

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



**Eléttodos de *nickel foam* modificados com NiFe-P eletrodepositado
para a produção de hidrogénio através da eletrólise de água**

Ricardo Oliveira Portela Rosa

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e Ambiente

Dissertação orientada por:
Killian Lobato

2019

Agradecimentos

A conclusão desta dissertação não seria possível sem o apoio e orientação do professor Killian Lobato que ao aceitar-me como seu orientando, deu-me oportunidade de desenvolver o meu trabalho. No decorrer desta pesquisa encaminhou-me de forma a superar as dificuldades surgidas, e a chegar ao fim da minha investigação.

Não posso deixar de agradecer ao professor Jorge Correia que me disponibilizou muito do material que utilizei, desde a célula de três elétrodos, o contra eletrodo, o de referência, o medidor de pH e tudo o mais que precisasse. Agradeço ainda todo o apoio no esclarecimento de dúvidas e resolução dos problemas que foram surgindo.

As preciosas imagens da microscopia eletrónica de varrimento foram realizadas pelo Telmo Nunes, que sem as quais não se completava este trabalho.

Muito obrigado aos meus amigos da FCUL, em particular aos irmãos que lá encontrei, Carlos Sousa, Miguel Runa e Tiago Chaves, pela ajuda constante e camaradagem.

Um agradecimento especial à Mariana Magalhães pela disponibilidade e apoio constante durante todo este processo.

Resumo

Com o aumento do consumo energético, a necessidade de massificar novos vetores e métodos de armazenamento cresce proporcionalmente. O hidrogénio é uma aposta para preencher ambas essas lacunas, desde a sua alta eficiência na produção de energia através de células de combustível e sistemas de cogeração cujos rendimentos podem chegar aos 60% e aos 95% respetivamente. Quanto ao armazenamento, torna-se um potencial concorrente às baterias de lítio devido à crescente escassez deste recurso e dificuldades na sua reciclagem.

Contudo, a obtenção de hidrogénio baseia-se atualmente em *steam reforming* de gás natural e, por este motivo, desenvolver formas limpas para o obter torna-se essencial. A eletrólise da água é o método mais viável pela facilidade em ter água e eletricidade disponível. No entanto, os elétrodos usados para esta reação são de metais nobres dispendiosos como a platina, o irídio e o ruténio. Neste sentido, explorar elétrodos de metais menos dispendiosos para disseminar este processo torna-se essencial.

A vantagem de utilizar o níquel em espuma vem do grande aumento da área de contacto com a solução. Neste trabalho será focado a eletrólise alcalina, mas estes materiais também são viáveis para a acídica. Contudo, mesmo em espuma, este metal não se aproxima dos metais nobres e, com uma eletrodeposição de elementos igualmente baratos, aumenta-se significativamente a troca eletrónica. Verifica-se que a modificação por eletrodeposição de NiFe-P é mais eficiente entre os trabalhos reportados na bibliografia.

Os resultados deste trabalho mostram que existe uma melhoria significativa em utilizar NiFe-P eletrodepositado em Ni-*foam*. No entanto, permanecem dúvidas quanto às diferenças entre várias áreas de superfície usadas e na durabilidade da eletrodeposição na base de níquel. Entre os dois materiais verifica-se um ganho entre 0,131 e 0,156 V (V vs. RHE) entre 1 e 2,2 mA/cm² respetivamente para a reação de evolução do oxigénio. Na reação de hidrogénio apenas se tem ganhos maiores de 0,1 V vs RHE a partir de -7,5 mA/cm². Apesar do ganho ser muito mais acentuado a densidades de corrente mais baixas, torna-se mais constante depois deste valor com uma taxa de crescimento mais baixa. Contudo a reacção de hidrogénio não se encontra tão limitada a um intervalo de densidade de corrente tão curto quanto a do oxigénio para a obtenção de ganhos de tensão significativos.

Palavras chaves: Hidrogénio, Espuma de Níquel , Eletrólise Alcalina, NiFe-P, Eletrodeposição.

Abstract

With the growth of energy consumption, the need to explore new vectors and storage methods grows proportionally. Hydrogen is an option to full-fill both those needs, since it can be used to produce energy with high efficiency using fuel cells and cogeneration systems, which can achieve efficiencies of 60% and 95% respectively. Hydrogen storage can be a potential adversary to lithium batteries due to the growing scarcity of this resource, and difficulties in recycling.

Nowadays, most of the hydrogen is made through steam reforming of natural gas, therefore it is essential to develop clean methods to obtain it. Water electrolysis can be a viable method to produce hydrogen, because of the abundance of water and electricity availability. However, the electrodes used for this reaction are usually contain noble metals such as platinum, iridium and ruthenium. As such, exploring less costly electrode materials is essential for the large-scale dissemination of the process.

The advantage in using nickel in foam form is the large increase of the surface in contact with the solution. This dissertation will focus on the alkaline electrolysis, although these materials are appropriate for the acidic electrolysis too. However, even in foam, these metals do not present the same benefits as the noble ones, which is why electrodepositing equally inexpensive elements can increase the electronic exchange. The electrodeposition of NiFe-P is reported as being one of the most efficient modification.

The results confirm that there is a significant improvement in using NiFe-P electrodeposited on Ni-foam. Questions remain about the differences between different surface areas used and in the durability of the electrodeposition on the Ni-foam, though. When comparing the two materials, there is a gain between 0.131 e 1.156 V vs. RHE between 1 and 2.2 mA/cm² respectively for the oxygen reaction. For the hydrogen reaction, the enhancement is only slightly above 0.1 V vs. RHE at -7.5 mA/cm². Although the gain is greater at lower current densities, they become more stable after it with a smaller growth rate. However, the potential gain of the hydrogen reaction is not limited to a small range of current densities with significant profit as the oxygen reaction.

Keywords: Hydrogen, Nickel foam, Alkaline Electrolysis, NiFe-P, Electrodeposition.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Contexto Histórico.....	3
1.4. Estado da Arte.....	5
2. Metodologia.....	8
2.1. Voltametria cíclica.....	8
2.2. Análise morfológica dos filmes por microscopia de varrimento eletrônico (SEM).....	9
2.3. Estabilidade de filmes por cronopotenciometrias.....	9
2.4. Revestimento do Ni-foam com NiFe-P.....	10
2.4.1. Efeito da Solução.....	10
3. Resultados.....	13
3.1. Ni-foam.....	13
3.1.1. Voltametrias.....	15
3.1.2. Replicabilidade.....	17
3.1.3. Variabilidade dos ciclos com o tempo.....	22
3.2. NiFe-P.....	25
3.2.1. Voltametrias.....	30
3.2.2. Replicabilidade.....	32
3.2.2.1. Reaçãõ de Evoluçãõ do Hidrogénio (HER).....	32
3.2.2.2. Reaçãõ de Evoluçãõ do Oxigénio (OER).....	35
3.2.3. Variabilidade dos ciclos com o tempo.....	42
3.3. Intervalo de possibilidades.....	48
3.4. Ganho de Tensões.....	52
3.5. Estabilidade.....	55
4. Conclusões.....	57
5. Referências Bibliográficas.....	59
6. Anexos.....	62

Lista de Figuras

Figura 1.1 Princípios de funcionamento de eletrolisadores de água alcalino e PEM Fonte Carmo et al. ²⁵	6
Figura 2.1 Exemplo de um CV obtido para a OER.	8
Figura 2.2 Montagem da célula de 3 eléttodos com o contra eléttodo de plantina � esquerda, eléttodo de trabalho no centro e o de referência na outra abertura � direita. Esta disposi�o apenas foi possível devido ao formato do equipamento disponível, estando o eléttodo de referência e o contra eléttodo a 1,5 cm do eléttodo de trabalho. � direita uma aproxima�o � linha da solu�o, onde estão submersos os 3 eléttodos.	9
Figura 2.3 Voltametria cíclica da eletrodeposi�o de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no último ciclo.	10
Figura 2.4 Três amostras diferentes de 0,5 cm de largura de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado na zona inferior.	11
Figura 2.5 Voltametria cíclica da eletrodeposi�o de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no último ciclo, em fun�o da área eletrodepositada estimada.	12
Figura 3.1 � esquerda a SEM duma amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado do artigo de Xing et al. ¹¹ , e � direita uma amostra do Ni-foam usado nesta disserta�o. Ambas as imagens estão dimensionadas para estarem � mesma escala.	13
Figura 3.2 Imagem SEM do Ni-foam utilizado com uma amplia�o de x50.	14
Figura 3.3 Imagem SEM do Ni-foam utilizado com uma amplia�o de x150	14
Figura 3.4 Imagem SEM do Ni-foam utilizado com uma amplia�o de x100 com um ângulo e zona diferentes.	15
Figura 3.5 Eletrodeposi�o de NiFe-P em Nickel-foam antes e depois, visível na Figura S1 de Xing et al. ¹¹	15
Figura 3.6 Voltametria cíclica em escada realizada para a rea�o de evolu�o do hidrog�nio (HER) em Ni-foam e resultado de Xing et al. ¹¹	16
Figura 3.7 Voltametria cíclica em escada realizada para a rea�o de evolu�o do oxigénio (OER) em Ni-foam e resultado de Xing et al. ¹¹	16
Figura 3.8 Voltametria cíclica em escada realizada para a rea�o de evolu�o do Oxigénio (OER), para uma amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² .	17
Figura 3.9 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).	18
Figura 3.10 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,46 V, o que corresponde a -1,47 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a rea�o de evolu�o do Oxigénio para amostras de Ni-foam de 0,25 cm ² .	19
Figura 3.11 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,38 V, o que corresponde a 1,39 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a rea�o de evolu�o do Oxigénio para amostras de Ni-foam de 0,25 cm ²	20
Figura 3.12 Na imagem da direita vê-se o momento inicial da submersão de uma amostra de 0,5 cm de largura e � esquerda a altera�o da linha da água e do menisco após alguns segundos.	21
Figura 3.13 Amostra de Ni-foam de 2x2 cm ² com a zona onde o crocodilo agarra com 0,5 cm de largura.	21
Figura 3.14 Compara�o do 1� ciclo e do 2000� ciclo de duas voltametrias cíclicas de aproximadamente 23h da HER de uma amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² .	23
Figura 3.15 Dois testes da variabilidade de corrente da 3� amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver valores na tabela 6.1.	23
Figura 3.16 Compara�o do 1� ciclo e do 1000� ciclo duma voltametria cíclica de aproximadamente 21h da rea�o de evolu�o do oxigénio de uma amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² .	24
Figura 3.17 Dois testes da variabilidade de corrente da 3� amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² para o pico positivo, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver valores na tabela 6.3.	24
Figura 3.18 Dois testes da variabilidade de corrente da 3� amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² para o pico negativo, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver valores na tabela 6.4.	25

Figura 3.19 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de uma amostra de Ni-foam com NiFe-P de 1 cm ²	26
Figura 3.20 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de outra amostra de Ni-foam com NiFe-P de 1 cm ²	26
Figura 3.21 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de outra amostra de Ni-foam com NiFe-P obtida por Xing et al. ¹¹	27
Figura 3.22 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.	27
Figura 3.23 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.	28
Figura 3.24 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500. No canto parte do SEM do Ni-foam sem depósito à mesma ampliação.....	28
Figura 3.25 À esquerda a SEM duma amostra de NiFe-P do artigo de Xing et al. ¹¹ , e à direita a obtida na amostra “c” desta dissertação, ambas à mesma escala de 50 µm.	29
Figura 3.26 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de uma das amostras com NiFe-P de 0,25 cm ²	29
Figura 3.27 Voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio (HER) em Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al. ¹¹	30
Figura 3.28 Voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio (OER) em Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al. ¹¹	30
Figura 3.29 Comparação da voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio (HER) em Ni-foam vs NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al. ¹¹	31
Figura 3.30 Comparação da voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio (OER) em Ni-foam vs NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al. ¹¹	32
Figura 3.31 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ²	33
Figura 3.32 Repetição do teste dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ²	34
Figura 3.33 Comparação dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Hidrogénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ²	34
Figura 3.34 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,49 V, o que corresponde a -1,50 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25cm ²	35
Figura 3.35 Repetição dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,51 V, o que corresponde a -1,53 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ²	36
Figura 3.36 Comparação dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente -0,5 V, o que corresponde a -1,5V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ²	37
Figura 3.37 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,34V o que corresponde, de a -1,35 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ²	38
Figura 3.38 Repetição dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,34V, o que corresponde a -1,35 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria	

cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² .	39
Figura 3.39 Comparação dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,34V, o que corresponde a -1,35 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² .	39
Figura 3.40 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste. No canto vê-se parte do SEM do Ni-foam após a eletrodeposição à mesma ampliação.	40
Figura 3.41 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste.	41
Figura 3.42 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste.	41
Figura 3.43 Comparação do 1º ciclo e do 2000º ciclo de duas voltametrias cíclicas separadas por 23h para a reação de evolução do hidrogénio da 4ª amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² .	42
Figura 3.44 Dois testes da variabilidade de corrente da 4ª amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver valores na tabela 6.2.	42
Figura 3.45 Comparação dos dois materiais quanto à variabilidade de corrente em amostras de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h).	43
Figura 3.46 Comparação do 1º ciclo e do 1000º ciclo duma voltametria cíclica de aproximadamente 21h da reação de evolução do oxigénio de uma amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² .	44
Figura 3.47 Dois testes da variabilidade de corrente da 4ª amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² para o pico negativo, ao longo de 1550 ciclos e 850 ciclos. As tensões variam entre 1,40 e 1,28 V. Ver valores na tabela 6.5.	44
Figura 3.48 Comparação do 1º ciclo e do 850º ciclo duma voltametria cíclica de aproximadamente 24h da reação de evolução do oxigénio de uma amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² .	45
Figura 3.49 Comparação dos dois materiais quanto à variabilidade de corrente em amostras de 0,25 cm ² para o pico negativo da reação de evolução do oxigénio.	45
Figura 3.50 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h. No canto é visível na mesma ampliação a imagem da amostra 1’ que sofreu apenas algumas voltametrias (figura 3.39). Outra perspetiva encontra-se nos anexos figura 6.25.	46
Figura 3.51 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h.	47
Figura 3.52 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h.	47
Figura 3.53 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da HER de Ni-foam. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e com a corrente mais alta obtidas.	49
Figura 3.54 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da HER de NiFe-P. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e a com a corrente mais alta obtidas.	49
Figura 3.55 Comparação do intervalo de possibilidades para a reação de evolução do hidrogénio para os dois materiais.	50
Figura 3.56 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da OER de Ni-foam. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e a com a corrente mais alta obtidas.	50
Figura 3.57 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da OER de NiFe-P. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e a com a corrente mais alta obtidas.	51
Figura 3.58 Comparação do intervalo de possibilidades para a reação de evolução do oxigénio para os dois materiais.	51

Figura 3.59 Ganho de tensão entre as amostras de 1cm ² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do hidrogénio a várias densidades de corrente.	52
Figura 3.60 Ganho de tensão entre as amostras de 1cm ² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do oxigénio a várias densidades de corrente.	53
Figura 3.61 Cronopotenciometria de amostras de 1 cm ² de Ni-foam e NiFe-P a -10 mA/cm ² , ou seja para a HER.	55
Figura 3.62 Cronopotenciometria de amostras de 1 cm ² de Ni-foam e NiFe-P a +10 mA/cm ² , ou seja para a OER.	56
Figura 6.1 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no primeiro ciclo.	65
Figura 6.2 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 5º ciclo. ...	65
Figura 6.3 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 10º ciclo.	66
Figura 6.4 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no primeiro ciclo, em função da área eletrodepositada estimada.	66
Figura 6.5 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 5º ciclo, em função da área eletrodepositada estimada.	67
Figura 6.6 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 10º ciclo, em função da área eletrodepositada estimada.	67
Figura 6.7 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.	68
Figura 6.8 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.	68
Figura 6.9 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150, noutra perspetiva.	69
Figura 6.10 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500.	69
Figura 6.11 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.	70
Figura 6.12 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.	70
Figura 6.13 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100 noutra perspetiva.	71
Figura 6.14 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500.	71
Figura 6.15 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100, noutra perspetiva.	72
Figura 6.16 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.	72
Figura 6.17 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100.	73
Figura 6.18 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.	73
Figura 6.19 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500.	74
Figura 6.20 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.	74
Figura 6.21 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100.	75
Figura 6.22 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.	75
Figura 6.23 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500.	76
Figura 6.24 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100, noutra perspetiva. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste.	76

Figura 6.25 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100, noutra perspetiva. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h. 77

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Informações vários sobre os 3 tipos de eletrolisadores mais utilizados e desenvolvidos atualmente. (HHV - <i>higher heating value</i>) Fonte International Energy Agency ³	5
Tabela 3.1 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).	18
Tabela 3.2 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente 0,46 V, o que corresponde a -1,47 V (V vs. RHE).	18
Tabela 3.3 Valores de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente 0,38 V, o que corresponde a 1,39 V (V vs. RHE).	19
Tabela 3.4 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V vs Ag/AgCl, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).	32
Tabela 3.5 Repetição do teste dos valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).	33
Tabela 3.6 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente 0,49 V, o que corresponde a 1,50 V (V vs. RHE).	35
Tabela 3.7 Repetição do teste dos valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente 0,51 V, o que corresponde a 1,53 V (V vs. RHE).	36
Tabela 3.8 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente 0,34 V, o que corresponde a 1,35 V (V vs. RHE).	37
Tabela 3.9 Repetição dos testes dos valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente 0,36 V, o que corresponde a 1,37 V (V vs. RHE).	38
Tabela 3.10 Valores do ganho de tensão entre as amostras de 1cm ² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do hidrogénio a várias densidades de corrente.	52
Tabela 3.11 Valores do ganho de tensão entre as amostras de 1 cm ² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do oxigénio a várias densidades de correntes.	54
Tabela 3.12 Ganho de tensão total para sistemas de eléctodos de Ni-foam vs. NiFe-P para correntes de valores fixos.	54
Tabela 6.1 Valores de corrente da 3 ^a amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver figura 3.14.	62
Tabela 6.2 Valores de corrente da 4 ^a amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver figura 3.43.	62
Tabela 6.3 Valores de corrente da 3 ^a amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² para o pico oxidativo com valores de tensão em V vs. RHE, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver figura 3.16.	63
Tabela 6.4 Valores de corrente da 3 ^a amostra de Ni-foam de 0,25 cm ² para o pico negativo com valores de tensão em V vs. RHE, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver figura 3.17.	63
Tabela 6.5 Valores de corrente da 4 ^a amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm ² para o pico negativo com valores de tensão em V vs. RHE, ao longo de 1550 e 850 ciclos (aproximadamente 44h e 24h respetivamente). Ver figura 3.46.	64

1. Introdução

1.1. Motivação

Prevê-se que até 2040 os consumos de eletricidade a nível mundial subam em 70%¹ do consumo atual, de 20 000 TWh/ano² para um valor próximo de 35 000 TWh/ano. Para isto acontecer, terá de haver um grande investimento em vários sectores energéticos. A dificuldade do aumento de produção, custo e impacto ambiental das fontes fósseis abre muitas portas para inúmeros géneros de produções alternativas que colmatem esta necessidade social e de mercados.

Dentro deste cenário, um dos grandes vetores em crescimento é o do hidrogénio, que ao considerar-se a elevada eficiência da sua utilização (que através de *fuel cell* pode chegar aos 60% em sistemas elétricos e a 95% em sistemas de cogeração)³, o torna uma das formas mais proeminentes de utilizar energia. Para além disto, outra das principais vantagens do hidrogénio é a possibilidade de ser armazenado, sendo uma alternativa às baterias e às grandes barragens de albufeira. Cada uma destas tem problemas associados. No caso das baterias é o limite do ciclo de cargas o que faz com que seja necessário substituí-las com frequência. No caso da grande hídrica, os problemas têm principalmente um carácter ambiental, ao causarem a disrupção dos circuitos hídricos superficiais naturais e alterando os ecossistemas envolventes. O hidrogénio, quando proveniente de eletrólise (através de energias renováveis como fonte de energia), não possui impactos ambientais de muito menor escala na sua utilização. Adicionalmente, pode ser armazenado, não exigindo uma substituição frequente nos equipamentos necessários.

No entanto, a produção e armazenamento de hidrogénio tem várias dificuldades. Quanto ao armazenamento e possível transporte, o mais limitante encontra-se na necessidade de pressurizar o gás e de isolar os recipientes para que o gás não escape. No entanto, têm aspetos muito interessantes que podem colmatar necessidades de vários mercados de energia, visto que o hidrogénio pode ser transportado por camiões cisterna pressurizados de 35 a 50 MPa³, ou ainda então por conduta, o que torna os processos de transporte mais rápidos. Algumas condutas de gás natural têm atualmente alguma percentagem de hidrogénio e são capazes de acomodar apenas hidrogénio a pressões entre 7 até 25 MPa^a, o que poderá mais tarde facilitar uma transição total para este gás.⁴ Para o armazenamento subterrâneo são utilizadas pressões entre os 2 e os 18 MPa³ e ainda é possível o armazenamento de hidrogénio liquefeito a -253°C e até 35 MPa⁵ mas isto leva a muitas perdas de energia: aproximadamente 30% do poder calorífico do hidrogénio (LHV)⁶. Apesar dos obstáculos, o seu armazenamento e transporte poderá ser muito vantajoso quando comparado com as hipóteses acima mencionadas.

Quanto à produção, aproximadamente 97% é obtida usando *steam methane reforming* de hidrocarbonetos leves⁷, dos quais 48% é obtido através de gás natural³, podendo este método ser utilizado com outras fontes fósseis. No entanto, e apesar de pouco usadas, o carvão e o petróleo são habitualmente transformados em hidrogénio através de técnicas de *reforming* autotérmico e de oxidação parcial³, contudo qualquer um destes 3 métodos é pouco utilizado para estes dois combustíveis fósseis mais densos. Outras metodologias com mais peso na produção de hidrogénio são a gasificação do carvão e biomassa, sendo que esta também pode ser utilizada num processo semelhante, mas anaeróbio, de pirólise (para o qual também podem ser utilizadas algas)³. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a utilização de biomassa e de algas tem um impacto menor na emissão de gases poluentes e de efeito de

^a A pressão de uma atmosfera iguala 101325 Pa.

estufa, porque é descontado o CO₂ que absorvem da atmosfera para o seu crescimento. Outra forma ainda em estado embrionário de produoão de hidrogénio é a utilizaoão de microalgas e cianobactérias na produoão metabólica de hidrogénio através da separaoão da molécula da água em H₂ e O₂ por exposiçaoão à luz solar³.

Outras fontes renováveis, nomeadamente a energia eólica, hídrica e solar, podem ser utilizadas para a produoão de hidrogénio. As duas primeiras somente através da energia elétrica que geram, que pode ser utilizada para a eletrólise da água. A solar também pode ser usada desta forma através de painéis fotovoltaicos e de energia solar térmica de concentraoão. Para além disto, a energia solar ainda pode ser utilizada em processos fotoeletroquímicos e termoquímicos diretamente em moléculas de água.⁸

Tendo em conta as várias hipóteses apresentadas para a produoão de hidrogénio, a eletrólise tem várias características que a tornam das com mais potencial futuro. O principal facto é a facilidade de se obter os ingredientes necessários: água e eletricidade. Esta última encontra-se amplamente disseminada, e mesmo em locais remotos e fora das redes nacionais se resolve facilmente com painéis fotovoltaicos ou eólicas de pequena dimensaoão, por exemplo. Água também se pode obter com facilidade na maioria dos locais, mesmo se for necessário purificar a que estiver disponível, visto afetar a durabilidade das células eletrolíticas.⁸ Em casos muito extremos, como em cenários situados em ecossistemas mais desérticos, apenas será necessário um volume específico de água dimensionado para as potências em questão (e assumindo que o hidrogénio será usado para produzir eletricidade). Isto implica que os sistemas de produoão elétrica a partir do hidrogénio, provavelmente de *fuel cell*, têm de estar bem coordenados de forma a retornar a água produzida através destes de volta ao eletrolisador. Claro que todos os sistemas têm perdas tanto de matéria como de energia, mas deste modo a quantidade de água que se teria que repor ao sistema eletrolisador seria muito mais baixa. O próprio funcionamento base de um eletrolisador não é complexo. A água encontra-se em contacto com dois eléctodos em que num deles se produz o O₂ (ânodo) e o H₂ no outro (cátodo). Para além disto é necessária tubagem como mecanismo de recolha das bolhas de hidrogénio, e opcionalmente outro para o oxigénio. Posterior a este, um sistema de armazenamento de hidrogénio pelo menos.

A desvantagem da eletrólise encontra-se principalmente nos rendimentos baixos devido à quantidade de energia necessária para separar a molécula da água, teoricamente de 286 kJ/mol, considerando a energia de Gibbs e a entropia. No entanto, como será apresentado, os sistemas eletrolisadores já têm rendimentos que variam entre os 65 e os 90%.³

Por estes motivos, este vetor torna-se interessante e viável em várias situaçoes, quer seja por necessidade de armazenar o excedente de produoão renovável num dado instante numa rede elétrica, ou pela rápida velocidade de arranque da transformaçaoão deste vetor em eletricidade por vários tipos de *fuel cell*. Para além disto, e do crescimento do próprio mercado de eletricidade, o hidrogénio é consumido por outras indústrias. Atualmente é utilizado um total de 278 TWh/ano (aproximadamente 7,7 x 10⁶ ton/ano) de hidrogénio, o que inclui para além do uso elétrico, o da indústria química, de refinaria etc⁹. Destes, são produzidos sem captura de carbono 48% a partir do gás natural, 30% de gases de refinarias e 18% de carvão e apenas 4% são produzidos através da eletrólise (11,1 TWh/ano, ou 0,31 x 10⁶ ton/ano)¹⁰. Tudo isto revela argumentos suficientes a favor de um maior desenvolvimento e exploraoão deste vetor, que através da eletrólise poderá crescer de forma limpa e ser usado por um maior número de consumidores privados e particulares.

1.2. Objetivos

O objetivo desta dissertação é explorar a produção de hidrogénio através da eletrólise de água usando eléctodos de espuma de níquel e averiguar se uma eletrodeposição de NiFe-P torna o processo mais eficiente, como reportado recentemente na literatura¹¹. Pretende-se maximizar a produção de H₂, o que acontece a partir de 1,23 V¹², devido à reação de formação de O₂. Esta é sempre a limitante na eletrólise de água porque é mais lenta do que a do H₂.

Pretende-se explorar a utilização de eléctodos de níquel por serem um metal mais económicoo, em comparação com os metais mais eficientes para estes processos, como a platina, irídio ou ruténio¹², que têm um custo muito elevado.

Neste sentido, vai-se comparar eléctodos de várias dimensões tanto de espuma níquel como de espuma de níquel com NiFe-P eletrodepositado. Esta comparação vai ser feita através voltametria cíclica (CV) e da análise de imagens obtidas através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Primeiro vai-se analisar amostras de Ni-foam, em relaçaõ aos CVs, à replicabilidade dos resultados, e a variabilidade destes com centenas de ciclos consecutivos. De seguida pretende-se fazer as mesmas análises para o NiFe-P e comparar com os obtidos para o Ni-foam, bem como com a literatura. Finalmente irá ser analisado os ganhos de tensões entre os dois materiais e a estabilidade em eletrólises prolongadas a correntes constantes.

1.3. Contexto Histórico

A eletrólise da água foi descoberta em 1789 por Paets, van Troostwyk e Deinman com a assistência do Sir. J. Cuthberston. Estes observaram e relataram as primeiras observações da decomposição da água através de descargas elétricas em “ar inflamável” (hidrogénio) e “ar vital” (oxigénio).¹³ Em 1800 esta reação foi melhor caracterizada por Willian Nicholson e Anthony Carlisle utilizando a recém inventada pilha voltaica por Alessandro Volta umas semanas antes. Ainda no mesmo ano, após a publicação destes dois trabalhos, foi Ritter que elaborou um dispositivo que permitia capturar e medir os gases produzidos na reação. No entanto, foi apenas em 1834 que o termo eletrólise foi usado por Faraday.¹⁴

Em 1869 foi criada a Máquina de Gramme que foi o primeiro gerador elétrico, que produzia corrente contínua, capaz de ser massificado e utilizado pela indústria. Esta permitiu que a eletrolise da água se tornasse num método económicoo para a produção de hidrogénio.¹⁵ No seguimento desta inovação, 3 pessoas trabalharam separadamente mas ao mesmo tempo em eletrolisadores industriais de água: D. Latchinof em São Petesburgo, A d’Arsonval no Colégio Francês em Paris, e Renard, Diretor do Instituto de aerostação militar francês em Chalais.¹⁶

Latchinov desenvolveu a primeira máquina que usava vários eléctodos bipolares com papel entre elas para as separar, dentro de um tanque de ferro. Os eléctodos eram de também de ferro e o eletrólito era NaOH a 10 wt% Foi também ele o primeiro a desenvolver um eletrolisador de água pressurizado.^{15,17}

D’Arsonval usou um eletrolisador para produzir oxigénio para as suas experiências em fisiologia, durante os anos de 1885 a 1887. Como ânodo usou um cilindro de ferro perfurado que se encontrava dentro de um saco de tecido, que funcionava como um diafragma (que serve para impedir a mistura dos gases). Este por sua vês estava dentro de outro recipiente cilíndrico que servia como cátodo.

Para além disto, usou como eletrólito uma soluão de KOH a 30%. Este mecanismo produzia entre 100 a 150 Nm³ de O₂ por dia (o hidrogénio não era armazenado), no entanto tinha o contratempo de necessitar de substituiões frequentes do diafragma.^{15,17}

Renard desenvolveu um eletrolisador de água para fornecer hidrogénio para encher balões. Utilizou tanto eletrólitos ácidos (a 27 wt%) como alcalinos (NaOH 15 wt%). Os elétrodos também eram de ferro, neste caso em folhas circulares e perfuradas com 2 mm de espessura. Este modelo era capaz de produzir 158 Ndm³ H₂/h.¹⁵

Em 1900 foi desenvolvido o primeiro eletrolisador industrial desenhado pelo Dr. Schmidt.¹⁸ Este modelo usava como diafragma um tecido de amianto cujas extremidades estavam reforçadas com borracha. Foram criados 2 modelos com 5 tamanhos diferentes cada. Um tinha 44 células e o outro 26, com 110 V e 65 V respetivamente. Os diferentes tamanhos usavam entre 15 a 150 A, o que fazia uma diferença de produão entre 163 a 2750 Ndm³ de H₂/h.^{15,19} O eletrolisador bipolar do Dr. Schmidt foi fabricado e comercializado pela companhia Maschinenfabrik Oerlikon (Suíça), sendo posteriormente conhecido apenas por eletrolisadores Oerlikon. No ano 1902 já existiam mais de 400 eletrolisadores industriais em funcionamento, sendo usados tanto para a produão e hidrogénio e oxigénio.²⁰ Ambos eram necessários nas indústrias metalúrgicas videira etc. devido à elevada temperatura da chama, resultante da combustão dos dois.¹⁵

Em 1927 foi criado o primeiro eletrolisador de grande escala pela Norsk Hydro em Rjukan (Noruega) na central hidroelétrica Vemork. Esta central tinha uma potência de 125 MW e era capaz de produzir 27 900 Nm³ de H₂/h. Foi a grande necessidade de produzir amoníaco através de hidrogénio e azoto, que levou à necessidade de aumentar a produão de H₂, isto porque a amónia era essencial para a produão de fertilizantes e explosivos. Para além desta empresa havia mais duas nesta década, e na seguinte, que lideravam o mercado: a Oerlikon, já mencionada anteriormente, e Cominco do Canadá.¹⁵

A partir dos anos 50 o hidrogénio começou a ser produzido em grande escala a partir da gasificaão de carvão e de *steam reforming* do gás natural, visto ser mais barato, devido ao grande investimento nos hidrocarbonetos. No entanto, foi na mesma década que começou a exploraão espacial, especialmente dos EUA. Com isto, tornou-se necessário a utilizaão de células de combustível a hidrogénio e oxigénio de forma eficiente em ambientes a gravidade zero.²¹ Isto implicava que os eletrólitos não podiam ser líquidos de forma a evitar a formaão de bolhas. Assim, surgiu o desenvolvimento de células com eletrólitos de polímero sólido (SPE), o que criou a adicional vantagem de usar meios ácidos visto que os prótons possuem mais mobilidade dos que os íons hidroxilo da tecnologia alcalina.

No final dos anos 60, com a síntese de fluoropolímero-copolímero baseados em tetrafluoroetileno sulfonado, desenvolvido pela empresa estadunidense DuPont de Nemours, surgiu este material que ficou conhecido pelo nome de marca Nafion®. Apesar dos produtos baseados neste material terem sido desenvolvidos inicialmente para *fuel cells* foram testados para condições de elevada oxidaão durante longos períodos de tempo, o que os torna compatíveis para a eletrólise de água.¹⁵ A única limitaão do Nafion® é que apenas funciona a temperaturas inferiores a 100°C devido a limitaões mecânicas. Contudo, continua a ser o material SPE mais usado, visto terem uma elevada condutividade protónica equivalente 1 M de H₂SO₄ e elevada estabilidade química e mecânica e por ter água retida internamente. Atualmente, os SPE são chamados de membranas de membrana de troca protónica - PEM (*polymer electrolyte membrane*) visto que normalmente, numa célula PEM têm espessuras pequenas de 50 a 250 µm apesar de ainda serem sólidos. De acordo com literatura do início do milénio células SPE de eletrólise de água chegam a 80% de eficiência a 1 A/cm² a partir dos valores de HHV - *higher heating*

value, pelo menos à escala laboratorial.²² No entanto, devido ao meio ácido são necessários eléttodos do grupo de platinoides, ou seja metais nobres, visto serem os metais mais resistentes à corrosão.¹⁵

A tecnologia PEM é mais cara do que a alcalina, não só pelo uso de metais nobres mas também porque requiere mecanismos mais sofisticados e complexos. Por outro lado, estes eletrolisadores têm vantagens em condições anaeróbias pois são mais compactos, seguros, e mais eficientes.

Com a crise petrolífera dos anos 70 e 80, intensificou-se a procura de um novo vetor energético. O hidrogénio produzido em grande escala, a partir da eletrólise da água com PEM, tornou-se um potencial candidato.²³ No entanto, os custos associados ao facto de industrialmente não ser uma tecnologia madura, tornou-a incerta quando comparada com o processo industrial alcalino. Para além disto, a produoão de hidrogénio em massa a partir do metano tornou-se extremamente competitiva através de *steam reforming*. Com isto a última central de grande escala de eletrólise encerrou em 1992 que estava instalada na central hidroelétrica de Glomfjord na Noruega.¹⁵

Com a crescente preocupação da descarbonização do sistema energético o hidrogénio tornou-se a solução visto poder produzir energia sem qualquer emissão de CO₂ e acima de tudo se for produzido através de energias renováveis. Neste sentido a União Europeia criou vários suportes financeiros para se iniciar uma economia do hidrogénio no início dos anos 2000.²⁴ Isto levou à criação de parcerias público-privadas em tecnologia de hidrogénio e com células de combustível. Perspetiva esta que foi reforçada no Horizonte 2020.

1.4. Estado da Arte

Atualmente existem 3 tipos de eletrolisadores com rendimentos altos o suficiente para serem viáveis tecnicamente, mas em diferentes estados de desenvolvimento: Eletrolisadores Alcalinos; Eletrolisadores PEM (membrana de troca protónica ou membrana de eletrólito polimérico); e Eletrolisadores SO (óxidos sólidos). As características atuais de cada tecnologia podem ser vistas na tabela 1.1:

Tabela 1.1 Informações vários sobre os 3 tipos de eletrolisadores mais utilizados e desenvolvidos atualmente. (HHV - *higher heating value*) Fonte International Energy Agency³.

Tecnologia	Potência	Efficiência	Custo do Investimento Inicial	Tempo de Vida	Maturidade
Eletrolisador Alcalino	Até 150 MW	65 - 82% (HHV)	850-1 500 USD/kW	60 000-90 000 horas	Madura
Eletrolisador PEM	Até 150 kW (pilhas) Até 1 MW (sistemas)	65 - 78% (HHV)	1 500-3 800 USD/kW	20 000-60 000 horas	Início de mercado
Eletrolisador SO	Escala Laboratorial	85 - 90% (HHV)	-	~1 000 horas	Pesquisa e Desenvolvimento

Os eletrolisadores de óxidos sólidos funcionam a temperaturas muito elevadas e têm rendimentos muito baixos a tensões de apenas 1,07 V (o valor é inferior ao tabelado para a separação da água de 1,23 V devido à temperatura). Contudo, apesar de ter das melhores eficiências dos três, como é

uma tecnologia muito recente, ainda precisa de muitos desenvolvimentos para se tornar comercial, visto terem tempos de vida baixos.^{3,25}

Os alcalinos, talvez por serem uma tecnologia mais madura, possuem potências, eficiências e tempo de vida superiores aos de PEM e de SO. Contudo, assim que os PEM tiverem mais massificados poderá haver uma aproximação aos alcalinos em relação a estes três aspetos. O custo poderá ser mais difícil de se aproximar aos alcalinos devido à necessidade de usar metais nobres nos elétrodos dos eletrolisadores PEM, o que pode ser evitado nos alcalinos.¹⁰

A grande diferença entre os eletrolisadores alcalinos e os de membrana protónica é que estes têm uma membrana permeável a protões, e aqueles a iões hidroxilo (OH⁻) (figura 1.1). Para além disso, os alcalinos só funcionam a pH muito alto (perto de 14), enquanto que os de membrana protónica funcionam em meios muito ácidos visto que apenas permitem a passagem de protões. Por isto, a separação da molécula da água ocorre em elétrodos diferentes, mas os produtos desta reação composta forma-se sempre nos mesmos elétrodos – o O₂ no ânodo e o H₂ no cátodo.

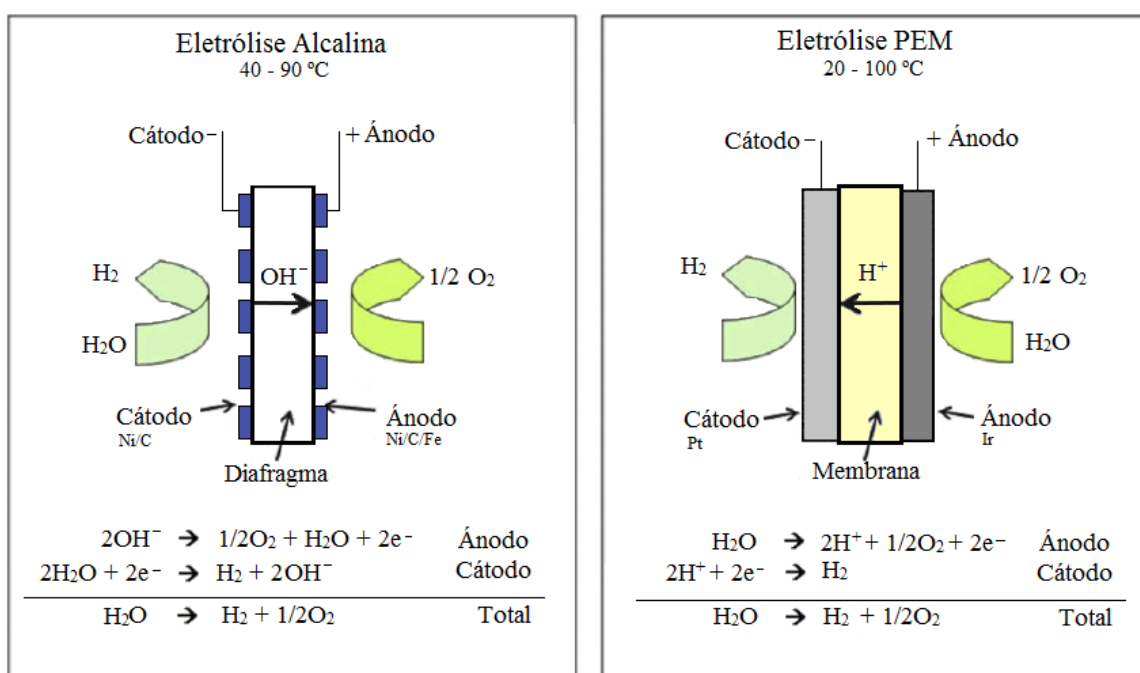


Figura 1.1 Princípios de funcionamento de eletrolisadores de água alcalino e PEM Fonte Carmo et al.²⁵

Nos eletrolisadores alcalinos costuma haver problemas de isolamento do diafragma que separa os gases, havendo uma passagem do oxigénio para o cátodo, reduzindo a eficiência do eletrolisador, porque reage com o hidrogénio no cátodo formando água novamente (ver Figura 1.1)¹³. Por outro lado, também há passagem de hidrogénio para a câmara de oxigénio, o que cria problemas de segurança, podendo haver o risco de explosão a partir de um certo limite.¹³ Outra desvantagem é a reduzida densidade de corrente causada pela grande resistência óhmica do diafragma e do eletrólito, o que em parte o torna responsável por as células não funcionarem a pressões muito elevadas.^{3,25}

As membranas PEM foram criadas para substituir os eletrólitos líquidos por sólidos fixos à membrana, que continua a servir como diafragma. Isto reduziu substancialmente os problemas que existem nos eletrolisadores alcalinos mencionados acima. Em contrapartida, como funcionam em meios muito ácidos, devido ao trânsito de protões, exigem materiais capazes de resistir à corrosão. Isto levou à necessidade de utilizar metais como a platina e irídio, que são muito dispendiosos.

