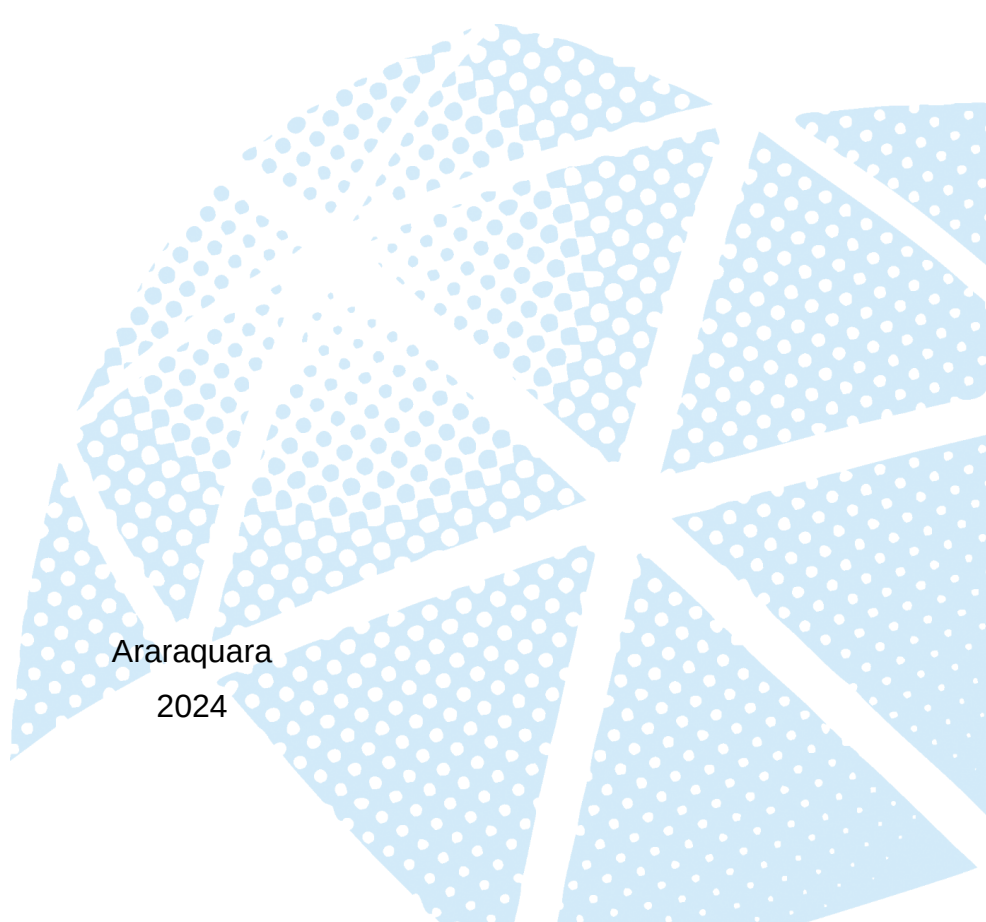


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Campus de Araraquara

GABRIEL GONÇALVES BORGES

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE ELETRODO POROSO DE NÍQUEL
APLICADO COMO CÁTODO NA ELETRÓLISE DA ÁGUA

Araraquara
2024



GABRIEL GONÇALVES BORGES

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE ELETRODO POROSO DE NÍQUEL
APLICADO COMO CÁTODO NA ELETRÓLISE DA ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de
Química, Araraquara, para obtenção
do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Juliana
Ferreira de Brito.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Máisa
Azevedo Beluomini.

Araraquara
2024

B732s Borges, Gabriel Gonçalves

Síntese eletroquímica de eletrodo poroso de níquel aplicado como cátodo na eletrólise da água / Gabriel Gonçalves Borges. -- Araraquara, 2024

55 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Juliana Ferreira de Brito

Coorientadora: Máisa Azevedo Beluomini

1. Eletrodeposição. 2. Água - Eletrólise. 3. Eletrodos. 4. Hidrogênio como combustível. 5. Energia - Fontes alternativas. I. Título.

GABRIEL GONÇALVES BORGES

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE ELETRODO POROSO DE NÍQUEL
APLICADO COMO CÁTODO NA ELETRÓLISE DA ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de
Química, Araraquara, para obtenção
do título de Bacharel em Química.

Araraquara, 28 de novembro de 2024.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Juliana Ferreira de Brito

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado

Dr^a. Marina Medina da Silva

Dedico este trabalho à minha mãe
Silvia, minha avó Maria de Fatima e
ao meu irmão Filipe.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente e acima de tudo, à minha mãe, Silvia, que trabalha desde os seus nove anos de idade e, mesmo hoje, com cinquenta e dois anos e todas as dores acumuladas ao longo desses anos, nunca deixou de cuidar, zelar, amar e oferecer as melhores condições para mim e meu irmão, Filipe.

Agradeço imensamente à minha avó Maria de Fatima, minha segunda mãe, que sempre me aconselhou, acolheu e fez com que eu me sentisse o neto mais especial do mundo.

Sou grato a Deus por ter me aceitado como um de Seus filhos e por nunca ter me abandonado em nenhum instante, mesmo nos períodos mais difíceis, como a perda do meu pai, Herculano, e do meu avô, Wilson, aos quais também agradeço profundamente. Sei que todos vocês cuidam de mim aí de cima.

Agradeço a todos os professores que passaram pela minha vida, especialmente àqueles que me incentivaram e acreditaram no meu potencial, dedicando-se a me ajudar em diversos momentos. Se hoje estou concluindo este Trabalho de Conclusão de Curso, é graças a cada um de vocês.

Agradeço imensamente à Professora Juliana Ferreira de Brito por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, o Electron Group, pela confiança depositada, por todos os incentivos e pelo conhecimento compartilhado durante um ano e meio de trabalho conjunto. Sem dúvida, é uma pessoa que admiro e respeito profundamente, tanto pessoal quanto profissionalmente. Estou ansioso pela próxima etapa sob sua orientação.

Agradeço ao Electron Group, onde trabalhei com colegas que me auxiliaram desde a minha chegada e que hoje considero grandes amigos, especialmente à Dra. Marina Medina, que sempre me apoia e me incentiva a buscar o meu melhor.

Agradeço à Profa. Dra. Máisa, pelo suporte e pela experiência compartilhada no início da minha jornada, aos amigos do IPBEN e ao Grupo de Eletroanalítica de Araraquara, que me proporcionaram toda a infraestrutura de trabalho e momentos de risadas.

Sou grato aos meus grandes amigos Augusto, Matheus, Pedro, Lariça, Vitória, Lucas, Bruna, a todos os colegas da Química Inorgânica, da Bateria Atômica e a todos que fazem parte do meu círculo de amizades. Vocês são incríveis.

Agradeço à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, em especial ao campus de Araraquara e ao Instituto de Química, que se tornaram meu lar. Sou grato a toda a comunidade unespiana, aos servidores, técnicos e professores pelo suporte acadêmico.

Por fim, agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e Tecnológica (CNPq 120197/2023-5) e às agências de fomento que viabilizaram este trabalho: CNPq (#406156/2022-0), INCT-DATREM (#2014/50945-4 e #465571/2014-0), Serrapilheira (#2211-41925) e FAPESP (#2023/10027-5 e #2018/12131-6).

“Esqueça toda essa dor, não pense mais
nesta tristeza. O meu mundo é de
esplendor, vem contemplar está beleza.
Onde estou sou mais feliz do que fui até
então, e quem espera sempre alcança.
Vem, traga luz, amor e paz.”
(Milionário & José Rico, 1977)¹

¹ **MILIONÁRIO & JOSÉ RICO.** Milionário & José Rico, Mensagem do além, volume 04. As Gargantas de Ouro do Brasil, 1977.

RESUMO

A busca por fontes de energia sustentáveis devido às preocupações crescentes com as mudanças climáticas tem colocado o hidrogênio verde sob os holofotes na corrida das possíveis alternativas para substituição dos combustíveis fósseis. Dessa forma, este trabalho apresenta a síntese e caracterização de eletrodos de níquel poroso (NiP) aplicados à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) via eletrólise da água. A metodologia envolveu a deposição eletroquímica de NiP sobre substratos de níquel utilizando diferentes densidades de corrente e tempos de deposição. A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que demonstrou a formação de uma estrutura porosa uniforme e a influência das condições de síntese na distribuição dos poros. Os eletrodos foram ainda analisados por Difração de Raios X (DRX) para confirmar a estrutura cristalina do níquel metálico e por técnicas eletroquímicas como curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar sua eficiência na RDH. Os resultados indicam que os eletrodos de NiP possuem uma alta área superficial e uma boa atividade catalítica, mostrando-se promissores para aplicações na produção de hidrogênio.

Palavras-chave: Eletrodeposição, eletrólise da água, eletrodos porosos, hidrogênio verde, energia renovável.

ABSTRACT

The search for sustainable energy sources due to growing concerns about climate change has placed green hydrogen in the spotlight as a potential alternative to replace fossil fuels. Thus, this work presents the synthesis and characterization of porous nickel electrodes (NiP) applied to the hydrogen evolution reaction (HER) via water electrolysis. The methodology involved the electrochemical deposition of NiP onto nickel substrates using different current densities and deposition times. Morphological characterization was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), which demonstrated the formation of a uniform porous structure and the influence of synthesis conditions on pore distribution. The electrodes were further analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) to confirm the crystalline structure of metallic nickel and by electrochemical techniques such as polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy to evaluate their efficiency in HER. The results indicate that NiP electrodes possess a high surface area and good catalytic activity, showing promise for applications in hydrogen production.

Keywords: Electrodeposition, water electrolysis, porous electrodes, green hydrogen, renewable energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição percentual dos gases do efeito estufa.	21
Figura 2. Gráfico de vulcão para RDH em meio alcalino para vários metais... 25	
Figura 3. Representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos. (A) eletrodo de referência, (B) eletrodo de trabalho, (C) contraeletrodo.	29
Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para o eletrodo de NiP sintetizado com $-0,05 \text{ A cm}^{-2}$ com -200 C , (A) e (B) ampliação de $20 \text{ }\mu\text{m}$, (C) e (D) ampliação de $2 \text{ }\mu\text{m}$	33
Figura 5. Curva de polarização em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} para os eletrodos de NiP sintetizados a $-0,05 \text{ A cm}^{-2}$ a 5 mV s^{-1} , (A) Ti, -5 C , -10 C , -15 C , -20 C e -25 C , (B) Ti, -50 C , -75 C , -100 C , -200 C e -400 C	34
Figura 6. Imagens de MEV para o eletrodo de NiP sintetizado com $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$, (A) 50 s , (B) 150 s e (C) 300 s ; $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$ (D) 50 s , (E) 150 s e (F) 300 s e; $-2,0 \text{ A cm}^{-2}$ (G) 50 s , (H) 150 s e (I) 300 s	36
Figura 7. Distribuição de poros nos eletrodos de NiP sintetizados a $2,0 \text{ A cm}^{-2}$. (A) 150 s e (B) 300 s	37
Figura 8. Difração de raios X. (A) eletrodo de NiP sintetizado a $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ por 300 s , (B) substrato de níquel e (C) Referência de níquel 01-087-0712.	39
Figura 9. Curvas de polarização em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} . (A) substrato (Ni) e para os eletrodos de NiP sintetizados com as densidades de corrente de (B) $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, (C) $1,0 \text{ A cm}^{-2}$, (D) $2,0 \text{ A cm}^{-2}$	40
Figura 10. Diagramas de Nyquist para os eletrodos de NiP sintetizados a $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ em tempos de deposição de 150 s (em roxo) e 300 s (em rosa). ...	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de sobrepotencial em 50 mA cm^{-2} (η_{50}) para e coeficiente de Tafel para os eletrodos de NiP e para o substrato de níquel.	42
Tabela 2. Sobrepotencial em 50 mV e coeficiente de Tafel para eletrodos de níquel conforme referenciado na literatura e por este trabalho.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
NP	Nanoporoso
NiP	Níquel poroso
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
Rct	Resistência de transferência de carga

