

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIOGRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais – PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ELETROCATALISADORES VIA SPRAY  
PIRÓLISE PARA GERAÇÃO DE H<sub>2</sub> POR ELETRÓLISE  
CATALISADA DE ÁGUAS NATURAIS VIA ENERGIA SOLAR**

Raquel Pereira Reolon

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Porto Alegre - RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIOGRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ELETROCATALISADORES VIA SPRAY  
PIRÓLISE PARA GERAÇÃO DE H<sub>2</sub> POR ELETRÓLISE  
CATALISADA DE ÁGUAS NATURAIS VIA ENERGIA SOLAR**

Raquel Pereira Reolon

Engenheira Química

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann (UFRGS)

Banca Examinadora:

Dra. Nadir Ana Wiederkehr

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*Dedico este trabalho à minha família.*

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram e me apoiaram na busca pela realização deste trabalho.

Agradeço primeiramente aos meus pais, Paulo Roberto Gastal Reolon e Márcia Goeth Pereira Reolon, por serem os guerreiros que são, por sempre acreditarem em mim, pelo apoio nas horas em que eu fraquejei, por se realizarem com as minhas conquistas como pessoa e como profissional. Sempre foram o alicerce do meu conhecimento e garra, e o apoio de meus sonhos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela sua orientação, paciência, auxílio e compreensão.

Agradeço em especial ao meu amigo e colega Ramaugusto da Porciúncula Vieira pela amizade, apoio constante e incansável companheirismo, pela compreensão e auxílio ao longo da realização deste trabalho.

A todos os colegas do LACER, Laboratório de Materiais Cerâmicos pelo companheirismo, carinho e amizade e em especial aos meus amigos Prof. Dr. Antônio Takimi e Msc. Lauren Carús pelo apoio e amizade.

Agradeço ao meu noivo Bruno de Souza Lehmann pela compreensão, apoio e o carinho que me fortaleceu ainda mais para a realização deste trabalho.

As minhas queridas amigas e colegas, Dr. Cibele Melo Halmenschlager e Msc. Luciana Junges Stein pelo constante apoio e por acreditarem em mim e em nossa amizade.

Gostaria de agradecer a toda a minha família pelo apoio e por acreditarem em mim.

Gostaria de agradecer ao apoio financeiro da CAPES para o desenvolvimento deste trabalho.

Vale a pena persistir e lutar, a vitória é a consagração de uma linda caminhada e a elevação de caráter.

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	IX
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO .....	XVI
ABSTRACT .....	XVII
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>8</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	8
<b>3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....</b>	<b>9</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>10</b>
4.1 FOTOSÍNTESE: ARTIFICIAL VERSUS NATURAL.....	10
4.2 ELETROCATALISADORES DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA .....	13
4.3 ÓXIDO DE COBALTO COMO CATALISADOR DA OXIDAÇÃO DA ÁGUA .....	15
4.4 <i>SPRAY</i> PIRÓLISE .....	17
4.4.1 Atomização da solução precursora .....	19
4.4.2 Transporte das gotas.....	19
4.4.3 Decomposição do precursor.....	21
4.4.4 Influência dos parâmetros do <i>Spray</i> na morfologia do filme .....	22
4.4.5 Espalhamento das gotas e interface entre filme e substrato .....	23
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	25
4.5.1 Voltametria Cíclica.....	25
<b>5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>28</b>
5.1 MATERIAIS .....	28
5.2 MÉTODOS .....	29
5.2.1 Obtenção dos eletrocatalisadores .....	29
5.2.2 Eletrólise da água .....	32

5.2.3	Métodos de caracterização .....	35
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
6.1	OBTENÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE COBALTO .....	38
6.2	CARACTERIZAÇÃO .....	42
6.2.1	Cristalinidade .....	42
6.2.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raios x .....	43
6.3	ELETRÓLISE DA ÁGUA .....	43
6.3.1	Análise de eficiência do eletrocatalisador .....	51
6.3.2	Atividade catalítica em função do tempo de eletrólise .....	53
6.4	MONTAGEM DE PROTÓTIPO ACOPLADO A PAINEL FOTOVOLTAICO .....	54
6.5	MODELO PARA ARMAZENAMENTO DA ENERGIA SOLAR EM UMA RESIDÊNCIA UNIFAMILIAR .....	56
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>60</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Giacomo Ciamician observa sua coleção de tubos e frascos expostos ao sol na varanda de seu instituto. -----	2
Figura 1.2 Correlação das publicações mostradas no site <a href="http://www.sciencedirect.com">www.sciencedirect.com</a> referentes a eletrólise da água em relação a óxido de cobalto, <i>spray</i> pirólise, geração de hidrogênio e fotossíntese artificial de antes de 1993 até 2014 (consulta em 25 de novembro de 2013). -----	6
Figura 4.1 Um esquema simplificado das reações da fotossíntese natural. Fótons solares criam uma corrente sem fio que é aproveitada por cofatores redox no terminal da rede de carga para separar a corrente sem fios em um combustível solar, efetuando a água reação dividir a OEC. O redutor inicial, plastoquinol (PQH <sub>2</sub> ), é traduzidos em NADPH em PSI, que transfere "hidrogênio" para o ciclo Calvin onde é fixado com CO <sub>2</sub> a produzir os hidratos de carbono. -----	11
Figura 4.2 Requisitos energéticos para produção de hidrogênio e oxigênio via eletrólise da água catalisada ou não catalisada (adaptada de MIT TechTV - Tiny Bubbles). -----	12
Figura 4.3: Atividade de diferentes óxidos eletrocatalisadores em soluções ácidas e alcalinas []. -----	14
Figura 4.4 Desenho esquemático dos processos ocorridos em uma gota durante o processo de <i>spray</i> pirólise []. -----	18
Figura 4.5 Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em <i>spray</i> pirólise por deposição eletrostática [50]. -----	18
Figura 4.6 Desenho esquemático do transporte das gotas até o substrato aquecido [48]. -----	21
Figura 4.7 Descrição do processo de deposição conforme o aumento de temperatura do substrato [43]. -----	22
Figura 4.8 Tipos de morfologia obtidos por <i>spray</i> pirólise: (I) denso. (II) denso com partículas agregadas. (III) denso na camada de baixo e poroso no topo. (IV) poroso [56]. -----	23
Figura 4.9 Possibilidade de espalhamento de gotas [59]. -----	24
Figura 4.10 Variação de potencial na forma de uma onda triangular, em voltametria cíclica. -----	26
Figura 5.1 Fluxograma do trabalho experimental. -----	28

Figura 5.2 Esquema de preparação da formulação da solução precursora para <i>Spray-pirólise</i> .-----	29
Figura 5.3. Desenho esquemático do equipamento de <i>spray</i> pirólise. -----	30
Figura 5.4 Equipamento de <i>spray</i> pirólise utilizado neste trabalho. -----	31
Figura 5.5 Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor nitrato de cobalto hexahidratado. -----	31
Figura 5.6 Imagens fotográficas do ponto de coleta da água na praia do Lami no Lago Guaíba em Porto Alegre. -----	33
Figura 5.7 Imagens fotográficas do ponto de coleta na Praia de Cidreira a 98km de Porto Alegre. -----	34
Figura 5.8 Desenho esquemático do voltômetro de Hoffmann que serve para quantificar a produção de hidrogênio e oxigênio em uma leitura direta de volumes. 36	
Figura 6.1. Imagens por MEV dos filmes obtidas por <i>spray</i> pirólise: (A) Filme aspergido a uma distância de 230 mm do bico aspersor na faixa de temperatura de 200°C a 210°C; (B) Filme aspergido a uma distância de 200 mm do bico aspersor, na faixa de temperatura de 200°C a 210°C.-----	39
Figura 6.2 Imagens por MEV dos filmes obtidas por <i>Spray-pirólise</i> : (A) Filme de $\text{Co}_3\text{O}_4$ aspergido a uma distância de 230mm do bico aspersor na faixa de temperatura de 300°C a 280°C; (B) Filme de $\text{Co}_3\text{O}_4$ aspergido a uma distância de 200mm do bico aspersor na faixa de temperatura de 300°C a 280°C;-----	40
Figura 6.3 Imagens por MEV do filme de óxido de cobalto sob substrato com camada condutora FTO com 6ml de solução aspergida a uma distância de 270mm do bico aspersor e na faixa de temperatura entre 280°C e 300°C -----	40
Figura 6.4 Relação entre parâmetros da técnica de <i>spray</i> pirólise, temperatura do substrato e distância do bico aspersor ao substrato, e o número de trincas nas imagens dos filmes de óxido de cobalto para um aumento de 1000x.. -----	41
Figura 6.5 Imagens por por MEV: (A) Filme de óxido de cobalto (topo); (B) Amostra transversal do filme de óxido de cobalto sob substrato de FTO com 6ml de solução aspergida.-----	42
Figura 6.6 Difratoograma de raios X típico dos filmes de óxido de cobalto, obtidos por <i>spray</i> pirólise. -----	42
Figura 6.7 Composição química elementar pontual obtida pela análise por EDS do filme de óxido de cobalto obtidos via <i>spray</i> pirólise -----	43
Figura 6.8 Geração dos gases hidrogênio e oxigênio durante a eletrólise da água. 43	

Figura 6.9 Detalhe da produção de hidrogênio (à esquerda) e oxigênio (à direita) nos eletrodos durante a eletrólise catalisada pelo filme de óxido de cobalto, obtido por spray pirólise. ----- 44

Figura 6.10 Gráfico Tafel,  $V = (V_{appl} - iR)$ ,  $\eta = (V - E^{\circ})$ , dos filmes de óxido de cobalto em soluções de 0,1 M KPi em pH 7 com a águas deionizada (curva azul), água do lago Guaíba (curva preta) e água do mar (curva vermelha). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ . ----- 45

Figura 6.11 Gráfico Tafel dos filmes de óxido de cobalto submetidos ao processo de eletrólise da água deionizada, antes (curva vermelha) e depois de 15 horas de eletrólise ininterruptas (curva preta). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ . Os valores de sobrepotencial estão relacionados ao EPH. ----- 46

Figura 6.12 Gráfico Tafel dos filmes de óxido de cobalto submetidos ao processo de eletrólise da água do lago Guaíba, antes (curva vermelha) e depois de 15 horas de eletrólise ininterruptas (curva preta). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ . Os valores de sobrepotencial estão relacionados ao EPH. ----- 47

Figura 6.13 Gráfico Tafel dos filmes de óxido de cobalto submetidos ao processo de eletrólise da água do mar, antes (curva vermelha) e depois de 15 horas de eletrólise ininterruptas (curva preta). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ . Os valores de sobrepotencial estão relacionados ao EPH. ----- 48

Figura 6.14 Imagem por MEV do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água deionizada, em aumento de 1000x. Ao lado direito, a análise por EDS da área indicada na imagem por MEV. ----- 49

Figura 6.15 Imagem por MEV do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água do lago Guaíba, em aumento de 1000x. Ao lado direito, a análise por EDS da área indicada na imagem por MEV. ----- 49

Figura 6.16 Imagens por MEV de cristais formados na superfície do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água do mar, em diferentes aumentos: (A) 250x; (A1) 500x, (B) 1000x e (B1) 4000x. ----- 50

Figura 6.17 Análise por EDS da área indicada na imagem por MEV o filme de óxido de cobalto após 15 horas de trabalho de eletrólise da água do mar. ----- 51

Figura 6.18 Análises por cronoamperimetria dos filmes de óxido de cobalto durante 2 horas de eletrólise catalisada em (A) água deionizada, (B) água do lago Guaíba e (C) água do mar com aplicação de potencial de 1,487V em relação ao EPH. ----- 52

Figura 6.19	Varição da atividade do eletrocatalisador de óxido de cobalto durante 15 horas ininterruptas de eletrólise da água deionizada (curva azul), água do lago Guaíba (curva preta) e água do mar (curva vermelha). -----	54
Figura 6.20	Imagens fotográficas do protótipo de geração de hidrogênio com catalisadores de óxido de cobalto em eletrólise catalisada de águas naturais.-----	55
Figura 6.21	Levantamento de gasto energético mensal de uma casa com dois quartos, sala, cozinha e banheiro e sistema de coleta e armazenamento da energia solar [adaptada do simulador da Copel]. -----	56
Figura 6.22	Descrição do processo de geração e armazenamento de hidrogênio e oxigênio via energia solar com eletrólise catalisada da água acoplada a célula combustível (vermelho). Sistema de geração elétrica direta via painéis fotovoltaicos (azul). Sistema de abastecimento energético via célula combustível com utilização do oxigênio e hidrogênio armazenados através da eletrólise da água. -----	57

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1:Consumo e projeção de energia global por países (e a África, como continente) [1]. -----	3
Tabela 5.1 Reagentes empregados e suas funções. -----	28
Tabela 5.2 Composição da água do Lago Guaíba utilizada na análise da atividade anódica do eletrocatalisador (conforme Resolução CONAMA 20/86 para o período de 2000/02). -----	33
Tabela 5.3 Composição da água do mar utilizada na análise da atividade anódica do eletrocatalisador(*). -----	34
Tabela 6.1 Valores referentes a ensaio realizados com água deionizada, água do lago Guaíba e água do mar, durante 2 horas de ensaio com potencial constante de 1,487 V em relação ao EPH. -----	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$\theta$ - Ângulo difratado

$\delta$ - Espessura da amostra

ATD- Análise termodiferencial

ATG- Análise termogravimétrica

DQV- Deposição química por vapor

DRX- Difração de raios X

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

EPH- Eletrodo padrão de hidrogênio

$F$ - Constante de Faraday

$I$ - Corrente aplicado

$K$ - Constante de equilíbrio

TW- terawatts

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

$\eta$ - Sobrepotencial

$R$ - Constante dos gases ideais.

$T$ - Temperatura

WE - eletrodo de trabalho

RE - eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

PtCE - contra eletrodo de platina

CA - cronoamperometria

$Q$  - valor da carga passada durante o tempo de eletrólise

IR- queda ôhmica

$z$ - Número de elétrons em movimento

$A$  -Área do eletrodo

$E$  –Potencial

$E_{1/2}$  -Potencial intermediário entre os valores de  $E_p$  e  $E_{p/2}$

$E^{\circ}$  - Potencial padrão formal

$E_p$  - Potencial de pico

$E_{p/2}$  - Potencial de meio pico

$E_{pa}$  - Potencial de pico anódico

$E_{pc}$  - Potencial de pico catódico

$i_{pa} / i_{pc}$  - Razão entre a corrente de pico anódico e a corrente de pico catódico

$i_{pa}$  - Corrente de pico anódico

$i_{pc}$  -Corrente de pico catódico

mg - Miligrama

mm - Milímetro

mV - Milivolt

$n$  - Número de elétrons

V - Volt

VC - Voltametria Cíclica

°C - Graus Celsius

$\mu\text{A}$  - Microampère

$\mu\text{m}$ -micrometro

PSI-Fotossistema I

PSII-Fotossistema II

OEC- Complexo de evolução do oxigênio/enzima oxidante de água

PQH2-Pastoquinol/plastoquinona

NADPH –agente redutor na fotossíntese natural

OER –mecanismo de reação de evolução do oxigênio

## RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de filmes de óxido de cobalto por *spray* pirólise e sua caracterização para emprego como eletrocatalisador na geração de H<sub>2</sub> por eletrólise de águas naturais via energia solar. A função desse eletrocatalisador é reduzir os sobrepotenciais necessários para eletrolisar a água e a decompor em hidrogênio e oxigênio. Para tanto, soluções precursoras de nitrato de cobalto hexahidratado foram depositadas por *spray* pirólise sobre uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, em inglês) sobre um vidro sodocálcico, a diferentes concentrações e parâmetros de processo. Foram variadas a temperatura do substrato (de 190°C a 300°C), a distância entre o bico aspersor e o substrato (150 mm a 270mm). Os filmes de óxido de cobalto obtidos foram caracterizados quanto à sua cristalinidade por difração de raio-x, e quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram uma forte influência da temperatura do substrato, relacionada com a natureza do solvente e do substrato, na obtenção de filmes contínuos e com aderência. Para avaliar seu desempenho na eletrólise da água, os filmes de óxido de cobalto obtidos foram ensaiados em uma célula eletroquímica, utilizando três águas distintas: água destilada, água do lago Guaíba (Porto Alegre-RS, Brasil) e do mar (Cidreira-RS, Brasil). Foi avaliada a sua eficiência na geração de hidrogênio e oxigênio, utilizando um voltâmetro de Hoffmann, pelo qual se obtinha o volume de gases gerados na eletrólise. A energia necessária para a separação da água foi fornecida por uma célula fotovoltaica exposta à radiação solar. Da mesma forma, foi avaliada sua atividade catalítica em função do tempo de eletrólise. Os resultados indicaram que os filmes eletrocatalisadores de óxido de cobalto obtidos por *spray* pirólise mostraram-se capazes de catalisar a eletrólise da água, baixando o sobrepotencial necessário, para todas as águas investigadas. A viabilidade de acoplar tal sistema de eletrólise de águas naturais a painéis fotovoltaicos mostrou-se viável e de grande interesse. Esta comprovação de geração de hidrogênio através de águas naturais define um curso para a implantação em larga escala de energia solar através de um mecanismo para o seu armazenamento como combustível.

Palavras-chaves: óxido de cobalto, *spray* pirólise, eletrocatalisador, eletrólise da água, geração de H<sub>2</sub>, energia solar.

## ABSTRACT

*This study investigated the obtaining of cobalt oxide films by spray pyrolysis and its characterization as electrocatalyst for use in the generation of H<sub>2</sub> by electrolysis of natural water via solar energy. The function of this electrocatalyst is to reduce overpotentials needed to electrolyze water and decompose into hydrogen and oxygen. To this end, precursor solutions of cobalt nitrate hexahydrate were deposited by spray pyrolysis on a layer of fluorine-doped tin oxide (FTO) onto a soda lime glass at different concentrations and process parameters. The substrate temperature (190°C to 300 °C), the distance between the spray nozzle and the substrate (150 mm to 270mm) were varied. The films of cobalt oxide obtained were characterized for their crystallinity by x -ray diffraction, and by their morphology by scanning electron microscopy. The results showed a strong influence on the temperature of the substrate, linked to the nature of the solvent and substrate to obtain continuous films and adhesion. To assess their performance in the electrolysis of water, the films of cobalt oxide obtained were tested in an electrochemical cell using three different water: distilled water, lake water Guaíba (Porto Alegre - RS, Brazil) and the sea (Cidreira- RS, Brazil). We evaluated its effectiveness in the generation of hydrogen and oxygen, using a voltmeter Hoffmann, which was obtained by the volume of gas generated in the electrolysis. The energy required for water separation was supplied by a photovoltaic cell exposed to solar radiation. Similarly, we assessed the efficiency loss due to the electrolysis. The results indicated that the electrocatalyst cobalt oxide films obtained by spray pyrolysis were capable of catalyzing the electrolysis of water, lowering the overpotential required for all waters investigated. The feasibility of such a system of coupled natural water electrolysis photovoltaic panels proved to be feasible and of great interest. This proof of hydrogen generation through natural waters sets a course for the large-scale deployment of solar energy through a mechanism for storage as fuel.*

Keywords: cobalt oxide, spray pyrolysis, electrocatalisador, water electrolysis, H<sub>2</sub> generation, solar energy.

# 1 INTRODUÇÃO

O homem moderno utiliza combustíveis fósseis, forma pela qual a energia solar foi concentrada ao longo de séculos, para gerar ansiosamente energia e riquezas. O planeta Terra possui ainda enormes quantidades de combustíveis fósseis, mas não de forma inesgotável. E a preocupação com o futuro quanto à energia disponível é cada vez maior, por motivos óbvios.

Giacomo Ciamician, fotoquímico italiano, reconhecido pelo seu impressionante trabalho, suas idéias e intuições, era considerado um cientista à frente de seu tempo. A maioria das considerações e previsões de Ciamician na utilização de energia solar está contida no livro "A Fotoquímica do Futuro" [1] por ele escrito em 1912. Ciamician estimava que "... a energia solar que chega a um pequeno país tropical anualmente é igual à energia produzida por toda a quantidade de minas de carvão do mundo!".

Ciamician questionava em seu livro se não haveria outros métodos de produção de energia que pudesse rivalizar com os combustíveis fósseis, assim como processos fotoquímicos das plantas. Ciamician estava pensando na possibilidade de obtenção de uma fotossíntese artificial, processo capaz de converter energia solar em combustíveis. O que este grande cientista previu mais de 90 anos atrás é o objetivo mais ambicioso atual na área da Fotoquímica [2, 3]: a possibilidade de obter combustíveis através da energia solar seria de fato uma maneira de solucionar dois grandes problemas da sociedade atual: energia e meio ambiente. A parte final do livro de Ciamician é sensibilizante:

"A radiação solar pode ser utilizada para fins de propósitos industriais". Nas terras áridas brotará colônias industriais sem fumaça e sem chaminés; florestas de tubos de vidro vão se estender sobre as plantas e edifícios de vidro vão subir em todos os lugares, no interior destes terá lugar os processos fotoquímicos que até agora vinham sendo guardados em segredo pelas plantas, mas que terá sido dominado pela indústria humana, que vai saber como fazê-los frutificar ainda mais abundante do que a natureza, pois a natureza não tem pressa e a humanidade tem. E se em um futuro distante, o fornecimento de carvão torna-se completamente esgotada, a

civilização não sucumbirá, a vida e a civilização vão continuar enquanto o sol brilhar!

A Figura 1.1 mostra uma imagem de Ciamician no terraço de seu laboratório na Universidade da Bolonha na Itália, onde com vários frascos desenvolvia processos fotoquímicos para acender apenas uma lâmpada, isto já no ano de 1912.

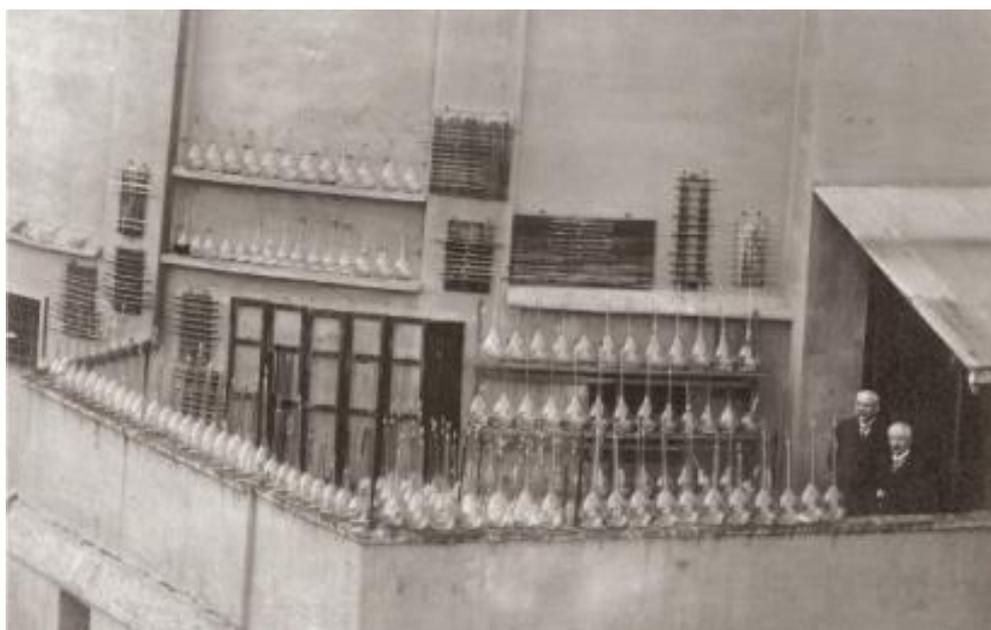


Figura 1.1 Giacomo Ciamician observa sua coleção de tubos e frascos expostos ao sol na varanda de seu instituto.

Um século depois dos estudos de Ciamician, a estimativa da demanda de energia pela Sociedade mundial é significativamente crescente e atualmente está em cerca de 14 terawatts de consumo. Em 2050, prevê-se um consumo de aproximadamente 30 terawatts de acordo com os mais conservadores estudiosos do setor [4]. Para suprir o consumo energético nos próximos anos, será necessária a implementação de uma energia livre de carbono, em uma escala comensurável. O atual fornecimento de energia das fontes convencionais, principalmente pelo consumo de combustíveis fósseis, juntamente com os seus impactos ambientais, não são capazes de suprir energeticamente e sustentavelmente esta necessidade. Oferecer à população mundial um adicional energético a partir da coleta da energia advinda da radiação solar, de cerca de 16 terawatts, de forma sustentável não será

uma tarefa simples. Na Tabela 1.1 está listado o consumo de energia global por países (e a África, como continente) e a projeção de demanda energética para 2050.

