

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Janine Padilha Botton

Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de
Doutor em Ciência dos Materiais.

Tese de Doutorado realizado em co-tutela com o Curso de Pós-Graduação em Química
da Université de Rennes 1 para obtenção do título de *Doutor em Química.*

Porto Alegre, abril de 2007

Dedico este trabalho a
minha família que esteve
sempre presente e apoiando
minha formação.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, pela proteção e pelo cuidado diário.

Ao Professor Roberto Fernando de Souza pela orientação, apoio, dedicação, paciência e oportunidade no desenvolvimento e participação deste projeto. Sua preocupação na minha formação profissional é de grande valor e seus ensinamentos auxiliarão na minha vida profissional.

Ao Professor Reinaldo Simões Gonçalves pela co-orientação, paciência e auxílio na execução deste trabalho.

Ao Professor Jairton Dupont que auxiliou no início deste trabalho.

À Professora Joëlle Raul-Berthelot por me acolher em seu laboratório na Université de Rennes 1, doar do seu tempo, conhecimento e apoio durante e após o estágio realizado na França.

À Professora Corinne Lagrost pelo apoio, ensinamento e dedicação durante o estágio de doutorado no exterior.

Aos colegas de laboratório da UFRGS e da Université de Rennes 1 pelas discussões e apoio.

Às professoras Elisabete Inacio Santiago, Iduvirges Lourdes Muller e Michèle Oberson de Souza pela participação na banca de defesa de doutorado e pelas discussões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

A todos os professores do curso de pós-graduação cuja colaboração possibilitaram a minha formação.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade e aprendizado conseguidos durante o doutorado.

Ao CNPq pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro em projetos.

À CAPES pela bolsa de doutorado no exterior concedida.

À CEEE e a FAPERGS pelo apoio financeiro ao projeto.

Ao Éderson pelo amor, incentivo e dedicação demonstrados com o meu trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a conclusão desta tese.

RESUMO

Os líquidos iônicos (LIs) como o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) podem ser utilizados como eletrólitos para diferentes reações eletroquímicas. Este trabalho é centrado sobre seus usos como eletrólitos na geração de hidrogênio pela eletrólise da água, na geração de energia elétrica em células a combustível (mais especificamente em células a hidrogênio), mas também mostra suas aplicações na obtenção de polímeros condutores.

A preocupação mundial em relação ao aumento da poluição atmosférica e ao esgotamento dos combustíveis fósseis faz com que novas fontes alternativas de energia limpa sejam pesquisadas. O hidrogênio é um “*combustível alternativo*”, mas ainda necessita de melhorias na sua síntese e emprego para que sua utilização seja economicamente viável. Este trabalho mostra a utilização de LIs como eletrólitos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água. Este novo sistema, que opera à temperatura ambiente, apresenta alta eficiência com eletrodos como o aço carbono (AC), com desempenho superior ao eletrodo de platina (Pt).

O hidrogênio produzido pela eletrólise da água é de alta pureza e pode ser utilizado para alimentar células a combustível para a geração de energia elétrica. Os LIs podem ser utilizados como eletrólitos neste sistema de célula a combustível. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que uma célula a combustível com líquido iônico tem uma eficiência que pode alcançar 67 %, operando à temperatura ambiente, alimentada com hidrogênio e ar.

Outra parte deste trabalho estuda o comportamento eletroquímico de polímeros orgânicos condutores, em meio clássico e meio misto LI/solvente. Estes compostos poderão auxiliar no aumento da eletroatividade dos eletrodos empregados tanto no sistema de eletrólise da água como no de célula a combustível.

RESUMÉ

Les liquides ioniques (LIs), tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazole (BMI.BF₄) et l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazole (BMI.PF₆), sont des composés qui peuvent être utilisés comme électrolytes pour plusieurs réactions électrochimiques. Ce travail montre l'utilisation des LIs comme électrolyte: (i) pour la production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau, (ii) dans une pile à combustible pour gérer une énergie électrique (la pile à hydrogène), et (iii) dans l'étude des comportements électrochimiques de polymères conducteurs à base de fluorènes.

Le grand problème de la pollution atmosphérique et de l'épuisement des combustibles fossiles oblige la recherche de nouvelles sources d'énergie alternative. L'hydrogène a un grand potentiel comme « *source d'énergie* » non polluante. Ce travail présente l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes pour la production d'hydrogène, de haute pureté, obtenu par l'électrolyse de l'eau. Ce système a une grande efficacité à température ambiante et il peut utiliser des électrocatalyseurs alternatifs peu coûteux comme l'acier carbone qui a un comportement équivalent ou supérieur à celui du platine.

L'hydrogène produit, de haute pureté, peut alimenter les piles à combustible. Il a été étudié l'utilisation des LIs comme électrolyte d'une pile à combustible commerciale alimentée par de l'hydrogène et de l'air comprimé. Ces études ont montré une efficacité maximum de 67 % à température ambiante.

Une autre partie de la recherche a concerné l'étude du comportement électrochimique de polymères organiques conducteurs en milieu LI ou en milieu mixte LI + solvant organique. Ces études préliminaires montrent que le dopage p de ces matériaux est difficile en milieu LI pur et plus facile en milieu mixte. La réversibilité du dopage p (réduction du polymère dopé p) en milieu LI est faible et s'accompagne de l'entrée du cation de l'électrolyte en lieu et place de la sortie des anions. Différentes méthodes ont été utilisées pour essayer de comprendre tous ces comportements : voltammétrie cyclique, spectroscopie électrochimique d'impédance, microbalance à quartz.

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs), such as 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMI.PF₆) can be used as electrolytes in several electrochemistry reactions. This work concerns the use of ILs as electrolytes for: (i) hydrogen production by water electrolysis, (ii) energy generation in fuel cells (or, more specifically, hydrogen cells) and (iii) obtaining conductor polymers.

The increase in air pollution and the loss of fossil fuel availability are great modern concerns. New alternative energy sources need be found and improved upon. Hydrogen is an “*alternative fuel*”, but improvements in its synthesis and applications are necessary to achieve its employment in a practical sense. In this work we show that ILs can be used as electrolytes for hydrogen production by water electrolysis. This system works at room temperature, has a high efficiency and can use a low carbon steel (LCS) electrocatalyst with better performance than that platinum (Pt).

The hydrogen obtained by water electrolysis has high purity and can be used to perform energy generation in fuel cells. These ILs are also used as electrolytes to fuel cells and their performance is described in this work. The results obtained shows that the *ionic liquid fuel cell* (ILFC) can attain 67% efficiency, working at room temperature, fed with hydrogen and air.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
RESUMÉ	v
ABSTRACT	vi
SUMÁRIO	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xx

Capítulo 1. LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS 1

1.1. Referências Bibliográficas	7
---------------------------------------	---

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS 8

2.1. Introdução	9
-----------------------	---

2.2. Parte Experimental	12
-------------------------------	----

2.2.1. Síntese dos Líquidos Iônicos	12
---	----

2.2.2. Técnicas de Caracterização e Análise	15
---	----

2.2.2.1. Voltametria Cíclica	15
------------------------------------	----

2.2.2.2. Determinação da Área do Eletrodo de Platina	19
--	----

2.2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear	20
--	----

2.2.2.4. Medidas de Condutividade	20
---	----

2.3. Resultados e Discussão	22
2.3.1. RMN ¹ H e ¹³ C	22
2.3.2. Determinação da Área Ativa do Eletrodo de Platina	23
2.3.3. Medidas de Condutividade do Líquido Iônico	24
2.3.4. Estudo do Líquido Iônico por Voltametria Cíclica	27
2.4. Conclusão	33
2.5. Referências Bibliográficas	34
Capítulo 3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA	36
3.1. Introdução	37
3.2. Parte Experimental	41
3.2.1. Técnicas de Caracterização e Análise	44
3.2.1.1. Cronoamperometria	44
3.2.1.2. Voltametria de Varredura Linear – Curvas de Tafel.	45
3.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	46
3.2.1.4. Cálculo de Eficiência do Sistema de Eletrólise.....	47
3.3. Resultados e Discussão	48
3.3.1. Estudo dos Líquidos Iônicos BMI.BF ₄ e BMI.PF ₆ na Eletrólise da Água	49
3.3.2. Determinação do Melhor Potencial de Trabalho para a Eletrólise da Água em LI	50
3.3.3. Efeito da Temperatura do Sistema de Eletrólise da Água.....	51
3.3.4. Efeito da Concentração do Eletrólito na Presença de Diversos Eletrocatalisadores	53
3.3.5. Eficiência da HER com Diferentes Eletrocatalisadores	61
3.3.6. Estabilidade dos Eletrocatalisadores e do Eletrólito na HER....	64

3.3.7. Estudo da Estabilidade do Sistema de Eletrólise	65
3.4. Conclusão	67
3.5. Referências Bibliográficas	68
Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS	70
4.1. Introdução	71
4.1.1. Células a Combustível Alcalinas (AFC – <i>alkaline fuel cell</i>)....	77
4.1.2. Células a Combustível de Troca Iônica (PEMFC – <i>proton exchange membrane fuel cell</i>)	78
4.1.3. Células a Combustível com Ácido Fosfórico (PAFC – <i>phosphoric acid fuel cell</i>)	81
4.1.4. Células a Combustível com Carbonato Fundido (MCFC – <i>molten carbonate fuel cell</i>)	82
4.1.5. Células a Combustível com Óxido Sólido (SOCFC – <i>solid oxide fuel cell</i>)	83
4.2. Parte Experimental	86
4.2.1. Técnica de Caracterização e Análise	88
4.3. Resultados e Discussão	90
4.3.1. Eletrólito Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMI.BF ₄	90
4.3.1.1. Efeito da Concentração do Eletrólito	92
4.3.1.2. Efeito da Temperatura do Sistema	94
4.3.2. Eletrólito Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMI.PF ₆	96
4.3.2.1. Efeito da Concentração do Eletrólito	96
4.3.2.2. Efeito da Temperatura do Sistema	97

4.4. Conclusão	98
4.5. Referências Bibliográficas	99
Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS	101
5.1. Introdução	102
5.2. Parte Experimental	105
5.3. Resultados e Discussão	107
5.3.1. Eletrodeposição anódica do fluoreno e de seus derivados (Dimetilfluoreno, di(i-Pr)fluoreno, 9,9'-Difluoreno e 9,9'-SBF).....	107
5.3.1.1. Polimerização por Voltametria Cíclica.....	107
5.3.2. Processo de polimerização.....	109
5.3.3. Oxidação anódica do 9,9'-DF e 9,9'-SBF	110
5.3.4. Estudo do comportamento eletroquímico dos depósitos em meio clássico: noção de dopagem p e de dopagem n.....	114
5.3.5. Comparação do comportamento anódico dos polímeros em meio clássico e LI.....	119
5.3.5.1. Comparação por voltametria cíclica.....	119
5.3.5.1.1. Observações gerais em meio líquido iônico puro.	119
5.3.5.1.2. Influência da quantidade de CH ₃ CN ou de CH ₂ Cl ₂ no LI sobre a resposta dos depósitos.....	123
5.3.6. Estudo da inserção irreversível do ânion da dopagem p do poli(9,9'-SBF) em meio LI utilizando uma microbalança de quartzo.....	125