LISTA DE SÍMBOLOS

η	Sobrepotencial
μ	Micro
Ω	Ohm
E	Potencial
j	Densidade de corrente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	ENERGIA	19
2.2	ENERGIA BASEADA EM DERIVADOS DE CARBONO	20
2.3	GREEN H ₂ (HIDROGÊNIO VERDE).....	21
2.4	ELETRCATÁLISE	22
2.4.1	Catalisador Heterogêneo.....	24
2.4.2	Eletrocatalisador Não Nobre.....	24
2.5	POROS.....	26
2.5.1	O modelo dinâmico de bolha de hidrogênio (DHBT)	26
3	OBJETIVOS	28
3.1	GERAIS	28
3.2	ESPECÍFICOS	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	SUBSTRATO DE TITÂNIO.....	29
4.1.1	Síntese dos eletrodos de NiP sobre substrato de titânio para avaliação de carga e estudo de substrato	29
4.1.2	Caracterizações.....	30
4.2	SUBSTRATO DE NÍQUEL	30
4.2.1	Síntese dos eletrodos de NiP sobre substrato de níquel	30
4.2.2	Caracterizações.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1	SUBSTRATO DE TITÂNIO.....	32
5.1.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos eletrodos de NiP sobre substrato de titânio.....	32
5.1.2	Caracterização eletroquímica dos eletrodos de NiP sobre substrato de titânio.....	33
5.2	SUBSTRATO DE NÍQUEL	35
5.2.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX) dos eletrodos de NiP sobre substrato de níquel	35
5.2.2	Caracterização eletroquímica dos eletrodos de NiP sobre substrato de níquel.....	39

6	CONCLUSÕES	45
7	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da evolução econômica e populacional da humanidade ao redor de todo o globo veio através principalmente do avanço e desenvolvimento de novas tecnologias promovidas pelo aperfeiçoamento e emprego de diferentes fontes de energia, sendo essa grande transformação observada principalmente no século XVIII, com a revolução industrial (ISHAQ; DINCER; CRAWFORD, 2022).

Atualmente no século XXI, toda a nossa qualidade de vida, segurança, mobilidade, prosperidade e conforto é graças a um excedente energético e que hoje, é majoritariamente produzida a partir de fontes fósseis (DRESSELHAUS; THOMAS, 2001). Segundo o *World Energy Statistics Yearbook of Energy Information Administration* (ZHAO et al., 2020), os combustíveis provenientes de matriz fóssil como carvão, petróleo e gás natural foram responsáveis por mais de 80% da energia mundial fornecida em 2019, contudo, a queima desses combustíveis fósseis é a principal causadora do aumento das temperaturas globais, devido à grande emissão do dióxido de carbono (CO₂) (YI et al., 2025).

Recentes trabalhos na literatura apontam que mudanças ambientais, ecológicas, climáticas e derretimento das calotas polares estão ligadas diretamente com o aumento de gases do efeito estufa, agravados especialmente pelo CO₂ (PIRES et al., 2012). O CO₂ é responsável por 69% da composição dos gases do efeito estufa e suas emissões na atmosfera, o que leva hoje cientistas em todo o planeta buscar tecnologias para o sequestro de CO₂ na atmosfera ou a substituição da matriz energética global (WANG; WANG; ZHU, 2025).

A busca por fontes de energia sustentáveis e livres de carbono tem se intensificado nas últimas décadas, especialmente devido às preocupações crescentes com o aquecimento global e as mudanças climáticas. O hidrogênio verde, produzido a partir da eletrólise da água utilizando fontes renováveis de energia, surge como uma alternativa promissora para substituir combustíveis fósseis, que são considerados hoje os principais responsáveis pela emissão de gases de efeito estufa (WANG et al., 2016).

O hidrogênio destaca-se como uma fonte de energia limpa, com combustão livre de poluentes e um elevado poder calorífico de 33,36 kWh kg⁻¹, superior ao dos combustíveis fósseis (PRAKASH et al., 2025). Essa combinação de características o posiciona como um combustível essencial na transição

energética e na descarbonização global, devido à sua capacidade de transportar grandes quantidades de energia química (REY; SEGURA; ANDÚJAR, 2023).

No entanto, a viabilidade econômica da produção de hidrogênio verde ainda enfrenta desafios, principalmente devido ao custo e à eficiência dos processos eletroquímicos envolvidos. A reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) é uma etapa crucial na eletrólise da água, e a eficiência desse processo depende diretamente dos eletrocatalisadores utilizados (EFTEKHARI, 2017).

Tradicionalmente, metais nobres como platina são empregados como eletrocatalisadores devido à sua alta atividade catalítica e estabilidade. No entanto, o elevado custo e a escassez desses materiais limitam sua aplicação em larga escala. Assim, há um interesse crescente na pesquisa de materiais alternativos, como metais de transição não nobres, que possam oferecer uma combinação de alta eficiência e baixo custo (MEDINA et al., 2024).

O níquel (Ni) é um dos metais não nobres mais estudados para a RDH devido à sua abundância, baixo custo financeiro e boas propriedades eletrocatalíticas (YAN; TIAN; CHEN, 2015). Recentemente, a engenharia de nanomateriais tem sido empregada para melhorar a eficiência dos eletrocatalisadores de níquel, sendo que a formação de estruturas nanoporosas se destaca como uma estratégia eficaz para aumentar a área de superfície ativa e, conseqüentemente, a atividade catalítica (WANG et al., 2017).

A estrutura porosa permite uma maior exposição dos sítios ativos do material, favorecendo a adsorção de íons e melhorando a eficiência da transferência de carga durante o processo eletroquímico (HITZ; LASIA, 2001). Com base nessas propriedades, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar eletrodos de níquel poroso (NiP) para a aplicação na reação de desprendimento de hidrogênio via eletrólise da água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Energia

Com a chegada da Revolução Industrial no século XVIII, o mundo experimentou uma imensa transformação tecnológica, passando do uso de força animal e humana para o uso de máquinas a vapor e, posteriormente, motores à combustão. Esse período, muitas vezes associado ao avanço tecnológico e à mudança nas indústrias, marcou o início de uma nova era energética (CHU; MAJUMDAR, 2012).

A energia é uma propriedade fundamental dos sistemas físicos e humanos que não pode ser criada nem destruída, mas pode ser transferida e convertida para atender às necessidades de diferentes sistemas. Desde a compreensão da energia, percebeu-se que nenhuma tecnologia eletrônica, mecânica ou sistema físico complexo pode funcionar sem ela, tornando-a essencial para o desenvolvimento e continuidade das sociedades (SHOVE; WALKER, 2014).

A dependência de energia acompanha a humanidade desde seus primórdios, quando a madeira era utilizada para gerar fogo, cozinhar alimentos e iluminar as noites. A criação de novos empregos, o surgimento de especialidades e a interação com a natureza dependem de um excedente energético. Esse excedente é controlado, direta ou indiretamente, pelo acesso da sociedade às fontes energéticas. Assim, quanto mais barata e abundante for a energia, menor será o custo de vida. Em contrapartida, quando o acesso à energia é elevado, o sistema econômico torna-se mais precário e assim o custo de vida aumenta (WARDE, 2005).

A energia é considerada um elemento chave para o desenvolvimento econômico de uma nação e um motor fundamental para o crescimento, conforme relatado pela OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) (PASTEN; SANTAMARINA, 2012; SALIM; HASSAN; SHAFIEI, 2014). A relação entre consumo de energia e qualidade de vida evidencia a importância da energia no progresso econômico e na melhoria das condições de vida.

Com o passar dos séculos e o crescimento populacional, a sociedade desenvolveu técnicas para converter e armazenar energia de maneira mais eficiente (KUMAR et al., 2024). No século XVIII, com o auge da Revolução

Industrial, a sociedade tornou-se cada vez mais dependente do consumo de energia para sustentar as fábricas e outras tecnologias emergentes (JIN et al., 2023a). Esse período também marcou o início da dominação dos combustíveis fósseis, que passaram a ser a principal fonte de energia e contribuíram para o crescimento econômico global (VAN VUUREN et al., 2011).

2.2 Energia Baseada em Derivados de Carbono

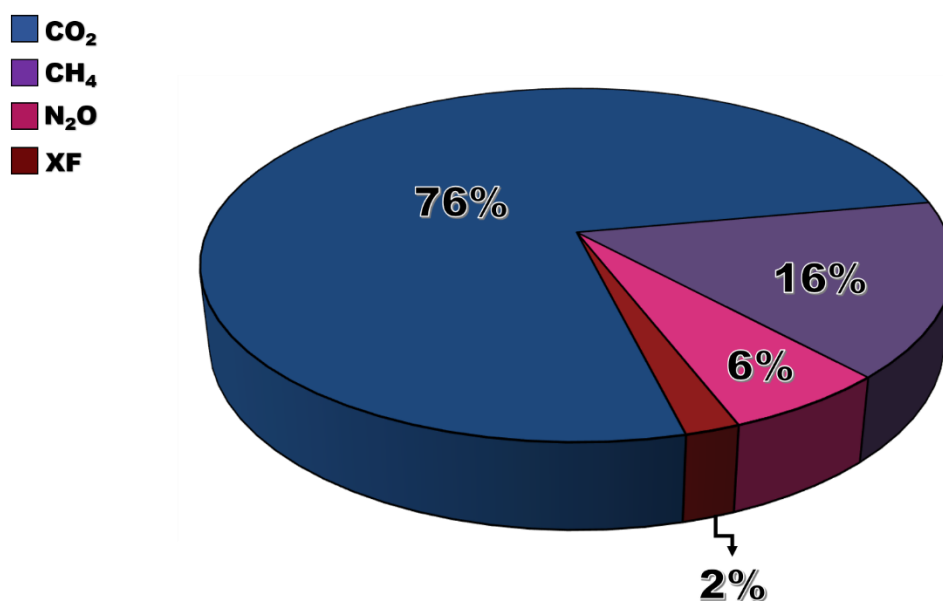
Desde o final do século passado, o mundo vem sofrendo cada vez mais com os resultados de reviravoltas e processos de transformações sofridos pela natureza. Desastres naturais e o aumento extremo de temperatura são as ocorrências observadas com mais frequência nos últimos tempos, levando diversas nações a preocupação ao redor do mundo (WANG et al., 2023).

Combustíveis fósseis com alto teor de carbono proveniente de processos industriais são o principal responsável pelas alterações climáticas, principalmente em países em desenvolvimento onde as indústrias consomem a maior parte da energia e emitem maiores porções de CO₂ (WU et al., 2018).

Em 2017, a Agência Internacional de Energia (IAE), em seu relatório geral relatou que 70% dos setores baseados em energia são os principais contribuintes em emissões de carbono, chegando a 89% no ano de 2021 (CHIEN et al., 2023). Na revisão levantada por Jin e coautores (2023), foi relatado que a queima de combustíveis fósseis gera como produtos químicos CO, CO₂, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos, vestígios de metais, material particulado e compostos orgânicos metálicos (JIN et al., 2023).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) aponta que 99% da população mundial respira ar poluído, excedendo os limites impostos pela organização. Esses poluentes contribuem diretamente para o desenvolvimento de doenças como pneumonia, câncer de pulmão, derrame e doenças cardíacas (XUE et al., 2019; YU; ZHANG, 2023).

