



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Julyana Ribeiro Garcia Cardim

Eletrodeposição de óxidos de Ni-Co por corrente contínua e pulsada: produção, caracterização e avaliação eletrocatalítica

Rio de Janeiro

2017

Julyana Ribeiro Garcia Cardim

**Eletrodeposição de óxidos de Ni-Co por corrente contínua e pulsada:
produção, caracterização e avaliação eletrocatalítica**

Tese apresentada, como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor, ao
Programa de Pós-Graduação em
Universidade do
Área de
riais.

Orientador
Prof. Dr.
Prof. Dr.



Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C267 Cardim, Julyana Ribeiro Garcia

Eletrodeposição de óxidos de Ni-Co por corrente contínua e pulsada: produção, caracterização e avaliação eletrocatalítica. / Julyana Ribeiro Garcia Cardim. – 2017.
211 f.

Orientador: Lilian Ferreira de Senna
Deborah Vargas Cesar
Dalva Cristina Baptista do Lago

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Eletrodeposição - Teses. 2. Corrente contínua I. Senna, Lilian Ferreira de II. Cesar, Deborah Vargas III. Lago, Dalva Cristina Baptista do . IV. Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 621.357

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Julyana Ribeiro Garcia Cardim

**Eletrodeposição de óxidos de Ni-Co por corrente contínua e pulsada:
produção, caracterização e avaliação eletrocatalítica**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.

Aprovada em: 14 de dezembro de 2017.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Deborah Vargas Cesar (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Dalva Cristina Baptista do Lago (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Ana Maria Furtado de Sousa
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho
Escola de Química – UFRJ

Dr. Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto
Instituto Nacional de Tecnologia

Rio de Janeiro

2017

DEDICATÓRIA

Ao Ostend,
meu parceiro certo para as horas mais incertas.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me deu a vida, saúde e pessoas que sempre me incentivam e me fazem seguir em frente.

Aos meus pais, Romildo e Jurema, que sempre estão ao meu lado para me incentivar, apoiar, acreditar em mim e não me deixar perder a fé. Muito obrigada pelo apoio e pela compreensão na ausência no dia a dia.

Ao Ostend, por me fazer escutar meu coração quando só a razão quis falar; pela imensa compreensão; pelos ouvidos disponíveis; por tantos sábados me acompanhando na UERJ, pelas mil imagens refeitas, pelas planilhas de Excel organizadas, pelas aulas de Origin e por tantas decisões adiadas e modificadas para que eu (nós) pudesse (mos) chegar aqui.

A minha orientadora prof. Dra. Lilian Ferreira de Senna, por tanto cuidado, paciência, carinho e pelo exemplo de ética profissional. Obrigada pelo incentivo na vida acadêmica, pelo apoio na vida pessoal e por ser responsável de forma direta na minha formação profissional. Uma dúzia de resma de folhas não é o suficiente para expressar a gratidão e o orgulho de ter sido a “aluna da Lilian” por 11 anos.

A minha orientadora prof. Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago por expirar essa tranquilidade, de forma a me inspirar.

A minha orientadora prof. Dra. Deborah Vargas César pelos puxões de orelha, pelos papos para descontrair das tensões da vida, pela sinceridade e por sempre demonstrar confiança na minha capacidade.

Às famílias Ribeiro, Garcia e Cardim pelo incentivo ímpar e por me ensinarem que é possível amar apesar de todas as diferenças.

Aos meus irmãos de alma, Georgia e Thiago, minha eterna gratidão e amor por tanto apoio, não só no doutorado, e sim na vida.

Aos meus sogros, Ostend e Tânia, meus segundos pais, sempre pacientes, compreensivos e impulsionadores desse sonho.

Ao amigo e padrinho Felipe Linhares por essa amizade que o tornou parte da família. Por partilhar os bons e maus momentos e por dividir comigo até a Juliana, que se tornou a “nossa” irmã.

Às amigas de colégio: Bruna (Buca), Michelle, Renata e Otavia por essa amizade no sentido mais simples e puro que essa palavra pode significar. Obrigada pelos grandes esforços para estarmos sempre juntas.

Ao amigo Emílio Lanna, sem saber, meu “muso inspirador” desde 2003 e, mais uma vez sem saber, por não me deixar desistir em 2013.