Tabela 1.1: Consumo e projeção de energia global por países (e a África, como continente) [1].

Regiões	Energia utilizada por pessoa (TW)	População em 2007	Energia utilizada por região em 2007(TW)	Projeção de energia necessária em 2050 (TW)
África	$0,05333 \times 10^{-8}$	945.914.290	$50,44 \times 10^{-2}$	5
Austrália	$0,98669 \times 10^{-8}$	20.749.630	$24,70 \times 10^{-2}$	92,7
Brasil	$0,17466 \times 10^{-8}$	193.918.580	$33,87 \times 10^{-2}$	16,4
Canadá	$1,39603 \times 10^{-8}$	32.935.960	$45,98 \times 10^{-2}$	131,2
Chile	$0,23675 \times 10^{-8}$	16.303.850	$38,59 \times 10^{-2}$	22,3
China	$0,19680 \times 10^{-8}$	1.321.851.890	$260,1 \times 10^{-2}$	18,5
Guiné Equatorial	$0,32137 \times 10^{-8}$	599.760	$19,27 \times 10^{-2}$	30,2
França	$0,58804 \times 10^{-8}$	63.714.450	$37,47 \times 10^{-2}$	55,3
Alemanha	$0,57478 \times 10^{-8}$	82.401.000	$47,36 \times 10^{-2}$	54
Islândia	$2,21873 \times 10^{-8}$	301.930	$0,6699 \times 10^{-2}$	208,6
Índia	$0,05679 \times 10^{-8}$	1.124.134.800	$63,84 \times 10^{-2}$	5,3
Itália	$0,45795 \times 10^{-8}$	58.177.200	$26,64 \times 10^{-2}$	43
Japão	$0,5896 \times 10^{-8}$	127.433.490	$75,13 \times 10^{-2}$	55,4
Malásia	$0,32478 \times 10^{-8}$	24.835.240	$8,66 \times 10^{-2}$	30,5
Noruega	$1,38557 \times 10^{-8}$	4.627.930	$64,12 \times 10^{-2}$	130,2
Rússia	$0,71784 \times 10^{-8}$	141.377.750	$101,5 \times 10^{-2}$	67,5
Singapura	$1,68346 \times 10^{-8}$	4.553.010	$7,55 \times 10^{-2}$	158,2
Espanha	$0,55106 \times 10^{-8}$	40.448.190	$2,229 \times 10^{-2}$	51,8
Suécia	$0,8336 \times 10^{-8}$	9.031.090	$7,528 \times 10^{-2}$	78,4
Inglaterra	$0,52041 \times 10^{-8}$	60.776.240	$31,63 \times 10^{-2}$	48,9
Turquia	$0,1932 \times 10^{-8}$	74.767.840	$14,45 \times 10^{-2}$	18,2
Estados Unidos	$1,12691 \times 10^{-8}$	301.290.330	$33,95 \times 10^{-2}$	105,9

A Tabela 1.1 estima que em 2050 a população mundial chegará a 9,4 bilhões. Isto resulta que em 2050 o Brasil necessitará de cerca de 16,4 TW de energia para suprir sua demanda. Como já foi extensivamente documentada na literatura [5,6,7,8,9], a maior parte das fontes de energia é insuficiente para manter o ritmo do

crescimento global de demanda energética. A luz solar é a fonte de energia livre de carbono proeminente para o futuro. O Estado-da-Arte da tecnologia mundial indica que a luz solar é a única energia renovável livre de carbono em escala suficiente para substituir os combustíveis fósseis e atender à crescente demanda mundial de energia.

O Brasil é um país com um enorme potencial solar. Praticamente, em todo o território encontra-se mais de 2200 horas de insolação por ano, com um potencial equivalente a 15 trilhões de MWh, correspondente a 50 mil vezes o consumo nacional de eletricidade [10]. É considerado um recurso natural descentralizado e inesgotável, em que 1 h da luz solar produz mais energia do que a energia consumida no planeta em um ano [11]. No entanto, um grande desafio confrontando a implantação de energia solar em grande escala é o seu armazenamento. A sociedade depende de uma oferta de energia contínua e a sua variação diurna e a insolação exigem um custo-benefício de armazenamento de energia solar para a sua utilização em larga escala.

Atualmente, um dos métodos de armazenamento de energia mais aplicado é o de combustíveis líquidos que apresenta densidade de energia em massa aproximadamente  $50 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , sendo 100 vezes maior do que o melhor dos métodos precedentes de armazenamento como baterias, volantes, entre outros. Todo o armazenamento de energia em grande escala atualmente vem na forma de combustíveis líquidos. Mas esses combustíveis são à base de carbono, o que contribui significativamente com a poluição atmosférica. Porém, o hidrogênio é o elemento mais simples e mais abundante no universo. Alguns cientistas acreditam que o hidrogênio é a fonte de todos os outros elementos, através do processo de fusão nuclear, tendo o maior conteúdo de energia por unidade de peso ( $120.7 \text{ kJ/g}$ ) de todos os combustíveis conhecidos. Sob pressão possui uma densidade ainda maior de energia do que os combustíveis líquidos, cerca de  $140 \text{ MJ.kg}^{-1}$  [1,8].

Dispositivos de fotossíntese artificial têm atraído muito interesse como os futuros sistemas que poderão fornecer energia limpa de curto a médio prazo. O desenvolvimento de um eletrocatalisador eficiente e robusto para a oxidação da água capaz de produzir  $\text{O}_2$  (Eq. (1)  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) é uma tarefa fundamental para um grande avanço no efetivo desenvolvimento de um dispositivo de fotossíntese artificial: foca-se aqui em um catalisador de oxidação.

A proposta do presente trabalho é viabilizar o armazenamento de combustível facilmente escalonável, livre de carbono e sustentável. O método defendido neste trabalho baseia-se na produção e estocagem de hidrogênio através da energia solar em um sistema de eletrólise catalisada de águas naturais. Eletrocatalisadores eficientes para a conversão de energia solar em combustível, isto é, hidrogênio e oxigênio, devem operar próximo do potencial Nernst ( $E^\circ$ )= 1,23 V. Isto é, devem ser capazes de eletrolisar a água com baixos sobrepotenciais de tensão.

Recentemente, muitos compostos têm sido propostos como elecatalisadores de oxidação da água, mas a sua utilização para a oxidação da mesma em larga escala é problemática devido às preocupações sobre a facilidade de sua obtenção na natureza, toxicidade e alto custo [12].

O crescente interesse em aplicações de energia solar tem levado ao desenvolvimento de superfícies seletivas com a absorvência máxima possível em todo o espectro solar. Entre os óxidos de metais de transição, o óxido de cobalto é um dos óxidos mais estudados devido à sua importância para várias áreas científicas. Entre as qualidades do óxido de cobalto estão o seu baixo custo, a facilidade de produção em escala, estabilidade e boa resistência à radiação UV, umidade e manuseio.

O óxido de cobalto possui muitas aplicações industriais, tais como catalisador no processo *de hidrocraqueamento* de combustíveis brutos, pigmento para vidros e cerâmicas e como catalisador em reação de redução de oxigênio. É também largamente utilizado em sensores eletroquímicos, supercapacitores [13], armazenamento de íons [14], sensores químicos [15], coletores solares de energia térmica [16] e dispositivos eletrocromáticos (CE) [17,18].

O óxido de cobalto existe em três fases distintas, com estequiometria de  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [2], mas a fase cristalina  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tem sido amplamente relatada para as aplicações acima mencionadas, devido à sua estabilidade termodinâmica e propriedades eletroquímicas desejadas. Entre vários métodos utilizados para a preparação de filmes/revestimentos de óxido de cobalto incluem-se eletroprecipitação anódica [19], eletrodeposição [20], a oxidação de uma fina camada de cobalto [21] e processo de revestimento por imersão [22] e *spray* pirólise.

A Figura 1.2 mostra o número de publicações em relação à fotossíntese natural e *spray* pirólise, eletrólise da água e óxido de cobalto, geração de hidrogênio e óxido de cobalto em relação à técnica *spray* pirólise. Ambas as relações apresentaram um baixo número de publicações em relação aos mesmos tópicos individualmente consultados, quando se trata de uma pesquisa com ambos os campos de interesse cruzados, os números de publicações caem significativamente.

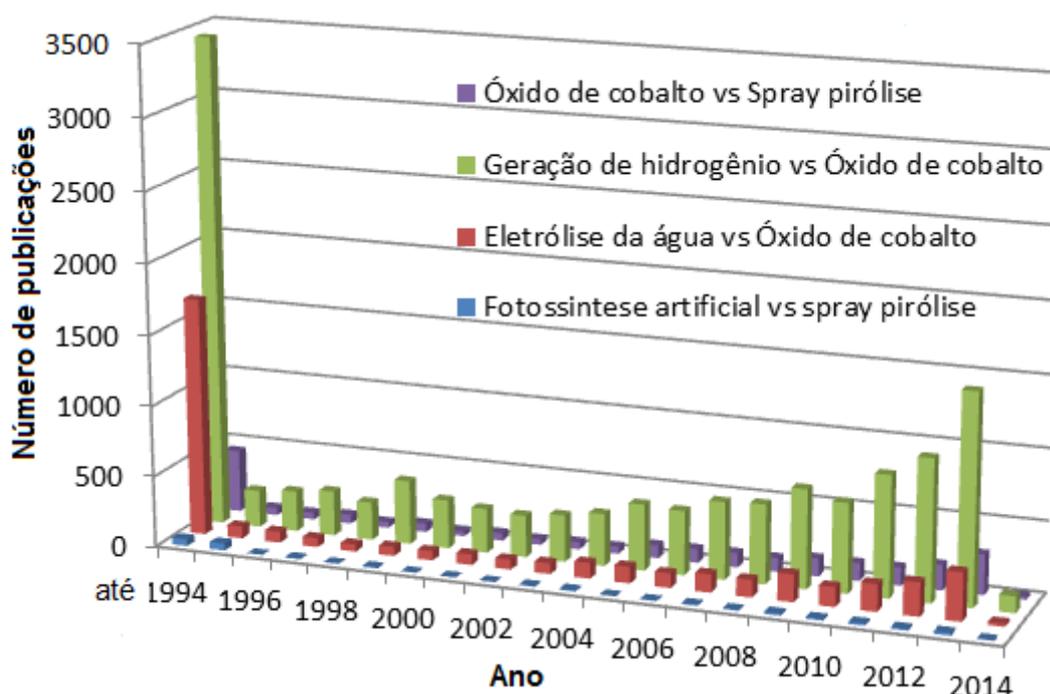


Figura 1.2 Correlação das publicações mostradas no site [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) referentes a eletrólise da água em relação a óxido de cobalto, *spray* pirólise, geração de hidrogênio e fotossíntese artificial de antes de 1993 até 2014 (consulta em 25 de novembro de 2013).

O número de publicações mostra-se baixo relacionando a técnica de *spray* pirólise com a fotossíntese artificial, o que descreve que esta técnica não é a mais utilizada nesta área, mas possui significativa importância por sua flexibilidade de parâmetros. Já para óxido de cobalto em relação à geração de hidrogênio, são mais numerosas as publicações, ficando entre 200 a 1500 artigos desde 2010 a 2014,

segundo o *site* [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). Esta constatação mostra o quanto o óxido de cobalto está atraindo interesse nesse contexto. O número de publicações versando sobre a eletrólise da água associada a óxido de cobalto sofreu um leve aumento após 2011, chegando próximo a 200 publicações enquanto que em 2012 esse número ultrapassou as 200 publicações.

O desenvolvimento de um catalisador com matéria-prima economicamente viável, que opere em pH 7 a baixo sobrepotencial permanece um desafio químico na área. Do ponto de vista da eletrocatalise, pesquisadores devem aumentar a sua perspectiva sobre os tipos de materiais que possam trabalhar. O uso de arranjos adaptados, funcionalizados e novos materiais nanoestruturados podem nos aproximar do objetivo de encontrar ativos, eficientes e estáveis eletrocatalisadores.

Aqui, pretende-se obter pela técnica de *spray* pirólise um catalisador nanoestruturado de óxido de cobalto na forma de revestimento para a eletrólise da água (produção de hidrogênio) sob condições benignas: pH = 7, 1 atm, e temperatura ambiente.

Para a obtenção de materiais nanoestruturados na forma de filmes através da técnica de *spray* pirólise, com propriedades que permitam sua ação catalítica na produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água, é fundamental o entendimento da correlação entre o que se quer obter (características microestruturais e propriedades finais de interesse) com as características dos precursores e dos parâmetros de síntese e de tratamento térmico, a que os filmes são submetidos, após obtenção. Neste contexto se insere este trabalho.

O presente trabalho visa contribuir para o desenvolvimento energético sustentável em sua melhor concepção, ou seja economicamente viável, ambientalmente sensato e socialmente responsável.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de eletrocatalisadores de óxido de cobalto via técnica de *spray* pirólise e a sua utilização para geração de hidrogênio através de águas naturais de oceanos e rios via eletrólise catalisada da água associada à energia solar. Assim, foram desenvolvidos e caracterizados eletrocatalisadores de óxido de cobalto, obtidos através da técnica de *spray* pirólise, capazes de reduzir o sobrepotencial aplicado necessário para romper as ligações da água e promover assim a eficiência na geração de hidrogênio e oxigênio, viabilizando a estocagem de energia. Para isso, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para o êxito desta investigação, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- i. Avaliar os parâmetros relevantes referentes à produção dos eletrocatalisadores de óxido de cobalto via *spray* pirólise e a sua influência nas características dos filmes obtidos;
- ii. Definir a temperatura do substrato e distância de aspensão em função da aderência e aparecimento de trincas nos filmes e para que seja proporcionada a cristalização na fase desejada ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), sem tratamento térmico posterior à deposição;
- iii. Caracterizar o filme de óxido de cobalto quanto à morfologia e às suas características funcionais;
- iv. Avaliar a atividade catalítica dos filmes de óxido de cobalto na eletrólise da água deionizada e natural (lago Guaíba e mar) obtidos quanto às suas características eletroquímicas;
- v. Fazer a montagem de um sistema, utilizando painel fotovoltaico para captação da energia solar para promover a eletrólise da água em um voltâmetro de Hoffmann.

### **3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

i) Os cálculos de eficiência dos eletrocatalisadores foram baseados nas leituras diretas na escala de um voltômetro de Hoffmann desenvolvido e projetado para este fim. A limitação envolvida pode ser atribuída a erro de leitura na sua escala;

ii) Os gases gerados, hidrogênio e oxigênio, na eletrólise catalisada das águas naturais não foram avaliados referentes a sua constituição e pureza;

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 FOTOSÍNTESE: ARTIFICIAL VERSUS NATURAL

A possibilidade de se obter combustíveis através da energia solar seria de fato uma maneira de solucionar dois grandes problemas da Sociedade atual: energia e meio ambiente. Isso não é recente [23] e talvez seja o principal objetivo da Fotoquímica [24, 25].

A fotossíntese natural produz a maior parte da energia que sustenta a vida em nosso planeta, através do armazenamento de energia solar com o rearranjo de água e dióxido de carbono em oxigênio e carboidratos. Analisando energeticamente o processo de conversão de energia solar, constata-se que é a separação da água e não a produção de carboidratos que é a chave para o armazenamento de energia através da energia solar. O potencial reversível para a separação da água é dado pela reação  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$   $V_{rev} = 1.23 \text{ V}$  (Equação 4.1[26]).



O potencial reversível para produção de carboidrato a partir de água e  $\text{CO}_2$  é dado pela Equação 4.2.



Em base de equivalência de elétrons, por conseguinte, a produção dos estoques de carboidratos necessita apenas 0,01 eV mais energia do que a eletrólise da água Figura 4.1.

Assim, a armazenagem de energia solar na fotossíntese é obtida através da eletrólise da água. O primeiro passo para a eletrólise da água é o mais difícil, quatro ligações O-H de duas moléculas de água devem ser quebradas com a formação concomitante de uma dupla ligação de O-O. Os quatro prótons e os quatro elétrons que estão relacionados com esta transformação química inicial devem ser

subsequentemente combinados para a forma de hidrogênio, ou como na fotossíntese, eles podem ser combinados com CO<sub>2</sub> para produzir álcool ou combustível hidrocarbono. Para este fim, qualquer esforço para capturar o processo fotossintético artificialmente deve começar com a separação da água.

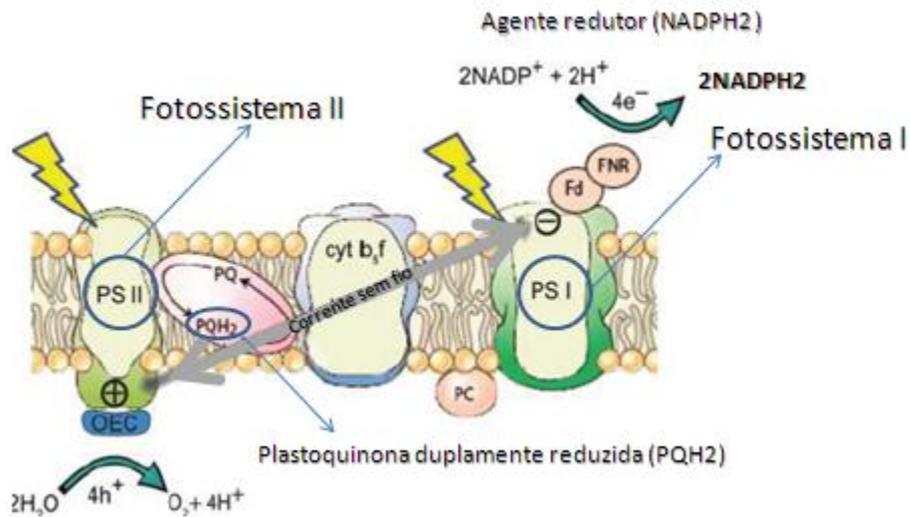


Figura 4.1 Um esquema simplificado das reações da fotossíntese natural. Fótons solares criam uma corrente sem fio que é aproveitada por cofatores redox no terminal da rede de carga para separar a corrente sem fios em um combustível solar, efetuando a água reação dividir a OEC. O redutor inicial, plastoquinol (PQH<sub>2</sub>), é traduzidos em NADPH em PSI, que transfere "hidrogênio" para o ciclo Calvin onde é fixado com CO<sub>2</sub> a produzir os hidratos de carbono.

A transformação global é um processo de quatro elétrons que devem ser acoplados aos prótons. A importância do próton acoplado descreve a transferência multielétron. Se o elétron é desacoplado do próton, e o próton é reduzido por um único elétron, então um radical H• é produzido com custo de energia de 2,3 V em relação ao eletrodo de hidrogênio (EPH). A adição do segundo elétron e segundo próton produz H<sub>2</sub> e a liberação de 2,3 V. Assim, a reação para a produção de H<sub>2</sub> confronta uma barreira cinética considerável de 2,3 V (Figura 4.2).

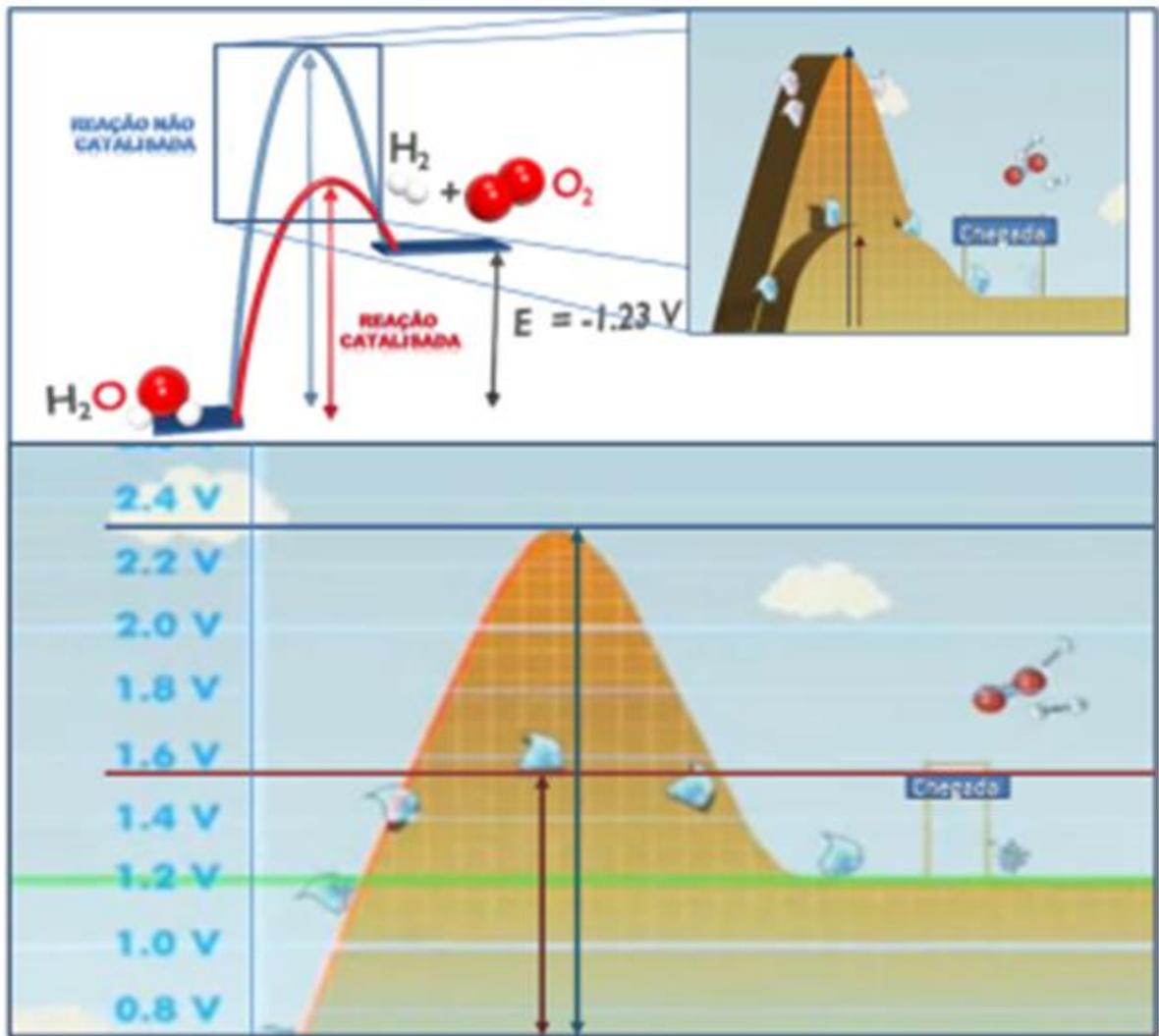
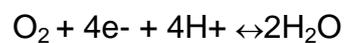


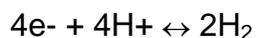
Figura 4.2 Requisitos energéticos para produção de hidrogênio e oxigênio via eletrólise da água catalisada ou não catalisada (adaptada de MIT TechTV - Tiny Bubbles).

O primeiro passo de separação da água para a produção de  $O_2$  de quatro elétrons e quatro prótons é significativamente mais complicado do que a produção de hidrogênio. Não depende somente da necessidade de quatro prótons (versus dois para a produção de  $H_2$ ), mas também a reação é conduzida somente com potenciais altamente oxidantes:



$$E_{\text{anódica}} = 1,23 \text{ V} - 0,059(\text{pH}) \text{ V(EPH)} \text{ (Equação 4.3)}$$

E quando acoplado à produção de hidrogênio:



$$E_{\text{catódica}} = 0 \text{ V} - 0,059(\text{pH}) \text{ V(EPH)} \text{ (Equação 4.4)}$$

As Equações 4.3 e 4.4 para a eletrólise da água em (a 25 ° C e 1 atm).

## 4.2 ELETROCATALISADORES DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA

Neste item, será dada uma visão geral sobre os vários mecanismos para a produção de oxigênio a partir da água, sugeridos na literatura [27,28]. A reação pode ser dividida em três passos: adsorção, transferência de carga e de dessorção. A cinética será determinada pelo mecanismo mais lento, que é conhecido como a etapa determinante da velocidade. Matsumoto e Sato [25] sugeriram que a energia da ligação *M-O* (óxido metálico) é a determinante das taxas adsorção e dessorção. Se a energia da ligação do *M-O* for alta, irá resultar em rápida adsorção e uma lenta dessorção. Pelo mesmo argumento, quando a energia envolvida na ligação for pequena, a adsorção será lenta e a dessorção será rápida. Assim, uma energia de ligação intermediária é desejável, pois favorece tanto à adsorção quanto à dessorção.

