado quase estacionário do funcionamento dos eléctrodos, tal como já explicado na secção 3.1.

Todos os potenciais medidos com o eléctrodo saturado de calomelano foram convertidos para potenciais de acordo com o eléctrodo de hidrogénio reversível (RHE), com a Equação (31) tal como explicitado na literatura [48]:

$$E_{RHE} = E_{SCE,sat} + 0.241 + 0.059pH \quad (31)$$

3.5 Eletrodeposição/Produção das espumas

As espumas foram obtidas através de deposição catódica à densidade de corrente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, numa célula de dois eléctrodos, conectados a uma fonte (BK Precision Modelo 1621A). Os reagentes utilizados no eletrólito para a deposição foram $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) e NH_4Cl (Sigma-Aldrich, 99.5%). O processo de deposição foi realizado num copo de 250mL, os eléctrodos de trabalho utilizados foram as redes já descritas na secção 3.5, e foram utilizados dois eléctrodos auxiliares de grafite de forma a manter o campo eléctrico circundante da rede uniforme, de forma a obter uma deposição simétrica das espumas de níquel – Figura 16.

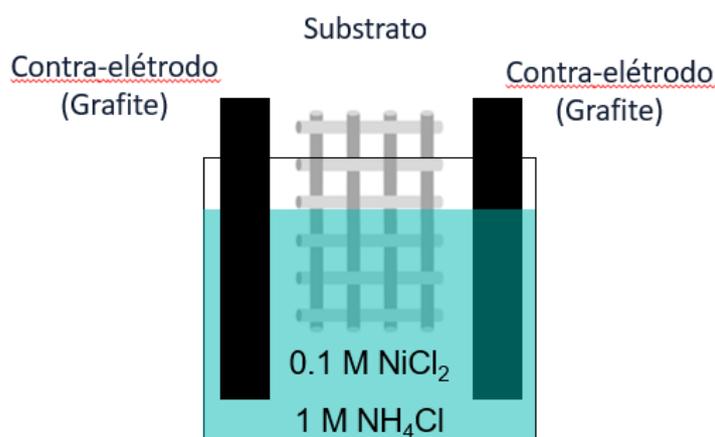


Figura 16 – Esquema e fotografia da montagem experimental realizada para as deposições num copo de 250 mL com dois blocos de grafite como eléctrodos auxiliares e o substrato como eléctrodo de trabalho.

As deposições foram efetuadas à temperatura ambiente utilizando uma solução com concentração $0.1\text{ M NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $1\text{ M NH}_4\text{Cl}$. Antes de proceder à deposição das espumas, os substratos foram submetidos a diferentes pré-tratamentos. Inicialmente, procedeu-se à colocação dos substratos em ultrassom por 15 minutos e à lavagem com etanol e água. Após a realização da deposição as espumas foram secadas com ar comprimido e à temperatura ambiente.

No segundo pré-tratamento, realizado para as deposições a diferentes tempos de deposição, os substratos foram mergulhados numa solução de $\text{HCL } 1\text{M}$ durante 30 segundos, e procedeu-se à lavagem com etanol e água. Após as deposições, as espumas foram secadas com azoto comprimido.

A área das malhas foi limitada com Teflon, e a densidade de corrente utilizada no processo de deposição foi de 1 Acm^{-2} .

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização morfológica e das eletrodeposições realizadas em diferentes substratos

Foi realizado um estudo às nanoestruturas formadas, em diferentes substratos e com diferentes tempos de deposição, através de microfotografias SEM, as eletrodeposições catódicas foram obtidas à densidade de corrente de 1 A cm^{-2} , num banho eletrolítico de 4.63 pH constituído por 0.1 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1 M NH_4Cl .

4.1.1 Efeito do substrato na morfologia e estrutura

A Figura 17 mostra que foram obtidas estruturas porosas através das eletrodeposições por DHBT, em diferentes substratos, o que resultou num aumento da área superficial durante um intervalo de tempo de 150 segundos. As morfologias estão apresentadas num formato de matriz 3 x 7 no qual os diferentes substratos, são analisados a diferentes ampliações (200x, 500x e 5000x). Cada letra corresponde a um substrato diferente, nas figuras 17(a) a 17(c) o material que compõe o substrato é o aço 304, com geometrias distintas, 17(a) – 14-0.5, 17(b) – 20-0.4, 17(c) – 20.0.5. Para as figuras de 17(d) a 17(f), o substrato é de aço 316, também com diferentes geometrias, 17(d) – 14-0.5, 17(e) – 20.0.4, 17(f) – 20-0.5. Já a 17(g) corresponde ao substrato de rede de níquel caracterizado anteriormente como 1013-0.5. Nas figuras 17(a1) até à (g1), com uma ampliação de 200x, é possível obter uma perspetiva qualitativa da nanoestrutura porosa formada, nas quais se observa um formato cilíndrico característico dos filamentos das malhas. Já nas figuras 17(a2) até (g2), com uma ampliação de 500x, é possível obter uma ideia geral do número de poros formado, e também a sua distribuição. As figuras 17(a3) até (g3), com uma ampliação de 5000x, o foco é colocado no detalhe da nanoestrutura formada.

É possível identificar algumas diferenças entre as várias morfologias obtidas. Verifica-se uma diferença significativa entre a figura 17(g1) e todas as outras, desde 17(a1) até 17(f1), principalmente na organização da estrutura. Os elétrodos obtidos através de um depósito em aço 304 ou 316 apresentam um crescimento irregular, parecendo existir aglutinação dos poros, formando estruturas aleatórias, ao contrário da figura 17(g1), obtida através da deposição em níquel, onde a estrutura apresenta uma maior regularidade no crescimento da espuma à volta da malha.

Nas figuras obtidas com uma ampliação de 500x, confirma-se esta observação, os poros apresentam uma distribuição aleatória, tanto em número, como em tamanho, para as figuras 17(a2) a 17(f2), apresentando também algumas fraturas na espuma. Notou-se a existência de fragilidade mecânica, durante o armazenamento, ou simples manuseamento das mesmas. Na figura 17(g2) não se identifica qualquer fratura, o que pode significar uma maior adesão, e resistência mecânica da espuma quando depositada na rede de níquel. A aleatoriedade associada à distribuição dos poros

pode dever-se ao facto da área superficial do elétrodo ter sido estimada, o que pode ter gerado um excesso de corrente na deposição (figuras 17(d1) a 17(f1)), e em alguns casos uma escassez da mesma (figuras 17(a1) e 17(b1)).

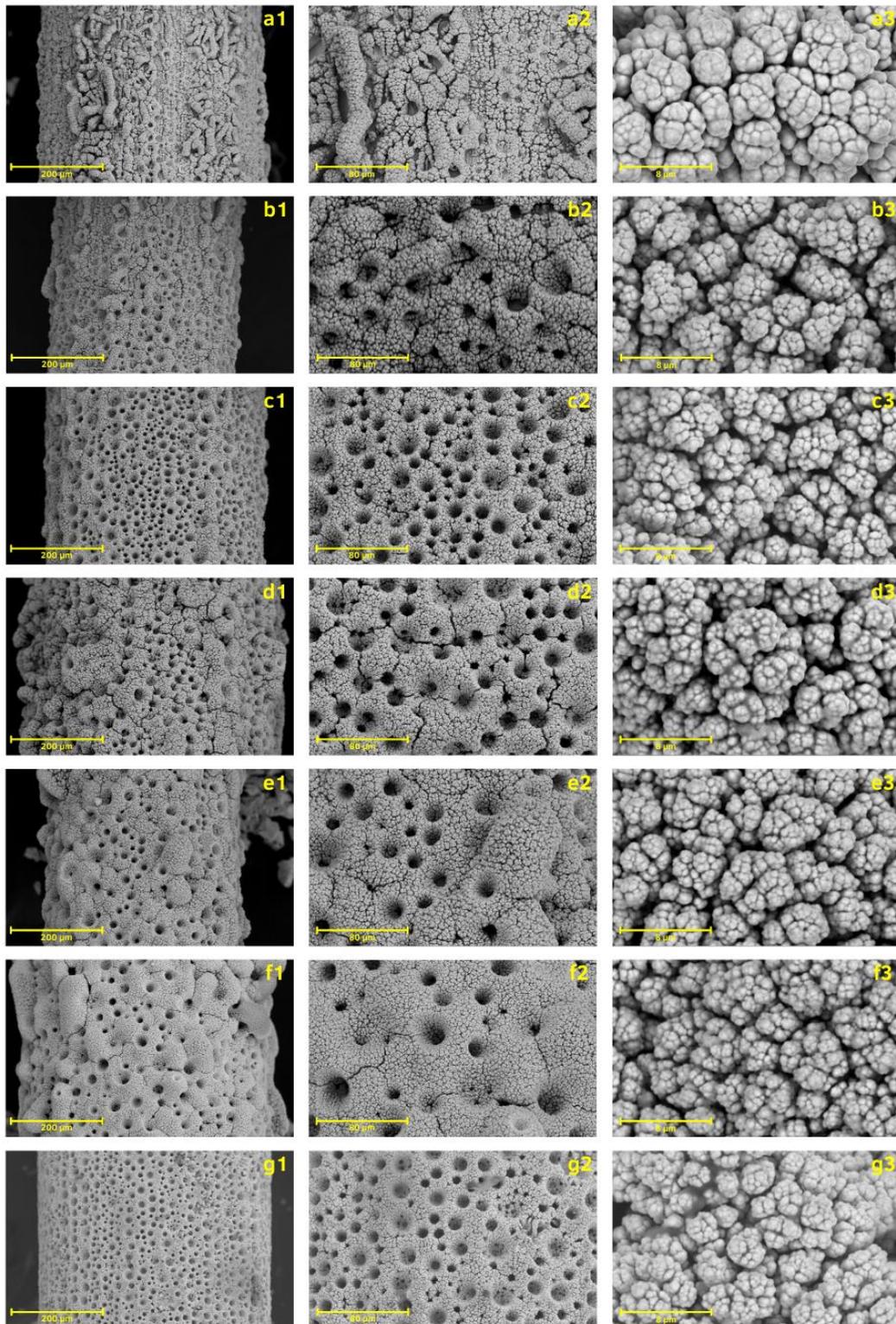


Figura 17 - Microfotografias SEM com diferentes morfologias devido a deposições em diferentes substratos, com diferentes geometrias e materiais, através de um banho eletrolítico (0.1 M NiCl₂.6H₂O e 1 M NH₄Cl) com diferentes ampliações. 1, 2 e 3 correspondem a ampliações distintas de 200x, 500x e 5000x.

Apesar das diferenças identificadas nas ampliações de 200x e 500x, quando analisadas as microfotografias SEM obtidas através de uma ampliação de 5000x, nas figuras 17(a3) a 17(f3), identifica-se claramente uma estrutura couve-flor presente em todas as figuras, o que vai de encontro com a literatura, para as condições de eletrodeposição escolhidas.