O pH dos eletrolisadores alcalinos permite o uso de metais mais baratos.^{10,11} O níquel é um metal usado com frequência, normalmente num estado de óxido de níquel, ou em ligas com outros metais como o ferro ou molibdênio.²⁶

Como os eletrolisadores alcalinos são mais baratos e estão mais desenvolvidos, por serem os mais antigos, têm rendimentos globais maiores do que os de membrana protónica (tabela 1). Estes encontram-se limitados maioritariamente pelo custo e, por isso, continua a ser interessante analisar e desenvolver eletrolisadores alcalinos.²⁷

Adicionalmente, foram realizadas experiências com espumas metálicas para eletrolisadores alcalinos. Allebrod et al. usou uma espuma de uma liga de níquel-crómio para o cátodo e Ni-foam com uma cobertura de nano partículas de prata no ânodo, obtendo densidades de correntes elevadas a 22,5 wt% de KOH.²⁸ Este eletrolisador funcionou dentro de uma autoclave a 250°C e a 42 bar e obteve 1 A/cm² a um potencial de 1,5V (e 2 A/cm² a 1,75V) o que indica que o Ni-foam é capaz de funcionar em eletrolisadores a temperaturas e pressões elevadas.

Estas espumas metálicas podem ser feitas de várias formas e ter estruturas diferentes. Primeiro podem ser formadas através da injeção de gás diretamente no metal líquido, gás este que pode ser ar, azoto ou árgon.²⁹ Outro método é através de agentes de sopro que são adicionados à fundição. Com o calor, estes decompõem-se e libertam gás criando os poros da espuma final. Outro método utiliza ligas metálicas de sistemas eutécticos misturadas com hidrogénio. Estes sistemas possuem pontos de temperaturas de solidificação mais baixos do que qualquer um dos seus componentes separadamente. Aquelas misturas ao solidificarem aprisionam o gás em bolhas que precipita com a descida de temperatura criando assim a espuma. Por último, estas espumas podem ser criadas com misturas homogêneas de metais em pó e agentes de sopro. Ao aumentar a temperatura os agentes decompõem-se em gás e expandem-se criando as bolhas com a fundição do pó de metal.²⁹ Este método é o mais versátil e permite ser usado com muitos mais metais, como o níquel.³⁰ Quanto às estruturas estas podem ser de células abertas ou fechadas. Neste caso pretende-se usar células abertas de forma a que a solução permeie a estrutura.²⁹

Estudos recentes (Xing et al.¹¹) mostram que ao utilizar Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado, como eléctrodo, se consegue obter correntes que podem atingir as dos eléctrodos de metais nobres. Grande parte do objetivo desta dissertação concentrou-se em replicar parte dos resultados obtidos por Xing et al.¹¹ e analisar criticamente os resultados por eles obtidos relativamente ao Ni-foam e NiFe-P em meio alcalino. Contudo, o trabalho de Xing et al. também analisou em meio ácido, bem como outras eletrodeposições no níquel. No meio alcalino, foi testado a eletrodeposição de Ni-P e de NiFe-OH para além de NiFe-P. Esta última revelou-se a com melhores rendimentos ao obter densidades de corrente mais elevadas que Ni-foam, e do que qualquer uma das outras eletrodeposições, tanto na reação de evolução do hidrogénio (HER) como na do oxigénio (OER). Na OER, as eletrodeposições de NiFe-OH e NiFe-P ultrapassam RuO₂ em densidade de corrente, o que não se verificou na HER. No meio ácido, foi testado apenas Ni-P e NiFe-P para a HER obtendo resultados bem superiores ao do Ni-foam, mas ainda assim inferiores à platina (Pt/C). Em ambos os meios foi testada a durabilidade do NiFe-P excepto na OER ácida, o que resultou, nas três situações, na estabilidade do potencial a corrente constante durante 12 horas.

No entanto, existe muita informação que não foi disponibilizada no artigo em questão, nomeadamente a distância entre os eléctrodos, a área dos eléctrodos testada e alguns detalhes no método de eletrodeposição. Para além disto, comunicação com os autores mostrou-se infrutífera, e, por este motivo, as dúvidas tiveram de ser retiradas experimentalmente através de voltametrias cíclicas (CV) cronopotenciometria e microscopia eletrónica de varrimento (*scanning electron microscopy* – SEM).

2. Metodologia

2.1. Voltametria cíclica

Tal como Xing et al.¹¹, de forma a avaliar as várias amostras criadas, realizaram-se várias voltametrias cíclicas (CV). Como o nome sugere, isto implica varrer uma determinada gama de potenciais cujo intervalo é definido inicialmente, e observar graficamente a variação de corrente ao longo desse ciclo. Dependendo das tensões escolhidas o elétrodo de trabalho servirá como cátodo ou ânodo, e o contra elétrodo de platina o oposto. Averiguou-se o comportamento do Ni-foam puro e com NiFe-P, de forma a comparar a reação de evolução do hidrogénio (*Hydrogen Evolution Reaction* - HER) no cátodo e a do oxigénio (OER) no ânodo.

O resultado será uma curva fechada com dois picos, um oxidativo e outro redutivo, dependendo de a tensão está a aumentar ou a reduzir, respetivamente. O formato destes picos variam muito dependendo dos vários materiais usados. Na zona do pico positivo é maximizada a reação de oxidao³¹, havendo uma grande produção de oxigénio a partir do o hidróxido; e o reverso no pico negativo (redutivo). Isto é visível na figura 2.1 que é um exemplo de um CV obtido da OER.

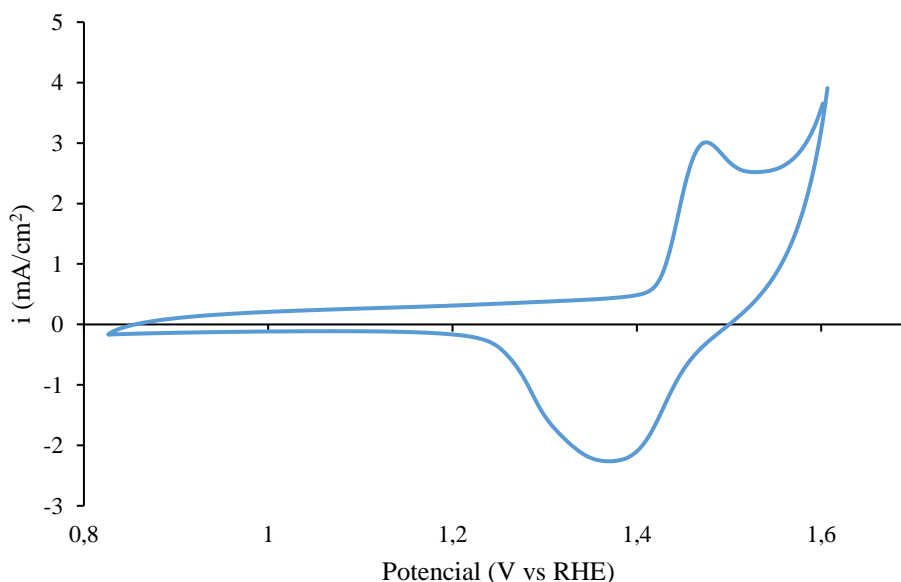


Figura 2.1 Exemplo de um CV obtido para a OER.

Como se pode ver o pico positivo é seguido por uma nova subida da corrente a potenciais maiores. Este ligeiro pico, é indicativo da irreversibilidade da reação, por outras palavras, quanto menos proeminente o pico mais irreversível é a reação.³¹ Na HER ocorre a tensões negativas e já não existe nenhum tipo de pico, apresentando apenas uma curva descendente, e os CVs criados mostram um retorno dos pontos obtidos pelo mesmo caminho como se pode ver na figura 2.1.

Os testes foram realizados utilizando uma célula de três-eléttodos com 10 cm de diâmetro, usando Ni-foam como elétrodo de trabalho, uma rede de platina como contra elétrodo, e um elétrodo de Ag/AgCl como referência. Quase todos os potenciais dos resultados e gráficos que se seguem estão convertidos em função de um elétrodo de referência de hidrogénio reversível (*reversible hydrogen electrode* - RHE), que foi calculado através da equação 1.¹¹

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,197 + 0,059 * pH \quad (1)$$

Onde E_{RHE} é o potencial do eléttrodo reversível de hidrogénio e $E_{Ag/AgCl}$ o do eléttrodo de Ag/AgCl usado nas mediões, e o pH do eletrólito.

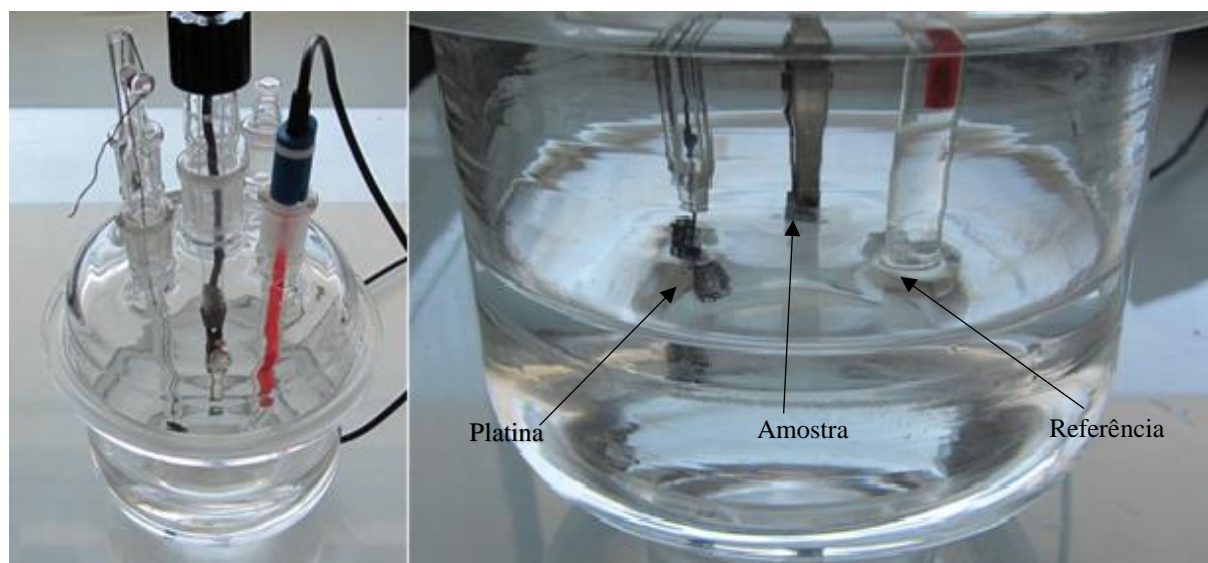


Figura 2.2 Montagem da célula de 3 eléttodos com o contra eléttrodo de platina à esquerda, eléttrodo de trabalho no centro e o de referência na outra abertura à direita. Esta disposião apenas foi possível devido ao formato do equipamento disponível, estando o eléttrodo de referência e o contra eléttrodo a 1,5 cm do eléttrodo de trabalho. À direita uma aproximaão à linha da soluão, onde estão submersos os 3 eléttodos.

Para regular o procedimento foi necessário um potenciostato, que foi o *Autolab* da *Metrohm* com o *software* NOVA 2.1. A soluão para a eletrólise continha 1 M de KOH e a montagem pode ser vista na figura 2.2. Para cada um dos eléttodos foi feita uma voltametria cíclica em escada (*CV-staircase*) entre -0,3 V a 0 V (V vs. RHE) para a HER e entre 1 a 1,7 V (V vs. RHE) a uma velocidade de varrimento de 5 mV/s durante 10 ciclos. O número de ciclos foi feito para garantir que a soluão ficava saturada ou de H₂ ou de O₂, de forma a comparar com os resultados de Xing et al.¹¹

2.2. Análise morfológica dos filmes por microscopia de varrimento eletrônico (SEM)

Para averiguar a estrutura do Ni-foam foi utilizado microscopia eletrónica de varrimento . Para utilizar este método sacrifica-se a amostra em questão visto necessitar de ser preparada com outras substâncias. No caso de amostras metálicas, isola-se o contacto com a terra com uma fita de carbono onde as amostras ficam coladas. Após isto, é necessário aplicar finas camadas de algum metal nobre, como platina ou ouro, de forma a não ocorrer dispersão eletrónica e aumentar a resoluão.

2.3. Estabilidade de filmes por cronopotenciometrias

Para o estudo da durabilidade dos eléttodos usados, realizaram-se várias cronopotenciometrias. Tal como foi feito por Xing et al.¹¹, foi mantida a corrente a 10 mA/cm², bem como no mesmo valor negativo, de forma a analisar a estabilidade do potencial da OER e da HER respetivamente. Estas foram realizadas utilizando o mesmo material que as voltametrias cíclicas.

2.4. Revestimento do Ni-foam com NiFe-P

Foi decidido revestir o Ni-foam com fosfato de níquel-ferro, visto que segundo Xing et al.¹¹, é mais eficiente do que níquel puro e com valores mais próximos de catalisadores de metais nobres, como Pt/C e RuO₂¹². Pode também ser usado eficientemente para ambos os eléttodos, ou seja, tanto com cátodo como com ânodo.

Tal como foi realizado por Xing et al., antes da deposio, o níquel foi submerso durante alguns segundos numa soluo de 2 M de HCl, de forma a remover os óxidos que potencialmente se encontram na superfície. De seguida, foi lavado ultrasonicamente com etanol e água destilada, durante 280 segundos em ambas, para remover resíduos da superfície. Para a deposio foi utilizada novamente uma célula de três-eléttodos com *Nickel Foam* como eléttodo de trabalho, uma rede de platina como contra eléttodo e um eléttodo de Ag/AgCl como referência. Para regular o procedimento foi necessário um potenciostato, que foi novamente o *Autolab* da *Metrohm*. A soluo utilizada continha dissolvida 0.0375 M NiSO₄.7H₂O, 0.0125 M FeSO₄.7H₂O, 0.5 M NaH₂PO₂ e 0.1 M NaOAc em água destilada. O NiFe-P foi então eletrodepositado através de uma CV entre -1 e -0.3 V (vs Ag/AgCl) a uma variao de varrimento de 5 mV/s durante 15 ciclos. Finalmente, a amostra foi suavemente lavada com água destilada e seca.

2.4.1. Efeito da Soluo

Foi analisado se a soluo para a eletrodeposio de NiFe-P poderia ser reutilizada para várias amostras, visto que o volume utilizado para cada uma é grande (200 mL), devido ao formato do equipamento usado. Foi reutilizada uma mesma soluo para a criao de 5 amostras diferentes de 0,25 cm² de NiFe-P, numeradas de 1' a 5'. Foi analisada a voltametria cíclica de cada uma delas de forma a observar diferenças da corrente ao longo do tempo. Assumiu-se que quanto maior a corrente, maior seria a eletrodeposio. Dos 15 ciclos que a eletrodeposio inclui foram analisados entre as 5 amostras o 1º, o 5º, o 10º e o 15º. A figura 2.3 compara o 15º ciclo do tratamento das 5 amostras. Os gráficos dos outros ciclos podem ser vistos nos anexos (figuras 6.1 a 6.3), sendo semelhantes entre eles em vários aspetos.

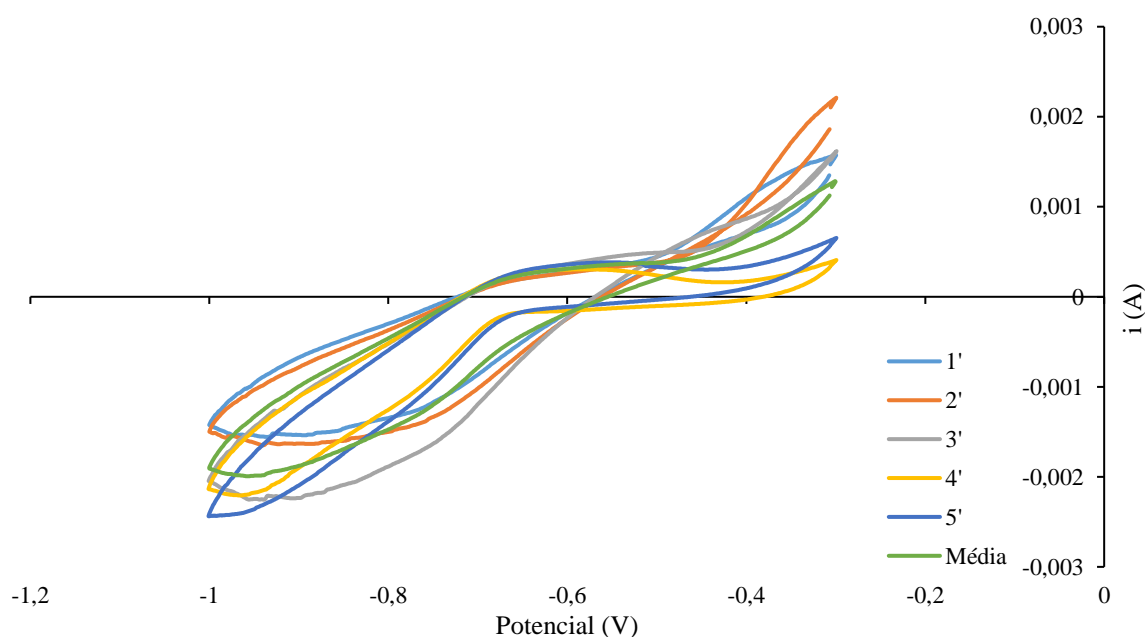


Figura 2.3 Voltametria cíclica da eletrodeposio de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no último ciclo.

As tensões do extremo da reação a -0,3V e -1V apresentam pontos de referência que podem ser comparados. A -1V nota-se um aumento da corrente em módulo gradual e por ordem das eletrodeposições que foram feitas. O mesmo pode ser verificado nos outros ciclos nas figuras em anexo. Os pontos a -0,3V surgem numa ordem diferente da anterior, mas constante em todos os ciclos, tirando no último, pela ordem de maior corrente para a menor: 3', 2', 1', 5', 4'.

Apesar de haver alguma regularidade entre as amostras, a diferença das correntes obtidas varia muito, mesmo quando se observam os resultados em densidade de corrente, como pode ser visto na figura 2.3. Para desenhar estes gráficos, a área usada para calcular a densidade foi estimada através da diferença de cor que se obtém após o tratamento, como se pode ver na fig. 2.4. Tem-se para a amostra 1': 0,3 cm²; amostra 2': 0,35 cm²; amostra 3': 0,5 cm²; amostra 4': 0,55 cm²; amostra 5': 0,55 cm² (sempre com 0,5 cm para a base, e com altura variável).

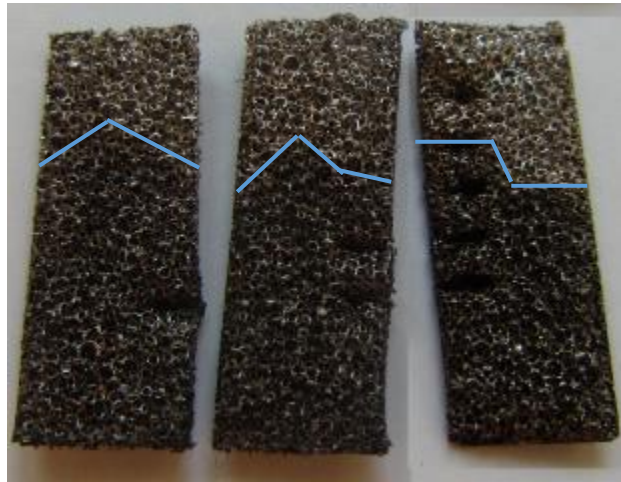


Figura 2.4 Três amostras diferentes de 0,5 cm de largura de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado na zona inferior.

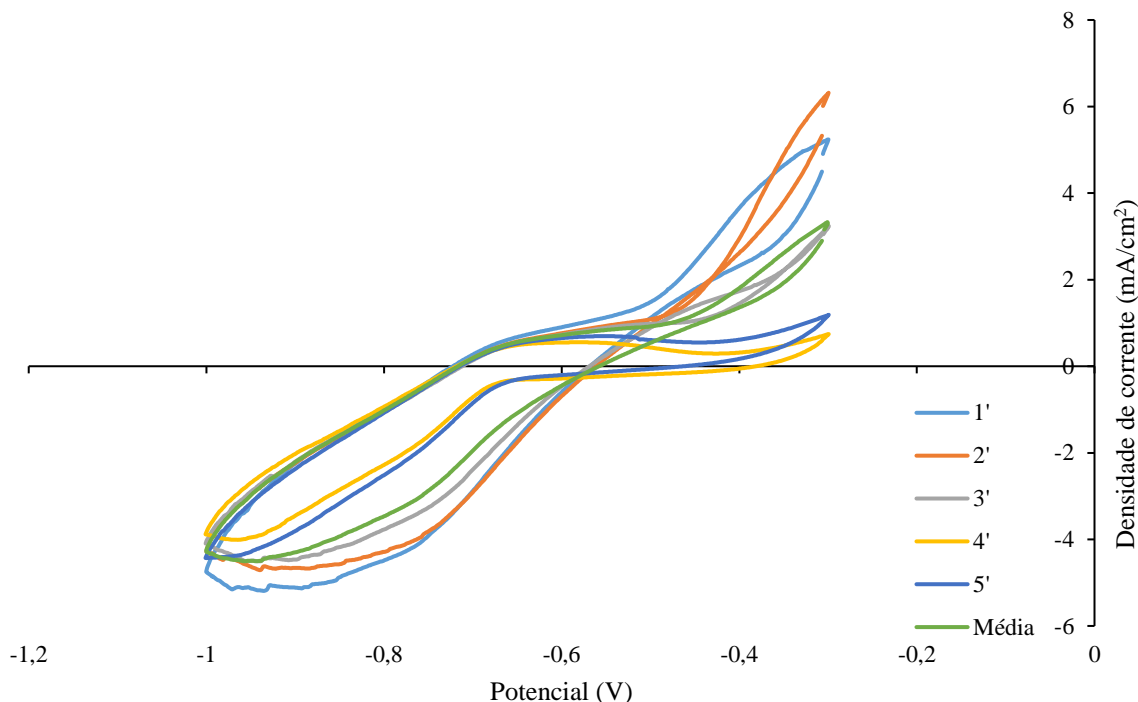


Figura 2.5 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no último ciclo, em função da área eletrodepositada estimada.

Agora, em densidade de corrente (fig. 2.4), o ponto a -1V torna-se mais estável mas o a -0,3V mais irregular, chegando a haver uma diferença de mais de 6 vezes entre o valor mais baixo e o mais alto, não havendo uma correlação direta entre a ordem das eletrodeposições feitas e o que se encontra disponível na solução. Em todos os ciclos (em anexos figuras 6.4 a 6.6) obtemos neste ponto a mesma ordem decrescente de corrente: 2', 1', 3', 5' e 4', o que indica que nas últimas eletrodeposições a corrente é menor. Isto também é visível no resto da curva em corrente negativa, onde a linha inferior do ciclo se aproxima mais da superior à medida que a solução está mais usada.

Calcular o consumo molar de Ni, Fe e P dos solutos através dos eletrões em circulação também se torna inviável, porque apesar do processo ocorrer eletricamente, parte da deposição ocorre pelo processo eletrolítico chamado electroless³², e ainda ocorre algum precipitado não identificado.

Por estes motivos, não é recomendável reutilizar-se a solução, mesmo com amostras menores do que 1 cm². Mais testes com amostras maiores poderão chegar a uma conclusão mais definitiva, mas estes resultados iniciais já indicam que não é apropriado.

3. Resultados

3.1. Ni-foam

A morfologia do material utilizado foi analisada através de microscopia eletrônica de varrimento. Para além disso, foi comparada a estrutura base do *Ni-foam* usada neste trabalho com a estudada por Xing et al.¹¹ como se vê na figura que se segue.

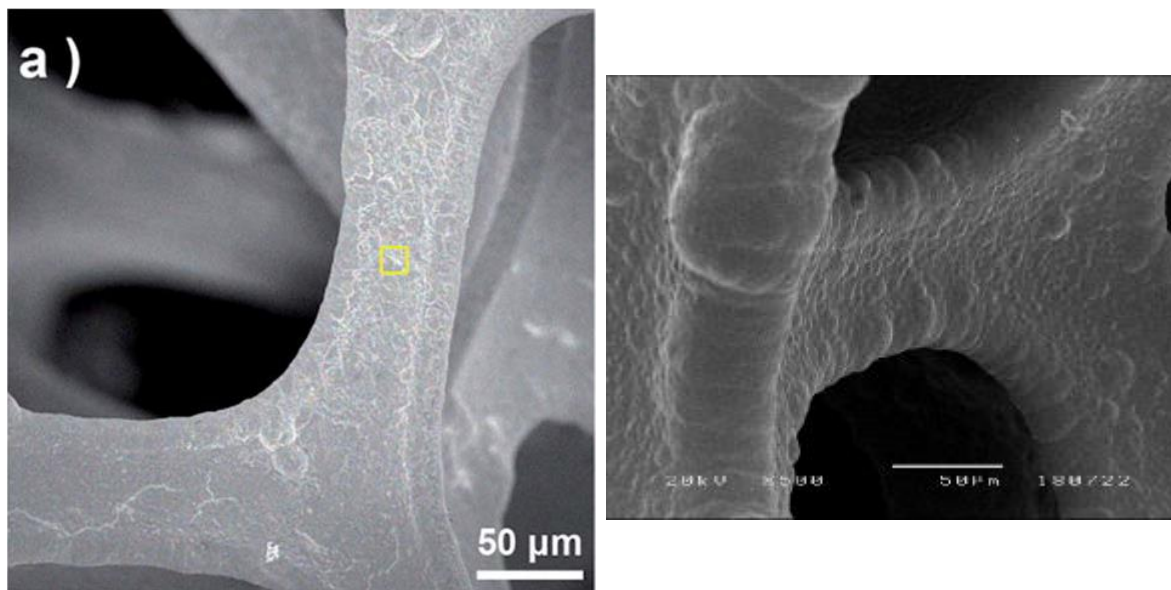


Figura 3.1 À esquerda a SEM duma amostra de *Ni-foam* com NiFe-P eletrodepositado do artigo de Xing et al.¹¹, e à direita uma amostra do *Ni-foam* usado nesta dissertação. Ambas as imagens estão dimensionadas para estarem à mesma escala.

Apesar de a imagem de Xing et al.¹¹ o NiFe-P já está a eletrodepositado (não reportaram imagens antes de deposição), é clara a diferença entre as duas estruturas de *Ni-foam*. A utilizada por Xing et al.¹¹ é mais lisa e fina, principalmente nas extremidades ou arestas, enquanto que na utilizada neste trabalho a zona das extremidades é mais volumosa e arredondada, o que torna a zona central mais côncava. A partir daqui existe uma grande incerteza quanto à área de superfície em contacto com o eletrólito. Para além de que a própria diferença de estrutura poderá causar outras diferenças nos vários testes e procedimentos que se seguirão.

A análise SEM também permite ver que os poros das amostras utilizadas neste trabalho não são todos iguais, pois têm tamanhos e rugosidades diferentes. Por este motivo, haverá diferenças entre as várias amostras, visto que a área de superfície não será sempre a mesma (figuras 3.2 a 3.4)

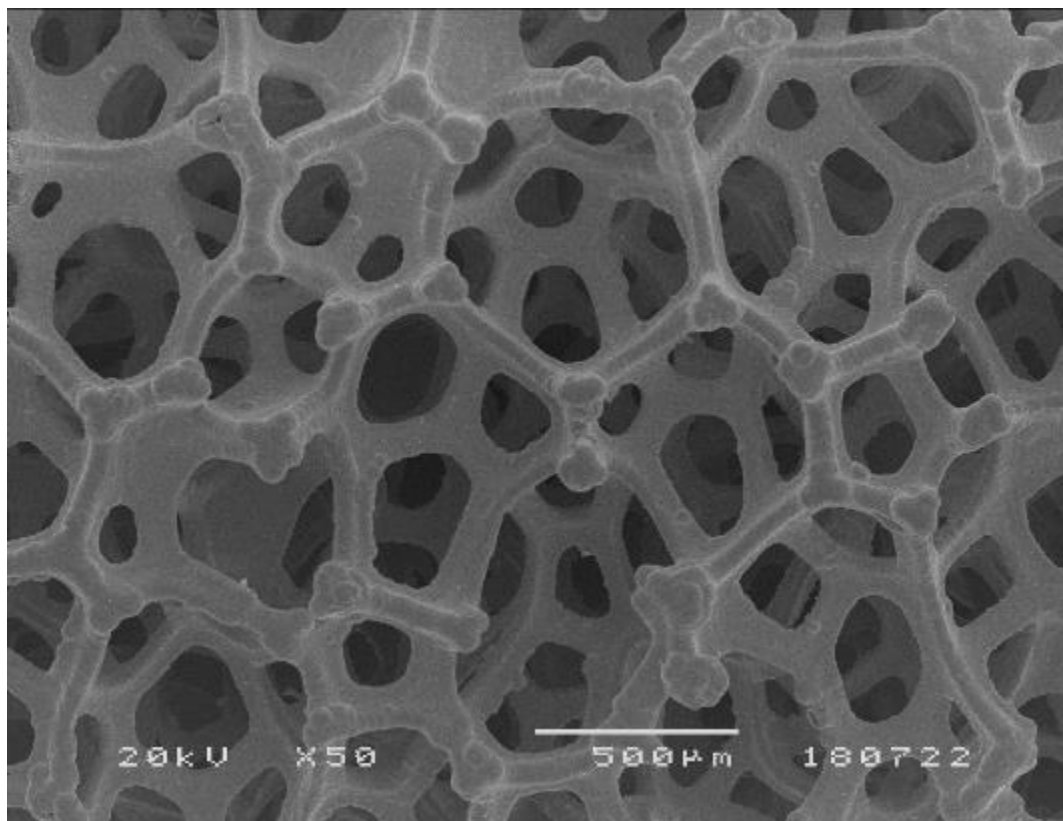


Figura 3.2 Imagem SEM do Ni-foam utilizado com uma ampliação de x50.

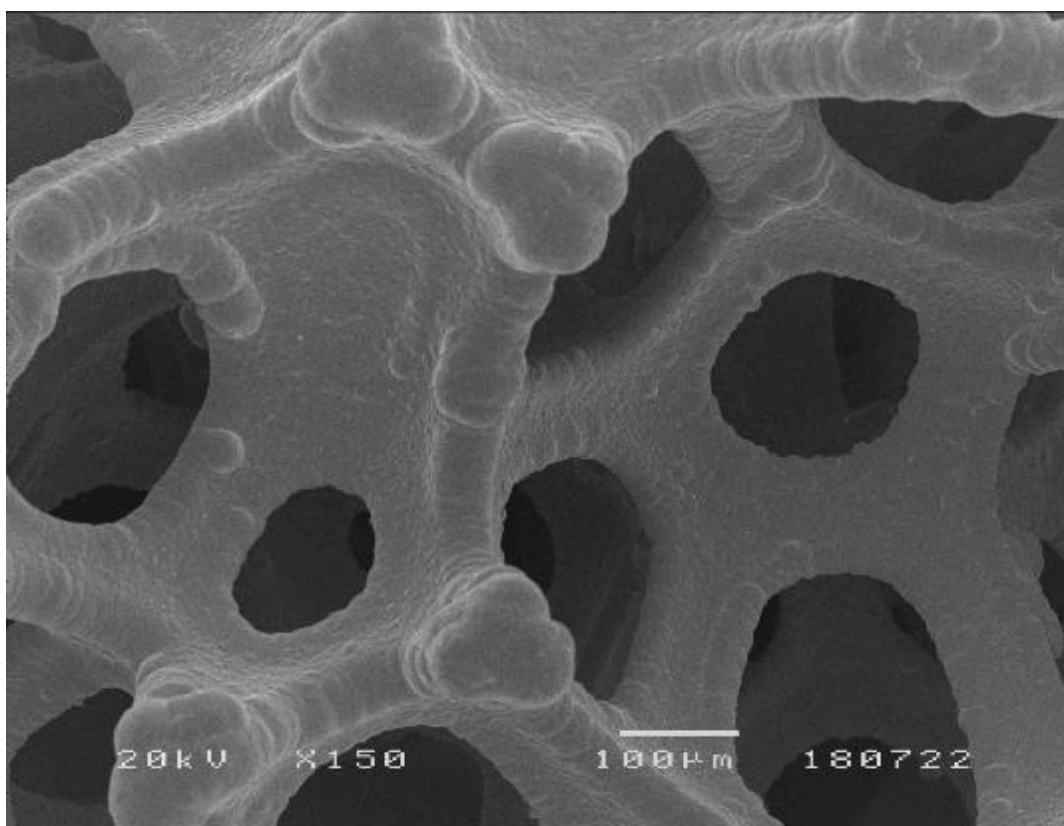


Figura 3.3 Imagem SEM do Ni-foam utilizado com uma ampliação de x150

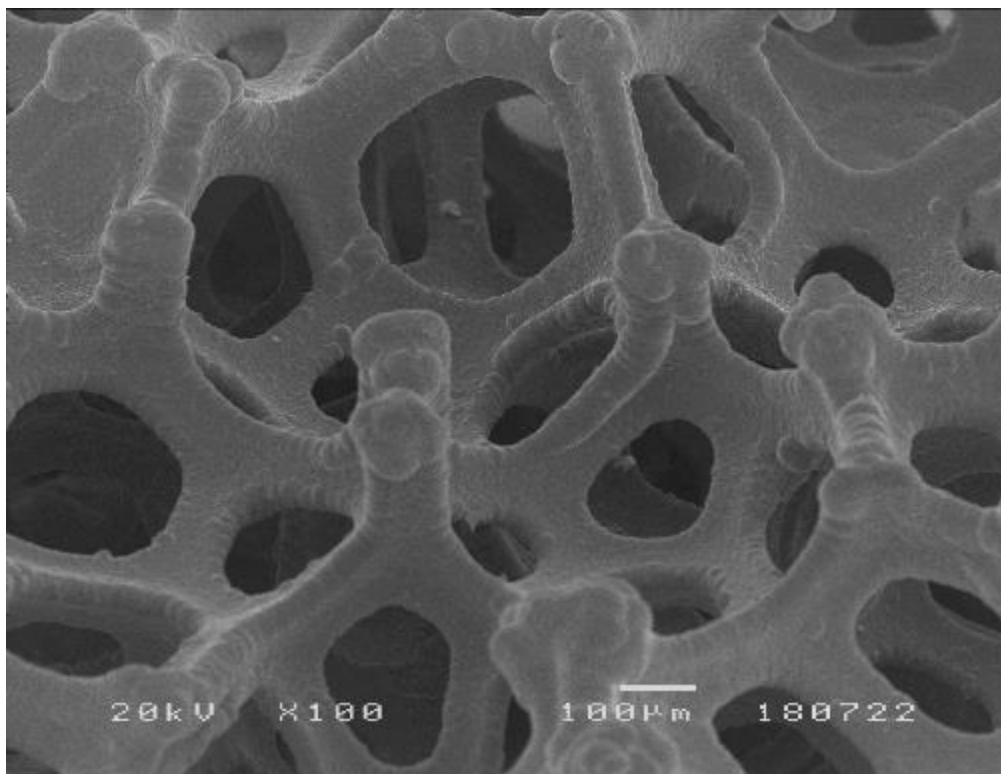


Figura 3.4 Imagem SEM do Ni-foam utilizado com uma ampliação de x100 com um ângulo e zona diferentes.

3.1.1. Voltametrias

No artigo aparenta que a área usada foi de 1 cm², como pode visto na imagem que se segue. Os resultados de Xing et al.¹¹ como foram apresentados em densidade de corrente parecem suportar isso.



Figura 3.5 Eletrodeposição de NiFe-P em Nickel-foam antes e depois, visível na Figura S1 de Xing et al.¹¹

Foi testada a reação de evolução do hidrogénio (*Hydrogen Evolution Reaction* - HER) no cátodo e a do oxigénio (OER) no ânodo em 2 áreas diferentes: primeiro de 1 cm² e depois a mais pequena possível, de 0,04 cm². Ambas as áreas foram testadas para Ni-foam (e posteriormente para o NiFe-P). No entanto, para comparar com os resultados de Xing et al.¹¹, foi apenas considerada a face frontal como foi feito nesse artigo. Devido às baixas voltagens, e à distância entre os vários eléctodos, e ainda com a grande quantidade de solução (200 mL devido ao formato do recipiente), os valores de corrente encontravam-se muito baixos para áreas de 1 cm². Os valores obtidos com a de 0,04 cm² já se aproximam mais dos valores da bibliografia. Após 3 ou 4 ciclos já se verificava estabilidade nos ciclos seguintes, o que não surpreende, visto que os valores de saturação de cada um dos gases em água é baixo (H₂: 0,78 mmol/L e O₂: 1,30 mmol/L)³¹.

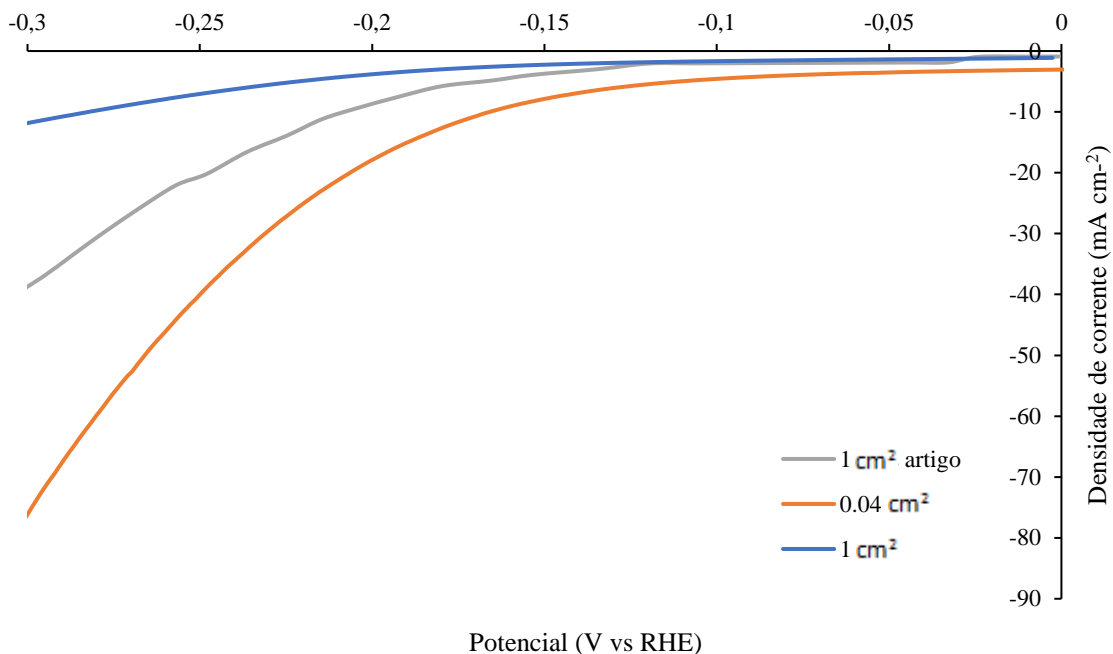


Figura 3.6 Voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio (HER) em Ni-foam e resultado de Xing et al.¹¹

Neste caso, os valores da amostra mais pequena chegam mesmo a ultrapassar os obtidos por Xing et al.¹¹ Contudo, o de 1 cm² encontra-se muito longe desse resultado, o que pode indicar que a grande diferença estrutural entre os dois *Ni-foams* (visível nos SEMs) poderá levar a resultados muito diferentes.

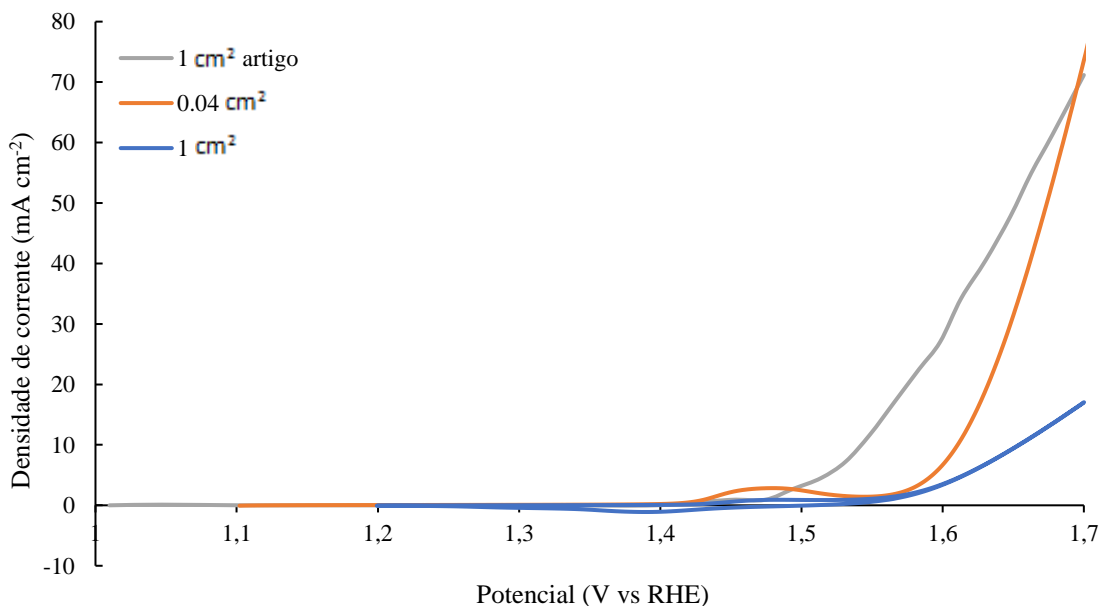


Figura 3.7 Voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio (OER) em Ni-foam e resultado de Xing et al.¹¹

Os valores de potencial dos gráficos anteriores foram calculados usando a equação 1, com um valor medido de pH de 13,79.