A taxa de transferência de elétrons é determinada, principalmente, pela densidade do elétrons unidos ao nível de Fermi e pelo grau de sobreposição orbital dos locais ativos e das espécies adsorvidas [25]. Para resumir, a velocidade da reação de evolução de oxigênio é determinada pelas propriedades do material das espécies superficiais no eletrodo.

A Figura 4.3 compara a atividade catalítica de diferentes óxidos. A atividade eletrocatalítica (medido como sobrepotencial anódico) está relacionada com a entalpia para os óxidos de modo a formar um estado de oxidação superior a partir de um estado de oxidação inferior. Isto poderia ser diretamente relacionada à energia de ligação *M-O*.

Nesse contexto, uma reação provavelmente irá acontecer em um defeito de superfície, ou um sítio ativo, de modo que a velocidade de reação dependerá também do número de locais disponíveis. O número de sítios ativos é dado pela área da superfície do catalisador. Para obter uma área maior com a mesma quantidade de metal nobre, o tamanho das partículas deve ser pequeno. Exemplos de catalisadores de oxidação da água incluem espinélio de perovskita e óxidos de metal, os quais exigem soluções básicas concentradas ( $\text{pH} > 13$ ) e sobrepotenciais moderados ( $< 400 \text{ mV}$ ); metais preciosos e óxidos de metais preciosos, que operaram com eficiências semelhantes, sob condições ácidas ( $\text{pH} < 1$ ) [29,30,31]. No entanto, poucos catalisadores operaram em água com  $\text{pH}$  neutro sob temperatura ambiente.

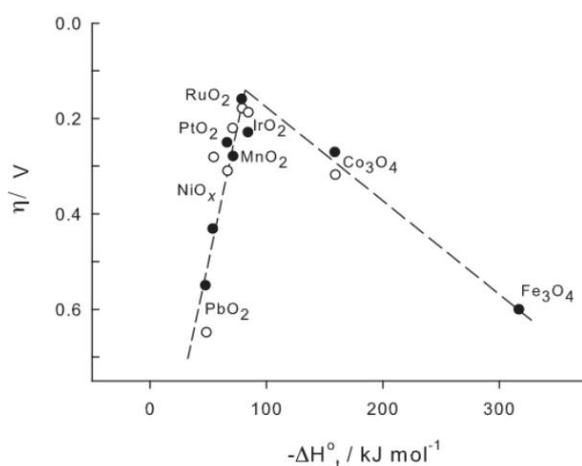


Figura 4.3: Atividade de diferentes óxidos eletrocatalisadores em soluções ácidas e alcalinas [32].

A água em  $\text{pH}$  neutro é oxidada em eletrodos de platina. Alguns óxidos de metais preciosos são relatados com capacidade de operar eletrocataliticamente em soluções fracamente ácidas [33]. Algumas idéias inspiradoras sobre o desenvolvimento de eletrocatalisadores de oxigênio para OER podem ser citadas como a utilização de novos materiais de carbono como suporte de catalisador, porque possuem menor potencial de operação na qual a corrosão do carbono é insignificante.

Um material híbrido contendo nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cultivadas em óxido de grafeno exibiu alta atividade catalítica em ORR e OER decorrentes de efeitos de acoplamento químicos sinérgicos entre  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e grafenos [34]. Outra idéia implicou

na capacidade de duplicação da fotossíntese natural através da utilização de catalisadores biomiméticos e catalisadores com autocura que opera em condições benignas.

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa Nocera no Instituto de Tecnologia de Massachusetts desenvolveu catalisadores de auto-cura que trabalham em água com pH neutro e com materiais economicamente viáveis. Os eletrocatalisadores são formados *in situ* durante a polarização anódica em pH 7 e 1atm, mantendo a sua estabilidade através da ação do fosfato como um componente de auto-cura no sistema [35,36]. Uma montagem de um conjunto de polioxometalato desenvolvida sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas mostrou boa corrente anódica com uma excelente estabilidade estrutural e propriedades eletrocatalíticas de retenção [37].

### **4.3 ÓXIDO DE COBALTO COMO CATALISADOR DA OXIDAÇÃO DA ÁGUA**

Óxido de cobalto possui muitas aplicações industriais, tais como catalisador no processo de hidrocrackeamento de combustíveis brutos, pigmento para vidros e cerâmicas e como catalisador em reação de redução de oxigênio. Ele também é largamente utilizado em sensores eletroquímicos, supercapacitores [10], armazenamento de íons [11], sensores químicos [12], coletores solares de energia térmica [13] e dispositivos eletrocromáticos (CE) [14,15]. O óxido de cobalto existe em três fases distintas, com estequiometria de  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [2], mas a fase cristalina  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tem sido amplamente relatada para as aplicações acima mencionadas, devido à sua estabilidade termodinâmica e propriedades eletroquímicas desejadas. Dentre vários métodos utilizados para a preparação de filmes/revestimentos de óxido de cobalto incluem-se electroprecipitação anódica [16], eletrodeposição [17], a oxidação de uma fina camada de cobalto [18] e processo de revestimento por imersão [19] e *spray* pirólise.

Óxidos de cobalto são há muito conhecidos como bons catalisadores para oxidar a água, no entanto, a catálise era tipicamente realizada utilizando oxidantes químicos, tais como o  $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{3+}$ , e a atividade era inferior devido à precipitação de um hidróxido de cobalto, óxido de cobalto [38]. Harriman *et al.* relataram a oxidação

da água por espinélio aglomerado de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na presença de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como receptor de elétrons [39] e [40]. Jiao e Frei introduziram nanopartículas aglomeradas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em um suporte de sílica mesoporosa, a qual alcançou uma frequência muito alta de  $3450 \text{ s}^{-1}$  em um sobrepotencial de 350 mV em condições ligeiramente ácida (pH 5,8 ) [37]. Nanopartículas foram produzidas por impregnação úmida de nitrato de cobalto em suportes de sílica, seguido por tratamento térmico a temperaturas mais elevadas. A sílica foi utilizada para estabilizar o catalisador disperso e para proporcionar uma boa interface que impede a desativação do mesmo.

Nos últimos anos, o óxido de cobalto depositado eletroquimicamente tem emergido como um catalisador de oxidação eficiente da água sendo capaz de operar sob condições benignas. Nocera *et al.* foram capazes de eletrodepositar filmes de óxido de cobalto a partir de íons de cobalto (II) em soluções sob potencial de 1,1 V vs EPH [41], [42] e [43]. Os filmes mostraram-se amorfos e continham quantidades substanciais de ânions do fosfato ou de borato utilizados para a técnica de eletrodeposição. Estudos de detecção de oxigênio mostraram que os filmes atingem quase 100% de eficiência. Uma solução tampão de pH correto é necessário para a deposição de filmes altamente ativos, bem como para manter a sua atividade catalítica de longo prazo. Concluiu-se que o cobalto encontra no estado de oxidação superior a 3 durante a catálise.

Britt *et al.* demonstraram que a evolução de  $\text{O}_2$  é acompanhada por um aumento na intensidade do sinal Co (IV) no EPR. Este estudo apoiou claramente o envolvimento do Co (IV) na oxidação de catálise de água [44]. Num outro estudo, os grupos de Britt e Casey investigaram a eletrólise catalisada da água por filmes  $\text{COO}_x$  com pH de 0 a 14, utilizando técnicas tais como voltametria cíclica, Tafel e análise de espectroscopia de EPR [45]. O mecanismo da catálise é altamente dependente do pH do eletrólito e da concentração de cobalto dissolvido. A pH <3,5 a catálise homogênea conduz ao peróxido de hidrogênio enquanto a pH > 3,5 a oxidação da água resulta de catálise heterogênea por filmes  $\text{COO}_x$ . Portanto processos redox são muito dependentes do pH. Os autores propuseram que uma estrutura de hidróxido de dupla camada pode melhorar os processos de transferência de elétrons e prótons acoplados sustentar mudanças no estado de

oxidação do centro metálico sem qualquer reorganização na geometria de coordenação dos centros de cobalto [42].

#### 4.4 **SPRAY PIRÓLISE**

*Spray* pirólise é uma técnica com a qual se pode obter filmes densos, porosos e pós, controlando os parâmetros de deposição. Essa técnica envolve a atomização da solução precursora que é lançada diretamente em cima do substrato aquecido onde o filme será formado.

Com relação às outras técnicas de obtenção de filmes, essa técnica apresenta em um arranjo experimental simples, além de ser um método com um custo efetivo relativamente baixo, devido principalmente aos seus equipamentos simples. Não requer o uso de reagentes ou substratos de altíssima qualidade. A composição dos filmes pode ser facilmente controlada com os reagentes usados na solução precursora. Diversos tipos de filmes já foram depositados por *spray* pirólise e essa técnica tem sido usada há várias décadas em indústrias de vidros, na produção de células solares e na produção de eletrodos condutores elétricos [46].

O equipamento utilizado na técnica de *spray* pirólise consiste basicamente em um atomizador e um controlador de temperatura. Existem vários tipos de atomizadores. Os mais comuns são atomizadores por ar comprimido [47] (quando o *spray* da solução precursora é produzido através de um jato de ar), atomizador por campo elétrico [48] (quando o *spray* da solução precursora é feito através de um campo elétrico) e atomizador por ultrassom [49] (quando o *spray* da solução precursora é produzido a partir de altas frequências).

Quando colidem contra uma superfície, os átomos perdem energia para essa. Os átomos após o impacto podem difundir-se na superfície interagindo com outros átomos adsorvidos. Uma fração dos átomos pode iniciar a formação de uma ilha, que poderá crescer em tamanho e coalescer, formando um filme contínuo. Com o aumento da temperatura de deposição, a morfologia do filme foi deslocada de densa para extremamente porosa [50].

A Figura 4.4 sugere que partículas derivadas de aerossóis são decompostas em partículas ocas no centro [51]. Existe uma forte influência dos parâmetros de deposição para que o filme que está sendo depositado seja denso ou poroso. Se as

reações intermediárias ocorrerem a certa distância do substrato, esse filme será poroso e com algumas rachaduras. Se essas mesmas reações ocorrerem perto do substrato, mas não o tocando, esse filme será denso. Numa terceira situação, se essas reações intermediárias ocorrerem muito antes de tocar o substrato, formará um filme pulverulento [52]. Vários estudos têm sido feitos para melhor entendimento do que ocorre durante a deposição por *spray* pirólise. Muitos autores tentaram desenvolver um modelo que explicasse esse processo (Figura 4.5).

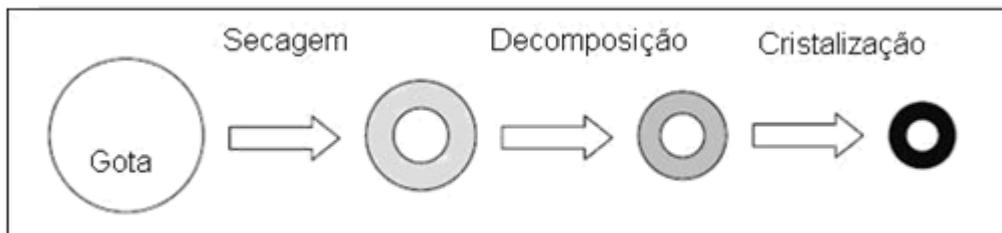


Figura 4.4 Desenho esquemático dos processos ocorridos em uma gota durante o processo de *spray* pirólise [53].

Há várias etapas que ocorrem sequencialmente ou simultaneamente durante a formação do filme por *spray* pirólise que podem ser modelados de maneira simples. O entendimento dessas etapas pode contribuir para a melhor qualidade do filme.

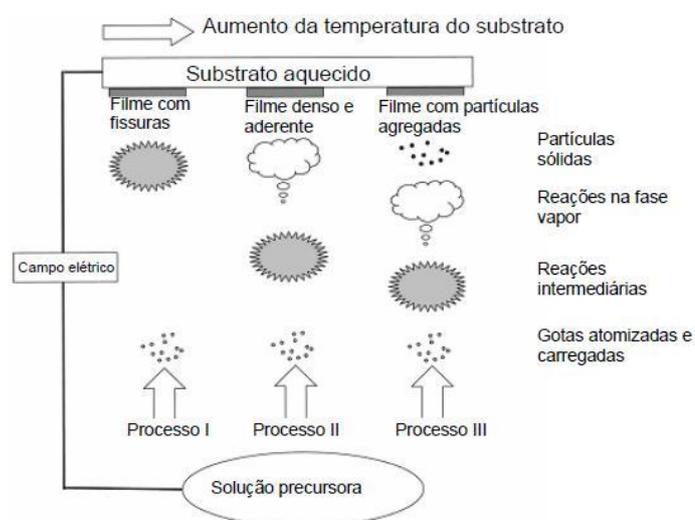


Figura 4.5 Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em *spray* pirólise por deposição eletrostática [50].

A técnica de *spray* pirólise pode ser dividida em três passos principais: atomização da solução precursora, o transporte do aerossol resultante e a decomposição da solução precursora sobre o substrato [43].

#### **4.4.1 Atomização da solução precursora**

Atomizadores a jato de ar comprimido, ultrassom e eletrostático são os atomizadores mais usados em *spray* pirólise. Muitos artigos foram publicados sobre o mecanismo de atomização da solução precursora. Kufferath *et al.* [54] avaliaram a influência das propriedades do líquido nas características do *spray* feito por ar comprimido. Taniguchi *et al.* [55] estudaram atomização por altas frequências (ultrassom). Dependendo dos parâmetros do *spray*, vários modos de jatos foram obtidos, resultando em diferente distribuição de tamanho de partículas.

Esses jatos são classificados em dois principais modos: jato em cone e multi jatos. No jato em cone, o líquido é distorcido no bico do atomizador em uma forma cônica (cone de Taylor). Esse cone é estendido pelo seu ápice com um diâmetro muito pequeno [43]. Esse jato, quando se faz *spray* pirólise por deposição eletrostática, normalmente emite cargas monodispersas nas gotas. Com o crescimento do campo elétrico, o jato pode ser dividido, formando multijatos, aonde o número desses jatos vai crescendo com o aumento da diferença de potencial aplicada.

A atomização por ar comprimido envolve o uso de ar em alta velocidade para a produção de aerossol. O líquido é introduzido em uma corrente de ar e cisalhado em gotas através da energia da corrente de gás [56]. Normalmente, a fração do material depositada é pequena devido ao excesso de *spray* espalhado. Muitas gotas são defletidas ou refletidas a partir da superfície do substrato, diminuindo a eficiência de deposição. Em geral, o tamanho das gotas cresce proporcionalmente ao aumento da viscosidade, da tensão superficial e à densidade [43].

#### **4.4.2 Transporte das gotas**

Em um aerossol, as gotas são transportadas e eventualmente evaporadas. Quando filmes densos são desejados, é importante que durante o transporte tantas

gotas quanto possível migrem até o substrato sem que haja a formação de partículas antes de atingir a superfície do substrato. Neste processo, a trajetória das gotas e da evaporação é influenciada pela força gravitacional, elétrica e termoforética.

As forças eletroforéticas atuam sobre as gotas a partir da superfície aquecida, porque as moléculas de gás mais quentes rebotam as gotículas com maior energia cinética do que as gotículas a partir do bico do atomizador. A partir dessa constatação pode-se concluir que o crescimento do filme se dá a partir do vapor das gotas que estão passando muito perto do substrato aquecido, em uma forma de deposição química por vapor. Partículas que se agregam ao substrato formam uma deposição pulverulenta. D. Perednis [43] sugere ainda que forçando as gotas mais perto do substrato aquecido, mas não encostando, seria a maneira mais eficiente desse tipo de crescimento de filme.

O solvente presente nas gotas vai sendo evaporado durante o transporte do bico atomizador até o substrato. Essa evaporação do solvente leva a uma diminuição do tamanho da gota e conseqüentemente a um gradiente de concentração do sal precursor. Esse precursor precipita sobre a superfície da gota quando essa concentração ultrapassa o limite de solubilidade. A precipitação ocorre devido à rápida evaporação do solvente enquanto que a difusão do solvente é bem mais lenta. Essa situação resultará em uma crosta porosa e subseqüentemente em partículas ocas. Esse efeito não é desejado durante a formação do filme por causa do aumento de sua rugosidade (Figura 4.6) [43].

Yu e Lio [57] desenvolveram um modelo descrevendo a evaporação da gota de solução antes da formação da crosta porosa. A transferência de massa, o momento, a temperatura acima e em torno da gota bem como os efeitos da precipitação do precursor foram levados em conta. A interação entre as gotas foi ignorada. Rápidos aumentos de temperatura da gota foram observados e a evaporação começa no momento que a precipitação do precursor também começa. No início desse processo, a taxa de evaporação aumenta rapidamente até uma máxima e depois essa taxa diminui até o início da precipitação. Ao aumentar a temperatura dos gases, há um acentuado gradiente de concentração dentro dessa gota. Segundo os autores, os efeitos da umidade do ambiente foram insignificantes.

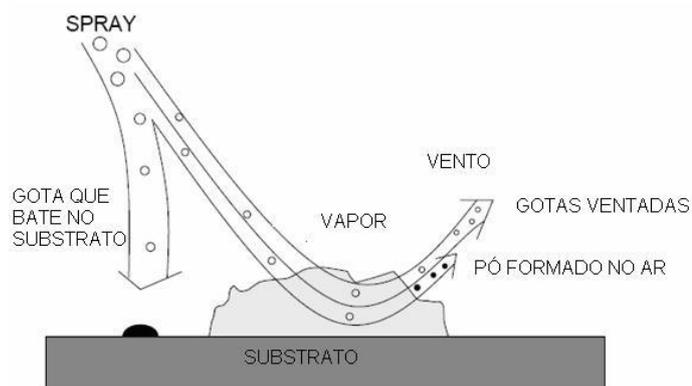


Figura 4.6 Desenho esquemático do transporte das gotas até o substrato aquecido [48].

### 4.4.3 Decomposição do precursor

Muitos processos podem ocorrer quando a gota bate na superfície do substrato: evaporação do solvente residual, espalhamento das gotas e decomposição do sal. Muitos modelos existem para a decomposição do sal precursor.

Perednis [43] propõe que os seguintes processos podem ocorrer, aumentando a temperatura: em temperaturas baixas (processo *A* na Figura 4.7) em que a gota se espalha pelo substrato e então se decompõe. Em temperaturas mais altas (processo *B*), o solvente evapora completamente durante a aspersão da gota e o precipitado seco bate no substrato, onde a decomposição ocorre. Em temperaturas mais altas do que no processo *B* (processo *C*), o solvente também evapora antes da gota tocar o substrato. Em seguida, o precipitado sólido funde, vaporiza sem a decomposição e o vapor difunde para o substrato para se submeter a um processo de DQV. Se for aumentada ainda mais a temperatura (processo *D*), o precursor vaporiza antes de atingir o substrato e conseqüentemente partículas sólidas são formadas depois da reação química na fase de vapor. Foi especulado que nos processos *A* e *D*, têm-se filmes rugosos e não aderentes. Filmes aderentes foram obtidos no processo de deposição química por vapor (DQV) em temperaturas intermediárias (processo *C*).

Chen *et al.* [58] estudaram a correlação entre a morfologia dos filmes e os parâmetros de deposição como tempo de deposição do filme, temperatura de deposição, concentração da solução precursora e efeito do solvente. Eles

concluíram que o parâmetro mais importante de deposição é a temperatura do substrato. Quanto maior a temperatura de deposição do filme, mais partículas aglomeradas foram encontradas por esses autores. A concentração da solução precursora tem uma influência minoritária na qualidade da deposição.

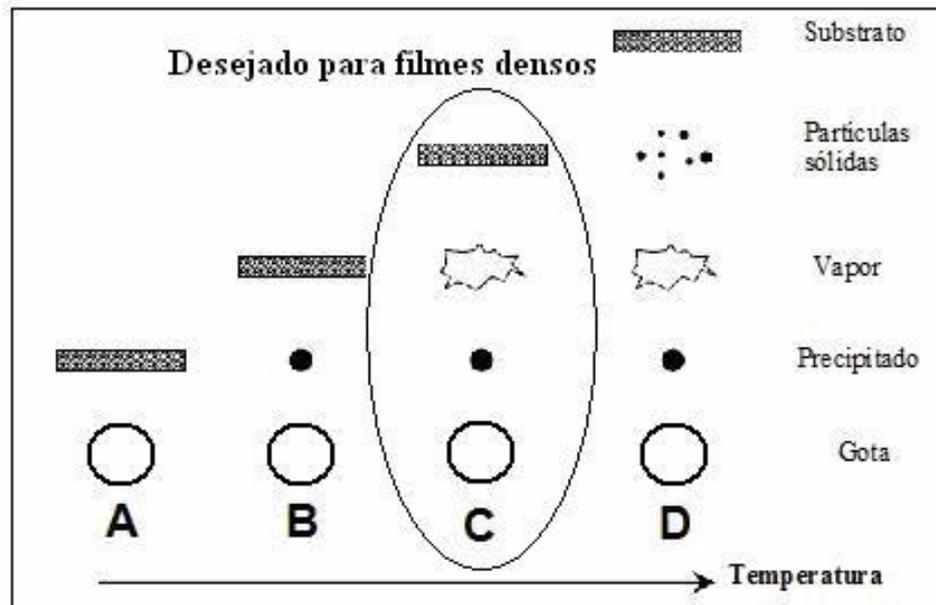


Figura 4.7 Descrição do processo de deposição conforme o aumento de temperatura do substrato [43].

#### 4.4.4 Influência dos parâmetros do *Spray* na morfologia do filme

A morfologia do filme é extremamente dependente da temperatura do substrato no momento da deposição via *spray* pirólise. Quanto maior a temperatura de deposição do filme, maior a probabilidade de chegarem partículas sólidas no substrato, o que fará com que o filme apresente-se de uma maneira mais porosa. Chen *et al.* [59] observaram quatro tipos de morfologia, como mostra a Figura 4.8: filmes com morfologia densa, filmes densos com partículas incorporadas, filme denso em baixo com uma camada porosa em cima e morfologia porosa.

Ruiz *et al.* [60] investigaram a influência do gás de carregamento, da composição do substrato, da temperatura e do tempo em que o filme foi depositado. Os parâmetros mais importantes segundo esses autores foram o tamanho de gota e a temperatura do substrato. O comportamento do *spray* das gotas é determinado

pela tensão de superfície e pela rugosidade do substrato que será revestido. A rugosidade do substrato e a porosidade do substrato também influenciam substancialmente na morfologia do filme [61].

Filmes com baixa porosidade foram produzidos quando na solução precursora foi usado solvente com alta temperatura de ebulição [57, 56, 55, 62]. Isso foi atribuído a uma menor taxa de evaporação do solvente durante o transporte das gotas até o substrato e conseqüentemente uma menor taxa de precipitação do precursor.

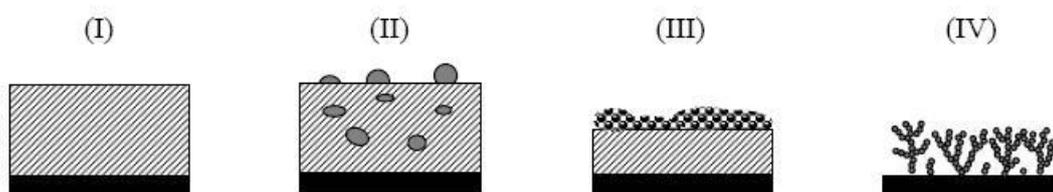


Figura 4.8 Tipos de morfologia obtidos por *spray* pirólise: (I) denso. (II) denso com partículas agregadas. (III) denso na camada de baixo e poroso no topo. (IV) poroso [56].

Precusores orgânicos são mais favoráveis à técnica de *spray* pirólise do que reagentes inorgânicos. Isso se deve ao fato de ter maior volatilidade (solventes orgânicos) e terem menor temperatura de deposição. Pela rota orgânica, há maior facilidade de controle do tamanho dos grãos mudando os parâmetros de deposição [63].