4.1.2 Efeito do tempo na morfologia e estrutura

Na Figura 18 é possível observar as diferentes morfologias obtidas por DHBT para as deposições realizadas com intervalos de tempo distintos, no mesmo substrato de aço 316 20-0.4, à densidade de corrente de 1 Acm^{-2} , de forma a ser possível realizar uma análise ao mecanismo de formação da nanoestrutura porosa da espuma de níquel. As morfologias apresentadas estão num formato de 3 x 8, onde os substratos são analisados com três ampliações distintas (200x, 1000x e 5000x). Cada letra corresponde a um tempo de deposição, 18(a) – 0s, 18(b) – 15s, 18(c) – 30s, 18(d) – 45s, 18(e) – 60s, 18(f) – 75s, 18(g) – 150s, 18(h) – 300s. As diferentes ampliações escolhidas permitem obter diferentes análises às morfologias formadas na DHBT, nas figuras 18(a1) até 18(h1) obtém-se uma perspetiva global do filamento da malha, e da nanoestrutura porosa formada. Nas Figuras 18(a2) até 18(h2), com uma ampliação de 1000x, é possível obter uma ideia geral da distribuição dos poros formados. As figuras 18(a3) até 18(h3), com uma ampliação de 5000x, é possível analisar ao detalhe a nanoestrutura formada.

As Figuras 18(a1) a 18(a3) mostram o substrato antes da deposição. Observa-se que a superfície apresenta algumas irregularidades, que são os primeiros locais onde ocorre a nucleação do material depositado. Após 15 segundos - Figura 18(b1) – forma-se uma estrutura laminar, com a formação das lâminas em locais aleatórios, contudo ao analisar as Figuras 18(b2) e (b3) identificam-se centros de nucleação nas aglutinações que formam as lâminas identificadas. A deposição ocorre simultaneamente nos caminhos preferenciais, ou lâminas, e à superfície, o que é possível observar na Figura 18(c2). A Figura 18(c1) mostra que existe deposição nos locais onde previamente existiam lâminas, ficando estas com um maior volume e mais arredondadas, nos 30 segundos de deposição. Na Figura 18(c3) verifica-se que já existe a presença de uma estrutura do tipo couve-flor. Quando a deposição atinge o período dos 45 segundos, formam-se os primeiros poros, identificados na Figura 18(d1) e (d2), verificando-se a existência de microporos ao longo da nanoestrutura obtida. Nas Figuras 18(e1) a (f1) observa-se um aumento de volume das aglutinações formadas. Quando o tempo de deposição atinge os 150 segundos, é possível observar através da Figura 18(g1) uma estrutura amorfa. À medida que o tempo de deposição aumenta a estrutura vai ficando cada vez mais compacta e mais organizada, verificando-se que quando o tempo de deposição atinge os 300 segundos – Figura 18(h1) – se obtém uma cobertura homogénea, aproximadamente cilíndrica, da superfície. Outra observação está relacionada com o tamanho e número dos poros. Nas Figuras 18(d2) a (h2), verifica-se uma diminuição no número de poros e um acréscimo na dimensão que apresentam, à medida que o tempo de deposição aumenta.

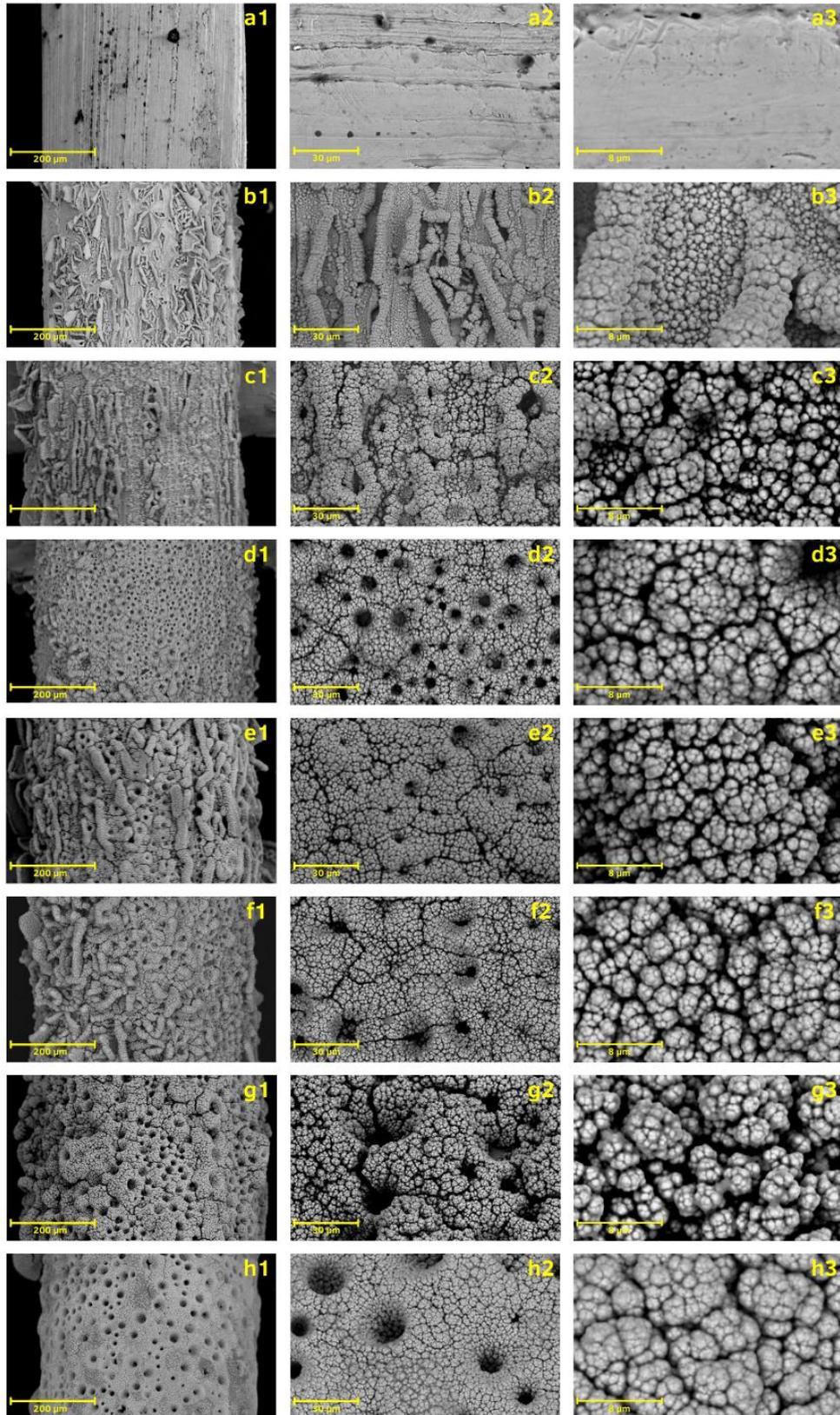


Figura 18 Microfotografias SEM com diferentes morfologias devido a deposições com diferentes tempos de deposição: (a) 0s, (b) 15s, (c) 30s, (d) 45s, (e) 60s, (f) 75s, (g) 150s, (h) 300s, através de um banho eletrolítico (0.1 M NiCl₂.6H₂O e 1 M NH₄Cl), a 1Acm⁻² com diferentes ampliações. 1, 2 e 3 correspondem a ampliações de 200x, 1000x e 5000x, respectivamente.

4.2 Caracterização do comportamento redox dos elétrodos e substratos

4.2.1 Substratos

As voltametrias cíclicas para uma janela de potencial alargada (10^o ciclo) corridas com os substratos de aço 304 e 316 com malha 20 e com um diâmetro do arame de 0.4 mm e com a rede de níquel 1013 com diâmetro 0.5 mm à temperatura ambiente numa solução alcalina de 8M KOH estão representadas nas figuras seguintes.

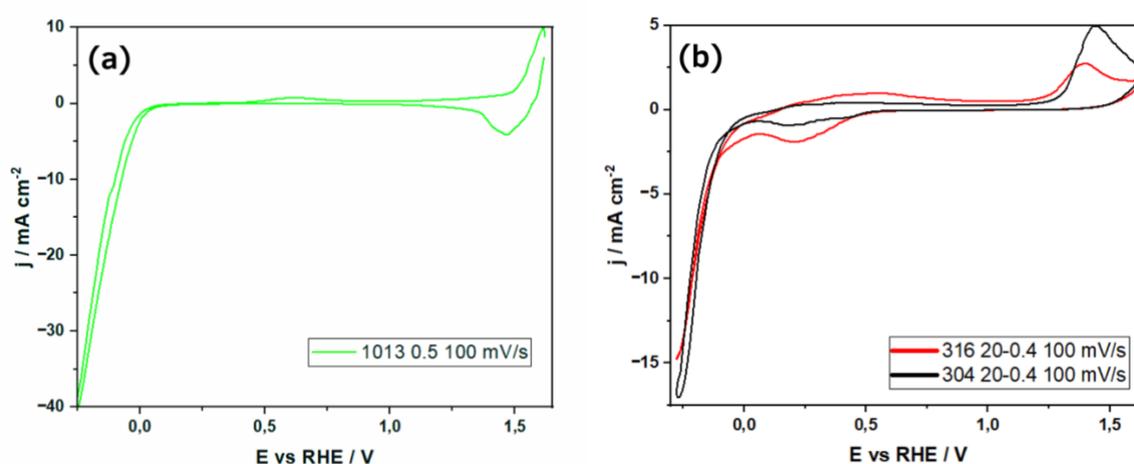
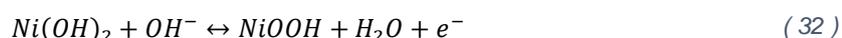


Figura 19 - Voltametria cíclica realizada numa solução 8M KOH aos substratos de níquel 1013 0.5 (a), aço 304 20-0.4 e aço 316 20-0.4 (b) a 100 e 500 mV/s após pré-tratamento.

É possível verificar que, na Figura 19(a), tal como descrito na literatura por Siwek e outros autores [22], o elétrodo em solução alcalina exibe um pico catódico e anódico, ambos bem definidos, que correspondem à reação (32):

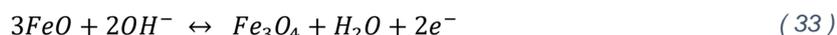


Os picos ocorrem entre a região de 1.2 e 1.45 V vs. RHE e indicam que a superfície da rede está coberta por hidróxidos de níquel, que durante o varrimento anódico são oxidados para oxi-hidróxidos (NiOOH), sendo depois reduzidos durante o varrimento catódico [49]

Para a voltametria cíclica obtida neste trabalho, não se identifica o pico de oxidação de forma tão clara, uma vez que a velocidade de varrimento elevada é difícil distinguir entre a reação mencionada acima e a OER.

Passando para a análise aos ciclos voltamétricos para o aço AISI 304 e AISI 316, Freire e outros investigadores, compararam o oitavo ciclo obtido para ambos os aços numa solução de KOH + NaOH e 3%NaCl, com o pH 13 – Figura 20 - e observaram que a evolução das densidades de

corrente é semelhante para os dois substratos, e que essa evolução está relacionada com os diferentes processos que ocorrem durante a formação de filmes à superfície do material [50]. É possível identificar três regiões nos ciclos obtidos para o aço 304 e 316, esta divisão é comum e já foi reportada na literatura. Diaz et al. [51] obteve CVs para o aço 316L numa solução de 0.1 M NaOH, a diferentes velocidades de varrimento. A primeira região a ser identificada, abaixo dos -0.6 V vs. SCE, corresponde à atividade do ferro nesta região, onde ocorre a formação da magnetite a aproximadamente -0.7 V vs. SCE, de acordo com a reação (33):



É possível identificar esta reação na voltametria cíclica realizada para as amostras em estudo, na Figura 20(b), com o pico anódico por volta dos 0,5 V vs. RHE. Outra reação que ocorre nesta região, mas no sentido catódico, é a redução de Ni_3O_4 a NiO , e de NiO a Ni que se sobrepõe à redução parcial do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , e deste a Fe^{2+} , cujos picos ocorrem a -1.1 V vs. SCE. Na figura 20(b), referente às amostras de aço 304 e 316 estes picos catódicos registam-se aos potenciais entre 0.1 e 0.4 V vs RHE.