Os resultados das amostras de $0,04 \text{ cm}^2$, apesar de apresentarem alguma corrente, deviam ser zero ao potencial de 0 V . No entanto a conversão em densidade de corrente aumenta esse erro de medição para -2.5 mA/cm^2 , como é visível no gráfcico acima.

Verifica-se uma maior aproximação dos valores de corrente obtidos de Ni-foam com os da bibliografia ao utilizar a área mais pequena de $0,04 \text{ cm}^2$, que chega até a ultrapassar os valores de Xing et al.¹¹. No entanto, a área de 1 cm^2 , semelhante à usada nesse artigo, tem valores de corrente muito inferiores. Esta diferença poderá também dever-se à diferença das distâncias entre os eléttodos, que não podem ser comparadas com as distâncias de Xing et al.¹¹, visto não serem mencionadas. No caso da OER, apenas os valores próximos de $1,7 \text{ V}$ ultrapassam os da bibliografia.

3.1.2. Replicabilidade

Apesar de se saber que a estrutura do *Ni-foam* não é constante, é necessário avaliar se se podem replicar as voltametrias cíclicas, nesse sentido, foram feitas e testadas 5 amostras de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$, ou seja, $0,25 \text{ cm}^2$. Na reação de HER foi analisado o valor mais baixo da corrente das várias amostras a $-0,4 \text{ V}$. No caso da reação do oxigénio (OER) foram analisados 2 picos correspondentes à reação de formação de oxigénio (pico positivo) e da reação inversa onde há algum O_2 que se converte em OH^- . Como esses picos são difíceis de percecioner nos gráfcicos anteriores, pode ver-se um exemplo no gráfcico 3.8 que se segue.

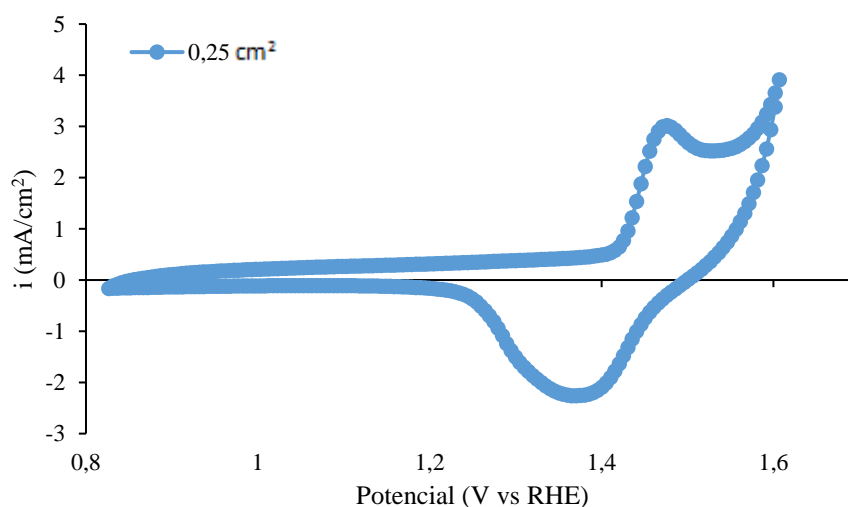


Figura 3.8 Voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Oxigénio (OER), para uma amostra de Ni-foam de $0,25 \text{ cm}^2$.

Os valores de tensão obtidos para os pontos da HER foram constantes para cada amostra, enquanto que no caso da OER variam ligeiramente ao longo dos ciclos. Para cada amostra foram feitos os mesmos 10 ciclos mencionados antes e estão registados os valores de picos para o primeiro, quinto e décimo ciclo, como se pode ver nas tabelas 3.1 a 3.3. Nestas estão também representados as médias destes valores e os respetivos desvios padrões

Tabela 3.1 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).

HER a -0,4V (V vs. RHE)	Ciclo	Amostra Ni-foam					Média	σ
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a		
i (mA/cm ²)	1	-55,69	-38,17	-39,11	-44,90	-52,23	-46,02	7,79
	5	-46,64	-35,79	-41,75	-43,85	-49,39	-43,48	5,18
	10	-45,01	-36,78	-44,31	-44,18	-49,46	-43,95	4,56
V (V)	todos	-0,4002	-0,3996	-0,4019	-0,3998	-0,4002	-0,4003	0,0009

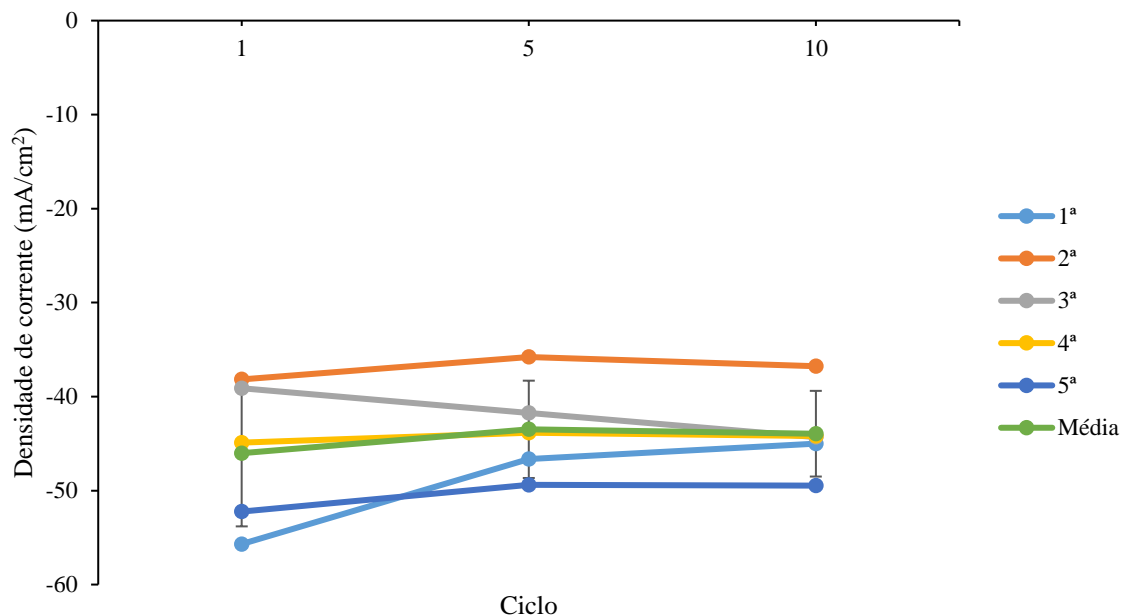


Figura 3.9 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).

Estes primeiros resultados mostram uma grande diferença a nível da corrente obtida, chegando a haver uma diferença de 25,6% entre o valor mais baixo e o mais alto no 10^o ciclo.

Os valores para a OER têm potenciais variáveis como foi dito anteriormente.

Tabela 3.2 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente 0,46 V, o que corresponde a -1,47 V (V vs. RHE).

OER pico positivo	Ciclo	Amostra Ni-foam					Média	σ
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a		
i (mA/cm ²)	1	2,26	1,46	1,39	1,31	2,51	1,79	0,56
	5	2,50	1,95	1,64	1,74	2,69	2,10	0,47
	10	2,83	2,44	1,95	2,10	3,01	2,47	0,46
V (V)	1	1,48	1,48	1,49	1,47	1,49	1,48	0,01
	5	1,47	1,46	1,47	1,46	1,47	1,47	0,01
	10	1,47	1,46	1,47	1,46	1,47	1,46	0,01

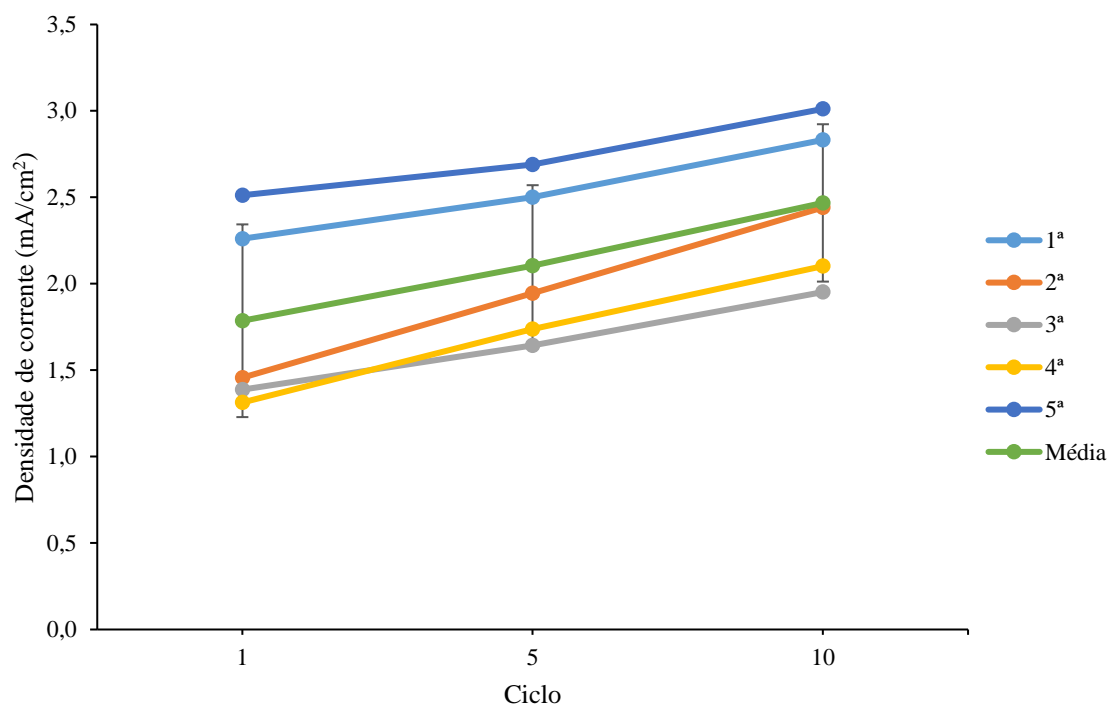


Figura 3.10 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,46 V, o que corresponde a -1,47 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Oxigénio para amostras de Ni-foam de 0,25 cm².

Desta vez, no caso da OER, a diferença no 10º ciclo é de 35,2% e novamente nem todos os pontos se encontram dentro do desvio padrão calculado.

O pico negativo que surge apenas na descida da tensão aplicada, apesar de não representar formação de O₂, também precisa de ser analisado, porque permite averiguar a alteração dos ciclos ao longo do tempo, servindo também como referência para testes que se seguirão.

Tabela 3.3 Valores de corrente de 5 amostras de Ni-foam de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente 0,38 V, o que corresponde a 1,39 V (V vs. RHE).

OER pico negativo	Ciclo	Amostra Ni-foam					Média	σ
		1ª	2ª	3ª	4ª	5ª		
i (mA/cm ²)	1	-0,87	-0,82	-0,83	-0,71	-0,95	-0,84	0,09
	5	-1,47	-1,23	-1,14	-0,99	-1,98	-1,36	0,39
	10	-1,67	-1,44	-1,30	-1,13	-2,26	-1,56	0,44
V (V)	1	1,41	1,41	1,42	1,40	1,39	1,41	0,01
	5	1,40	1,40	1,40	1,39	1,37	1,39	0,01
	10	1,40	1,40	1,40	1,39	1,36	1,39	0,01

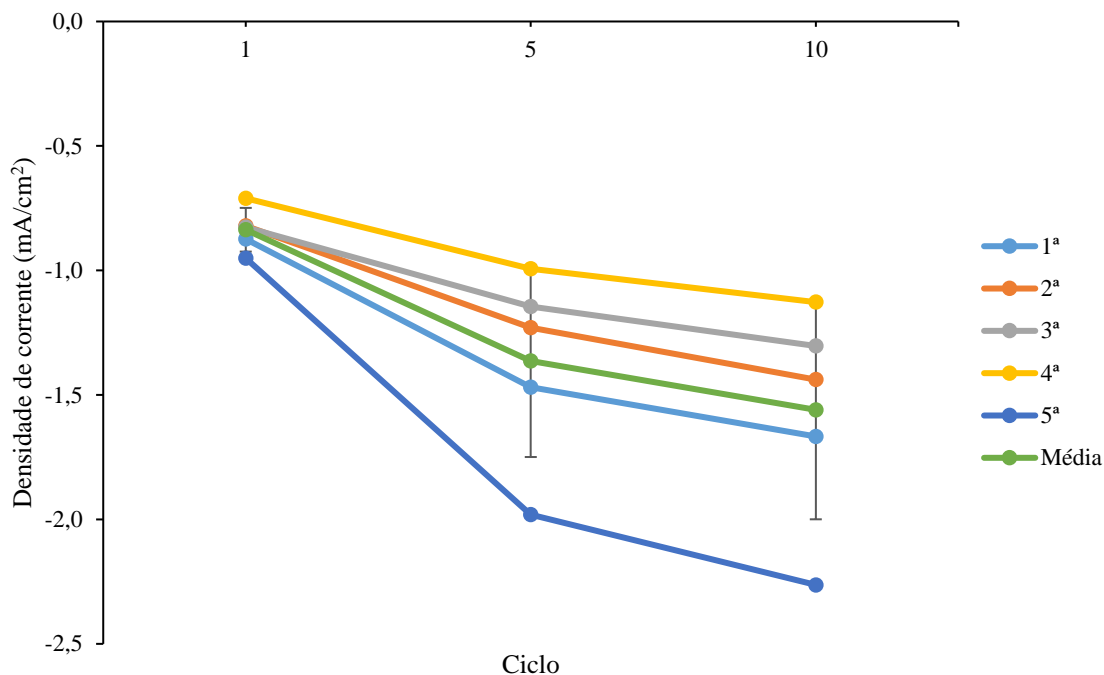


Figura 3.11 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,38 V, o que corresponde a 1,39 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Oxigénio para amostras de Ni-foam de 0,25 cm²

As diferenças no caso das reações de evolução do oxigénio (OER) do Ni-foam continuam a ser significativas, tal como nas do hidrogénio. No caso do pico negativo existe 35,2% de diferença entre o valor mais baixo e o mais alto do 10º ciclo.

Agora vê-se com mais clareza que a 5ª amostra se encontra sempre fora dos limites dos desvios padrões e é a maior causa das diferenças percentuais, visto ser sempre responsável por ser o maior valor em módulo, tanto na reação de HER como na OER. Se se fizer os mesmos cálculos excluindo os valores da 5ª amostra, obtém-se pela mesma ordem apresentada anteriormente as diferenças de 18,29% na HER e 31,1% e 32,34% nos picos da OER (no Ni-foam).

As diferenças entre as várias amostras continuam a ser significativas. Como foi visto anteriormente o impacto das áreas de contacto influencia estes resultados. Aqui, a maior causa destas diferenças foi causada pela linha de água da solução na sua adesão às amostras, como pode ser visto na figura que se segue.

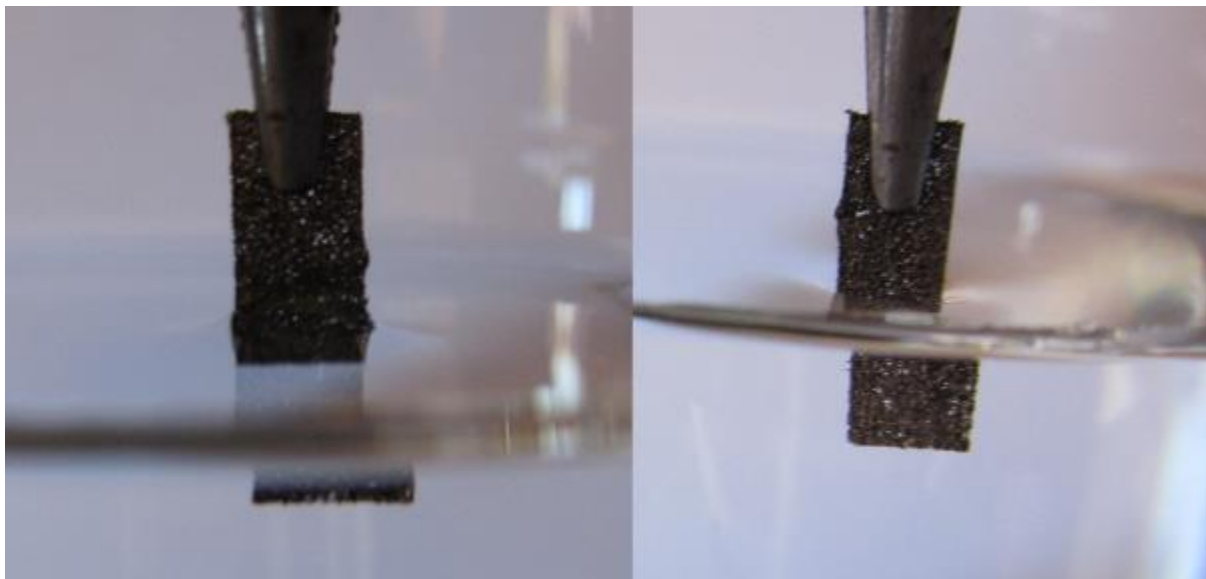


Figura 3.12 Na imagem da direita vê-se o momento inicial da submersão de uma amostra de 0,5 cm de largura e  esquerda a alteração da linha da água e do menisco após alguns segundos.

Passado pouco tempo de submergir uma amostra, o menisco sobe, devido à adesão da água com a amostra. Isto torna difícil averiguar a área submersa, porque a amostra fica molhada internamente acima da linha visível na imagem da esquerda. Isto acontece porque a água sobe por dentro dos poros das amostras e de forma inconstante de amostra para amostra, visto que as porosidades não são exatamente as mesmas de uma para outra. Como as amostras são pequenas, estima-se que esta diferença pode chegar a um extra de 40% da área pretendida. Uma forma de evitar este erro seria utilizar amostras maiores, mas devido à insuficiência de amostras de *Ni-foam*, estas não podiam ser feitas de tamanhos maiores para tornar este erro desprezvel. reas de superfície por volta de 2x2 cm² serão suficientes para minimizar a área submersa, visto que num formato em “L” a zona não submersa onde o crocodilo agarra apenas precisa de 0,5 cm de largura, como se pode ver na figura 3.13.



Figura 3.13 Amostra de Ni-foam de 2x2 cm² com a zona onde o crocodilo agarra com 0,5 cm de largura.

3.1.3. Variabilidade dos ciclos com o tempo

Como já se notou em apenas 10 ciclos dos CVs (voltametria cíclica) expostos acima, existe uma variabilidade ao longo do tempo nestes ciclos, que poderá estar associada a saturação da solução com oxigénio ou hidrogénio¹¹, podendo também estar dependente de alguma alteração da superfície das amostras. De forma a analisar este comportamento, foram feitas nas mesmas condições acima mencionadas as mesmas voltametrias mas com períodos longos, ou seja, centenas de ciclos, numa amostra de 0,25 cm². No caso do HER realizaram-se 2000 ciclos e do OER 1000, o que corresponde a 23h e 21h respetivamente. A diferença do número de ciclos entre cada uma das reações tem apenas a ver com o número de pontos de cada ciclo, que é maior na reação de evolução do oxigénio visto ter um intervalo maior. Por isto, esta teve um número menor de ciclos, de forma a manter uma boa resolução dos picos procurados.

Foi escolhida apenas uma amostra para fazer estes testes. No entanto, para verificar se os resultados são constantes, foram feitas 2 repetições para a mesma, na HER, bem como na OER. No caso dos resultados do oxigénio, o valor da tensão dos picos não é constante apesar de serem valores próximos. Estes valores e os correspondentes de corrente podem ser consultados nos Anexos nas tabelas 6.1 a 6.5.

É importante mencionar que houve uma ligeira variação do pH, que foi medida ao longo destes testes de centenas de ciclos. Quando uma nova solução de 1M KOH era feita, registava-se um pH de aproximadamente 13,80. Por motivos práticos laboratoriais, nem sempre era possível medir o pH porque o equipamento não se encontrava disponível. Por este motivo, o pH não foi sempre medido nas outras experiências. Nestes testes longos, tanto nas HER como nas OER, media-se no início um pH entre 13,90 e 13,95, obtendo-se sempre no final um pH de 14,05. A alteração do pH não é surpreendente devido ao consumo de água, tornando maior a concentração de iões de OH⁻ oriundos do KOH, simplesmente pela redução do solvente.

As duas figuras que se seguem são relativas à HER, e pode ver-se que a magnitude da corrente decresce ao longo do tempo, sendo mais significativo à tensão constante de -0,4 V vs. RHE.

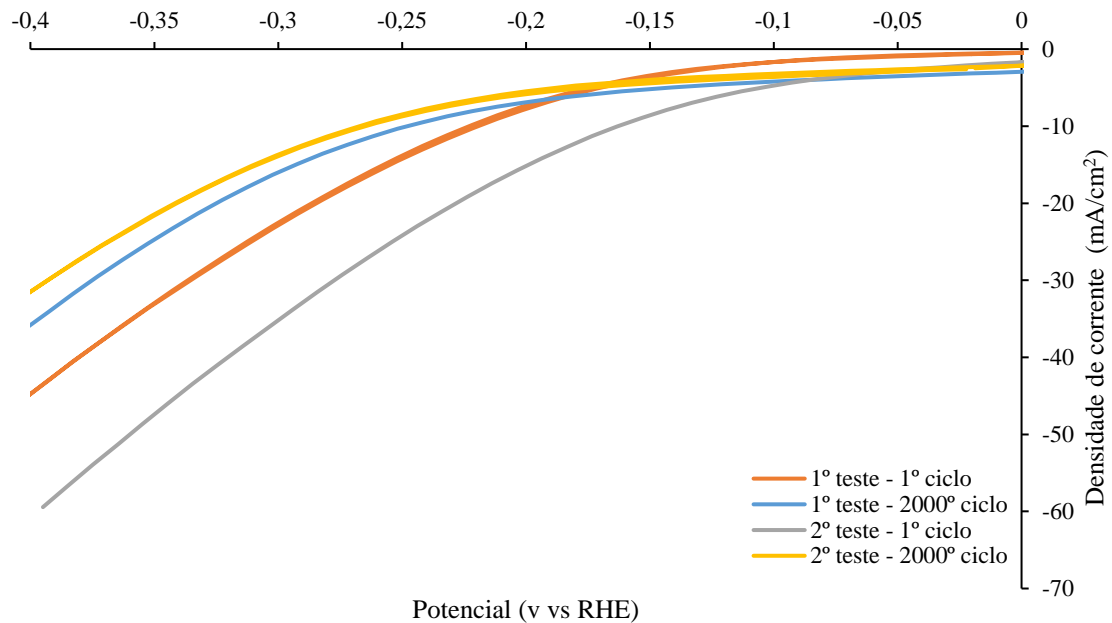


Figura 3.14 Comparação do 1º ciclo e do 2000º ciclo de dois conjuntos de voltmetrias cíclicas de aproximadamente 23h da HER de uma amostra de Ni-foam de 0,25 cm².

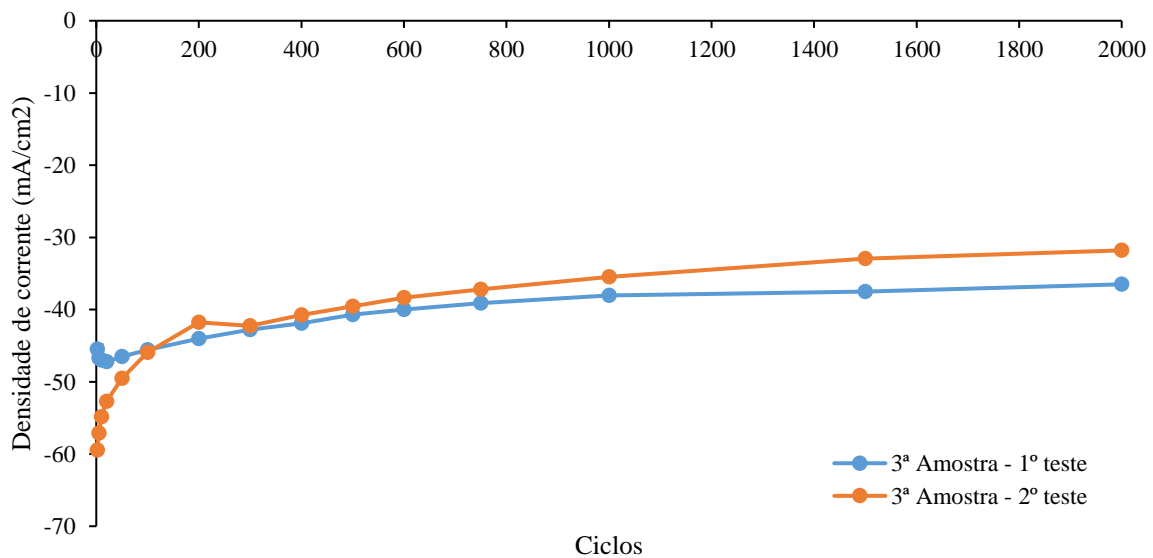


Figura 3.15 Dois testes da variabilidade de corrente da 3ª amostra de Ni-foam de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver valores na tabela 6.1.

Existe uma ligeira variação dos valores de estabilização entre os dois testes, que pode apenas depender da pequena variação de submersão da amostra mencionada anteriormente. Apesar da incerteza, é clara a normalização do comportamento ao longo do tempo (e dos ciclos). Os ciclos iniciais são mais inconstantes, sendo visível que no primeiro teste houve um decréscimo e no segundo teste um incremento inicial. O pico existente no ciclo 200 do segundo teste deveu-se a uma oscilação na superfície no momento de recolha de uma pequena amostra de solução para medição de pH.

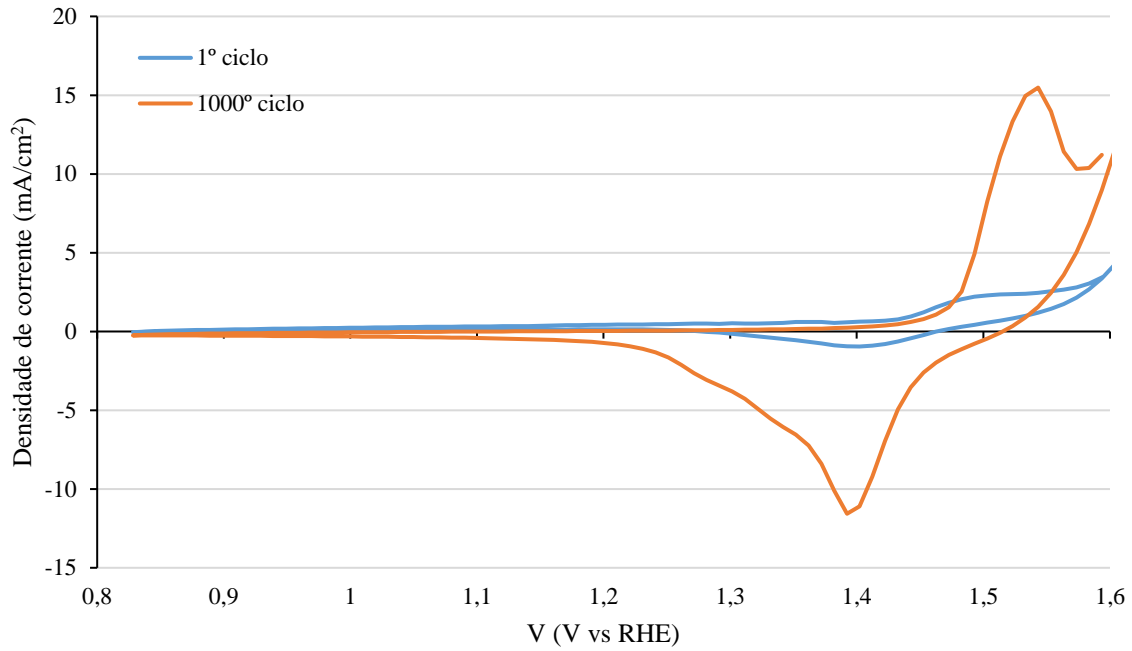


Figura 3.16 Comparação do 1º ciclo e do 1000º ciclo numa voltametria cíclica de aproximadamente 21h da reação de evolução do oxigénio de uma amostra de Ni-foam de 0,25 cm².

Na reação do oxigénio os valores de tensão dos picos sofrem ligeiras alterações ao longo do tempo, ao contrário da reação do hidrogénio, onde o valor foi escolhido, sendo por isso fixo. A figura 3.16 permite ver como o pico oxidativo (corrente positiva) vai surgindo a tensões cada vez maiores ao longo dos ciclos. O pico negativo já varia menos, mas torna-se mais amplo.

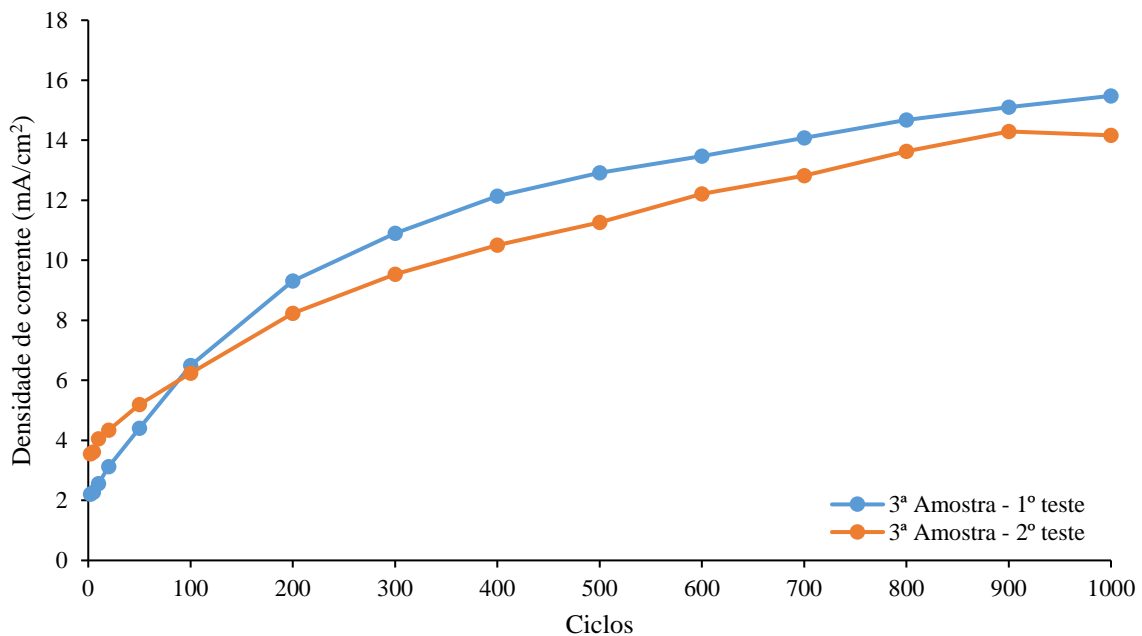


Figura 3.17 Dois testes da variabilidade de corrente da 3ª amostra de Ni-foam de 0,25 cm² para o pico positivo, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver valores na tabela 6.3.

Os dois testes têm valores muito próximos, sendo que no último ciclo existe uma diferença de 8,5% do valor mais baixo para o mais alto. No entanto existe uma melhoria ao longo do tempo visto haver aumento de densidade de corrente, a tensões praticamente iguais.

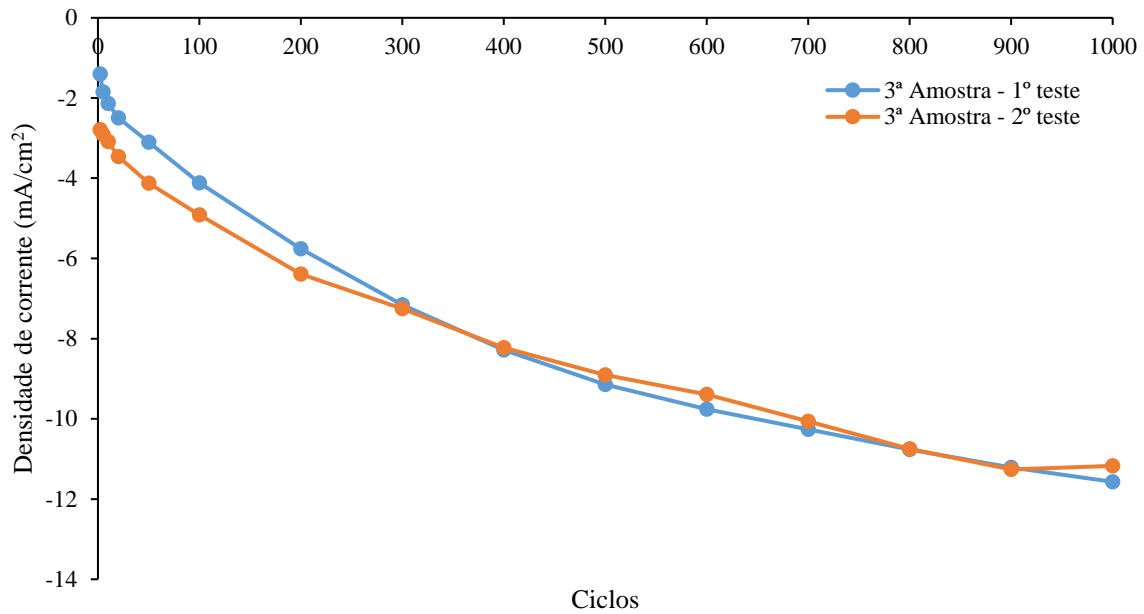


Figura 3.18 Dois testes da variabilidade de corrente da 3ª amostra de Ni-foam de 0,25 cm² para o pico negativo, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver valores na tabela 6.4.

O pico negativo, tal como o positivo, é muito semelhante entre os dois testes, havendo no último valor medido apenas uma diferença de 3,5%. Ao contrário do pico positivo não se pode dizer que melhora apesar de haver correntes maiores, visto que apenas se pretende ter correntes negativas a tensões negativas para a produção de hidrogénio. Neste sentido, isto é um maior aviso de que se deve evitar descer a tensão para perto destes valores quando o eléctrodo está a ser usado para a reação de oxidação.

3.2. NiFe-P

Os revestimentos com NiFe-P foram comparados com os obtidos por Xing et al.¹¹ de várias formas. A primeira foi através dos CVs obtidos através do procedimento descrito na metodologia. As figuras 3.19 e 3.20 são voltamogramas de dois revestimentos de duas amostras de 1 cm².

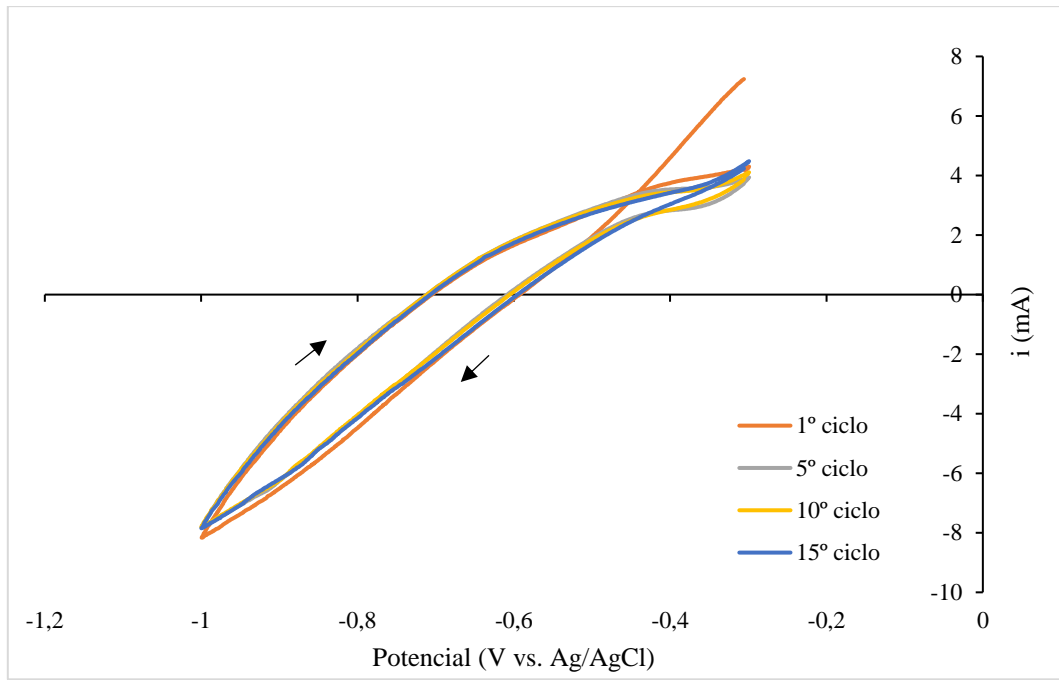


Figura 3.19 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de uma amostra de Ni-foam com NiFe-P de 1 cm²

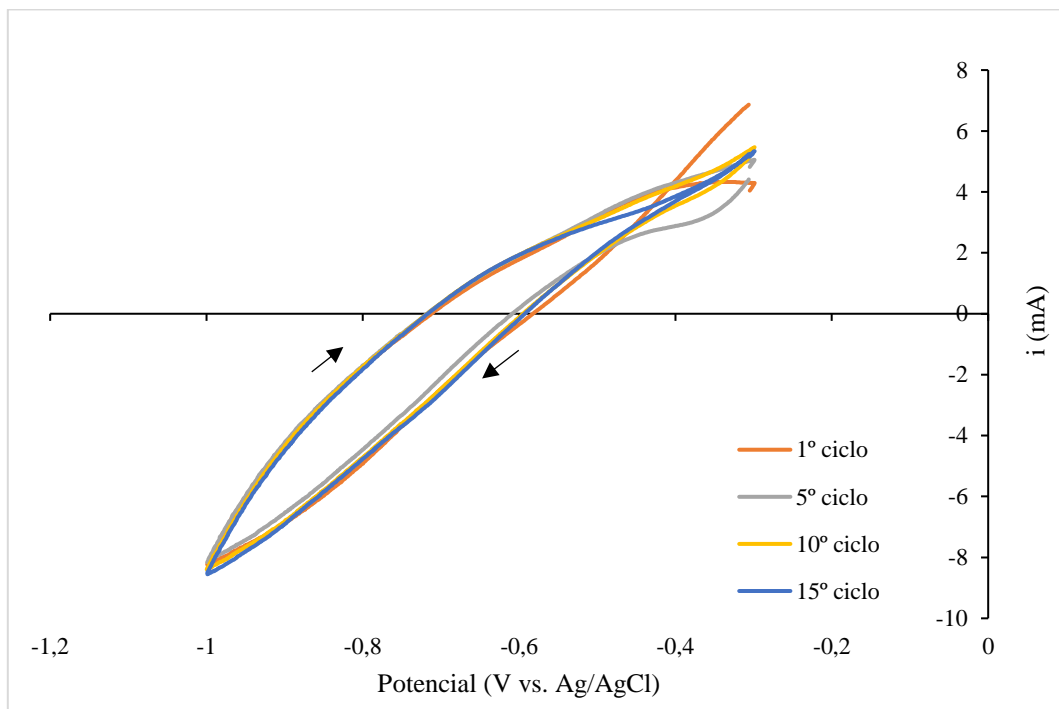


Figura 3.20 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de outra amostra de Ni-foam com NiFe-P de 1 cm²

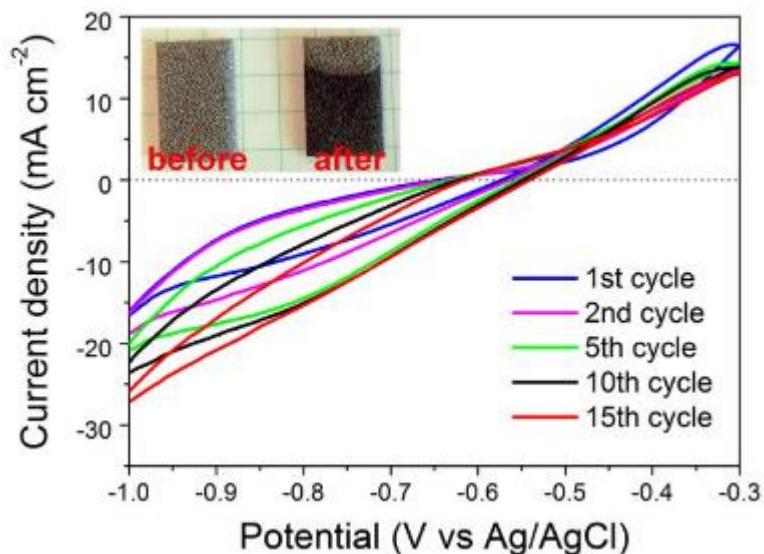


Figura 3.21 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de outra amostra de Ni-foam com NiFe-P obtida por Xing et al.¹¹

Os CVs obtidos nas duas amostras representadas são muito semelhantes entre eles. Existe também pouca variabilidade entre os vários ciclos em cada amostra. No entanto, ao comparar com o obtido por Xing et al.¹¹ observam-se várias diferenças, sendo a mais notória a diferença que existe entre os vários ciclos. Para além desta vê-se que neste obtiveram-se densidades de corrente muito mais altas. A diferença estrutural entre os dois tipos de Ni-foam já observada anteriormente pode ser uma das principais causas. De forma a analisar o estado do revestimento das amostras com NiFe-P foram criadas 5 amostras de NiFe-P, numeradas de “a” a “e” com 0,25 cm². Estas, sem sofrerem qualquer tipo de voltametria após o tratamento, foram analisadas através de microscopia eletrnica de varrimento. As imagens que se seguem são de uma das amostras, estando as outras disponíveis nos anexos (figuras 6.7 a 6.23).