Figura 1. Distribuição percentual dos gases do efeito estufa.



Fonte: Adaptado de GHEZELBASH et al., 2023.

Hoje, mais de 190 países ao redor do mundo como os Estados Unidos da América, França e Brasil concordam sobre a necessidade de alcançar a neutralidade de carbono e suavizar o aquecimento global que afeta todo o globo (ZHU et al., 2025). Em 2021, na Cúpula do Clima, o Presidente dos Estados Unidos da América, Joe Biden anunciou uma previsão de recuo de 50% na emissão de carbono até o ano de 2030 nos EUA em comparação com as métricas de 2005, e a União Europeia prevê a neutralidade até o ano de 2050 (OZAWA; TSANI; KUDOH, 2022).

O ponto crucial para o alcance na neutralidade de carbono é a transformação energética, saindo das fontes tradicionais de energia que são os combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo, para o desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis como energia eólica, solar, hidroelétricas, biomassa e hidrogênio (WANG; WANG; WANG, 2023).

2.3 Green H₂ (Hidrogênio Verde)

Como citado anteriormente, a demanda energética mundial é atendida atualmente por 95 % de derivados de combustíveis fósseis, esses que são os principais responsáveis pelo aumento da concentração de gases do efeito estufa e o fator primordial para o aquecimento global. Assim, são inegáveis as

necessidades de novas fontes energéticas para a substituição das fontes de energia global e ao desenvolvimento sustentável (SAZALI, 2020).

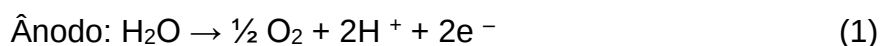
Por sua vez, o hidrogênio é uma das soluções promissoras para atender à demanda energética futura. O hidrogênio verde é produzido de forma sustentável a partir de fontes renováveis, como energia solar e eólica, utilizando eletricidade para separar a água (H_2O) em hidrogênio H_2 e o oxigênio O_2 . Uma das qualidades mais significativas do hidrogênio é a diminuição de carbono, que pode ser observada desde a produção até a combustão em diversos sistemas como motores de automóveis, caldeiras industriais, locomotivas e navios (FAYAZ et al., 2012; SHIVAPRASAD; CHITRAGAR; KUMAR, 2018).

Comparado aos combustíveis fósseis atualmente utilizados, o hidrogênio possui uma capacidade de liberação de calor de 4,0; 2,8 e 2,4 vezes maior que o carvão, gasolina e metano respectivamente, mostrando não apenas a sua eficiência ecológica, mas também a sua eficiência em geração de energia (SHADIDI; NAJAFI; YUSAF, 2021).

Além do seu alto teor calorífico, a não toxicidade e a fácil dispersão na atmosfera, fez com que o H_2 se tornasse uma das mais importantes alternativas aos combustíveis fósseis (SWAIN; SWAIN, 1996). Contudo, a produção do H_2 ainda é uma das preocupações em pesquisas científicas em todo o mundo, pois técnicas como gaseificação do carvão, decomposição catalítica e oxidação parcial são métodos que não contribuem para a redução de poluentes e contaminantes nos gases do efeito estufa (KAMARUZAMAN et al., 2023). Em contraste, a eletrólise da água é uma das alternativas que possibilita a produção de hidrogênio sem os problemas associados à poluição (UTGIKAR; THIESEN, 2006).

2.4 Eletrocatálise

Nos últimos anos, a eletrólise da água vem ganhando um notório interesse entre diversos pesquisadores ao redor do mundo. A eletrólise da água representa atualmente um método alternativo, confiável e de poluição nula para a produção do hidrogênio verde, onde duas semi-reações ocorrem através de uma célula eletrolítica, a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (SURENDRAN et al., 2018).



A eletrólise da água requer energia externa devido à variação positiva da energia livre de Gibbs ($\Delta G > 0$). Em condições padrão (25 °C, 1 atm), essa energia é de 237,0 kJ mol⁻¹, necessária para iniciar a reação global de separação da água, como mostrado na equação 3.

A eficiência desse processo pode ser significativamente aumentada com o uso de eletrocatalisadores, que aceleram as reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e oxigênio (RDO). Esses materiais otimizam a cinética das reações e, em alguns casos, conseguem reduzir a energia livre de Gibbs associada ao intermediário adsorvido (ΔG_{H^*}), facilitando a conversão de energia química (MING et al., 2017; XU et al., 2024).

Metais nobres, como irídio (Ir) e rutênio (Ru) para a RDO, e platina (Pt) para a RDH, são amplamente utilizados como eletrocatalisadores devido ao excelente desempenho termodinâmico e cinético que apresentam. No entanto, o alto custo financeiro e a escassez desses materiais limitam sua aplicação em larga escala (LIU et al., 2021).

Para um melhor desempenho na eletrólise da água, os diferentes tipos de eletrocatalisadores como cobalto e molibdênio podem ser submetidos a diferentes modificações físicas e químicas, com a finalidade de melhorar a sua eficiência para a RDH, como a formação de uma liga metálica Co-Mo (LASZCZYŃSKA; SZCZYGIEŁ, 2020).

Além disso, métodos de síntese, como eletrodeposição controlada, sol-gel e processos hidrotermais, podem ser empregados para criar estruturas em nanoescala, otimizando a morfologia do material e favorecendo sua atividade catalítica. Tais abordagens permitem o uso de materiais não provenientes de metais nobres, ampliando as possibilidades de aplicação em sistemas de eletrólise (LI et al., 2014).

2.4.1 Catalisador Heterogêneo

Os catalisadores heterogêneos desempenham um papel crucial na eletrólise da água, especialmente na RDH e na RDO. Diferentemente dos catalisadores homogêneos, que estão na mesma fase que os reagentes, os catalisadores heterogêneos estão em uma fase diferente, geralmente sólida, enquanto os reagentes estão em fase líquida ou gasosa. Essa característica permite uma fácil separação e recuperação dos catalisadores após a reação, tornando o processo mais eficiente e econômico (SUN et al., 2022).

Os catalisadores heterogêneos são frequentemente compostos por metais de transição, óxidos metálicos, nitretos e carbetos, que são suportados em materiais de alta área superficial, como carbono, sílica ou alumina. Esses suportes não apenas aumentam a área ativa disponível para a reação, mas também melhoram a estabilidade térmica e mecânica dos catalisadores (SEH et al., 2017).

Por exemplo, catalisadores de Ni suportados em carbono têm demonstrado uma alta eficiência na RDH quando comparado à Pt, o que diminui o custo financeiro final do catalisador (ZOU; ZHANG, 2015). Além disso, modificações na estrutura e na composição dos catalisadores heterogêneos, como a dopagem com outros metais ou a criação de nanoestruturas, têm sido exploradas para melhorar ainda mais a atividade catalítica e a durabilidade. Essas abordagens visam aumentar a exposição dos sítios ativos e reduzir a energia de ativação das reações eletroquímicas (MCKONE et al., 2014).

2.4.2 Eletrocatalisador Não Nobre

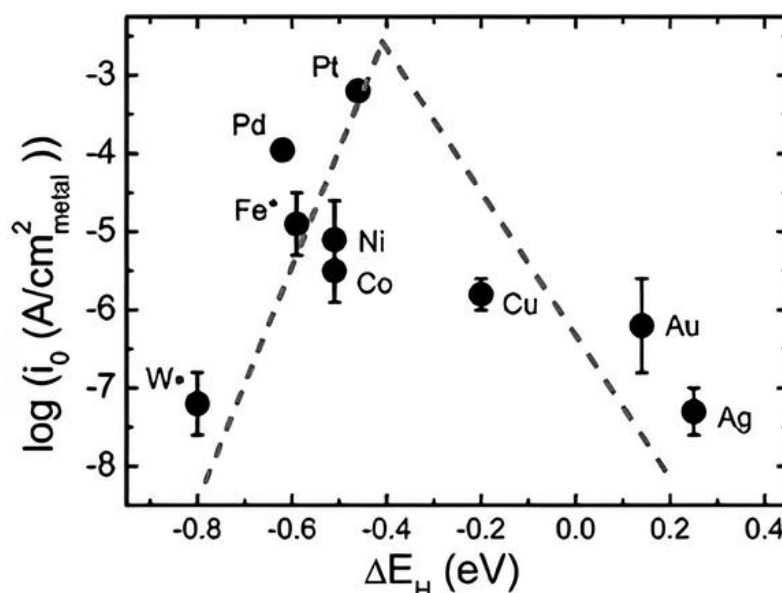
De acordo com a revisão de Cao e coautores, a alta eficiência dos eletrocatalisadores baseados em metais nobres, como a platina (Pt), é acompanhada por desafios significativos, como o elevado custo financeiro e a disponibilidade limitada desses materiais. Esses fatores têm incentivado pesquisas voltadas ao desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em metais não nobres, que oferecem uma alternativa mais viável para aplicações em larga escala (CAO et al., 2013).

Nesse contexto, a utilização de metais de transição não nobres como Fe, Ni, Co, Cu e Mo começou a chamar a atenção para a síntese de novos

eletrocatalisadores para a RDH, pois além de apresentarem baixo custo, possuem alta estabilidade à corrosão alcalina e são encontrados em abundância na terra (SUN et al., 2018; ZENG; LI, 2015).

O gráfico de vulcão, amplamente utilizado para correlacionar a atividade catalítica de diferentes materiais em reações eletroquímicas, mostra como a energia livre de adsorção do intermediário H^* influencia a eficiência catalítica dos metais na RDH (HEGDE et al., 2020). Metais nobres, como a Pt, estão próximos ao pico do vulcão devido ao balanço ideal entre adsorção e dessorção de H^* , resultando em alta atividade catalítica (HAN et al., 2020b).

Figura 2. Gráfico de vulcão para RDH em meio alcalino para vários metais.



Fonte: Adaptado de HAN et al., 2020b.

Por outro lado, metais de transição não nobres, como Ni, Co e Fe, encontram-se em regiões intermediárias do diagrama, o que os torna promissores para aplicações sustentáveis quando modificados ou combinados com outros materiais. Essa abordagem permite otimizar a exposição de sítios ativos, possibilitando um desempenho comparável ao de metais nobres, como demonstrado em estudos recentes (HAN et al., 2020b).

Recentes trabalhos na literatura mostram que o Ni vem sendo considerado o metal não nobre mais ativo para a RDH, devido à sua alta atividade catalítica, seu baixo custo financeiro quando comparado a Pt e o seu alto desempenho de estabilidade em condições alcalinas (ZHOU et al., 2021). Contudo,

eletrocatalisadores apresentam problemas associados a eficiência catalítica, a qual está relacionada com a área ativa na qual as reações químicas acontecem, sendo necessário, assim, a maior exposição de sítios ativos do catalisador e podendo por fim desempenhar uma atividade catalítica comparável a Pt (HUO et al., 2022).

2.5 Poros

A utilização de nanomateriais vem crescendo anualmente e está sendo cada vez mais empregadas nas modificações de eletrodos para uma melhor resposta eletroquímica. Nanopartículas, pontos quânticos, nanotubos e nanopartículas magnéticas são apontados como os mais comumente utilizados em diversos processos envolvendo oxirredução, entretanto, a utilização de nanoporos está entre as buscas mais relevantes do momento (SAQUIB et al., 2024).

Os nanoporos formados por metais possuem uma morfologia esponjosa, onde está é destacada devido ao aumento da área de superfície otimizando a área de trabalho do eletrodo, com maiores sítios ativos (JUAREZ et al., 2017).