A região seguinte estende-se até aos 200mV vs. SCE, onde se verifica existir passivação do aço, uma vez que as densidades de corrente nesta região são muito baixas. A terceira região, a partir de 0.2 V vs. SCE, é a região onde se dá a oxidação das espécies Cr, Ni e Mo [35], esta região pode ser observada ao potencial de 1.4 V vs. RHE, na figura 20(b)

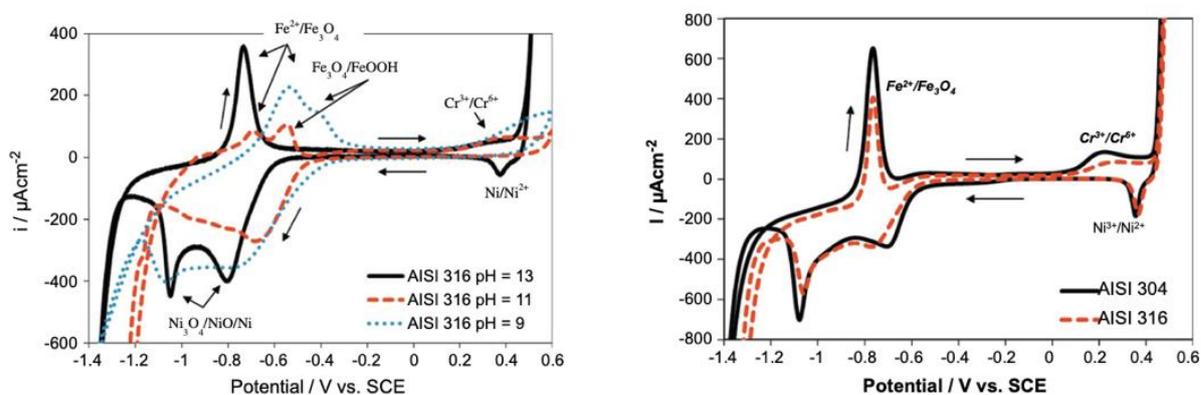


Figura 20 - Comparação entre o 8º ciclo voltamétrico para o aço 316 a diferentes pH, à esquerda, e entre o aço 304 e 316 a pH = 13 entre os potenciais de -1.4 V e 0.6 V vs SCE à velocidade de varrimento de 10 mV/s.

4.2.2 Eléttodos

De forma a comparar o comportamento redox dos eléctrodos produzidos com a DHBT em solução alcalina, 8M KOH, foram realizados ensaios de voltametria cíclica entre os potenciais de -0.3 - 1.55 V e estão agrupados nas figuras por substrato, na figura 21(a), (b) e (c) estão representados os CVs (10^o ciclo) realizados aos eléctrodos obtidos com deposições realizadas na rede de aço 304, 316 e na rede de níquel 1013 respetivamente.

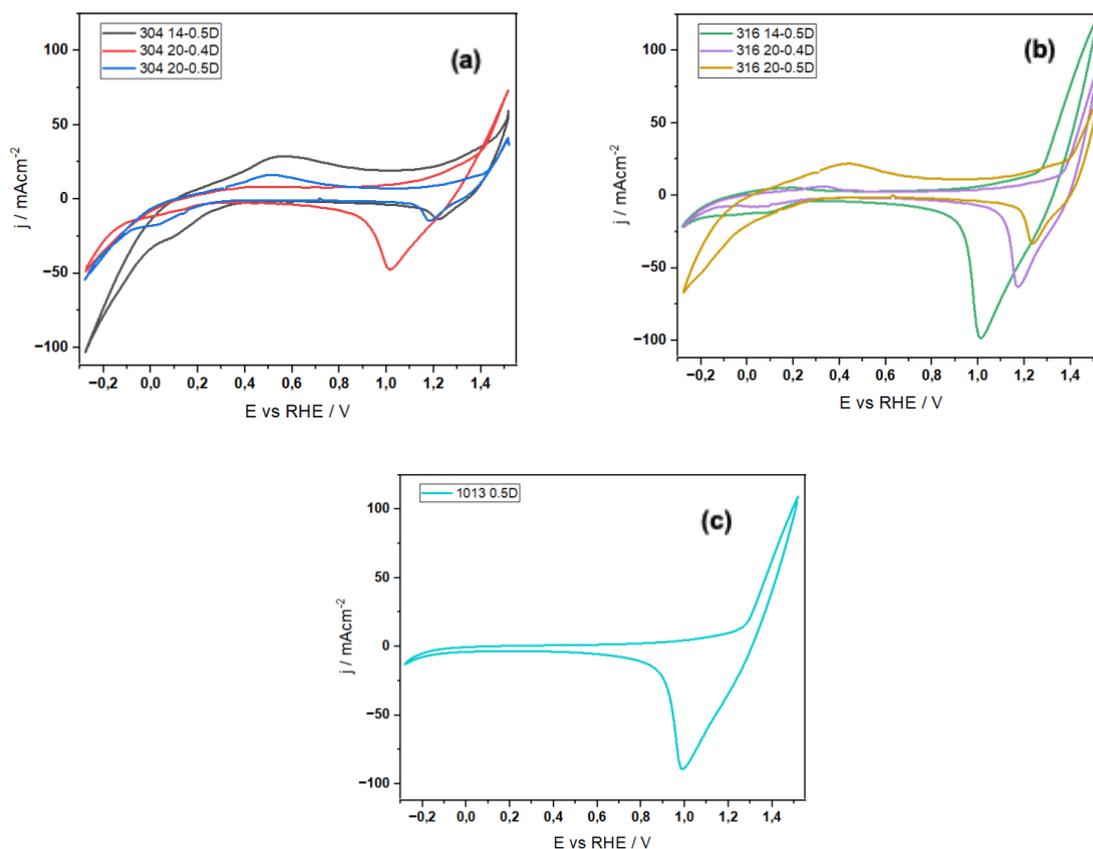


Figura 21 - Ensaios de voltametria cíclica realizados com os diferentes eléctrodos obtidos por eletrodeposição a 1Acm² durante 150s e com o método DHBT. Eletrodeposição em (a) diferentes redes de aço 304, (b) aço 316 e (c) rede de níquel 1013 0.5

Ao observar os ensaios de voltametria cíclica para os diferentes eléctrodos,  possível identificar que os picos não se encontram ao mesmo potencial, havendo variações entre os diferentes substratos. Contudo,  possível verificar que todos apresentam uma forma semelhante e, quando comparados com a literatura, pode inferir-se que as deposições foram bem-sucedidas, uma vez que os eléctrodos têm de facto um comportamento característico de um eléctrodo de níquel, apesar de demonstrarem algumas diferenças entre eles, nomeadamente em relação aos potenciais aos quais ocorrem os processos redox em cada eléctrodo.

Hall [52] realizou ensaios de voltametria cíclica a eléctrodos de níquel polidos a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s em 0.1M KOH, na janela de potencial entre -0.3 V e 1,7V vs RHE, e

identificou os processos de oxidação e redução do eletrodo. De acordo com o autor o primeiro pico de oxidação ocorre por volta dos 0.3V e deve-se à oxidação do Ni a NiO_x e Ni(OH)₂.

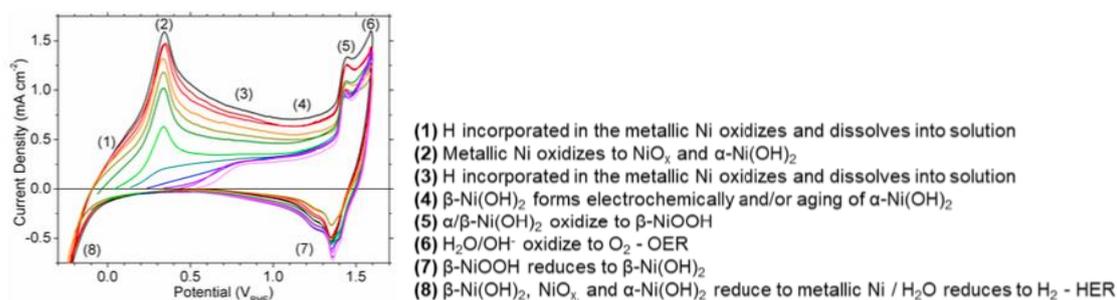


Figura 22 - Voltametria cíclica de um eletrodo de níquel polido obtido a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s à temperatura ambiente, num eletrólito de 0.1M KOH. [36]

Nos CVs obtidos, o primeiro pico, correspondente à oxidação do Ni a NiO_x e α -Ni(OH)₂ é difícil de identificar para a rede de níquel 1013, contudo é facilmente visível nos eletrodos nos quais o substrato é o aço 304 e 316, contudo está desviado do potencial identificado por Hall, encontrando-se entre os 0.4 e os 0.5 V vs. RHE.

Identifica-se outro processo de oxidação, este visível em todos os eletrodos, que corresponde à oxidação de Ni(OH)₂ a NiOOH, que corresponde ao processo 5 da Figura 22. Apesar do autor identificar que este pico apenas ocorre a partir de potenciais como 1.45 V, é possível observar que para a rede de níquel 1013, e para o eletrodo 316 com geometria 14-0.5 este processo ocorre no intervalo de potencial de 1.25 a 1.3 V. O processo de oxidação seguinte que ocorre nos eletrodos é a OER (oxidação de H₂O/OH⁻ a O₂), que segundo a literatura ocorre a partir dos 1.55 V vs. RHE. Contudo, a velocidades de varrimento elevadas, a distinção entre os últimos dois processos de oxidação, torna-se menos notória. Uma vez que a velocidade de varrimento utilizada foi de 500mVs⁻¹, não é possível observar a distinção entre estes dois processos nos CVs obtidos para os eletrodos.

No que diz respeito aos processos catódicos, o primeiro pico de redução, segundo o autor ocorre ao potencial de 1.2 V, e corresponde à redução do NiOOH a Ni(OH)₂ (processo 7 na Figura 22). Nos CVs obtidos para os eletrodos verifica-se que esta reação pode ocorrer entre os potenciais de 1.0 – 1.2 V.

O segundo e terceiro picos de redução, que estão relacionados com a redução de Ni(OH)₂ e NiO_x a Ni, e com a HER, redução de H₂O a H₂, ocorrem a potenciais abaixo de 0 V. Tal como já mencionado, a velocidades de varrimento elevadas, como se observa em todos os CVs obtidos para os diferentes eletrodos, não são facilmente distinguíveis.

Ao comparar os resultados com a literatura, os potenciais aos quais ocorrem os processos de oxidação e redução apresentam algumas diferenças, o que pode estar relacionado com as limitações

de difusão do eletrólito, que são mais notórias ao utilizar elétrodos com uma morfologia porosa, semelhante a uma espuma, e não uma superfície plana.