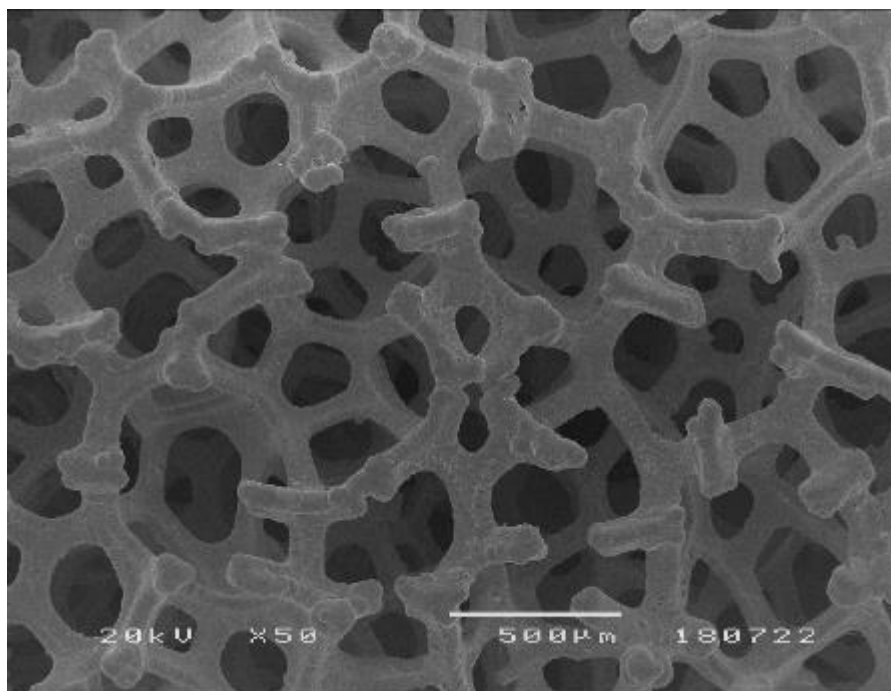


Figura 3.22 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliao de x50.

A imagem a x50 de NiFe-P aparenta ser muito semelhante à de Ni-foam, apesar de se notar que existem algumas fraturas na película que aderiu ao substrato. Isto é muito mais visível nas ampliações maiores que se seguem.

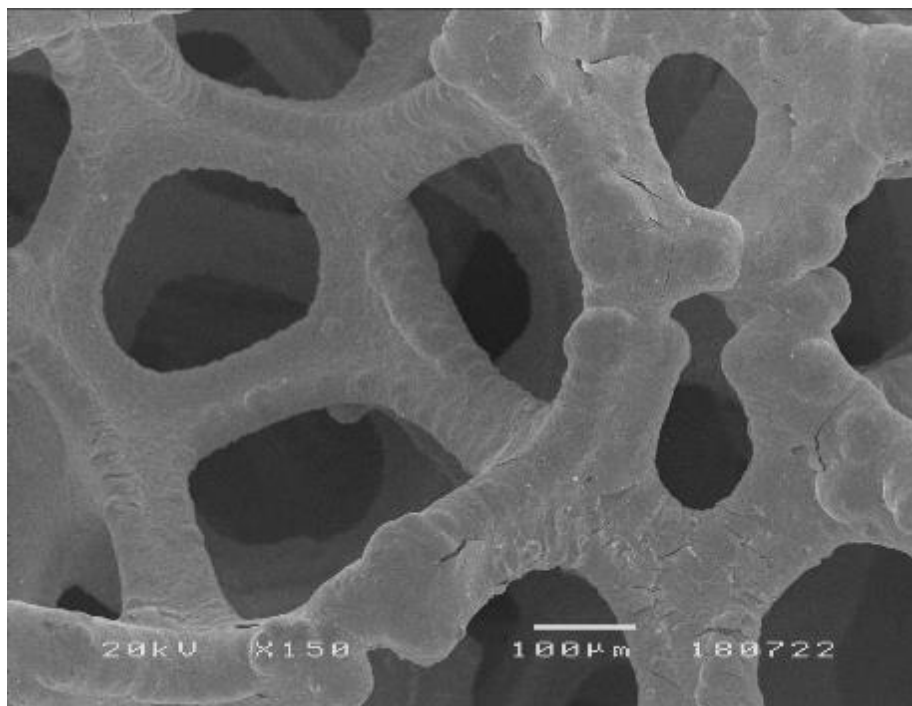


Figura 3.23 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.

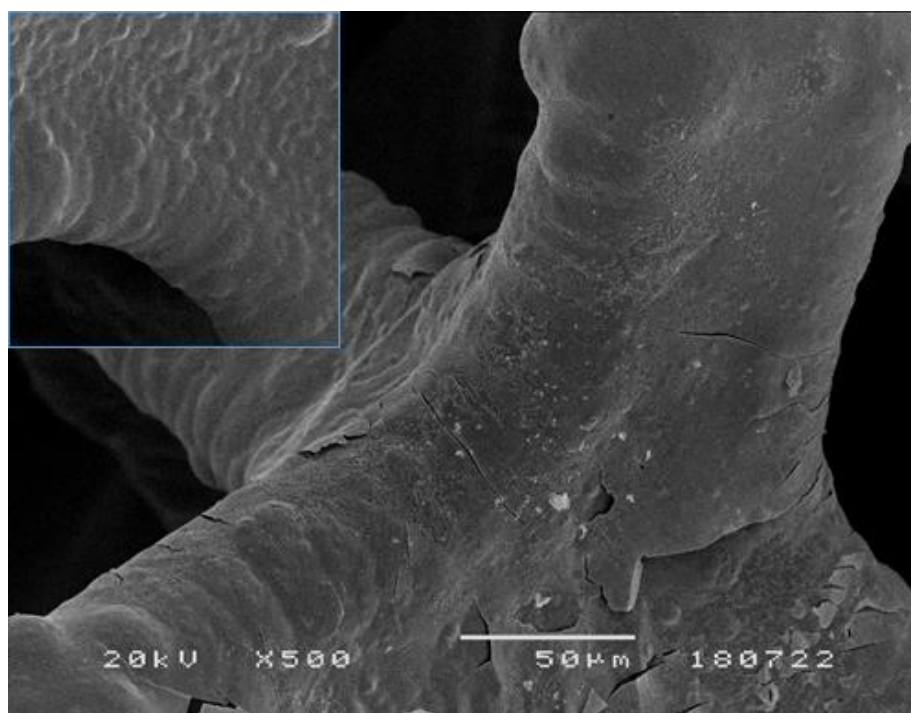


Figura 3.24 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500. No canto parte do SEM do Ni-foam sem depósito à mesma ampliação.

As outras amostras (a,b,d,e) apresentam as mesmas características e as respetivas imagens podem ser observadas nos anexos (figura 6.7 a 6.23).

Agora pode-se comparar o NiFe-P com o de Xing et al.¹¹, visto também ser apresentada no artigo uma imagem de SEM a 50 μm .

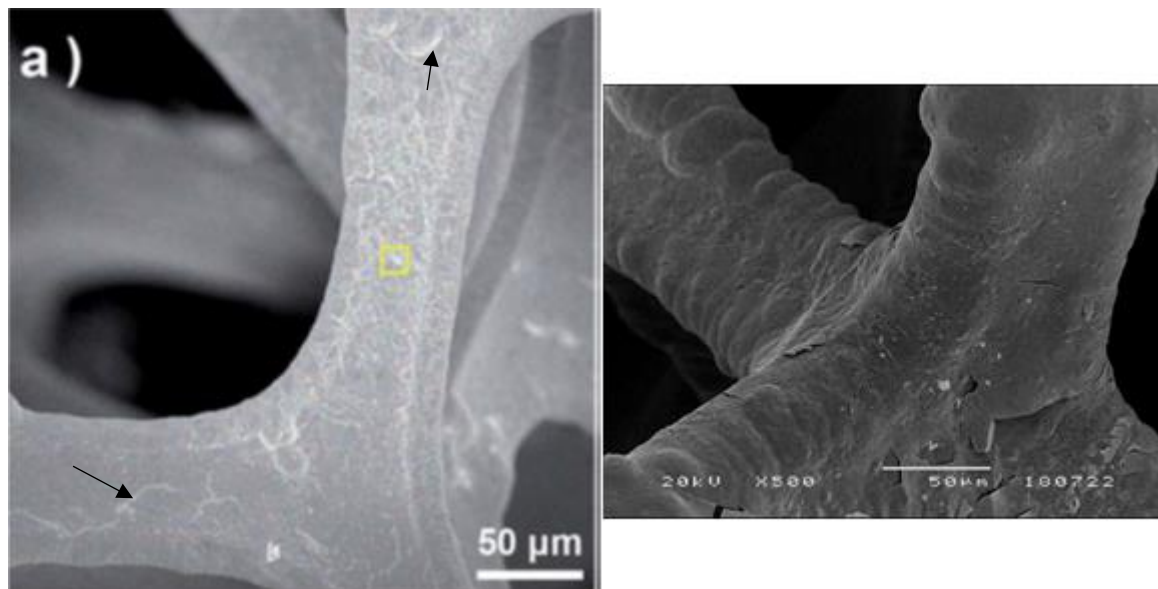


Figura 3.25 À esquerda a SEM duma amostra de NiFe-P do artigo de Xing et al.¹¹, e à direita a obtida na amostra “c” desta dissertação, ambas à mesma escala de 50 μm .

Quanto à deposição, também existem várias diferenças. A amostra usada por Xing et al.¹¹ também parece apresentar algumas fraturas pelas linhas brancas que se vêem em vários pontos da imagem à esquerda. Nas imagens obtidas é visível que as amostras aparentam estar a descascar a eletrodeposição realizada. Contudo a diferença de tamanho destas amostras já causa diferença nos CVs da eletrodeposição como se pode ver no gráfico seguinte 3.26.

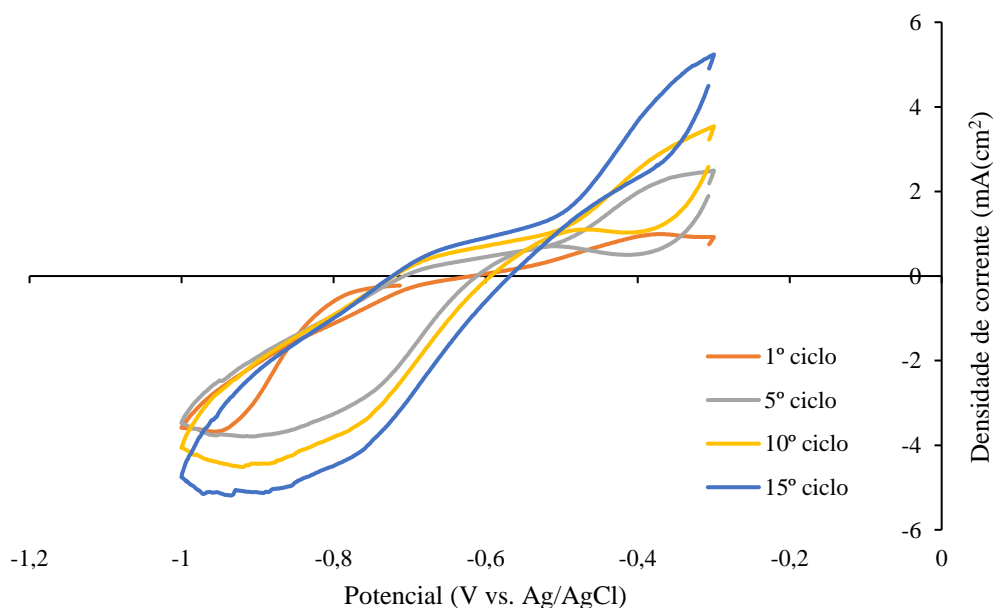


Figura 3.26 Voltametria cíclica de 15 ciclos do processo de revestimento de uma das amostras com NiFe-P de 0,25 cm^2 .

Para estas amostras mais pequenas, as voltametrias cíclicas da eletrodeposio já são menos coincidentes quando comparadas com obtidas para 1 cm².

3.2.1. Voltametrias

Tal como foi feito para o Ni-foam foram realizadas voltametrias para a reao de evoluo do hidrognio e do oxigénio com amostras de 1 cm² e 0,04 cm².

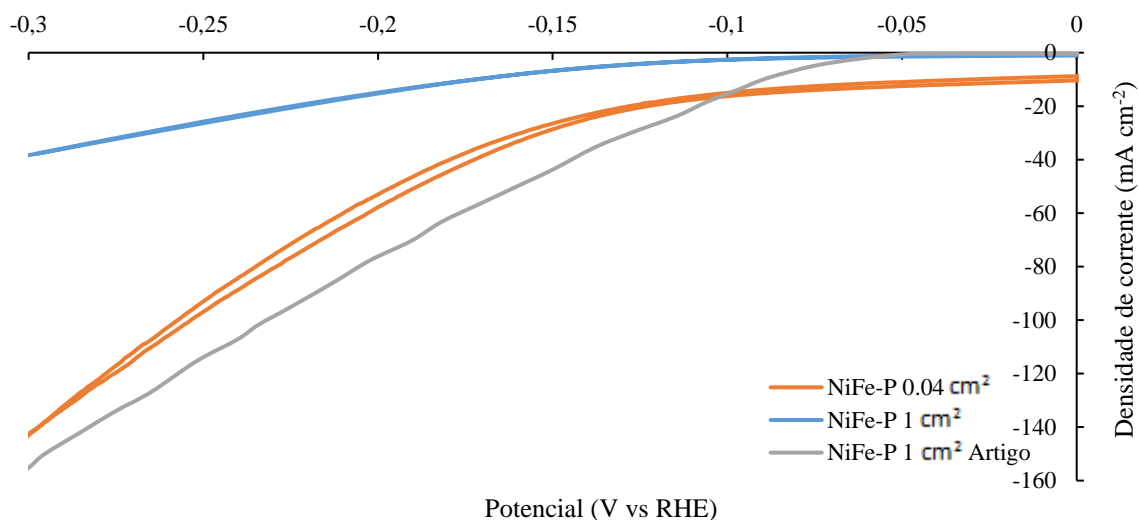


Figura 3.27 Voltametria cíclica em escada realizada para a reao de evoluo do hidrognio (HER) em Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al.¹¹

A conversão mencionada nas voltametrias do Ni-foam acima, torna-se muito mais evidente no NiFe-P por obter correntes maiores na origem onde deveria ser zero. Isto, é igualmente notrio na reao do oxigénio, onde a corrente mais baixa medida foi de 0,5 mA, sendo que a conversão a põe aproximadamente a 12,5 mA/cm².

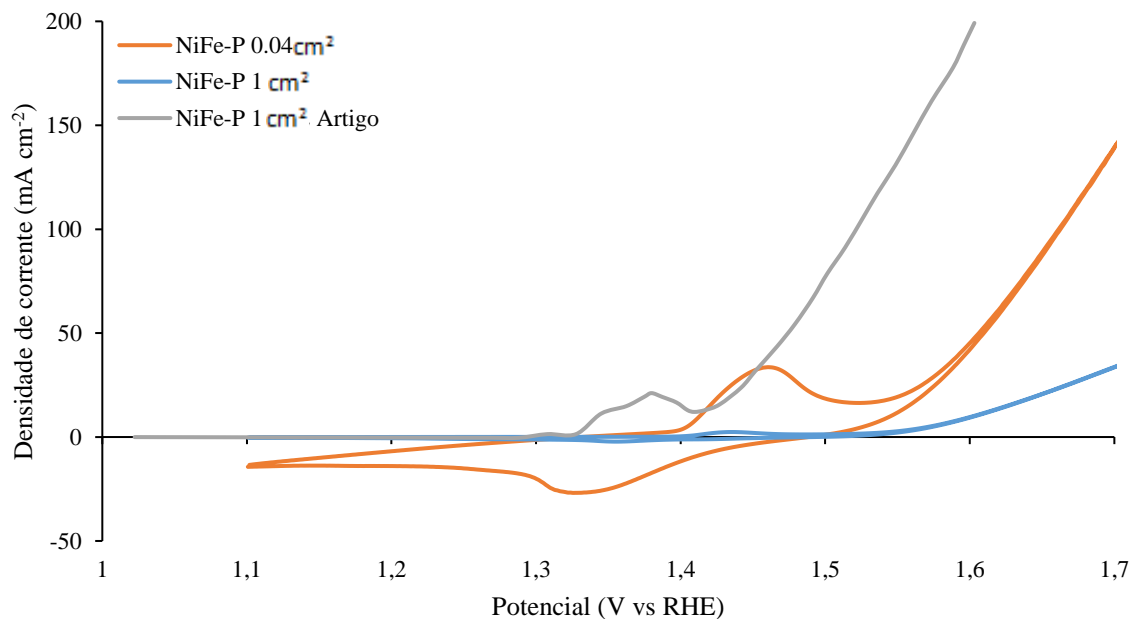


Figura 3.28 Voltametria cíclica em escada realizada para a reao de evoluo do oxigénio (OER) em Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al.¹¹

Os valores de potencial dos gráficos anteriores foram calculados usando a equação 1, com um valor medido de pH de 13,79.

No caso do NiFe-P, os valores obtidos com 1 cm^2 também se encontram muito longe dos de Xing et al.¹¹. Os valores a $0,04\text{ cm}^2$ já se aproximam mais mas nunca chegam a ultrapassá-los. No caso da reação de hidrogénio (HER), os valores da corrente já se encontram próximos, no entanto, no caso do oxigénio, os valores já se encontram muito distantes. Chega mesmo a haver valores diferentes de tensão para o pico oxidativo de formação de O_2 (corrente positiva), assim como o da reação inversa (negativo), onde há algum O_2 que perde elétrões, resultando em iões OH^- .

Apesar das diferenças com os resultados de Xing et al.¹¹, podemos comprovar que há uma substancial melhoria de Ni-foam para Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado tanto na reação do oxigénio como no hidrogénio entre amostras com a mesma área:

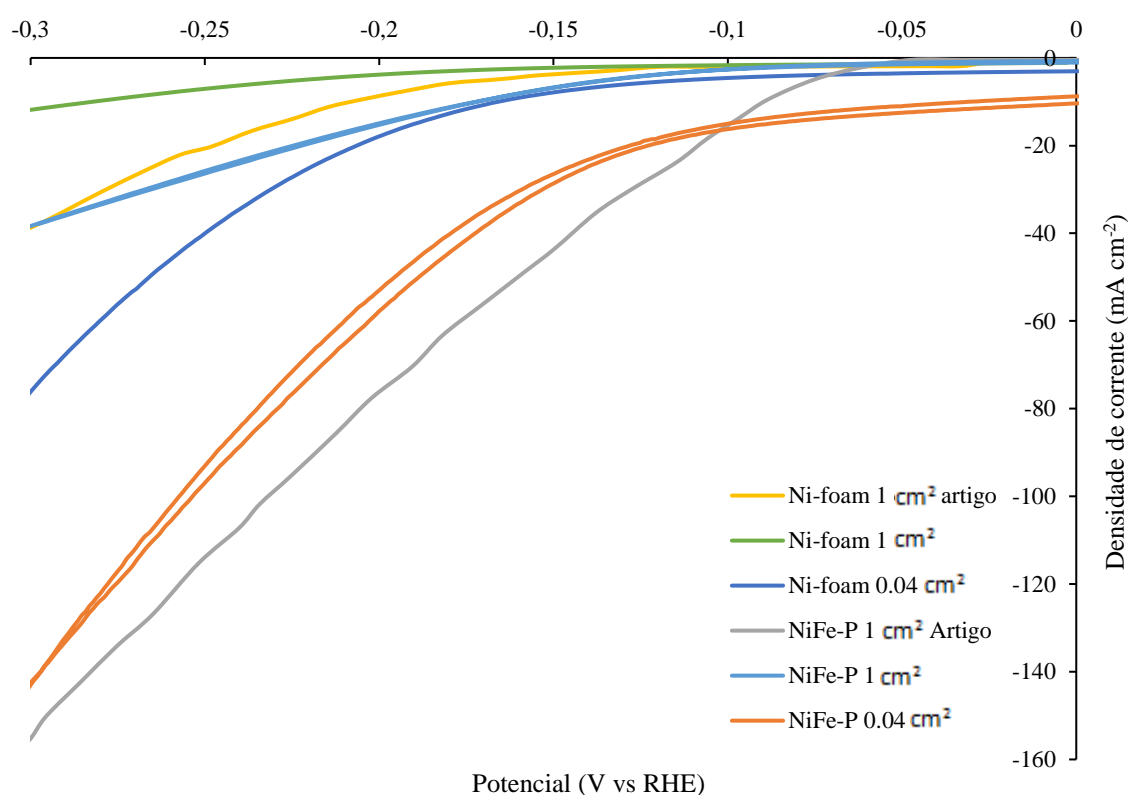


Figura 3.29 Comparação da voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio (HER) em Ni-foam vs NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al.¹¹

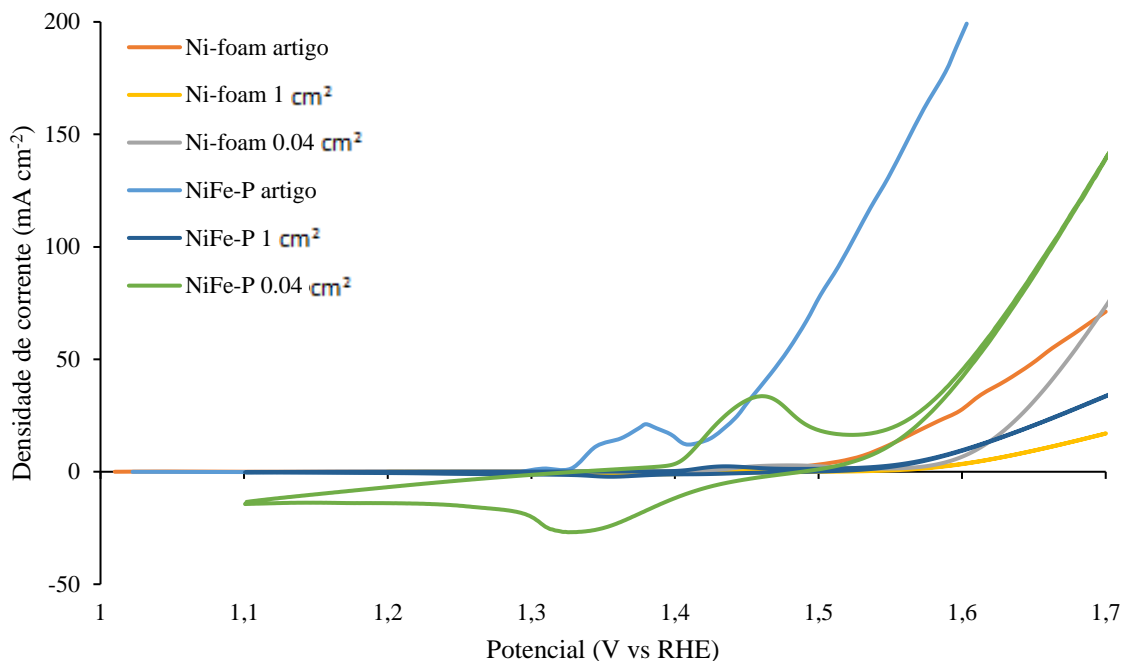


Figura 3.30 Comparação da voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio (OER) em Ni-foam vs NiFe-P eletrodepositado e resultado de Xing et al.¹¹

No caso da HER pode ver-se que o NiFe-P de 1 cm² tem aproximadamente o mesmo valor de corrente na tensão mais baixa medida de -0,3V que o Ni-foam do artigo, mas menor do que o Ni-foam de 0,04 cm². No caso da OER, apenas o valor medido de NiFe-P de 0,04 cm² foi superior ao de Xing et al.¹¹ de Ni-foam.

3.2.2. Replicabilidade

Outras 5 amostras de Ni-foam com as mesmas dimensões (0,5x0,5cm²) foram eletrodepositadas com NiFe-P para realizar os mesmos testes, tal como foi feito na secção de Replicabilidade do Ni-foam.

3.2.2.1. Reação de Evolução do Hidrogénio (HER)

Tabela 3.4 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V vs Ag/AgCl, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).

HER a -0,4V (V vs. RHE)	Ciclo	Amostra NiFe-P					Médica	σ
		1ª	2ª	3ª	4ª	5ª		
i (mA/cm ²)	1	-66,09	-70,84	-92,60	-95,03	-93,98	-83,71	14,04
	5	-68,84	-73,84	-97,23	-95,97	-94,91	-86,16	13,67
	10	-68,40	-73,08	-96,81	-95,13	-93,98	-85,48	13,60
V (V vs. RHE)	todos	-0,4037	-0,4046	-0,4040	-0,4049	-0,4040	-0,4043	0,0005

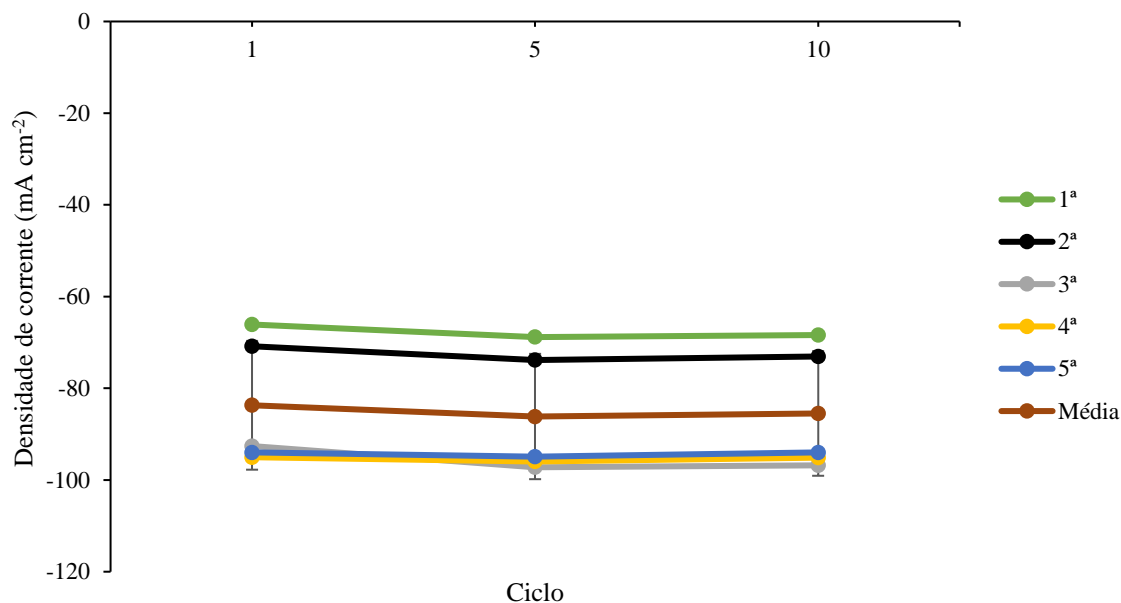


Figura 3.31 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

No caso do NiFe-P existe uma diferença de 29,3% entre o valor mais baixo e o mais alto do 10º ciclo. Este valor não é muito diferente do Ni-foam, no entanto, quando se repetiram as medições, a diferença desceu para 14,1%, como se vê no gráfico e tabela seguintes.

Tabela 3.5 Repetição do teste dos valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE).

REPETIÇÃO HER a -0,4V	Ciclo	Amostra NiFe-P					Média	σ
		1ª	2ª	3ª	4ª	5ª		
i (mA/cm ²)	1	-40,69	-40,99	-36,40	-36,76	-36,36	-38,24	2,38
	5	-48,16	-53,23	-49,10	-51,10	-49,44	-50,21	2,00
	10	-53,30	-62,05	-53,55	-54,47	-53,67	-55,41	3,74
V (V)	todos	-0,4024	-0,4017	-0,4028	-0,4037	-0,4001	-0,4021	0,0014

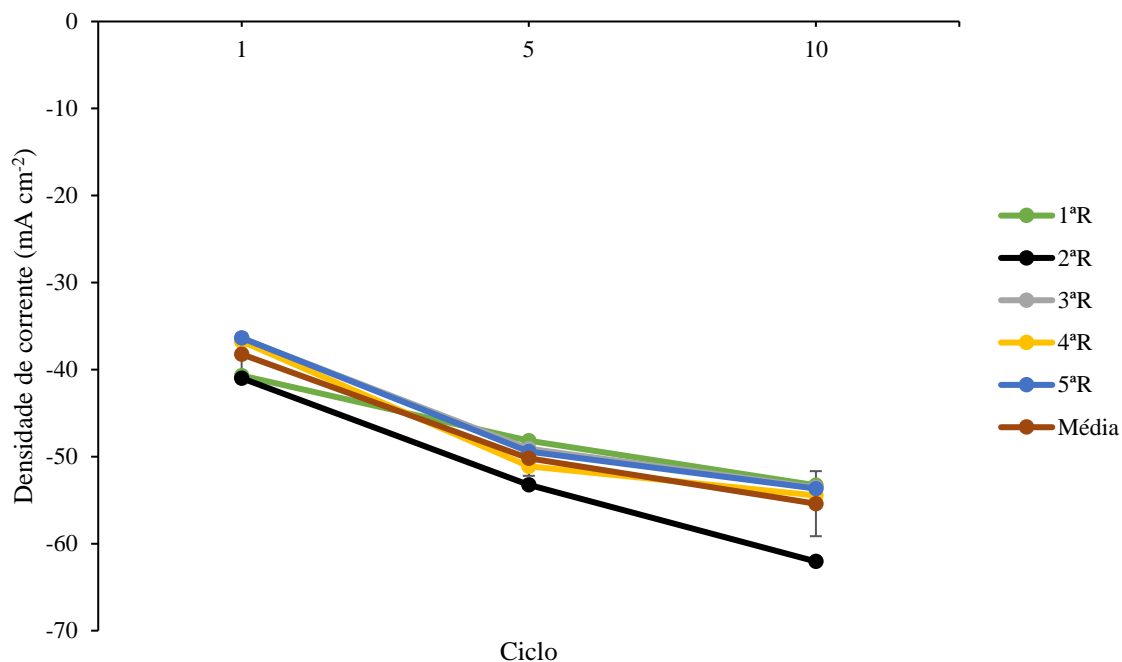


Figura 3.32 Repetição do teste dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE) – obtido através de voltmetria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do hidrogénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

Para além da uma maior proximidade dos valores das várias amostras, vê-se que houve um decréscimo da corrente quando foram repetidos os testes. Esta comparação é mais fácil de verificar no gráfico seguinte:

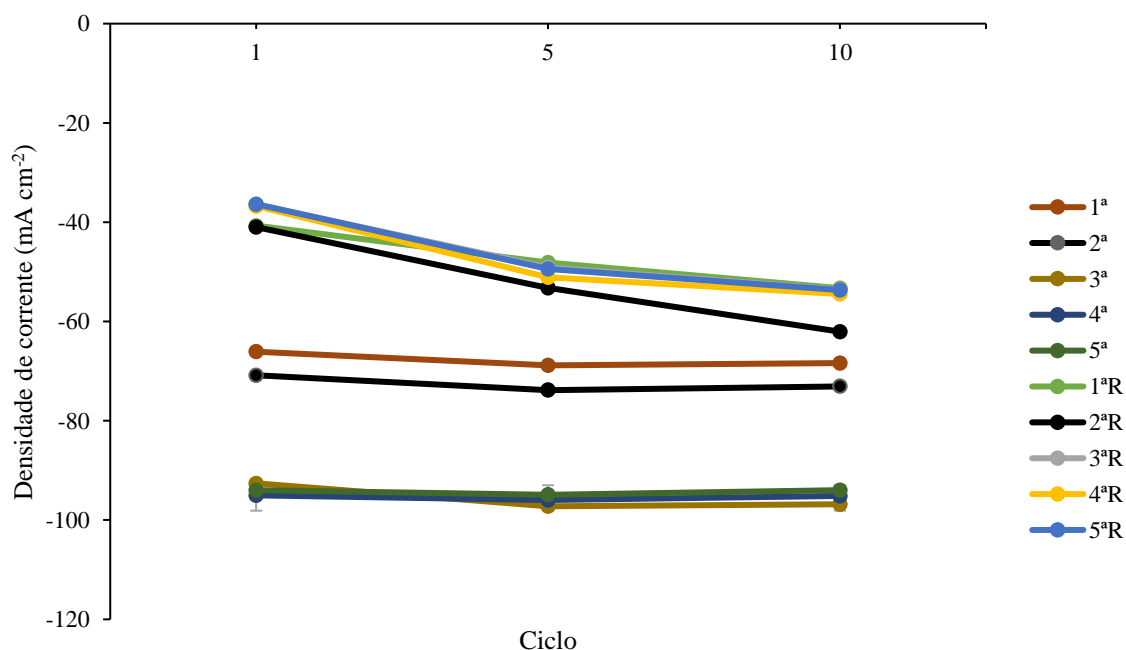


Figura 3.33 Comparação dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE) – obtido através de voltmetria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Hidrogénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

Mesmo no último ciclo, onde os valores estão mais próximos, não deixa de haver quase o dobro de densidade de corrente do 2º teste para o 1º teste, o que revela o quão variável podem ser os valores obtidos de corrente. Este problema nunca foi mencionado por Xing et al.¹¹

3.2.2.2. Reação de Evolução do Oxigénio (OER)

Tabela 3.6 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente 0,49 V, o que corresponde a 1,50 V (V vs. RHE).

OER pico positivo	Ciclo	Amostra NiFe-P					Média	σ
		1ª	2ª	3ª	4ª	5ª		
i (mA/cm ²)	1	8,73	9,90	12,42	11,29	12,22	10,91	1,57
	5	9,33	10,76	13,54	12,54	13,61	11,96	1,86
	10	10,01	11,48	14,39	13,56	14,70	12,83	2,01
V (V)	1	1,515	1,504	1,510	1,499	1,502	1,506	0,006
	5	1,515	1,504	1,500	1,494	1,492	1,501	0,009
	10	1,515	1,504	1,500	1,494	1,497	1,502	0,008

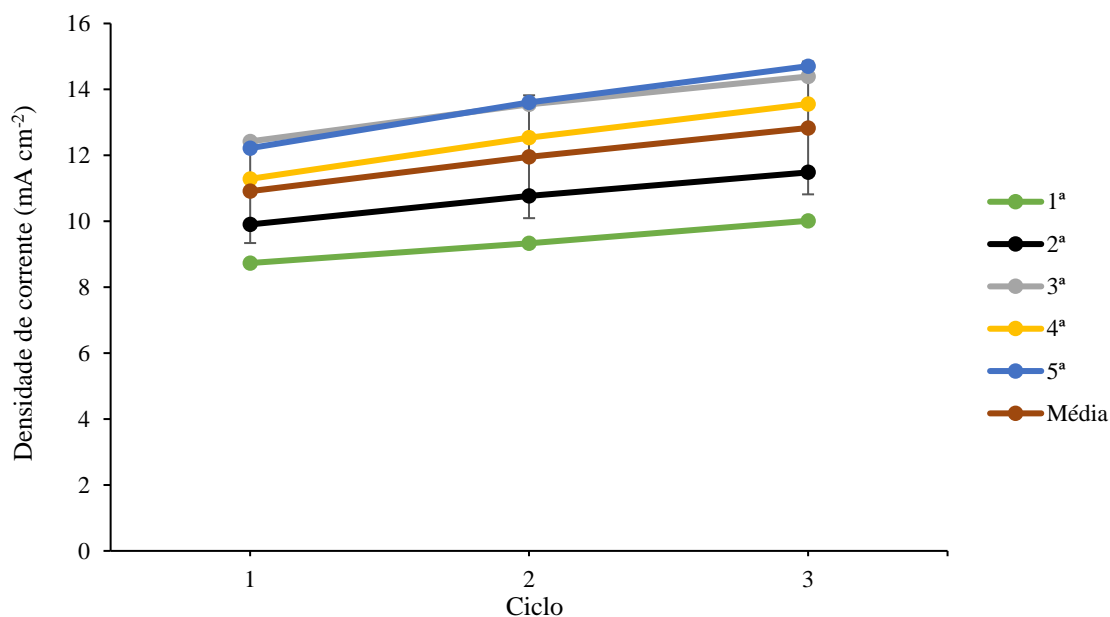


Figura 3.34 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,49 V, o que corresponde a -1,50 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25cm².

É visível que o NiFe-P tem valores de densidade de corrente aproximadamente 5 vezes superiores ao Ni-foam, com uma diferença no 10º ciclo de 32,1%.

Tabela 3.7 Repetição do teste dos valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente 0,51 V, o que corresponde a 1,53 V (V vs. RHE).

REPETIÇÃO OER pico positivo	Ciclo	Amostra NiFe-P					Média	σ
		1ªR	2ªR	3ªR	4ªR	5ªR		
i (mA/cm ²)	1	11,65	14,55	14,36	13,12	13,30	13,39	1,16
	5	11,90	14,87	14,69	13,65	13,75	13,77	1,18
	10	12,31	15,27	15,14	14,08	14,18	14,20	1,18
V (V)	1	1,539	1,528	1,528	1,529	1,524	1,530	0,005
	5	1,539	1,528	1,533	1,529	1,524	1,531	0,005
	10	1,539	1,533	1,533	1,529	1,529	1,533	0,004

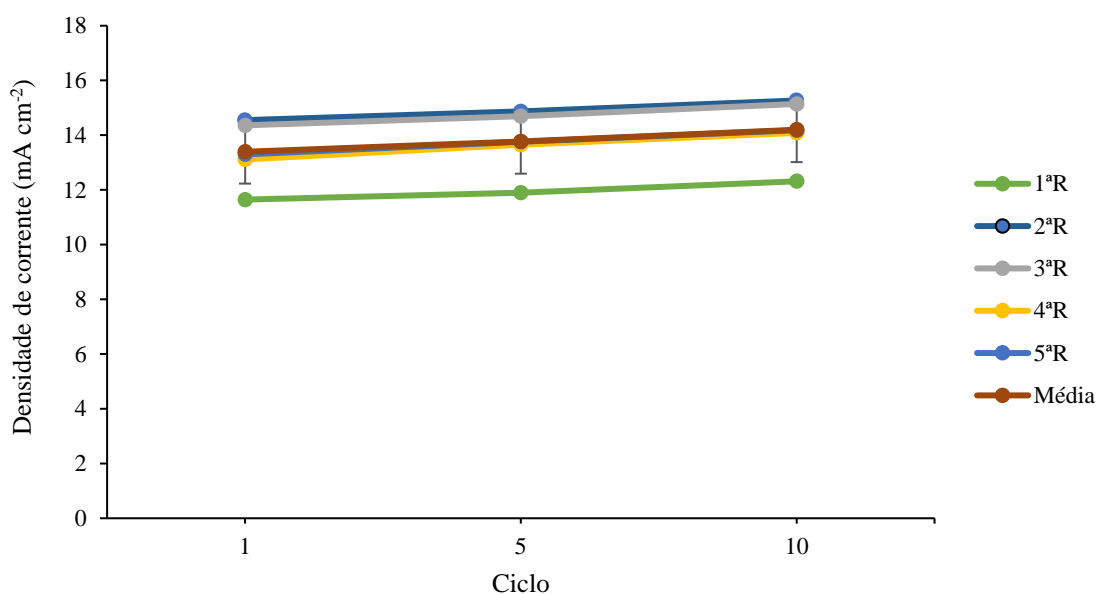


Figura 3.35 Repetição dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,51 V, o que corresponde a -1,53 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do Oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

Tal como na HER de NiFe-P, a diferença no 10º ciclo diminui na repetição dos testes, neste caso para 19,4%. A comparação é mais fácil no gráfico seguinte:

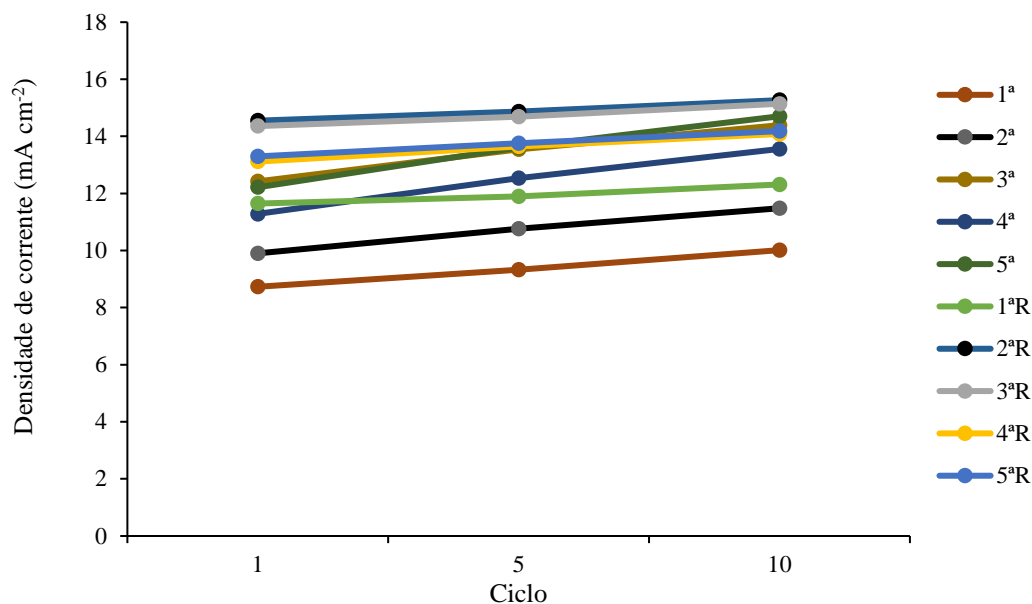


Figura 3.36 Comparação dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,5 V, o que corresponde a -1,53V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

Aqui, tal como na secção do Ni-foam, foi analisado o pico negativo da reação de evolução do oxigénio para averiguar a alteração dos ciclos ao longo do tempo.