#### 4.4.5 Espalhamento das gotas e interface entre filme e substrato

O espalhamento de uma gota sobre uma superfície tem sido intensivamente estudado há mais de uma centena de anos [64]. Porém, diversos estudos realizados focaram-se essencialmente na descrição do efeito de vários parâmetros na evolução do diâmetro de espalhamento e tentaram prever o seu valor máximo em diversos modelos semi-empíricos. No entanto, o efeito da topografia foi negligenciado na maioria destes modelos e só recentemente, o rápido desenvolvimento de diversas técnicas de microestruturação das superfícies reavivou o estudo do fenômeno de

espalhamento, frequentemente como forma de testar se as superfícies desenvolvidas permitem os regimes de molhabilidade desejados.

A molhabilidade é uma propriedade do sistema líquido/superfície/vapor que pode ser usada para quantificar a forma como um líquido se espalha sobre uma superfície, quando estão ambos envolvidos num determinado meio (por exemplo, ar, à pressão e a temperatura atmosférica). Esta propriedade é resultante do balanço das forças intermoleculares existentes na interface líquido/sólido/vapor. O grau de molhabilidade é caracterizado pela relação entre as forças coesivas e adesivas existentes entre o líquido e a superfície.

As condições da superfície e do substrato podem influenciar significativamente as características do revestimento. Por isso, as contaminações na superfície, mobilidade superficial, reações químicas na superfície, gases adsorvidos, efeitos catalíticos ou inibidores no crescimento da espessura do revestimento, topografia da superfície do substrato, cristalinidade e orientação cristalográfica bem como tensões residuais devido à expansão térmica são aspectos de grande importância na tecnologia utilizada [65].

O transporte das gotas do aspersor até o substrato pode ser dividido em duas etapas: na primeira etapa, pode-se levar em consideração o transporte das gotas e na segunda etapa, a formação do filme em cima do substrato. No primeiro estágio, as gotas são transportadas do aspersor até o substrato aquecido. Nessa etapa, a evaporação dos solventes e o grau de solubilidade dos precursores são os fatores mais importantes. Se o solvente evaporar muito rápido, haverá a formação de partículas que voarão para longe do substrato e não contribuirão para a formação do filme, ou a estrutura formada será porosa [43]. A segunda etapa começa quando a gota bate no substrato. Quando a gota bate no substrato, ela poderá ficar como chegou, ser rebatida ou se espalhar no substrato (Figura 4.9).



Figura 4.9 Possibilidade de espalhamento de gotas [59].

O tipo de interação formada entre o filme e o substrato depende da morfologia do substrato, das interações químicas entre o substrato e o filme, da taxa de difusão e do processo de nucleação. Ohring [60] definiu quatro tipos de morfologia: discreta, composta, difusa e mecânica. A interface discreta representa uma baixa interação entre o filme e o substrato e uma baixa interdifusão. Esse tipo de interação normalmente tem uma baixa adesão revestimento/substrato e é de fácil fratura. Aumentando-se a rugosidade do revestimento, aumenta-se a aderência desse tipo de interface.

A interface composta representa uma camada mista entre o substrato e o filme. A extensão dessa camada mista é que determinará se a adesão será forte ou fraca. Nesse tipo de interação normalmente camadas mais finas tendem a ter uma adesão mais forte enquanto que camadas mais espessas tendem a ter uma adesão mais fraca. A camada difusa provoca uma mudança gradual na composição do substrato/revestimento aumentando a aderência do filme no substrato. A solubilidade entre o substrato e o revestimento impede que uma camada composta seja formada. Por último, tem-se o agarramento mecânico quando o revestimento é depositado em cima de um substrato com elevada rugosidade. As propriedades mecânicas desses dois componentes vão determinar a adesão do filme no substrato [66].

## **4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

### **4.5.1 Voltametria Cíclica**

Voltametria cíclica envolve a alteração do potencial no eletrodo de trabalho numa taxa de varredura constante, entre um limite superior e um limite inferior ao medir a corrente [67, 68]. O esquema da Figura 4.10 mostra o comportamento do potencial em relação ao eletrodo de trabalho. Em eletrólitos aquosos, os potenciais usados são geralmente escolhido para estarem entre o potencial de evolução do hidrogênio e o potencial de evolução de oxigênio[65]. No espectro de corrente em função do potencial no voltamograma cíclico, podem ser observados picos que correspondem à formação ou dissolução de hidretos e formação de camadas sob eletrodo de trabalho.

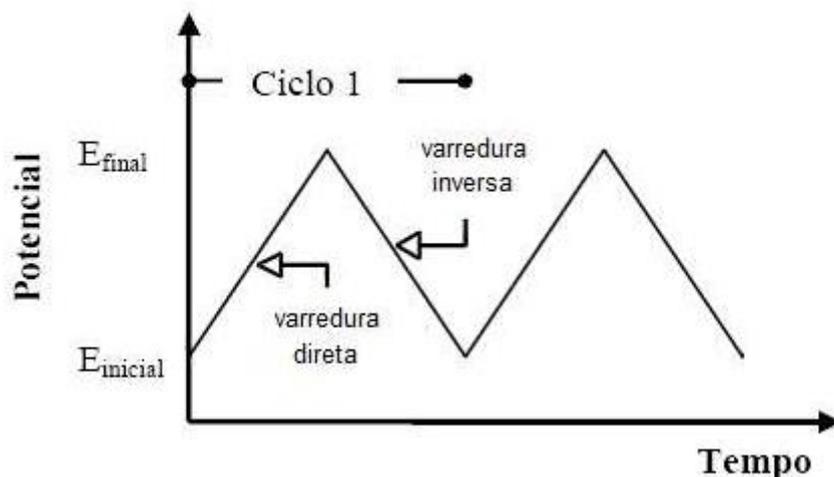


Figura 4.10 Variação de potencial na forma de uma onda triangular, em voltametria cíclica.

A voltametria cíclica (VC) corresponde a uma técnica eletroanalítica que apresenta grande importância quando se deseja adquirir informações qualitativas no estudo de processos eletroquímicos. Entre as técnicas voltamétricas, a VC é a mais utilizada na investigação de processos eletródicos, já que é capaz de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica de processos redox [69]. O funcionamento da técnica de VC consiste basicamente na aplicação de uma variação de potencial linear na forma de uma onda triangular a um eletrodo de trabalho, ocasionando reações de oxidação e redução na presença de espécies eletroativas na solução ou presentes na superfície do eletrodo [70].

#### 4.5.1.1 Voltametria de varredura linear

As curvas de polarização são obtidas por voltametria de varredura linear, que altera o potencial com uma taxa de varredura constante, durante a medição da corrente. Estas curvas refletem as condições de estado estacionário, para isto baixa taxa de varredura deve ser utilizada. Para a obtenção de uma curva de polarização para a reação de evolução de oxigênio, o potencial deve ser analisado na região onde o oxigênio é gerado, isto é, acima de 1,23V [65]. A declividade e as taxas de densidades de corrente podem ser determinadas a partir das curvas de polarização de Tafel. Um bom catalisador tem uma alta densidade de corrente de troca e uma baixa declividade no gráfico Tafel. Esses critérios determinam um baixo

sobrepotencial para uma dada densidade de corrente. A Equação 4.5 de Tafel é dada pela Equação 4.5 [65].

$$\eta = a + b \log|i| = b \log \frac{|i|}{|i_0|} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde  $\eta$  é o sobrepotencial,  $b$  é o coeficiente de Tafel e  $i$  é a densidade de corrente. A densidade de corrente de permuta  $i_0$  é a densidade de corrente no sobrepotencial zero,  $E = E_{rev}$ . Isto é obtido pela extrapolação da curva de Tafel linear para o potencial reversível. A  $i_0$  não pode ser medida diretamente porque as taxas de correntes anódica e catódica são igualmente opostas ao potencial reversível. A inclinação de Tafel pode fornecer informações úteis sobre a taxa de mecanismo determinante no sistema [71,72]. A inclinação de Tafel para cada mecanismo pode ser calculada assumindo que a respectiva reação tenha com determinante a sua velocidade. Dessa forma, os coeficientes de Tafel calculados podem ser comparados com os dados experimentais para encontrar a etapa determinante da velocidade no experimento.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do trabalho experimental executado.

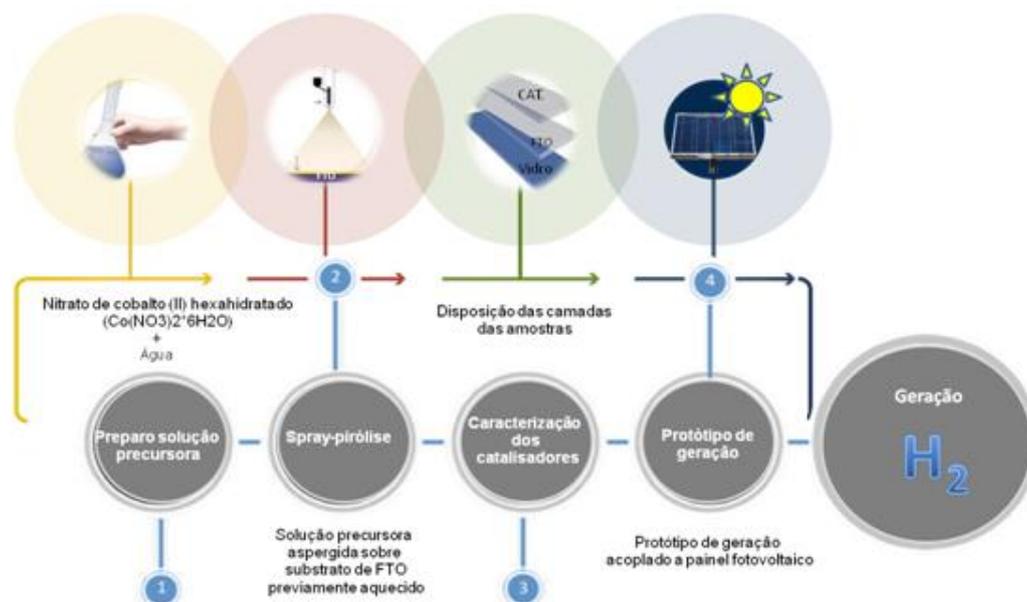


Figura 5.1 Fluxograma do trabalho experimental.

### 5.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na

Tabela 5.1. O nitrato de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – PM 291,03 g/mol) contém o íon cobalto, sendo este íon do catalisador. O substrato utilizado para a deposição do filme de cobalto na técnica de *spray* pirólise foi uma placa de vidro nas dimensões  $25 \times 10 \text{ mm}^2$ , com uma camada de FTO com  $7 \Omega/\text{cm}^2$ .

Tabela 5.1 Reagentes empregados e suas funções.

Reagentes (pureza)	Fornecedor	Função
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Água deionizada	-	Diluição
Fosfato de potássio bibásico	Sigma-Aldrich	Precursor buffer
Fosfato de Potássio Monobásico	Sigma-Aldrich	Precursor buffer

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 Obtenção dos eletrocatalisadores

A metodologia utilizada para a obtenção dos catalisadores de óxido de cobalto como filmes envolveu as seguintes etapas:

- i) preparação da solução precursora para a técnica de *spray* pirólise;
- ii) *spray* pirólise dos filmes.

#### 5.2.1.1 Solução precursora

O procedimento experimental para a obtenção da solução precursora para emprego na *spray* pirólise foi baseado na hidrólise de sais inorgânicos. O sal precursor dos íons de cobalto foi o nitrato de cobalto hexahidratado. Primeiramente, o nitrato de cobalto hexahidratado foi pesado de modo a formar uma solução de concentração 0,05M, dissolvido em água deionizada sob agitação por 10 minutos para maior homogeneização. Após, adicionou-se água deionizada até o menisco do balão volumétrico (Figura 5.2).



Figura 5.2 Esquema de preparação da formulação da solução precursora para *Spray-pirólise*.

#### 5.2.1.2 *Spray* pirólise

O processo de *spray* pirólise consistiu na aspersão da solução precursora, controlada por uma bomba peristáltica (Masterflex L/S modelo 77200-50), conectada a um bico aspersor de vidro (desenvolvido no LACER/UFRGS) sobre um substrato sob aquecimento. O substrato utilizado foi um vidro de borossilicato com um fina

camada superficial de FTO (fornecido pela Sigma-Aldrich) com  $7 \text{ ohm/cm}^2$ , sobre a qual foi depositado o filme de óxido de cobalto. A pressão de ar aspersionado utilizada foi de  $0,4 \text{ MPa}$ . A distância entre o aspersionado e o substrato foi variada de  $200 \text{ mm}$  a  $270 \text{ mm}$ . A Figura 5.3 mostra um desenho esquemático da técnica de *spray* pirólise empregada. A Figura 5.4 apresenta uma imagem do equipamento montado para a obtenção dos filmes pela técnica de *spray* pirólise.

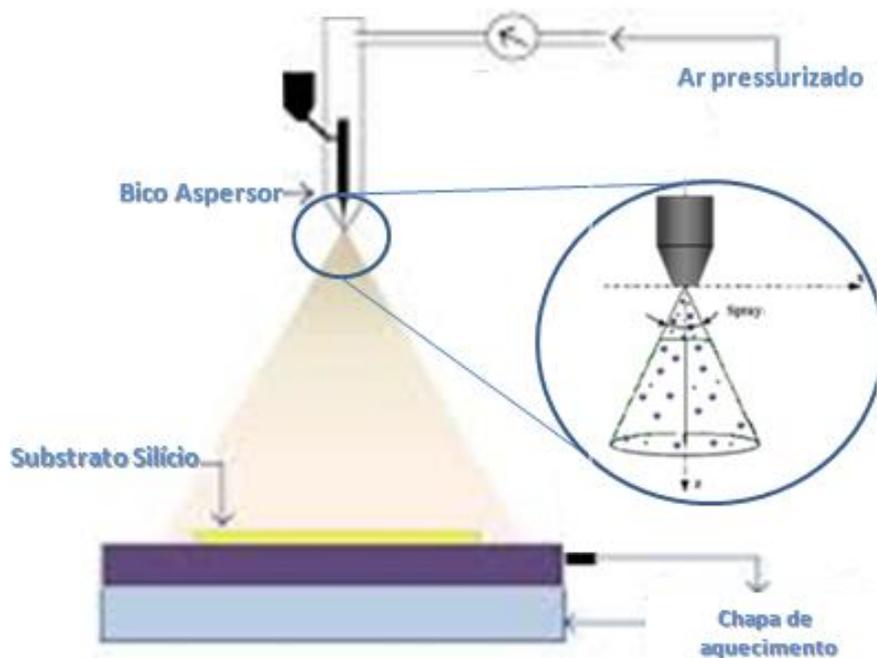


Figura 5.3. Desenho esquemático do equipamento de *spray* pirólise.

Para a determinação da temperatura da chapa de aquecimento onde se encontrava o substrato foi realizada a análise térmica do reagente precursor nitrato de cobalto hexahidratado. Para tanto, utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. O reagente precursor foi aquecido até  $600^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de ar sintético.

A Figura 5.5 apresenta os gráficos da análise termodiferencial (ATD) e da análise termogravimétrica (ATG) do precursor. De acordo com a ATD e ATG, pode-se perceber que as principais reações de decomposição do sal precursor do íon de Co acontecem entre  $250^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ . A curva obtida apresenta uma contínua perda de massa até aproximadamente  $250^\circ\text{C}$ . Esta perda é causada, provavelmente, pela perda de água até os  $100^\circ\text{C}$  e da formação do óxido acima de  $250^\circ\text{C}$ . Acima de

300°C, não há outras perdas significativas de massa. Este resultado subsidiou a definição da temperatura para a deposição do filme de cobalto por *spray* pirólise, que foram então variadas no intervalo de 190°C a 350°C.

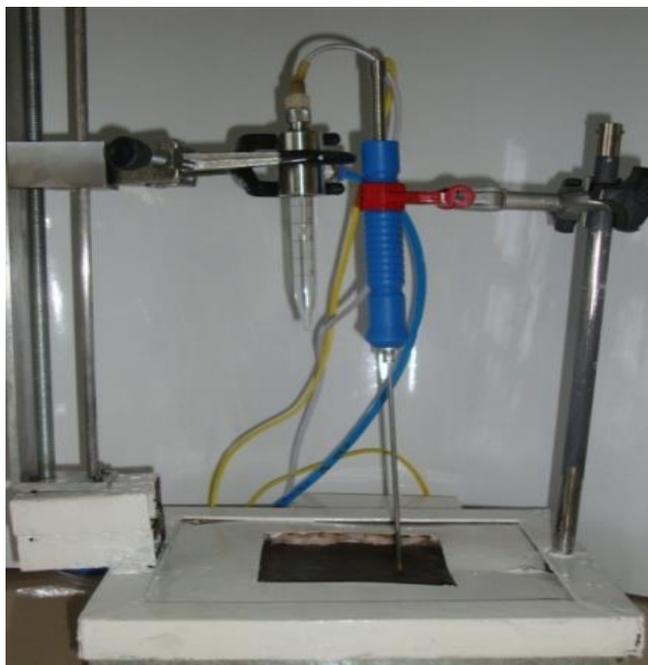


Figura 5.4 Equipamento de *spray* pirólise utilizado neste trabalho.

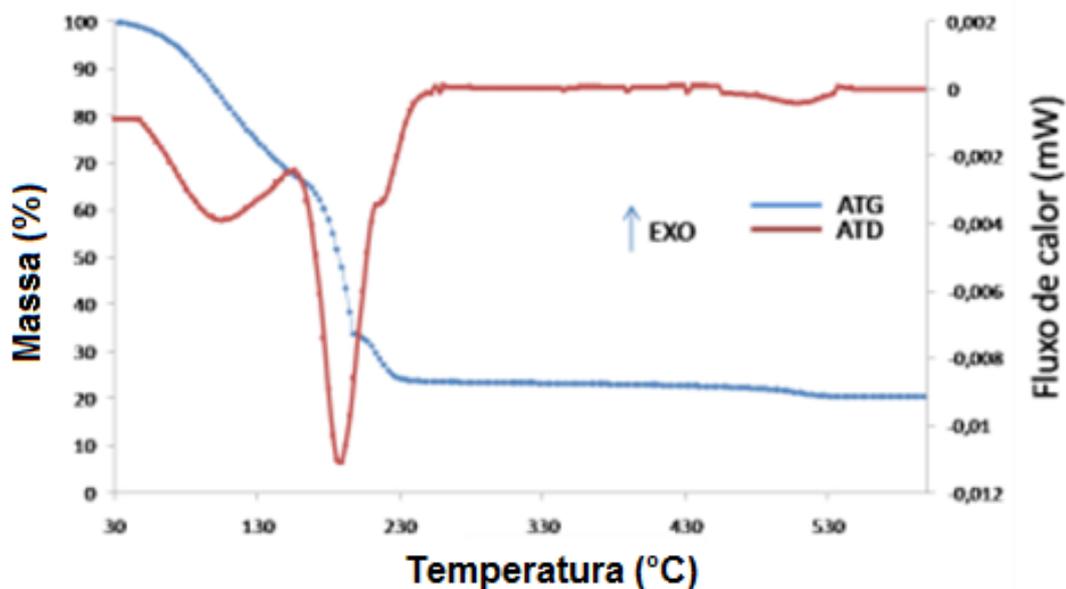


Figura 5.5 Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor nitrato de cobalto hexahidratado.

## 5.2.2 Eletrólise da água

Os experimentos de eletrólise da água utilizando os filmes de óxido de cobalto como catalisadores foram realizados utilizando uma célula de três eletrodos, conectados a um potenciostato/galvanostato multicanal (Autolab Methohm Mac80095). Como eletrodo de referência foi utilizado o Methohm 6.0726.100 Ag.AgCl/0-80°C. O compartimento de trabalho da célula era separado do compartimento auxiliar por uma placa porosa semipermeável de vidro. Estes compartimentos continham tinham um volume de 50 mL de solução eletrolítica.

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ( $21 \pm 1$  °C) e o potencial do eletrodo de referência foi convertido para o EPH usando  $E(\text{EPH}) = E(\text{Ag/AgCl}) + 0.197$  V. A célula foi equipada com um eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (RE) e um contra eletrodo de platina (PtCE).

Os potenciais termodinâmicos para a eletrólise da água foram calculados através de potenciais padrão para corrigir o pH da solução usando a correlação  $E = E_o - 0.059V(\text{pH})$ . Todos sobrepotenciais são calculados pela correlação  $\eta = E_{obtida}(\text{EPH}) - E_{termodinamica}(\text{EPH})$ .

Foi investigada a eletrólise de três águas distintas: água deionizada, e duas águas naturais (água do Lago Guaíba e água do mar). As quedas ôhmicas (IR compensação) foram calculadas pelo método *Feedback* positivo no potenciostato/galvanostato, obtendo-se os seguintes valores para cada sistema: 25Ω, 27Ω e 67Ω (utilizados para os cálculos de sobrepotenciais nas análises eletroquímicas). Os resultados foram apresentados na forma de gráficos Tafel relacionando o sobrepotencial (em V) com o logarítmico da densidade de corrente (em A/cm<sup>2</sup>).

### 5.2.2.1 Coleta amostras das águas naturais

A metodologia utilizada para a obtenção e preparo das amostras de águas naturais envolveu as seguintes etapas (exemplificada com a água do Lago Guaíba, em Porto Alegre):

- i. O local foi selecionado pela proximidade de Porto Alegre e pelas normas estabelecidas dos órgãos de controle hídrico e de saúde, ou seja, águas

próprias para banho com pH próximos a 7. As Tabela 5.2 e Tabela 5.3 apresentam a composição química das águas coletadas;

ii. As amostras coletadas foram filtradas com filtro de 8 micrômetros, sob vácuo;

iii. Adição de fosfato de potássio (concentração 1M) à água.

A Figura 5.6 mostra o ponto de coleta da água do Lago Guaíba na cidade de Porto Alegre no Rio Grande do Sul. Foram coletados 10 litros neste ponto na Praia do Lami que é própria para banho.



Figura 5.6 Imagens fotográficas do ponto de coleta da água na praia do Lami no Lago Guaíba em Porto Alegre.

Tabela 5.2 Composição da água do Lago Guaíba utilizada na análise da atividade anódica do eletrocatalisador (conforme Resolução CONAMA 20/86 para o período de 2000/02).

<b>Analito</b>	<b>Concentração (mg /l)</b>
Cloretos Totais	6
Ferro	2,84
Manganês	0,074
Zinco	0,521
Nitratos Totais	0,024

Tabela 5.3 Composição da água do mar utilizada na análise da atividade anódica do eletrocatalisador(\*).

<b>Analito</b>	<b>Concentração (g /l)</b>	<b>% em relação ao sal</b>
Cloreto de sódio	26,9	78,53
Cloreto de magnésio	3,2	9,44
Sulfato de magnésio	2,2	6,40
Sulfato de cálcio	1,3	3,54
Cloreto de cálcio	0,6	1,69

\*Composição média da água do mar do Oceano Atlântico conforme BICZOK, I., Corrosion y Proteccion del Hormigón. Ediciones Urmo, Bilbao.

A Figura 5.7 mostra imagens fotográficas do ponto de coleta na Praia de Cidreira a 98Km de Porto Alegre no Rio Grande do Sul. Foram coletados 10 litros neste ponto.

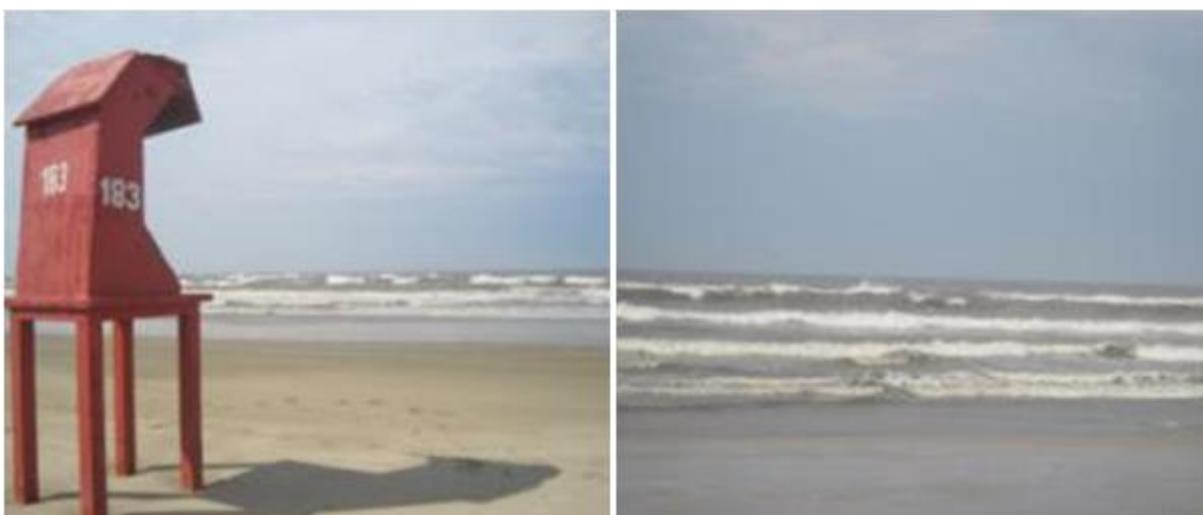


Figura 5.7 Imagens fotográficas do ponto de coleta na Praia de Cidreira a 98km de Porto Alegre.