Um dos processos mais comumente utilizados no estudo de formação de nanoporos é o método de molde de bolha de hidrogênio dinâmico (DHBT, The dynamic hydrogen bubble template). Neste método a deposição do metal é realizada concomitantemente com a formação de hidrogênio, onde íons H^+ presentes na solução eletrolítica são reduzidos a H_2 , assim formando bolhas na superfície do eletrodo as quais servem de molde para a deposição de nanoestruturas metálicas (PARK et al., 2019). O método agrega grande significância na formação da estrutura nanoporosa, pois possui um baixo custo, controle cinético e morfológico e um processo livre de poluição (BELUOMINI; STRADIOTTO; BOLDRIN, 2021).

2.5.1 O modelo dinâmico de bolha de hidrogênio (DHBT)

A síntese de materiais e a busca por maior eficiência nos processos associados são temas recorrentes nas discussões científicas. A fabricação de filmes finos e revestimentos por eletrodeposição permitem a formação de estruturas abertas, com alta porosidade e boa condutividade elétrica. A aplicação desses materiais vai desde aplicações na engenharia como o emprego na

eletrocatalise, empregada em diversas reações eletroquímicas (HASSANIZADEH et al., 2024).

O método de modelo dinâmico de bolhas de hidrogênio (The dynamic hydrogen bubble template, DHBT) surgiu como uma técnica promissora para sintetizar espumas com estruturas porosas abertas que exibem propriedades desejáveis para várias aplicações. Este método eletroquímico depende da geração de bolhas de hidrogênio em uma solução aquosa contendo o precursor metálico (DAS et al., 2022). As bolhas de hidrogênio crescem e se rompem, deixando uma estrutura celular de metal ou liga depositada em um substrato metálico. As espumas metálicas sintetizadas por DHBT possuem propriedades e funcionalidades altamente dependentes de sua estrutura de poros (VESZTERGOM et al., 2021).

Através da manipulação das condições eletroquímicas, como a concentração do precursor metálico e a densidade de corrente, é possível ajustar o tamanho e a distribuição dos poros. Isso é crucial para aplicações que exigem propriedades específicas, como alta superfície específica para catálise ou baixa densidade para aplicações estruturais leves (JIANG et al., 2023).

A caracterização detalhada das espumas metálicas produzidas por DHBT é fundamental para otimizar seu desempenho em aplicações práticas. Técnicas avançadas de visão computacional, como a análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), oferecem uma maneira eficiente de obter dados quantitativos sobre a geometria dos poros (SHAH et al., 2023).

As imagens obtidas pelo MEV permitem medir com precisão o diâmetro dos poros, a distribuição de tamanho e a conectividade da estrutura porosa. Com essas informações, é possível correlacionar a estrutura dos poros com as propriedades mecânicas, térmicas e eletroquímicas das espumas, permitindo o desenvolvimento de materiais com desempenho superior para uma variedade de aplicações tecnológicas (HOFFMANN et al., 2023).

3 OBJETIVOS

3.1 Gerais

- Desenvolver e caracterizar eletrodos porosos de níquel (NiP) com potencial de aplicação como cátodo na geração de hidrogênio (H_2) por meio da eletrólise da água.

3.2 Específicos

- Sintetizar eletrodos porosos de Ni usando a síntese eletroquímica, avaliando diferentes substratos.
- Caracterizar a morfologia e as propriedades dos eletrodos sintetizados como a estrutura em nanoescala, estrutura cristalina e a resistência a transferência de carga, utilizando técnicas como, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de Raios X e espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Avaliar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos na RDH, comparando seu desempenho com placas de Ni.
- Investigar os parâmetros eletroquímicos, como o sobrepotencial a densidade de corrente e a resistência de troca de carga, necessários para otimizar a eficiência da geração de H_2 .

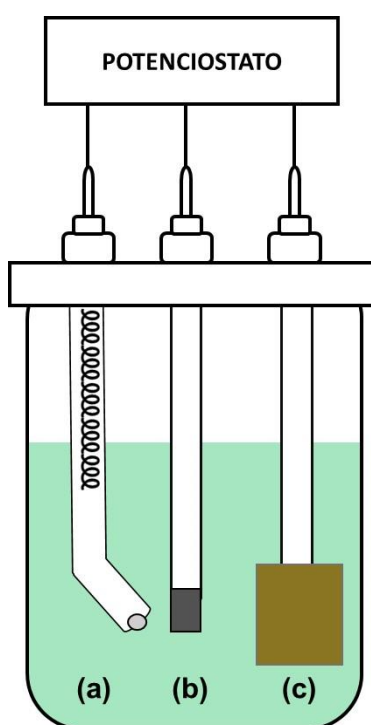
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Substrato de Titânio

4.1.1 Síntese dos eletrodos de NiP sobre substrato de titânio para avaliação de carga e estudo de substrato

A síntese dos eletrodos de níquel poroso (NiP) foi realizada utilizando placas de titânio (Ti) com dimensões de 1,0 cm x 2,0 cm. Inicialmente, o substrato foi polido utilizando lixas d'água de diferentes granulometrias, 600, 800, 1000 e 1500 para promover uma superfície mais uniforme no substrato. As placas de titânio foram tratadas com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 20% (m/v) e posteriormente com ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) 10% (m/v), ambos em chapa de aquecimento, a 120 °C, para remover óxidos superficiais e vestígios de compostos orgânicos. Após o tratamento, o níquel foi depositado eletroquimicamente por meio da cronopotenciometria, utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, como demonstrado na Figura 3.

Figura 3. Representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos. (A) eletrodo de referência, (B) eletrodo de trabalho, (C) contraeletrodo.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

O eletrodo de referência foi Ag/AgCl/Cl⁻(KCl sat.), o contraeletrodo foi DSA® (ânodo dimensionalmente estável), e o eletrodo de trabalho foi o substrato de Ti. A solução eletrolítica foi composta por NaCl 0,1 mol L⁻¹, NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹, e NiCl₂·6H₂O 0,01 mol L⁻¹. A deposição de níquel foi conduzida com corrente constante de -0,05 A cm⁻², com a variação da carga aplicada entre 5 e 400 C cm⁻². Após a deposição, os eletrodos foram secos à temperatura ambiente.

4.1.2 Caracterizações

A atividade catalítica do material, assim como o mecanismo de reação foram avaliados por curvas de polarização realizadas em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol L⁻¹, com varredura entre -0,3 à -0,6 V vs Ag/AgCl/Cl⁻(KCl sat.) em velocidade de 5 mV s⁻¹. A caracterização dos eletrodos sintetizados foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a morfologia superficial e a formação da estrutura porosa.

4.2 Substrato de Níquel

4.2.1 Síntese dos eletrodos de NiP sobre substrato de níquel

Os substratos de Ni foram polidos com lixas d'água de diferentes granulometrias, 600, 800, 1000 e 1500 e as placas de Ni foram cortadas em dimensões de 1,0 cm x 2,0 cm. Posteriormente o substrato foi imerso em solvente por 10 minutos com metanol para eliminar gorduras e demais compostos orgânicos e com ácido clorídrico (HCl) 2,0 mol L⁻¹ para a remoção de óxidos por 20 minutos, ambos em banho ultrassônico.

A síntese foi realizada cronopotenciometricamente em uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando níquel como eletrodo de trabalho, níquel como contraeletrodo e Ag/AgCl/Cl⁻(KCl sat.) como eletrodo de referência. A célula foi previamente purgada e mantida em atmosfera de N₂ por 10 minutos antes do início do processo eletroquímico. Durante a síntese, as densidades de corrente de -0,5; -1,0; e -2,0 A cm⁻² foram aplicadas por períodos de 50, 150 e 300 segundos, também sob atmosfera de N₂. A solução precursora utilizada consistia em NiCl₂·6H₂O 0,1 mol L⁻¹, NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e NaCl mol L⁻¹.

4.2.2 Caracterizações

As caracterizações eletroquímicas foram obtidas em célula de três eletrodos, usando como contra eletrodo um eletrodo de grafite e como eletrodo de referência o Hg/HgO/OH^- , em solução de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas de polarização foram realizadas no intervalo de potencial de -0,4 a -1,4 V vs $\text{Hg/HgO/OH}^- (\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1})$ para avaliação do sobrepotencial e parâmetros de Tafel, e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para determinar a resistência à transferência de carga (R_{ct}) foi realizada em um potencial de -1,0 V vs $\text{Hg/HgO/OH}^- (\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1})$, ambas em atmosfera de N_2 . A caracterização morfológica dos eletrodos foi realizada por microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e difração de Raio X

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Substrato de Titânio

5.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos eletrodos de NiP sobre substrato de titânio

As imagens de MEV foram utilizadas para analisar a morfologia do filme de níquel depositado sobre o substrato de titânio. A microscopia eletrônica de varredura fornece imagens detalhadas da topografia da superfície e, assim, podendo relacionar a uniformidade e distribuição dos poros com a eficiência catalítica do material (CLAUSMEYER; SCHUHMANN, 2016).

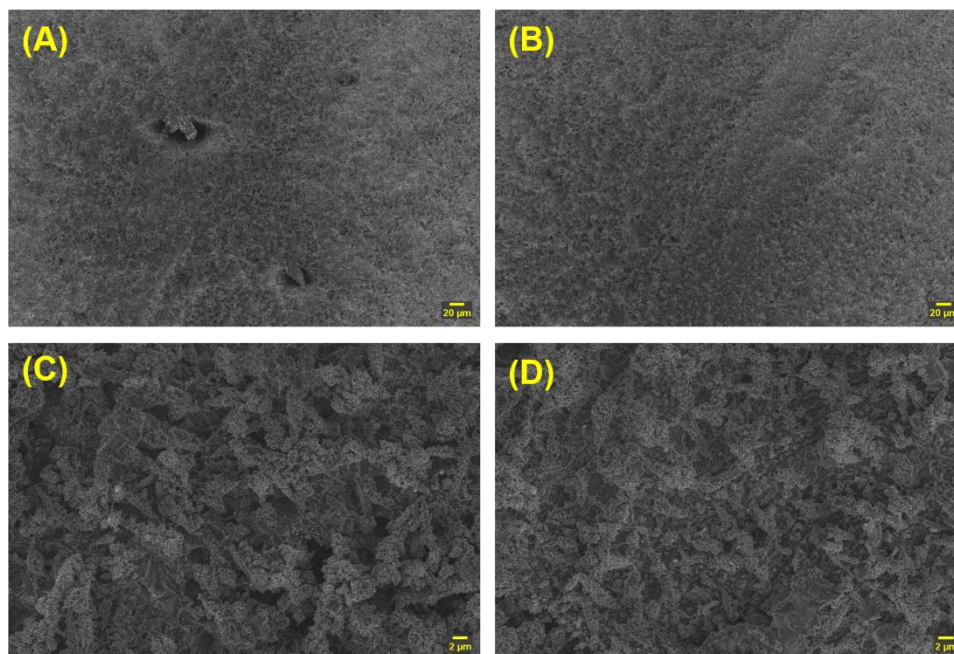
O uso do titânio como substrato foi escolhido, principalmente, por sua grande abundância terrestre e por ser um metal de baixo custo financeiro, o que destacaria o eletrodo final. O titânio também é amplamente utilizado em aplicações eletroquímicas devido à sua alta resistência à corrosão e boa compatibilidade química com uma variedade de materiais catalíticos.

Para a caracterização por MEV foi utilizado o eletrodo de NiP sintetizado cronopotenciometricamente com a densidade de corrente de $-0,05 \text{ A cm}^{-2}$ e com carga de deposição de -200 C , pois foi o eletrodo que apresentou uma maior corrente. As imagens de MEV revelaram a distribuição e a topografia do filme depositado, onde é possível observar que não houve a formação dos nanoporos de níquel, como objetivado no início dos experimentos.