À amiga Tatiana Kersting, que mesmo em meio a essa vida louca, me presenteou com a deliciosa responsabilidade espiritual de ser madrinha da Teresa. Por entender a ausência dessa madrinha e amenizar a saudade com fotos e vídeos que me fizeram me sentir perto de vocês duas e alegraram os dias mais cinzas.

À família Pinel da Meia Noite: Carlinhos, Christiene, Diogo, Georgia, Gisele, Emílio, Fernandinha, Hugo, Luana, Mona, Rafaela, Rosana, Thiago e nossa princesa Sofia, pelas gargalhadas agradecidas desde a monografia. Obrigada pelos desabafos, por me acalmarem e por estarem sempre por perto, mesmo quando a distância física ultrapassa os 1500km.

Aos amigos da UERJ: Bruna, Caroline, Diego, Luiz e Susana pelas lutas para nos encontrarmos, pelas gargalhadas e amor negro que só vocês sabem me arrancar.

À amiga Rose Occhioni, que me ensina a ser forte, enfrentar e superar todas as pedras do caminho. Obrigada pela preocupação com as dores emocional e física durante a escrita dessa tese.

Aos amigos e companheiros de faculdade, mestrado, doutorado e da vida: Jéssica Pinho, João Carlos e Thaís Rezende pelas divisões das nossas aflições, inseguranças, frustrações, alegrias e todos outros sentimentos que compartilhamos nesses últimos anos.

Aos colegas de PPGEQ/UERJ: Alene, Antônio, Danielle, Priscilla Ruas, Priscila Santos e Thaís Machado pelo compartilhamento de dúvidas, lamúrias, livros, artigos e principalmente, gargalhadas.

A todos os companheiros de LEC e DQA/UERJ, seria impossível escrever o nome de todos vocês aqui, por fazerem parte desse longo e amado ciclo de 11 anos.

Aos “meus” alunos de IC: Felipe Nunes e Luan Szrajbman pela paciência de desbravarem o meu novo mundo dos óxidos de Ni-Co.

Ao Adão “Júnior”, pela amizade e paciência com os dados de Raman e pelas análises de FRX.

Ao Oto Leonardo e Camila González pela parceria e ajuda.

Ao Crisóstomo (Raman/INT), Rodrigo Bonfim (Raman/NUCAT/PEQ/UFRJ), Daiane (DRX/IQ/UERJ), professora Ana Furtado, Isaac, Thiago (MEV/LabMEV/IQ/UERJ) e Heleno da Silva (LabMulti-usuário de caracterização de superfícies/UFRJ) pelas análises, paciência e disponibilidade.

À Mona Andrade (INT), sempre doce e eficiente para todas as análises solicitadas.

À querida Priscilla Lobo, um presente da Aliança Francesa, por sempre ter os conselhos certos e por me ensinar a meditar, prática essencial para que eu chegasse aqui.

À Renata Cordeiro, sempre tão doce, carinhosa e me colocando para cima. Que Deus continue a cruzar nossas vidas!

Ao Marcelo Pelegrino, que mesmo longe há tanto tempo, soube ler minhas entrelinhas, me fazer ver que era preciso desapegar e me fez criar forças para terminar esta tese.

À equipe de Físico Química do IFRJ - *Campus* Rio de Janeiro: Adriana Galdino, Carla Braga, Erlandsson Souza, Fabiana Curty, Márcia Santos, Márcia Val, Murilo Cabral e Rafael Almada, pelo apoio fundamental na etapa final desta tese.

Ao Jan Koum, criador do Whatsapp, que ajudou a fazer dessa jornada mais leve e menos “distante” da família e dos amigos.

A todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A vida é pra quem sabe viver
Procure aprender a arte
Pra quando apanhar não se abater
Ganhar e perder faz parte

Já é um vencedor
Quem sabe a dor de uma derrota enfrentar
E a quem Deus prometeu, nunca faltou
Na hora certa o bom Deus dará

Diogo Nogueira

RESUMO

CARDIM, Julyana Ribeiro Garcia. *Eletrodeposição de óxidos de Ni-Co por corrente contínua e pulsada: produção, caracterização e avaliação eletrocatalítica*. 2017. 211 f. Tese (doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis e as preocupações relativas às alterações climáticas e ao aquecimento global, tornaram essenciais as demandas por energia limpa sustentável. As reações de desprendimento de O_2 são interessantes nesse aspecto, por envolver inúmeros processos de conversão e armazenamento de energia. A inserção de Ni à estrutura do Co_3O_4 , leva à formação de um óxido misto, a cobaltita de níquel ($NiCo_2O_4$), o qual apresenta atividade eletrocatalítica para reação de evolução de O_2 (OER) superior aos óxidos monometálicos de Ni ou Co. Nesta tese, foram produzidos óxidos misto de Ni-Co sobre substrato de aço carbono empregando técnicas eletroquímicas, tais como voltametria linear/ou cronopotenciometria, a partir de corrente contínua (DC) e corrente pulsada (PC). Foram utilizadas soluções contendo íons Ni(II) e Co(II), na proporção molar 1:2, em presença de citrato de sódio como ligante, em diferentes valores de pH (5,0; 7,5 e 10,5). Os filmes produzidos foram caracterizados morfológica, microestrutural e eletrocataliticamente. Observou-se que os filmes produzidos usando DC apresentaram morfologias distintas para cada condição de ensaio e solução empregados. As análises químicas e microestruturais dos filmes produzidos em meio ácido (pH 5,0) utilizando procedimentos de varredura de potencial não indicaram a presença de Ni ou Co em sua composição. Porém, quando a cronopotenciometria foi utilizada, o recobrimento produzido continha majoritariamente Co e/ou óxidos de cobalto. Em pH 7,5, nas condições onde se utilizou varredura de potencial, a relação mássica de Ni:Co foi próxima de 1:2. Por outro lado, houve a formação de filmes com um maior teor de Co quando outras condições de ensaio foram usadas, o que poderia estar relacionado com a presença da fase de oxihidróxido de cobalto ($CoOOH$) nesses recobrimentos. Contudo, estes filmes de óxido de Ni-Co não apresentaram viabilidade para acelerar os processos de OER. Todos os filmes produzidos usando solução em pH mais alcalino (10,5), apresentaram morfologia homogênea, com grãos pequenos. As avaliações microestruturais indicaram a formação do óxido misto de Ni-Co na relação 1:2 para todas as condições de produção testadas. Por sua vez, os recobrimentos obtidos por PC usando solução em pH 7,5 apresentaram grãos ainda menores do que aqueles produzidos por DC, usando a solução em pH 10,5. No entanto, as análises microestruturais confirmaram que apenas algumas condições produziram óxido de Ni-Co. As avaliações eletrocatalíticas dos filmes de óxidos de Ni-Co produzidos por DC, em solução a pH 10, e por PC, em solução a pH 7,5, indicaram que os filmes produzidos são apropriados para serem aplicados como eletrocatalisadores OER, embora não sejam apropriados para atuarem como capacitores.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Corrente contínua. Corrente pulsada. Óxido misto. Óxido Ni-Co. Reações OER.

