

PREPARAÇÃO DE CÁTODOS DE AÇO INOXIDÁVEL RECOBERTOS COM NANOPARTÍCULAS DE COBRE UTILIZANDO METODOLOGIA INOVADORA DE ELETRODEPOSIÇÃO PARA APLICAÇÃO NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂.

Carlos Magno Silva Vieira^{1,2} (PROBIC/Unit); Yasmin Oliveira Carvalho², Katlin Ivon Barros Eguiluz^{2,3}, Giancarlo Richard Salazar-Banda^{3,4} (Orientador)
carlos.msilva@souunit.com.br

¹Universidade Tiradentes/Engenharia Mecânica/Aracaju/SE.

²Instituto de Tecnologia e Pesquisa/Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia/Aracaju/SE.

³Universidade Tiradentes/Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos/Aracaju/SE.

1.06.00.00-0 - Química; 1.06.03.00-0 - Físico-Química; 1.06.03.03-4 - Eletroquímica.

RESUMO

Introdução: A crescente concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO₂) exige o desenvolvimento de rotas de conversão sustentáveis, dentre as quais se destaca a redução eletroquímica do CO₂ (RECO₂). A RECO₂ é promissora por possibilitar a produção de compostos de maior valor energético, sendo o cobre um eletrocatalisador ideal por favorecer a formação de produtos C2+¹. No entanto, esforços têm sido feitos a fim de melhorar o desempenho dessa reação, como o desenvolvimento de eletrodos mais estáveis e seletivos. Para esse fim, métodos de preparação de eletrodos como sol-gel ou Pechini estão comumente presentes na literatura, entretanto são procedimentos demorados e onerosos. Diante do exposto, a metodologia eletrocínética de eletrodeposição pode proporcionar o revestimento da superfície do eletrodo com nanopartículas metálicas de forma simples, menos dispendiosa e em menor tempo². **Objetivo:** adaptar a metodologia eletrocínética de deposição metálica na superfície de eletrodos para a eletrodeposição de Cu sobre cátodos de aço inoxidável, adotando o potencial de circuito aberto (OCP) como referência para seleção do potencial de deposição, avaliando as fases cristalinas e as características eletroquímicas visando aplicação na RECO₂. **Metodologia:** Placas de aço inoxidável foram polidas com lixas de granulometria 400, 600 e 2000 e limpas em banho de ultrassom com álcool isopropílico; Foi usada para eletrodeposição uma solução de CuSO₄ 0,1 M. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em KHCO₃ 0,1 M saturada com N₂ ou CO₂. O potencial de deposição foi determinado por OCP, que apresentou estabilidade em -0,183 V, potencial em que foram realizadas as deposições. Também foram realizadas deposições em potenciais deslocados ±300 mV (+0,117 V e -0,483 V) em ensaios de 1 minuto e 1 hora, respectivamente. A massa depositada foi estimada pela integração das cronoamperometrias via relação de Faraday. Análises de voltametria cíclica, voltametria linear, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), análises de Tafel e difratometria de raios X (DRX) foram realizadas para caracterização do eletrodo^{1,2}. **Resultados:** A seleção do potencial com base no OCP permitiu deposição controlada; ensaios de 1 h em -0,183 V resultaram em massas estimadas de 17,6±2 mg. Potenciais positivos (+0,117 V) não produziram depósito visível, enquanto -0,483 V favoreceu nucleação rápida e crescimento controlado por difusão em ensaios curtos. A DRX evidenciou reflexos atribuíveis a Cu metálico (≈43°, 50° e 74°) mais pronunciados

para deposições de 1 h, indicando maior cristalização. Tafel extraídos de VL (1 h, -0,183 V) apresentaram inclinações menores em CO₂ ($\approx 261,7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) do que em N₂ ($\approx 312,4 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), com elevados coeficientes de determinação, sugerindo mudança do passo limitante na presença de CO₂. EIE mostrou redução significativa da resistência de polarização (Rp) sob CO₂, compatível com facilitação da transferência de carga^{2,3}. **Conclusão:** O protocolo baseado em OCP é viável para obtenção de filmes de Cu homogêneos e reproduzíveis em aço inoxidável. Os eletrodos preparados exibem evidências estruturais e eletroquímicas de desempenho favorecido para RECO₂, incluindo diminuição de Rp e alteração de cinética em presença de CO₂, tornando a abordagem promissora para desenvolvimento de eletrocatalisadores de baixo custo e para estudos subsequentes de quantificação de produtos e eficiência faradaica^{1,3,4}.