As densidades de corrente alcançadas com os elétrodos obtidos através de DHBT, são superiores às obtidas por Hall [52], o que pode acontecer uma vez que o autor utilizou um eletrodo plano polido de Ni, e este estudo incide sobre elétrodos com uma porosidade elevada, que apresentam uma área ativa muito superior, o que resulta em densidades de correntes superiores. A outra justificção para esta observação, é o fato do eletrólito utilizado neste estudo ter uma concentração superior, o que conduz a uma maior condutividade iônica da solução e, logo, menor resistência.

4.2.3 Elérodos com diferentes tempos de deposição vs. espuma comercial

De forma a analisar o comportamento dos eléctrodos obtidos com o substrato de aço 316 com a geometria da rede de 14-0.5, com deposição à densidade de corrente de 1 Acm^{-2} , através da DHBT, variando o tempo decorrido em cada deposição, entre 15 e 300s, foram obtidos CVs, com uma janela de potencial de -0.3 a 1.55 V vs. RHE, com uma velocidade de varrimento de 500 mV/s. Compararam-se depois os resultados obtidos para os diferentes eléctrodos, com o CV obtido para um eléctrodo comercial de espuma de níquel – Figura 23.

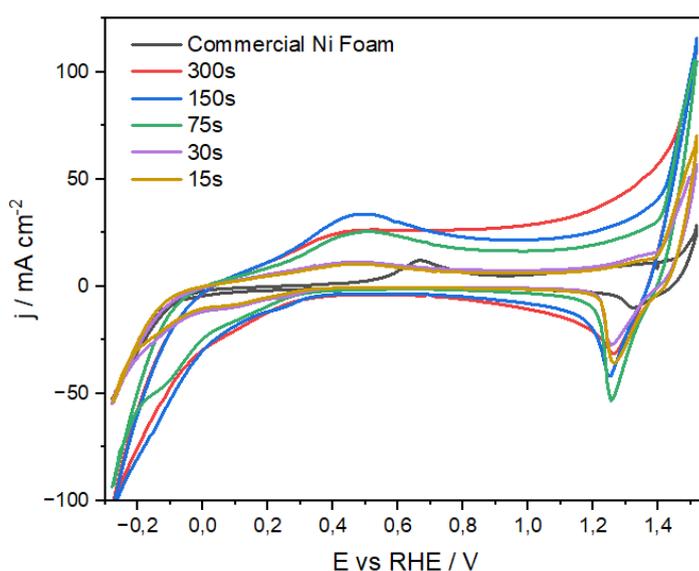


Figura 23 - Ensaio de voltametria cíclica realizados para os eléctrodos obtidos com diferentes tempos de deposição a 1 Acm^{-2} , com o método DHBT a 500 mV s^{-1} .

Ao observar os CVs obtidos para diferentes tempos de deposição (Figura 23), é possível observar que todos os eléctrodos apresentam um comportamento semelhante ao verificado nos eléctrodos na secção anterior.

Ao comparar os eléctrodos obtidos com a DHBT e o eléctrodo comercial, é de notar que os eléctrodos obtidos no laboratório apresentam densidades de corrente superiores ao eléctrodo comercial.

Outra observação é a de que a densidade de corrente aumenta com o tempo de deposição, uma vez que os eléctrodos obtidos com um tempo de deposição maior parecem apresentar maiores densidades de corrente ao longo do ensaio de voltametria cíclica.

4.3 Estudo da OER e HER através da Análise de Tafel

4.3.1 Substrato HER

O desempenho dos substratos foi avaliado para a reação de evolução do hidrogénio, HER. As curvas de polarização e o retas de Tafel foram obtidas à temperatura ambiente, e estão representados na Figura 24.

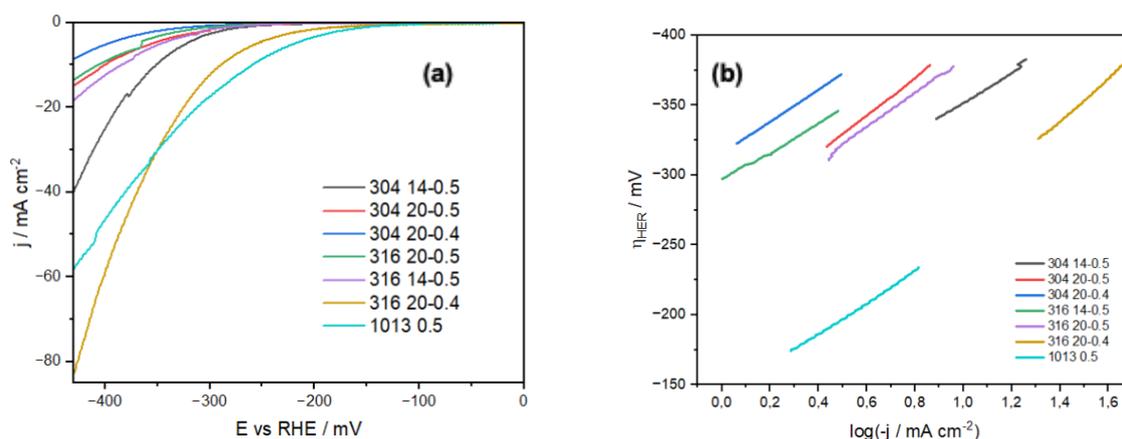


Figura 24 - (a) Curvas de Polarização e (b) retas de Tafel correspondentes para os substratos à temperatura ambiente com eletrólito alcalino 8M KOH

Ao observar as curvas de polarização para os diferentes substratos é possível realizar observações quanto à geometria da rede, ao seu comportamento para a reação de evolução do hidrogénio e quanto ao material. A formação do hidrogénio na rede de níquel começa entre os -0.15 e os -0.10 V, o que indica uma grande diferença para o aço 316L e 304, nos quais esta apenas ocorre a partir dos -0.25 V, com exceção da rede “304 20-0.4”, na qual a formação de hidrogénio começa por volta dos -0.2 V. Em relação à geometria, é possível observar que para o aço 304 a rede com fio de diâmetro 0.5 mm e com 14x14 é aquela que apresenta um resultado superior, para o aço 316L a geometria mais favorável à formação de H₂ é a 20-0.4, uma vez que esta se dá por volta dos -0.15 V.

De forma a obter os gráficos de Tafel, os dados experimentais obtidos a partir das curvas de polarização foram ajustados à Equação (15). A sobretensão, ou “overpotential”, foi determinado utilizando a Equação (11), e considerando que o potencial de equilíbrio da célula para a formação de H₂ é 0 V vs. RHE. Foi então possível obter o declive de Tafel, e calcular o coeficiente de transferência catódico, para além da densidade de corrente em equilíbrio (j_0), a partir das Equações (16) e (17), respetivamente. O “onset potential”, ou seja, o potencial a que se inicia a formação de H₂, foi obtido através da interseção entre a tangente da reta que caracteriza a evolução da reação de formação do hidrogénio com o aumento da densidade de corrente, e a linha horizontal que representa as densidades de corrente próximas de zero.

Os resultados observados a partir das curvas de polarização são corroborados pelos valores obtidos através da análise de Tafel. A rede de níquel 1013 0.5 foi a que apresentou melhores resultados para

a reação de evolução do hidrogénio, o “onset potential” é inferior a todas as outras redes, sendo este valor 174 mV. Todas as redes de aço 304 e 316 apresentaram valores superiores a 300 mV, à exceção da rede 316 20-0.4. O potencial registado a uma densidade de corrente de 10 mAcm⁻² está representado na tabela por E₁₀, este valor para a rede de níquel é 100mV inferior a todas as outras geometrias, ou materiais, como é possível verificar na Tabela 5. Os declives de Tafel não apresentam nenhum padrão notório, a rede que apresentou o menor valor foi a de 316 20-0.4. Pode concluir-se que as redes que apresentaram melhor performance para a HER e cuja cinética seria a mais adequada para a redução da sobretensão num eletrolisador seriam a rede 316 20-0.4 e a rede de níquel 1013 0.5.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos para a HER em diferentes substratos através da análise de Tafel

	304 14-0.5	304 20-0.5	304 20-0.4	316 14-0.5	316 20-0.5	316 20-0.4	1013 0.5
b / mVdec⁻¹	117	134	115	124	100	123	112
α_c	0.50	0.44	0.51	0.48	0.59	0.48	0.53
j₀ / mAcm⁻²	1.02E-02	1.11E-02	1.80E-03	8.22E-03	1.10E-03	4.41E-02	5.49E-02
R	0.9926	0.9996	0.9999	0.9972	0.9967	0.9984	0.9986
E₁₀ / mV	351	396	430	384	397	289	253
η_{onset} / mV	340	329	323	311	297	326	174

O trabalho realizado por Hu e outros autores [21], corrobora os valores obtidos para as redes estudadas. Os autores estudaram vários materiais, entre eles uma rede de aço inoxidável, e uma rede de níquel, realizaram curvas de polarização a 2 mVs⁻¹, numa solução de 1 M KOH para a HER, e as retas de Tafel correspondentes. Nos seus resultados, a rede de níquel apresentou um declive de Tafel de 143 mV dec⁻¹, e à densidade de corrente de 10 mAcm⁻² verificaram uma sobretensão de 275 mV. A rede de aço inoxidável obteve um declive de Tafel de 233 mV dec⁻¹ e a sobretensão à densidade de corrente de 10 mAcm⁻² obtida foi de 420 mV.

Como já mencionado, os valores do declive de Tafel são indicativos do mecanismo de reação na superfície do eléctrodo. Uma vez que para todas as redes estudadas estes valores se encontram na ordem dos 100 – 134 mVdec⁻¹ é possível concluir que o passo limitante pode ser o Volmer ou Heyrovský, estando relacionado com a área superficial ocupada pelo hidrogénio adsorvido.

4.3.2 Eléttodos HER

Foi também analisado o desempenho dos eléctrodos obtidos por eletrodeposição com a DHBT, em diferentes substratos, para a HER. As curvas de polarização e os respetivos gráficos de Tafel, à temperatura ambiente são apresentados na Figura 25(a) e (b), respetivamente.

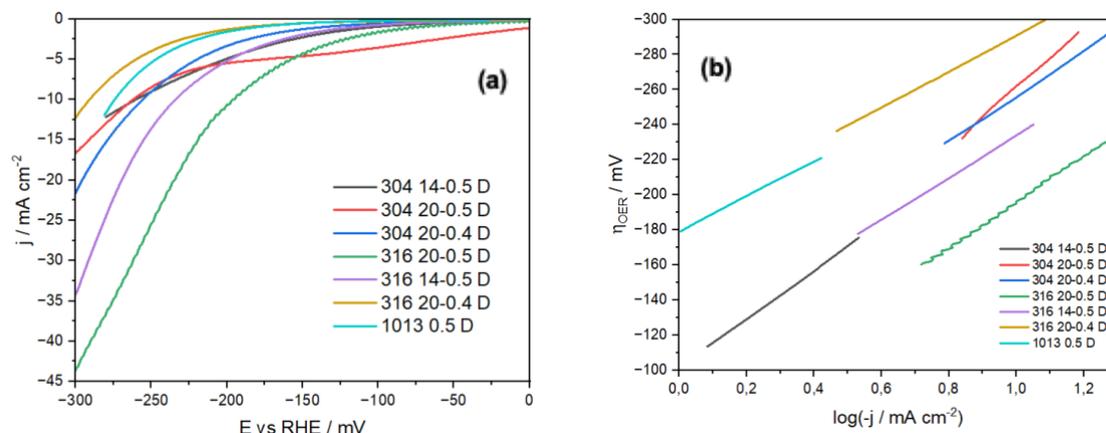


Figura 25 - Curvas de Polarização (a) e retas de Tafel (b) correspondentes para os eléctrodos obtidos através de eletrodeposição por DHBT em diferentes substratos, para a HER.