ABSTRACT

CARDIM, Julyana Ribeiro Garcia. *Electrodeposition of Ni-Co oxides by direct and pulsed current: production, characterization and electrocatalytic evaluation*. 2017. 211 f. Tese (doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The depletion of fossil fuel reserves and the concerns about climate change and global warming have made sustainable clean energy demands essential. The O_2 detachment reactions are interesting in this aspect, because they involve many conversion processes and energy storage. The Ni insertion into the Co_3O_4 structure leads to the formation of a mixed oxide, the nickel cobaltite ($NiCo_2O_4$), which presents electrocatalytic activity for the O_2 evolution reaction (OER) superior than those of Ni or Co monometallic oxides. In this thesis, Ni-Co mixed oxides films were produced on carbon steel substrate using electrochemical techniques, such as linear voltammetry and/or chronopotentiometry, by direct (DC) and pulsed (PC) current. Solutions contained Ni(II) and Co(II) ions in 1:2 molar ratio, in the presence of sodium citrate as the ligand, at different pH values (5.0, 7.5 and 10.5). The produced films were characterized morphological, microstructural and electrocatalytically. It was observed that the films produced using DC showed distinct morphologies for each experimental condition and solution used. The chemical and microstructural analyses performed in acid medium (pH = 5.0) and using potential sweep procedures have not indicated the presence of Ni or Co in their composition. However, when chronopotentiometry was used, the produced coating contained mostly Co and or cobalt oxides. At pH 7.5, under the conditions of potential sweep, the weight ratio of Ni:Co was nearly to 1:2. On the other hand, films with a higher Co content were formed when other experimental conditions were used, which may be related to the presence of cobalt oxyhydroxide phase ($CoOOH$) in these coatings. Polarization curves for the Ni-Co oxide films, they didn't present a potential defined as oxygen depletion reactions (OER). However, these Ni-Co oxide films have not shown feasibility to accelerate the OER process. Studies at pH more alkaline (10.5) showed films with homogeneous morphology and small grains. The microstructural results indicated the formation of the mixed Co-Ni oxide in the ratio of 1: 2 for all tested production conditions. All the films produced using the more alkaline pH solution (10.5) presented homogeneous morphology with small grains. Microstructural evaluations indicated the formation of mixed Ni-Co oxide in a 1:2 ratio for all tested production conditions. In turn, the coatings obtained by PC presented even lower grains than those produced by DC, using the solution at pH 10.5. However, the microstructural analysis confirmed that only a few conditions produced Ni-Co oxides. The electrocatalytic evaluations of the Ni-Co oxide films produced by DC, in solution at pH 10.5, and by PC, in solution at pH 7.5, indicated that the films produced are suitable to be used as OER electrocatalysts, although they are not suitable to act as capacitors.

Key words: Electrodeposition. Continuous current. Pulsed current. OER reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação da Dupla Camada de Helmholtz.....	34
Figura 2-	Gráfico da corrente em função do tempo ou transiente amperométrico.....	38
Figura 3-	Cronopotenciograma típico para sistemas reversíveis.....	41
Figura 4-	Representação esquemática de algumas formas de ondas aplicadas à eletrodeposição por corrente pulsada.....	42
Figura 5-	Exemplo de sinal de excitação e corrente resultante para uma voltametria linear.....	48
Figura 6-	Exemplo de sinal de excitação em uma voltametria cíclica.....	49
Figura 7-	Exemplo da resposta obtida após a excitação eletroquímica.....	50
Figura 8-	Distribuição das espécies do ácido cítrico em função do pH.....	53
Figura 9-	Distribuição das espécies do complexo Ni-Citrato.....	55
Figura 10-	Exemplo da distribuição dos complexos formados em sistemas [Co ²⁺]/[citrato] na razão molar 1:1.....	56
Figura 11-	Sistema utilizado para os ensaios de voltametria cíclica.....	67
Figura 12-	Sistema utilizado para a produção de filmes.....	70
Figura 13-	Espectros de absorção eletrônica de soluções de Ni(II) em presença e ausência de citrato de sódio.....	77
Figura 14-	Espectros de absorção eletrônica de soluções de Co(II) em presença e ausência de citrato de sódio.....	80
Figura 15-	Espectros de absorção eletrônica de soluções de [Ni(II)]1:2[Co(II)] em presença e ausência de citrato de sódio.....	82
Figura 16-	Voltamograma cíclico da grafita nas soluções 1 e 2 da Tabela 3	85
Figura 17-	Voltamograma cíclico da grafita nas soluções 3 e 4 da Tabela 3	90
Figura 18-	Voltamograma cíclico da grafita nas soluções 5 e 6 da Tabela 3.	95
Figura 19-	Comparação dos voltamogramas cíclicos da solução 6B, em pH 10,5.....	100
Figura 20-	Caracterização morfológica por SEM do Ensaio II (Voltametria Linear 50 mV s ⁻¹): aumento de 3000x.....	101