5.3.7. Estudo da inserção irreversível em poli(SBF) utilizando AFM (microscopia de força atômica).....	126
5.3.8. Análise da dopagem, por impedância eletroquímica, de diferentes polímeros em meio clássico e em meio líquido iônico.....	128
5.3.8.1. Estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da dopagem p do poli(9,9'-SBF) em meio clássico.....	128
5.3.8.2. Medidas de impedância da dopagem p do poli(F) em diferentes meios.....	134
5.3.8.3. Medidas de impedância da dopagem p do poli(9,9-DiMeF) em diferentes meios.....	136
5.3.8.4. Medidas de impedância da dopagem p do poli(9,9-DiPrF) em diferentes meios.....	140
5.3.8.5. Medidas de impedância da dopagem p do poli(9,9-SBF) em meio LI.....	141
5.3.9. Mecanismo de dopagem e desdopagem em meio líquido iônico.....	141
5.4. Conclusão	146
5.5. Referências Bibliográficas	147

ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Principais etapas na utilização de combustíveis fósseis, energias solar e eólica para meios de transporte.	2
Figura 1.2. Emissões normalizadas referentes à utilização de gasolina em motores de combustão interna e de hidrogênio em células a combustível [3]. O hidrogênio mostrado é produzido a partir do gás natural, ou com energia eólica ou solar.....	4
Figura 2.1. Estrutura do líquido iônico à base do cátion dialquilimidazólio, sendo R_1 e R_2 independentemente, grupamentos alquila, preferencialmente metila, etila, propila ou butila.....	10
Figura 2.2. Estrutura do líquido iônico à base do cátion dialquilimidazólio	12
Figura 2.3. Reações de síntese dos líquidos iônicos BMI.BF ₄ e BMI.PF ₆	14
Figura 2.4. Voltamograma cíclico para um sistema reversível.....	17
Figura 2.5. Potenciostato Autolab modelo PGSTAT30.....	18
Figura 2.6. Célula eletrolítica para estudo do LI, sendo E_{ref} = eletrodo de referência, Ar = argônio, E_t = eletrodo de trabalho e CE = contra-eletrodo.....	18
Figura 2.7. Perfil corrente-potencial do eletrodo de platina em solução 1,0 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 298 K obtido por voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 40 mV s ⁻¹	19
Figura 2.8. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do BMI.BF ₄	22
Figura 2.9. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, CDCl ₃) do BMI.BF ₄	23
Figura 2.10. Voltamograma do eletrodo de trabalho Pt em meio H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ utilizando Pt como contra-eletrodo e calomelano como referência. Velocidade de varredura de 500 mV s ⁻¹	24
Figura 2.11. Condutividade e condutância equivalente do BMI.BF ₄ puro e em solução aquosa, a 25°C.....	26

Figura 2.12. Voltamograma cíclico do eletrodo de platina no líquido iônico BMI.BF ₄ , a 100 mV s ⁻¹ e temperatura ambiente.....	28
Figura 2.13. Voltamograma cíclico dos eletrodos de níquel e do aço-inoxidável em BMI.BF ₄ “seco” a 100 mV s ⁻¹ e, na temperatura ambiente (EQRPt).....	29
Figura 2.14. VCs do eletrodo de platina no BMI.BF ₄ puro (a) e em solução com 1,0 vol.% de água (b), a 100 mV s ⁻¹ (EQRPt).....	30
Figura 2.15. Voltamograma cíclico do eletrodo de platina no líquido iônico BMI.PF ₆ a 100 mV s ⁻¹ e temperatura ambiente.....	31
Figura 3.1. Esquema da produção de hidrogênio e sua utilização em células a combustível para geração de energia elétrica.	38
Figura 3.2. Célula utilizada para os testes iniciais de eletrólise da água.	41
Figura 3.3. Célula eletrolítica para a eletrólise da água e separação dos gases produzidos na reação. Sendo PtWE o eletrodo de trabalho de platina, PtRef o eletrodo de referência de platina e PtCE o contra eletrodo de platina.	42
Figura 3.4. Esquema usado para a produção de H ₂ pela eletrólise da água com medida do volume dos gases produzidos através de buretas de gás.	43
Figura 3.5. Sistema empregado para eletrólise da água utilizando uma Célula de Hofmann.	43
Figura 3.6. Curva de Tafel de uma solução aquosa contendo BMI.BF ₄ 10 vol.% na presença do eletrodo de aço carbono com área de 1,32 cm ² (EQRPt).	46
Figura 3.7. Cronoamperograma realizado com um eletrodo de platina a -1,7 V (EQRPt) em soluções dos LIs BMI.PF ₆ (a) e BMI.BF ₄ (b) ambos em concentração 99 vol.% em água.	49
Figura 3.8. Dependência da carga consumida durante 60 min com o potencial aplicado no cátodo durante a redução da água de uma solução contendo 70 vol.% de BMI.BF ₄ em água, à temperatura ambiente.	51

Figura 3.9. Dependência da corrente catódica (barras) e da eficiência (pontos) com a temperatura de eletrólise com eletrodo de platina usando uma solução aquosa de BMI.BF ₄ 30 vol.% a -1,7 V (EQRPt).	52
Figura 3.10. Densidade de corrente catódica obtida com eletrodos de trabalho de platina (■), aço inox AISI-ABNT 304 (●), aço carbono ABNT 1005 (▼) e níquel (▲) em diferentes concentrações de BMI.BF ₄ em água, num potencial de -1.7 V (EQRPt).	55
Figura 3.11. Valores de densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada nos eletrocatalisadores estudados na presença de uma solução 10 vol.% de BMI.BF ₄ em água.	56
Figura 3.12. Efeito do potencial catódico aplicado em relação ao: (a) registro de carga e (b) volume de hidrogênio produzido durante a eletrólise da água com um eletrólito contendo 10 vol.% de BMI.BF ₄ com eletrodo de trabalho de platina (●), aço inox 304 (▲), aço carbono (■) e níquel (▼) durante 1 h.	57
Figura 3.13. Valores de grau de inclinação catódico (β_c) de diferentes concentrações de líquido iônico com o eletrodo de aço carbono através das curvas de Tafel. Condições: voltametria de varredura linear a 1 mV s ⁻¹ sob condições estáticas (EQRPt).	60
Figura 3.14. Eficiência do sistema de eletrólise com diferentes concentrações de BMI.BF ₄ na presença de um eletrodo de platina.	61
Figura 3.15. Eficiência e densidade de corrente de diferentes eletrodos usados na HER. Condições: BMI.BF ₄ 10 vol.% em água e -1,7 V (EQRPt).	63
Figura 3.16. Micrografias mostrando a corrosão do eletrodo de aço carbono em soluções com baixa concentração de LI. Figura (a) sem imersão do eletrodo na solução eletrólita e (b) após 5 dias na solução aquosa com 1,0 vol.% de LI.	64
Figura 3.17. Volume de hidrogênio produzido e eficiência do sistema de eletrólise da água com eletrólito BMI.BF ₄ 70 vol.% em água por mais de 19 h. Condições: aplicação de um potencial de -1,7 V (EQRPt) à temperatura ambiente e eletrodo de trabalho de platina.	66

Figura 4.1. Esquema geral do funcionamento de uma Célula a combustível.	73
Figura 4.2. Honda FCX movido com um sistema de células a combustível.	76
Figura 4.3. Resumo dos tipos de células a combustível com seus respectivos reagentes.	77
Figura 4.4. Estrutura das membranas utilizadas nas PEMFC.	80
Figura 4.5. Célula a combustível da Astris modelo QC200.	86
Figura 4.6. Curvas de polarização de uma ILFC com tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e NaOH (6 mol L ⁻¹). Condições operacionais: hidrogênio e ar a pressão atmosférica e a 27°C.	90
Figura 4.7. Curvas de polarização de uma célula com tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio usando hidrogênio e ar a pressão atmosférica e 27°C com líquido iônico (■) seco, (●) 90 vol.% e (▲) 80 vol.% de LI em água.	93
Figura 4.8. Valores de potencial de célula a (▲) 27°C; (■) 40°C e (●) 57°C em operação com líquido iônico BMI.BF ₄ puro, usando hidrogênio e oxigênio à pressão normal.	95
Figura 4.9. Curvas de polarização de uma célula com hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio usando hidrogênio e ar a pressão atmosférica e 27°C com líquido iônico (■) seco, (▲) 5 vol.% e (●) 10 vol.% de água.	96
Figura 5.1. Algumas famílias dos polímeros orgânicos conjugados.....	102
Figura 5.2. Diferentes fluorenos utilizados neste estudo.....	104
Figura 5.3. A. Oxidação de uma solução 10 ⁻² M de DiPrF numa solução de Bu ₄ NPF ₆ 0,2 M em CH ₂ Cl ₂ . Formação: 10 varreduras de potencial entre 0,0 e 1,9 V vs Fc / Fc ⁺ . B. Estudo do polímero feito em A na mesma solução entre 0,0 e 1,1 V. Eletrodo de Trabalho: disco de platina de diâmetro 1 mm, velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	108
Figura 5.4. Primeiras etapas do processo de polimerização de F : formação do dímero D	109

Figura 5.5. Esquema de polimerização do fluoreno a partir da formação de um dímero.	110
Figura 5.6. Processo de polimerização dos polifluorenos.....	110
Figura 5.7. Oxidação do 9,9'-SBF [5×10^{-3} M] e do 9,9'-DiF [$5,2 \times 10^{-3}$ M] numa solução Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 . 10 varreduras entre 0,0 e 1,0 Volt. Ânodo de platina de diâmetro 1 mm, Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	111
Figura 5.8. Processo de polimerização dos compostos 9,9'-DF e 9,9'-SBF	112
Figura 5.9. Massa de depósito de (a) poli(9,9'-DiF) para a (■) série 1, (●) série 2 e (▲) reta teórica; e (b) poli(9,9'-SBF) para a (■) série 1, (●) série 2 e (▲) reta teórica; em função da quantidade de carga utilizada para sua formação (resultados de duas medidas de MBQ).....	113
Figura 5.10. Resposta eletroquímica de diferentes polímeros em solução Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 com exceção do poli(F) que é sintetizado e estudado em solução Bu_4NPF_6 0,1 M em acetonitrila. Os depósitos são feitos através da oxidação de uma solução de seu monômero em potencial fixo com uma carga total de 5×10^{-4} C. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho disco de platina de diâmetro 1 mm.....	115
Figura 5.11. Processo de dopagem p dos polifluorenos.....	116
Figura 5.12. Reversibilidade da dopagem p para os: (■) poli(DiMeF), (●) poli(DiPrF), (▲) poli(9,9'-SBF), (▼) Poli(F), e (◆) Poli(9,9'-DiF), realizada em meio Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 , com exceção do poli(F) que é sintetizado e estudado em meio Bu_4NPF_6 0,1 M em acetonitrila.....	117
Figura 5.13. Dopagem p e dopagem n do poli(9,9-DiMeF) em meio Bu_4NPF_6 0,1 M em CH_3CN	118
Figura 5.14. Processo de dopagem n dos poli(9,9-Dialquil fluorenos).....	118
Figura 5.15. Voltametrias cíclicas realizadas em meio Bu_4NPF_6 0,1 M em CH_3CN (→) ou em meio BMI.PF_6 puro (→→), todos os potenciais são em referência ao sistema Fc/Fc^+	120