### **5.2.3 Métodos de caracterização**

Os filmes finos obtidos foram caracterizados quanto à sua morfologia, presença de grupos funcionais, cristalinidade, determinação da atividade e eficiência catalítica.

#### **5.2.3.1 Composição química pontual**

Para a determinação da composição pontual na microscopia eletrônica de varredura por espectroscopia por energia dispersiva de raios x (EDS) foi utilizado o equipamento fabricado pelo Oxford Instruments, modelo Swift ED-3000, acoplado a um MEV Hitachi TM3000.

#### **5.2.3.2 Morfologia dos filmes**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia dos filmes obtidas, antes e após as análises eletroquímicas. O equipamento utilizado foi da marca Jeol modelo JSM 580, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

#### **5.2.3.3 Cristalinidade**

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) operando a 40 kV e 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . A análise foi realizada a uma taxa de  $0,05^\circ/\text{min}$ , com um passo de 1 seg em uma faixa de 10 a  $70^\circ$ .

#### **5.2.3.4 Eficiência do catalisador**

A técnica utilizada para a produção de hidrogênio foi a cronoamperometria (CA), onde foi aplicado um potencial entre os eletrodos, permitindo a reação de eletrólise da água. Para os ensaios de CA foi utilizada uma célula de Hoffman (Figura 5.8), que possui um compartimento anódico, onde foi colocado o eletrodo de trabalho (eletrocatalisador) e o eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um compartimento catódico, composto pelo eletrodo de platina (Pt).

A eficiência do processo ( $\eta$ ) foi calculada em relação à quantidade de hidrogênio produzida durante a eletrólise, e a quantidade teórica de hidrogênio que deveria ter sido produzido conforme o valor de carga obtido, como mostra a Equação 5.1:

$$\eta = \frac{V_{H_2}^R}{V_{H_2}^T} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde  $V_{H_2}^R$  é o volume de hidrogênio medido diretamente e  $V_{H_2}^T$  é o volume de hidrogênio teoricamente calculado do valor de carga obtido.

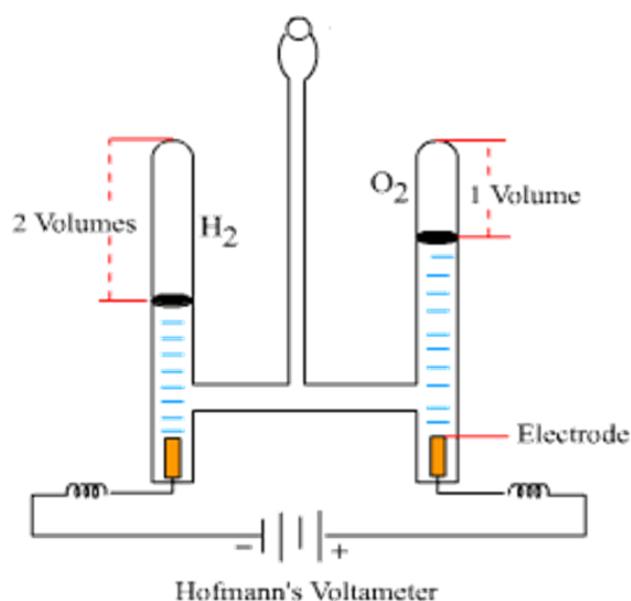


Figura 5.8 Desenho esquemático do voltômetro de Hoffmann que serve para quantificar a produção de hidrogênio e oxigênio em uma leitura direta de volumes.

Cada medida foi realizada em triplicata para comprovar a reprodutibilidade do sistema. A célula de Hoffman permitiu a leitura direta do volume real dos gases produzidos, volume real de  $H_2$  produzido e assim possibilitou o cálculo de eficiência do sistema. O potenciostato forneceu o valor da carga passada durante o tempo de eletrólise ( $Q$ ). Para calcular a carga elétrica que atravessa um circuito durante certo tempo, basta multiplicar a corrente elétrica (em A) pelo intervalo de tempo (em s), ou seja,  $Q = i \times \Delta t$ . O que possibilita calcular o volume teórico de hidrogênio que deveria ter sido produzido durante a eletrólise da água através da Equação 5.2.

$$V_{H_2}^T = \left(\frac{Q}{2F}\right) \times \left(\frac{RT}{P}\right) \quad (\text{Equação 5.2})$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante universal dos gases,  $P$  é a pressão do  $H_2$  produzido e  $T$ , a temperatura absoluta. Assim, é possível calcular a eficiência  $\eta$  do sistema pela Equação 5.3:

$$\eta = \frac{V_{H_2}^T}{V_{H_2}^R} \times 100 \quad (\text{Equação 5.3})$$

#### 5.2.3.5 Atividade catalítica em função do tempo de eletrólise

Para a avaliação da atividade catalítica em função do tempo de eletrólise, foram feitas análises de cronoamperimetria utilizando o potenciostato/galvanostato multicanal (Autolab Methohm Mac80095). O potencial de trabalho foi mantido constante em 1,487V vs EPH. Os resultados (em %) foram calculados a partir das densidades de corrente medidas ao longo do tempo de 15 horas, em pH neutro e em temperatura ambiente, referenciados ao valor de densidade de corrente após 3000 s iniciais de eletrólise.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 OBTENÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE COBALTO**

Para a obtenção de filmes de óxido de cobalto, fez-se necessário um estudo referente aos parâmetros do processo de *spray* pirólise, como o pré-aquecimento do substrato e a distância de aspersão (distância do bico aspersor ao substrato). Objetivou-se obter filmes aderentes ao substrato, e sem trincas. A Figura 6.1 apresenta imagens dos filmes de óxido de cobalto obtidos.

Na Figura 6.1-A1, observa-se um filme mais homogêneo com pequenas imperfeições. A deposição do filme de óxido de cobalto foi feita com 6ml de solução precursora a 230 mm de distância do bico aspersor da chapa e intervalo de temperatura de 200°C a 210°C.

Na Figura 6.1-B1, observa-se a formação de uma grande quantidade de trincas. Pode-se observar também que a aderência do filme diminuiu, pois a amostra em questão já apresenta desprendimentos do filme da superfície do substrato.

Na Figura 6.2, observa-se maior homogeneidade e ausência de trincas nos filmes obtidos com uma temperatura mais elevada do substrato, entre 280°C a 300°C. Na Figura 6.3, observou-se uma melhora na superfície do filme ficando igualmente homogêneo. O filme foi depositado a uma distância maior do substrato, mantendo-se a faixa de temperatura elevada. Os filmes apresentaram-se aderentes e homogêneos.

O craquelamento do filme de óxido de cobalto tem sua origem associada provavelmente a tensões residuais pelo choque térmico que as gotas aspergidas sofrem em função da distância entre o bico do aspersor e a superfície contra a qual impactam. Quanto maior a distância, menor o choque térmico. De fato, uma quantificação do número de trincas visíveis nas imagens dos filmes de óxido de cobalto mostrados nas imagens das Figura 6.1 a 6.3 oferece subsídios para isso. A Figura 6.4 apresenta o resultado dessa avaliação, onde parâmetros do processo, como temperatura do substrato e distância do bico aspersor, que influenciam na intensidade do choque térmico, foram comparados ao número de trincas que cruzavam uma linha diagonal (de 170  $\mu\text{m}$ ) nas imagens de microscopia eletrônica de

varredura dos filmes analisados em um aumento de 1000x. Utilizou-se o *software* ImageJ, para essa análise.

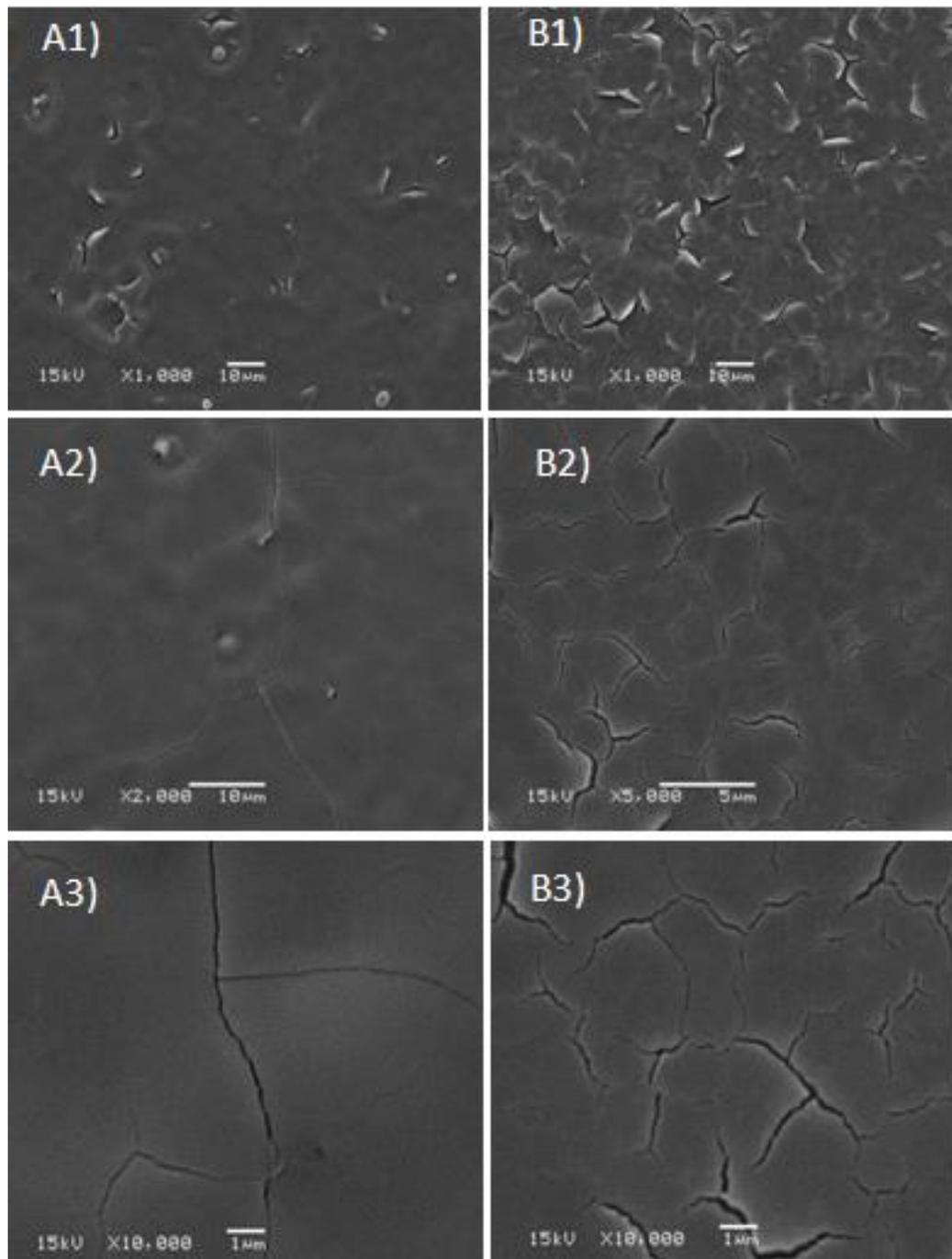


Figura 6.1. Imagens por MEV dos filmes obtidas por *spray* pirólise: (A) Filme aspergido a uma distância de 230 mm do bico aspersor na faixa de temperatura de 200°C a 210°C; (B) Filme aspergido a uma distância de 200 mm do bico aspersor, na faixa de temperatura de 200°C a 210°C.

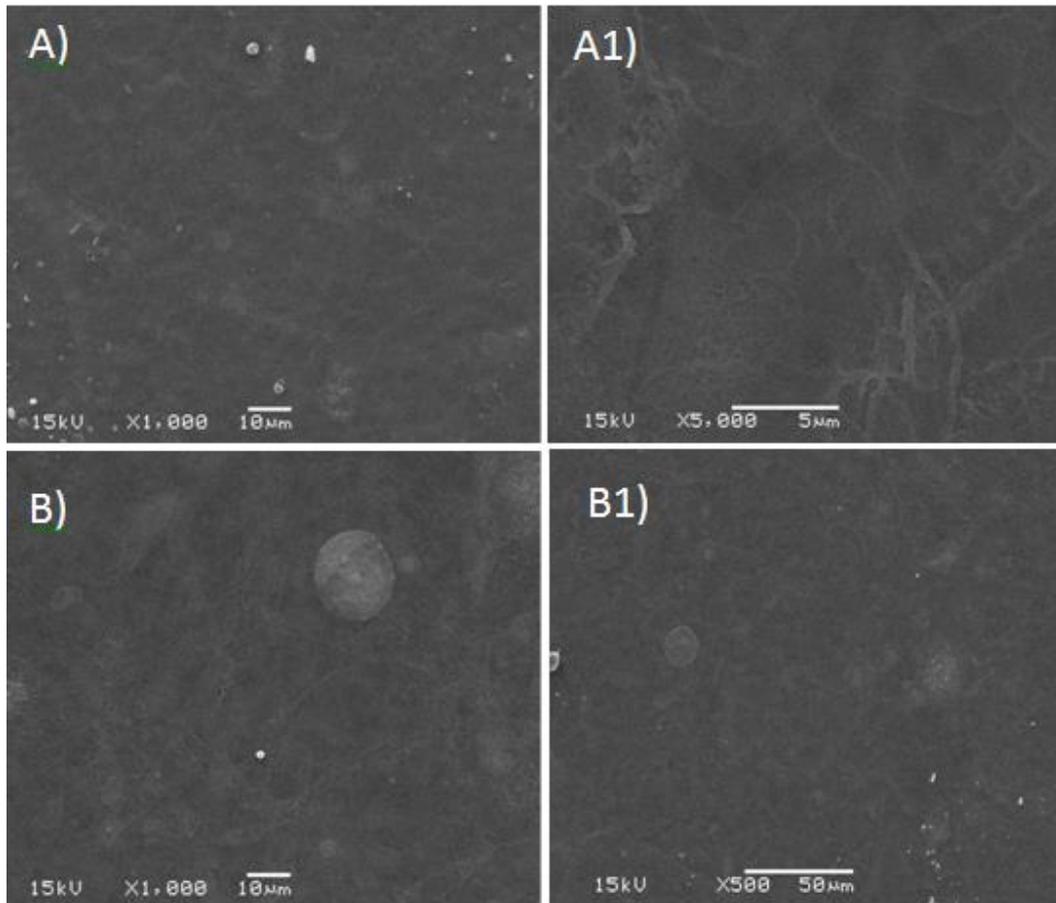


Figura 6.2 Imagens por MEV dos filmes obtidas por *Spray*-pirólise: (A) Filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aspergido a uma distância de 230mm do bico aspersor na faixa de temperatura de 300°C a 280°C; (B) Filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aspergido a uma distância de 200mm do bico aspersor na faixa de temperatura de 300°C a 280°C;

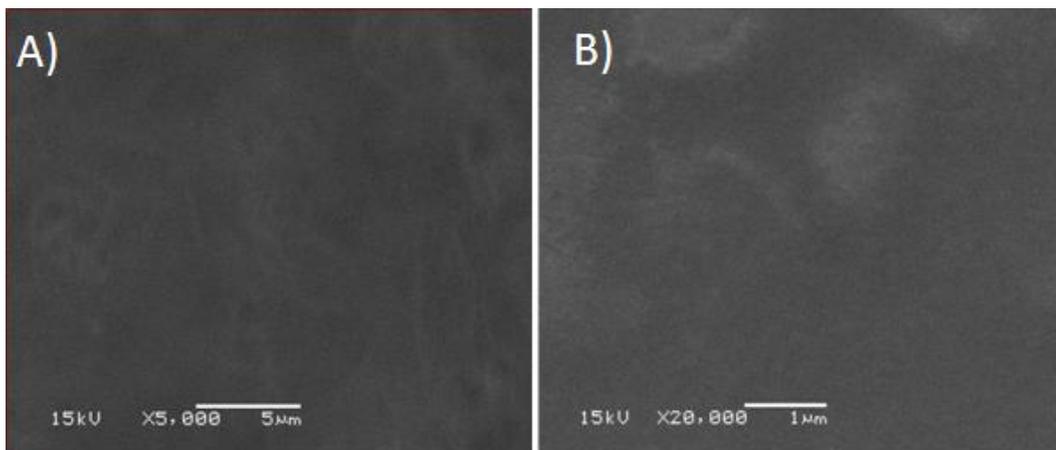


Figura 6.3 Imagens por MEV do filme de óxido de cobalto sob substrato com camada condutora FTO com 6ml de solução aspergida a uma distância de 270mm do bico aspersor e na faixa de temperatura entre 280°C e 300°C

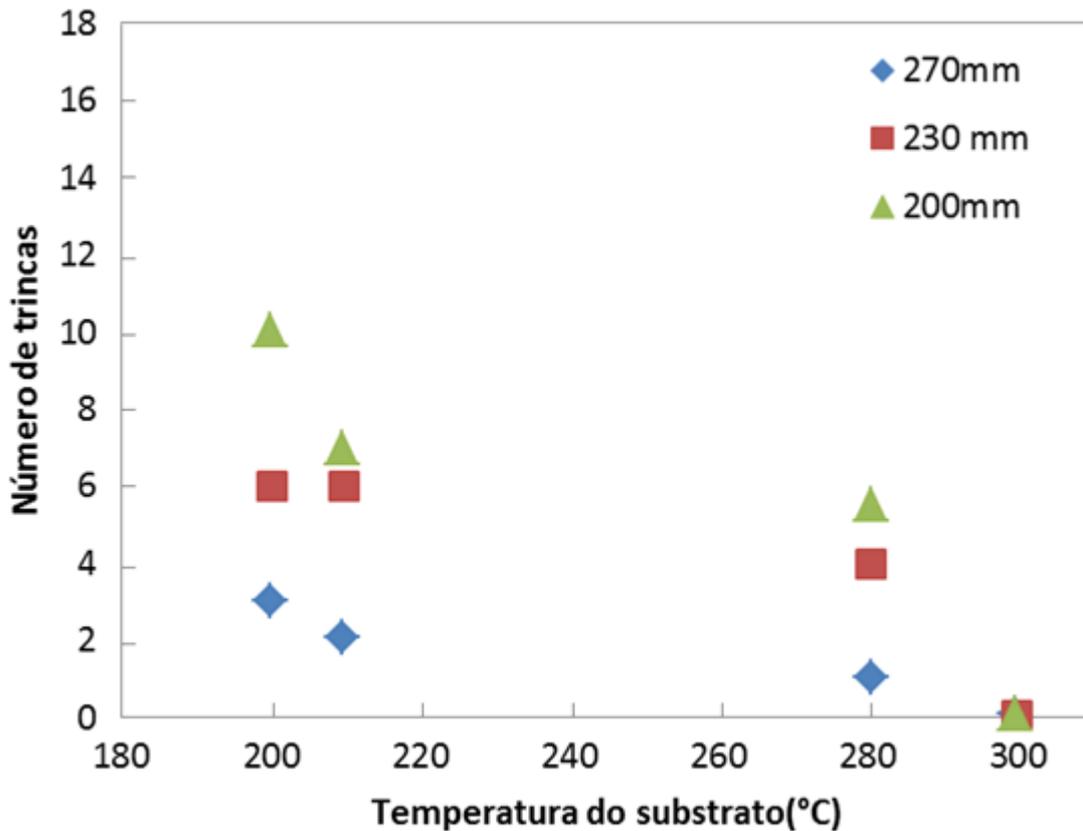


Figura 6.4 Relação entre parâmetros da técnica de *spray* pirólise, temperatura do substrato e distância do bico aspersor ao substrato, e o número de trincas nas imagens dos filmes de óxido de cobalto para um aumento de 1000x.

Na Figura 6.4, pode-se observar a forte influência da temperatura no substrato para a formação de filmes densos e, em segundo lugar, mas também influente, a distância de aspersão. Os melhores resultados com as características de filmes sem trincas e aderentes foram obtidos para as faixas de temperaturas mais altas, obtendo-se filmes sem trincas para temperaturas do substrato acima de 300°C, e distância de aspersão de 270 mm. Abaixo dessa temperatura para o substrato e para menores distâncias, o número de trincas foi significativamente crescente. Os filmes de óxido de cobalto apresentaram imperfeições e falta de homogeneidade na camada, assim como aderência precária (desprendimento parcial).

A Figura 6.5 apresenta imagem por MEV da seção transversal do filme de óxido de cobalto obtido via *spray* pirólise. O filme de óxido de cobalto apresenta espessura de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ , homogeneidade e aderência ao substrato.

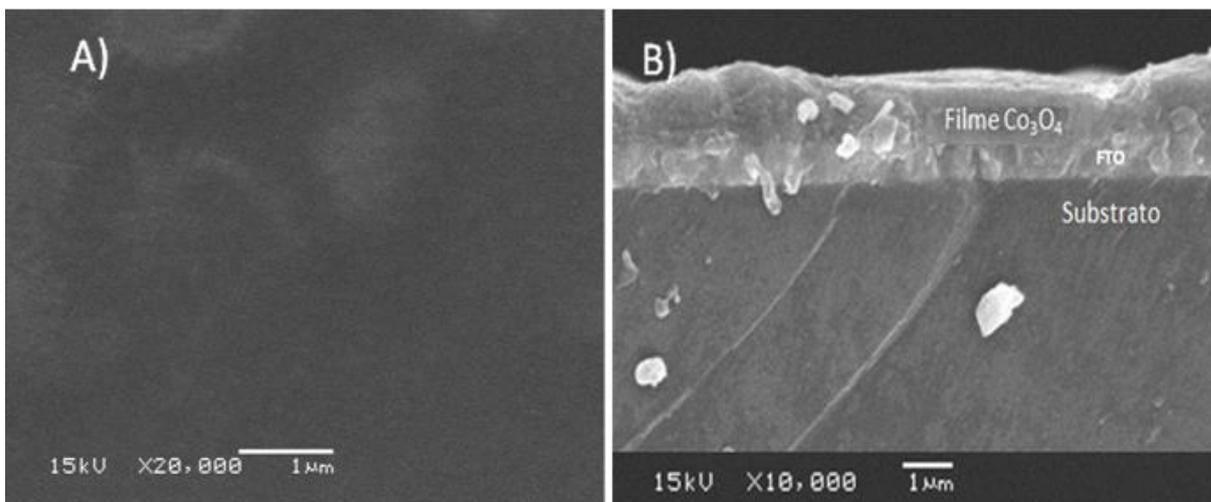


Figura 6.5 Imagens por por MEV: (A) Filme de óxido de cobalto (topo); (B) Amostra transversal do filme de óxido de cobalto sob substrato de FTO com 6ml de solução aspergida.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO

### 6.2.1 Cristalinidade

O resultado da análise da cristalinidade dos filmes de óxido de cobalto por difração de raios X é apresentado Figura 6.6. Nota-se que para os filmes obtidos, apenas a presença do óxido de cobalto pode ser detectada (ficha ICDD 01-1152).