Tabela 3.8 Valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente 0,34 V, o que corresponde a 1,35 V (V vs. RHE).

OER pico negativo	Ciclo	Amostra NiFe-P					Média	σ
		1ª	2ª	3ª	4ª	5ª		
i (mA/cm ²)	1	-6,08	-7,47	-7,07	-7,21	-7,75	-7,12	0,63
	5	-7,47	-8,69	-9,85	-9,55	-10,40	-9,19	1,14
	10	-7,63	-8,57	-10,08	-9,63	-10,51	-9,28	1,17
V (V)	1	1,353	1,348	1,379	1,363	1,366	1,362	0,012
	5	1,348	1,343	1,359	1,353	1,351	1,351	0,006
	10	1,353	1,343	1,359	1,348	1,346	1,350	0,006

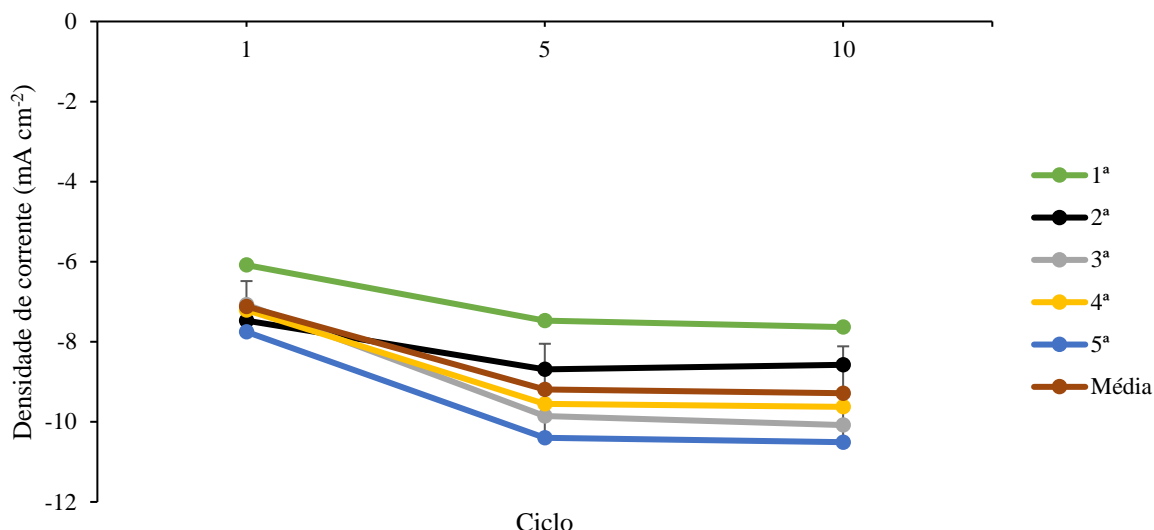


Figura 3.37 Valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,34V o que corresponde a 1,35 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

As diferençs entre as várias amostras continuam a ser significativas no 10º ciclo; neste caso, de 27,4% entre a mais baixa e mais alta.

Tabela 3.9 Repetição dos testes dos valores de densidade de corrente de 5 amostras de Ni-foam com NiFe-P de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente 0,36 V, o que corresponde a 1,37 V (V vs. RHE).

REPETIÇÃO OER pico negativo	Ciclo	Amostra NiFe-P					Média	σ
		1ªR	2ªR	3ªR	4ªR	5ªR		
i (mA/cm ²)	1	-7,01	-8,21	-8,33	-7,63	-7,00	-7,64	0,63
	5	-8,11	-9,60	-9,45	-8,71	-8,22	-8,82	0,68
	10	-8,42	-9,82	-9,58	-8,84	-8,39	-9,01	0,66
V (V)	1	1,383	1,367	1,371	1,373	1,373	1,373	0,006
	5	1,378	1,362	1,366	1,368	1,368	1,368	0,006
	10	1,378	1,362	1,371	1,368	1,368	1,369	0,006

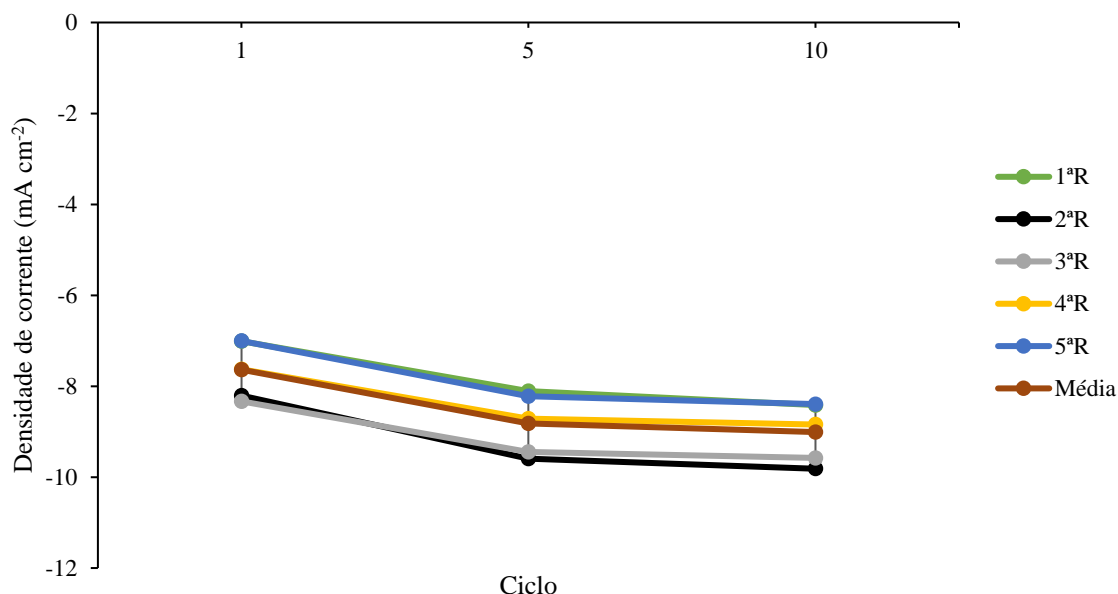


Figura 3.38 Repetição dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,34V, o que corresponde a -1,35 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

Tal como no pico positivo, as repetições dos testes têm valores mais próximos entre as várias amostras, o que pode ser sinal de alguma alteração morfológica no NiFe-P, que resulta numa melhoria da reação.

A comparação entre os vários conjuntos de testes pode ser melhor visualizada no gráfico que se segue.

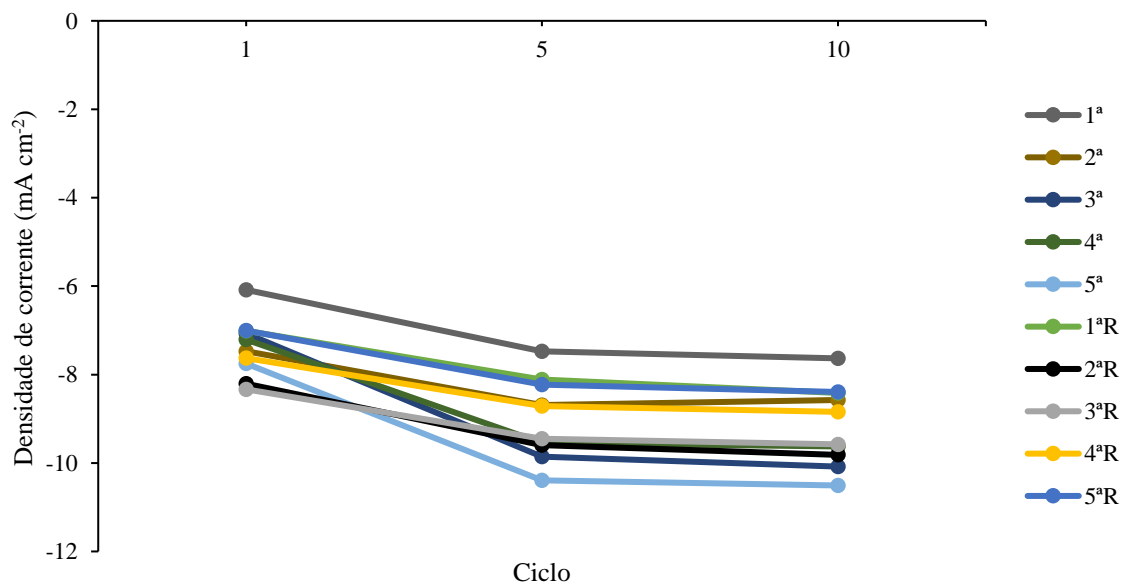


Figura 3.39 Comparação dos testes dos valores de densidade de corrente para uma tensão de aproximadamente 0,34V, o que corresponde a -1,35 V (V vs. RHE) – obtido através de voltametria cíclica em escada realizada para a reação de evolução do oxigénio para amostras de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

As diferenças entre as várias amostras continuam a ser significativas. Novamente, o impacto das áreas de contacto influencia estes resultados, no entanto existe outra causa que pode ser vista nos SEMs de uma destas amostras (fig. 3.40).

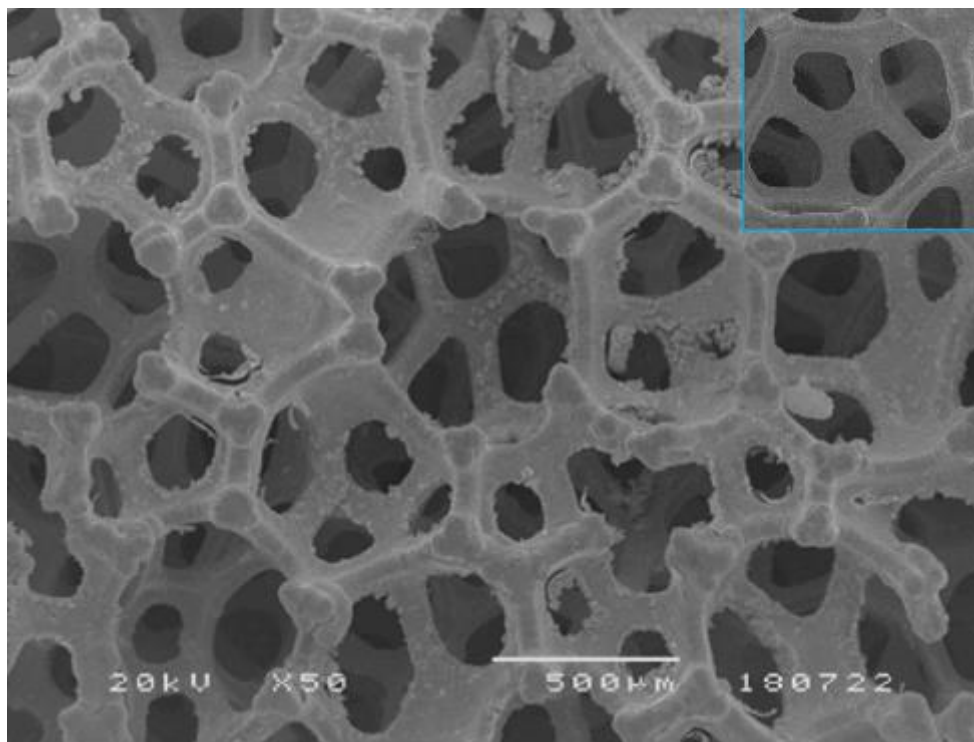


Figura 3.40 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste. No canto vê-se parte do SEM do Ni-foam após a eletrodeposição à mesma ampliação.

A amostra “1”, que realizou algumas voltametrias, apresenta ainda maior desgaste do que as amostras que não sofreram nenhuma voltametria. Por outras palavras, parece que a camada de NiFe-P eletrodepositada está mais descolada da estrutura de Ni-foam.

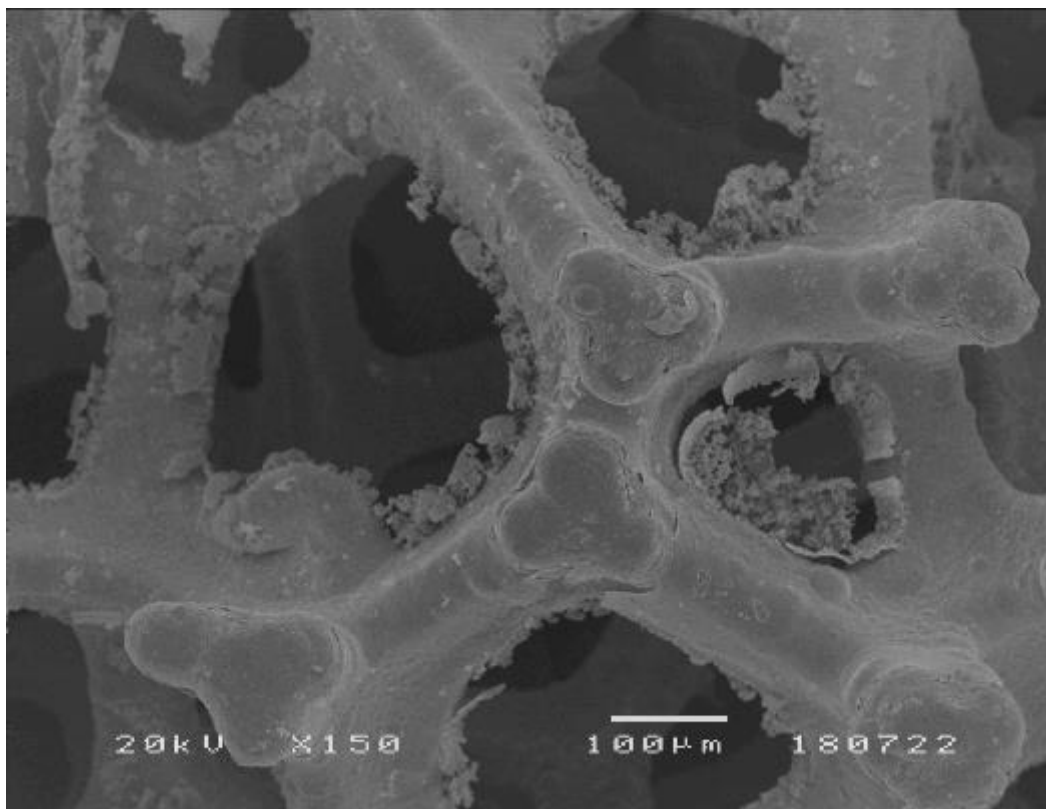


Figura 3.41 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste.

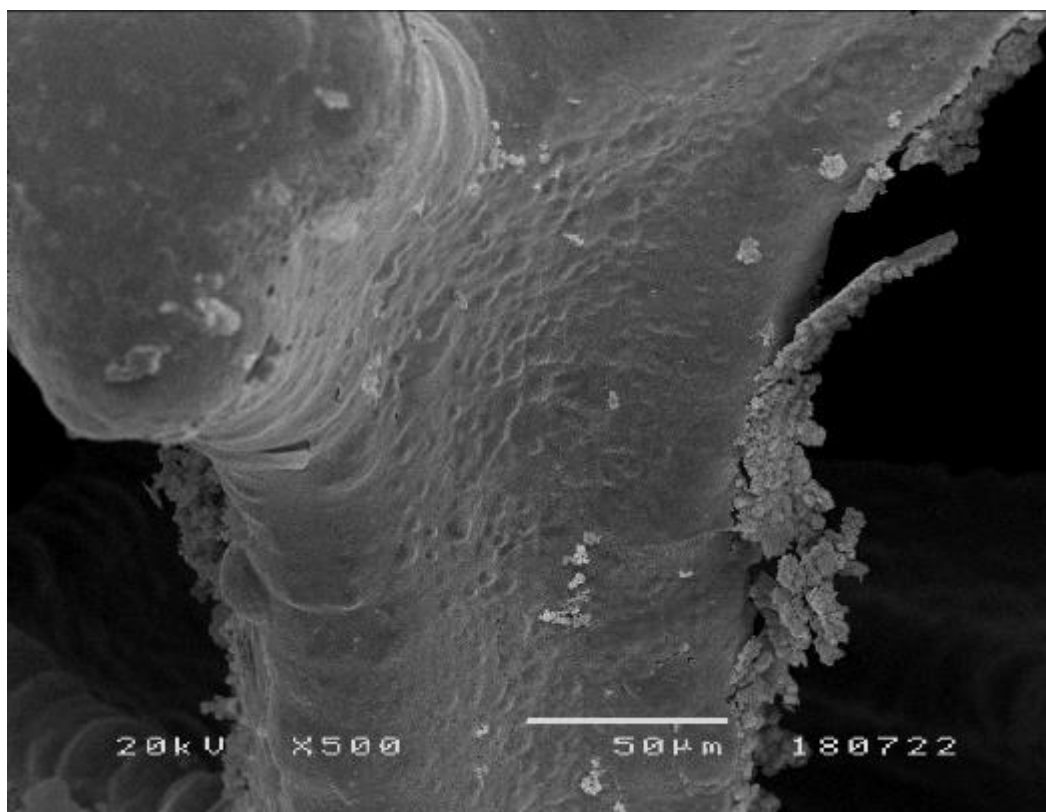


Figura 3.42 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste.

3.2.3. Variabilidade dos ciclos com o tempo

Tal como na secção do *Ni-foam* foram feitas voltametrias longas, nas mesmas condições, para o NiFe-P.

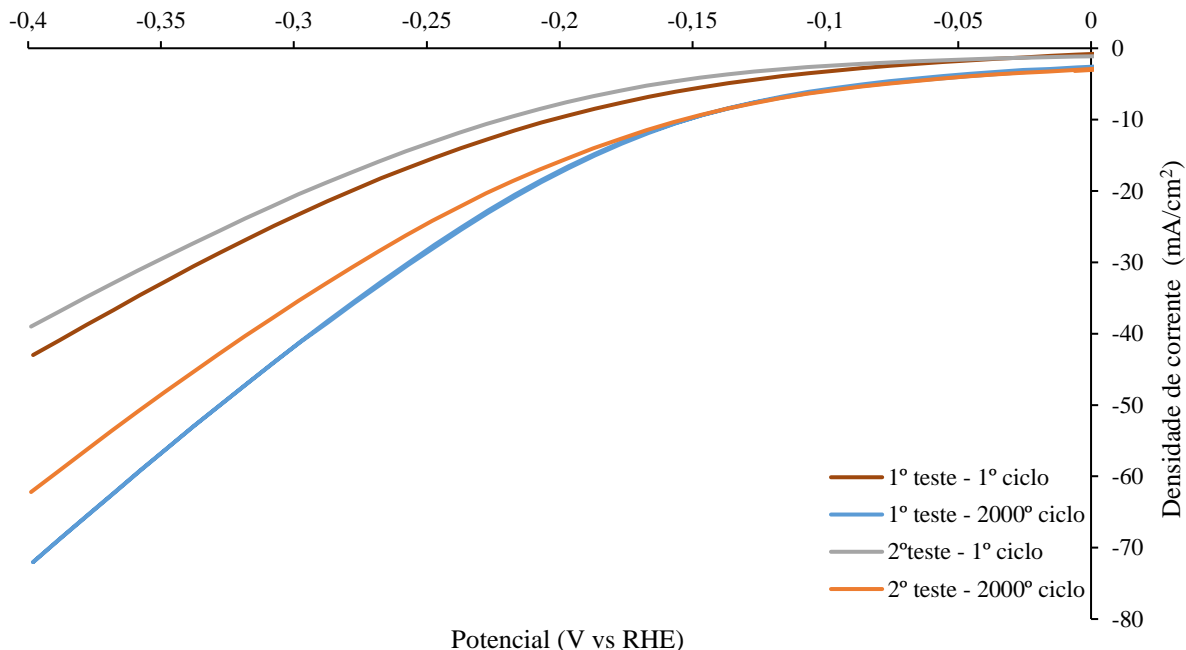


Figura 3.43 Comparação do 1º ciclo e do 2000º ciclo de duas voltametrias cíclicas separadas por 23h para a reação de evolução do hidrogénio da 4ª amostra de *Ni-foam* com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

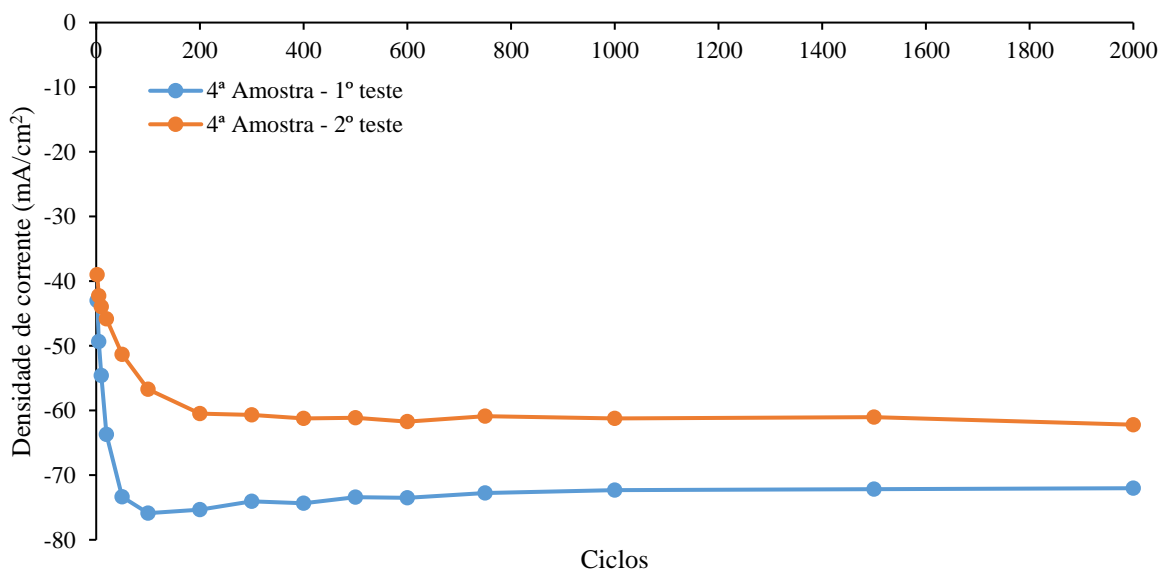


Figura 3.44 Dois testes da variabilidade de corrente da 4ª amostra de *Ni-foam* com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver valores na tabela 6.2.

Em ambos os testes do NiFe-P observa-se um comportamento semelhante, apesar da diferença dos valores, onde no ciclo 2000 é de 13,7% entre o valor mais baixo e o mais alto, valor próximo do Ni-foam de 12,9%. Ambos se encontram bem dentro da margem de erro estimada de aproximadamente 40% devido à submersão da amostra.

Podem ver-se a comparação entre os dois materiais no gráfico seguinte:

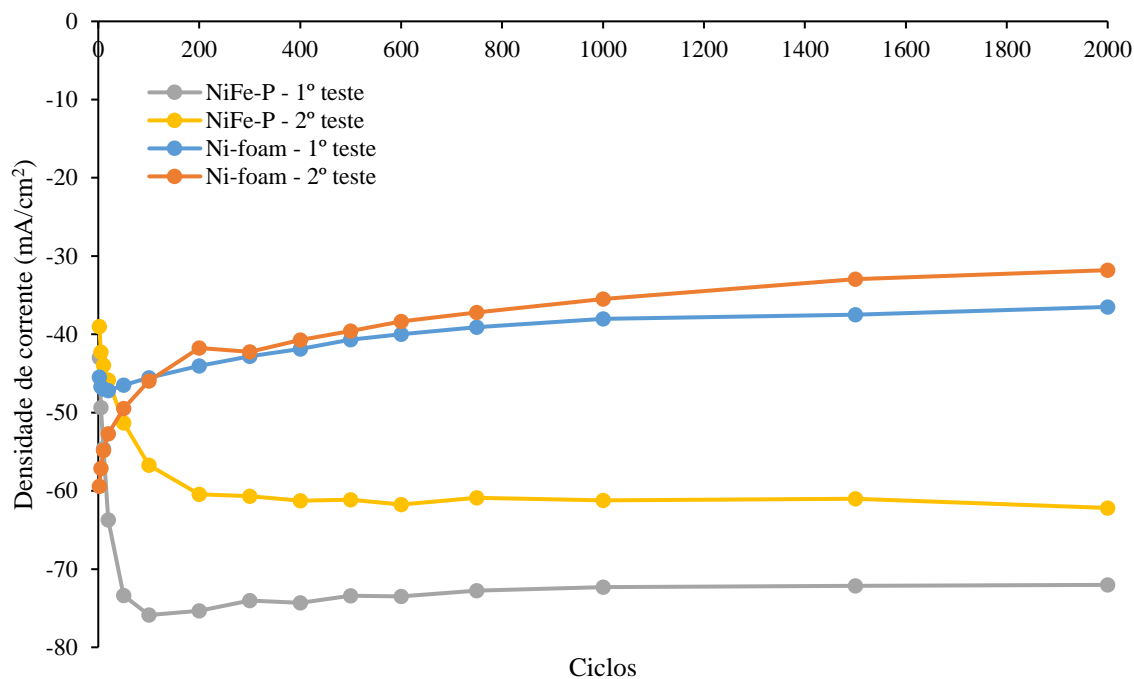


Figura 3.45 Comparação dos dois materiais quanto à variabilidade de corrente em amostras de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V, o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h).

De notar que ao longo do tempo o NiFe-P continua com correntes maiores e mais estáveis, enquanto que o Ni-foam continua com os valores em módulo a decrescer ligeiramente. Apesar dos valores no Ni-foam serem mais próximos entre os dois testes do que os do NiFe-P, pode apenas ser devido à variação da área submersa.

Na OER, os CVs do NiFe-P têm curvas com um comportamento diferente do Ni-foam. Como surge a tensões mais elevadas aproxima-se mais do declive constante final, e, por este motivo, o pico desaparece. Isto pode ser visto na próxima figura 3.46. Por outro lado, o pico negativo já possui um maior deslocamento para tensões mais baixas.

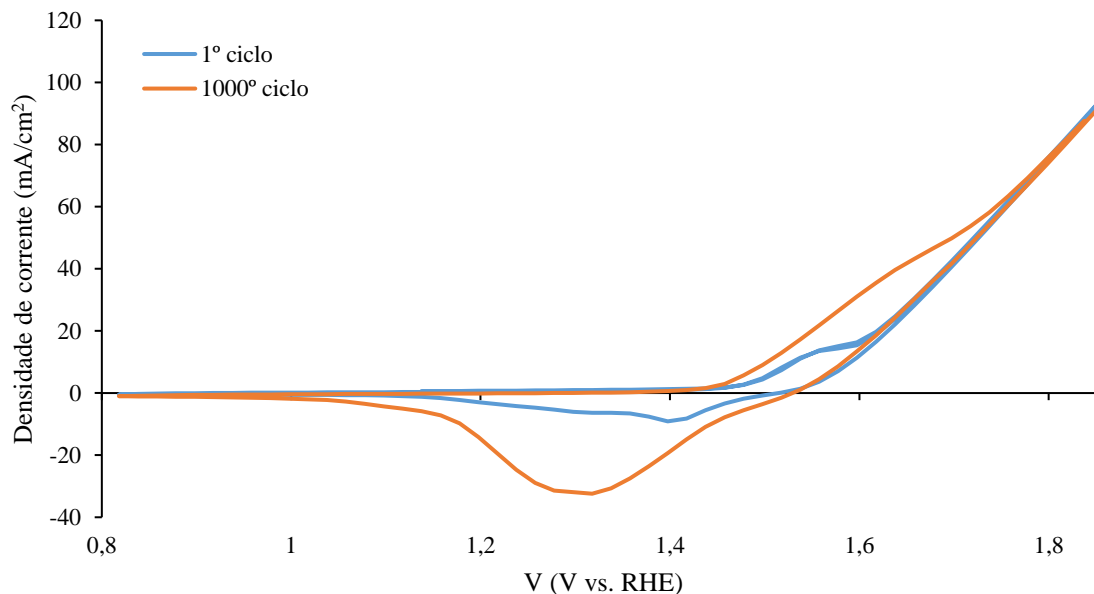


Figura 3.46 Comparação do 1º ciclo e do 1000º ciclo numa voltametria cíclica de aproximadamente 21h da reação de evolução do oxigénio de uma amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

Por este motivo, a análise do pico positivo no caso do NiFe-P não poderá ser efetuada. Sendo assim, apenas o pico negativo será examinado.

Os testes da amostra de NiFe-P tiveram tempos diferentes da de Ni-foam por vários motivos. Para o primeiro teste da OER foi possível fazer um número maior de ciclos (1550, ou seja, aproximadamente 44h). No segundo foram feitos 850 ciclos, num total de 24h. Os resultados podem ser visualizados na figura 3.47.

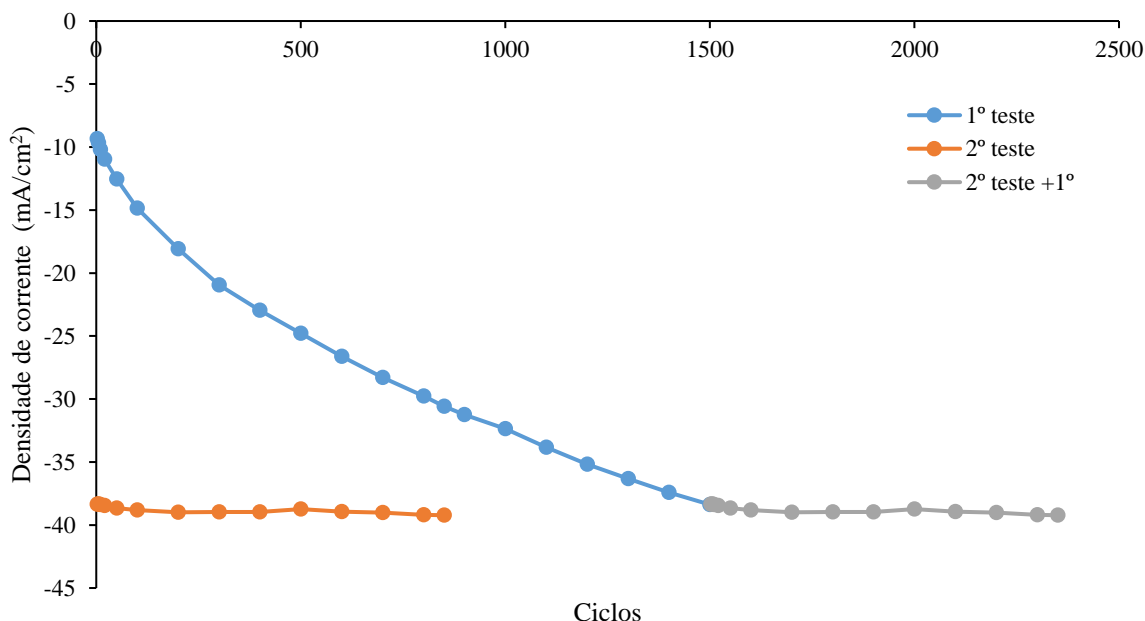


Figura 3.47 Dois testes da variabilidade de corrente da 4ª amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm² para o pico negativo, ao longo de 1550 ciclos e 850 ciclos. As tensões variam entre 1,40 e 1,28 V. Ver valores na tabela 6.5.

No final do primeiro teste os valores começaram a estabilizar muito. No segundo ensaio revelou-se que tinham estabilizado no mesmo valor de corrente no qual o primeiro teste tinha acabado. A curva a cinzento apresenta essa seqncia.

De notar que todas as curvas de todos os ciclos do segundo teste se mantiveram praticamente sobrepostas, como pode ser visualizado na figura 3.47.

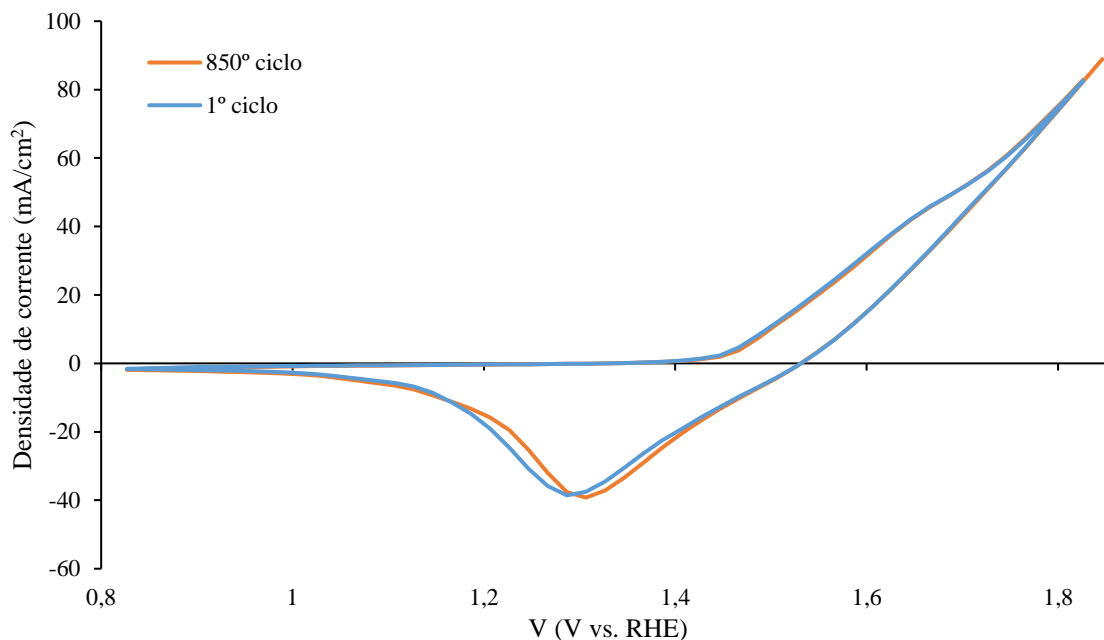


Figura 3.48 Comparação do 1o ciclo e do 850o ciclo numa voltametria cíclica de aproximadamente 24h da reação de evolução do oxigénio de uma amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm².

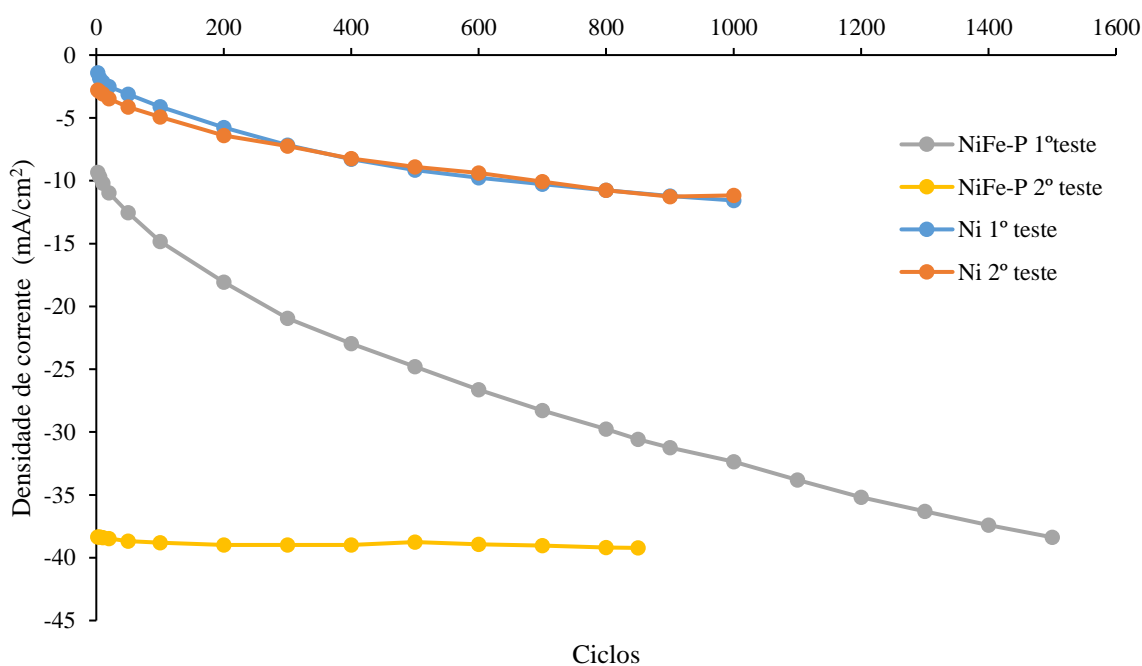


Figura 3.49 Comparação dos dois materiais quanto à variabilidade de corrente em amostras de 0,25 cm² para o pico negativo da reação de evolução do oxigénio.

Esta última figura facilita a comparação entre os dois materiais ao nível da variabilidade dos ciclos com o tempo. De notar que o NiFe-P estabiliza logo no segundo ciclo do segundo teste com aproximadamente $-39,22 \text{ mA/cm}^2$, enquanto que o Ni-foam parece não ter estabilizado. O seu último valor é o mais elevado entre todos, com $-11,17 \text{ mA/cm}^2$. Isto torna a corrente do NiFe-P 3,5 vezes superior à do Ni-foam.

Após estes testes foi analisado através de microscopia eletrónica de varrimento o estado desta 4ª amostra que realizou todos estes testes.

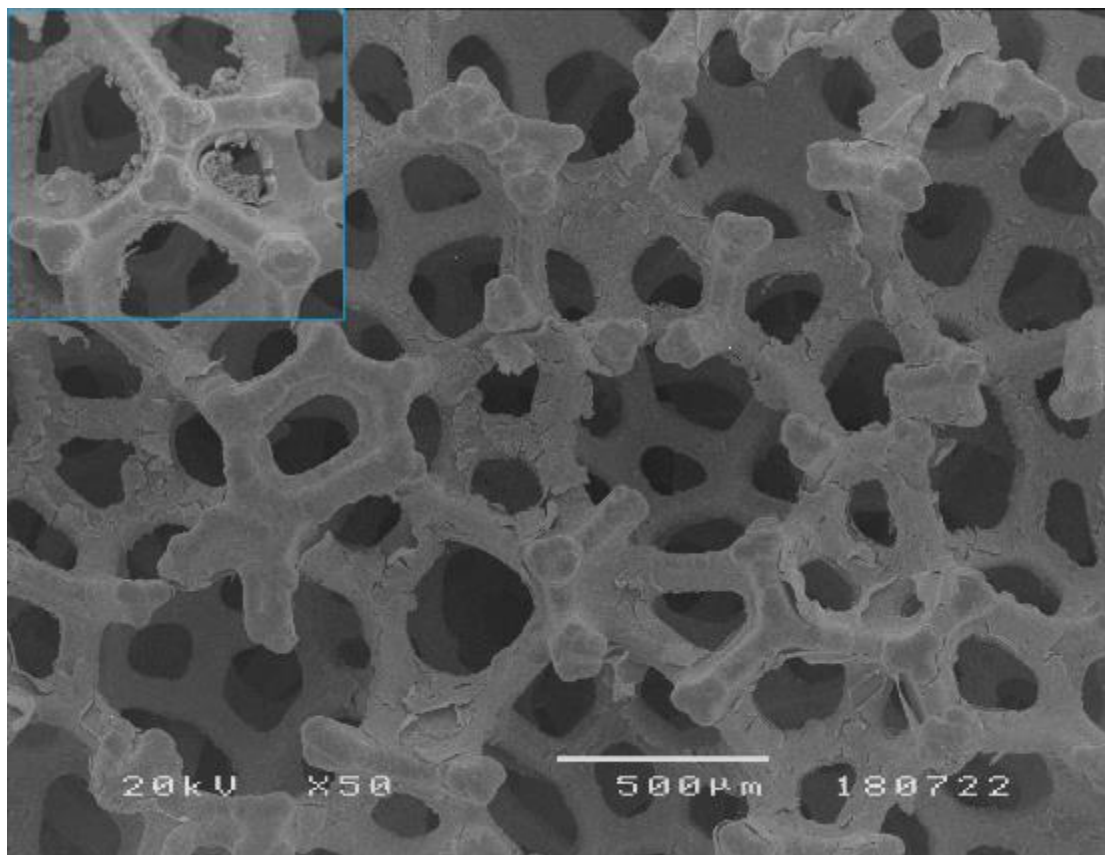


Figura 3.50 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h. No canto é visível na mesma ampliação a imagem da amostra 1ª que sofreu apenas algumas voltametrias (figura 3.39). Outra perspetiva encontra-se nos anexos figura 6.25.

Nota-se na figura anterior aglomerados do que parece ser NiFe-P, que se devem ter soltado das paredes do Ni-foam. Parte desses aglomerados acabam por se soltar completamente das amostras, sendo esses os depósitos visíveis no fundo da célula, habitualmente nas soluções de eletrólito mais usadas. Contudo, apesar do decaimento do substrato eletrodepositado, este acaba por causar um maior aumento do volume em contacto com o eletrólito. Possivelmente por este motivo, isto resulta num aumento da corrente nas voltametrias das amostras mais usadas até agora.