PALAVRAS-CHAVE: eletrodeposição; eletrocínética; cobre; redução eletroquímica de CO₂; OCP.

Agradecimentos: Agradecemos ao PROBIC e à UNIT pelo auxílio financeiro para a realização deste projeto.

ABSTRACT

Introduction: The increasing atmospheric concentration of carbon dioxide (CO₂) requires the development of sustainable conversion pathways, among which the electrochemical reduction of CO₂ (RECO₂) stands out. RECO₂ is promising because it enables the production of compounds with higher energy value, with copper being an ideal electrocatalyst because it favors the formation of C₂⁺ products¹. However, efforts have been made to improve the performance of this reaction, such as the development of more stable and selective electrodes. To this end, electrode preparation methods such as sol-gel or Pechini are commonly found in the literature, but they are time-consuming and costly procedures. Given the above, the electrokinetic electrodeposition methodology can provide a simple, less expensive, and faster coating of the electrode surface with metal nanoparticles². **Objective:** To adapt the electrokinetic methodology of metal deposition on the surface of electrodes for the electrodeposition of Cu on stainless steel cathodes, adopting the open circuit potential (OCP) as a reference for selecting the deposition potential, evaluating the crystalline phases and electrochemical characteristics aiming at application in RECO₂. **Methodology:** Stainless steel plates were polished with 400, 600, and 2000 grit sandpaper and cleaned in an ultrasonic bath with isopropyl alcohol. A 0.1 M CuSO₄ solution was used for electrodeposition. Electrochemical characterizations were performed in 0.1 M KHCO₃ saturated with N₂ or CO₂. The deposition potential was determined by OCP, which showed stability at -0.183 V, the potential at which the depositions were performed. Depositions were also performed at potentials shifted by $\pm 300 \text{ mV}$ (+0.117 V and -0.483 V) in 1-minute and 1-hour tests, respectively. The deposited mass was estimated by integrating the chronoamperometries via the Faraday ratio. Cyclic voltammetry, linear voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel analysis, and X-ray diffractometry (XRD) were performed to characterize the electrode^{1,2}. **Results:** Potential selection based on the OCP allowed controlled deposition; 1-hour tests at -0.183 V resulted in estimated masses of $17.6 \pm 2 \text{ mg}$. Positive potentials (+0.117 V) did not produce visible deposition, while -0.483 V favored rapid nucleation and diffusion-controlled growth in short tests. XRD showed reflections attributable to metallic Cu ($\approx 43^\circ$, 50° , and 74°) more pronounced for 1 h depositions, indicating greater crystallization. Tafel samples extracted from VL (1 h, -0.183 V) presented lower slopes in CO₂ ($\approx 261.7 \text{ mV dec}^{-1}$) than in N₂ ($\approx 312.4 \text{ mV dec}^{-1}$), with high coefficients of determination, suggesting a shift in the limiting step in the presence of CO₂. EIS showed a significant reduction in the polarization resistance (Rp) under CO₂, compatible with facilitation of charge transfer^{2,3}. **Conclusion:** The OCP-based protocol is feasible for obtaining homogeneous and reproducible Cu films on stainless steel. The prepared electrodes exhibit structural and electrochemical evidence of favored performance for RECO₂, including decreased Rp and altered kinetics in the presence of CO₂, making the approach promising for the development of low-cost electrocatalysts and for subsequent studies of product quantification and Faradaic efficiency^{1,3,4}.

KEYWORDS: copper; CO₂ electroreduction; OCP.

ACKNOWLEDGEMENTS: We would like to thank PROBIC and UNIT for their financial support in carrying out this project.

REFERÊNCIAS/REFERENCES:

1. VARELA, A. S. et al. Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH. *Catalysis Today*, v. 260, p. 8-13, 2016.
2. Rodrigues, P.R.P., Maia, G.A.R., Gallina, A.L., Pereira, J.A.A., Galli, A., Castro, E.G., Boschen, N.L. Processo de determinação eletroquímica do pesticida tiofanato metílico empregando eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 304 com a superfície modificada com nanopartículas de ouro. Depositante: Universidade Estadual do

- Centro-Oeste. BR 102013020075-1. Depósito: 07 ago. 2013. Concessão: 30 mai. 2023.
3. ISA, N. N. C. et al. Characterization of Copper Coating Electrodeposited on Stainless Steel Substrate. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 12, n. 7, p. 6010–6021, jul. 2017.
 4. WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2006