Figura 5.16. Estudo de um depósito de poli(9,9'-SBF) em solução de BMI.PF ₆ em CH ₃ CN na razão volumétrica LI/CH ₃ CN : 95/5 ; 90/10 e 50/50.....	124
Figura 5.17. Imagem AFM da superfície da platina, platina com poli(9,9'-SBF) e platina com poli(9,9'-SBF) após ter sido oxidada em meio LI, BMI.BF ₄	127
Figura 5.18. Estudo do comportamento eletroquímico do depósito de poli(9,9'-SBF) em solução 0,2 M Bu ₄ NBF ₄ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	129
Figura 5.19. Diagramas de Nyquist a diferentes potenciais sobre um eletrodo de Pt (φ = 1 mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-SBF) estudado em solução 0,2 M Bu ₄ NBF ₄ em CH ₂ Cl ₂	130
Figura 5.20. Representação esquemática de um eletrodo recoberto por um filme de polímero mesoporoso.....	131
Figura 5.21. Determinação gráfica das resistências R _s e R _{bf} . Diagrama de Nyquist a +0,80 V com um eletrodo de Pt (φ = 1 mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-SBF) em uma solução 0,2 M Bu ₄ NBF ₄ em CH ₂ Cl ₂	132
Figura 5.22. Voltametria cíclica e condutividade iônica. Voltamogramas cíclicos realizados com um eletrodo de Pt (φ=1 mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-SBF) em solução 0,2 M Bu ₄ NBF ₄ em CH ₂ Cl ₂ (velocidade de varredura, 100 mV s ⁻¹).....	133
Figura 5.23. Estudo da dopagem p do poli(F) em meio Bu ₄ NPF ₆ 0,1 M em acetonitrila, num potencial de (■) 1,0 V, (●) 1,15 V, (▲) 1,2 V e (▼) 0,8 V. Eletrodo de Pt (φ=1 mm).....	135
Figura 5.24. Estudo da dopagem p do poli(F) realizado (em meio Bu ₄ NPF ₆ 0,1 M em acetonitrila) na região de frequências altas, (■) 1,1 V, (●) 1,15 V, (▲) 1,2 V. Eletrodo de Pt (φ=1 mm).....	135
Figura 5.25. Estudo da dopagem p do poli(9,9'-SBF) realizado em meio 90 vol% de LI em acetonitrila a (■) 1,1 V, (●) 1,15 V, (▲) 1,2 V.. Eletrodo de Pt (φ=1 mm).....	136
Figura 5.26. Voltametria cíclica do poli(9,9-DiMeF). Voltamogramas cíclicos realizados com um eletrodo de Pt (φ=1 mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-DiMeF) e estudado em Bu ₄ NBF ₄ 0,2 M em CH ₂ Cl ₂ . (1) antes das medidas de	

impedância, (2) após medida a 0,8 V, (3) a 0,87 V e (4) a 1,2 V. Velocidade de varredura, 100 mV s ⁻¹	137
Figura 5.27. Medidas de impedância para o poli(9,9-SBF) em meio BMI.BF ₄ puro.	138
Figura 5.28. Voltametrias cíclicas do poli(9,9-DiMeF) (0,3 C de deposição) em meio BMI.BF ₄ puro (1) antes das medidas de impedância, (2) após medida a 1,0 V, (3) a 1,2 V, (4) a 0,9 V e (5) a 1,2 V. Velocidade de varredura, 100 mV s ⁻¹	138
Figura 5.29. Voltametrias cíclicas do poli(9,9-DiMeF) em meio clássico: (1 seta) antes das medidas de impedância, (2 setas) após medida a 0,8 V, (3 setas) a 0,9 V, (4 setas) a 1,0 V e (5 setas) a 1,2 V realizadas em BMI.BF ₄ 90 vol% em acetonitrila. Velocidade de varredura, 100 mV s ⁻¹	139
Figura 5.30. Voltametrias cíclicas do poli(9,9-DiPrF) em meio clássico: (1 seta) ciclo 1 e (2 setas) ciclo 2 antes das medidas de impedância, e (3 setas) após série de medida de impedância em BMI.BF ₄ 90 vol% em acetonitrila. Velocidade de varredura, 100 mV s ⁻¹	141
Figura 5.31. Movimento de íons no polímero em meio eletrolítico clássico.....	142
Figura 5.32. Movimento de íons em meio líquido iônico.....	144

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Compostos utilizados para a síntese dos LIs deste trabalho.....	13
Tabela 2.2. Condutividades do LI BMI.BF ₄ puro e em solução com água ultrapura. Sendo <i>C</i> a concentração, <i>κ</i> a condutividade e <i>Λ</i> a condutividade molar, à temperatura ambiente.	25
Tabela 3.1. Densidade de corrente catódica obtida na a eletrólise da água na presença de diferentes concentrações de BMI.BF ₄ , eletrocatalisadores e potenciais catódicos	54
Tabela 3.2. Parâmetros de Tafel para a reação de adsorção do próton com diferentes eletrocatalisadores.....	59
Tabela 3.3. Eficiência (<i>η</i> %) de diferentes eletrodos na produção de hidrogênio determinadas a -1.7 V (EQRPt) durante 60 minutos à temperatura ambiente em uma solução aquosa a 10 vol.% BMI.BF ₄	62
Tabela 4.1. Características dos diferentes tipos de células a combustível comerciais.	74
Tabela 4.2. Eficiências, <i>η</i> , das células a combustível convencionais.....	92
Tabela 5.1. Valores de massas de polímero em função da quantidade de carga para a formação dos depósitos de poli(9,9'-DiF) e Poli(9,9'-SBF).....	113
Tabela 5.2. Valores do potencial inicial de oxidação das espécies na primeira varredura (Eonset), potencial de pico do polímero (E _{pol}) e valores de potencial dos polímeros (E _s) obtidos da oxidação pelas varreduras de retorno entre 0,0 V e +1,5 a +1,9 V de uma solução 1,0x10 ⁻² M dos fluorenos numa solução de Bu ₄ NPF ₆ 0,2 M em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹ . Potenciais em relação ao par Fc/Fc ⁺	114
Tabela 5.4. Resultados de perda de massa após o ciclo carga-descarga dos depósitos de poli(9,9'-SBF) em meio BMI.BF ₄	126
Tabela 5.5. Valores de <i>σ</i> _{i,0} em função do potencial de oxidação.....	133

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	ampère
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	aço carbono
ACN	acetonitrila
AFC	célula a combustível alcalina (<i>alkaline fuel cell</i>)
AFM	microscopia de força atômica
Ag	prata
AgCl	cloreto de prata
AgNO ₃	nitrato de prata
Al	aço inox
Al ₂ O ₃	alumina
AlCl ₄ ⁻	íon tetracloroaluminato
A _{Pt}	área da platina
Ar	argônio
BF ₄ ⁻	íon tetrafluoroborato
BMI.BF ₄	tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMI.Cl	cloreto de 1-butil-3-metilimidazol
BMI.PF ₆	hexafluorofostato de 1-butil-3-metilimidazólio
Bu ₄ NBF ₄	tetrafluoroborato de tetrabutilamônio
Bu ₄ NPF ₆	hexafluorofostato de tetrabutilamônio
C	Coulomb
CA	curva cronoamperométrica
CE	contra-eletrodo
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
CH ₄	metano
cm	centímetro
cm ²	centímetro quadrado
CO	monóxido de carbono

CO ₂	dióxido de carbono ou gás carbônico
Cr	cromo
C ¹³	carbono 13
d	densidade
DiF	difluoreno
DiMeF	dimetilfluoreno
DiPrF	dipropilfluoreno
DMFC	célula a combustível a metanol (<i>direct methanol fuel cell</i>)
D ⁺	radical cátion
D ²⁺	radical dicátion
E _i	potencial inicial
E _f	potencial final
E _m	potencial de pico médio
E _{min}	potencial mínimo
E _{máx}	potencial máximo
ENH	eletrodo normal de hidrógeno
E _{onset}	potencial inicial de oxidação
E _p	potencial de pico
E ^o	potencial padrão
E _{pa}	potencial de pico anódico
E _{pc}	potencial de pico catódico
E _{pol}	potencial de pico do polímero
EQR	eletrodo de quase referência
EQRPt	eletrodo de quase referência de platina
Equiv.	equivalente
E _r	potencial reversível
E _{ref}	eletrodo de referência
E _t	eletrodo de trabalho
E _λ	potencial de inversão
e ⁻	elétron
F	constante de Faraday

Fc	ferroceno
f_0	frequência padrão do quartzo “nu”
g	grama
GDL	camada de difusão de gás
h	hora
HER	reação de evolução de hidrogênio (<i>hydrogen evolution reaction</i>)
Hz	hertz
H^+	próton
H^1	próton
H_2	hidrogênio
H_2O	água
H_2SO_4	ácido sulfúrico
H_3PO_4	ácido fosfórico
i	corrente
I_{an}	corrente anódica
I_{cat}	corrente catódica
ILFC	célula a combustível com líquido iônico (<i>ionic liquid fuel cell</i>)
I_{pa}	corrente do pico anódico
I_{pc}	corrente do pico catódico
I_λ	corrente de inversão
J	deslocamento químico
j	densidade de corrente
j_o	densidade de corrente de troca
K	Kelvin
KBF_4	tetrafluoroborato de potássio
KCl	cloreto de potássio
KOH	hidróxido de potássio
L	litro
LI	líquido iônico dec
M	mega equivalente a 10^6
m	mili equivalente a 10^{-3}

MBQ	microbalança a quartzo
MCFC	célula a combustível de carbonato fundido (<i>molten carbonate fuel cell</i>)
MeCN	acetonitrila
MgO	óxido de magnésio
min	minutos
mL	mililitro
Mn	manganês
\bar{M}	massa molar
n	número de elétrons
NaCl	cloreto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio
Ni	níquel
OCP	potencial a circuito aberto (<i>open circuit potential</i>)
OH	hidroxila
O ₂	oxigênio
P	fósforo
<i>P</i>	pressão
PA	poliacetileno
PC	polímeros orgânicos conjugados
PAFC	célula a combustível de ácido fosfórico (<i>phosphoric acid fuel cell</i>)
PAN	polianilina
PE	ponto de ebulição
PEM	membrana de troca iônica
PEMFC	célula a combustível de membrana polimérica (<i>proton exchange membrane fuel cell</i>)
PF	ponto de fusão
PF	polifluoreno
PF ₆ ⁻	íon hexafluorofosfato
PP	polipirrol
PPP	poli(p-fenileno)