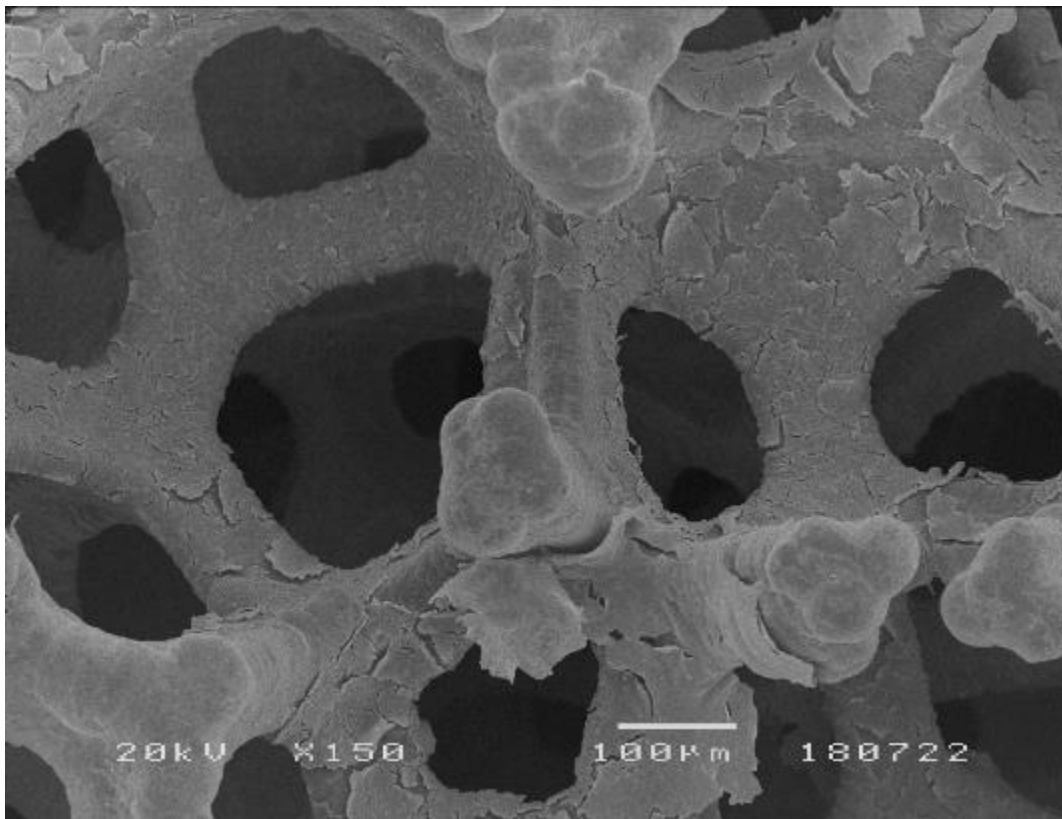


Figura 3.51 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h.

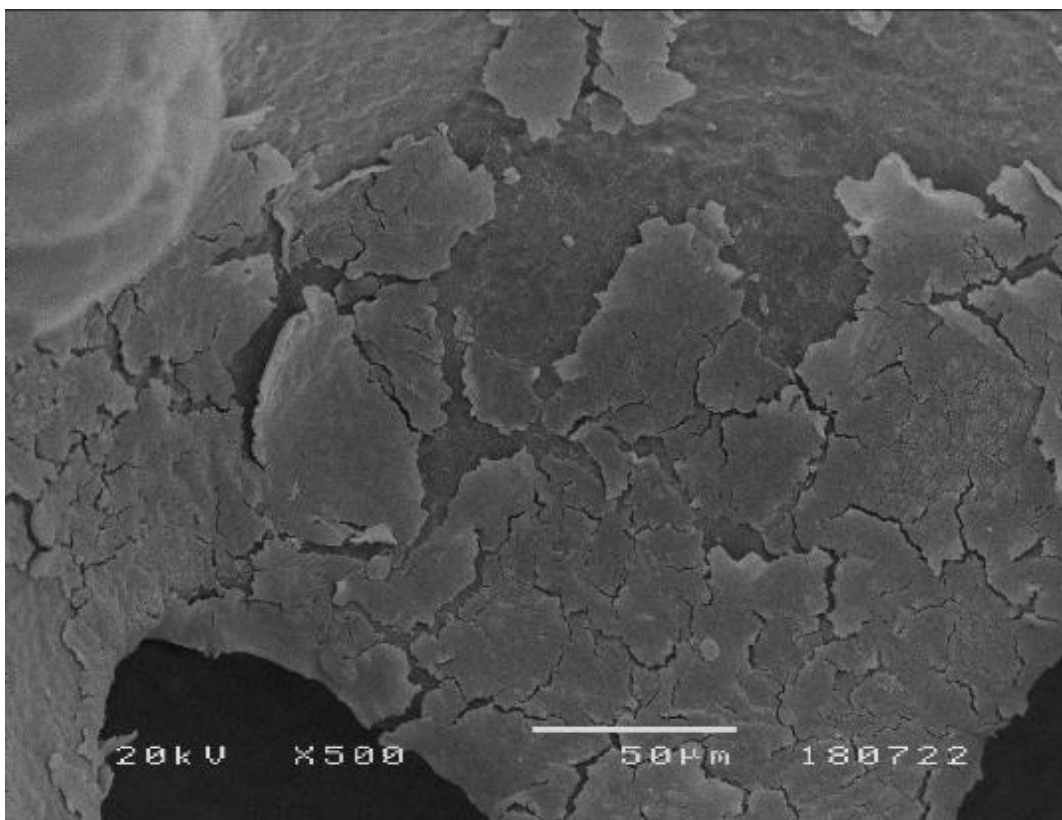


Figura 3.52 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h.

As figuras 3.50 a 3.52 mostram o quão alterado fica o NiFe-P após inúmeras utilizações. No entanto, como se pode ver nas figuras 3.45 e 3.49 (das voltametrias de centenas de ciclos), os picos dos ciclos estabilizaram, o que pode indicar que esta degradação estabilizou. Outra razão para o aumento da corrente nestes ciclos pode ser devido à película de NiFe-P, que ao estar descolada expõe as duas faces, aumentando a área de contacto, como se vê claramente na figura 3.51.

Considerando tudo isto, parece pouco provável que o descolar e degradar da película de NiFe-P tenha parado ao analisar a evolução das amostras, desde aquelas que apenas sofreram a eletrodeposição (ver figuras 3.22, 3.23 e 3.24), para as que sofreram algumas voltametrias de 10 ciclos (ver figuras 3.40, 3.41 e 3.42), até à que realizou dezenas de horas de voltametrias (ver figuras 3.50, 3.51 e 3.52). O aumento de corrente pode ter atingido um máximo, mas assim que o aumento do volume causado pela película descolada desapareça, com a queda de uma determinada quantidade de NiFe-P do Ni-foam, provavelmente haverá um decréscimo significativo. Para comprovar isto será necessário reutilizar amostras durante períodos ainda maiores do que os utilizados neste trabalho, que podem chegar a vários dias consecutivos ou até semanas, de forma a averiguar a durabilidade deste tratamento de NiFe-P.

Não foram analisadas amostras de Ni-foam com muito uso, visto apresentarem sempre correntes menores do que qualquer amostra de NiFe-P do mesmo tamanho e uso, como pode ser analisado nas figuras 3.29, 3.30, 3.45 e 3.49.

3.3. Intervalo de possibilidades

Os resultados de Xing et al.¹¹ quanto ao NiFe-P e quanto ao Ni-foam carecem de suporte suficiente a nível das voltametrias realizadas. As análises feitas neste trabalho indicam que existe uma grande variabilidade, não só dependendo da área, mas também da reutilização da solução alcalina (consequentemente do pH), bem como variações entre as várias amostras, principalmente de NiFe-P e do seu estado de detrimento e uso.

Todos esses erros apenas podem ser colmatados com análises mais frequentes do pH e com amostras maiores de Ni-foam e de NiFe-P, bem como a utilização de amostras no mesmo estado de detrimento. Por isto, torna-se evidente que, com os resultados até agora, o mais indicado é que estas amostras possam ter curvas de voltametrias dentro de um intervalo. Isto pode ser visto nos gráficos que se seguem.

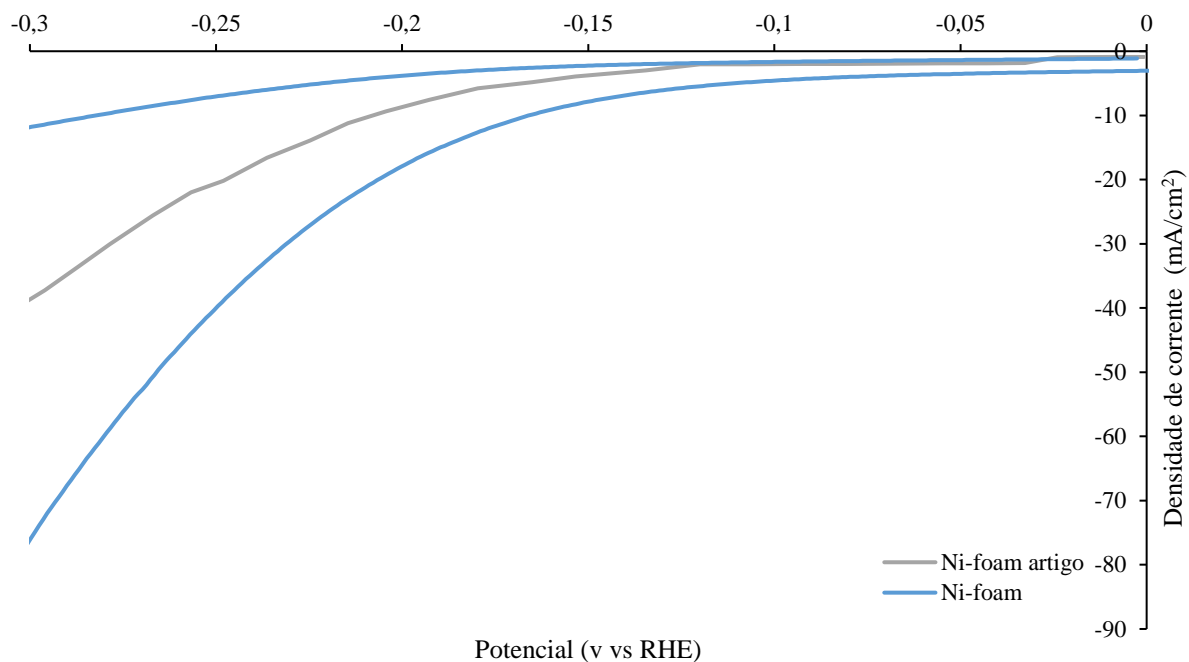


Figura 3.53 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da HER de Ni-foam. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e com a corrente mais alta obtidas.

Este resultado é o único onde o intervalo de possibilidade para a curva da HER inclui a curva apresentada por Xing et al.¹¹ Por outras palavras, em todos os outros casos a tensão (em módulo) obtida é sempre maior para cada densidade de corrente do que a do artigo mencionado, o que se pode confirmar no gráfico que se segue da HER de NiFe-P.

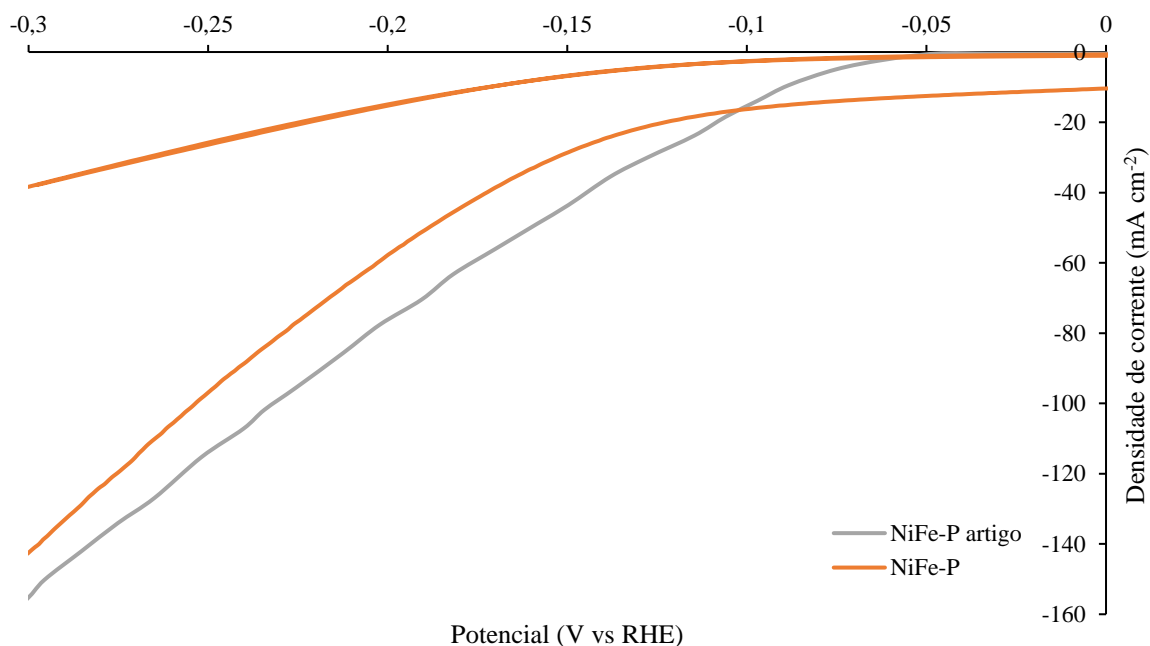


Figura 3.54 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da HER de NiFe-P. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e a com a corrente mais alta obtidas.

Para comparar entre os dois materiais, o gráfico seguinte mostra que existe alguma intersecção entre as duas áreas, apesar de o NiFe-P, genericamente, ter resultados melhores se as áreas em comparação forem as mesmas (ver fig. 3.28 e 3.29).

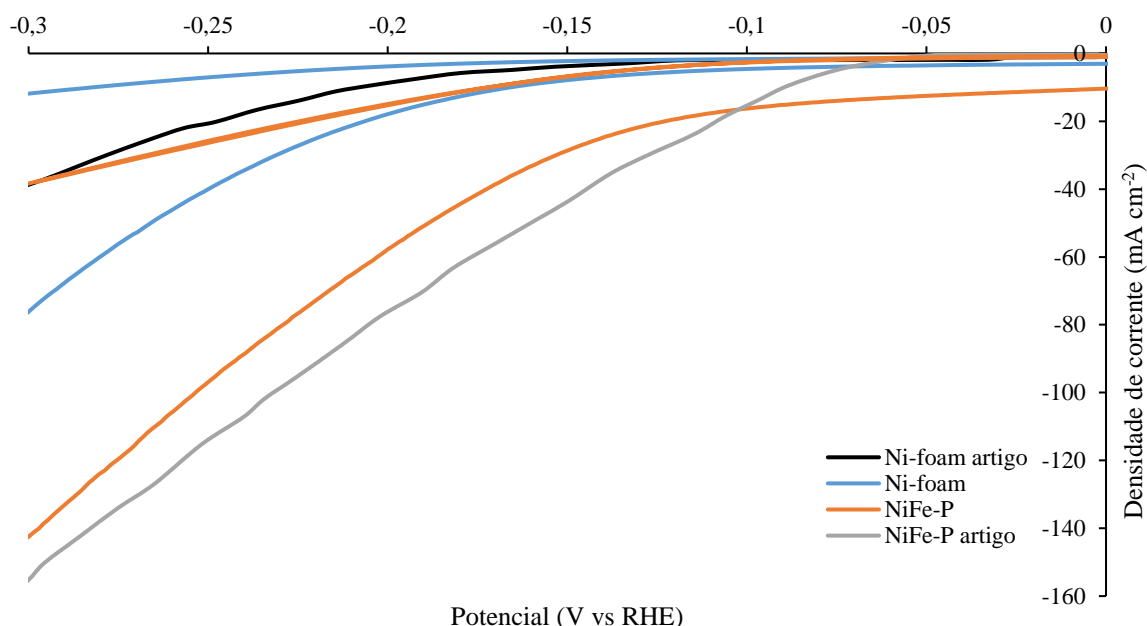


Figura 3.55 Comparação do intervalo de possibilidades para a reação de evolução do hidrognio para os dois materiais.

Nas reações do oxigénio os resultados são semelhantes ao do hidrognio, nunca havendo sobreposição do intervalo com os resultados de Xing et al.¹¹, estando ainda mais distantes da área obtida do que as do hidrognio.

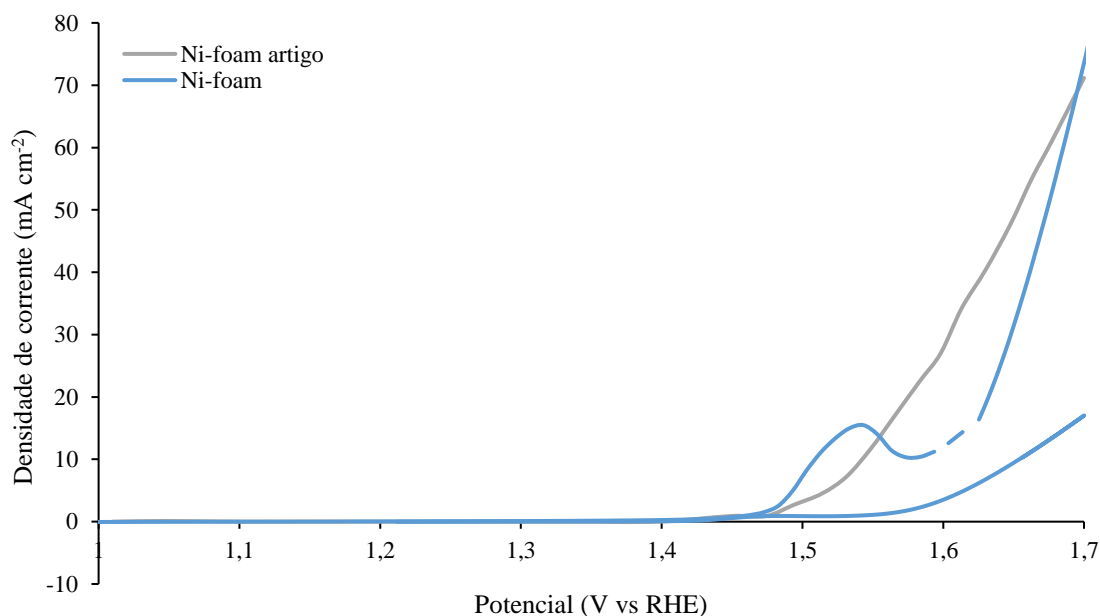


Figura 3.56 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da OER de Ni-foam. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e a com a corrente mais alta obtidas.

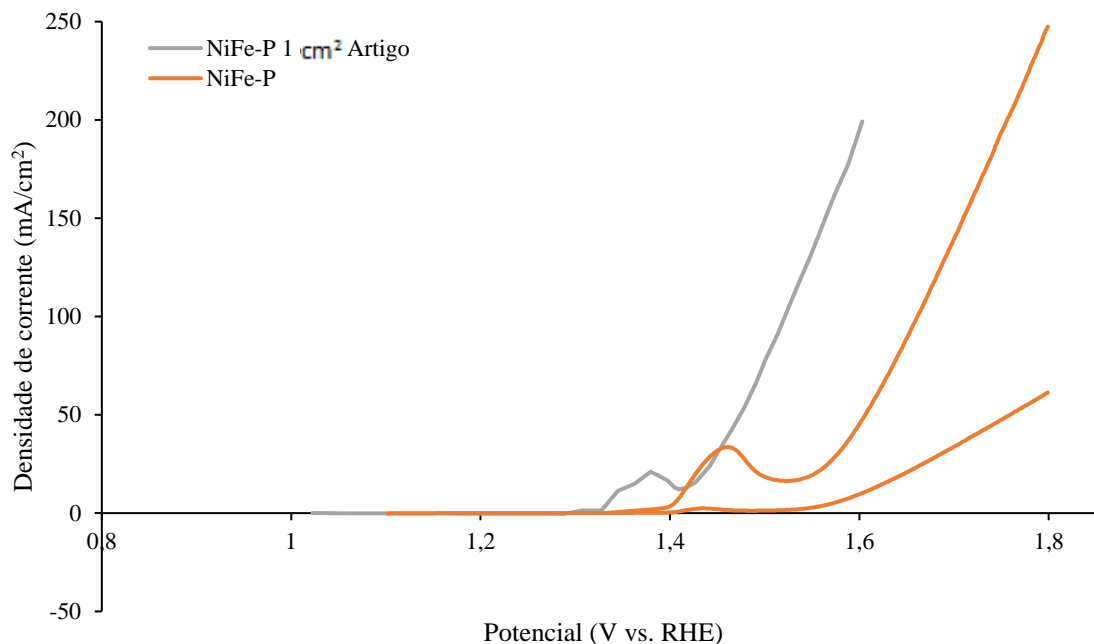


Figura 3.57 Intervalo de possibilidades obtido para a curva da OER de NiFe-P. Foram escolhidas as curvas com a corrente mais baixa e a com a corrente mais alta obtidas.

Ao comparar os dois materiais, no caso da reação do oxigénio, existe também uma sobreposição das duas áreas, estando ainda assim com maiores tensões do que as obtidas por Xing et al.¹¹ Estas apresentam diferenças maiores do que as do hidrognio, mas isso pode observar-se melhor nos gráficos que se seguem, que apresentam a diferença de tensões dos dois materiais a várias densidades de corrente diferentes.

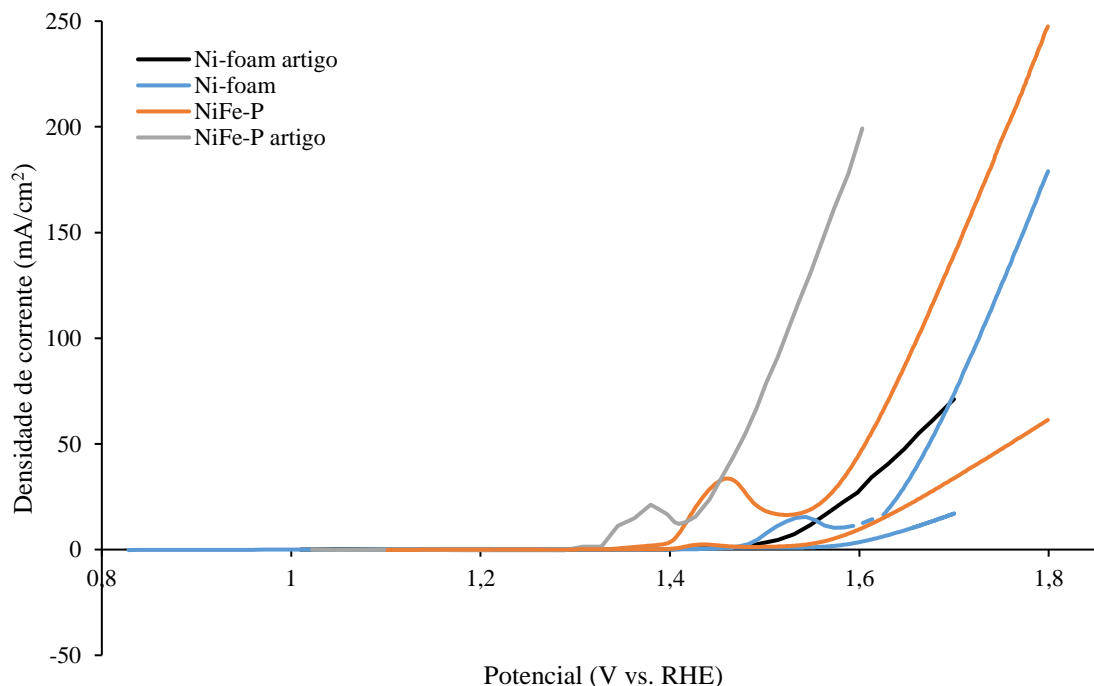


Figura 3.58 Comparação do intervalo de possibilidades para a reação de evolução do oxigénio para os dois materiais.

3.4. Ganho de Tensões

Como já se tinha percebido anteriormente, a partir das várias curvas da HER, existe sempre um ganho de tensão entre os dois materiais à medida que se aumenta a corrente. Visto que se pretende sempre o mínimo de tensão, para o máximo de corrente, o que se consegue adicionando nas paredes do Ni-foam o NiFe-P. No entanto, esse ganho é mais acentuado até densidades de corrente de 3 a 4 mA/cm² como se pode ver na figura 3.59. Este ganho mantém-se constante pouco depois desses valores, mas com um crescimento muito mais ligeiro. Os valores podem ser vistos na tabela seguinte.

Tabela 3.10 Valores do ganho de tensão entre as amostras de 1cm² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do hidrogénio a várias densidades de corrente.

i (mA/cm ²)	HER - V (V vs RHE)		
	Ni-foam	NiFe-P	dV
-1,1	-0,012	-0,007	0,005
-2,0	-0,134	-0,081	0,053
-3,0	-0,180	-0,107	0,072
-4,0	-0,206	-0,123	0,082
-5,0	-0,222	-0,134	0,087
-7,5	-0,256	-0,155	0,100
-10,0	-0,285	-0,172	0,113
-15,0	-0,327	-0,200	0,127
-20,0	-0,368	-0,225	0,143
-24,0	-0,398	-0,240	0,158

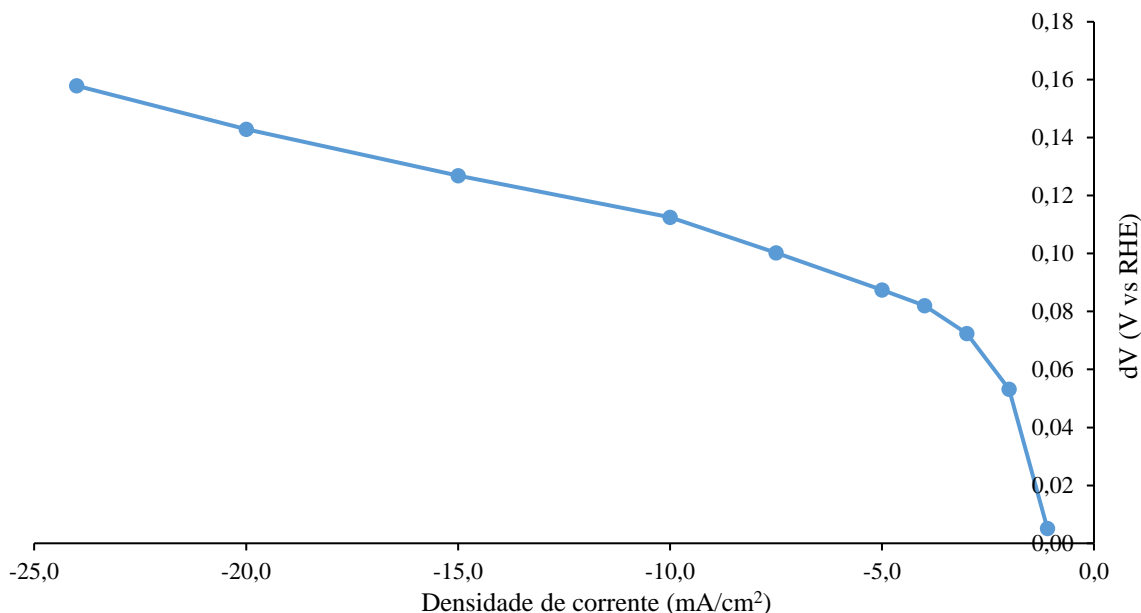


Figura 3.59 Ganho de tensão entre as amostras de 1cm² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do hidrogénio a várias densidades de corrente.

Pelo ganho de tensões da reação do oxigénio vê-se o quão limitante é a reação do ânodo, sendo por isso sempre a mais preocupante em todo o processo.

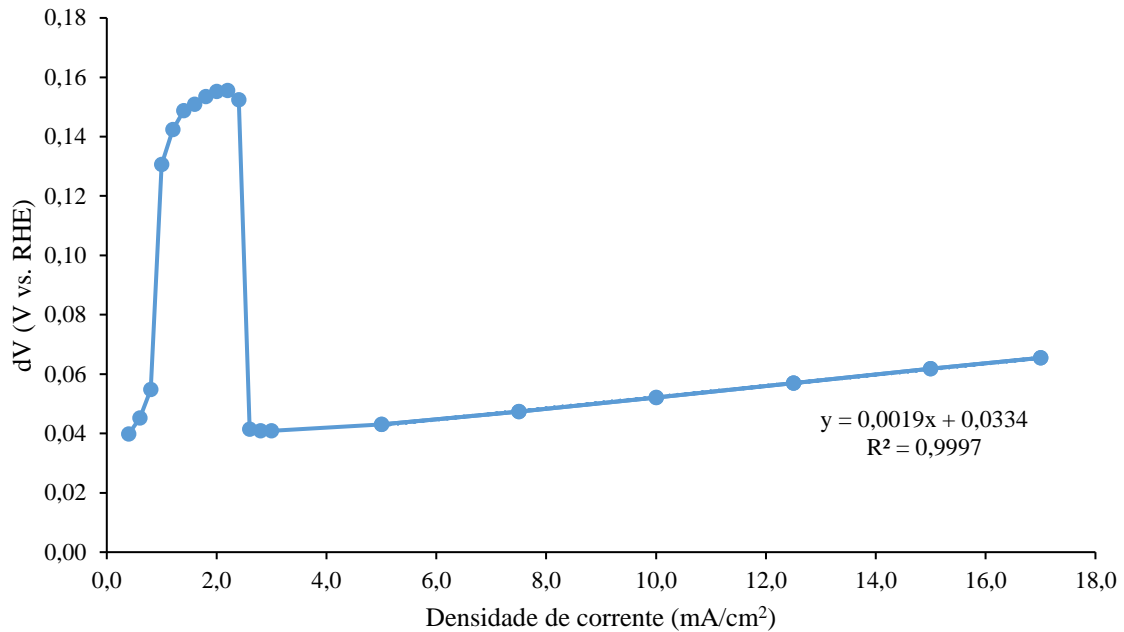


Figura 3.60 Ganho de tensão entre as amostras de 1cm² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do oxigénio a várias densidades de corrente.

O pico do gráfico é causado pelo pico oxidativo das voltametrias falado anteriormente. Depois desse pico a diferença para um material pior, neste caso o Ni-foam, é muito menos significativa. Os valores podem ser vistos na tabela 3.11 que se segue.

Tabela 3.11 Valores do ganho de tensão entre as amostras de 1 cm² de Ni-foam e NiFe-P para a reação de evolução do oxigénio a várias densidades de correntes.

i (mA/cm ²)	OER - V (V vs RHE)		
	Ni-foam	NiFe-P	dV
0,4	1,442	1,402	0,040
0,6	1,451	1,406	0,045
0,8	1,464	1,409	0,055
1,0	1,543	1,413	0,131
1,2	1,556	1,414	0,142
1,4	1,565	1,416	0,149
1,6	1,570	1,419	0,151
1,8	1,575	1,421	0,153
2,0	1,579	1,424	0,155
<u>2,2</u>	1,582	1,426	<u>0,156</u>
2,4	1,586	1,433	0,152
2,6	1,589	1,547	0,041
2,8	1,591	1,550	0,041
3,0	1,594	1,554	0,041
5,0	1,616	1,573	0,043
7,5	1,636	1,589	0,047
10,0	1,654	1,602	0,052
12,5	1,671	1,614	0,057
15,0	1,687	1,626	0,062
17,0	1,700	1,635	0,065

Apesar de a subida de tensões se tornar mais estável, como se pode ver no gráfico 3.59 (e pelo R² calculado a partir do ponto de 5 mA/cm²), só se volta a ter o dV máximo obtido (0,156 V vs. RHE) a 64,3 mA/cm². Isto torna o pico da oxidação muito importante para a avaliação do rendimento do sistema como um todo.

Neste caso, das amostras de 1 cm², o pico ocorre com aproximadamente 2,2 mA. No entanto, como foi visto anteriormente, pode ocorrer a correntes muito mais altas. No caso das amostras de 0,04 cm² obtém-se um ganho máximo de 0,204 V (V vs. RHE) aos 18,7 mA/cm². Contudo, como já foi discutido anteriormente, existe um grande erro associado nas áreas mais pequenas, devido à subida da água nos poros interiores em consequência da adesão da água e da subida do próprio menisco.

Contudo, para avaliar um sistema completo (usando ambos os eléctrodos da mesma composição para construir um eletrolisador) para obter correntes maiores, atinge-se ganhos de tensão entre 1,6 e 1,9 V (V vs RHE) como se pode ver na tabela 3.12.

Tabela 3.12 Ganho de tensão total para sistemas de eléctrodos de Ni-foam vs. NiFe-P para correntes de valores fixos.

Corrente mA/cm ²	Ni Foam			NiFe-P			V (V vs RHE)
	V O ₂	V H ₂	V total	V O ₂	V H ₂	V total	Ganho total (V)
10	1,654	-0,285	1,939	1,602	-0,172	1,774	0,165
15	1,687	-0,327	2,014	1,626	-0,200	1,826	0,188

3.5. Estabilidade

Apesar da degradação observada pelo SEM, foi estudada a estabilidade do material a nível do potencial a corrente constante. Tal como foi feito por Xing et al.¹¹, foi mantido o NiFe-P a 10 mA/cm², bem como no mesmo valor negativo, de forma a analisar a estabilidade da OER e da HER respetivamente. Foi também feito para o caso do Ni-foam, de forma a ver se seria menos estável do que o outro, apesar de isto não ter sido realizado no artigo em estudo.

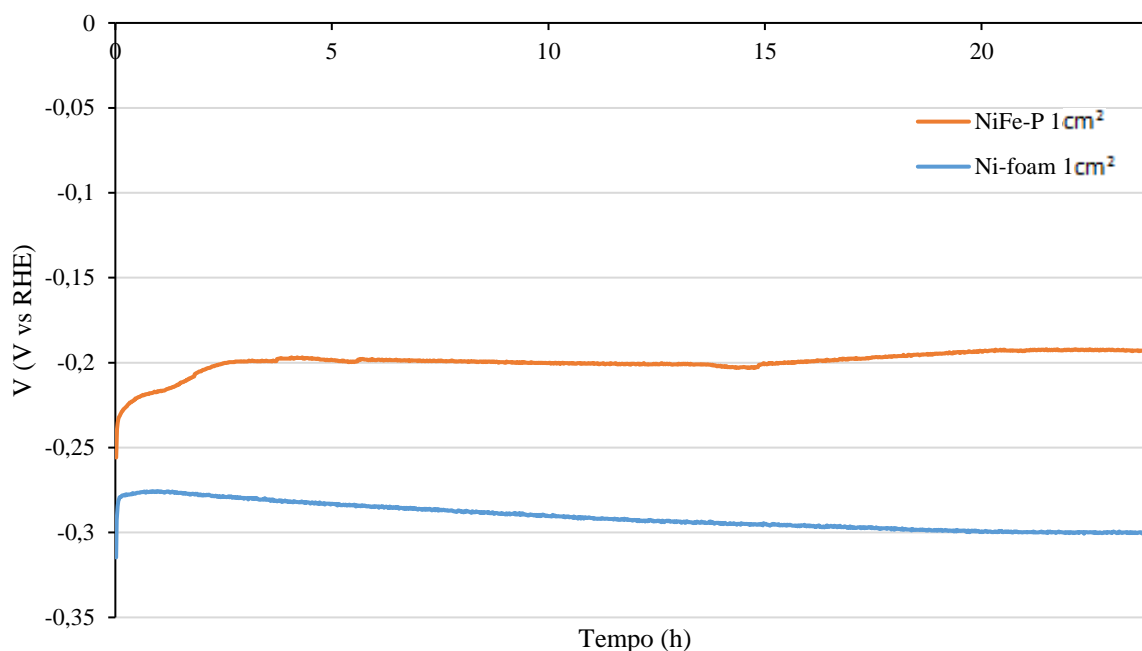


Figura 3.61 Cronopotenciometria de amostras de 1 cm² de Ni-foam e NiFe-P a -10 mA/cm², ou seja para a HER.

A amostra de Ni-foam aparenta ser menos constante, tendo um mínimo inicial de -0,276 V (V vs. RHE) e finalizando em -0,300 V (V vs. RHE). Na voltametria correspondente a essa corrente no gráfico 3.6 obtm-se um potencial próximo de 0,282 V (V vs. RHE). Na amostra de NiFe-P, apesar da linha subir mais lentamente inicialmente, o potencial estabiliza por volta dos -0,193 V (V vs. RHE) e na voltametria correspondente do gráfico 3.26 o valor dessa corrente é mais baixo, sendo de aproximadamente -0,17 V (V vs. RHE). Ambos os valores são muito mais altos do que os obtidos por Xing et al.¹¹, em que a estabilidade do NiFe-P ocorria a aproximadamente a -0,1 V (V vs. RHE). Isto não surpreende, visto que no artigo mencionado se obtiveram tensões muito mais baixas para áreas de 1cm².

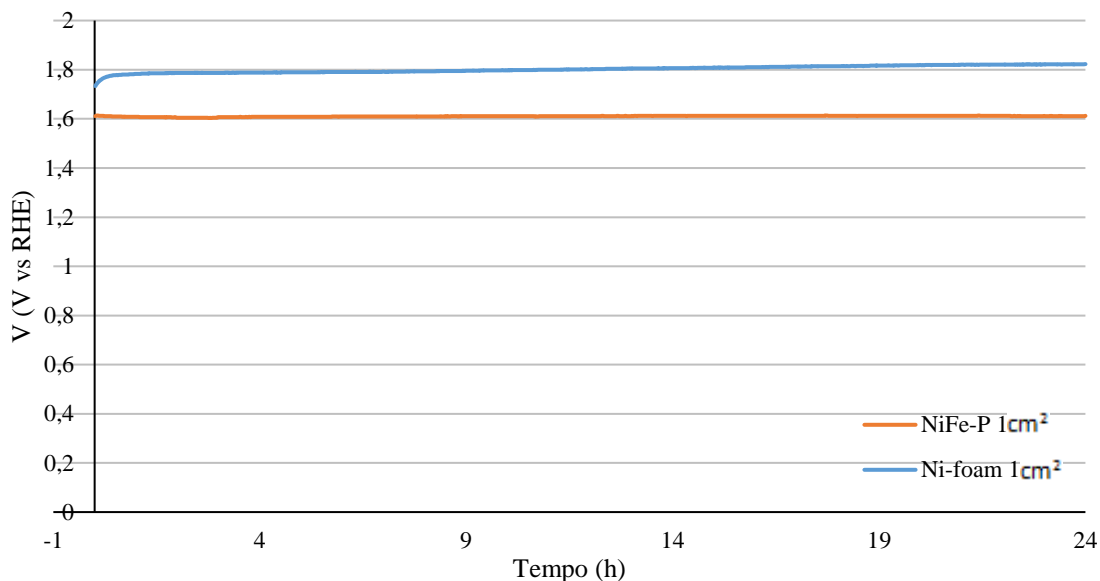


Figura 3.62 Cronopotenciometria de amostras de 1 cm² de Ni-foam e NiFe-P a +10 mA/cm², ou seja para a OER.

A amostra de Ni-foam volta a aparentar ser menos constante, tendo um mínimo inicial de 1,733 V (V vs. RHE) e finalizando em 1,822 V (V vs. RHE), enquanto que o NiFe-P varia apenas entre 1,610 e 1,612 V (V vs. RHE). Os valores das voltametrias a estas correntes são novamente um pouco diferentes, com 1,65 V (V vs. RHE) para o Ni-foam e 1,604 (V vs. RHE) para o NiFe-P, como se pode ver nas figuras 3.7 e 3.28 respetivamente. O NiFe-P encontra-se mais estável durante a OER e com os valores mais próximos das voltametrias iniciais.

Em ambos os casos da HER e da OER, tal como foi mostrado anteriormente, o NiFe-P apresenta sempre valores de tensão mais baixos do que o Ni-foam. Analisando o potencial total:

Para Ni-foam a 10mA/cm² obteve-se:

$$1,8V \text{ (OER)} - (-0,3V) \text{ (HER)} = 2,1V$$

Enquanto que para Ni-foam com NiFe-P a 10mA/cm² obteve-se:

$$1,6V \text{ (OER)} - (-0,2V) \text{ (HER)} = 1,8V$$

Ou seja um ganho total de 0,3V em 2,1V o que equivale a 15% de ganho.

4. Conclusões

Em primeiro lugar, os eléctodos aqui usados e eletrodepositados com NiFe-P são melhores do que os originais de Ni-foam por obterem correntes maiores por unidade de área às mesmas tensões, tanto na reação de evolução do hidrogénio, como na do oxigénio. Isto acontece quando são comparados nas mesmas condições, pois existem várias variáveis que questionam esta conclusão, pondo em causa os resultados da bibliografia, nomeadamente de Xing et al.¹¹.

Nas figuras 3.29 e 3.30 vê-se que algumas amostras, nomeadamente as de Ni-foam de 0,04 cm², ultrapassam as de NiFe-P de 1 cm² a nível da corrente medida por cm², indicando o quanto estes resultados variam em função da área. Isto não é mencionado por Xing et al.¹¹, visto que não são indicados os tamanhos das amostras utilizadas, nem várias outras condições dos resultados que apresentam, desde a distância entre os eléctodos, bem como o pH da solução de hidróxido de potássio ao longo das experiências. Estas, principalmente a distância, podem alterar radicalmente os resultados obtidos, visto que para maximizar a eficiência pretende-se ter os eléctodos o mais próximo possível sem se tocarem. Para além disso, e talvez o mais importante, a estrutura base do Ni-foam utilizado neste trabalho e a de Xing et al.¹¹ são muito diferentes, como se pode ver na mesma escala na figura 3.1. A partir daqui é quase impossível garantir que terão comportamentos idênticos.