Figura 21-	Caracterização morfológica por SEM do Ensaio III (Cronopotenciometria Catódica + Cronopotenciometria Anódica)	102
Figura 22-	Caracterização morfológica por SEM do Ensaio IV (Cronopotenciometria Catódica + Cronopotenciometria Anódica I).....	103
Figura 23-	Caracterização morfológica por SEM do eletrodo de grafita.....	105
Figura 24-	Caracterização morfológica por SEM dos recobrimentos produzidos em pH 5,0: aumento de 3000x, nas condições da Tabela 5.....	108
Figura 25-	XRD de recobrimentos obtidos utilizando Corrente Contínua, a pH 5,0 nas condições descritas da Solução 6 na Tabela 3.....	113
Figura 26-	Caracterização morfológica por SEM dos recobrimentos produzidos em pH 7,5: aumento de 3000x, nas condições descritas na Tabela 5.....	117
Figura 27-	XRD de recobrimentos obtidos utilizando Corrente Contínua, a pH 7,5 nas condições descritas da Solução 6N na Tabela 3.....	123
Figura 28-	Espectro Raman dos recobrimentos produzidos em pH 7,5 nas condições descritas na Tabela 5.....	128
Figura 29-	Curvas de polarização, em KOH 1 mol L ⁻¹ , dos recobrimentos produzidos em pH 7,5.....	132
Figura 30-	Caracterização morfológica por SEM dos recobrimentos produzidos em pH 10,5: aumento de 3000x, nas condições descritas na Tabela 5.....	134
Figura 31-	Caracterização morfológica por SEM do recobrimento produzido a partir do Experimento 5: aumento de 5000x.....	139
Figura 32-	XRD de recobrimentos obtidos utilizando Corrente Contínua, a pH 10,5 nas condições descritas da Solução 6N na Tabela 3.....	140
Figura 33-	Espectro Raman dos recobrimentos produzidos em pH 7,5 nas condições descritas na Tabela 5.....	144
Figura 34-	Curvas de polarização anódica dos recobrimentos de óxidos de Ni-Co produzidos em pH 10,5.....	147
Figura 35-	Diagramas de (A) Nyquist, (A') Ampliação da Figura A, (B) Bode e (C) fase para recobrimento de óxido de Ni-Co em substrato de	

	aço carbono.....	149
Figura 36-	Modelos de circuitos equivalentes utilizados para simular os dados de EIE para todas as condições.....	152
Figura 37-	Voltamogramas cíclicos dos recobrimentos de óxidos de Ni-Co produzidos por DC, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, 50 ciclos.....	154
Figura 38-	Capacitância por área, obtida por CV, para os recobrimentos produzidos por corrente contínua, em pH 10,5.....	155
Figura 39-	Caracterização morfológica por SEM dos filmes produzidos em pH 7,5: aumento de 3000x.....	159
Figura 40-	XRD de recobrimentos obtidos a partir da Solução 6N da Tabela 4.....	168
Figura 41-	Espectro Raman dos recobrimentos produzidos em pH 7,5 nas condições de corrente pulsada.....	173
Figura 42-	Curvas de polarização dos recobrimentos produzidos em solução pH 7,5.....	175
Figura 43-	Diagramas de (A) Nyquist, (A') Figura A ampliada, (B) Bode e fase (C) para recobrimento de óxido de Ni-Co produzido utilizando PC.....	178
Figura 44-	Voltamogramas cíclicos dos recobrimentos de óxidos de Ni-Co, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, 50 ciclos.....	181
Figura 45-	Capacitância por área, obtida por CV, para os recobrimentos produzido por PC.....	184