PT	politiofeno
PtCE	conta-eletrodo de platina
PTFE	politetrafluoroetileno
PtWE	eletrodo de trabalho de platina
Q	carga
Q_{ox}	carga de oxidação
Q_{red}	carga de redução
Q_t	carga total
R	constante dos gases
R_{bf}	resistência da solução em baixas frequências
R_i	resistência iônica
RMN	ressonância magnética nuclear
RMS	rugosidade média da superfície
R_s	resistência da solução eletrolítica
R_1	radical 1
SEM	microscopia eletrônica de varredura
S	simens
s	segundo
SBF	spirobifluoreno
Si	silício
SIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
SOFC	célula a combustível de óxido sólido (<i>solid oxide fuel cell</i>)
t	tempo
T	temperatura
V	volts
vol%	percentual em volume
VC	voltametria cíclica
V_T	volume total
$V_{H_2}^R$	volume de hidrogênio medido
$V_{H_2}^T$	volume de hidrogênio teórico
wt%	percentual em peso

ZrO_2	óxido de zircônia
Δf	variação da frequência
ΔG°	energia livre padrão
ΔH°	entalpia padrão
Δm	variação da massa
ΔS	entropia
Λ	condutância molar
α	coeficiente de transferência de carga
β_a	inclinação anódica
β_c	inclinação catódica
ε_f	eficiência faradaica
ε_i	eficiência térmica
ε_o	eficiência total
ε_v	eficiência de tensão
η	eficiência
η	sobrepotencial
κ	condutividade
μ	micro equivalente a 10^{-6}
μ_q	coeficiente de cisalhamento do quartzo
σ_i	condutividade iônica
ρ_q	densidade do quartzo
v	velocidade de varredura
Ω	ohm
$^\circ C$	graus centígrados

1. LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Antes de se abordar o uso dos líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas, é conveniente focalizar o trabalho realizado, explicando as principais razões de seu direcionamento para a produção de hidrogênio e para o uso do hidrogênio em células a combustível.

O crescimento do consumo de energia, que ocorre juntamente com o aumento e desenvolvimento populacional, leva ao esgotamento progressivo das reservas de combustíveis fósseis, que não são renováveis. Ao mesmo tempo, cresce uma das grandes preocupações atuais que é o aumento da poluição global. O aumento desta poluição acarreta o aquecimento global que coloca em risco a sobrevivência na Terra nos próximos anos. A importância de tais problemas determina a necessidade estratégica da pesquisa na área de combustíveis alternativos, que não provoquem danos ambientais, chamados de energia limpa. Os combustíveis fósseis utilizados atualmente, além de não serem fontes de energia renováveis, são responsáveis por elevada parcela do impacto ambiental observado no mundo, uma vez que são utilizados em queima, gerando poluentes como CO, CO₂, SO_x, NO_x, bem como por liberarem metais pesados e cinzas [1].

O hidrogênio vem sendo considerado, de maneira crescente, como uma fonte alternativa de energia. Ele pode ser obtido pela reforma do gás natural ou pela decomposição da água usando diferentes métodos, dentre os quais a eletrólise, que pode utilizar diferentes fontes de energia, inclusive as não convencionais e renováveis. Dentre elas, merecem menção fontes como a energia atômica, a energia solar, a energia eólica a energia das marés, entre outras [2].

Estudos recentes estabelecem uma comparação dos aspectos econômicos envolvidos na utilização de fontes não renováveis e renováveis de energia para aplicação em transporte.

Capítulo 1. LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Na Figura 1.1 são comparadas fontes de energia não renováveis, como a obtenção de combustível a partir do petróleo, extremamente utilizado na atualidade, ou a produção de hidrogênio a partir do gás natural e através da eletrólise da água com fontes de energia solar e eólica. O combustível oriundo do petróleo é utilizado em motores de combustão interna, onde a eficiência de conversão de energia encontra-se na faixa de 30%. Além da baixa eficiência deste sistema, os gases provenientes desta queima são altamente poluentes e contribuem para o efeito estufa [3].

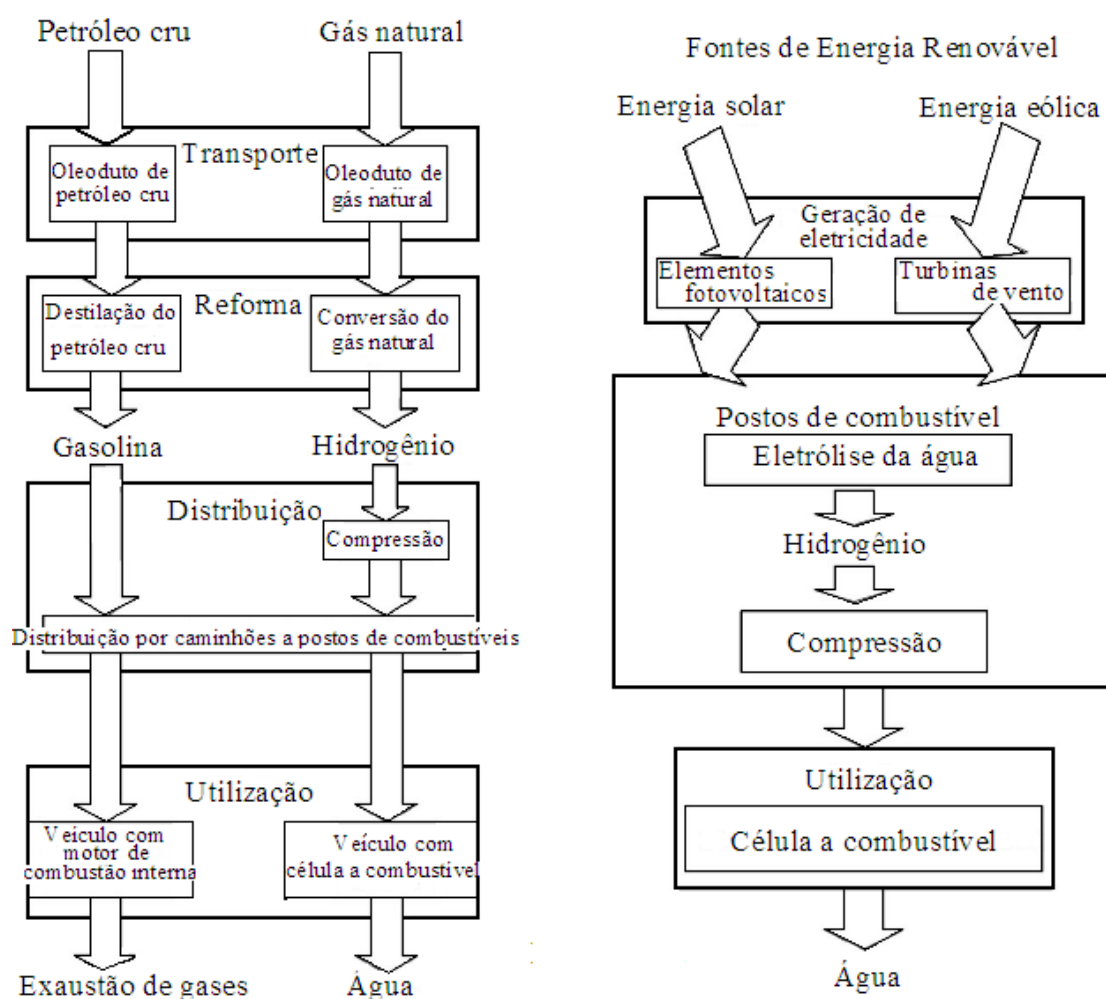


Figura 1.1. Principais etapas na utilização de combustíveis fósseis, energias solar e eólica para meios de transporte [3].

Como citado anteriormente, o hidrogênio possui um grande potencial energético, tornando-o um combustível atrativo para aplicações veiculares. A Figura 1.1 mostra duas

Capítulo 1. LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

maneiras pelas quais o hidrogênio pode ser produzido, ou a partir da reforma de gás natural ou através da eletrólise da água. Se o hidrogênio for produzido a partir do gás natural, este processo envolve várias etapas de separação e purificação para que ele possa ser utilizado nas células a combustível para a geração de energia. A conversão final de hidrogênio em energia é um processo limpo, porém quando este é proveniente do gás natural, outros gases, como CO e CO₂, que são poluentes fazem parte da sua constituição, com isso pode-se considerar que a produção de hidrogênio a partir da reforma de gás natural não é um processo totalmente “limpo”.

Estudos mostram que os combustíveis não renováveis estão se esgotando, além de serem os principais contribuintes para a poluição atmosférica [4]. Apesar do hidrogênio ter potencial energético, é necessário obtê-lo de fontes renováveis de energia, como a partir da eletrólise da água com a utilização de fontes de energia como a eólica, a solar, e a proveniente de hidroelétricas.

O processo para a produção de hidrogênio *via* eletrólise da água é um processo simples, que não precisa passar por muitas etapas. O hidrogênio produzido por este método é considerado de alta pureza e pode ser utilizado diretamente em células a combustível, o caracteriza este processo como sendo totalmente limpo. A única desvantagem deste sistema é seu alto custo, por isto, novos materiais e condições de operações de eletrólise da água estão sendo pesquisados para que sua utilização seja economicamente viável.

A Figura 1.2 mostra a contribuição para a poluição atmosférica e efeito estufa da gasolina e do hidrogênio proveniente de diferentes fontes.

Capítulo 1. LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

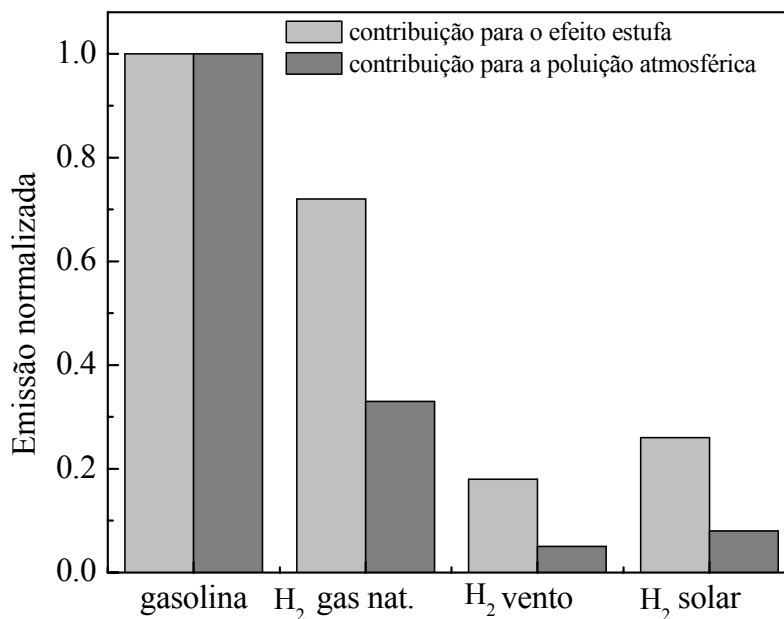


Figura 1.2. Emissões normalizadas referentes à utilização de gasolina em motores de combustão interna e de hidrogênio em células a combustível [3]. O hidrogênio mostrado é produzido a partir do gás natural, ou com energia eólica ou solar.