Ao observar as curvas de polarização na Figura 25(a), o eléctrodo que apresenta a melhor atividade para a HER é o 316 20-0.5, este eléctrodo demonstra um onset potential significativamente baixo, começando a produção de hidrogénio por volta dos -160 mV, seguido do eléctrodo 316 14-0.5 e 304 14-0.5, onde a reação começa por volta dos -178 e 114 mV. É de notar que um dos substratos que apresentou melhores resultados, a rede 316 20-0.4, após a deposição apresenta um dos onset potential mais elevados, quando comparado com as deposições nos restantes substratos, começando a produzir H₂ por volta dos -230 mV.

Outra comparação possível é o facto de quase todos os onset potential terem sido reduzidos após a deposição, com exceção da rede de níquel 1013 0.5, onde este se manteve.

A redução deste parâmetro, nos substratos de aço 304 e 316, pode dever-se à maior porosidade e atividade apresentada pela espuma de níquel formada pela DHBT.

Para obter os parâmetros através da análise de Tafel foi realizado o mesmo procedimento mencionado no capítulo anterior, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos para a HER nos elétrodos obtidos por eletrodeposição por DHBT através da análise de Tafel

	304 14-0.5	304 20-0.5	304 20-0.4	316 14-0.5	316 20-0.5	316 20-0.4	1013 0.5
b / mVdec⁻¹	138	169	132	120	131	102	100
α_c	0.43	0.35	0.45	0.49	0.45	0.58	0.59
j_0 / mAcm^{-2}	1.83E-01	2.86E-01	1.15E-01	2.85E-01	3.16E-01	1.44E-02	1.60E-02
R	0.9997	0.9986	0.9997	0.9999	0.9992	0.9999	0.9997
E_{10} / mV	240	261	256	185	196	291	279
$\eta_{\text{onset}} / \text{mV}$	114	232	229	178	160	230	179

Na Tabela 6 é possível verificar os declives de Tafel obtidos para os elétrodos obtidos através da eletrodeposição por DHBT em diferentes substratos. Os elétrodos que apresentam um menor declive são a rede de níquel 1013 0.5 e o eletrodo 316 20-0.4, contudo são também os que apresentam um menor coeficiente de transferência de carga catódico, o que faz com que não sejam os que demonstram uma melhor atividade para a HER. Em relação à sobretensão necessária para a densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} , o eletrodo que apresenta o melhor resultado é o 316 14-0.5, com um valor de 185 mV, seguido do eletrodo 316 20-0.5 cuja sobretensão é de 196 mV. As redes que demonstraram melhores resultados como substrato são as que necessitam de uma maior sobretensão após a deposição, a rede de níquel 1013 0.5 com 291 mV e a rede de aço 316 20-0.4 com 230 mV. À exceção destas duas redes, todos os outros substratos apresentaram melhorias significativas quanto à redução da sobretensão apresentada quando aplicada uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

Siwek e outros autores [25], sintetizaram 3 elétrodos distintos com uma superfície eletrocatalítica coberta por espuma de níquel, com um substrato de aço AISI 304, variando a composição e o pH do eletrólito utilizado na deposição por DHBT numa superfície plana. A Ni foam 3 foi obtida com a mesma composição da que foi utilizada na preparação dos elétrodos deste trabalho. É possível verificar que os declives de Tafel obtidos para as deposições foram na mesma ordem de grandeza dos obtidos neste trabalho, o que indica que é possível obter elétrodos com eletrodeposição por DHBT em redes, com parâmetros semelhantes aos obtidos em planos.

O “onset potential” para a Ni foam 3, obtida em [25] é superior apenas ao obtido para o eletrodo preparado com o substrato 304 14-0.5, o que demonstra, juntamente com os bons resultados do eletrodo 316 14-0.5, que esta é a geometria da rede mais viável para a aplicação num eletrolisador, para a formação de hidrogênio.

4.4 Estudo da HER para diferentes tempos de deposição

A análise e otimização do comportamento dos elétrodos é um elemento-chave na redução da sobretensão e do consumo energético dos eletrolisadores. Tendo em conta este objetivo foi realizado um estudo para a HER, com espumas obtidas por DHBT, com a malha de 316 20-0.4, variando o tempo de deposição. Foram obtidos LSV para as diferentes espumas - Figura 26(a) – e as retas de Tafel correspondentes – Figura 26(b). Como meio de comparação, foram também realizados estes testes a uma espuma de níquel comercial.

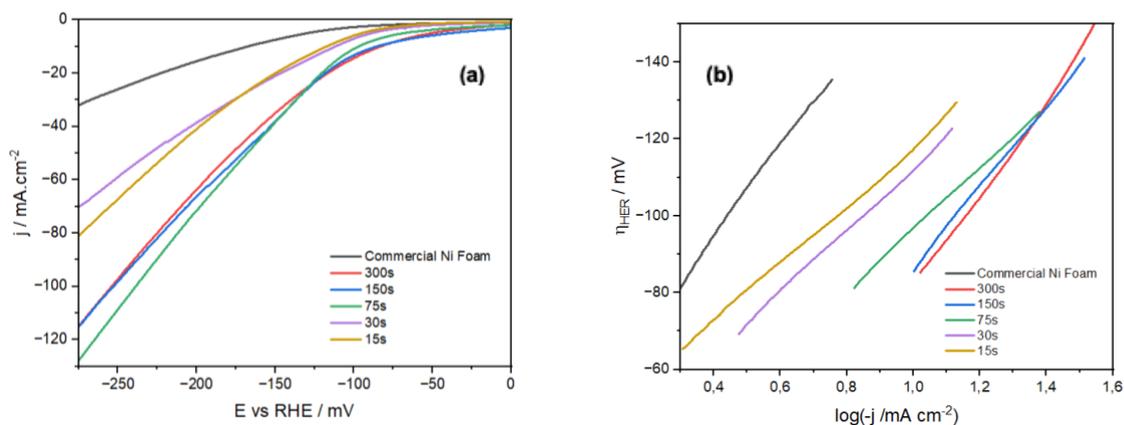


Figura 26 - Curvas de Polarização (a) e retas de Tafel (b) correspondentes para os elétrodos obtidos através de eletrodeposição por DHBT em diferentes tempos de deposição, para a HER.

Ao observar as curvas de polarização é possível verificar que a densidade de corrente parece ser maior para as espumas com maior tempo de deposição. A HER, geralmente começa ao potencial de 0 V vs RHE. A espuma que apresenta melhor comportamento, de acordo com as curvas de polarização corresponde ao tempo de deposição de 75s. Quando analisada a resposta da espuma comercial em comparação com os elétrodos obtidos por DHBT verifica-se que obteve um desempenho inferior alcançando uma densidade de corrente de cerca de -30 mA cm^{-2} por volta do potencial de -0.25 V vs. RHE , enquanto todas as espumas obtidas por DHBT obtiveram um desempenho a partir dos -70 mA cm^{-2} , para a mesma tensão.

Foram obtidas as retas de Tafel, e por consequente os parâmetros, ao ajustar os dados experimentais à Equação (15). De seguida foi realizado o procedimento já explicado nas secções anteriores. Os valores obtidos estão representados na Tabela 9.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos para a HER nos elétrodos obtidos por DHBT com diferentes tempos de deposição

	15s	30s	75s	150s	300s	Espuma Ni
b / mVdec⁻¹	75	81	80	105	124	119
α_c	0.79	0.73	0.74	0.56	0.48	0.50
j_0 / mAcm^{-2}	2.69E-01	4.08E-01	6.28E-01	1.49	2.25	4.03E-01
R	0.9986	0.9973	0.9994	0.9993	0.9965	0.9974
E_{10} / mV	118	112	96	87	80	166
$\eta_{\text{onset}} / \text{mV}$	65	68	81	86	85	80

Os declives de Tafel aumentam consoante o tempo de deposição, a espuma obtida com um tempo de deposição de 300s apresenta um declive de 124 mVdec⁻¹, o que sugere que o passo limitante depende da quantidade adsorvida de hidrogénio à superfície, podendo ser o passo de Volmer, caso a adsorção seja reduzida, ou o passo de Heyrovský e Volmer caso exista saturação da superfície do eletrodo. Para as deposições realizadas com um intervalo de tempo inferior, os valores obtidos para o declive de Tafel foram inferiores a 120 mVdec⁻¹, o que sugere que o passo limitante pode ser um passo intermédio entre as reações de Volmer e Heyrovský.

Os valores obtidos para os coeficientes de transferência nas espumas obtidas até 150s são superiores a 0.5, verificando-se uma redução neste valor com o aumento do tempo de deposição, o que indica que quanto mais reduzido for o tempo de deposição mais favorecida é a redução na superfície do eletrodo.

Analisando as densidades de corrente no equilíbrio verifica-se que este valor aumenta com o aumento do tempo de deposição, o que indica que com deposições mais prolongadas, no equilíbrio, a formação de H₂ dá-se a densidades de corrente mais elevadas, dado que é confirmado pela sobretensão “onset”, ou seja, o potencial a que se inicia a formação de H₂.

O potencial obtido para uma densidade de corrente igual a 10 mAcm⁻², ou E₁₀, verifica-se que diminui com o aumento do tempo de deposição, registando-se o menor potencial para o eletrodo obtido por eletrodeposição com DHBT durante 300s. Ao comparar estes resultados com o valor obtido para a espuma de níquel comercial verifica-se uma melhoria significativa, com esta última a apresentar um potencial de 166 mV, praticamente o dobro do valor obtido para as deposições efetuadas a 150s e 300s.

4.4.1 Comparação entre os diferentes substratos e elétrodos para a HER

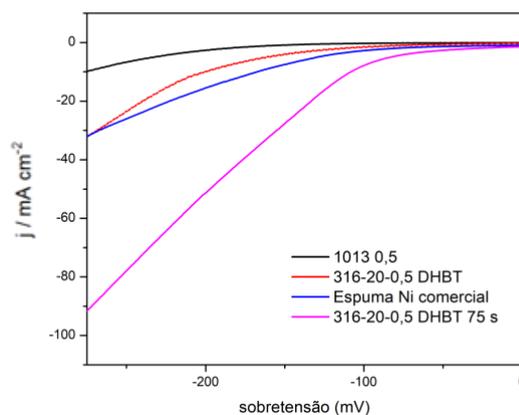


Figura 27 - Curvas de polarização obtidas para os substratos e elétrodos com melhor desempenho vs. Espuma Ni Comercial

Ao comparar as curvas de polarização obtidas para os substratos e elétrodos que obtiveram o melhor desempenho em cada um dos estudos com a espuma de níquel comercial – Figura 27 - verifica-se que existiu um aumento na eficiência devido à deposição por DHBT. O elétrodo obtido por eletrodeposição no substrato de 316 20-0.5 alcançou maiores densidades de corrente à mesma sobretensão quando comparado com o substrato de rede de níquel 1013 0.5. este aumento no desempenho era esperado, uma vez que existiu um aumento na área ativa, verificado pelas microfotografias SEM obtidas na caracterização morfológica.