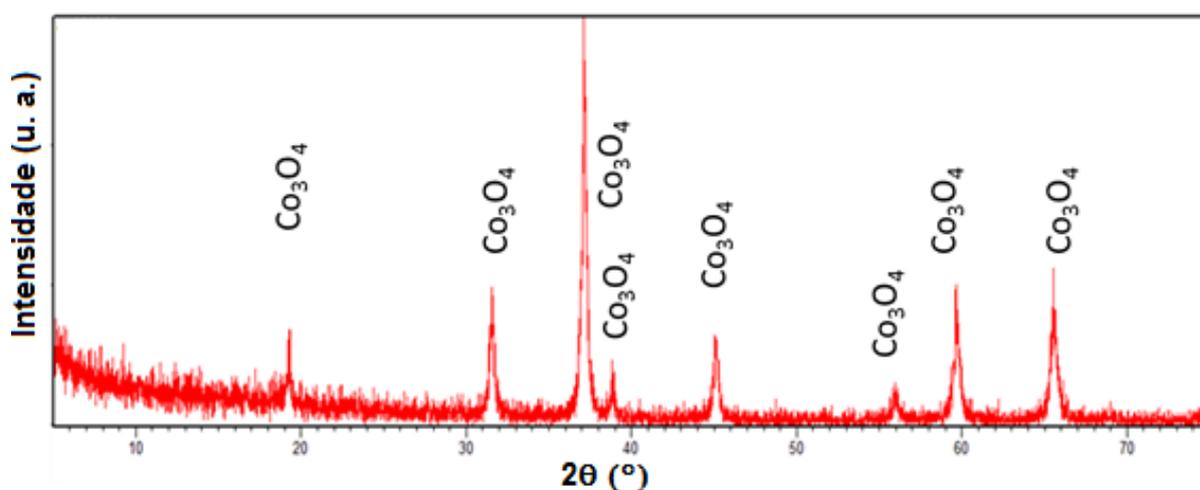


Figura 6.6 Difratoograma de raios X típico dos filmes de óxido de cobalto, obtidos por *spray* pirólise.

## 6.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios x

A composição química elemental pontual por EDS dos filmes de óxido de cobalto após a deposição via *spray* pirólise é apresentada na Figura 6.7.

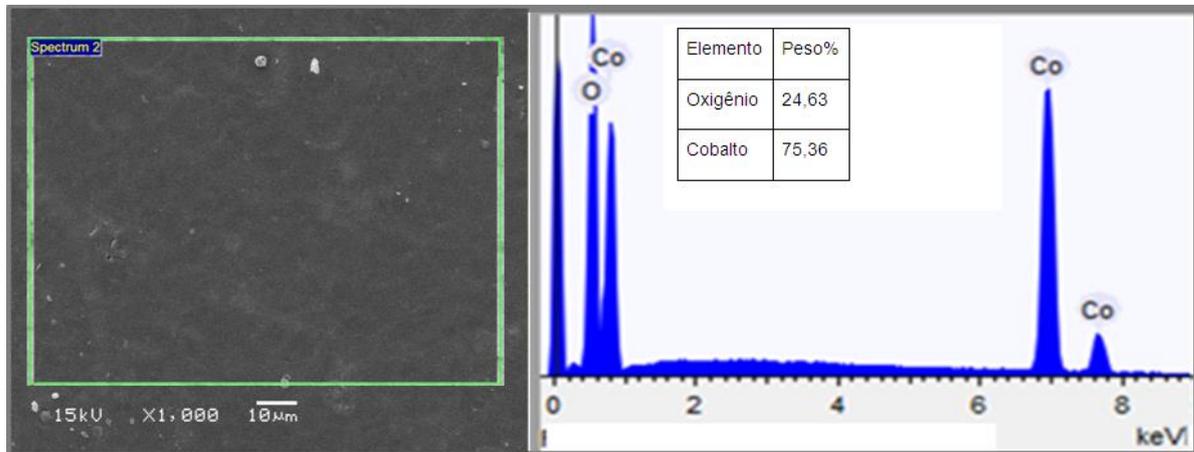


Figura 6.7 Composição química elemental pontual obtida pela análise por EDS do filme de óxido de cobalto obtidos via *spray* pirólise

## 6.3 ELETRÓLISE DA ÁGUA

A Figura 6.8 apresenta imagens fotográficas da geração de gases hidrogênio e oxigênio, em montagem com o voltômetro de Hoffmann, representado esquematicamente.

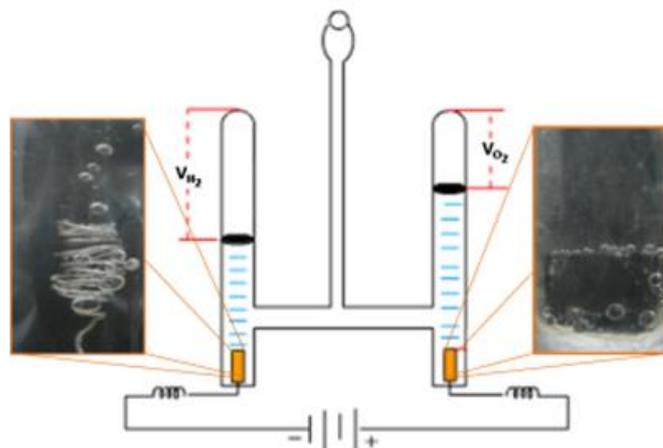


Figura 6.8 Geração dos gases hidrogênio e oxigênio durante a eletrólise da água.

Na Figura 6.9, é evidenciada em detalhe a geração de gases durante a eletrólise, sendo à esquerda, a geração de hidrogênio no eletrodo de platina e, à direita, a geração de oxigênio no eletrodo contendo o filme de cobalto produzido por *spray* pirólise.

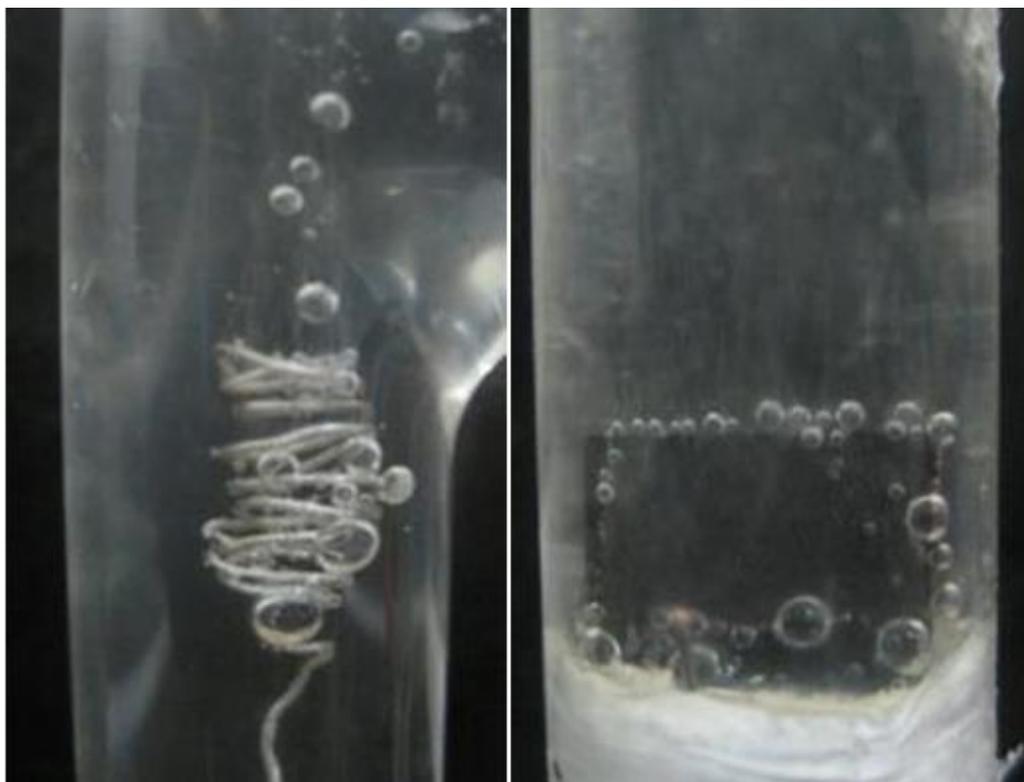


Figura 6.9 Detalhe da produção de hidrogênio (à esquerda) e oxigênio (à direita) nos eletrodos durante a eletrólise catalisada pelo filme de óxido de cobalto, obtido por *spray* pirólise.

A Figura 6.10 mostra o gráfico Tafel para o desempenho do eletrocatalisador em diferentes águas investigadas (1 deionizada e 2 naturais: do lago Guaíba e do mar). O melhor desempenho foi o obtido pela água do lago Guaíba, seguida da água deionizada e, por fim, a água do mar, tendo como base a redução do sobrepotencial no processo de eletrólise. A curva obtida para a água do lago Guaíba apresentou 97mV de declividade no gráfico Tafel, seguida pela curva descrita pelo mesmo processo em água deionizada com declividade de 174 mV e pela do mar com 374mV.

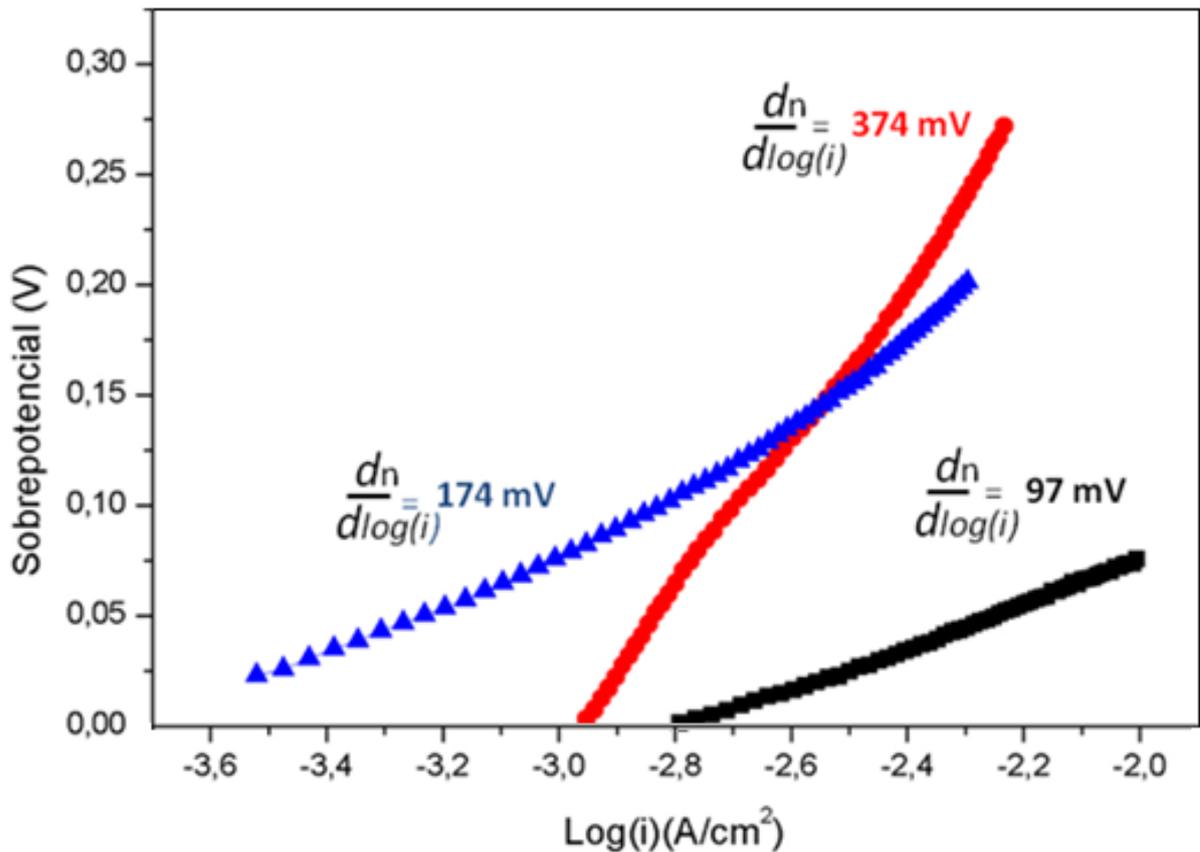


Figura 6.10 Gráfico Tafel,  $V = (V_{appl} - iR)$ ,  $\eta = (V - E^\circ)$ , dos filmes de óxido de cobalto em soluções de 0,1 M KPi em pH 7 com a água deionizada (curva azul), água do lago Guaíba (curva preta) e água do mar (curva vermelha). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ .

Os filmes foram analisados antes e após 15 horas de eletrólise da água deionizada, da água do lago Guaíba e da água do mar. A Figura 6.11 mostra o gráfico Tafel comparativo da curva de desempenho do processo de eletrólise da água em água deionizada. Inicialmente, pode-se notar que após trabalho ininterrupto de 15 horas, o comportamento da curva para o processo é bem semelhante ao estado inicial do filme de óxido de cobalto, tendo até um leve aumento do sobrepotencial, passando de 174 mV para 206mV. Isso corresponde a um aumento de 18,40% de sobrepotencial, razoável para 15 horas de serviço ininterrupto.

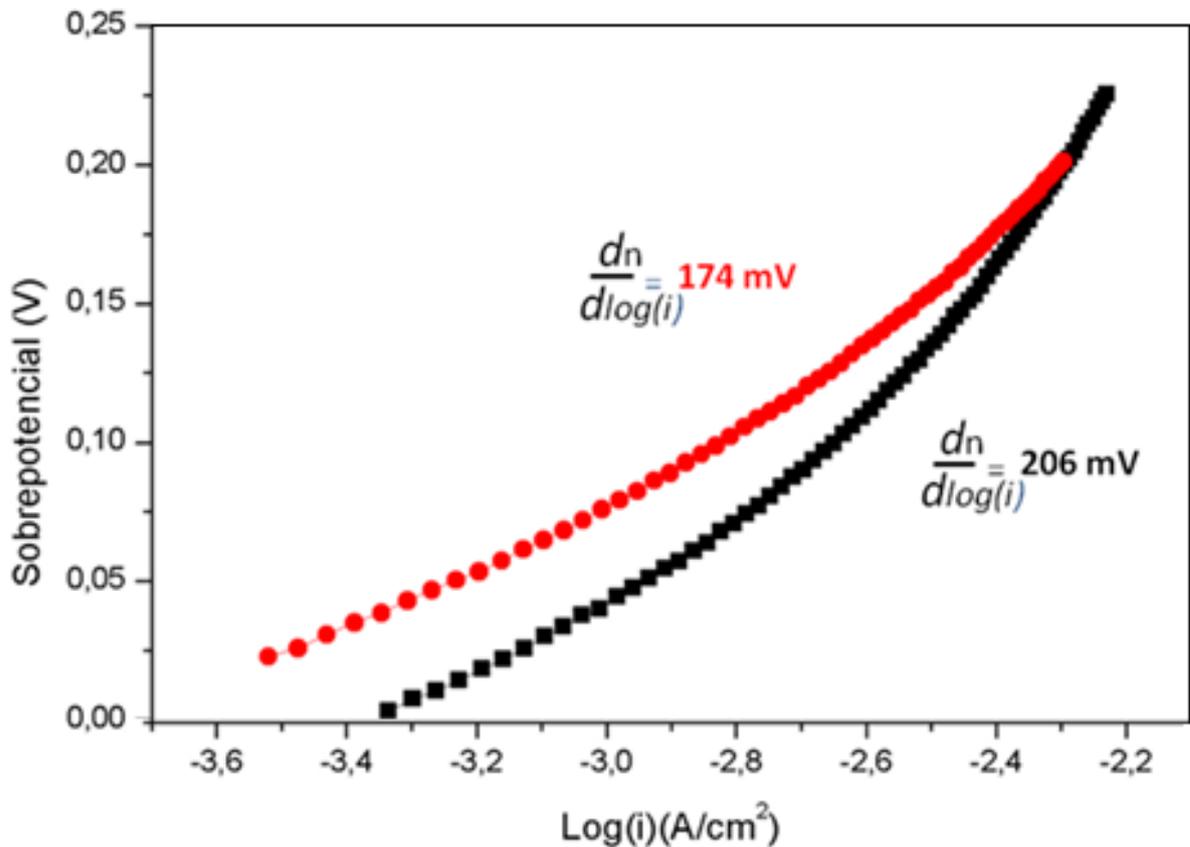


Figura 6.11 Gráfico Tafel dos filmes de óxido de cobalto submetidos ao processo de eletrólise da água deionizada, antes (curva vermelha) e depois de 15 horas de eletrólise ininterruptas (curva preta). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ . Os valores de sobrepotencial estão relacionados ao EPH.

A Figura 6.12 apresenta o gráfico Tafel da análise do eletrocatalisador de óxido de cobalto submetido ao processo de eletrólise antes e após 15 horas de trabalho ininterruptos em água do lago Guaíba. Os resultados indicam um desempenho bastante similar ao constatado com a água deionizada. Após 15 horas de trabalho, constatou-se pelo gráfico Tafel um aumento de sobrepotencial de 17,52%, semelhante ao aumento verificado com a água deionizada. A derivada do sobrepotencial pela derivada do logaritmo da corrente para a curva de processo inicial na água do Lago Guaíba foi de 97mV e após 15 horas foi de 114 mV .

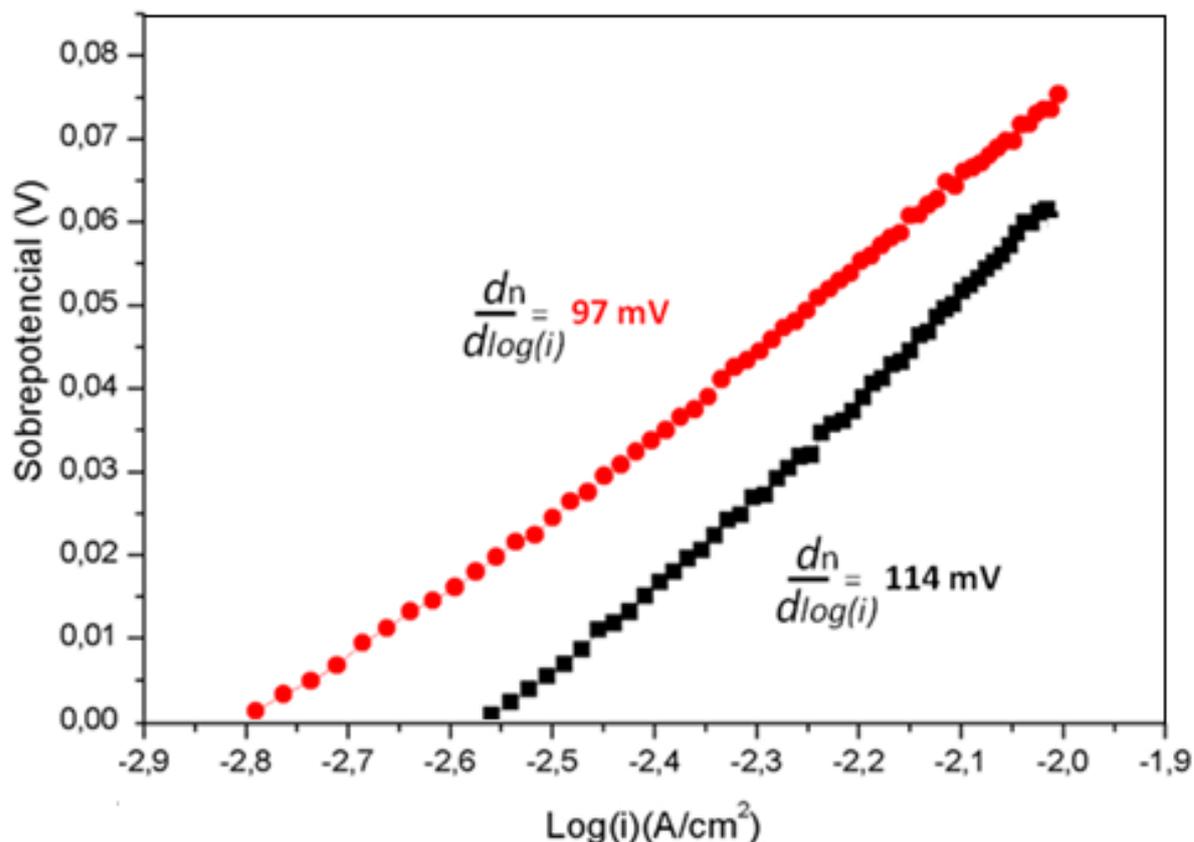


Figura 6.12 Gráfico Tafel dos filmes de óxido de cobalto submetidos ao processo de eletrólise da água do lago Guaíba, antes (curva vermelha) e depois de 15 horas de eletrólise ininterruptas (curva preta). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ . Os valores de sobrepotencial estão relacionados ao EPH.

A Figura 6.13 descreve o gráfico Tafel de comparação dos eletrocatalisadores em processo de eletrólise catalisada da água do mar. As curvas no gráfico Tafel descrevem um pequeno aumento de sobrepotencial após 15 horas de trabalho do eletrocatalisador em trabalho na água do mar. A declividade da curva do gráfico foi de valor inicial igual a 374 mV para 404 mV, correspondendo assim a um aumento de sobrepotencial de 8,02%.

A Figura 6.14 apresenta imagem por microscopia eletrônica de varredura do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água deionizada. Ao seu lado, é colocada a análise por EDS da área indicada na imagem por MEV. A composição química do filme após 15 horas de eletrólise é bastante similar à do óxido de cobalto após deposição, conforme apresentado anteriormente na Figura 6.7.

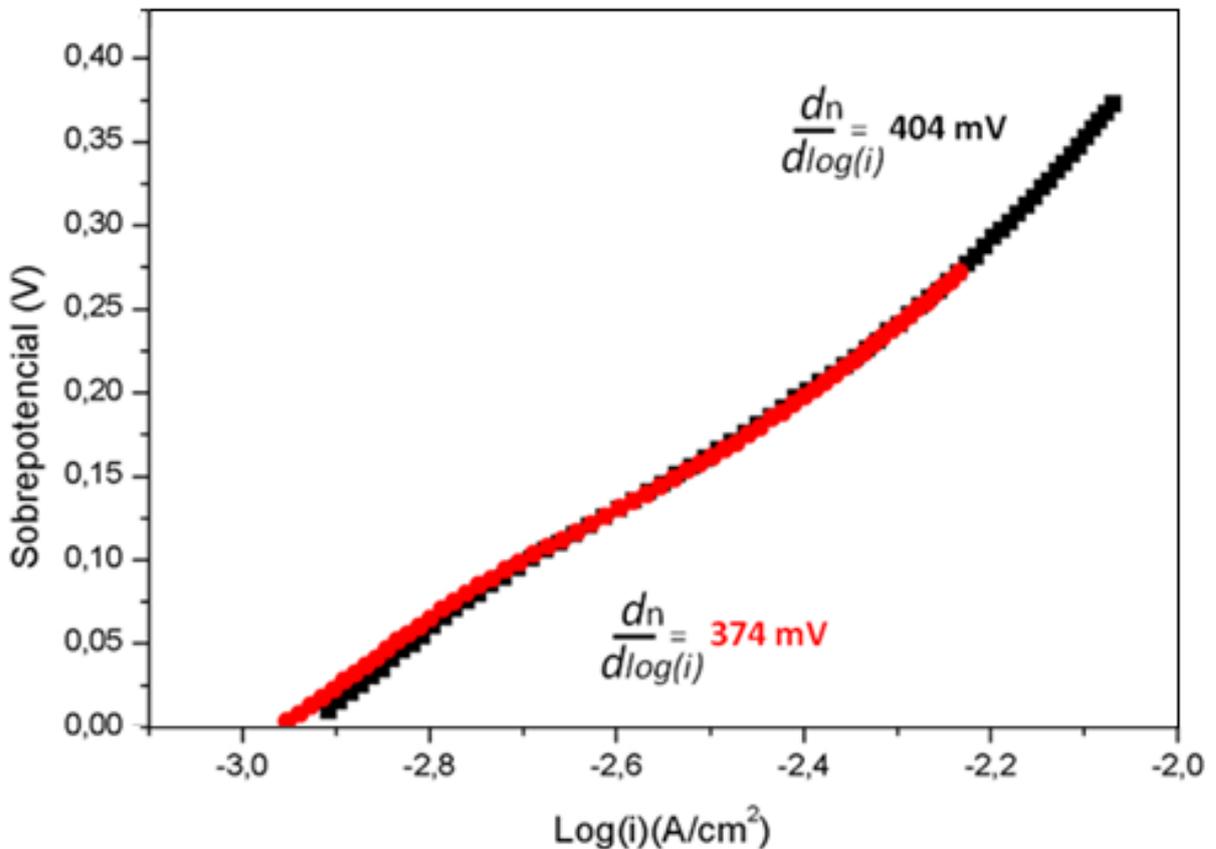


Figura 6.13 Gráfico Tafel dos filmes de óxido de cobalto submetidos ao processo de eletrólise da água do mar, antes (curva vermelha) e depois de 15 horas de eletrólise ininterruptas (curva preta). Os eletrodos envolvidos foram corrigidos pela queda ôhmica  $iR$ . Os valores de sobrepotencial estão relacionados ao EPH.