Como mostrado na Figura 1.2, a gasolina é o combustível que tem maior contribuição no efeito estufa e para a poluição atmosférica, devido à emissão de vários combustíveis poluentes durante a sua queima. A contribuição do hidrogênio para estes fenômenos atmosféricos é menor do que a da gasolina. Com o objetivo de minimizar a poluição atmosférica, o melhor processo para a produção de hidrogênio é através da eletrólise da água utilizando energia eólica, pois este contribui com somente 20% do efeito estufa provocado pela queima da gasolina.

O uso da energia acumulada no hidrogênio está crescendo em importância, caracterizando-se como uma tecnologia em pleno progresso, tornando-se uma real opção energética, passando a ser considerado por muitos especialistas como a energia do futuro para aquecimento, transporte, aplicações portáteis, propulsores para missões espaciais, etc. O hidrogênio pode ser usado como um meio de estocagem de energia para tecnologias intermitentes e sazonais. Ele também pode ser usado para melhorar muitos processos metalúrgicos, além de ser utilizado como material de partida para diferentes tipos de

Capítulo 1. LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

indústrias químicas. Exemplos típicos são: a síntese de amônia, do metanol, o processo de refinamento de óleo, etc [5].

O uso do hidrogênio pode ser efetuado através da adaptação dos equipamentos existentes para queima de combustíveis fósseis, mas, de maneira muito mais nobre, pode ser utilizado em células a combustível, sendo recombinado com oxigênio regenerando água e liberando a quantidade de energia que foi armazenada durante sua formação a partir da energia solar.

A importância deste campo de conhecimento tem feito com que muitos esforços sejam dedicados ao desenvolvimento de novas células a combustível, havendo atualmente uma grande variedade de catalisadores empregados na confecção dos eletrodos, com elevada eficiência, bem como diversos meios condutores responsáveis pelo transporte de íons levando à formação da água pelo consumo de hidrogênio e oxigênio como a correspondente produção de energia.

A célula a combustível é uma pilha galvânica, onde a energia química do combustível se transforma diretamente em energia elétrica por reações de transferência de carga [6]. Existe uma classificação que divide as células a combustível em cinco tipos: as alcalinas, as de membrana polimérica (incluindo as que utilizam metanol), as com ácido fosfórico, as com carbonato fundido e as com óxido sólido [7]. As propriedades de cada eletrólito são fatores fundamentais na escolha dos eletrodos e da temperatura de operação do sistema.

O campo das células a combustível tem sido objeto de extensas revisões bibliográficas, já que é atualmente reconhecido como sendo uma das vias mais promissoras da nova era de uso de combustíveis limpos e renováveis [8]. O maior alvo é encontrar um sistema que trabalhe de maneira eficiente e econômica.

Nesta tese são desenvolvidos aspectos sobre a utilização de líquidos iônicos (LIs) em diferentes aplicações eletroquímicas, cobrindo o domínio da produção de hidrogênio, com destaque para o hidrogênio de alta pureza, indo à utilização do hidrogênio em células a combustível.

No capítulo 2, são apresentados os líquidos iônicos, que são os eletrólitos utilizados: (i) na produção de hidrogênio *via* eletrólise da água, (ii) em células a combustível para a geração de energia elétrica, e (iii) no estudo de polímeros orgânicos condutores. São descritas as sínteses destes compostos, suas propriedades e análises, bem como estudado o seu comportamento eletroquímico na presença de diversos catalisadores.

Capítulo 1. LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

No capítulo 3, é mostrado o emprego dos líquidos iônicos na produção de hidrogênio *via* eletrólise da água. São descritas as etapas do desenvolvimento deste trabalho até encontrar um sistema que funcione com elevada eficiência e baixo custo. Para isto, são testados diferentes eletrocatalisadores como eletrodos e diferentes concentrações do eletrólito.

O capítulo 4 mostra que as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos tornam viável sua aplicação na geração de energia elétrica em célula a combustível. Estes líquidos iônicos são testados em diferentes concentrações e temperaturas. Os resultados obtidos são comparados com os sistemas convencionais.

No capítulo 5, é estendido o domínio de aplicação dos líquidos iônicos utilizando-os no estudo de polímeros condutores. Este estudo é realizado com a família dos polifluorenos e sua deposição nos eletrodos poderá, ou não, auxiliar no desempenho destes catalisadores, bem como protegê-los de possível degradação.

1.1. Referências Bibliográficas

- [1] Winter, C.J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1987, *12*, 521.
- [2] Bockris, J.O'M., in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Bockris, J.O'M., Conway, B.E., Yeager, E., White, R.E., Edits) Plenum Press, Nova Iorque, 1981, *3*, 505.
- [3] Granovskii, M., Dincer, I., Rosen, M.A., *J. Power Sources*, 2006, *157*, 411.
- [4] Song, C., *Cat. Today*, 2006, *115*, 2.
- [5] Stojic, D.Lj., Marceta, M.P., Sovilj, S.P., Miljanic, S.S., *J. Power Sources*, 2003, *118*, 315.
- [6] Vielstich, W., *Células de Combustion*, Ediciones Urmo, Bilbao, 1973, 19.
- [7] Fahmy, F.H., Abdel-Rheim, Z.S., *Energy Sources*, 1999, *21*, 629.
- [8] Brandon, N.P., Skinner, S., Steele, B.C.H., *Annual Rev. Mat. Res.*, 2003, *33*, 183.

2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Este capítulo tem por finalidade explorar as substâncias conhecidas como líquidos iônicos. Estes compostos são utilizados como eletrólitos suportes no estudo eletroquímico da produção de hidrogênio *via* eletrólise da água, e na geração de energia elétrica em célula a combustível. Este estudo é a base para o desenvolvimento desta tese.

2.1. Introdução

Convencionou-se chamar de líquidos iônicos (usualmente abreviados como LIs) as substâncias orgânicas que se apresentam como líquidos na temperatura e pressão ambiente e que, além disto, conduzem eletricidade.

O caso dos líquidos iônicos remete à definição básica de estado líquido. De maneira geral, pode-se dizer que uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, porém mais fracas do que as que conduzem ao estado sólido, isto é, não conseguem constituir uma rede cristalina. Esta situação de balanço energético, que determina o estado físico dos diferentes materiais, faz com que a maior parte dos líquidos iônicos seja constituída por moléculas neutras. A presença de espécies carregadas, usualmente, determina a existência de interações iônicas que são suficientemente fortes para fazer com que a substância passe para o estado de agregação sólido.

O caso dos líquidos iônicos é anômalo. Neste caso particular, as espécies carregadas (cátions e ânions) são constituídas de tal forma que não conseguem se organizar numa rede cristalina, persistindo, portanto, no estado líquido apesar de possuírem propriedades de condutividade iônica.

Substâncias iônicas líquidas são conhecidas há muito tempo e têm sido utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica [1], sendo que nesta época se adotou a nomenclatura de sais fundidos à temperatura ambiente (*room temperature molten salts*).

Os líquidos iônicos mais estudados na atualidade são aqueles da classe dos sais dos cátions tetralquilamônio, alquilpiridínio e, mais recentemente, 1,3-dialquilimidazólio combinados a ânions pouco coordenantes, como o tetrafluoroborato $[\text{BF}_4]^-$, o hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$, o tetracloroaluminato $[\text{AlCl}_4]^-$, dentre outros (Figura 2.1). Tais materiais, em geral, são líquidos à temperatura ambiente, suas sínteses estão disponíveis na literatura [2] e diversos deles estão mesmo disponíveis comercialmente.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

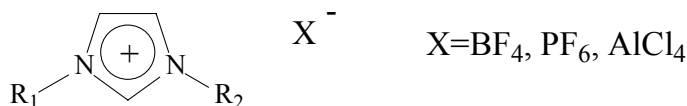


Figura 2.1. Estrutura do líquido iônico à base do cátion dialquilimidazólio, sendo R_1 e R_2 independentemente, grupamentos alquila, preferencialmente metila, etila, propila ou butila.

Os líquidos iônicos a base de 1,3-dialquilimidazólio possuem propriedades físico-químicas que variam conforme a natureza do substituinte alquila ligado ao nitrogênio do anel imidazólio e/ou do ânion a ele associado [3]. Devido à grande complexidade destes compostos, torna-se difícil estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades dos mesmos, porém, é possível delinear algumas tendências, que levam à compreensão da natureza das forças envolvidas na estabilização dos líquidos iônicos.

Estudos realizados com compostos à base de imidazólio em estado líquido [4-6], estado sólido [7] e em solução [8] mostraram que estes líquidos iônicos não podem ser vistos como formados por espécies iônicas isoladas.

Mesmo sendo conhecidos há muito tempo, os líquidos iônicos aumentaram de importância a partir do momento em que começaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e, principalmente, como solventes para diferentes reações catalíticas [9,10].

Estes materiais se tornaram, progressivamente, mais populares, levando à apresentação de extraordinário volume de trabalhos de pesquisa nesta área, além de revisões e livros, os quais descrevem sua síntese, propriedades físico-químicas e uma ampla gama de aplicações [11-13].

A maioria destes trabalhos mostra o líquido iônico como um “solvente” homogêneo e suas propriedades geralmente são comparadas com as dos solventes clássicos, apesar de serem claras as diversas propriedades exclusivas a tais classes de materiais.

Os líquidos iônicos à base de imidazólio, os quais são explorados neste trabalho, podem ser descritos como estruturas agregadas por ligações de hidrogênio e, em muitos casos, quando misturados com outras moléculas, eles podem ser considerados como materiais nano-estruturados com regiões polares e apolares [1].

Existem estudos que indicam que os líquidos iônicos à base de 1,3-dialquilimidazólio possuem estruturas semelhantes na fase sólida, líquida e gasosa, e que os mesmos formam

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

agregados, bem organizados, apresentando ligações de hidrogênio entre os seus grupamentos constituintes. Quando outros solventes são adicionados a estes líquidos iônicos, esta organização estrutural pode ou não se manter, dependendo da natureza e quantidade dos produtos adicionados. A solvatação e a condutividade dos líquidos iônicos 1,3-dialquilimidazólio seguem a mesma tendência observada no caso dos sais de amônio quaternário [14,15].