Nas Figuras 4A e B é possível observar uma superfície uniforme com alguns pontos de aglomeração, que pode ser resultado da alta carga depositada (-200 C) e que possivelmente fez com que os poros formados durante o processo de eletrodeposição fossem subterrados pelo excesso de material depositado.

Na Figura 4C e D com ampliação de $2 \mu\text{m}$, é possível observar a formação de um aglomerado de partículas, que pode sugerir a formação de cluster, um aglomerados de moléculas menor que um cristal que contribuem para o aumento da área superficial (WRIGHT et al., 2003), mas devido ao acúmulo de material depositado houve o comprometimento dos nanoporos, o que sugere que não houve um aumentos dos sítios ativos para a catálise do hidrogênio.

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para o eletrodo de NiP sintetizado com $-0,05 \text{ A cm}^{-2}$ com -200 C , (A) e (B) ampliação de $20 \mu\text{m}$, (C) e (D) ampliação de $2 \mu\text{m}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5.1.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de NiP sobre substrato de titânio

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos de NiP foi utilizada solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 0,3. A técnica de voltametria de varredura linear (comumente nomeada curva de polarização) foi aplicada para avaliação de parâmetros termodinâmico e cinético do desprendimento de H_2 .

A técnica foi realizada entre os potenciais fixos de $-0,1$ a $-0,4 \text{ V}$ vs $\text{Ag/AgCl/Cl}^- (\text{Sat.})$ a uma velocidade de varredura 5 mV s^{-1} , podendo conciliar a resposta de corrente gerada com as modificações realizadas na superfície do eletrodo (HOUAM et al., 2023).

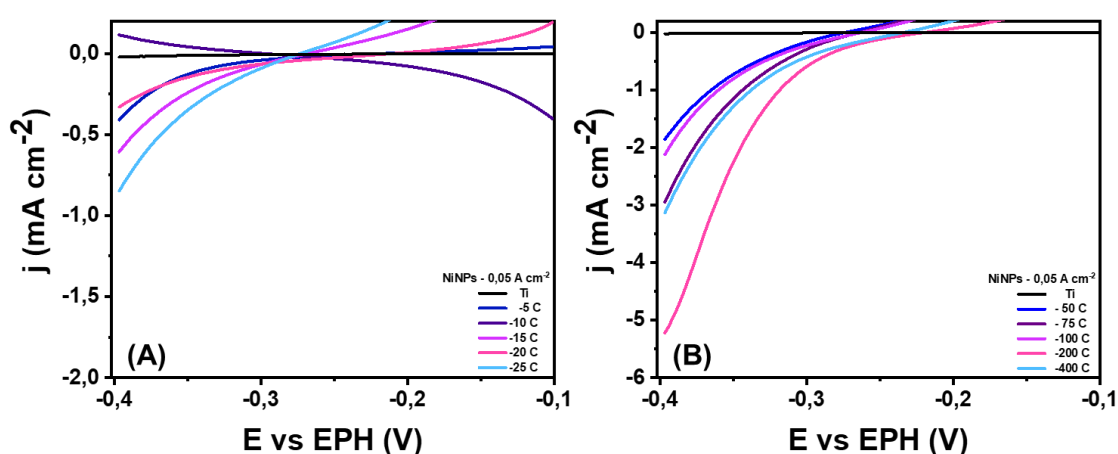
Após as medidas de corrente obtidas pela curva de polarização, os valores de potencial referente ao eletrodo de Ag/AgCl foram convertidos para o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), utilizando a equação (MEDINA et al., 2022):

$$E_{EPH} = E_{Ag/AgCl} + 0,197 + (0,059 * pH) \quad (4)$$

Ao analisar a Figura 5A, é possível observar que com o aumento da carga na deposição dos nanoporos de níquel ocorre um aumento na densidade de corrente gerada pelos eletrodos, chegando a $-0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ o eletrodo de NiP com -25 C , indicando um aumento na taxa de transferência de elétrons e assim uma maior quantidade de íons H^+ adsorvido na superfície do eletrodo, com um aumento significativo ao comparar com o substrato de titânio, que apresenta uma densidade de corrente quase nula.

Na Figura 5B, observa-se que houve um aumento significativo de densidade corrente a medida que aumenta a carga aplicada na deposição níquel poroso, contudo, ao passar da deposição com -200 C , ocorre uma redução na densidade de corrente gerada pelo eletrodo, o que pode indicar que houve um acúmulo de material depositado na superfície e assim uma menor área eletroquímica para a transferência de elétrons (DE RICCARDIS; CARBONE, 2006).

Figura 5. Curva de polarização em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} para os eletrodos de NiP sintetizados a $-0,05 \text{ A cm}^{-2}$ a 5 mV s^{-1} , (A) Ti, -5 C , -10 C , -15 C , -20 C e -25 C , (B) Ti, -50 C , -75 C , -100 C , -200 C e -400 C .



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os resultados obtidos empregando os eletrodos de NiP em substrato de titânio apresentam um aumento relevante de densidade de corrente quando

comparado ao controle branco de Ti puro, com atividade nula para a RDH, entretanto, ao comparar outros eletrodos porosos de níquel para o RDH já disponíveis na literatura, como -400 e -220 mA cm^{-2} (SIWEK et al., 2019; TROFIMOVA et al., 2023), os resultados obtidos através dessa síntese no substrato de Ti se mostram pouco significativos, alcançando uma densidade de corrente abaixo de -10 mA cm^{-2} .

Grande parte da baixa densidade de corrente gerada nos eletrodos de NiP podem ser associados também à natureza de baixa condutividade elétrica do titânio, que mesmo aumentando a atividade eletroquímica com as modificações dos nanoporos de níquel, ainda se mostrou insuficiente para uma boa transferência eletrônica na superfície do material e assim uma baixa atividade catalítica.

Outro grande problema encontrado na síntese é a adesão do filme de níquel no substrato, que ao decorrer da caracterização pela curva de polarização foi se desprendendo do substrato e se depositando na solução, que começou a apresentar corpo de fundo. Por isso, optou-se por estudar outros substratos para a formação do filme poroso.

5.2 Substrato de Níquel

5.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX) dos eletrodos de NiP sobre substrato de níquel

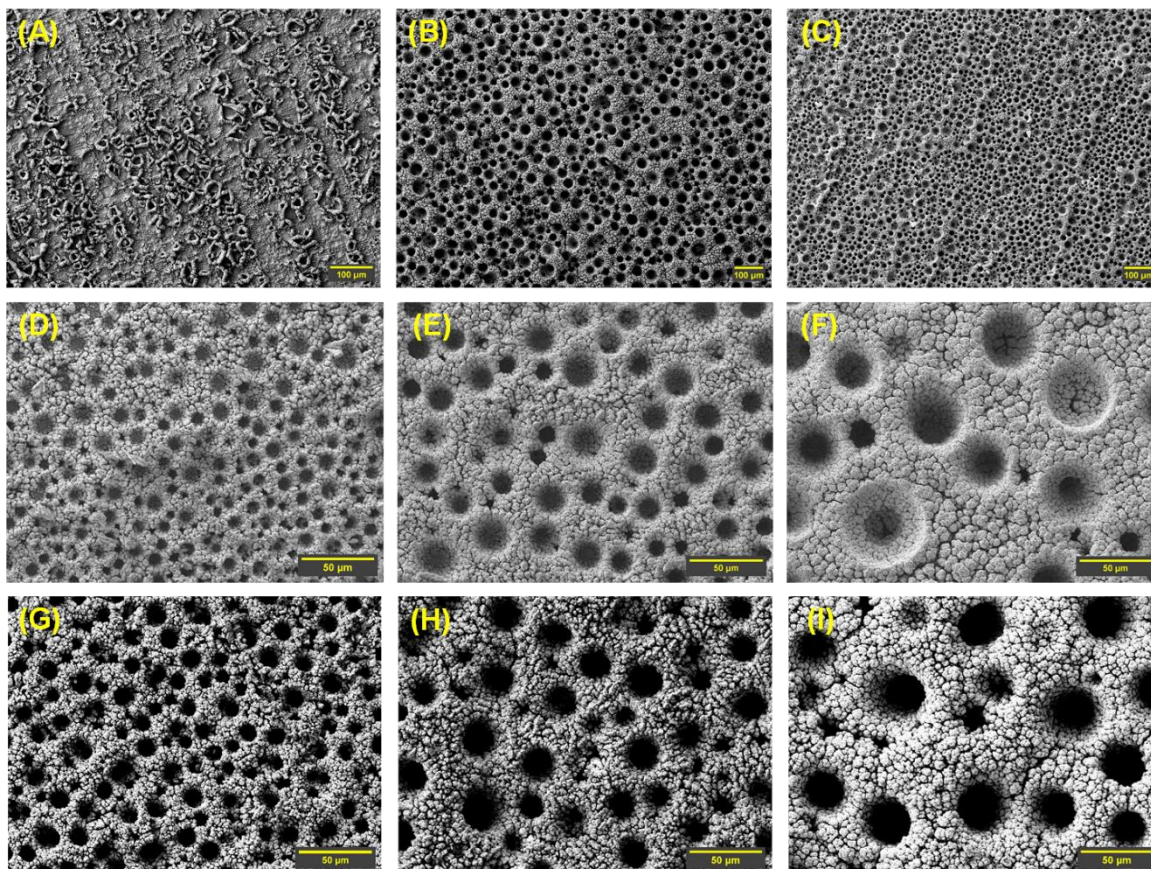
Após o estudo realizado em substrato de titânio, foi estudado uma nova síntese em substrato de níquel, que apresentou uma melhor aderência do filme de NiP. Os eletrodos foram sintetizados com três diferentes densidades de corrente, $-0,5$; $-1,0$ e $-2,0 \text{ A cm}^{-2}$, com três diferentes tempos de deposição, sendo 50, 150 e 300 s, totalizando nove eletrodos. A caracterização dos filmes foi realizada por meio de imagens de MEV e os resultados obtidos mostraram que a densidade de corrente e o tempo de deposição afetam a formação dos poros.

Ao observar a Figura 6, percebe-se que o aumento de densidade de corrente e o maior tempo de deposição resultaram em estruturas mais concentrada e com a maior formação de poros, aumentando a área superficial do eletrodo e consequentemente causando um aumento na atividade catalítica, como pode ser visto na Figura 6.

Na Figura 6A, é possível observar que a síntese com densidade de corrente de $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$ com 50 s não favoreceu a formação dos nanoporos de níquel, indicando que não houve a formação de H_2 suficiente para a formação dos moldes e assim acarretando a não formação dos poros. Contudo, na Figura 6B e C, já é possível observar que com o aumento de tempo na síntese, a formação do H_2 foi favorecida, podendo ser observado a formação de nanoporos na superfície do eletrodo.

A medida que a densidade de corrente e o tempo na deposição do NiP foi aumentando, como mostrado nas Figuras 6D - I, observa-se que houve uma formação de poros mais uniformes, seguindo o molde dinâmico de bolhas de hidrogênio, podendo ser associado a uma maior formação de H_2 com bolhas de menores tamanhos e distribuídas uniformemente no eletrodo e, assim, uma melhor distribuição dos poros.

Figura 6. Imagens de MEV para o eletrodo de NiP sintetizado com $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$, (A) 50 s, (B) 150 s e (C) 300 s; $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$ (D) 50 s, (E) 150 s e (F) 300 s e; $-2,0 \text{ A cm}^{-2}$ (G) 50 s, (H) 150 s e (I) 300 s.