Quando comparados os resultados obtidos através da deposição num intervalo de tempo de 75s, com a deposição realizada com o pré-tratamento inicial durante 150s, para além de se verificarem diferenças nos valores calculados na análise de Tafel, verifica-se uma melhoria significativa, a malha de 304 20-0.4 obteve na secção 4.2.2 um potencial registado à densidade de corrente de 10 mAcm⁻² de 291 mV, enquanto no ensaio realizado nesta secção para o mesmo tempo de deposição o elétrodo demonstrou um potencial de 87 mV à mesma densidade de corrente. Tal pode dever-se ao método de pré-tratamento utilizado na malha, no primeiro ensaio a rede foi submersa num banho com ultrassons e lavada com etanol, neste ensaio foi submersa em 0.5M HCl antes do banho em ultrassons, e da lavagem com etanol, o que causou diferenças quanto à adesão do depósito por eletrodeposição.

Verifica-se que com esta alteração no pré-tratamento e no tempo de deposição, foi possível obter um elétrodo com um desempenho superior àquele apresentado pela espuma de níquel comercial

Observa-se de igual forma que os resultados obtidos através da deposição por DHBT, com o pré-tratamento que inclui a imersão em 0.5 M HCl, são bastante animadores, e quando comparados com os resultados presentes na literatura, nota-se que os valores obtidos para o declive de Tafel superam

a maioria dos elétrodos estudados. O potencial registado à densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} é inferior à maior parte dos elétrodos apresentados na literatura, sendo apenas superados pela liga de níquel-estanho obtida em [25], pelo elétrodo de Pt/C@GCE estudado em [23], e pelo elétrodo obtido em [26].

4.4.2 Substrato OER

Foi analisado o comportamento dos substratos para a formação de oxigénio, através de voltametrias de varrimento linear, a uma velocidade de 2 mV/s , de forma a minimizar as limitações causadas pela difusão e pela “capacitive current interference”. As curvas de polarização e retas de Tafel, estão representadas na Figura 28.

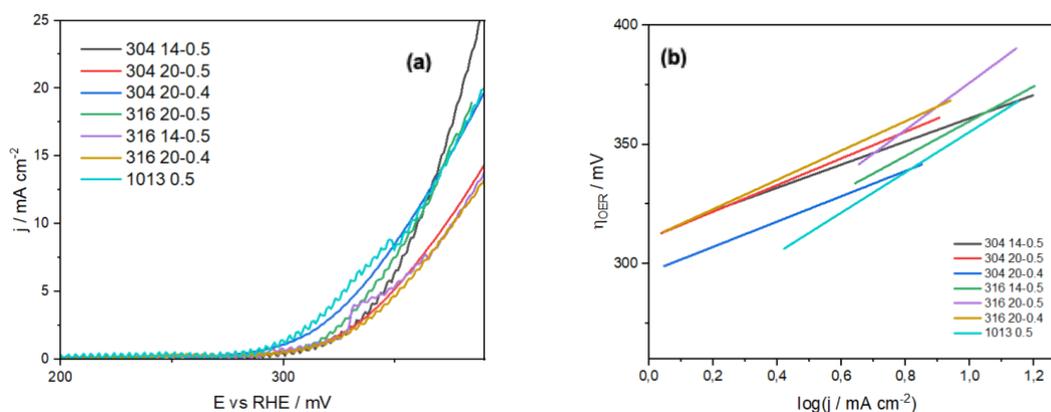


Figura 28 - (a) Curvas de polarização e (b) retas de Tafel obtidos para os diferentes substratos na análise à reação da OER.

Através da análise à curva de polarização, observa-se que a formação de oxigénio nos substratos ocorre por volta dos 1.3 a 1.4 V, o substrato que onde a formação de oxigénio acontece a um potencial mais reduzido é o aço 304 com a geometria de 20-0.4. Este fenómeno também ocorre dentro dos substratos de aço 316, onde a geometria a que ocorre a formação de oxigénio a um potencial mais baixo é a de 20-0.4.

A análise de Tafel foi obtida ao ajustar os dados experimentais à Equação (15). A sobretensão foi calculada utilizando a Equação (11), o potencial de equilíbrio considerado foi 1.23 V vs. RHE . Através da análise de Tafel, foi possível obter o declive de Tafel e calcular o coeficiente de transferência anódico, α_a , Equação (16), e a densidade de corrente em equilíbrio, Equação (17). Todos estes parâmetros estão na Tabela 7. A sobretensão anódica foi obtida através das curvas de polarização pelo método já descrito anteriormente.

Através da análise de Tafel corroboram-se as observações efetuadas nas curvas de polarização. Os declives de Tafel foram inferiores para o aço 304, apesar da geometria que apresenta menor declive ser a de 14-0.5. Já no aço 316 voltou a ser a geometria identificada nas curvas de polarização a que

obteve um menor valor. Os coeficientes de transferência anódicos revelaram-se todos abaixo de 0,5, o que pode ser um indicativo de que a redução é favorecida nestes substratos, e não a oxidação.

Os valores obtidos para o potencial registado a uma densidade de corrente de 10 mAcm⁻² confirmam a observação efetuada nas curvas de polarização, onde a melhor resposta foi por parte da rede já identificada, a 304 20-0.4.

No estudo realizado por Hu et. al [23], já mencionado previamente, onde foram testados diferentes substratos e elétrodos numa solução 1M KOH, à temperatura ambiente, o declive de Tafel obtido pela rede de aço foi de 51 mVdec⁻¹, que se encontra dentro dos valores obtidos para o aço 304, apesar de ter obtido um valor bastante inferior a todos os obtidos neste estudo para a sobretensão à densidade de corrente de 10 mAcm⁻², com um valor de 277 mV.

A rede de níquel testada neste trabalho obteve um declive de Tafel de 85 mVdec⁻¹, em contraste com o declive acentuado apresentado no estudo mencionado, de 225 mVdec⁻¹. Tal diferença pode dever-se ao facto de ter sido utilizada no trabalho realizado por Hu et. al uma malha com menor espaçamento entre os fios, levando à ocupação dos centros ativos pelas bolhas formadas, o que pode levar à existência de uma sobretensão de concentração, devido à dificuldade de libertação das mesmas.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para os substratos a partir da análise de Tafel à OER

	304 14-0.5	304 20-0.5	304 20-0.4	316 14-0.5	316 20-0.5	316 20-0.4	1013 0.5
b / mVdec⁻¹	49	56	53	99	73	62	85
α_c	0.22	0.06	0.11	0.40	0.19	0.04	0.30
j_0 / mAcm^{-2}	3.74E-07	2.79E-06	2.65E-06	1.61E-03	1.20E-04	9.13E-06	6.44E-04
R	0.9904	0.9928	0.9948	0.9972	0.9943	0.9858	0.9627
E₁₀ / mV	361	367	350	376	360	372	355
$\eta_{\text{onset}} / \text{mV}$	321	313	299	342	334	313	308

4.4.3 Eléttodos OER

O desempenho dos eléttodos obtidos por eletrodeposição por DHBT também foi analisado através de voltametria de varrimento linear, obtidos com uma velocidade de 2 mV/s. As curvas de polarização e as correspondentes retas de Tafel são representadas na Figura 29.

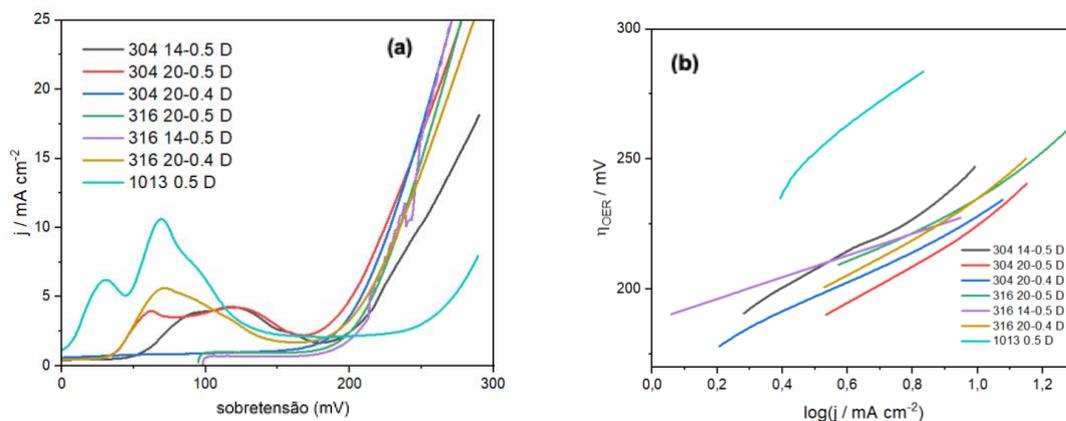


Figura 29 - Curvas de Polarização e retas de Tafel correspondentes para os eléttodos obtidos através de eletrodeposição por DHBT em diferentes substratos, para a OER.

Ao analisar as curvas de polarização – Figura 29(a) – é possível verificar que os eléttodos apresentam um pico de oxidação já identificado na análise aos ciclos voltamétricos que corresponde à oxidação das espécies Cr, Ni e Mo. Após este pico, observa-se que a OER começa por volta dos 1.4V para os eléttodos com substrato d e aço inoxidável e cerca de 100mV acima para o eléttodo 1013 0.5 D, que corresponde à deposição realizada em malha de níquel.

As retas de Tafel foram obtidas utilizando o mesmo processamento já explicado na seccão anterior. A sobretensão foi calculada considerando que o potencial reversível tem o valor de 1.23 V vs. RHE e obtiveram-se os dados presentes na Tabela 8.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos para a OER nos eléttodos testados a partir da Análise de Tafel.

	304 14-0.5	304 20-0.5	304 20-0.4	316 14-0.5	316 20-0.5	316 20-0.4	1013 0.5
b / mVdec^{-1}	73	80	62	42	75	79	106
α_a	0.19	0.26	0.05	0.42	0.21	0.25	0.44
j_0 / mAcm^{-2}	4.70E-03	1.48E-02	2.14E-03	3.16E-05	6.82E-03	1.00E-02	1.36E-02
R	0.9926	0.9929	0.9975	0.9819	0.9831	0.9928	0.9856
E_{10} / mV	244	226	228	230	237	236	304
$\eta_{\text{onset}} / \text{mV}$	191	190	178	190	209	178	235

Os declives de Tafel obtidos para os elérodos verificam-se dentro dos valores esperados quando comparados com a literatura. As deposições realizadas em substratos de aço apresentam valores menores do que 80 mVdec^{-1} , o que contrasta com o valor obtido para o elédrodo em substrato de níquel. Existe também uma grande diferença entre o declive obtido para a rede 316 14-0.5 em relação às restantes.