Quando o líquido iônico está em solução aquosa, pode-se dizer que existe a presença de uma estrutura organizada na solução de líquido iônico, a qual permite que moléculas neutras residam na região menos polar e espécies iônicas sofram difusão privilegiada na região mais polar. O efeito da água no coeficiente de difusão para espécies neutras e carregadas sugere que soluções aquosas de líquidos iônicos não podem ser consideradas como solventes homogêneos, mas consideradas como nanoestruturas com regiões polares e apolares, conforme demonstrado por Schröder e colaboradores [16].

Muitos dos líquidos iônicos apresentam uma larga faixa de potencial na qual são estáveis (janela eletroquímica), tão ampla que a deposição de metais alcalinos (limite catódico) e o desprendimento de gás halogênio (limite anódico) constituem seus limites de operação. Tais valores de janela eletroquímica utilizando como materiais de eletrodos platina e carbono vítreo estão relatados na literatura [17].

Ampliando a utilização dos líquidos iônicos como eletrólitos, o seu emprego como meio condutor com alta densidade de energia em baterias está demonstrado em estudos publicados [18].

Este capítulo tem por objetivo aprofundar o estudo físico-químico, bem como a síntese dos líquidos iônicos que são os eletrólitos utilizados neste trabalho.

2.2. Parte Experimental

Na síntese dos líquidos iônicos, os solventes utilizados são previamente destilados, bem como o reagente de partida 1-metilimidazol.

2.2.1. Síntese dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos podem ser sintetizados conforme diferentes procedimentos descritos na literatura [19,20]. O método escolhido para a síntese dos líquidos iônicos neste trabalho consiste no emprego de reações de adição de um haleto de alquila ao imidazol seguido pela troca metatética do haleto pelo ânion que se deseja, conforme descrito na referência [2].

A Figura 2.2 abaixo apresenta a estrutura dos líquidos iônicos à base de dialquilimidazólio que foram utilizados neste estudo.

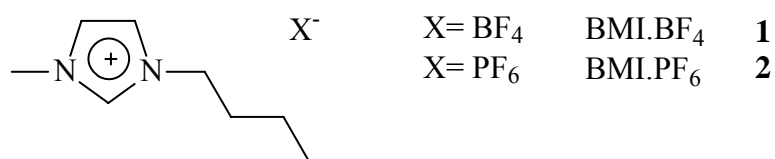
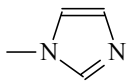
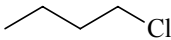
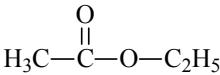
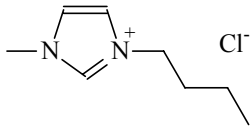
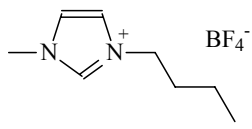
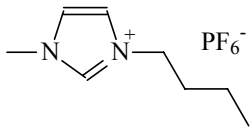


Figura 2.2. Estrutura do líquido iônico à base do cátion dialquilimidazólio.

Os produtos químicos envolvidos na reação de síntese dos líquidos iônicos, e algumas de suas características e propriedades estão citadas na Tabela 2.1.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Tabela 2.1. Compostos utilizados para a síntese dos LIs deste trabalho.

Composto	\bar{M} / g	d / g mL ⁻¹	PF / °C	PE / °C	Marca	Nomenclatura
	82,12	1,03	-60	198	Acros	1-Metilimidazol
	92,57	0,88	-123	77-78	Acros	Clorobutano
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	41,04	0,78	-48	81,6	PA	Acetonitrila
	88,11	0,90	-83,5	75-77,5	PA	Acetato de etila
	174,67	-	73	-	[2]	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol
	226,02	1,21	-71	-	[2]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
	284,18	1,37	6,5	-	[2]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
KPF_6	184,07	-	575	-	Acros	Hexafluorofosfato de potássio
KBF_4	125,91	-	530	-	Acros	Tetrafluoroborato de potássio
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	58,08	0,79	-94	56	PA	Acetona

Sendo \bar{M} = massa molar em gramas por mol; d= densidade em grama por mililitro; PF= ponto de fusão e PE= ponto de ebulição ¹.

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.Cl) é iniciada com a adição de 1,0 mol de 1-metilimidazol (previamente destilado), 1,2 mol de 1-clorobutano e 75 mL de acetonitrila em um balão de 1000 mL. O sistema é colocado em refluxo por 48 horas e, após seu resfriamento, é retirada, sob vácuo, a metade do volume de acetonitrila restante. A

¹ Fonte: catálogo Acros Organics 2002/03.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

solução remanescente é gotejada em 500 mL de acetato de etila, em atmosfera inerte resultando um precipitado branco. Após a precipitação, o produto é seco sob vácuo, obtendo-se 148,47 g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol, 0,85 mol com rendimento de 85% (Figura 2.3-1).

A etapa seguinte consiste na síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, na qual o cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.Cl) 77,74 g (0,44 mol) reage com tetrafluoroborato de sódio, 48,6 g (0,44 mol) em acetona (150 mL) (equação 2) para a obtenção do BMI.BF₄. Esta reação permanece sob agitação por 24 horas e, após, é filtrada, sendo a parte líquida, o líquido iônico dissolvido em acetona (equação 2) e a sólida, o NaCl, subproduto desta reação. Obtém-se 89,5 g de BMI.BF₄ e a reação tem um rendimento de 90% (Figura 2.3-2).

A síntese do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio é realizada misturando-se 59,4 g (0,37 mol) de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol e 68,1 g, (0,37 mol) de hexafluorofosfato de potássio em 70 mL de água destilada. A reação fica sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente, período no qual ocorre a formação de duas fases. A fase orgânica é lavada com três alíquotas de 50 mL de água e seca sob pressão reduzida. A esta fase são adicionados 100 mL de diclorometano e 35 g de sulfato de magnésio. Após uma hora, a suspensão é filtrada e os produtos voláteis são eliminados sob pressão reduzida. O produto obtido é o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, (BMI.PF₆), como um líquido viscoso levemente amarelado, com 84,1 g. O rendimento da reação é de 80%. O solvente é removido do líquido iônico sob pressão reduzida (Figura 2.3-2).

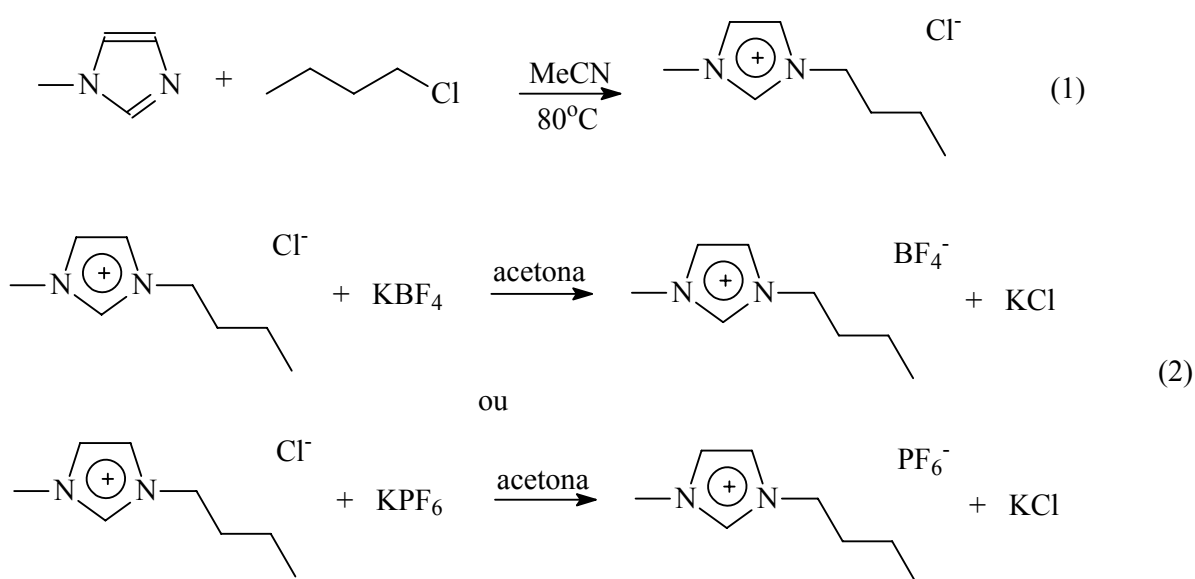


Figura 2.3. Reações de síntese dos líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Estando os líquidos iônicos sintetizados, antes de seu uso, é necessário fazer o teste com AgNO_3 10 wt.% para verificar se ainda existem íons cloretos na solução, pois estes podem interferir nas reações e nos testes eletroquímicos. Assim, goteja-se 2 gotas do líquido iônico seco em 2 mL de água ultrapura e, após, adiciona-se 3 gotas de nitrato de prata. Se ocorrer precipitação ou turvação da solução, AgCl é formado, indicando a presença de cloreto. Caso não houver mudanças na solução, o líquido iônico pode ser utilizado nos testes subsequentes. Se o teste for positivo, o líquido iônico pode ser passado em uma coluna contendo aproximadamente $\frac{1}{3}$ do seu volume com alumina básica capaz de remover esta impureza do líquido iônico. Posteriormente é feita análise por RMN de ^1H e ^{13}C . Os LIs sintetizados são estocados em atmosfera inerte de argônio até sua utilização.

2.2.2. Técnicas de Caracterização e Análise

As técnicas de caracterização utilizadas para análise dos líquidos iônicos são: voltametria cíclica, ressonância magnética nuclear (RMN) e medida de condutividade.

2.2.2.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas eletroanalíticas mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações tanto qualitativas quanto quantitativas sobre o sistema. Esta versatilidade, combinada com a facilidade na medida, tem resultado num extensivo uso da voltametria cíclica nos campos da eletroquímica, química inorgânica e bioquímica. A voltametria cíclica é, muitas vezes, o primeiro experimento realizado em um estudo eletroquímico de um composto, um material biológico ou uma superfície de eletrodo. A efetividade da VC resulta da capacidade de observar rapidamente o comportamento redox em uma ampla faixa de potencial [21].

A VC consiste na aplicação de um potencial variável em função do tempo com uma determinada velocidade de varredura de potenciais, num processo cíclico. Geralmente em um experimento de VC são utilizados três eletrodos: o eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse ocorre num potencial aplicado, relativamente a um eletrodo de referência (os mais utilizados são os eletrodos de calomelano saturado e Ag/AgCl) no qual não há fluxo de corrente, sendo o circuito completado por um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo,

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

normalmente um fio de platina. O potencial controlado aplicado entre os eletrodos pode ser considerado um sinal de perturbação.