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Mecanismos propostos para a reação de OER	30
Tabela 2 -	Exemplos de estudos envolvendo a produção dos filmes de óxido de Ni-Co por técnicas eletroquímicas e sua posterior caracterização.....	59
Tabela 3 -	Composição química dos eletrólitos estudados.....	66
Tabela 4 -	Ensaio para a observação do recobrimento formado – Ensaio Preliminares.....	68
Tabela 5 -	Condições experimentais para produção de recobrimentos utilizando corrente contínua.....	69
Tabela 6 -	Condições experimentais para produção de recobrimentos utilizando corrente pulsada.....	71
Tabela 7 -	Condições de produção e resultados observados no estudo preliminar para produção de camadas do óxido de Ni-Co.....	99
Tabela 8 -	Análises de EDS para recobrimentos produzidos a partir dos Ensaio Preliminares.....	103
Tabela 9-	Análises de EDS para os recobrimentos produzidos em pH 5,0..	110
Tabela 10-	Valores de d (h k l) para recobrimentos produzidos em pH 5,0....	114
Tabela 11-	Análises de EDS para recobrimentos produzidos em pH 7,5.....	120
Tabela 12-	Valores de d (h k l) para recobrimentos produzidos em pH 7,5....	124
Tabela 13-	Análises de EDS para recobrimentos produzidos em pH 10,5.....	137
Tabela 14-	Valores de d (h k l) para recobrimentos produzidos em pH 10,5..	141
Tabela 15-	Parâmetros simulados em circuitos equivalentes para OER em óxidos misto de Ni-Co.....	152
Tabela 16-	Análises de EDS para os recobrimentos produzidos utilizando corrente pulsada.....	166
Tabela 17-	Valores de d (h k l) para recobrimentos produzidos utilizando corrente pulsada.....	170
Tabela 18-	Parâmetros simulados em circuitos equivalentes para OER em óxidos misto de Ni-Co produzidos em PC.....	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	área do eletrodo
C	Concentração das espécies oxidadas
C_{DCE}	Capacitância da dupla camada elétrica
C_{esp}	Capacitância específica
CP	Corrente pulsada
CV	Voltametria Cíclica
CVD	Deposição química a vapor
$d(h\ k\ l)$	Distância Interplanar
D	coeficiente de difusão das espécies oxidadas
DC	Corrente contínua
d_p	Diâmetro do cristalito
d_p	Tamanho aparente da partícula
D_q	Desdobramento do campo cristalino
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
EDLC	Capacitância de dupla camada elétrica
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
E_f	Potencial Final
EFC	Elemento de fase constante
E_i	Potencial Inicial
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
E_{PA}	Potencial de Pico Anódico
E_{PC}	Potencial de Pico Catódico
ESS	Eletrodo de referência sulfato de mercúrio saturado
F	constante de Faraday
F	Frequência de pulsos
FRX	Análise Química dos recobrimentos por Fluorescência de raios-X
FWHM	Largura máxima da meia altura da linha de difração
GO	Óxido de grafeno
H	Espessura do filme
HER	Reação de redução do Hidrogênio

I	Corrente
I_m	Densidade de corrente média
I_{PA}	Corrente de Pico Anódico
I_{PC}	Corrente de Pico Catódico
I_t	Corrente a um tempo t
J	Fluxo de corrente
j_a	Densidade de corrente de pulso anódica
j_c	Densidade de corrente de pulso catódica
k	Constante relacionada com o tipo de estrutura do cristal
K_{ps}	Constante de produto de solubilidade
LRS	Espectroscopia Raman (Laser Raman Spectroscopy)
M	Massa Molecular
n	número de elétrons
N_A	número de Avogadro
OCP	Potencial de Circuito Aberto
OER	Reação de Evolução do Oxigênio
PC	Corrente pulsada
PEH	Plano Externo de Helmholtz
PIH	Plano Interno de Helmholtz
PGM	Acrônimo de <i>Platinum Group Metal</i>
PRC	Pulsos de corrente anódica
PVD	Deposição física a vapor
Q	Carga calculada
Q_{cutoff}	Carga de interrupção de ensaio
R_E	Resistência do eletrólito
R_{TC}	Resistência de Transferência de carga
RTPS	<i>Repetitive Triangular Potential Scans</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
t	tempo ou tempo para o início da eletrólise
t_{off}	Tempo anódico
t_{on}	Tempo catódico
v	velocidade de varredura
XPS	Técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons

XRD	Difração de raios-X
Z_D	Capacitância de Warburg
ΔV	Faixa de potencial
γ	Ciclo de trabalho (<i>dutycycle</i>)
ρ	Densidade do material depositado
τ	Tempo de transição
λ	Comprimento de onda da radiação incidente (nm)
β	Alargamento da linha de difração