Os coeficientes de transferência anódicos estão todos abaixo de 0,5, este é um indicador de que a redução é favorecida nestes elérodos, particularmente nos de aço 304. A densidade de corrente no equilíbrio não apresenta um padrão notório. Em relação à sobretensão obtida para a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} , observa-se que este valor é bastante superior para o elédrodo que contém o substrato de níquel, apresentando o menor valor para a malha de 20-0.5 em aço 304.

4.4.4 Comparação entre os substratos e elérodos para a OER

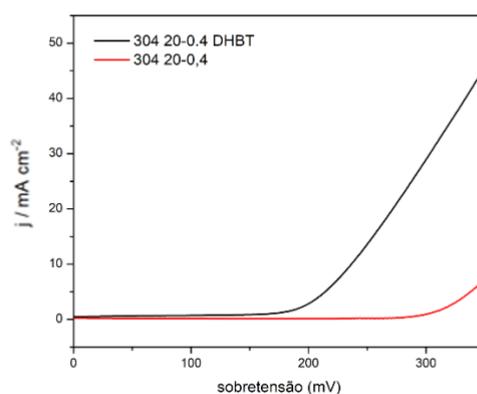


Figura 30 - Curvas de polarização obtidas para a OER relativas ao substrato 304 20-0.4 e à eletrodeposição por DHBT realizada no mesmo substrato.

Ao comparar o substrato que obteve o melhor comportamento, a malha 304 20-0.4, com o elédrodo obtido por deposição com DHBT no mesmo substrato, observa-se que houve uma redução notória dos potenciais aos quais se começa a formar o oxigénio e para os potenciais registados à densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} , para além de um aumento significativo na densidade de corrente em equilíbrio, o que indica que a deposição é eficaz e acaba por melhorar as características dos substratos, no que diz respeito à OER.

Hu et. al [21] estudou, entre outros materiais, uma espuma de níquel quanto à OER, em 1M KOH, à temperatura ambiente, e obteve um declive de Tafel de 97 mVdec^{-1} . Com excepção do elédrodo depositado em substrato de níquel, todos os outros obtiveram declives de Tafel inferiores. Mesmo comparando com os elérodos de IrO_2 e RuO_2 estudados em [29] e [21], os elérodos obtidos por DHBT, utilizando um substrato de aço 304 ou 316, fabricados neste trabalho obtiveram um menor

potencial registado, à densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} , com uma diferença de cerca de 100 mV em todos eles.

Zayat et. al [25] estudou a utilização de um eléctrodo de aço inoxidável com um revestimento de hidróxido de níquel, em 8M KOH e à temperatura de 70°C . Com estas condições obteve um declive de Tafel de 47 mVdec^{-1} e uma sobretensão de 235 mV à densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} . Quando comparamos os resultados obtidos neste trabalho para o eléctrodo depositado com espuma de níquel por DHBT em malha em aço 316 com geometria 14-0.5, verificamos que o declive de Tafel foi inferior – 42 mVdec^{-1} – e que à densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} a sobretensão obtida foi de 230 mV, contudo estes valores foram obtidos à temperatura ambiente

5 Conclusões e trabalhos futuros

5.1 Conclusões

O futuro da energia necessita de uma alternativa e o hidrogénio surge como uma das opções disponíveis para a descarbonização de diversos setores. A eletrólise da água é vista como um dos métodos principais para a produção de hidrogénio, sendo a eletrólise alcalina a tecnologia mais avançada dentro dos eletrolisadores. É então fundamental o aumento da eficiência dos eletrolisadores, de forma a reduzir o custo da sua produção e do hidrogénio obtido através deste meio, de forma que se torne competitivo quando comparado com o hidrogénio obtido através de combustíveis fósseis, para que seja possível atingir o objetivo da descarbonização completa até 2050.

A ISPT . Industrial Services, S.A. está atualmente a desenvolver um eletrolisador alcalino com uma eficiência elevada, a um custo acessível, de forma a contribuir para a produção de hidrogénio nacional, no âmbito do projeto H2Czero com a utilização de materiais não-criticos.

Nesta dissertação todo o sistema foi descrito. O eletrolisador é composto por diferentes componentes que contribuem para o aumento da eficiência, o equipamento que está a ser desenvolvido possui algumas características que o tornam um dos eletrolisadores mais ambiciosos quando comparado com aqueles disponíveis no mercado. São de relevar algumas das características do eletrolisador: (i) a utilização de um novo conjunto de elétrodos-membrana, melhorando a arquitetura da célula, utilizando técnicas de construção aditivas, como a impressão em 3D, (ii) a utilização de materiais não-criticos, promovendo a utilização de materiais compósitos, como polímeros reciclados e cortiça reutilizada, (iii) a utilização de um diafragma de alta performance, (iv) a escolha de uma configuração zero-gap, que permite minimizar a distância entre os elétrodos, e a resistência do eletrólito e (v) a utilização de elétrodos porosos fabricados através de DHBT, com alta performance catalítica.

Apesar de existirem vários parâmetros operacionais que afetam a eficiência do eletrolisador, os elétrodos são um dos principais fatores que têm influência na eficiência da célula. A partir da revisão bibliográfica, verificou-se que os elétrodos porosos apresentam maior atividade catalítica devido à sua elevada área superficial, e que a utilização de materiais com um reduzido custo como o aço inoxidável e o níquel, apresentam melhorias na relação custo-eficiência, quando comparados com os PGM, tanto para a HER como para a OER. Foram então selecionados 3 materiais em 7 geometrias distintas (i) aço 304, (ii) aço 316 e (iii) níquel, os quais foram analisados quanto ao seu comportamento eletroquímico através de voltametria cíclica (CV) e varrimento de voltametria linear (LSV).

Os CVs foram obtidos à temperatura ambiente, com o eletrólito 8 M KOH. Foram identificados os processos redox para os materiais estudados. Verificou-se que as densidades de corrente atingidas pelas malhas são superiores às atingidas na literatura obtida para superfícies lisas, o que é expectável, devido à maior área superficial apresentada pelas redes dos diferentes materiais estudados.

Os ensaios de LSV foram realizados para as 7 amostras. Para a HER notou-se uma clara vantagem da malha de níquel escolhida, o que está de acordo com a literatura, com um declive de Tafel na ordem dos 100mVs^{-1} , um indicativo de que se devia proceder à deposição de níquel nas espumas de SS, de forma a verificar o seu comportamento em relação à HER. Foi também analisada a resposta dos substratos relativamente à OER, a malha que obteve o melhor desempenho foi a de aço 304 com geometria de 20-0.4, com um declive de Tafel de 53mVs^{-1} , o que é confirmado pela literatura quando comparado o desempenho com a malha de níquel.

Uma vez que os substratos demonstraram ter uma resposta promissora, procedeu-se à deposição por DHBT a 1Acm^{-2} , durante um intervalo de tempo de 150s, numa solução de $0.1\text{M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $1\text{M NH}_4\text{Cl}$, de forma a verificar qual a resposta dos elétrodos porosos produzidos. Foram realizados CVs e LSVs, para a HER e OER, às espumas obtidas.

Nos CVs obtidos em 8M KOH à temperatura ambiente, foi notória a presença do níquel na superfície dos elétrodos, e foram atingidas densidades de corrente superiores às reportadas nos CVs dos substratos, o que é característico de nano-estruturas porosas com uma área superficial superior.

Os LSV, foram realizados em 8M KOH e também à temperatura ambiente, verificou-se que para a HER a maioria dos elétrodos obtidos apresentavam um desempenho muito superior àquele reportado para os substratos, algo que é suportado pela literatura. Os elétrodos que apresentaram melhores resultados foram aqueles em que a espuma de níquel foi depositada num substrato de aço 316, com as geometrias 14-0.5 e 20-0.5, que à densidade de corrente de 10mAcm^{-2} , atingiram uma sobretensão de 186 e 196 mV, respetivamente. Quanto à OER também foi notória uma melhoria significativa na resposta dada pelos elétrodos quando comparada com os substratos, o que está de acordo com a literatura, reduzindo em alguns casos a sobretensão apresentada à densidade de corrente de 10mAcm^{-2} em cerca de 150 mV. Destaca-se o mau desempenho do elétrodo obtido por deposição em rede de níquel, apresentando um declive de Tafel, e potencial atingido à densidade de corrente de 10mAcm^{-2} superior, relativamente aos depósitos em substrato de aço 304 e 316.

Apesar do comportamento eletroquímico satisfatório apresentado pelos elétrodos, verificou-se durante o manuseamento que estes tinham alguma fragilidade, existindo fraturas visíveis a olho nu na espuma depositada, pelo que se decidiu alterar o pré-tratamento realizado às espumas e analisar

o mecanismo de deposição por DHBT. Comparou-se também os resultados obtidos com uma espuma de níquel comercial.

De forma a analisar o mecanismo de deposição da DHBT foram realizados depósitos a intervalos de tempo distintos e analisado o desempenho eletroquímico dos diferentes elétrodos obtidos e da espuma de níquel comercial, através de CV e LSV para a HER. A partir dos CVs foi possível verificar que os elétrodos que apresentam maiores densidades de corrente são aqueles com maior tempo de deposição. A partir dos LSV para a HER observou-se que apesar do declive de Tafel aumentar com o tempo de deposição, o melhor desempenho era atingido pelos elétrodos com o tempo de deposição superior a 75s. Também se observou que os elétrodos obtidos por DHBT obtiveram um desempenho acima do apresentado pela rede de níquel comercial. Quando comparadas as deposições obtidas com este pré-tratamento com as anteriores, para o mesmo tempo de deposição, verificaram-se melhorias significativas, sendo este um claro indicativo de que este deve ser o pré-tratamento a utilizar quando se realiza a deposição em malhas por DHBT.

Finalmente, procedeu-se à caracterização morfológica dos elétrodos obtidos, através de microfotografias SEM. Para as deposições realizadas em diferentes substratos, a 150s, notou-se que as estruturas formadas eram amorfas, quando comparadas com a estrutura formada pela deposição na malha de níquel. Verificou-se a existência de uma estrutura do tipo couve-flor em todos os substratos quando analisadas as microfotografias com uma ampliação de 2000x.

Nas microfotografias obtidas por SEM para as deposições a diferentes tempos de deposição verificou-se a existência de uma estrutura aparentemente laminar, contudo repleta de centros de nucleação aos 15s e que a estrutura couve-flor se começa a formar por volta dos 30s. Outra observação realizada prende-se com o facto de quanto maior for o tempo de deposição menor é o número de poros e maior é a sua dimensão.

5.2 Trabalhos futuros

Os elétrodos obtidos por eletrodeposição por DHBT demonstraram resultados promissores, contudo não foi possível o estudo da sua estabilidade em longos períodos, nem a sua área superficial eletroquímica, pelo que a continuação do estudo destes elétrodos deveria seguir esse caminho.

O eletrolisador proposto pela ISPT precisa de quebrar algumas barreiras até à sua compleição. Infelizmente, durante a duração deste trabalho não foi possível incluir no eletrolisador os elétrodos fabricados por DHBT, nem analisar o comportamento deste, mas assim que esteja completo devem ser otimizados os parâmetros do eletrolisador tal como: (i) a configuração das células, mais especificamente a distância entre os elétrodos até que se atinja a configuração zero-gap ideal (ii) a temperatura de funcionamento do sistema, para que funcione perto dos 80°C e (iii) o desenvolvimento de uma membrana com uma menor resistência iónica.