Para além disto, notou-se grande alteração ao longo dos ciclos das voltametrias, principalmente nas primeiras dezenas de ciclos do NiFe-P. Isto também dificulta a garantia de que o material se comporte segundo uma determinada linha, como o que foi apresentado por Xing et al.¹¹. O próprio NiFe-P não se mantém constante, como foi demonstrado pela microscopia eletrónica (figuras 3.22 e 3.50), o que, apesar de obter correntes maiores à mesma tensão com o tempo, não é indicativo de que o material seja capaz de durar dias ou semanas de utilização constante.

Os resultados apresentados mostram que dentro dos intervalos de possibilidades (fig. 3.55 e 3.58) existe uma grande possibilidade de intersecção entre os dois materiais quando apresentados em função da área, o que vai contra o que Xing et al.¹¹ expõe. Se fossem do mesmo tamanho e com a mesma reutilização a probabilidade disto acontecer seria muito menor, mas isso implica replicar a degradação do NiFe-P e garantir que o pH não muda com o tempo, devido ao consumo de água.

Apesar das dúvidas quanto à durabilidade do material, ambos mantiveram-se relativamente constantes nas cronopotenciometrias realizadas em ambas as polaridades, tal como Xing et al.¹¹ demonstrou, apesar de estabilizarem a tensões diferentes. Quiçá parte da causa do deterioramento advenha da variação significativa da corrente aplicada nas voltametrias cíclicas, mas para se verificar isso serão necessários estudos muito mais longos por amostra, separando as que realizam voltametrias cíclicas das cronopotenciometrias.

Os ganhos de tensão apresentados nas figuras 3.59 e 3.60 revelam que ainda é significativa a vantagem de utilizar Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado ao invés de apenas Ni-foam. Estes ganhos são muito mais significativos na reação de oxigénio, chegando a 0,156 V a 2,2 mA/cm², e um ganho de tensão total de 15% a 10mA/cm² entre os dois materiais. Contudo, fica a dúvida do tempo de vida que esta eletrodeposição tem.

No sentido da continuação deste trabalho, será ideal repetir a maioria estas experiências com amostras de pelo menos 2 cm² e com vários Ni-foams diferentes. Será ainda necessário fazer testes de longo prazo a correntes constantes e variáveis, de forma a observar se, e como, acontece a deterioração observada no NiFe-P. Para além disto, é importante diferenciar as curvas obtidas com várias distâncias diferentes de eléctodos. Quanto ao método de eletrodeposição é necessário tentar reavaliar o número de

ciclos necessários, se a solução é apropriada para áreas diferentes, e se estas não implicam ajustamentos das tensões usadas ou mesmo das distâncias entre os elétrodos. Finalmente, será necessário medir os volumes produzidos de hidrogénio e oxigénio de forma a calcular um rendimento do sistema.

5. Referências Bibliográficas

- [1] "World Energy Outlook 2015 Factsheet" [Online]. Available: http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2015/WEO2015_Factsheets.pdf [Accessed: 18-Nov-2016].
- [2] "Global Energy Statistical Yearbook 2016" [Online]. Available: <https://yearbook.enerdata.net/energy-consumption-data.html> [Accessed: 18-Nov-2016]
- [3] *Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells*, International Energy Agency, 2015
- [4] J. Quakernaat, "Hydrogen in a global long-term perspective", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 6, pp. 485-492, 1995.
- [5] A. Léon, *Hydrogen technology: mobile and portable applications*, 1^a ed. Berlin: Springer, 2008.
- [6] U.S. Department of Energy Hydrogen, *Fuel cells and infrastructure technologies program, multi-year research, development and demonstration plan: planned program activities for 2005–2015*, Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2007.
- [7] C. Koroneos, "Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1443-1450, 2004.
- [8] J. Bockris and A. Reddy, *Modern electrochemistry 2B*, 2^a ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [9] Suresh, B. et al, "Hydrogen", *Chemical Economics Handbook*, IHS Chemical, 2013.
- [10] Decourt, B. et al, *Hydrogen-Based Energy Conversion, More Than Storage: System Flexibility*, SBC Energy Institute, Paris, 2014.
- [11] Xing et al.11, J., Li, H., Ming-Cheng Cheng, M., Geyer, S. and Ng, K. (2016). Electro-synthesis of 3D porous hierarchical Ni–Fe phosphate film/Ni foam as a high-efficiency bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *J. Mater. Chem. A*, 4(36), pp.13866-13873.
- [12] S. Bonke, M. Wiechen, D. MacFarlane and L. Spiccia, "Renewable fuels from concentrated solar power: towards practical artificial photosynthesis", *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 9, pp. 2791-2796, 2015.
- [13] Paets Van Troostwyk, A. and Deiman, J.R. (1789) Lettre de MM. Paets van Troostwyk et Deiman; A M. de la Métherie, Sur une manière de decomposer l'eau en Air inflammable & en Air vital. *Observations sur la Physique, sur L'Histoire Naturelle et sur les Arts*, **XXXV** (II), 369–378.

- [14] Vogt, U., Schlupp, M., Burnat, D. and Züttel, A. (2014). *Novel Developments in Alkaline Water Electrolysis*. 8th International Symposium Hydrogen & Energy, Zhaoqing, China.
- [15] Godula-Jopek, A. (2015). *Hydrogen Production by Electrolysis*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [16] Guillaume, C.-E. (1891) La production industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène par l'électrolyse de l'eau. *La Nature*, 940 (Juin), 106–110.
- [17] Engelhardt, V. (1904) in *The Electrolysis of Water Processes and Applications, Monographs on Applied Electrochemistry*, vol. 1 (ed. V. Engelhardt), The Chemical Publishing Company, Vienna, p. 140.
- [18] Schmidt, O. (1899) Apparat zur Elektrolyse von Wasser. Patent DE 111,131, Jun. 13, 1899.
- [19] Srinivasan, S., Salzano, F. and Landgrebe, A. (1978). Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis. In: *Symposium on Industrial Water Electrolysis*. New Jersey: Industrial Electrolytic Division and Energy Technology Group, Electrochemical Society, vol. 78, no. 4, pp. 16-17.
- [20] Kreuter, W. and Hofmann, H. (1998) Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *Int. J. Hydrogen Energy*, **23** (8), 661–666.
- [21] Grubb, W.T. (1959) Batteries with solid ion-exchange electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 275–281.
- [22] Rasten, E., Hagen, G., and Tunold, R. (2003) Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, **48**, 3945–3952.
- [23] Solid polymer Electrolyte Water Electrolysis Technology Development for Large-Scale Hydrogen Production (1981) US Department of Energy DOE/ET/26 202–1.
- [24] Hydrogen Energy and Fuel Cells (2003) Directorate General for Research, Report EUR 20719 EN, European Commission, Brussels.
- [25] M. Carmo, D. Fritz, J. Mergel and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901-4934, 2013.
- [26] P. Shen, C. Wang, S. Jiang, X. Sun and J. Zhang, *Electrochemical energy*, 1st ed. Taylor & Francis Group, 2016.
- [27] M. Schalenbach, G. Tjarks, M. Carmo, W. Lueke, M. Mueller and D. Stolten, "Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 11, pp. F3197-F3208, 2016.
- [28] Allebrod, F., Chatzichristodoulou, C., and Mogensen, M.B. (2013) Alkaline electrolysis cell at high temperature and pressure of 250 °C and 42 bar. *J. Power Sources*, 229, 22–31.
- [29] Banhart, J. (2000). Manufacturing routes for metallic foams. *JOM*, **52** (12), pp.22-27.

- [30] Mehatab Nabi, S., Sagar Babu, N., Vijayan, S. and Prabhakaran, K. (2015). A Novel Process for the Preparation of a Nickel Foam. *Materials Science Forum*, 830-831, pp.526-528.
- [31] "Concentration and solubility of H₂" [Online]. Available: <http://www.molecularhydrogenfoundation.org/concentration-and-solubility-of-h2/> [Accessed: 2-Mac-2018]
- [32] Wood, W. (1982). *Metals Handbook Ninth Edition, Vol.5 Surface Cleaning, Finishing, and Coating*. 9th ed. Ohio: American Society for Metals.

6. Anexos

Tabela 6.1 Valores de corrente da 3ª amostra de Ni-foam de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver figura 3.15.

HER Ni-foam	3ª Amostra - 22h	
	1º teste	2º teste
Ciclos	i (mA/cm2)	i (mA/cm2)
2	-45,48	-59,44
5	-46,72	-57,12
10	-46,97	-54,82
20	-47,20	-52,72
50	-46,50	-49,50
100	-45,56	-45,95
200	-44,04	-41,76
300	-42,80	-42,25
400	-41,88	-40,72
500	-40,69	-39,56
600	-39,99	-38,37
750	-39,10	-37,21
1000	-38,02	-35,49
1500	-37,49	-32,96
2000	-36,50	-31,80
V (V vs RHE)	-0,4030	-0,4014

Tabela 6.2 Valores de corrente da 4ª amostra de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm² para uma tensão de aproximadamente -1,41 V o que corresponde a -0,4V (V vs. RHE), ao longo de 2000 ciclos (aproximadamente 23h). Ver figura 3.44.

Her NiFe-P	4ª Amostra - 22h	
	1º teste	2º teste
Ciclos	i (mA/cm2)	i (mA/cm2)
2	-42,99	-39,00
5	-49,34	-42,26
10	-54,58	-43,97
20	-63,72	-45,85
50	-73,36	-51,32
100	-75,88	-56,73
200	-75,32	-60,46
300	-74,04	-60,69
400	-74,33	-61,24
500	-73,43	-61,15
600	-73,51	-61,74
750	-72,78	-60,90
1000	-72,30	-61,23
1500	-72,16	-61,04
2000	-72,02	-62,19
V (V vs RHE)	-0,4046	-0,4054

Tabela 6.3 Valores de corrente da 3ª amostra de Ni-foam de 0,25 cm² para o pico oxidativo com valores de tensão em V vs. RHE, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver figura 3.17.

OER pico positivo	3ª Amostra de Ni-foam - teste de 21h			
	1º teste	2º teste	1º teste	2º teste
Ciclo	i (mA/cm2)	i (mA/cm2)	V (V vs RHE)	V (V vs RHE)
2	2,21	3,56	1,483	1,523
5	2,27	3,62	1,483	1,523
10	2,55	4,05	1,473	1,533
20	3,13	4,34	1,473	1,533
50	4,41	5,20	1,494	1,533
100	6,50	6,24	1,504	1,533
200	9,32	8,23	1,514	1,543
300	10,90	9,53	1,524	1,543
400	12,14	10,51	1,524	1,543
500	12,91	11,26	1,524	1,553
600	13,47	12,21	1,524	1,553
700	14,08	12,82	1,534	1,553
800	14,68	13,63	1,534	1,553
900	15,10	14,29	1,534	1,553
1000	15,48	14,17	1,534	1,553

Tabela 6.4 Valores de corrente da 3ª amostra de Ni-foam de 0,25 cm² para o pico negativo com valores de tensão em V vs. RHE, ao longo de 1000 ciclos (aproximadamente 21h). Ver figura 3.18.

OER pico negativo	3ª Amostra de Ni-foam - teste de 21h			
	1º teste	2º teste	1º teste	2º teste
Ciclo	i (mA/cm2)	i (mA/cm2)	V (V vs RHE)	V (V vs RHE)
2	-1,40	-2,79	1,383	1,422
5	-1,85	-2,91	1,383	1,422
10	-2,14	-3,09	1,383	1,422
20	-2,49	-3,46	1,383	1,422
50	-3,11	-4,12	1,393	1,422
100	-4,12	-4,91	1,403	1,422
200	-5,76	-6,39	1,393	1,412
300	-7,16	-7,25	1,393	1,412
400	-8,28	-8,23	1,393	1,402
500	-9,15	-8,91	1,393	1,402
600	-9,76	-9,39	1,393	1,402
700	-10,26	-10,06	1,393	1,392
800	-10,77	-10,75	1,383	1,392
900	-11,21	-11,26	1,383	1,392
1000	-11,57	-11,17	1,383	1,392

Tabela 6.5 Valores de corrente da 4ª amostra de Ni-*foam* com NiFe-P eletrodepositado de 0,25 cm² para o pico negativo com valores de tensão em V vs. RHE, ao longo de 1550 e 850 ciclos (aproximadamente 44h e 24h respetivamente). Ver figura 3.47.

OER Pico Negativo	4ª Amostra de NiFe-P - 44h e 24h			
	1º teste	2º teste	1º teste	2º teste
Ciclo	i (mA/cm ²)	i (mA/cm ²)	V (V vs RHE)	V (V vs RHE)
2	-9,33	-38,35	1,40	1,29
5	-9,68	-38,34	1,40	1,31
10	-10,20	-38,39	1,40	1,31
20	-10,97	-38,46	1,40	1,31
50	-12,55	-38,67	1,40	1,31
100	-14,84	-38,82	1,38	1,31
200	-18,07	-38,99	1,38	1,31
300	-20,95	-38,98	1,36	1,31
400	-22,95	-38,98	1,36	1,31
500	-24,79	-38,75	1,34	1,31
600	-26,62	-38,93	1,34	1,31
700	-28,30	-39,03	1,32	1,31
800	-29,77	-39,20	1,32	1,31
850	-30,59	-39,22	1,32	1,31
900	-31,25	-	1,32	-
1000	-32,36	-	1,30	-
1100	-33,83	-	1,30	-
1200	-35,18	-	1,30	-
1300	-36,32	-	1,30	-
1400	-37,41	-	1,28	-
1500	-38,38	-	1,28	-

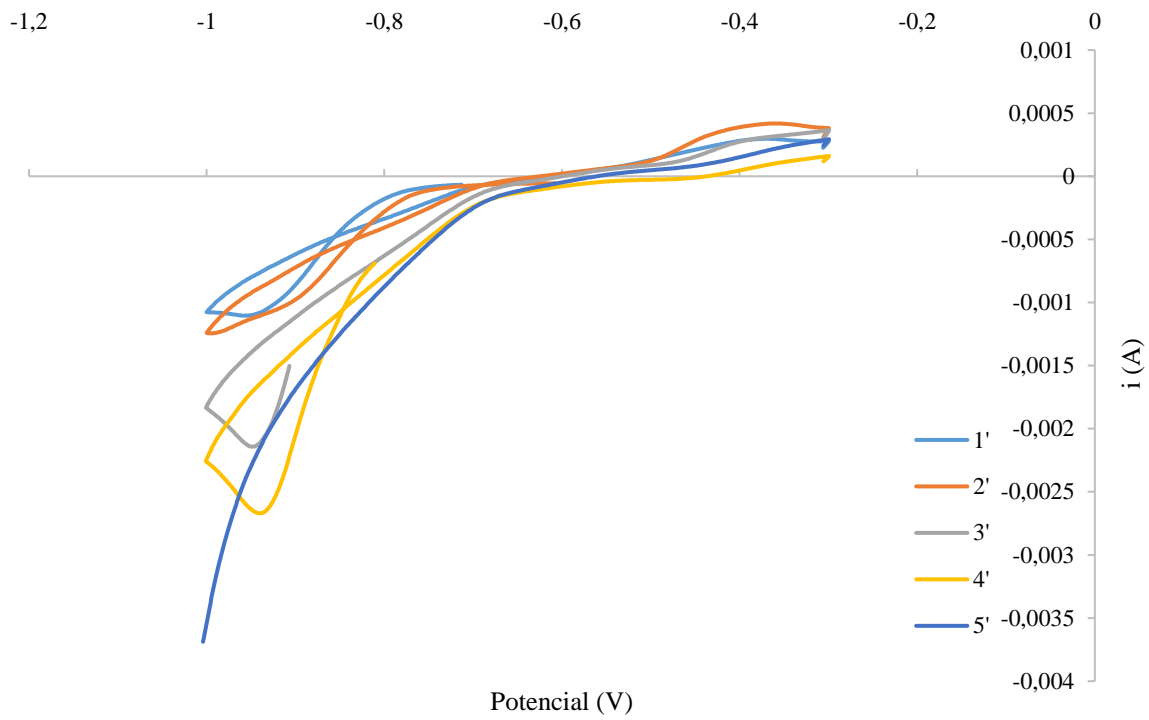


Figura 6.1 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no primeiro ciclo.

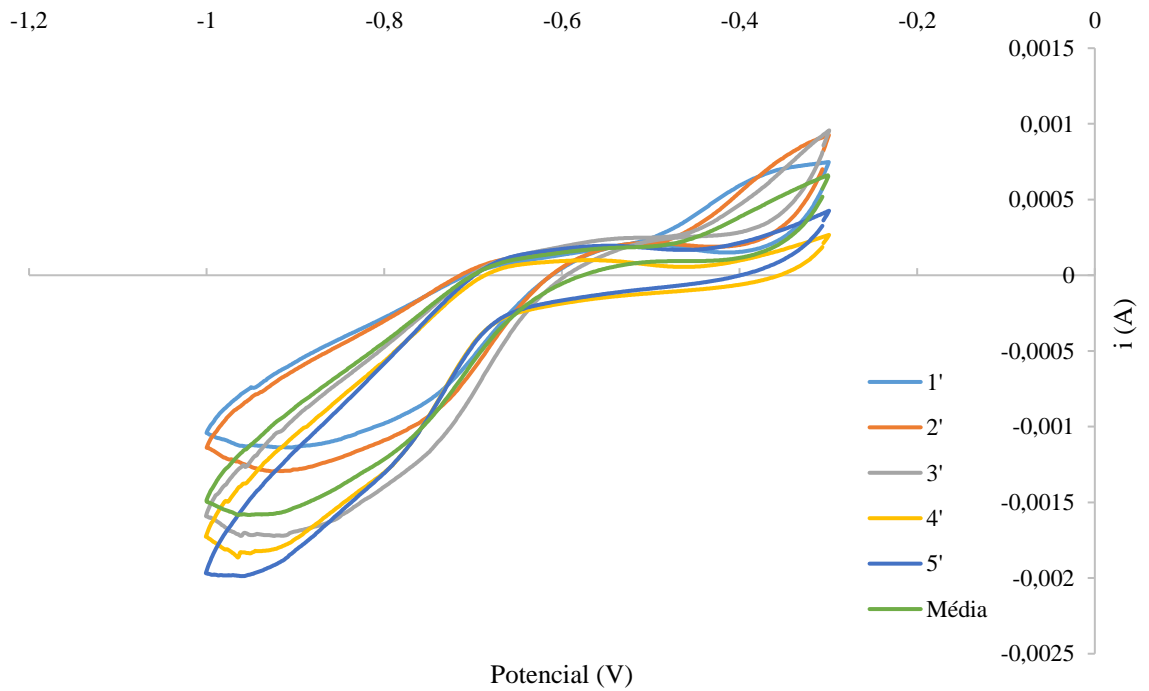


Figura 6.2 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 5º ciclo.

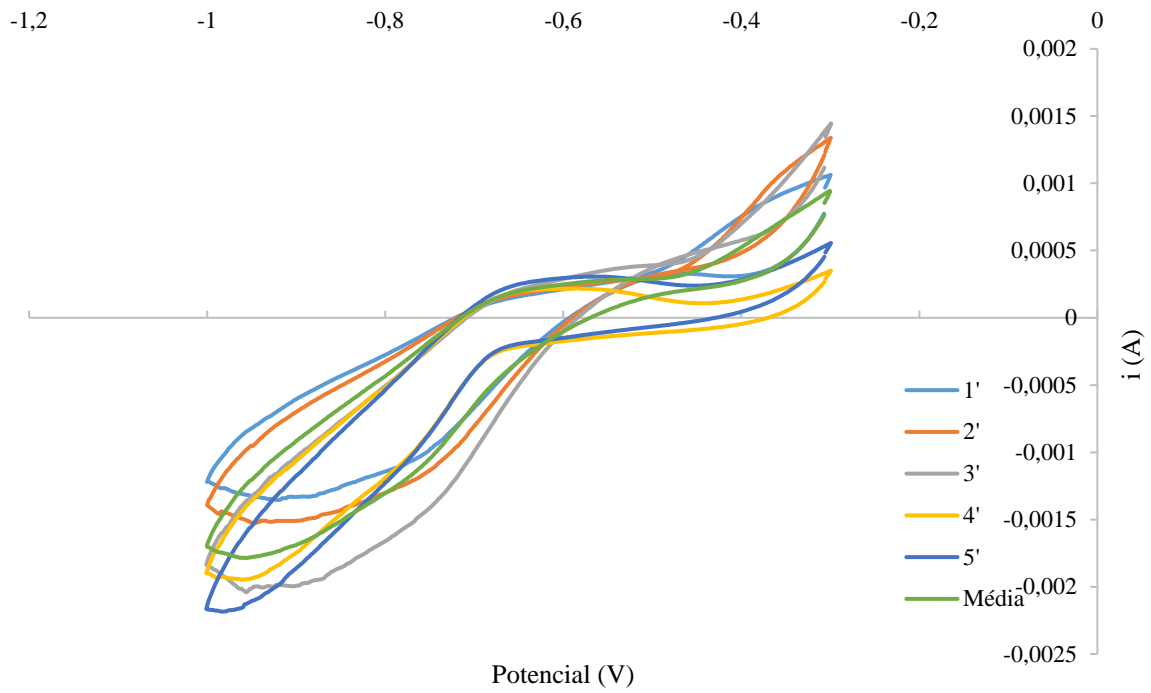


Figura 6.3 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 10º ciclo.

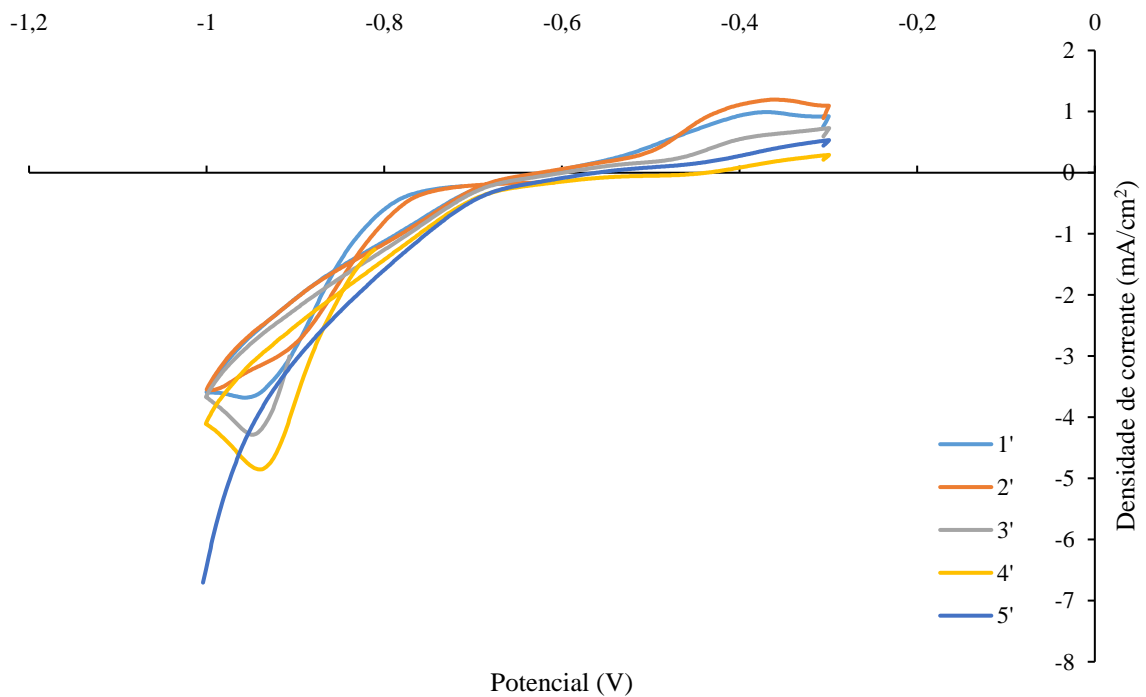


Figura 6.4 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no primeiro ciclo, em função da área eletrodepositada estimada.

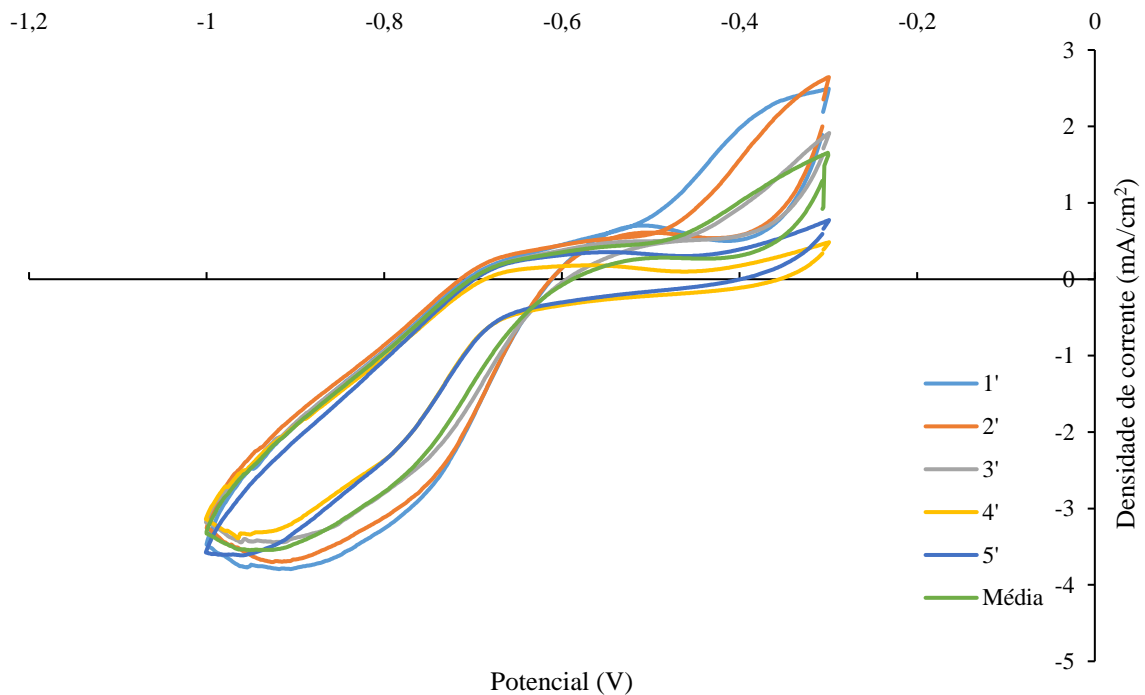


Figura 6.5 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 5º ciclo, em função da área eletrodepositada estimada.

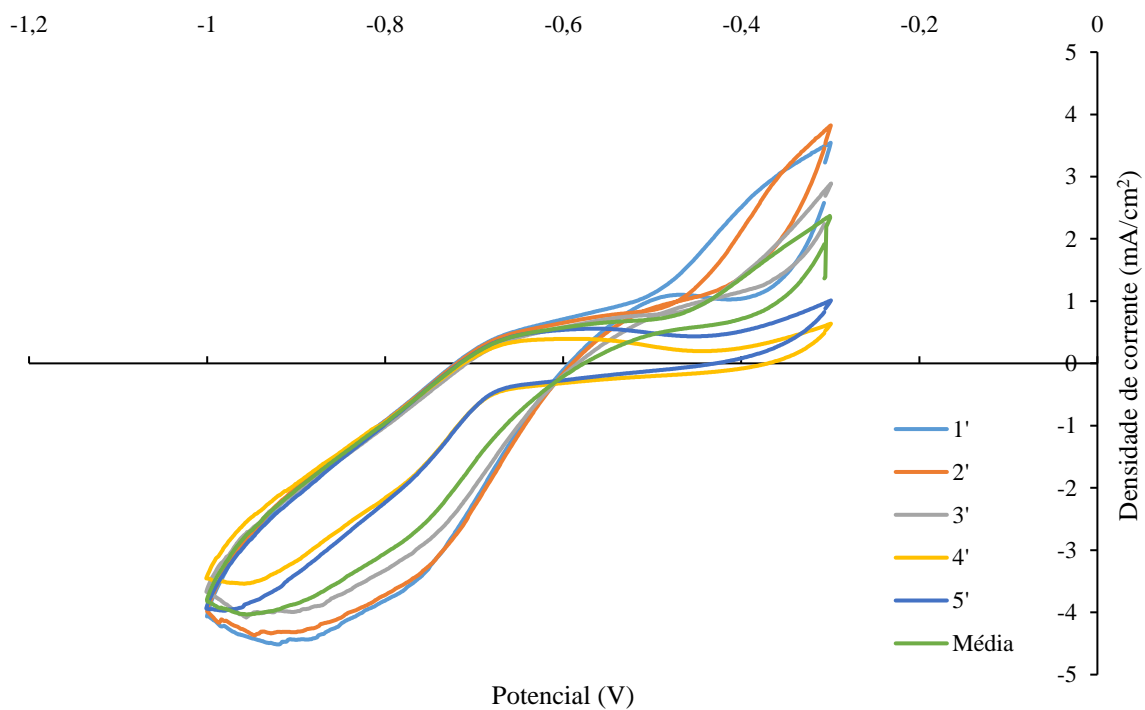


Figura 6.6 Voltametria cíclica da eletrodeposição de NiFe-P de 5 amostras de Ni-foam no 10º ciclo, em função da área eletrodepositada estimada.

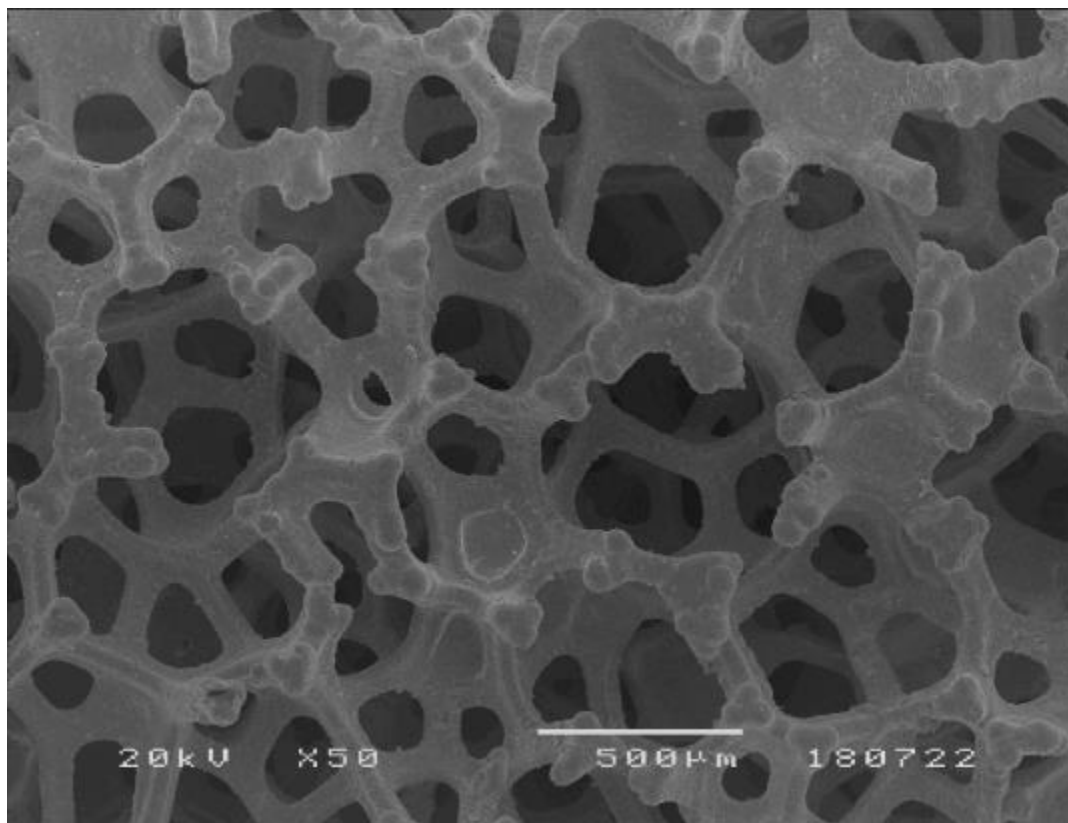


Figura 6.7 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.

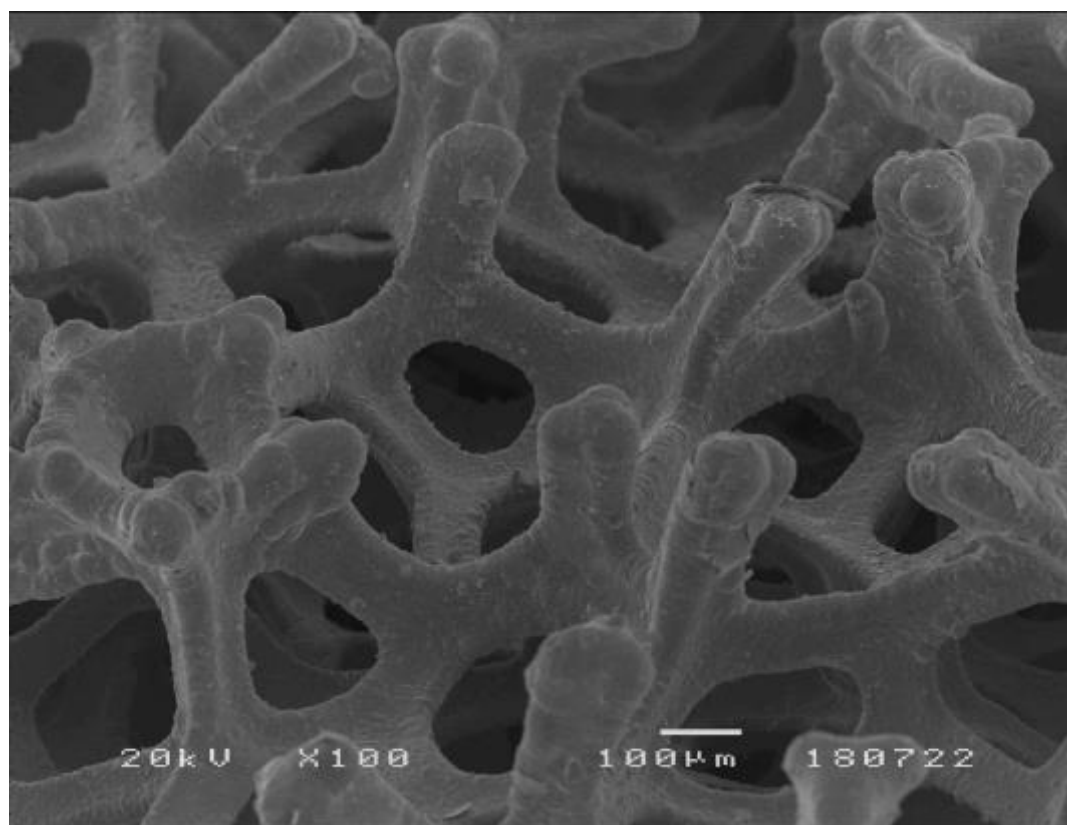


Figura 6.8 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.

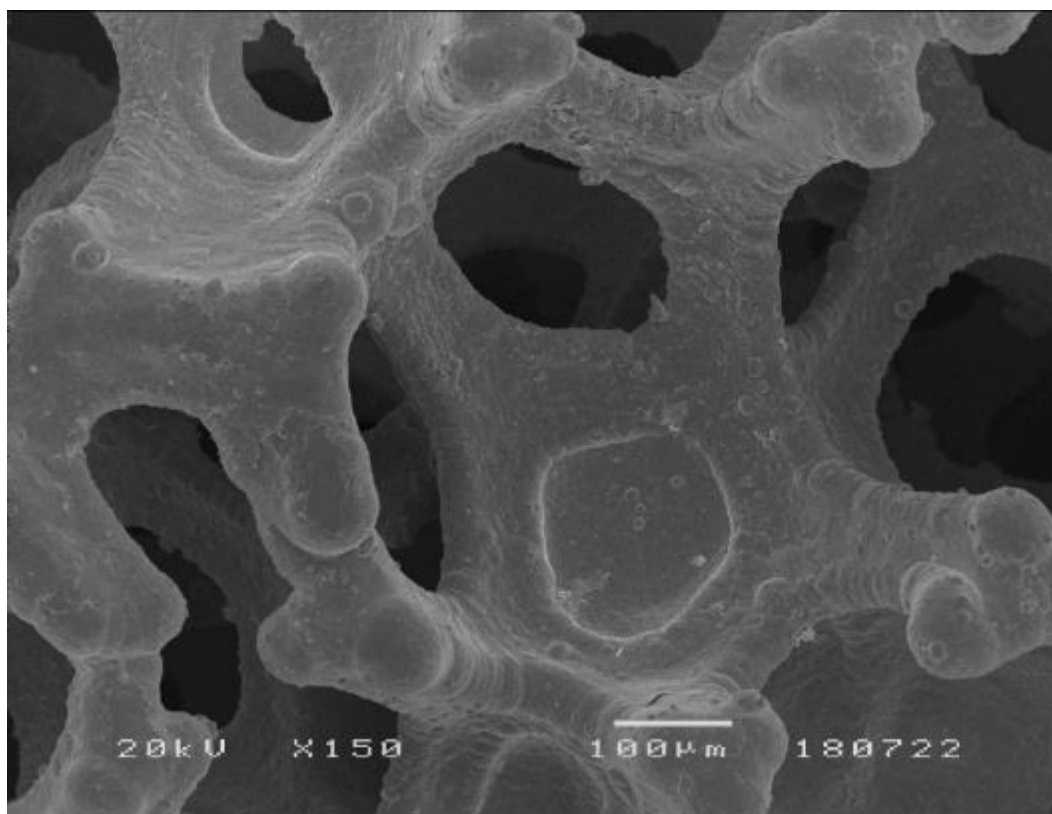


Figura 6.9 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150, noutra perspetiva.

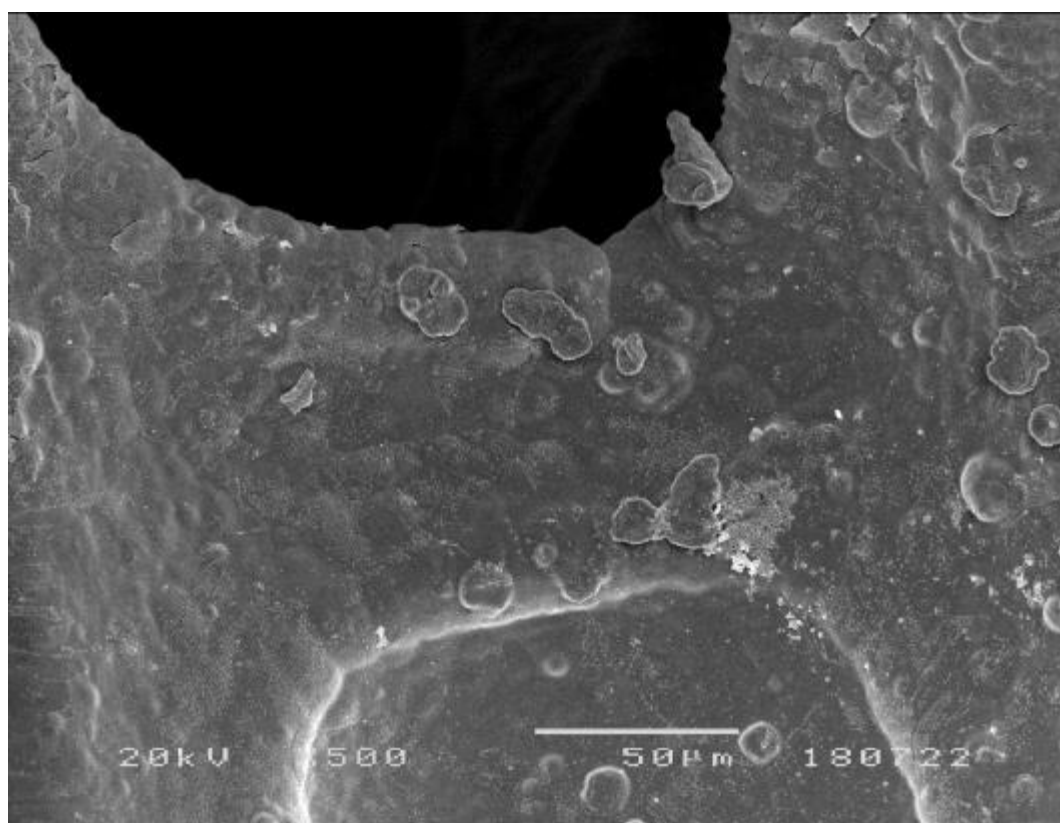


Figura 6.10 Imagem SEM da amostra “a” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500

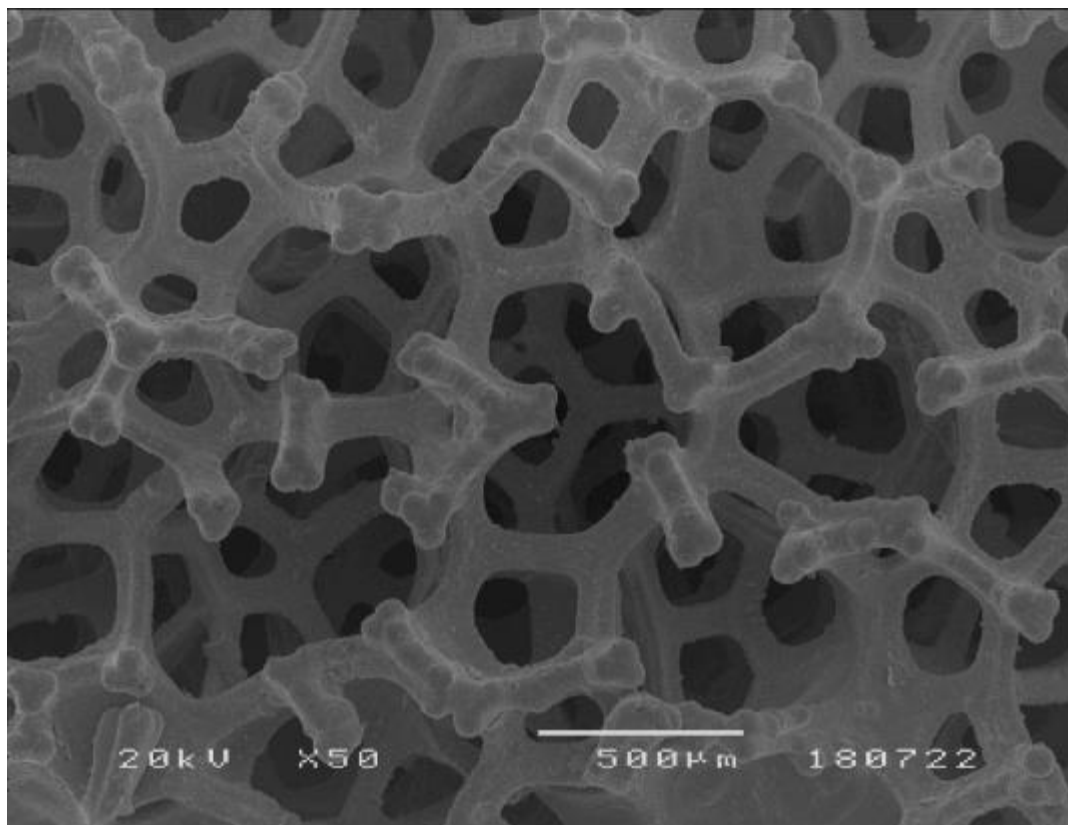


Figura 6.11 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.