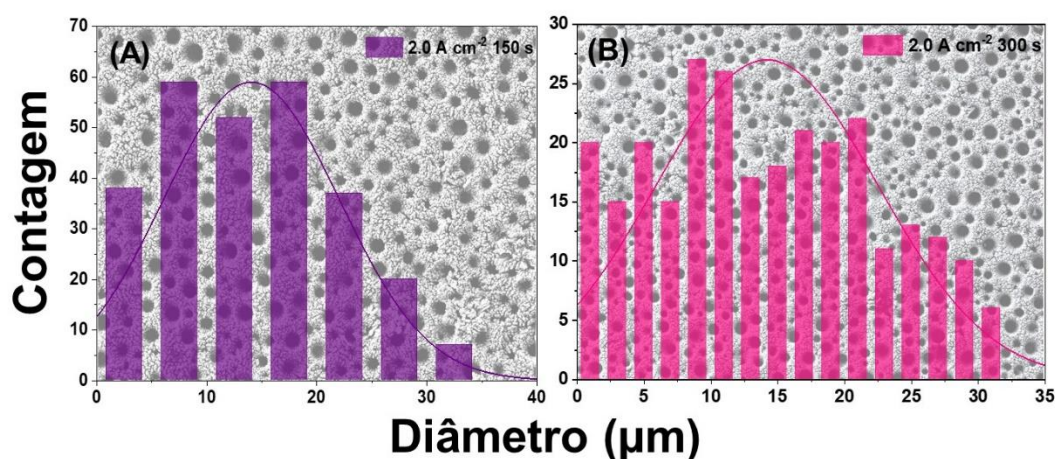


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com a maior uniformidade na distribuição dos poros nos eletrodos de NiP depositados a $2,0 \text{ A cm}^2$ por 150 e 300 s, , como observado nas Figuras 5H e I, é esperado que estes apresentem uma maior atividade eletrocatalítica, assim, foi realizado a contagem da distribuição de poros utilizando o software ImageJ, versão 1.54k. Com isso, foi possível determinar a distribuição de poros em função do diâmetro médio em μm , permitindo entender estatisticamente a influência dos poros na atividade catalítica.

A Figura 7A mostra a curva de distribuição para os eletrodos de NiP sintetizados a $2,0 \text{ A cm}^2$ por 150 s, onde é possível observar uma maior distribuição de poros com diâmetro de 15 μm , totalizando aproximadamente 60 poros. Já a Figura 7B, para o eletrodo NiP sintetizado a $2,0 \text{ A cm}^2$ por 300 s, revela uma distribuição mais uniforme de poros de menores diâmetros, com uma maior predominância de poros de 10 μm , o que favorece a melhor atividade catalítica do eletrodo depositado por 300 s.

Figura 7. Distribuição de poros nos eletrodos de NiP sintetizados a $2,0 \text{ A cm}^{-2}$. (A) 150 s e (B) 300s.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

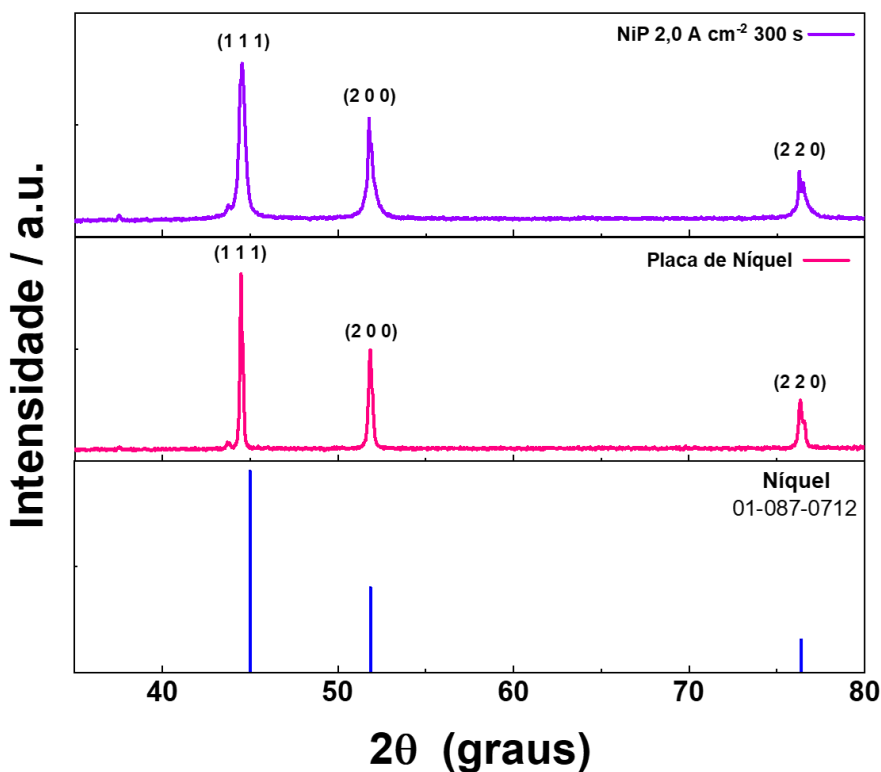
Os eletrodos também foram caracterizados por difração de Raios X, permitindo assim a caracterização da estrutura cristalina do NiP depositado. Os Raios X incididos na amostra interagem com o plano atômico, gerando um

padrão de difração característico que pode ser analisado para identificar a fase cristalina e a orientação dos cristais (AMEH, 2019).

Os resultados de DRX para o eletrodo de NiP sintetizado a $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ por 300 s, foram representativos para o conjunto de eletrodos sintetizados, possuindo todos os mesmos padrões de difratograma. Os difratogramas indicam que o material depositado é cristalino, apresentando picos bem definidos correspondentes ao níquel metálico, sugerindo uma estrutura cristalina favorável para a condução de elétrons e, conseqüentemente, para a atividade eletrocatalítica.

Através de dados cristalográficos foi possível caracterizar os picos obtidos através do DRX com os planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), sendo picos característicos da estrutura cúbica de face centrada do Ni metálico, segundo o HighScore Plus, versão 3.0e, ficha cristalográfica 01-087-0712. De acordo com a literatura, a adição do NaCl ao eletrólito de suporte favorece a formação da estrutura cristalina e também na condutividade elétrica, o que favorece a deposição mais uniforme dos filmes de NiP (SIWEK et al., 2019). A ausência de picos significativos de óxidos pode ser resultado da presença de atmosfera de N_2 durante o processo de síntese, evitando a presença de O_2 e assim a formação de óxidos de níquel.

Figura 8. Difração de raios X. (A) eletrodo de NiP sintetizado a $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ por 300 s, (B) substrato de níquel e (C) Referência de níquel 01-087-0712.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

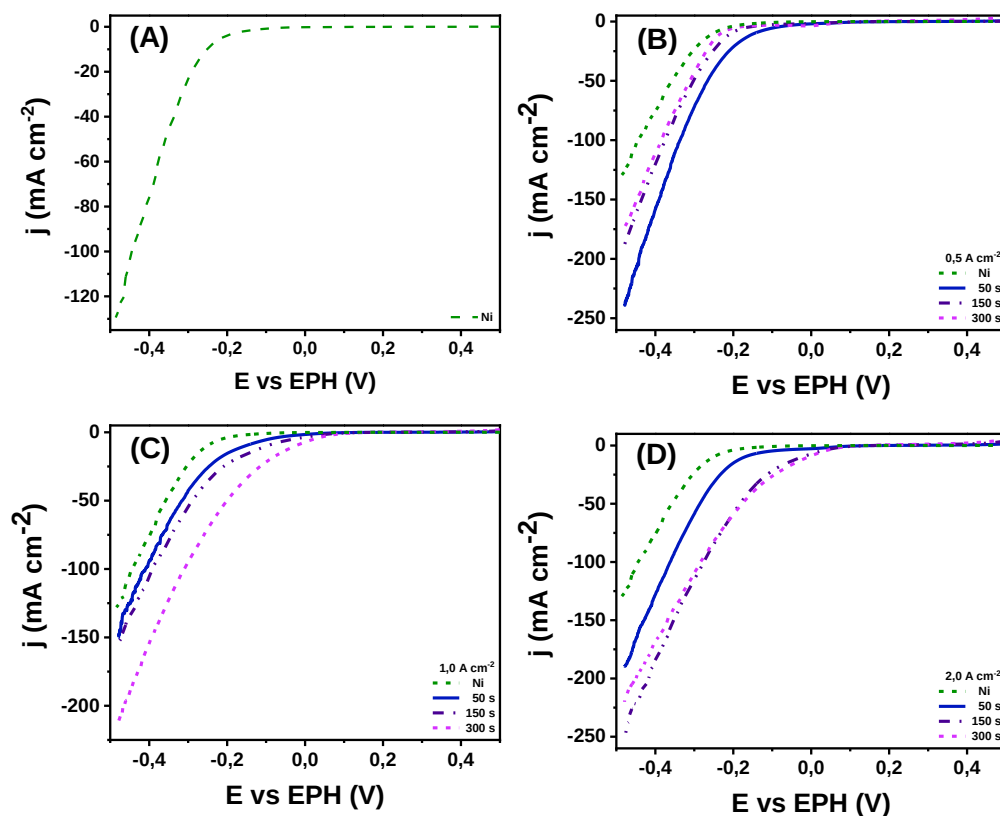
5.2.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de NiP sobre substrato de níquel

Para a caracterização dos eletrodos de NiP e para o substrato de Níquel (Ni) foi realizada uma curva de polarização em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, entre os intervalos de potenciais de $-0,4$ a $-1,4 \text{ V}$ vs Hg/HgO/OH^- ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) a 5 mV s^{-1} (Figura 9).

Após a obtenção da corrente pela curva de polarização, os valores de potenciais aplicados para o eletrodo de óxido de mercúrio foram convertidos para o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), conforme descrito anteriormente, utilizando a seguinte equação 5 para o eletrodo de Hg/HgO/OH^- (SANTOS et al., 2020):

$$E_{\text{EPH}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0,098 + (0,059 * \text{pH}) \quad (5)$$

Figura 9. Curvas de polarização em KOH 1,0 mol L⁻¹ a 5 mV s⁻¹. (A) substrato (Ni) e para os eletrodos de NiP sintetizados com as densidades de corrente de (B) 0,5 A cm⁻², (C) 1,0 A cm⁻², (D) 2,0 A cm⁻².



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os resultados de densidade de corrente obtidos para os eletrodos de NiP demonstraram variações significativas na atividade eletrocatalítica para a RDH, mostrando-se resultados mais eficientes com uma maior densidade de corrente e um maior tempo de deposição.

Na Figura 9A, é possível observar a resposta da placa de níquel não modificada, apresentando um baixo valor de densidade de corrente de 130 mA cm⁻². Este valor reflete a baixa cinética para a reação de desprendimento de H₂, acarretando em um elevado sobrepotencial de 360 mV para atingir 50 mA cm⁻² (η_{50}).

Para os eletrodos depositados a 0,5 A cm⁻², mostrados na Figura 9B, observa-se que, comparado com a placa de Ni (branco), houve uma diminuição no valor de η_{50} com uma redução de 71 mV. Esse resultado indica que o filme de NiP colaborou para o aumento da área superficial e para a eletrocatalise do

desprendimento de H_2 . Contudo, como observado na caracterização por MEV, Figura 6A, não houve a formação efetiva dos poros na superfície do eletrodo, não atingindo assim os objetivos propostos.

Ainda na Figura 9B, para os eletrodos depositados a 150 e 300 s, percebe-se um aumento discreto no η_{50} . Esse comportamento pode estar relacionado a alterações na morfologia, como a formação de poros com maior diâmetro, o que sugere menor área ativa.

Na Figura 9D, observa-se a atividade catalítica dos filmes preparados em $2,0 \text{ A cm}^{-2}$, os quais apresentaram maior densidade de corrente quando comparado aos filmes preparados com carga de $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Possivelmente, a morfologia formada nessa deposição (Figuras 6G – I) contribuiu para o aumento da área superficial com o favorecimento de poros de menores diâmetros, como observado pelo histograma de contagem de poros na Figura 7B.