Neste trabalho são testados os seguintes eletrodos de trabalho: platina pura, níquel (99,5% de pureza), aço-inoxidável AISI-ABNT 304 (composição: C: 0,08; Cr: 18-20; Ni: 8-10; Mn: 2,0; Si: 1,0; S: 0,03 e P: 0,04 wt.%) e aço carbono ABNT 1005 (composição: C: 0,05; Mn: 0,227; S: 0,0005 e Cr: 2,34 wt.%). O eletrodo de referência, neste trabalho, consiste num fio de platina mergulhado diretamente na solução, caracterizando, na realidade, um eletrodo de quase-referência (EQR). Um eletrodo de platina pode ser utilizado como eletrodo de referência, pois sua estabilidade possibilita que não ocorra variação na diferença de potencial aplicada ao sistema, porém, como não é um eletrodo calibrado, é considerado como um eletrodo de quase-referência. Somente nos ensaios para a determinação da área real do eletrodo de platina é utilizado um eletrodo de calomelano como referência.

Antes das medidas eletroquímicas, os eletrodos são previamente polidos com uma lixa de granulometria 2000, lavados com acetona e, posteriormente, secos com jato de ar quente.

O voltamograma cíclico é obtido através da medida de corrente no eletrodo durante a varredura de potencial. O voltamograma é a correlação entre a corrente observada (eixo vertical) e o potencial aplicado (eixo horizontal).

Os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo estão associados às reações de oxidação/redução que ocorrem em cada potencial aplicado. Um voltamograma cíclico típico para espécies redox em solução é mostrado na Figura 2.4.

A varredura de potencial, isto é, variação do potencial em função do tempo a uma determinada taxa de variação é invertida num certo valor de potencial e, assim, procede-se de maneira cíclica. É isto que mostra a Figura 2.4, na qual a direção de varredura é mantida até o valor $E_{máx}$, e depois invertida e variada até $E_{mín}$, a uma taxa controlada, e assim ciclicamente. Os parâmetros mais importantes neste processo são: o potencial inicial, E_i , a direção de varredura inicial, a velocidade de varredura, v , o potencial máximo, $E_{máx}$, o potencial mínimo, $E_{mín}$ e o potencial final, E_f [21].

Em um voltamograma cíclico típico os principais parâmetros de interesse medidos são os valores dos potenciais de pico anódico e catódico, E_{pa} e E_{pc} respectivamente, as correntes de pico, I_{pa} e I_{pc} e a diferença entre os potenciais de pico $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. O potencial de pico médio pode ser obtido através da média entre os potenciais de pico [$E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$]. Os

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

pontos onde a varredura é invertida correspondem aos parâmetros que se considera como potencial de inversão, E_{λ} , e a corrente de inversão, I_{λ} .

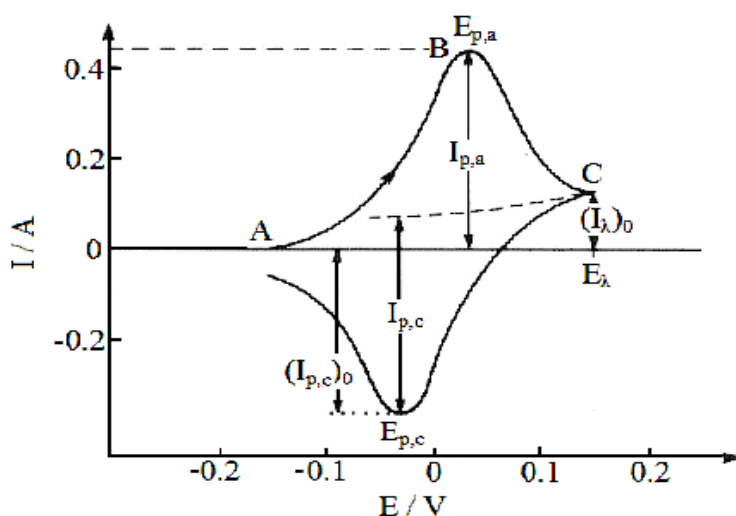


Figura 2.4. Voltamograma cíclico para um sistema reversível [21].

Observa-se que, quando o potencial se torna suficientemente positivo para que ocorra a oxidação da espécie em solução, E_{pa} (que depende da espécie), há um aumento da corrente anódica, I_{pa} (proporcional à concentração da espécie), até se atingir um máximo. Como a concentração da espécie reduzida na interface eletrodo-solução nesta etapa torna-se muito pequena, observa-se um decréscimo significativo da corrente após ter sido atingido o máximo, pois o passo determinante vem a ser, agora, a difusão da espécie eletroativa no eletrodo. Quando invertida a varredura de potencial, no sentido catódico (para potenciais negativos) a espécie formada é reduzida observando-se o aumento da corrente, I_{pc} , a um determinado potencial, E_{pc} .

Quando, conforme a descrição acima, se tem uma carga (variação da corrente em função do tempo) de oxidação de valor igual à carga de redução, pode-se concluir que todas as espécies que se oxidaram inicialmente foram posteriormente reduzidas, e diz-se que se trata de um *processo reversível* (quando a variação de potencial é menor que 60 mV).

Todos os ensaios eletroquímicos são realizados em atmosfera inerte de argônio e repetidos pelo menos três vezes, de modo a garantir que os dados fornecidos sejam reprodutíveis.

O equipamento utilizado para estas medidas é um potenciostato modelo PGSTAT30 da marca Autolab, mostrado na Figura 2.5.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

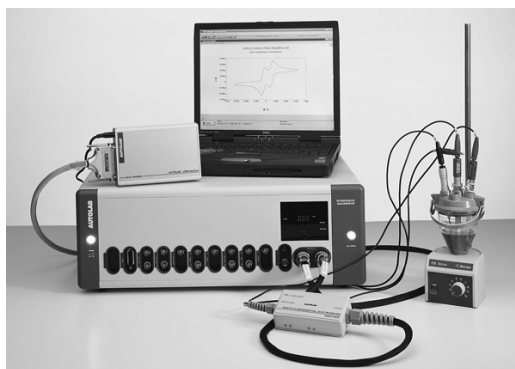


Figura 2.5. Potenciostato Autolab modelo PGSTAT30.

As soluções aquosas testadas são preparadas com água ultrapura para que a presença de íons não afete os resultados obtidos. A água ultrapura é preparada a partir da destilada fazendo-a passar pelo equipamento Easypure LF da marca Barnstead para a sua deionização. A condutividade desta água ultrapura é de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Os ensaios eletroquímicos são realizados em uma célula de vidro de fabricação própria com quatro entradas, sendo três delas utilizadas para os eletrodos e uma para a entrada do gás inerte, argônio, conforme mostra a Figura 2.6. Previamente aos testes eletroquímicos, os líquidos iônicos são secos sob pressão reduzida durante pelo menos 4 h, para eliminação da água residual proveniente do ar. Após a colocação do LI na célula eletrolítica, borbulha-se argônio no eletrólito durante 15 min para a ambientação dos eletrodos, ou seja, para que o eletrólito “molhe” bem o eletrodo. Antes da obtenção dos resultados eletroquímicos, cada eletrodo é submetido a 10 varreduras consecutivas dentro da janela eletroquímica com a finalidade de envelhecê-lo^[2].

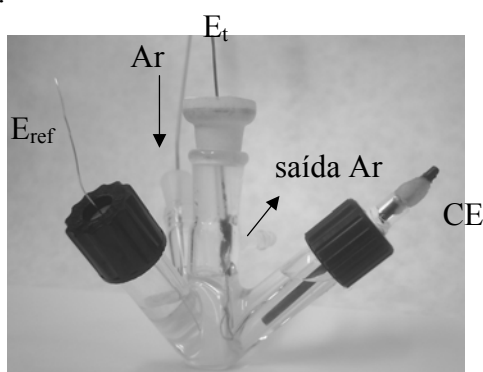


Figura 2.6. Célula eletrolítica para estudo do LI, sendo E_{ref} = eletrodo de referência, Ar = argônio, E_t = eletrodo de trabalho e CE = contra-eletrodo.

^[2] Envelhecer o eletrodo significa obter um voltamograma cíclico igual ao anterior.

2.2.2.2. Determinação da Área do Eletrodo de Platina

Quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos, podem ocorrer reações na interface eletrodo/eletrólito. No caso em que ocorrem tais reações pode-se medir a corrente em função do potencial envolvido e, assim, obter um voltamograma que caracteriza o processo, conforme descrito acima. A área de cada pico, usualmente referida em eletroquímica como onda^[3], mostra a quantidade de eletricidade associada com a reação do eletrodo que ocorre no sistema neste potencial [22]. O aspecto complementar é que quanto maior a área de eletrodo exposta, maior será a corrente observada. Os dados apresentados neste trabalho referem-se à densidade de corrente (j), ou seja, a corrente obtida nos ensaios eletroquímicos, por unidade de área exposta.

Em eletroquímica, é comum medir-se a superfície do eletrodo como área geométrica exposta, utilizando-se apenas as dimensões do eletrodo, mas, para o eletrodo de platina, pode-se determinar a área real exposta, conforme procedimento proposto por Bockris [22] e descrito a seguir. A Figura 2.7 mostra o perfil típico de uma reação eletroquímica em meio ácido de um eletrodo de platina em que o hidrogênio está envolvido.

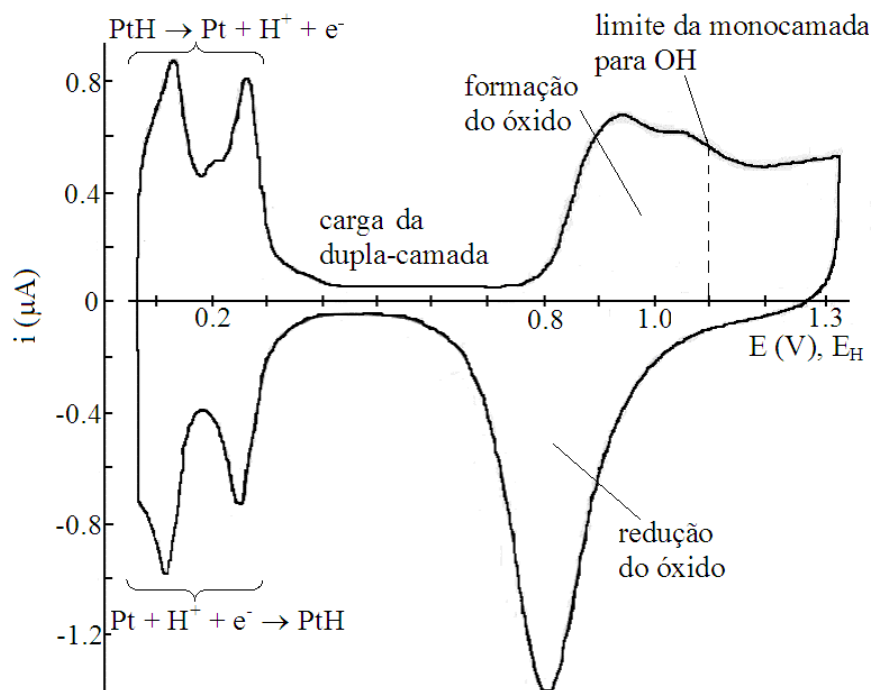


Figura 2.7. Perfil corrente-potencial do eletrodo de platina em solução 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 298 K obtido por voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 40 mV s⁻¹ [22].