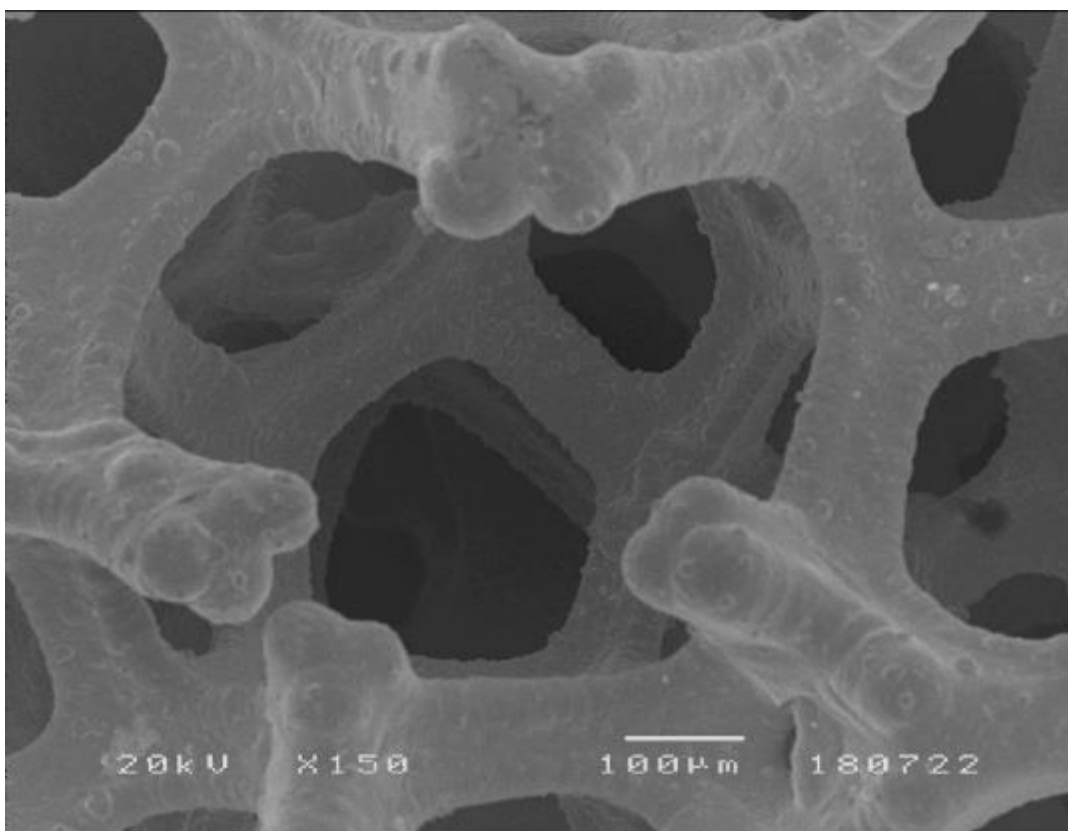


Figura 6.12 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150

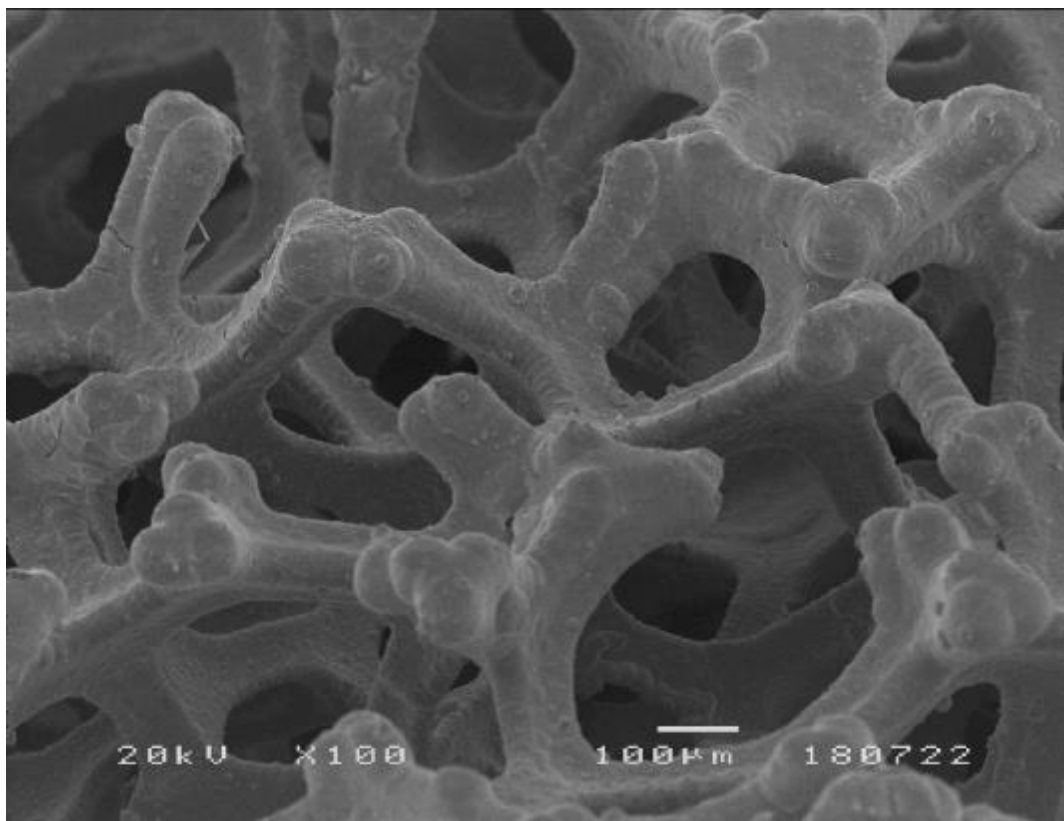


Figura 6.13 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100 noutra perspetiva.

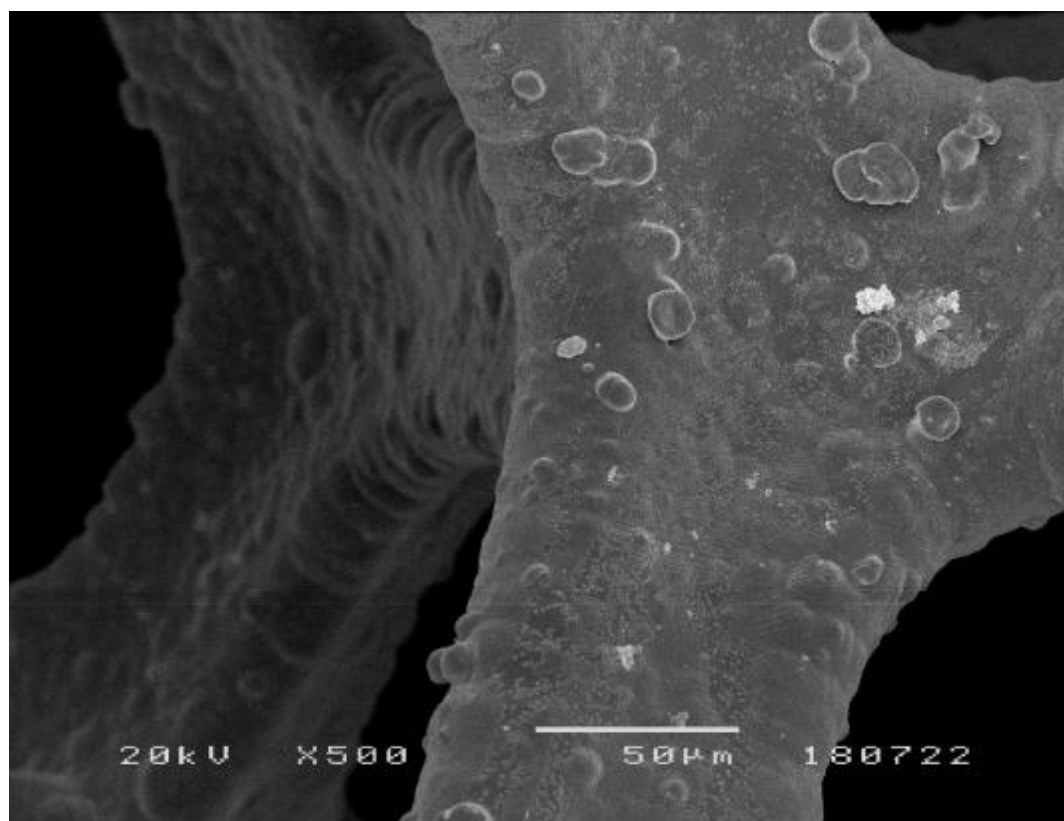


Figura 6.14 Imagem SEM da amostra “b” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500

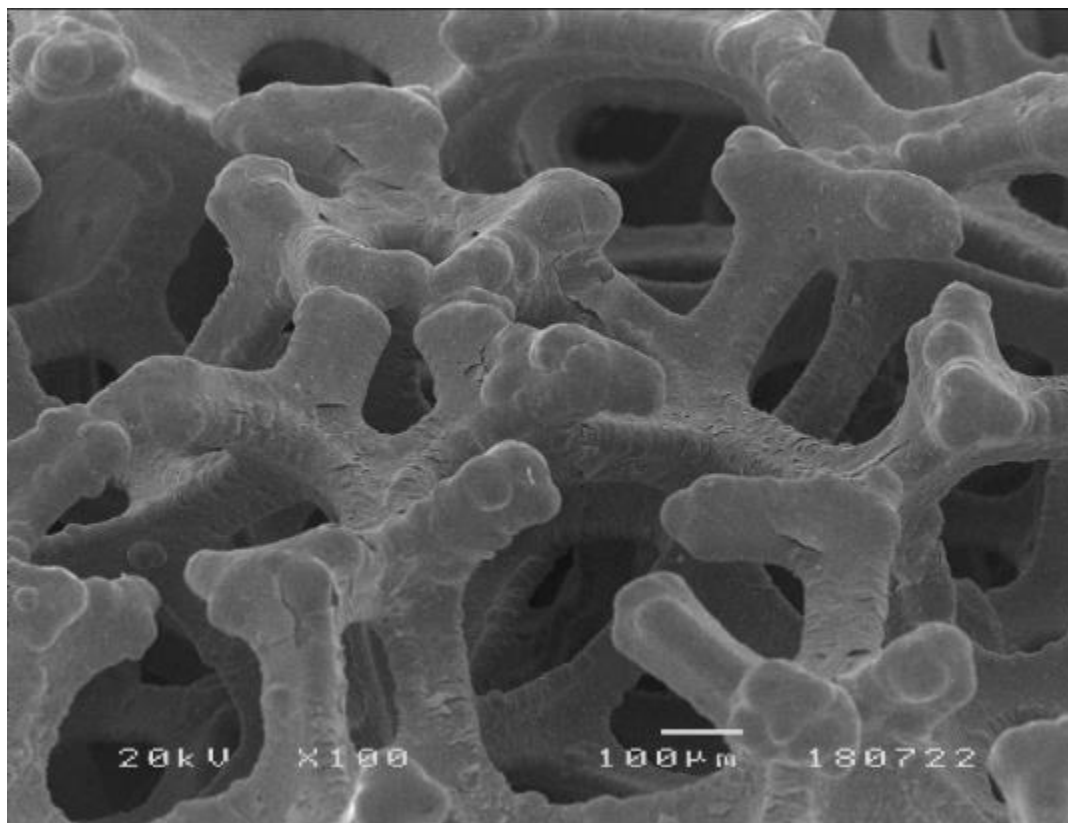


Figura 6.15 Imagem SEM da amostra “c” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100, noutra perspetiva.

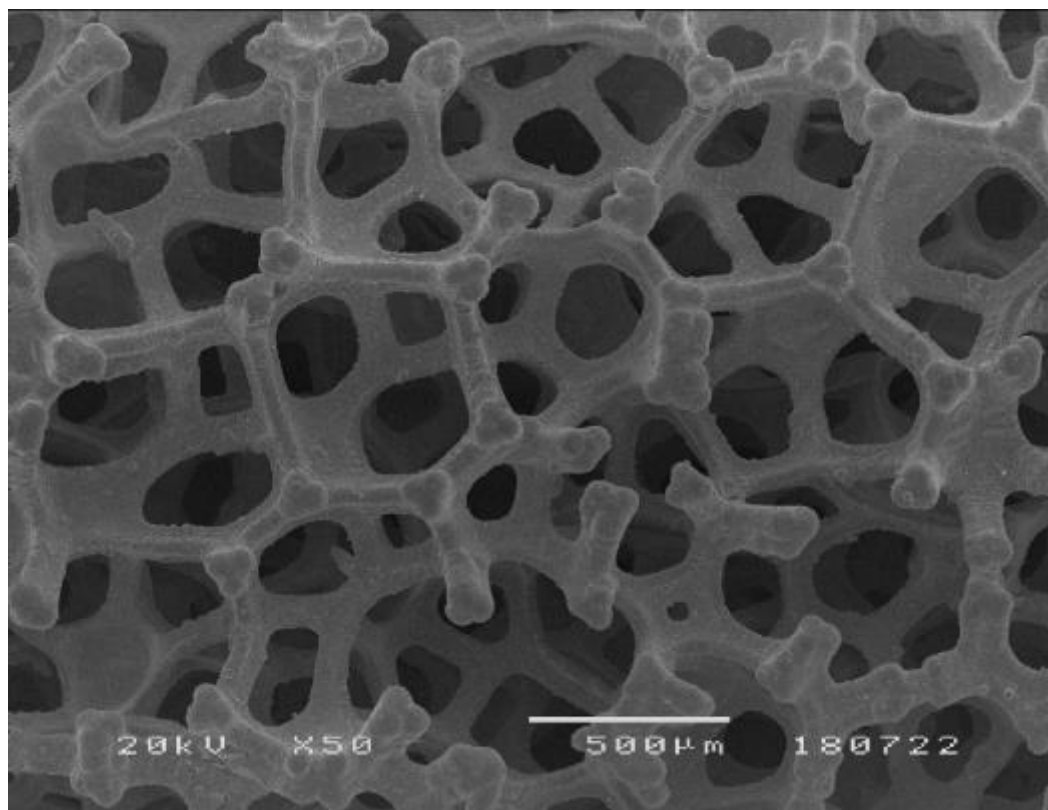


Figura 6.16 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.

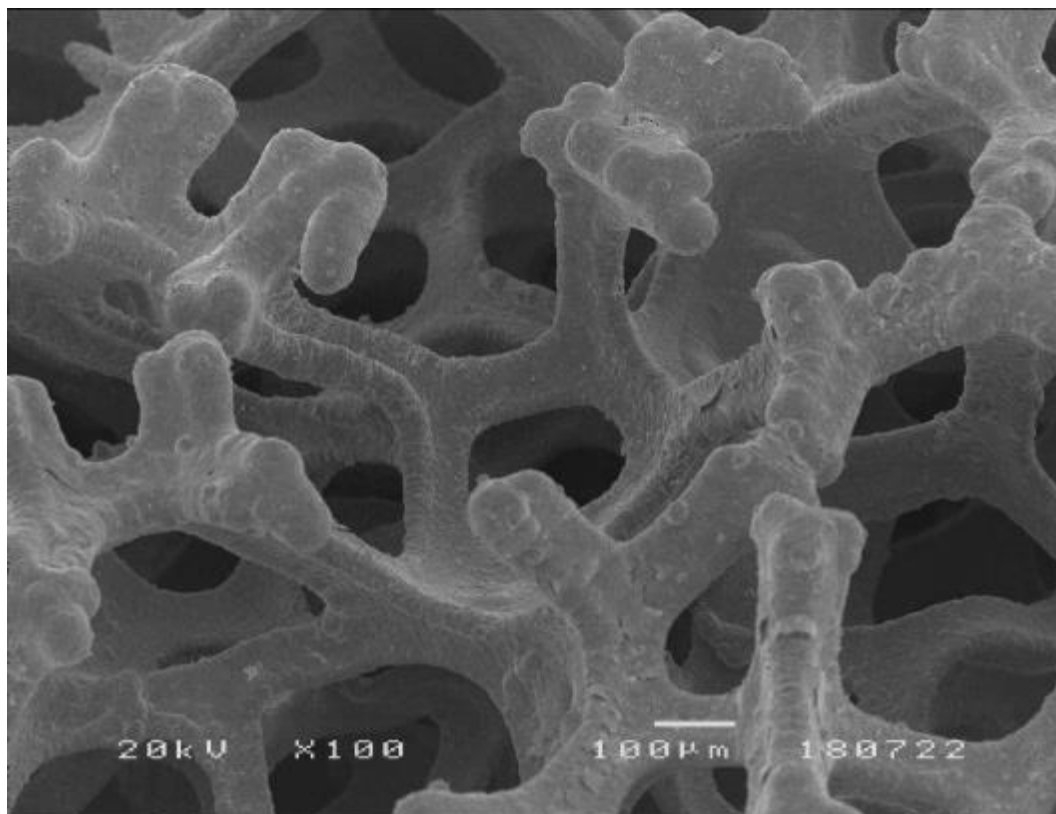


Figura 6.17 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100.

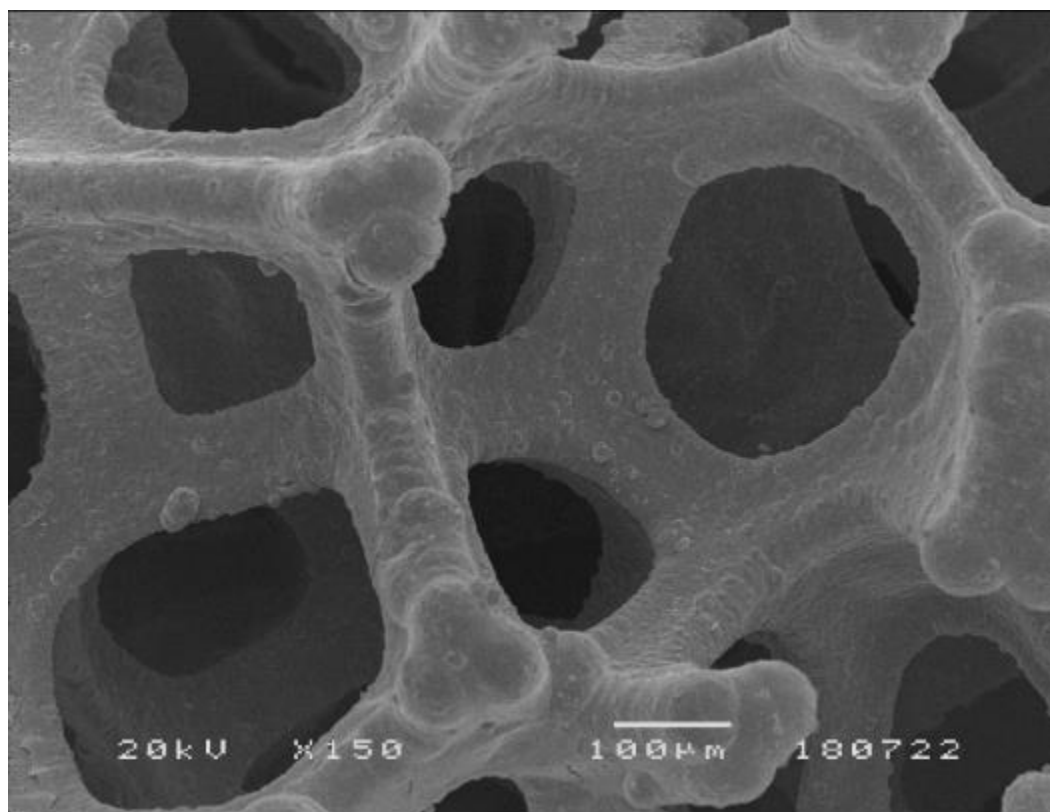


Figura 6.18 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.

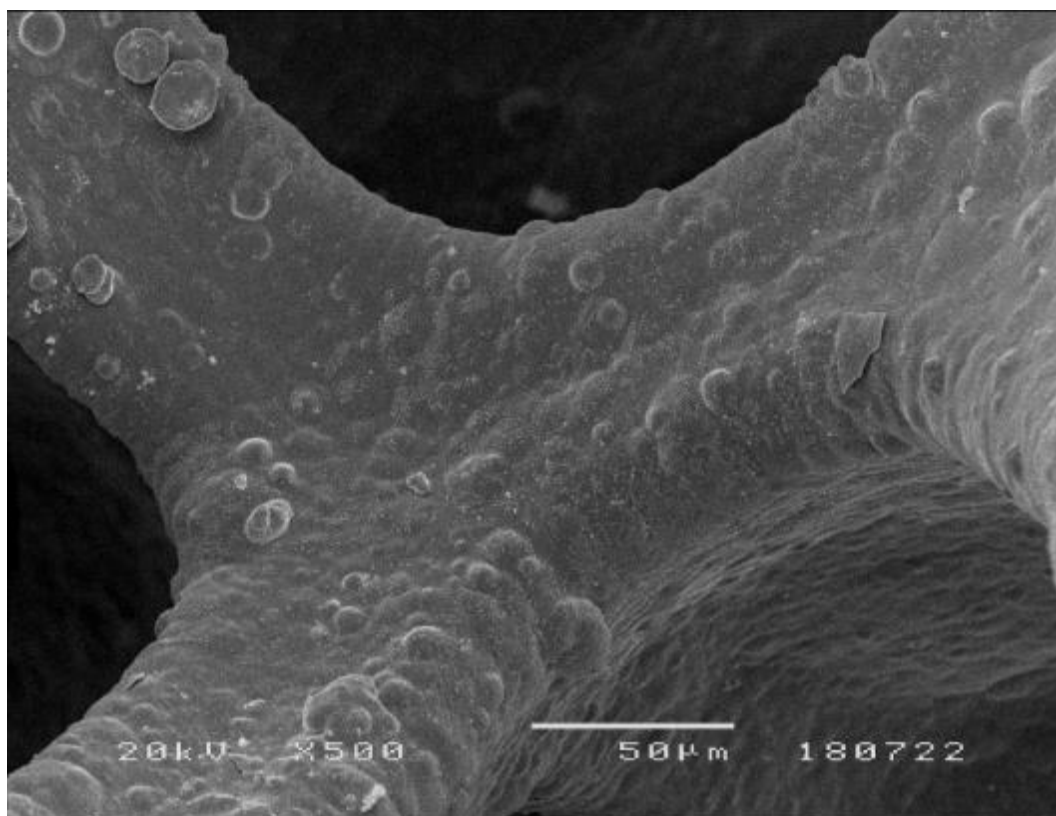


Figura 6.19 Imagem SEM da amostra “d” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x500.

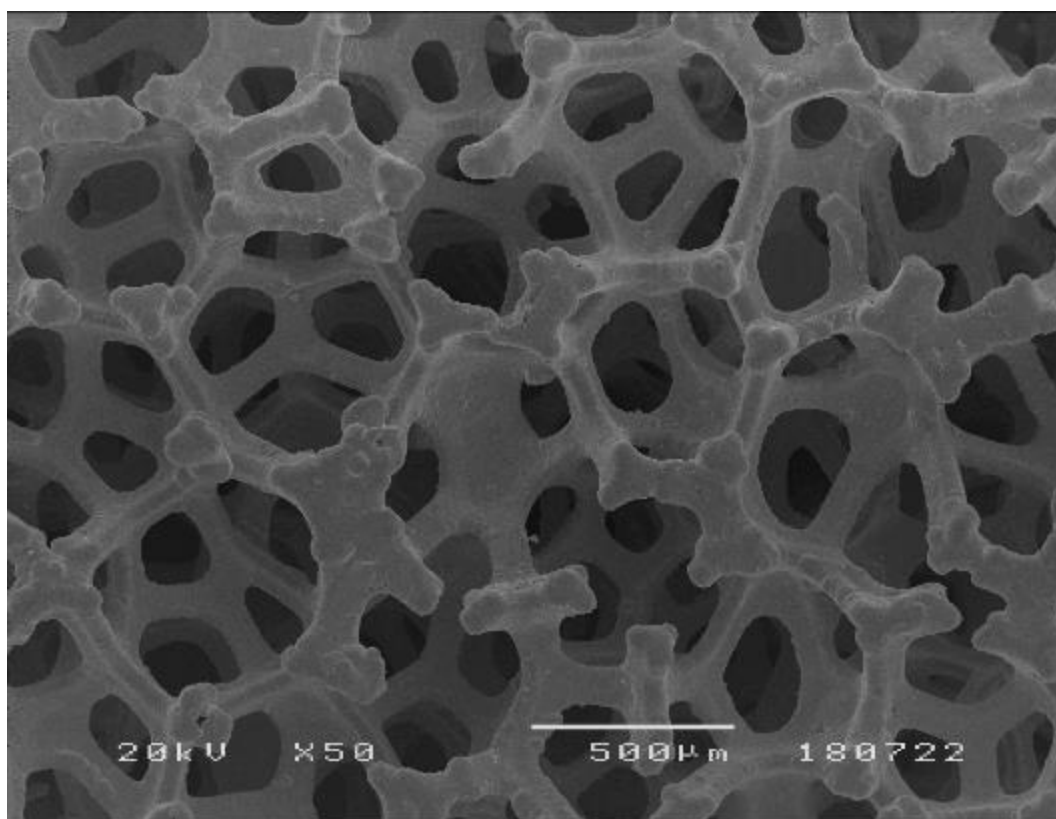


Figura 6.20 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x50.

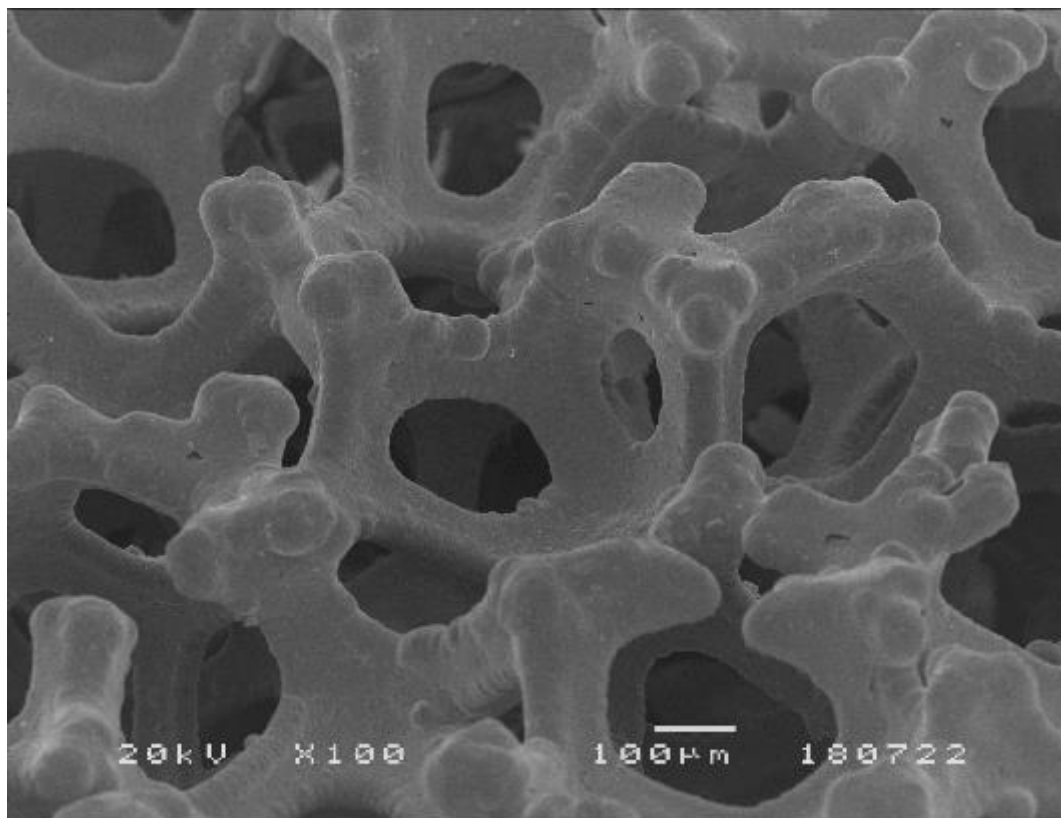


Figura 6.21 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100.

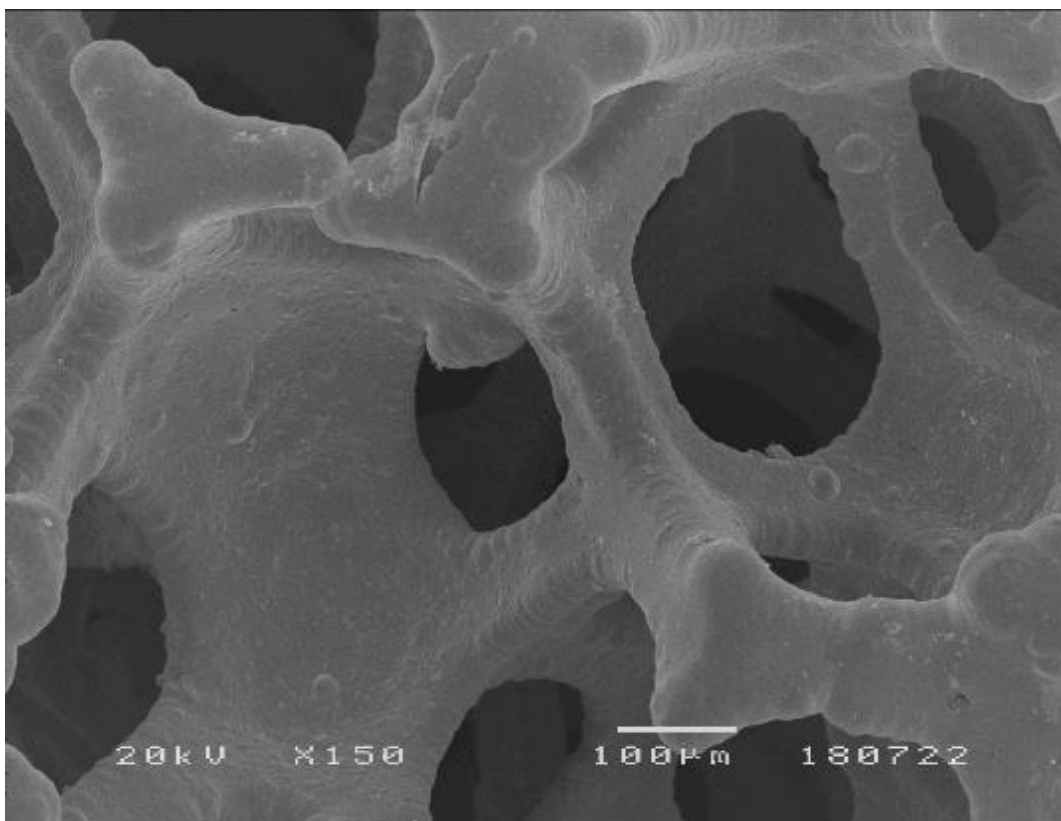


Figura 6.22 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x150.

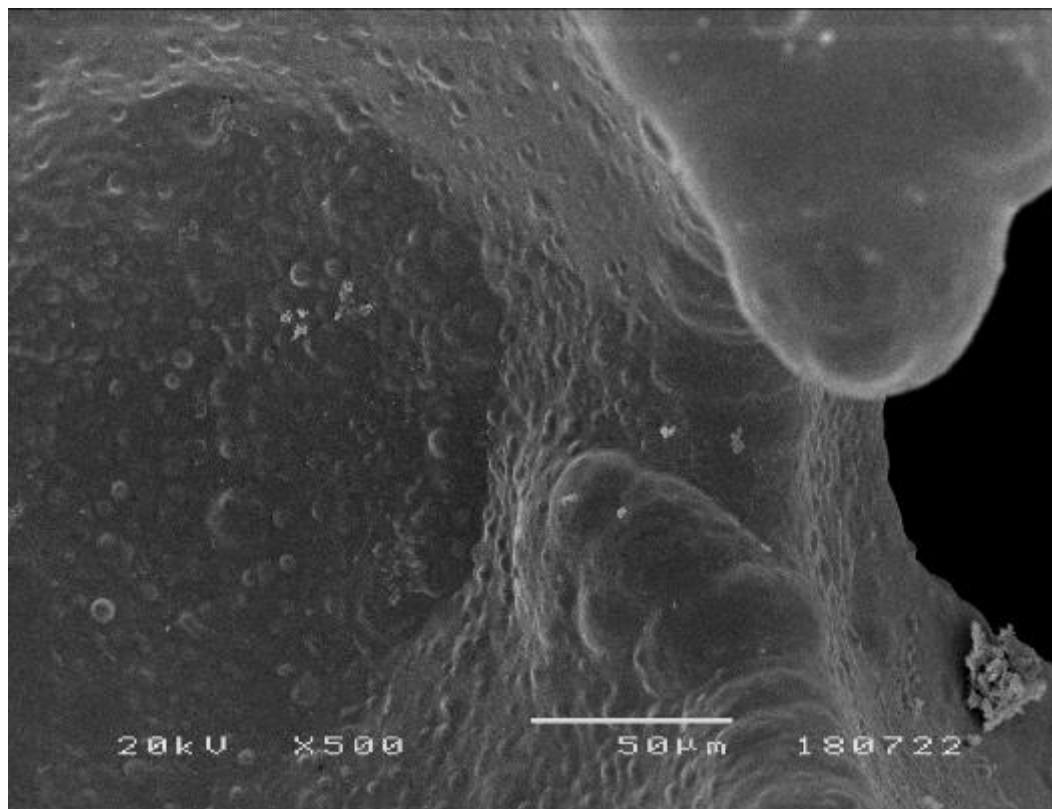


Figura 6.23 Imagem SEM da amostra “e” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliaçãoo de x500.

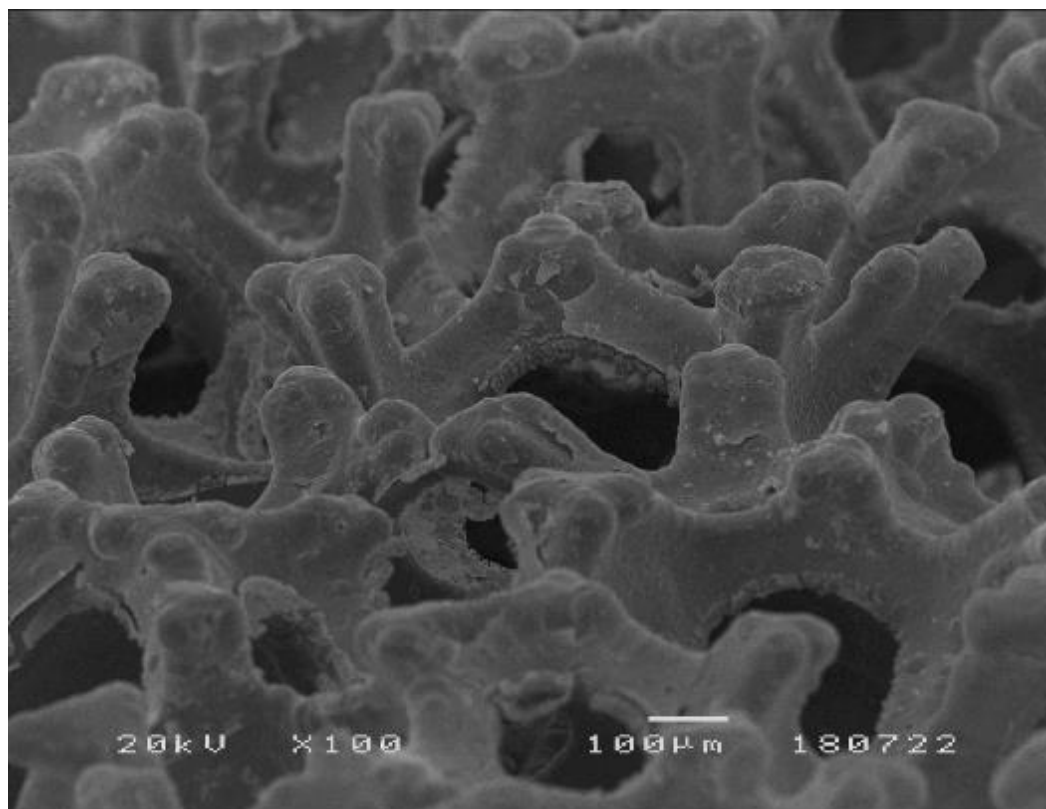


Figura 6.24 Imagem SEM da amostra “1” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliaçãoo de x100, noutra perspetiva. Esta amostra realizou algumas voltametrias e apresenta algum desgaste

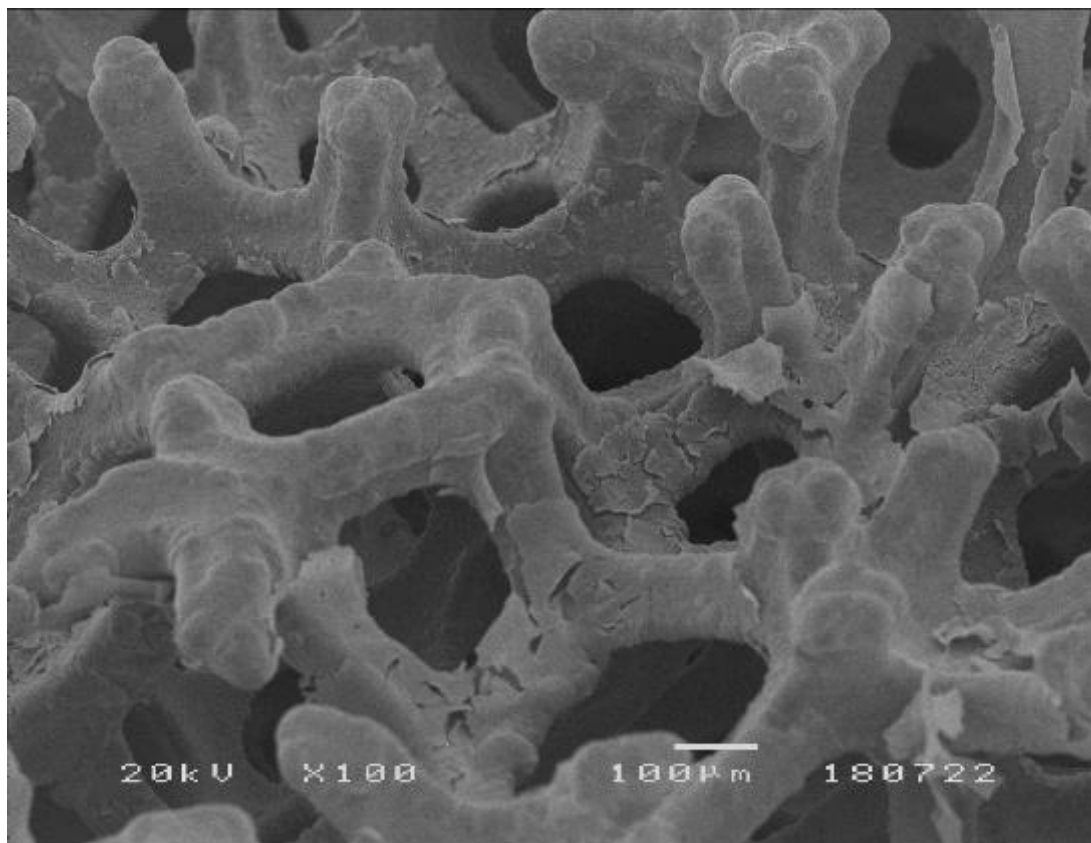


Figura 6.25 Imagem SEM da amostra “4” de Ni-foam com NiFe-P eletrodepositado com uma ampliação de x100, noutra perspetiva. Esta amostra realizou muitas voltametrias, em que várias delas duraram aproximadamente 24h.