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	20
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1.1	Recobrimentos de Óxidos Metálicos	23
1.1.1	<u>Óxidos de Cobalto</u>	24
1.1.2	<u>Óxidos de Níquel</u>	26
1.1.3	<u>Óxidos mistos de Ni-Co</u>	27
1.2	Eletrodeposição e Técnicas Voltamétricas	32
1.2.1	<u>Processos de Eletrodo</u>	33
1.2.1.1	Dupla Camada Elétrica.....	33
1.2.1.2	Transferência de Massa.....	35
1.3	Processos de Eletrodeposição	37
1.3.1	<u>Cronoamperometria - Eletrodeposição Potenciostática</u>	38
1.3.2	<u>Cronopotenciometria - Eletrodeposição Galvanostática</u>	40
1.3.2.1	Eletrodeposição por Corrente Contínua.....	40
1.3.2.2	Eletrodeposição por Corrente Pulsada.....	42
1.4	Processos de Voltametria	47
1.4.1	<u>Voltametria Linear</u>	47
1.4.2	<u>Voltametria Cíclica</u>	48
1.5	Agente Complexante: Citrato de sódio	52
1.5.1	<u>Complexo Ni-Citrato</u>	54
1.5.2	<u>Complexo Co-Citrato</u>	55
1.6	Caracterização dos filmes com propriedades eletrocatalíticas ..	58
2	OBJETIVOS	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	Eletrodos de trabalho	64
3.2	Contra eletrodo	65
3.3	Eletrodo de referência	65
3.4	Soluções eletrolíticas	65
3.5	Técnicas utilizadas	66
3.5.1	<u>Espectrofotometria</u>	66
3.5.2	<u>Voltametria Cíclica do substrato de grafita</u>	66

3.5.3	<u>Produção dos filmes</u>	67
3.5.3.1	Ensaio Preliminares.....	68
3.5.3.2	Produção de filmes utilizando Corrente Contínua.....	69
3.5.3.3	Produção de recobrimentos por Corrente Pulsada.....	70
3.5.4	<u>Análise dos filmes produzidos por Difração de Raios-X (XRD)</u>	72
3.5.5	<u>Espectroscopia Raman (LRS)</u>	72
3.5.6	<u>Caracterização morfológica dos recobrimentos por microscopia eletrônica de varredura (SEM)</u>	73
3.5.7	<u>Análise Química dos recobrimentos por Fluorescência de raios-X (FRX)</u>	73
3.5.8	<u>Análise dos recobrimentos por Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS)</u>	73
3.5.9	<u>Curvas de polarização</u>	74
3.5.10	<u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)</u>	74
3.5.11	<u>Voltametria Cíclica dos recobrimentos</u>	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE I – ENSAIOS PRELIMINARES	76
4.1	Espectros de absorção na região do UV-visível	77
4.2	Voltametrias Cíclicas	83
4.3	Ensaio e Caracterização das formas de produção do filme de óxido de Ni-Co	99
4.4	Conclusões Parciais	105
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE II – PRODUÇÃO DE FILMES UTILIZANDO CORRENTE CONTÍNUA (DC)	107
5.1	Recobrimentos produzidos em pH 5,0	108
5.1.1	<u>Caracterização morfológica química</u>	108
5.1.2	<u>Caracterização Microestrutural</u>	112
5.2	Recobrimentos produzidos em pH 7,5	116
5.2.1	<u>Caracterização morfológica e química</u>	116
5.2.2	<u>Caracterização Microestrutural</u>	122
5.2.3	<u>Avaliação eletrocatalítica para reação de evolução de oxigênio (OER)</u>	131
5.3	Recobrimentos produzidos em pH 10,5	134

5.3.1	<u>Caracterização morfológica e química</u>	133
5.3.2	<u>Caracterização Microestrutural</u>	140
5.3.3	<u>Avaliação eletrocatalítica</u>	146
5.4	Conclusões Parciais	156
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE III – PRODUÇÃO DE FILMES UTILIZANDO CORRENTE PULSADA (PC)	158
6.1	Caracterização morfológica	159
6.2	Caracterização Química	165
6.3	Caracterização microestrutural	167
6.4	Avaliação eletrocatalítica	175
6.5	Conclusões Parciais	184
	CONCLUSÕES FINAIS	186
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	188
	REFERÊNCIAS	189
	ANEXO I – Diagrama de Pourbaix do sistema Níquel-H ₂ O	208
	ANEXO II - Diagrama de Pourbaix do sistema Cobalto-H ₂ O	209
	ANEXO III - Ampliação da Figura de XRD de recobrimentos obtidos a partir da Solução 6N da Tabela 4.	210
	ANEXO IV - Espectro Raman dos recobrimentos produzidos em pH 7,5 nas condições descritas na Tabela 6.	211