Também seria do interesse da construção de um eletrolisador alcalino de alta eficiência o teste a novos electrocatalisadores, as deposições neste trabalho foram realizadas apenas com níquel, contudo poderia ser estudado o funcionamento de ligas como NiFe, ou NiMo para a HER e óxido de NiFe para a OER, tal como elétrodos fabricados por outros métodos, tais como a sinterização de materiais ou a pulverização catódica na superfície do substrato.

6 Bibliografia

- [1] I. Energy Agency, “Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021 Global emissions rebound sharply to highest ever level,” 2021. [Online]. Available: www.iea.org/t&c/
- [2] I. Energy Agency, “World Energy Outlook 2021,” 2021. [Online]. Available: www.iea.org/weo
- [3] UNFCCC, “The Paris Agreement”, Accessed: Nov. 05, 2021. [Online]. Available: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>
- [4] Communication COM(2019) 640, “The European Green Deal”, Accessed: Mar. 05, 2022. [Online]. Available: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
- [5] Communication COM/2020/301, “A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe.” [Online]. Available: <https://www.eu2018.at/calendar-events/political-events/BMNT->
- [6] A. L. Santos, M. J. Cebola, and D. M. F. Santos, “Towards the hydrogen economy—a review of the parameters that influence the efficiency of alkaline water electrolyzers,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 11, Jun. 2021, doi: 10.3390/en14113193.
- [7] I. Renewable Energy Agency, *Green hydrogen: A guide to policy making*. 2020. [Online]. Available: www.irena.org
- [8] D. S. P. Cardoso, S. Eugénio, T. M. Silva, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, and M. F. Montemor, “Hydrogen evolution on nanostructured Ni-Cu foams,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 54, pp. 43456–43461, 2015, doi: 10.1039/c5ra06517h.
- [9] Investing.com, “Natural Gas Futures,” Nov. 10, 2021. Accessed: Oct. 31, 2022. [Online]. Available: <https://www.investing.com/commodities/natural-gas>
- [10] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, and J. L. Figueiredo, “Hydrogen production by alkaline water electrolysis,” 2013.
- [11] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, Jun. 2010. doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [12] M. Chatenet *et al.*, “Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments,” *Chemical Society Reviews*, vol. 51, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 4583–4762, May 16, 2022. doi: 10.1039/d0cs01079k.
- [13] T. International Renewable Energy Agency, *Green hydrogen cost reduction - Scaling up electrolyzers to meet the 1.5°C climate goal*. 2020. [Online]. Available: www.irena.org/publications
- [14] Velu. Subramani, Angelo. Basile, and T. N. Veziroglu, *Compendium of Hydrogen Energy Vol. 1: Hydrogen Production and Purification*. Woodhead Pub, 2012.
- [15] W. Wang, X. Wei, D. Choi, X. Lu, G. Yang, and C. Sun, “Electrochemical cells for medium-and large-scale energy storage: Fundamentals,” in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*, Elsevier, 2015, pp. 3–28. doi: 10.1016/B978-1-78242-013-2.00001-7.

- [16] M. Gong, D. Y. Wang, C. C. Chen, B. J. Hwang, and H. Dai, "A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction," *Nano Res*, vol. 9, no. 1, pp. 28–46, Jan. 2016, doi: 10.1007/s12274-015-0965-x.
- [17] J. Wang *et al.*, "Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: Operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances," *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 24. Royal Society of Chemistry, pp. 9154–9196, Dec. 21, 2020. doi: 10.1039/d0cs00575d.
- [18] S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang, and A. Djire, "Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 63, pp. 32284–32317, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.191.
- [19] M. Zeng and Y. Li, "Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 29. Royal Society of Chemistry, pp. 14942–14962, Jun. 01, 2015. doi: 10.1039/c5ta02974k.
- [20] D. Zhou *et al.*, "Recent Advances in Non-Precious Metal-Based Electrodes for Alkaline Water Electrolysis," *ChemNanoMat*, vol. 6, no. 3. Wiley-VCH Verlag, pp. 336–355, Mar. 01, 2020. doi: 10.1002/cnma.202000010.
- [21] X. Hu, X. Tian, Y. W. Lin, and Z. Wang, "Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media," *RSC Adv*, vol. 9, no. 54, pp. 31563–31571, 2019, doi: 10.1039/c9ra07258f.
- [22] K. I. Siwek, S. Eugénio, D. M. F. Santos, M. T. Silva, and M. F. Montemor, "3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1701–1709, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.070.
- [23] Y. Zhu, T. Liu, L. Li, S. Song, and R. Ding, "Nickel-based electrodes as catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline media," *Ionics (Kiel)*, vol. 24, no. 4, pp. 1121–1127, Apr. 2018, doi: 10.1007/s11581-017-2270-z.
- [24] L. Xiao, P. Yao, T. Xue, and F. Li, "One-step electrodeposition synthesis of Ni/NiS_x@NF catalyst on nickel foam (NF) for hydrogen evolution reaction," *Molecular Catalysis*, vol. 511, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.mcat.2021.111694.
- [25] B. Zayat, D. Mitra, and S. R. Narayanan, "Inexpensive and Efficient Alkaline Water Electrolyzer with Robust Steel-Based Electrodes," *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 11, p. 114513, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/aba792.
- [26] X. Yi, X. He, F. Yin, B. Chen, G. Li, and H. Yin, "Amorphous Ni-Fe-Se hollow nanospheres electrodeposited on nickel foam as a highly active and bifunctional catalyst for alkaline water splitting," *Dalton Transactions*, vol. 49, no. 20, pp. 6764–6775, May 2020, doi: 10.1039/c9dt04755g.
- [27] V. N. Kuleshov, N. v. Kuleshov, S. A. Grigoriev, E. Y. Udris, P. Millet, and A. S. Grigoriev, "Development and characterization of new nickel coatings for application in alkaline water

- electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 36–45, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.141.
- [28] C. el Latunussa *et al.*, "Legal Notice European Commission", doi: 10.2873/631546.
- [29] J. Zhang *et al.*, "Interface Engineering of MoS₂/Ni₃S₂Heterostructures for Highly Enhanced Electrochemical Overall-Water-Splitting Activity," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, no. 23, pp. 6702–6707, Jun. 2016, doi: 10.1002/anie.201602237.
- [30] B. J. Plowman, L. A. Jones, and S. K. Bhargava, "Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 21, pp. 4331–4346, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4cc06638c.
- [31] C. A. Marozzi and A. C. Chialvo, "Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis Part 2: Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes," 2001. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/electacta
- [32] S. Eugénio, T. M. Silva, M. J. Carmezim, R. G. Duarte, and M. F. Montemor, "Electrodeposition and characterization of nickel-copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors," in *Journal of Applied Electrochemistry*, Apr. 2014, vol. 44, no. 4, pp. 455–465. doi: 10.1007/s10800-013-0646-y.
- [33] L. Mattarozzi *et al.*, "Hydrogen evolution assisted electrodeposition of porous Cu-Ni alloy electrodes and their use for nitrate reduction in alkali," *Electrochim Acta*, vol. 140, pp. 337–344, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.048.
- [34] L. D. Rafailović, D. M. Minić, H. P. Karnthaler, J. Wosik, T. Trišović, and G. E. Nauer, "Study of the Dendritic Growth of Ni–Co Alloys Electrodeposited on Cu Substrates," *J Electrochem Soc*, vol. 157, no. 5, p. D295, 2010, doi: 10.1149/1.3336957.
- [35] K. Zhuo, M. G. Jeong, and C. H. Chung, "Highly porous dendritic Ni-Sn anodes for lithium-ion batteries," *J Power Sources*, vol. 244, pp. 601–605, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.055.
- [36] S. Sengupta, A. Patra, S. Jena, K. Das, and S. Das, "A Study on the Effect of Electrodeposition Parameters on the Morphology of Porous Nickel Electrodeposits," *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 49, no. 3, pp. 920–937, Mar. 2018, doi: 10.1007/s11661-017-4452-8.
- [37] R. Phillips and C. W. Dunnill, "Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy storage as hydrogen gas," *RSC Advances*, vol. 6, no. 102, pp. 100643–100651, 2016. doi: 10.1039/c6ra22242k.
- [38] J. Brauns and T. Turek, "Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review," *Processes*, vol. 8, no. 2. MDPI AG, Feb. 01, 2020. doi: 10.3390/pr8020248.
- [39] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, and S. J. Thorpe, "A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 3, pp. 359–364, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.062.
- [40] F. Allebrod, C. Chatzichristodoulou, P. L. Mollerup, and M. B. Mogensen, "Electrical conductivity measurements of aqueous and immobilized potassium hydroxide," in *International*

- Journal of Hydrogen Energy*, Nov. 2012, vol. 37, no. 21, pp. 16505–16514. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.088.
- [41] I. Fonseca, L. Proença, and S. Capelo, “Voltar ao início a voltametria cíclica e de varrimento linear: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão,” 2015.
- [42] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry,” *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [43] B. Speiser, “Linear Sweep and Cyclic Voltammetry”, doi: <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard030201>.
- [44] W. F. Pacheco, F. S. Semaan, V. G. K. de Almeida, A. G. S. L. Ritta, and R. Q. Aucélio, “Voltammetry: A brief review about concepts,” *Revista Virtual de Química*, vol. 5, no. 4. Sociedade Brasileira de Química, pp. 516–537, 2013. doi: 10.5935/1984-6835.20130040.
- [45] T. Warwick, “Why use FEG-SEM?” <https://blue-scientific.com/why-use-feg-sem/> (accessed Dec. 15, 2021).
- [46] M. Omidi *et al.*, “Characterization of biomaterials,” in *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, Elsevier Inc., 2017, pp. 97–115. doi: 10.1016/B978-0-08-100961-1.00007-4.
- [47] H. I. Lee *et al.*, “The Structural Effect of Electrode Mesh on Hydrogen Evolution Reaction Performance for Alkaline Water Electrolysis,” *Front Chem*, vol. 9, Nov. 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.787787.
- [48] S. Niu, S. Li, Y. Du, X. Han, and P. Xu, “How to Reliably Report the Overpotential of an Electrocatalyst,” *ACS Energy Letters*, vol. 5, no. 4. American Chemical Society, pp. 1083–1087, Apr. 10, 2020. doi: 10.1021/acseenergylett.0c00321.
- [49] S. A. Neto, T. F. M. Moreira, and P. Olivi, “Preparation and characterization of active and cost-effective nickel/platinum electrocatalysts for hydrogen evolution electrocatalysis,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 16, pp. 8079–8088, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.083.
- [50] L. Freire *et al.*, “Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media,” *Cem Concr Compos*, vol. 34, no. 9, pp. 1075–1081, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.06.002.
- [51] B. Díaz, L. Freire, M. F. Montemor, and X. R. Nóvoa, “Oxide film growth by CSV on AISI 316L: A combined electrochemical and analytical characterization,” *J Braz Chem Soc*, vol. 24, no. 8, pp. 1246–1258, 2013, doi: 10.5935/0103-5053.20130158.
- [52] D. S. Hall, “An Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Nickel Electrodes in Alkaline Media for Applications in Electro-Catalysis,” 2014. Accessed: Mar. 05, 2022. [Online]. Available: https://ruor.uottawa.ca/bitstream/10393/31627/3/Hall_David_2014_thesis.pdf