Os eletrodos de NiP sintetizados a $1,0 \text{ A cm}^{-2}$, mostrados na Figura 9C, demonstraram boa cinética para a RDH. No entanto, os valores de sobrepotencial e coeficiente de Tafel, que indicam a quantidade de potencial necessária para aumentar a corrente em dez vezes, foram mais baixos para os eletrodos depositados a $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ durante 150 e 300 s, apresentando 85 e 95 mV dec^{-1} , respectivamente, conforme mostrado na tabela abaixo.

Tabela 1. Valores de sobrepotencial em 50 mA cm⁻² (η_{50}) para e coeficiente de Tafel para os eletrodos de NiP e para o substrato de níquel.

j	Tempo (s)	η_{50} (mV)	desvio ($\pm$)	Tafel (mV dec ⁻¹)	desvio ($\pm$)
0,5 A cm⁻²	50	289	15,6	116	12,9
	150	290	17,3	101	5,33
	300	305	4,9	108	6,67
1,0 A cm⁻²	50	325	8,2	112	5,78
	150	284	24,4	101	6,00
	300	264	42,4	103	4,67
2,0 A cm⁻²	50	281	11,6	101	2,67
	150	237	27,3	98,3	6,89
	300	226	26,0	94,5	2,44
Substrato de Níquel		360	N/D	140	N/D

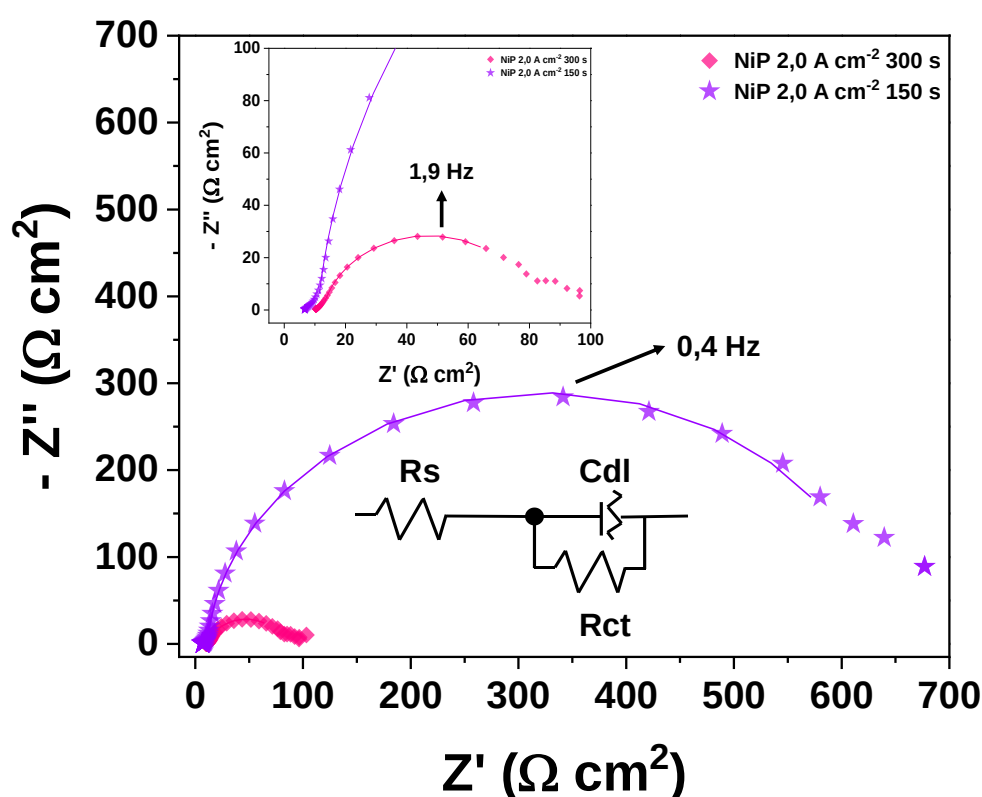
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Por meio dos dados adquiridos pelas curvas de polarização, pelo coeficiente de Tafel e pelo histograma de contagem de poros que mostrou poros de menores diâmetros, foi possível ressaltar o desempenho eletrocatalítico dos eletrodos de NiP sintetizados a 2,0 A cm⁻² por 150 e 300 s e assim foi realizado a caracterização de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para estes eletrodos. O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 10 indica qual a resistência a transferência de carga (Rct) na superfície dos eletrodos de NiP.

O eletrodo de NiP sintetizado por 300 s apresentou um semicírculo menor em comparação com o eletrodo de 150 s, sugerindo uma resistência a transferência de carga mais baixa. Esse resultado indica que o eletrodo produzido em 300 s apresenta uma cinética de reação mais favorável para a RDH. Um menor valor de Rct pode ser associado a uma morfologia que proporciona uma maior área de contato entre o eletrodo e a solução eletrolítica, facilitando o processo de transferência eletrônica (HAN et al., 2020a).

Dessa forma, o eletrodo NiP de 300 s mostrou-se mais eficiente para a RDH, com um valor de R_{ct} de $69,2 \, \Omega \, \text{cm}^2$, devido à maior uniformidade e menor diâmetro dos poros na superfície e assim indicando uma maior área eletroquímica ativa, apresentando uma menor resistência a transferência de carga. Por outro lado, o eletrodo de NiP sintetizado por 150 s, apresentou um valor de R_{ct} de $612,4 \, \Omega \, \text{cm}^2$, aproximadamente nove vezes maior que o sintetizado por 300 s, indicando uma menor eficiência neste processo.

Figura 10. Diagramas de Nyquist para os eletrodos de NiP sintetizados a $2,0 \, \text{A} \, \text{cm}^{-2}$ em tempos de deposição de 150 s (em roxo) e 300 s (em rosa).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir dos dados experimentais obtidos para os eletrodos de NiP, sintetizados pelo método de eletrodeposição de níquel por formação de poros com o molde dinâmico de bolhas de hidrogênio (DHBT), foi possível destacar o eletrodo produzido a $2,0 \, \text{A} \, \text{cm}^{-2}$ por 300 s em comparação com outros reportados na literatura. Apresentando um sobrepotencial de $226 \, \text{mV}$ em $50 \, \text{mA} \, \text{cm}^{-2}$ (η_{50}) e um coeficiente de Tafel de $94,5 \, \text{mV} \, \text{dec}^{-1}$, além de uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) de $69,2 \, \Omega \, \text{cm}^2$, indicando um desempenho superior.

O eletrodo NiP, monometálico sintetizado neste estudo, apresentou uma redução de 24 mV em sobrepotencial de 50 mA cm⁻² e uma redução no coeficiente de Tafel de 24,5 mV dec⁻¹, ficando abaixo do eletrodo bimetálico de Ni-Co reportado por Ibrahim e coautores (BAIBARS; ABD EL-MOGHNY; EL-DEAB, 2022), indicando uma maior eficiência com a morfologia porosa.

Tabela 2. Sobrepotencial em 50 mV e coeficiente de Tafel para eletrodos de níquel conforme referenciado na literatura e por este trabalho.

Eletrodo	Síntese	η_{50} (mV)	Tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
Ni nanocones	eletrodeposição	280	N/D	(BARATI DARBAND; ALIOFKHAZRAEI; SABOUR ROUHAGHDAM, 2017)
Ni-S-B	eletrodeposição	350	121	(WU et al., 2019)
Ni-S-OH	hidrotermal	290	120	(ANANTHARAJ; SUGIME; NODA, 2021)
Ni nanopartículas	síntese química	490	185	(YI et al., 2021)
Ni-Co (poros)	DHBT	max 30 mA cm ⁻²	N/D	(WANG et al., 2021)
Ni-Co	DHBT	250	119	(BAIBARS; ABD EL MOGHNY; EL-DEAB 2022)
Ni (poros)	DHBT	max 40 mA cm ⁻²	107	(TROFIMOVA et al. 2023)
NiP	DHBT	226	94,5	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

6 CONCLUSÕES

Com a crescente demanda mundial por novas matrizes energéticas que sejam livres de gases de efeito estufa e de natureza renovável, torna-se evidente a necessidade de estudos que contribuam para o avanço da sociedade na busca por soluções inovadoras. Essas soluções devem ser financeiramente acessíveis, ecologicamente sustentáveis e de alta qualidade.

Neste estudo, foi possível sintetizar e caracterizar eletrodos porosos de níquel (NiP) para aplicação na reação de desprendimento de hidrogênio, sendo esta uma etapa essencial para a geração de hidrogênio verde. As análises morfológicas indicaram a formação de uma estrutura porosa eficiente, que contribuiu para o aumento da área de superfície ativa dos eletrodos.

A otimização dos parâmetros de deposição, como densidade de corrente e tempo, foi crucial para melhorar o desempenho eletrocatalítico do material, com destaque para o eletrodo depositado em $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ por 300 s, que apresentou menor resistência a transferência de carga e menores valores de sobrepotencial e coeficiente de Tafel.

Com os resultados obtidos, foi possível também demonstrar a importância de combinar diferentes técnicas de caracterização para entender a influência de cada etapa no processo de síntese dos eletrodos de NiP. Assim, o trabalho desenvolvido mostra resultados que agregam altos valores aos materiais a base de níquel, podendo, sim, ser este um material alternativo a reação de desprendimento de hidrogênio.

7 REFERÊNCIAS

AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 105, n. 7–8, p. 3289–3302, 12 dez. 2019.

ANANTHARAJ, S.; SUGIME, H.; NODA, S. Surface amorphized nickel hydroxy sulphide for efficient hydrogen evolution reaction in alkaline medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 408, p. 127275, mar. 2021.

BAIBARS, I. O.; ABD EL-MOGHNY, M. G.; EL-DEAB, M. S. Boosted electrolytic hydrogen production at tailor-tuned nano-dendritic Ni-doped Co foam-like catalyst. **Electrochimica Acta**, v. 410, p. 139992, abr. 2022.

BARATI DARBAND, GH.; ALIOFKHAZRAEI, M.; SABOUR ROUHAGHDAM, A. Nickel nanocones as efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 21, p. 14560–14565, maio 2017.

BELUOMINI, M. A.; STRADIOTTO, N. R.; BOLDRIN, M. V. Electrosynthesis of three-dimensional nanoporous nickel on screen-printed electrode used for the determination of narirutin in citrus wastewater. **Food Chemistry**, v. 353, p. 129427, ago. 2021.

CAO, B. et al. Mixed Close-Packed Cobalt Molybdenum Nitrides as Non-noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 51, p. 19186–19192, 26 dez. 2013.

CHIEN, F. et al. Zero-carbon energy transition in ASEAN countries: The role of carbon finance, carbon taxes, and sustainable energy technologies. **Renewable Energy**, v. 212, p. 561–569, ago. 2023.

CHU, S.; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **Nature**, v. 488, n. 7411, p. 294–303, 15 ago. 2012.

CLAUSMEYER, J.; SCHUHMANN, W. Nanoelectrodes: Applications in electrocatalysis, single-cell analysis and high-resolution electrochemical imaging. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 79, p. 46–59, maio 2016.

DAS, M. et al. The versatility of the dynamic hydrogen bubble template derived copper foam on the emerging energy applications: progress and future prospects. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 10, n. 26, p. 13589–13624, 2022.

DE RICCARDIS, M. F.; CARBONE, D. Electrodeposition of well adherent metallic clusters on carbon substrates. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 15, p. 5403–5407, maio 2006.

DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 332–337, nov. 2001.

EFTEKHARI, A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11053–11077, abr. 2017.