Da mesma forma, Figura 6.15 apresenta imagem por microscopia eletrônica de varredura do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água do lago Guaíba. Ao lado desta, apresenta-se a análise por EDS da área indicada na imagem por MEV. O resultado dessa análise indica, a exemplo do constatado para o filme de óxido de cobalto após eletrólise da água deionizada, uma composição química não muito diferente da do óxido de cobalto após deposição, conforme apresentado anteriormente na Figura 6.7.

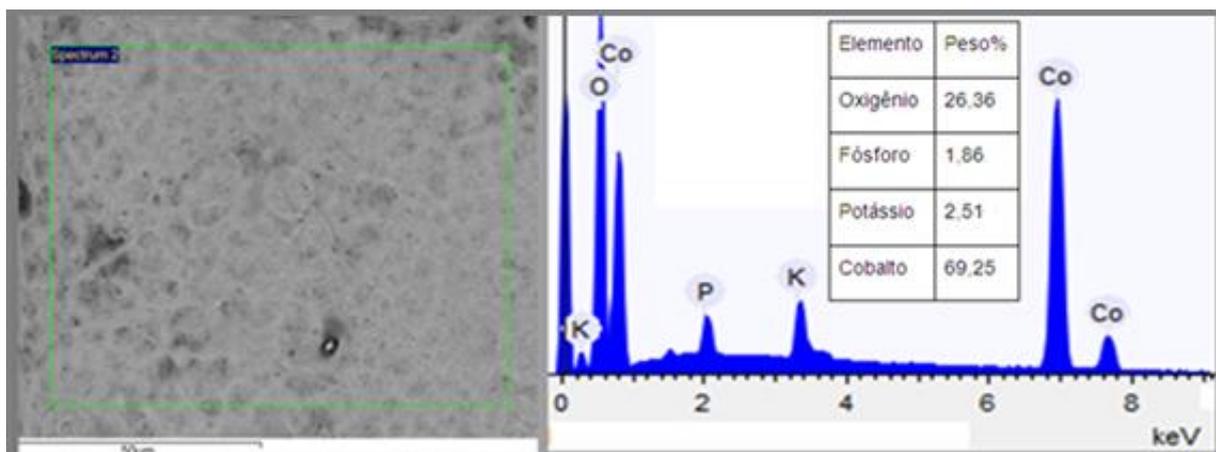


Figura 6.14 Imagem por MEV do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água deionizada, em aumento de 1000x. Ao lado direito, a análise por EDS da área indicada na imagem por MEV.

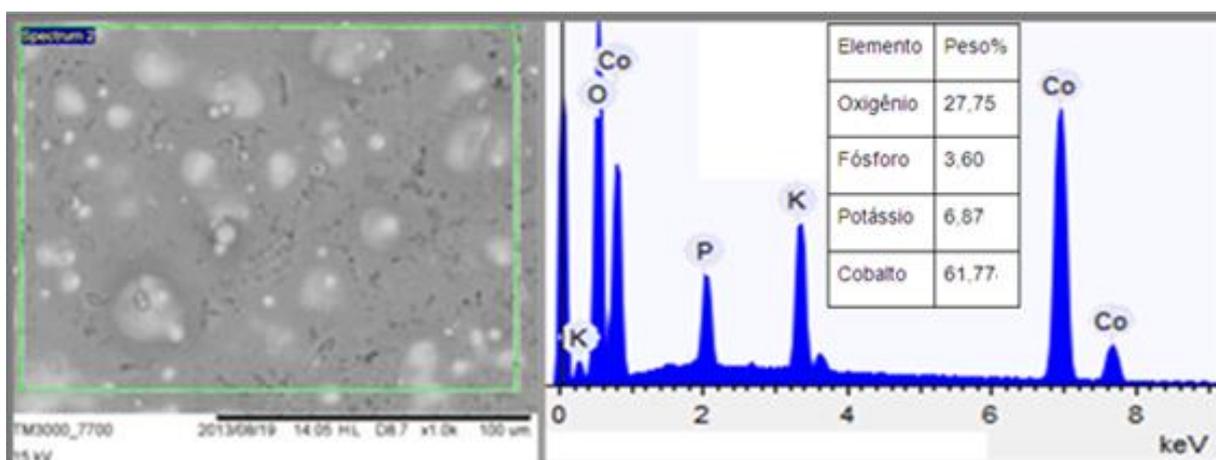


Figura 6.15 Imagem por MEV do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água do lago Guaíba, em aumento de 1000x. Ao lado direito, a análise por EDS da área indicada na imagem por MEV.

Já para o filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água do mar houve modificação na morfologia da sua superfície, com o surgimento de cristais de compostos de composição química significativamente diferente à do filme original. A Figura 6.16 apresenta imagens por MEV da superfície do filme de óxido de cobalto após as 15 horas de eletrólise, onde se evidencia a presença desses cristais, cuja formação pode ser associada à elevada concentração de íons na água do mar, principalmente de cloretos e sulfatos (ver Tabela 5.3). Em decorrência, o catalisador

têm sua área específica superficial disponível para a reação de catálise reduzida, afetando sua qualidade como catalisador.

A Figura 6.17 apresenta-se a análise por EDS da área indicada ao lado na imagem por MEV. O resultado dessa análise comprova a significativa mudança da composição química na superfície do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água do mar.

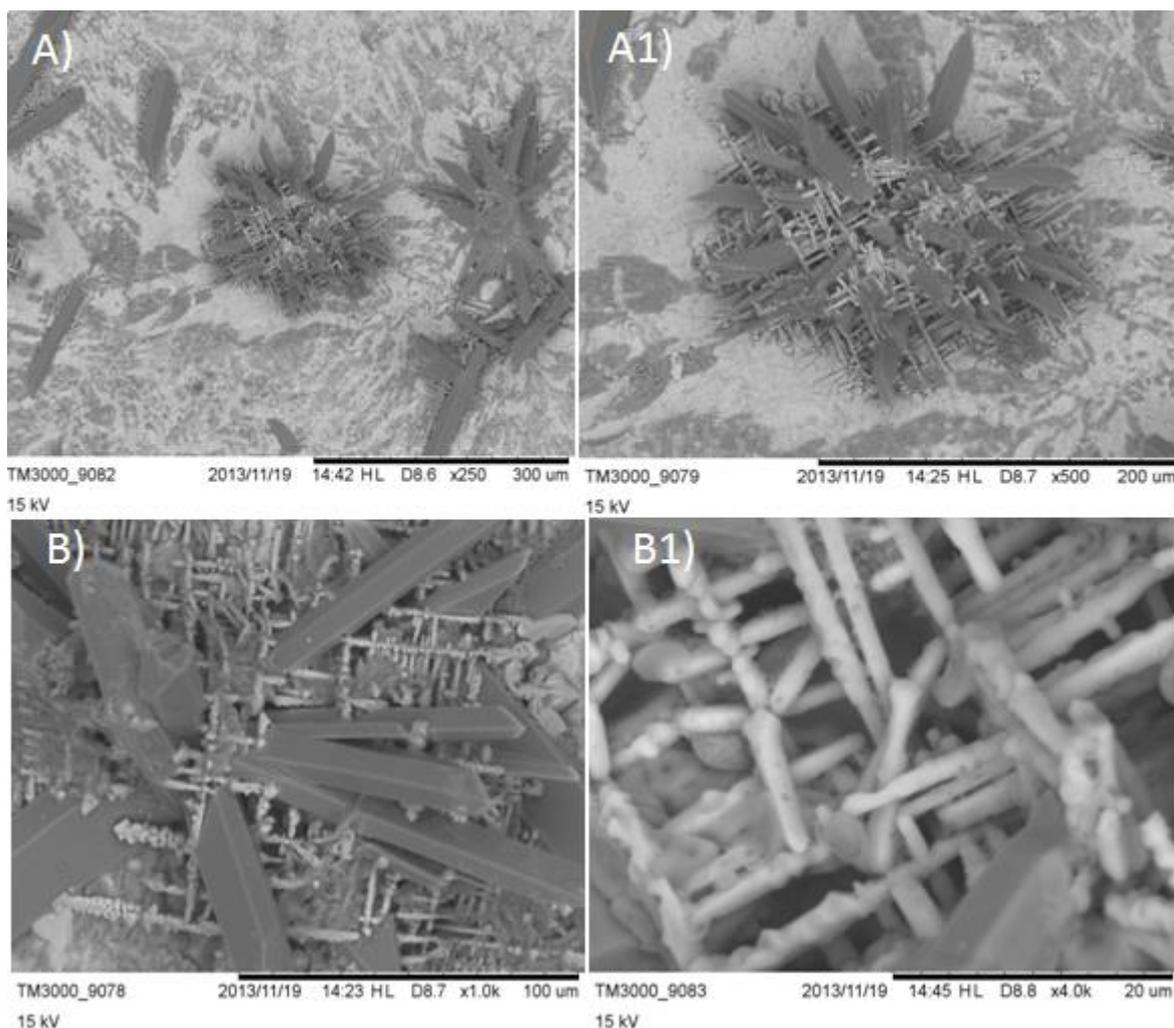


Figura 6.16 Imagens por MEV de cristais formados na superfície do filme de óxido de cobalto após 15 horas de eletrólise da água do mar, em diferentes aumentos: (A) 250x; (A1) 500x, (B) 1000x e (B1) 4000x.

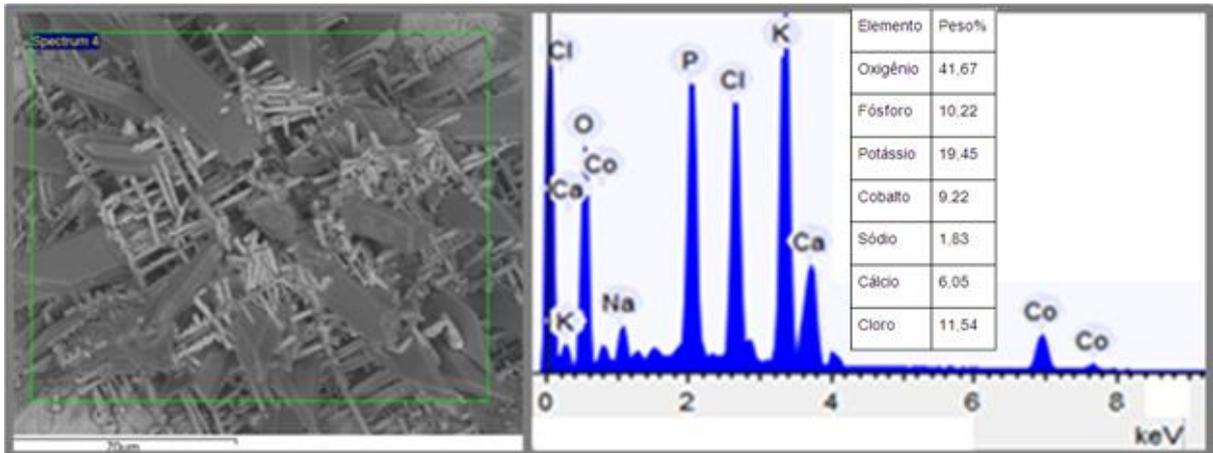


Figura 6.17 Análise por EDS da área indicada na imagem por MEV o filme de óxido de cobalto após 15 horas de trabalho de eletrólise da água do mar.

### 6.3.1 Análise de eficiência do eletrocatalisador

A Figura 6.18 apresenta a variação da densidade de corrente em função do tempo dos ensaios de cronoamperimetria (CA) para cada água analisada em 2 horas de trabalho ininterrupto, sendo (A) ensaio em água deionizada, (B) ensaio em água do lago Guaíba e (C) ensaio em água do mar. Para cada gráfico foi calculada a média dos valores de densidade de corrente durante o ensaio.

A Tabela 6.1 sumariza os valores utilizados nos cálculos da eficiência. As médias dos valores das densidades de correntes foram utilizadas para calcular a eficiência de produção de hidrogênio na eletrólise com os filmes de óxido de cobalto produzidos por *spray* pirólise. Como resultado, obteve-se uma eficiência na eletrólise da água deionizada de 98,1%, 96,1% de eficiência na eletrólise da água do lago Guaíba e 96,0% de eficiência na eletrólise da água do mar foi obtido 96,0%.

Utilizando uma técnica de detecção de hidrogênio por cromatografia gasosa, Nocera *et al.* (2011)<sup>73</sup> mediram a eficiência de um filme de óxido de cobalto, obtido por eletrodeposição, na eletrólise de água de um rio e constatou um eficiência, com base no mesma sistemática de cálculo aqui utilizada, e obteve valores similares, próximos a 100%, por um período, no entanto, superior a quatro meses de eletrólise ininterrupta.

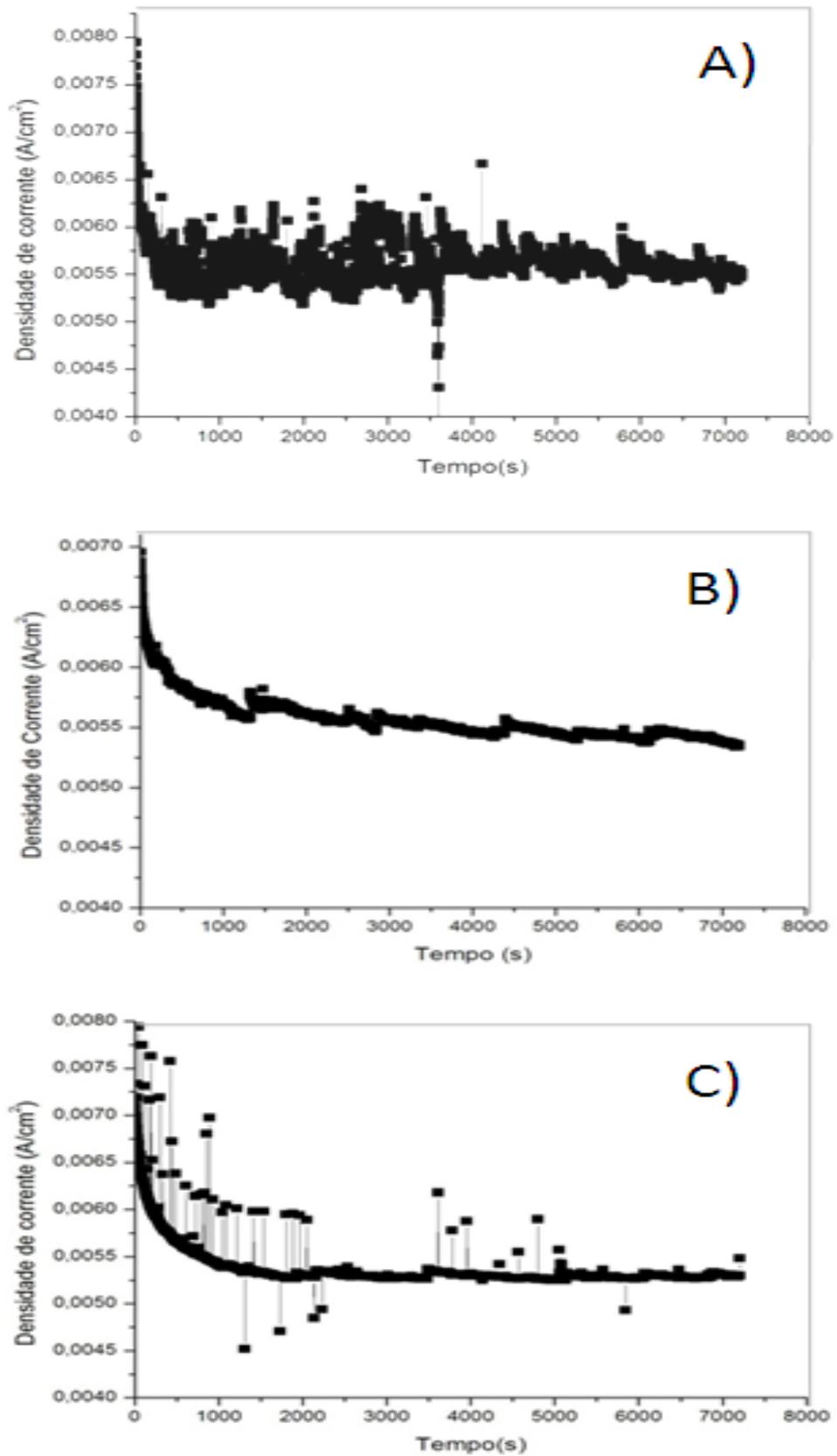


Figura 6.18 Análises por cronoamperimetria dos filmes de óxido de cobalto durante 2 horas de eletrólise catalisada em (A) água deionizada, (B) água do lago Guaíba e (C) água do mar com aplicação de potencial de 1,487V em relação a EPH.

Tabela 6.1 Valores referentes a ensaio realizados com água deionizada, água do lago Guaíba e água do mar, durante 2 horas de ensaio com potencial constante de 1,487 V em relação ao EPH.

Água analisada	Água deionizada	Lago Guaíba	Mar
Volume real de H <sub>2</sub> -real V <sub>r</sub> (ml)	5,2	5,0	4,8
Valor médio de i (A)	0,00581	0,0056	0,0054
Carga que passa pelo buffer(C)	41,83	40,32	38,88
Mol de elétrons carregados (mol e <sup>-</sup> )	4,33 x 10 <sup>-4</sup>	4,17 x 10 <sup>-4</sup>	4,029 x 10 <sup>-4</sup>
Para 1 mol H <sub>2</sub> -> 2 mol e <sup>-</sup>	2,16 x 10 <sup>-4</sup>	2,08 x 10 <sup>-4</sup>	2,014 x 10 <sup>-4</sup>
Volume teórico de H <sub>2</sub> -V <sub>t</sub> (ml)	5,3	5,2	5,0
Eficiência (%)	98,1	96,1	96,0

### 6.3.2 Atividade catalítica em função do tempo de eletrólise

A atividade catalítica do filme de óxido de cobalto em função do tempo de eletrólise foi realizada através análises de cronoamperimetria durante 15 horas para as diferentes águas investigadas. A Figura 6.19 apresenta os resultados obtidos considerando as diferentes águas investigadas.

Foi constatado que ao longo do trabalho de 15 horas de geração de hidrogênio a atividade eletrocatalítica do catalisador operando em água deionizada iniciou em 90,29% e ao longo do tempo apresentou uma tendência de acréscimo de atividade catalítica chegando ao final do tempo de trabalho em 94,8% tendo assim, um acréscimo de aproximadamente 5% de atividade eletrocatalítica. A razão para esse aumento não foi encontrada.

Já na eletrólise da água do lago Guaíba, a atividade catalítica tem uma leve queda ao longo do tempo, chegando a 86,9%, isto é, uma perda de aproximadamente 13%. Da mesma forma, na eletrólise da água do mar, a atividade catalítica do filme de óxido de cobalto decresce para 75,4% ao final das 15 horas de eletrólise, o que corresponde a uma queda de 24,58%.

Esta desativação do filme de óxido de cobalto como catalisador na eletrólise da água do mar deve-se possivelmente à formação de cristais na superfície do filme, como anteriormente constatado (Figura 6.16).

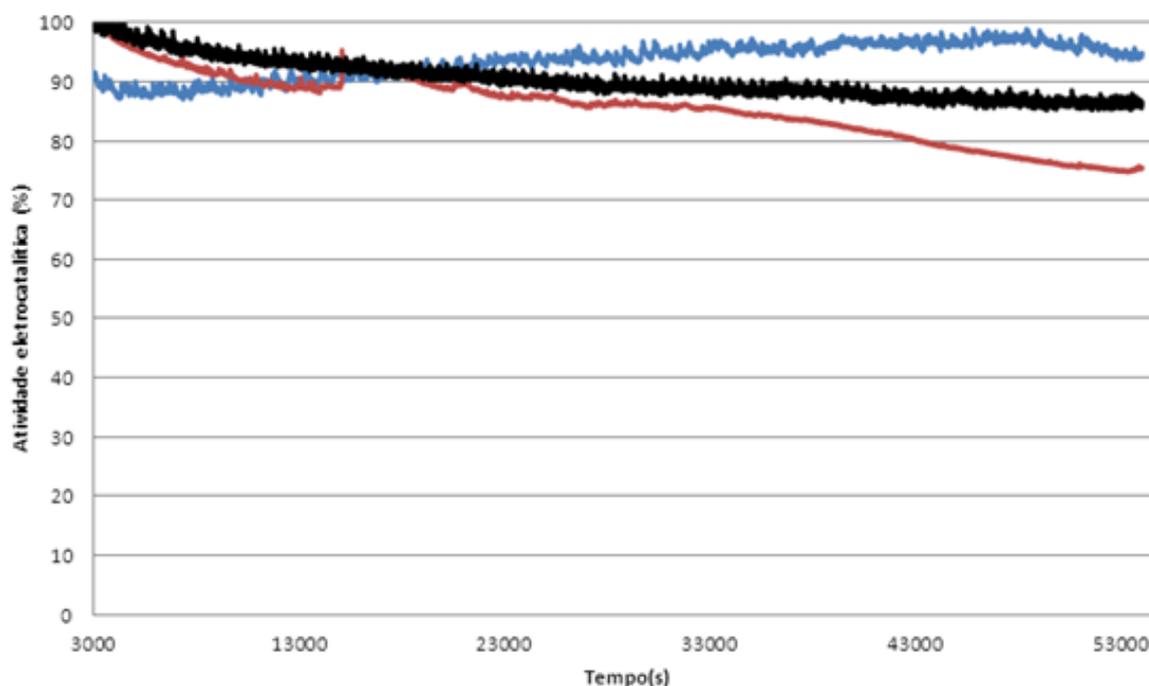


Figura 6.19 Variação da atividade do eletrocatalisador de óxido de cobalto durante 15 horas ininterruptas de eletrólise da água deionizada (curva azul), água do lago Guaíba (curva preta) e água do mar (curva vermelha).

## 6.4 MONTAGEM DE PROTÓTIPO ACOPLADO A PAINEL FOTOVOLTAICO

Para se mensurar a viabilidade técnica de um sistema de coleta de energia solar para promover a eletrólise catalisada da água, foi montado um protótipo que consistiu de um painel solar capaz de fornecer até 12v com corrente correspondente de 400mA, conectado a um voltâmetro de Hoffmann e a um sistema de controle para corrigir variações na corrente e potencial. Como eletrodos, foram utilizado um fio de platina e o próprio filme objeto de estudo desse trabalho.

Foi empregada a água proveniente do lago Guaíba e a água do mar, com a adição do fosfato de potássio di e mono ácido. Acoplado ao sistema de controle, foram postos dois multímetros, um como voltímetro e outro como amperímetro, para que fosse possível mensurar valores em tempo real de voltagem e amperagem simultaneamente. Os valores de voltagem e amperagem foram restringidos para valores respectivos de 1,6 V em relação ao eletrodo de hidrogênio (EPH) e 3mA. O equipamento foi deixado em funcionamento por 3 horas (Figura 6.20). No final desse período foi medida a produção dos gases hidrogênio e oxigênio pelo voltâmetro e calculada a eficiência de produção. Os valores obtidos foram próximos de 96%.