FAYAZ, H. et al. An overview of hydrogen as a vehicle fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5511–5528, out. 2012.

GHEZELBASH, A. et al. A Comparative Perspective of the Effects of CO₂ and Non-CO₂ Greenhouse Gas Emissions on Global Solar, Wind, and Geothermal Energy Investment. **Energies**, v. 16, n. 7, p. 3025, 26 mar. 2023.

HAN, D. et al. Feather-like NiCo₂O₄ self-assemble from porous nanowires as binder-free electrodes for low charge transfer resistance. **Frontiers of Materials Science**, v. 14, n. 4, p. 450–458, 9 dez. 2020a.

HAN, W. et al. Cobalt-Based Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Hydrogen Evolution Reaction. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 20 nov. 2020b.

HASSANIZADEH, E. et al. Ultra-fast electrodeposition of dynamic hydrogen bubble template nickel sulfide on a porous copper layer as an electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 55, p. 729–739, fev. 2024.

HEGDE, C. et al. NiAg 0.4 3D porous nanoclusters with epitaxial interfaces exhibiting Pt like activity towards hydrogen evolution in alkaline medium. **Nanoscale**, v. 12, n. 15, p. 8432–8442, 2020.

HITZ, C.; LASIA, A. Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, n. 1–2, p. 213–222, mar. 2001.

HOFFMANN, H. et al. Multi-scale morphology characterization of hierarchically porous silver foam electrodes for electrochemical CO₂ reduction. **Communications Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 50, 16 mar. 2023.

HOUAM, S. et al. Determination of the standard rate constant for soluble-soluble quasi-reversible electrochemical systems by linear sweep voltammetry: Application to the electrochemical oxidation on screen-printed graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 449, p. 142200, maio 2023.

HUO, L. et al. Applications of Nickel-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 3, n. 4, 26 abr. 2022.

ISHAQ, H.; DINCER, I.; CRAWFORD, C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 62, p. 26238–26264, jul. 2022.

JIANG, H. et al. Dynamic hydrogen bubble template electrodeposition of Ru on amorphous Co support for electrochemical hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 57, p. 21599–21609, jul. 2023.

JIN, C. et al. Zero-Carbon and Carbon-Neutral Fuels: A Review of Combustion Products and Cytotoxicity. **Energies**, v. 16, n. 18, p. 6507, 9 set. 2023a.

JIN, C. et al. Zero-Carbon and Carbon-Neutral Fuels: A Review of Combustion Products and Cytotoxicity. **Energies**, v. 16, n. 18, p. 6507, 9 set. 2023b.

JUAREZ, T. et al. Nanoporous Metals with Structural Hierarchy: A Review. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 12, 9 dez. 2017.

KAMARUZAMAN, N. A. et al. Recent advances in transition metals- based materials as electrocatalysts for water splitting. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 7, p. 100187, jul. 2023.

KUMAR, R. et al. Different energy storage techniques: recent advancements, applications, limitations, and efficient utilization of sustainable energy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 149, n. 5, p. 1895–1933, 27 mar. 2024.

LASZCZYŃSKA, A.; SZCZYGIEŁ, I. Electrocatalytic activity for the hydrogen evolution of the electrodeposited Co–Ni–Mo, Co–Ni and Co–Mo alloy coatings. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 1, p. 508–520, jan. 2020.

LI, G. et al. Triblock polymer mediated synthesis of Ir–Sn oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Journal of Power Sources**, v. 249, p. 175–184, mar. 2014.

LIU, W. et al. Self-supported Ni₃N nanoarray as an efficient nonnoble-metal catalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 53, p. 27037–27043, ago. 2021.

MCKONE, J. R. et al. Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 3, p. 865–878, 2014.

MEDINA, M. et al. The Substrate Morphology Effect for Sulfur-Rich Amorphous Molybdenum Sulfide for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 2, p. 026519, 1 fev. 2022.

MEDINA, M. et al. Electrocatalytic contributions from Brazilian research groups for clean energy conversion and environmental remediation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 17 set. 2024.

MING, F. et al. Hierarchical (Ni,Co)Se₂/Carbon Hollow Rhombic Dodecahedra Derived from Metal-Organic Frameworks for Efficient Water-Splitting Electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 250, p. 167–173, out. 2017.

OZAWA, A.; TSANI, T.; KUDOH, Y. Japan's pathways to achieve carbon neutrality by 2050 – Scenario analysis using an energy modeling methodology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 169, p. 112943, nov. 2022.

PARK, Y. S. et al. Three-Dimensional Dendritic Cu–Co–P Electrode by One-Step Electrodeposition on a Hydrogen Bubble Template for Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 12, p. 10734–10741, 17 jun. 2019.

PASTEN, C.; SANTAMARINA, J. C. Energy and quality of life. **Energy Policy**, v. 49, p. 468–476, out. 2012.

PIRES, J. C. M. et al. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3043–3053, jun. 2012.

PRAKASH, J. et al. Nickel substituted cobalt nanoferrites for advanced photocatalytic and electrocatalytic green hydrogen generation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1321, p. 140162, fev. 2025.

REY, J.; SEGURA, F.; ANDÚJAR, J. Green Hydrogen: Resources Consumption, Technological Maturity, and Regulatory Framework. **Energies**, v. 16, n. 17, p. 6222, 27 ago. 2023.

SALIM, R. A.; HASSAN, K.; SHAFIEI, S. Renewable and non-renewable energy consumption and economic activities: Further evidence from OECD countries. **Energy Economics**, v. 44, p. 350–360, jul. 2014.

SANTOS, H. L. S. et al. NiMo–NiCu Inexpensive Composite with High Activity for Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 15, p. 17492–17501, 15 abr. 2020.

SAQUIB, M. et al. International Journal of Hydrogen Energy NiMoSe / Ti₃C₂T_x MXene @ CC as a highly operative bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions in an alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 59, n. February, p. 1132–1142, 2024.

SAZALI, N. Emerging technologies by hydrogen: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 18753–18771, jul. 2020.

SEH, Z. W. et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. **Science**, v. 355, n. 6321, 13 jan. 2017.

SHADIDI, B.; NAJAFI, G.; YUSAF, T. A Review of Hydrogen as a Fuel in Internal Combustion Engines. **Energies**, v. 14, n. 19, p. 6209, 29 set. 2021.

SHAH, A. et al. Automated image segmentation of scanning electron microscopy images of graphene using U-Net Neural Network. **Materials Today Communications**, v. 35, p. 106127, jun. 2023.

SHIVAPRASAD, K. V.; CHITRAGAR, P. R.; KUMAR, G. N. Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a high speed spark ignited engine at idle condition. **Thermal Science**, v. 22, n. 3, p. 1405–1413, 2018.

SHOVE, E.; WALKER, G. What Is Energy For? Social Practice and Energy Demand. **Theory, Culture & Society**, v. 31, n. 5, p. 41–58, 1 set. 2014.

SIWEK, K. I. et al. 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 3, p. 1701–1709, jan. 2019.

SUN, J. et al. Nonprecious Intermetallic Al₇Cu₄Ni Nanocrystals Seamlessly Integrated in Freestanding Bimodal Nanoporous Copper for Efficient Hydrogen Evolution Catalysis. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 14, 25 abr. 2018.

SUN, W. et al. Recent advances and perspectives in cobalt-based heterogeneous catalysts for photocatalytic water splitting, CO₂ reduction, and N₂ fixation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 9, p. 2273–2300, set. 2022.

SURENDRAN, S. et al. Electrospun Carbon Nanofibers Encapsulated with NiCoP: A Multifunctional Electrode for Supercapattery and Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 20, 18 jul. 2018.

SWAIN, M. R.; SWAIN, M. N. Passive ventilation systems for the safe use of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, n. 10, p. 823–835, out. 1996.

TROFIMOVA, T.-T. S. et al. The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 59, p. 22389–22400, jul. 2023.

UTGIKAR, V.; THIESEN, T. Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 939–944, jun. 2006.

VAN VUUREN, D. P. et al. The use of scenarios as the basis for combined assessment of climate change mitigation and adaptation. **Global Environmental Change**, v. 21, n. 2, p. 575–591, maio 2011.

VESZTERGOM, S. et al. Hydrogen Bubble Templated Metal Foams as Efficient Catalysts of CO₂ Electroreduction. **ChemCatChem**, v. 13, n. 4, p. 1039–1058, 18 fev. 2021.

WANG, J. et al. Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. **Advanced Materials**, v. 28, n. 2, p. 215–230, 9 jan. 2016.

WANG, J. et al. Fabrication of porous Ni-Co catalytic electrode with high performance in hydrogen evolution reaction. **Applied Surface Science**, v. 539, p. 148045, fev. 2021.

WANG, J. et al. Renewable energy transition in global carbon mitigation: Does the use of metallic minerals matter? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 181, p. 113320, jul. 2023.

WANG, R.; WANG, X.; ZHU, T. Research progress and application of carbon sequestration in industrial flue gas by microalgae: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 152, p. 14–28, jun. 2025.

WANG, S.; WANG, J.; WANG, W. Do geopolitical risks facilitate the global energy transition? Evidence from 39 countries in the world. **Resources Policy**, v. 85, p. 103952, ago. 2023.

WANG, Y. et al. 3 D Porous Nickel–Cobalt Nitrides Supported on Nickel Foam as Efficient Electrocatalysts for Overall Water Splitting. **ChemSusChem**, v. 10, n. 21, p. 4170–4177, 9 nov. 2017.

WARDE, A. Consumption and Theories of Practice. **Journal of Consumer Culture**, v. 5, n. 2, p. 131–153, 1 jul. 2005.

WU, X. et al. Low carbon transition in a distributed energy system regulated by localized energy markets. **Energy Policy**, v. 122, p. 474–485, nov. 2018.

WU, Y. et al. Novel electrocatalyst of nickel sulfide boron coating for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **Applied Surface Science**, v. 480, p. 689–696, jun. 2019.

XUE, W. et al. Spatiotemporal Variations of Particulate and Gaseous Pollutants and Their Relations to Meteorological Parameters: The Case of Xiangyang, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 1, p. 136, 24 dez. 2019.

XU, H. et al. Novel V-doped CuCoN_{0.6}/Ni₄N heterojunction for boosting water electrolysis by facilitating water dissociation and H^{*} adsorption-desorption kinetics. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 80, p. 1432–1440, ago. 2024.

YAN, X.; TIAN, L.; CHEN, X. Crystalline/amorphous Ni/NiO core/shell nanosheets as highly active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Journal of Power Sources**, v. 300, p. 336–343, dez. 2015.

YI, J. et al. From low-cost mineral to high-performance Li₄SiO₄ for solar energy storage and CO₂ capture. **Separation and Purification Technology**, v. 354, p. 129050, fev. 2025.

YI, X. et al. Surface strain engineered Ni-NiO for boosting hydrogen evolution reaction in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 391, p. 138985, set. 2021.

YU, H.; ZHANG, H. Impact of ambient air pollution on physical activity and sedentary behavior in children. **BMC Public Health**, v. 23, n. 1, p. 357, 17 fev. 2023.

ZENG, M.; LI, Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 29, p. 14942–14962, 2015.

ZHAO, Y. et al. Medium- and high-temperature latent and thermochemical heat storage using metals and metallic compounds as heat storage media: A technical review. **Applied Energy**, v. 280, p. 115950, dez. 2020.

ZHOU, F. et al. Recent advances in nanostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Rare Metals**, v. 40, n. 12, p. 3375–3405, 11 dez. 2021.

ZHU, P. et al. Understanding oxidation state of Cu-based catalysts for electrocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 218, p. 1–24, maio 2025.

ZOU, X.; ZHANG, Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 15, p. 5148–5180, 2015.