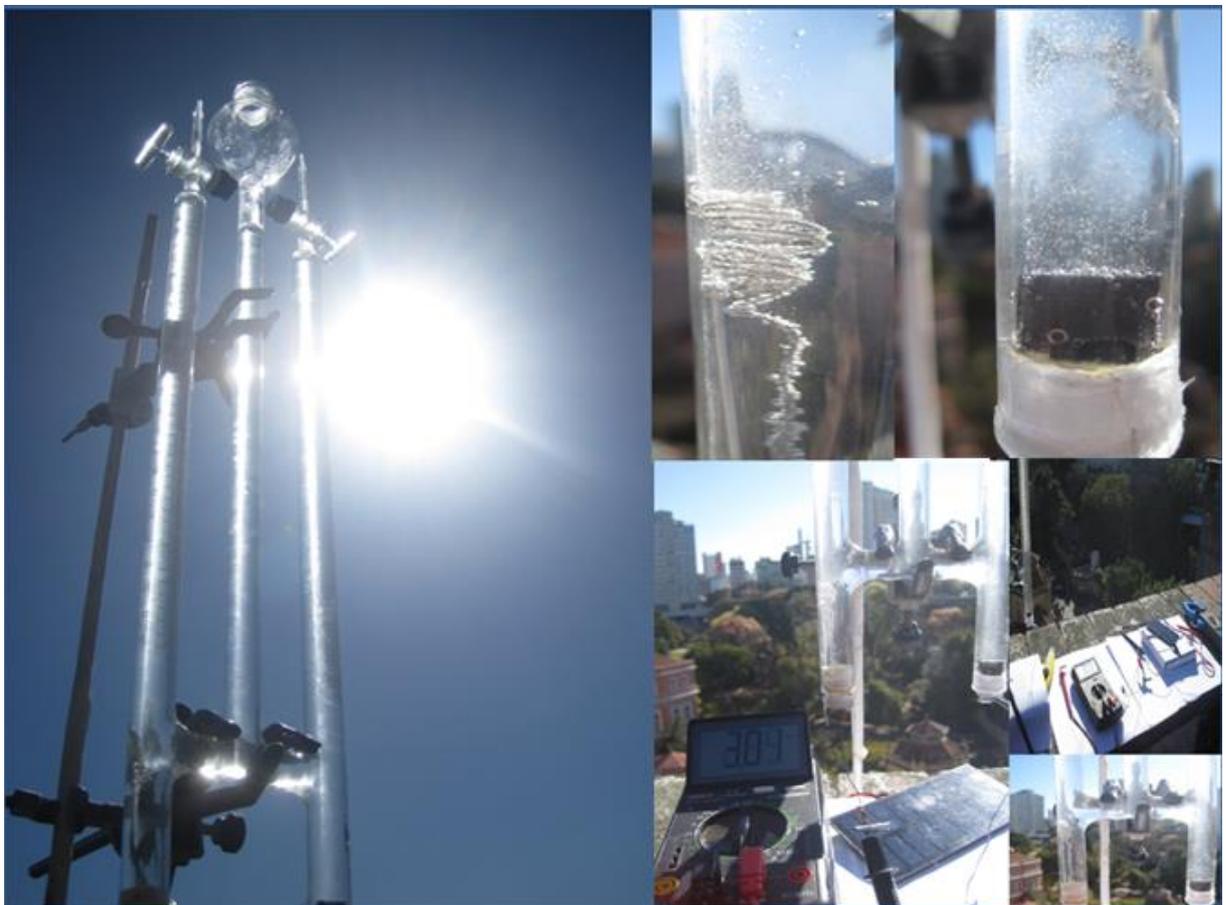


Figura 6.20 Imagens fotográficas do protótipo de geração de hidrogênio com catalisadores de óxido de cobalto em eletrólise catalisada de águas naturais.

## 6.5 MODELO PARA ARMAZENAMENTO DA ENERGIA SOLAR EM UMA RESIDÊNCIA UNIFAMILIAR

A partir de um breve levantamento de gasto energético mensal de uma casa (Figura 6.21) com dois dormitórios, sala, cozinha e banheiro, é possível propor um sistema de coleta e armazenamento de energia solar em uma residência unifamiliar.

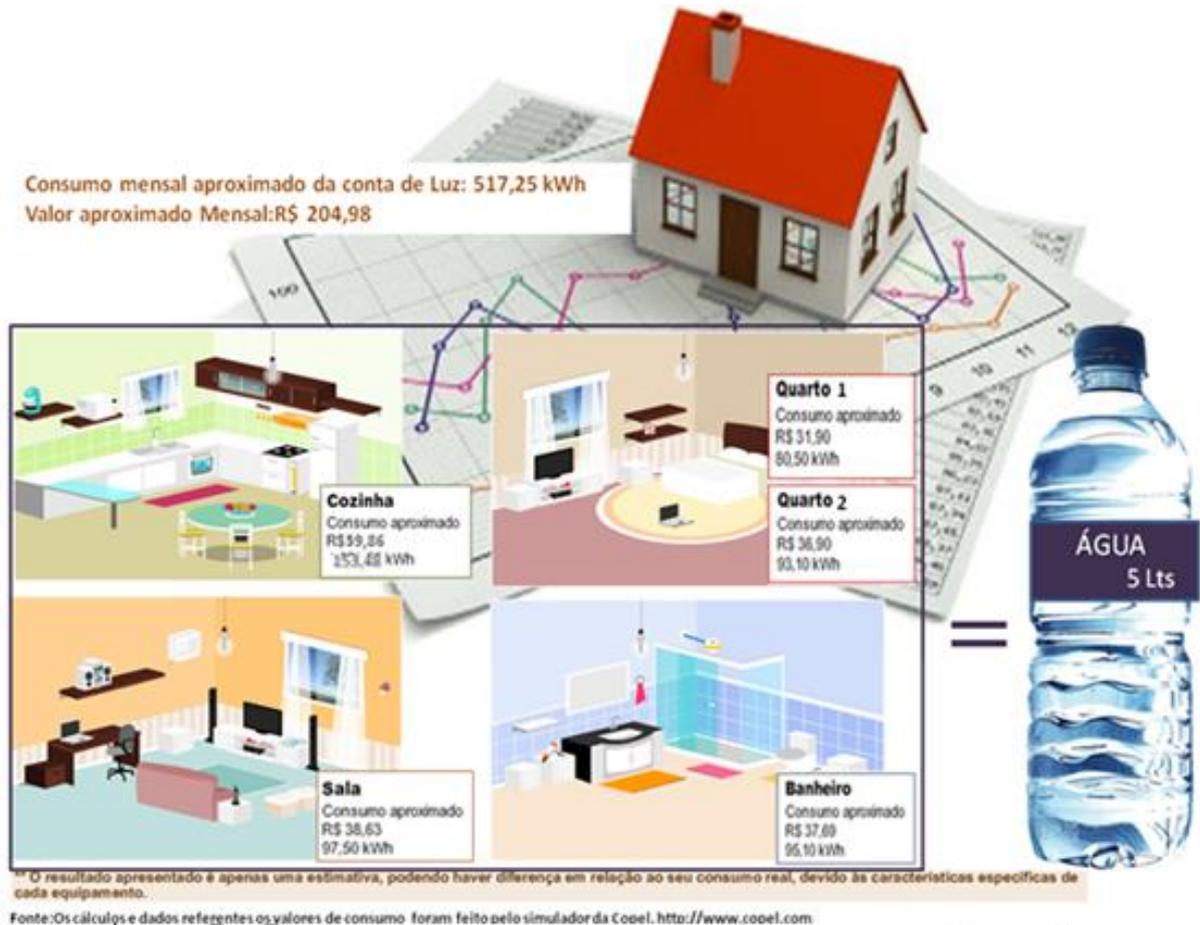
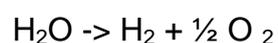


Figura 6.21 Levantamento de gasto energético mensal de uma casa com dois quartos, sala, cozinha e banheiro e sistema de coleta e armazenamento da energia solar [adaptada do simulador da Copel].

Para quantificar o quanto se pode estocar de energia com a eletrólise da água associada à energia solar, toma-se por base a reação de decomposição da água:



$$\text{ENERGIA} = 237 \text{ kJ/mol} \quad (13 \text{ MJ/litro})$$

Tem-se que para cada 13MJ são respectivamente 3,61kWh, assim para suprir energeticamente uma casa como a da Figura 6.21, necessitar-se-ia aproximadamente de 5 litros ao dia, com poucas perdas.

Esse sistema de círculo fechado de geração energética é ilustrado na Figura 6.22 Há geração de hidrogênio e oxigênio via eletrólise da água acoplada a uma célula combustível, a qual converte o hidrogênio e o oxigênio em energia elétrica para toda a casa e para possíveis periféricos que podem ser a ela conectada, tornando assim a casa como um centro de abastecimento, por exemplo, para carros híbridos.

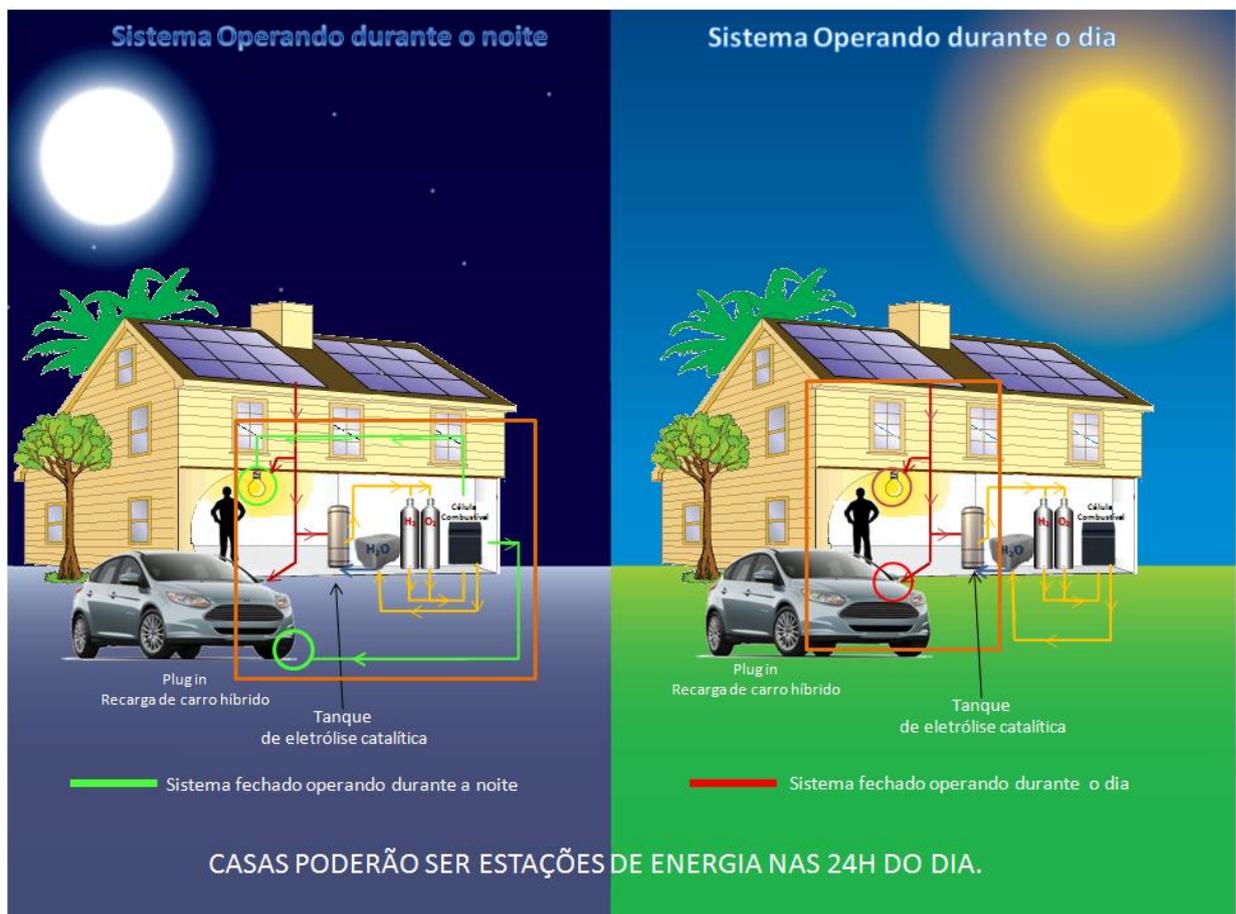


Figura 6.22 Descrição do processo de geração e armazenamento de hidrogênio e oxigênio via energia solar com eletrólise catalisada da água acoplada a célula combustível (vermelho). Sistema de geração elétrica direta via painéis fotovoltaicos (azul). Sistema de abastecimento energético via célula combustível com utilização do oxigênio e hidrogênio armazenados através da eletrólise da água.

## 7 CONCLUSÕES

A partir da realização do trabalho experimental é possível inferir as seguintes conclusões:

### **Quanto à obtenção e caracterização da microestrutura:**

Foi possível obter os eletrocatalisadores de óxido de cobalto via processo de *spray-pirólise* utilizando os precursores escolhidos. Os filmes apresentaram-se densos com a fase cristalina  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtida sem a necessidade de tratamento térmico posterior à deposição por *spray* pirólise;

Os filmes de óxido de cobalto obtidos apresentam homogeneidade e aderência ao substrato. A espessura do filme obtido foi de aproximadamente de 1,5  $\mu\text{m}$ .

O aparecimento de trincas e a aderência dos filmes de óxido de cobalto mostraram-se significativamente dependentes da temperatura do substrato e da distância de aspersão.

### **Quanto à atividade catalítica:**

Os catalisadores de óxido de cobalto obtidos mostraram-se capazes de reduzir os sobrepotenciais necessários para eletrólise da água para valores abaixo de 400 mV e em densidade acima de 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

O valor de sobrepotencial atingido variou de acordo com a água utilizada. Conforme os gráficos de Tafel, o menor sobrepotencial (menor inclinação da curva) no uso do filme de óxido de cobalto foi constatado na eletrólise da água do lago Guaíba (97 mV), seguida pela eletrólise deionizada (174mV) e pela água do mar (374 mV).

A atividade catalítica em função do tempo de eletrólise do filme de óxido de cobalto também variou conforme a água utilizada, sendo maior para a água deionizada (94,8%) e significativamente menor para a água do mar (75,4%), após 15 horas de eletrólise.

Os baixos sobrepotenciais necessários de energia associados a sua alta eficiência de conversão torna viável acoplar tal sistema de eletrólise de águas naturais sem restrição de qualidade a painéis fotovoltaicos.

Os resultados obtidos potencializam a implantação em larga escala da energia solar através de um mecanismo para o seu armazenamento na forma dos gases hidrogênio e oxigênio. Com um arranjo de materiais, é possível recombinar esses gases em uma célula de combustível integrada, de modo a converter a energia química em energia elétrica em um ciclo fechado, sem emissão de carbono e sem a necessidade de consumo de grandes quantidades de recursos naturais.

## **8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

A partir da realização do trabalho experimental é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

i) Avaliar os gases obtidos na eletrólise catalisada das águas naturais por meio de um cromatógrafo de gases, em relação a sua constituição e pureza.

ii) Efetuar uma média mais precisa do volume dos gases por meio de um cromatógrafo de gases em célula com aquisição direta de gases no equipamento .

iii) Avaliar atividade catalítica do filme de óxido de cobalto em função do tempo, para tempos mais prolongados (do que 15 horas).

iv) Investigar o aumento da atividade catalítica do filme de óxido de cobalto em função do tempo em água deionizada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Ciamician, G., The Photochemistry of the Future, *Science*, (1912), 36, 385.
- [2] Nocera, D.G., Vision of the Future from the Past, *Chemical & Engineering News*, 2001, 79(13), 250
- [3] Balzani, V., Credi, A., Venturi, M., *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Chapter 6.
- [4 ] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds*, 2010, *Chem. Rev.*, 110, 6474–6502
- [5] N. S Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2006, 103, 15729.
- [6] M. I Hoffert, K. Caldeira, A. K. Jain, E. F. Haites, L. D. D. Harvey, S.D. Potter, M. E. Schlesinger, S. H. Schneider, R. G. Watts, T. M. L. Wigley, D. J. Wuebbles, *Nature* 1998, 395, 881.
- [7] Nocera, D. G., On the future of global energy, *Daedalus* 2006, 135, 112-115.
- [8] d. abbot, keeping the energy debate clean: how do we supply the world's energy needs?, *proc. ieee* 2010, 98, 42.
- [9] D. J. C. MacKay, *Sustainable Energys Without the Hot Air*; UIT Cambridge: Cambridge, UK, 2009.
- [10] D. Rodrigues, R. Matajs, *Banho de sol para o Brasil, São Lourenço da serra*, 2004, *vitae civilis*.
- [11] N. S. Lewis, D G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization PNAS*, December 11, 2007, vol. 104, no. 50.
- [12] M. M. Najafpour, J. Barber, J. R. Shen, G. Moore and Govindjee, *Chem. World*, 2012, 11, 43.
- [13] T. Seike and J. Nagai, *So&Energy Mater.*, 22 (1991) 107.
- [14] S.G. Kandalkar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.-H. Han, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3952.
- [15] A. Cao, J. Hu, H. Liang, W. Song, L. Wan, X. He, X. Gao, S. Xia, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15858.
- [16] B. Pejova, A. Isahi, M. Najdoski, I. Grozdanov, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 161.

- 
- [17] C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [18] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Electrochromism: Fundamentals and Applications, VCH, Weinheim, 1995.
- [19] T. Seike and J. Nagai, *So&Energy Mater.*, 22 (1991) 107.
- [20] G.E. McDonald, *Thin Solid Films*, 72 (1980) 83.
- [21] G.B. Smith, A. Ignatiev and G. Zajac, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 4186.
- [22] K.J. Cathro, *Solar Energy Mater.*, 9 (1984) 433.
- [23] Ciamician, G., The Photochemistry of the Future, *Science*, (1912), 36, 385.
- [24] Nocera, D.G., Vision of the Future from the Past, *Chemical & Engineering News*, 2001, 79(13), 250
- [25] Balzani, V., Credi, A., Venturi, M., *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Chapter 6
- [26] D. G. Nocera, The Artificial Leaf, *American Chemical Society*, Vol. 45, No. 5 ' 2012 ' 767–776.
- [27] J. Bockris, "Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, p. 817, 1956.
- [28] Y. Matsumoto and E. Sato, "Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 5, pp. 397 – 426, 1986.
- [29] S. Trasatti, in *Electrochemistry of Novel Materials*, J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds. (VCH, New York, 1994), chap. 5.
- [30] J. O. Bockris, T. J. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* 131,290 (1984).
- [31] M. R. Tarasevich, B. N. Efremov, in *Electrodes of Conductive Metal Oxides*, S. Trasatti, Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1980), chap. 5.
- [32] A. Marshall, *Electrocatalysts for the oxygen evolution electrode in water electrolyzers using proton exchange membranes : synthesis and characterisation*. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, 2005
- [33] M. Yagi, E. Tomita, S. Sakita, T. Kuwabara, K. Nagai, *J. Phys. Chem. B* 109, 21489 (2005).

- 
- [34] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, et al., Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.* 10 (2011) 780e786.
- [35] M.W. Kanan, D.G. Nocera, In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sub>2</sub>p, *Science* 321 (2008) 1072e1075.
- [36] M.W. Kanan, Y. Surendranath, D.G. Nocera, Cobalt-phosphate oxygenevolving compound, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 109e114.
- [37] F.M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, P. Parisse, C. Maccato, et al., Efficient water oxidation at carbon nanotubeepolyoxometalate electrocatalytic interfaces, *Nat. Chem.* 2 (2010) 826e831.
- [38] G.L. Elizarova, L.G. Matvienko, N.V. Lozhkina, V.N. Parmon, I.K. Zamaraev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 16 (1981) 191.
- [39] A. Harriman, I.J. Pickering, J.M. Thomas, P.A. Christensen, *J. Chem. Soc. FaradayTrans.* 1 (184) (1988) 2795.
- [40] Jiao, H. Frei, *Angew. Chem. Int. Ed.* 121 (2009) 1873.
- [41] M.W. Kanan, D.G. Nocera, *Science* 321 (2008) 1072.
- [42] S.Y. Reece, J.A. Hamel, K. Sung, T.D. Jarvi, A.J. Esswein, J.J.H. Pijpers, D.G. Nocera, *Science* 334 (2011) 645.
- [43] M.W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dinc, V.K. Yachandra, D.G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13692.
- [44] J.G. McAlpin, T.A. Stich, C.A. Ohlin, Y. Surendranath, D.G. Nocera, W.H. Casey, R.D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 15444.
- [45] J.B. Gerken, J.G. McAlpin, J.Y.C. Chen, M.L. Rigsby, W.H. Casey, R.D. Britt, S.S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14431.
- [46] D. Perednis, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solide Oxide Fuel Cells* (2003) Tese (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [47] A. R. Balkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, R. R. M. Tijburg, H. X. Willems, Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons (1996) *Philips Journal of Research*, 50, 365-373.

- 
- [48] W. Yoon, K. Y. Chung, K. Nam, K. Kim, Characterization of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> film electrode prepared by electrostatic *spray* deposition (2006) Journal of Power Sources, 163, 207-210.
- [49] M. Konarova, I. Taniguchi, Preparation of LiFePO<sub>4</sub>/C composite powders by ultrasonic *spray* pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties (2008) Materials Research Bulletin, 43, 3305-3317.
- [50] N. H. J. Stelzer, J. Schoonman, Synthesis of Terbia-doped yttria-stabilized-zircônia thin films by electrostatic *spray* deposition (ESD) (1996) Journal of Materials Synthesis and Processing, 4 (6), 429-438.
- [51] H. F. Yu, W. H. Liao, Evaporation of solution droplets in *spray* pyrolysis (1998) International Journal of Heat Mass Transference, 41, 993-1001.
- [52] K. L. Choy, B. Su, Growth Behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic *spray* assisted vapour deposition (ESAVD) process (2001) Thin Solid Films, 388, 9-14.
- [53] C. M. Halmenschlager, Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de *spray* pirólise (2009) Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [54] A. Kufferath, B. Wende, W. Leuckel, Influence of liquid flow conditions on *spray* characteristics of internal-mixing twin-fluid atomizers (1999) International Journal of Heat and Fluid Flow, 20, 513-519
- [55] I. Taniguchi, D. Song, M. Wakihara, Electrochemical properties of LiM<sub>1</sub>/6Mn<sub>11</sub>/6O<sub>4</sub> (M=Mn, Co, Al and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic *spray* pyrolysis method (2002) Journal of power Sources, 109, 333-339.
- [56] K. D. Kihm, N. Chigier, Effect of shock waves on liquid atomization of a two-dimensional airblast atomizer (1991) Atomization and Sprays, 1, 113-136.
- [57] H. F. Yu, W. H. Liao, Evaporation of solution droplets in *spray* pyrolysis (1998) International Journal of Heat and Mass Transfer, 41 (8-9), 993-100.
- [58] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put and J. Schoonman, Morphology control of thin LiCoO<sub>2</sub> films fabricated using the electrostatic *spray* deposition (ESD) technique (1996) Journal of Materials Chemistry, 6(5), 765-771.
- [59] C. H. Chen, K. N. Varhaug, J. Schonman, Coatings yttria-stabilized-zircônia (YSZ) thin films on gadolinia-doped ceria (GCO) by the electrostatic *spray* deposition (ESD) technique (1996) Journal of Materials Synthesis and Processing, 4(3), 189-194.
- [60] H. Ruiz, H. Vesteghem, A. R. Giampaolo, J. Lira, Zirconia coatings by *spray* pyrolysis (1997) Surface and Coatings Technology, 89 (1-2), 77-81.

- 
- [61] N. H. J. Stelzer, J Schoonman, Synthesis of Terbia-doped yttria-stabilized-zircônia thin films by electrostatic *spray* deposition (ESD) (1996) *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 4 (6), 429-438.
- [62] C.M. Halmenschlager, R. Neagu, L. Rose, C.F. Malfatti, C.P. Bergmann, Influence of the process parameters on the *spray* pyrolysis technique, on the synthesis of gadolinium doped-ceria thin film (2013) *Materials Research Bulletin*, 48, 207-213.
- [63] H. A. Hamedani, K. Dahmen, D. Li, H. Peydaye-Saheli, H. Garmestani, M. Khaleel, Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic *spray* pyrolysis (2008) *Materials Science and Engineering B*, 153, 1-9.
- [64] A. M. Worthington, On the form assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate (1876) *Proc. Royal Soc. London*, 25:261-271.
- [65] T. M. S. Bica, Comportamento Térmico e Dinâmico de Gotas Incidentes em Superfícies Micro-Estruturadas (2011) *Dissertação (Mestrado)*, Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa.
- [66] M. Ohring, *Materials Science and Thin Films: deposition & structure* (2001) 2 ed, Unites State of American: Academic Press, 2001
- [67] D. Pletcher, *Instrumental methods in electrochemistry*. Woodhead Publishing, 2001
- [68] W. C.H. Hamann, A. Hamnett, *Electrochemistry*. Wiley-VCH, 2007.
- [69] Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Oxford University Press, 1996, v.5, p. 236-244, 416-418.
- [70] Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica*. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 220 p.
- [71] J. Bockris, "Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, p. 817, 1956.
- [72] Y. Matsumoto and E. Sato, "Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 5, pp. 397 – 426, 1986.
- [73] A. J. Esswein, Y. Surendranath, S.Y. Reece and D. G. Nocera, Highly active cobalt phosphate and borate based oxygen evolving catalysts operating in neutral and natural waters, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 499–504.