^[3] O termo “onda” é correntemente empregado em eletroquímica, apesar de ser um anglicismo a partir da tradução do termo “wave”, presente na literatura de língua inglesa deste campo do conhecimento.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

A Figura 2.7 mostra o perfil típico da voltametria de solução ácida de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de platina. A onda do hidrogênio (H) aparece a um potencial entre 0,4 e 0,0 V vs ENH, durante a varredura catódica e, conseqüentemente, acarreta num assim chamado de “sobrepotencial de deposição”^[4]. A quantidade de H adsorvido na superfície, supondo que ocupe um sítio de adsorção por espécie, permite pressupor que a área envolvida corresponde a cerca de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, valor correspondente a uma monocamada com cobertura total do eletrodo, ocorrendo variação de acordo com a orientação do metal [22].

O cálculo da quantidade de H adsorvido pela superfície metálica da Pt utilizada neste trabalho segue a equação 2.1:

$$A_{Pt} = \frac{1}{210 \times 10^{-6} (\text{C.cm}^{-2})} \frac{di}{dt} = \frac{Q_{calculada} (\text{C})}{210 \times 10^{-6} (\text{C.cm}^{-2})} \quad (2.1)$$

sendo A_{Pt} a área exposta do eletrodo de platina em cm^2 , di/dt é a variação da corrente em função do tempo de corrente [sendo i em ampère (A) e t em segundo (s)] obtendo-se $Q_{calculada}$ que é a quantidade de carga [em Coulomb, (C)] relativa à onda do H.

Para os demais eletrodos empregados neste trabalho, procedeu-se ao cálculo da densidade de corrente a partir das áreas geométricas medidas.

2.2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As técnicas de RMN de próton ^1H RMN e de carbono ^{13}C RMN são utilizadas para a análise de pureza dos líquidos iônicos e para acompanhamento das reações de síntese.

O equipamento utilizado nestas análises é um espectrômetro Varian VXR 300 que opera numa frequência de 300 MHz, à temperatura ambiente.

A preparação das amostras é feita sob atmosfera inerte em clorofórmio deuterado (CDCl_3).

2.2.2.4. Medidas de Condutividade

A medida de condutividade elétrica fornece uma idéia sobre a capacidade dos líquidos iônicos, puros ou em solução aquosa, de conduzir a corrente elétrica, o qual ocorre em função da natureza e quantidade de espécies iônicas presentes no meio líquido.

^[4] Sobrepotencial de deposição é a faixa de potencial, onde os eletrodos estão polarizados em um valor diferente do potencial termodinâmico (potencial de equilíbrio) para o correspondente “bulk” da substância.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

As medidas de condutividade são realizadas em um condutivímetro modelo DM 31 da marca Digimed, à temperatura ambiente. O volume de líquido iônico utilizado para esta medida é de 5,0 mL.

A condutividade do líquido iônico é medida após este composto ter ficado sob vácuo durante 4 horas. Para que a água residual proveniente do ar não interfira no resultado de condutividade, o LI seco é mantido sob argônio até o momento da medida. Para as demais medidas onde o líquido iônico estará saturado de água, procura-se mantê-lo em recipiente fechado, mas não necessariamente sob argônio.

2.3. Resultados e Discussão

Este capítulo é dedicado ao estudo dos líquidos iônicos, materiais que são empregados para a produção de hidrogênio (descrita no capítulo 3) e para a geração de energia, ou seja, como eletrólito em uma célula de combustível (descrita no capítulo 4). Cabe, portanto, aqui, apresentar a estrutura e propriedades dos líquidos iônicos relevantes aos estudos posteriores.

2.3.1. RMN ^1H e ^{13}C

Os líquidos iônicos estudados são sintetizados em laboratório e sua estrutura é comprovada por técnicas espectroscópicas. A Figura 2.8 mostra o espectro de RMN ^1H do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio no RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3).

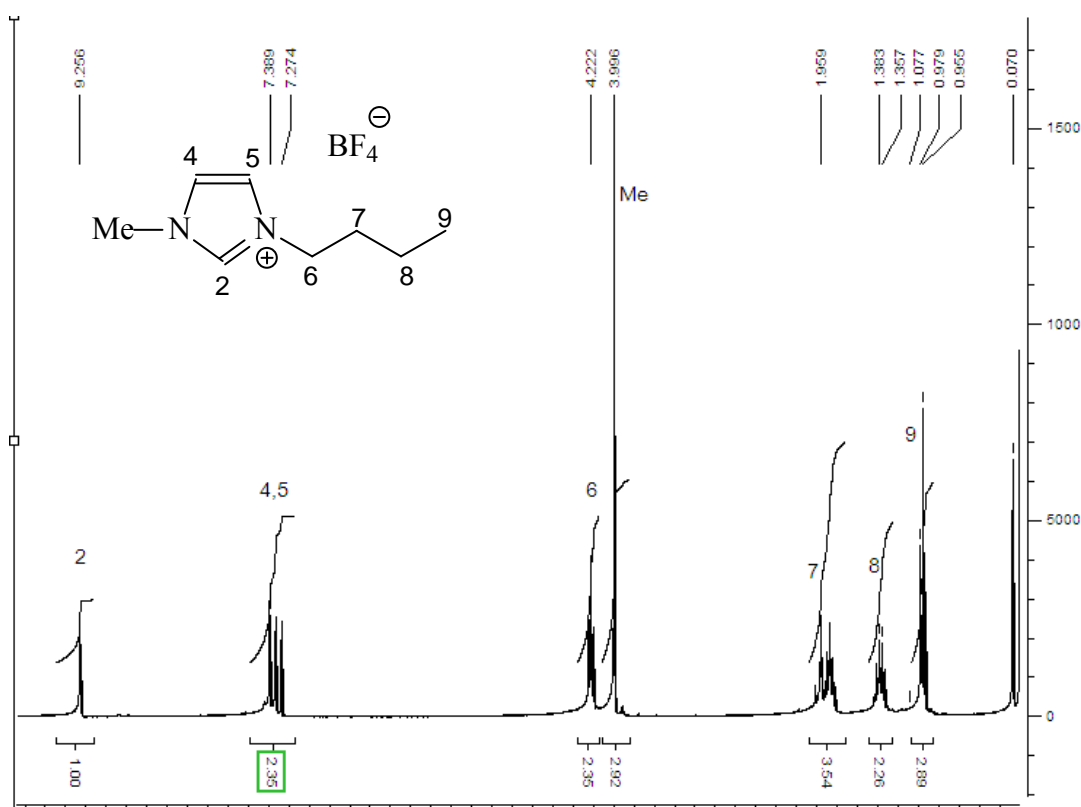


Figura 2.8. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMI. BF_4 .

Os picos observados neste espectro são:

d: 9,27 (s, 1H): 7,38 (d, 1H); 7,27 (d, 1H); 4,22 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz); 3,99 (s, 3H); 1,95 (m, 2H); 1,38 (m, 2H); 0,97 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz).

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C permitem evidenciar a pureza do líquido iônico sintetizado, pois alguns traços de impurezas provocariam o aparecimento de picos não pertencentes ao composto. Os espectros obtidos estão de acordo com os resultados descritos na literatura [2].

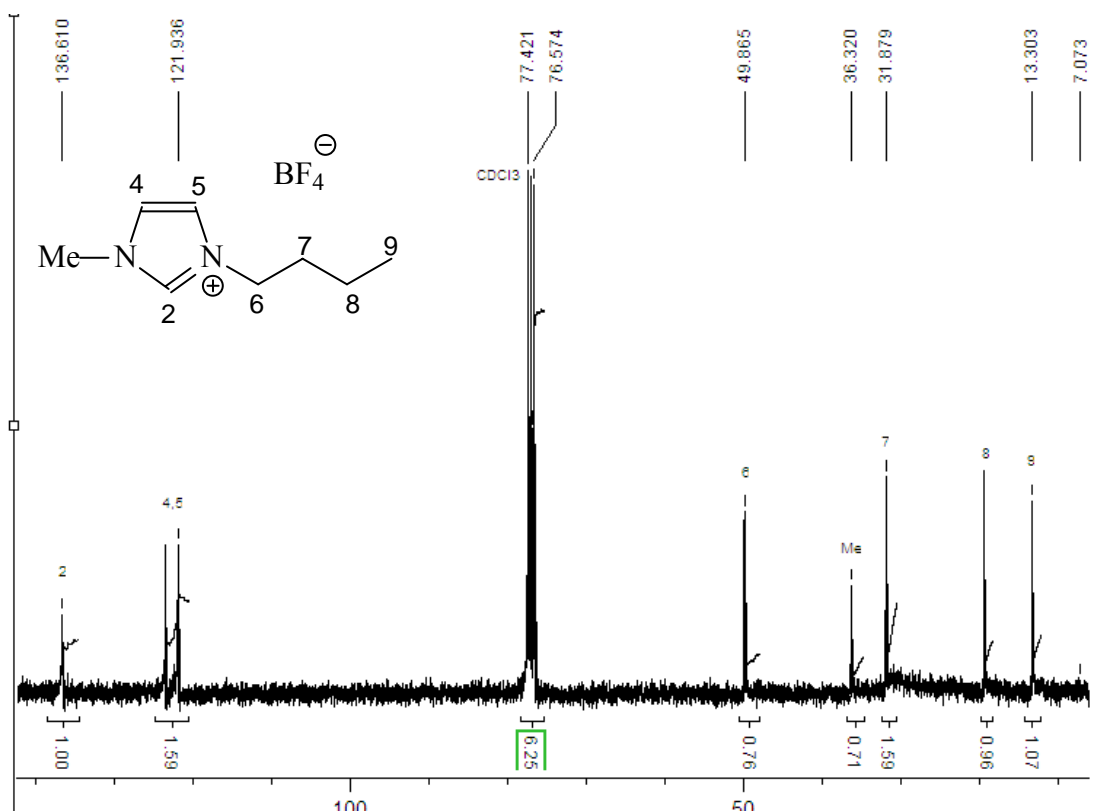


Figura 2.9. Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do BMI. BF_4 .

O RMN de ^{13}C apresenta picos (δ : 13,3, 19,5, 31,8, 36,3, 49,9, 121,9, 123,5 e 136,6) correspondentes aos carbonos da estrutura do líquido iônico.

2.3.2. Determinação da Área Ativa do Eletrodo de Platina

O eletrodo de platina usado para os ensaios eletroquímicos tem sua área ativa determinada em $1,29\text{ cm}^2$. Este valor foi calculado através da VC realizada em meio H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ utilizando como referência um eletrodo de calomelano $3,0\text{ mol L}^{-1}$ em KCl e platina como contra-eletrodo, conforme descrito anteriormente. Um voltamograma típico utilizado para a determinação de área está mostrado na Figura 2.10.

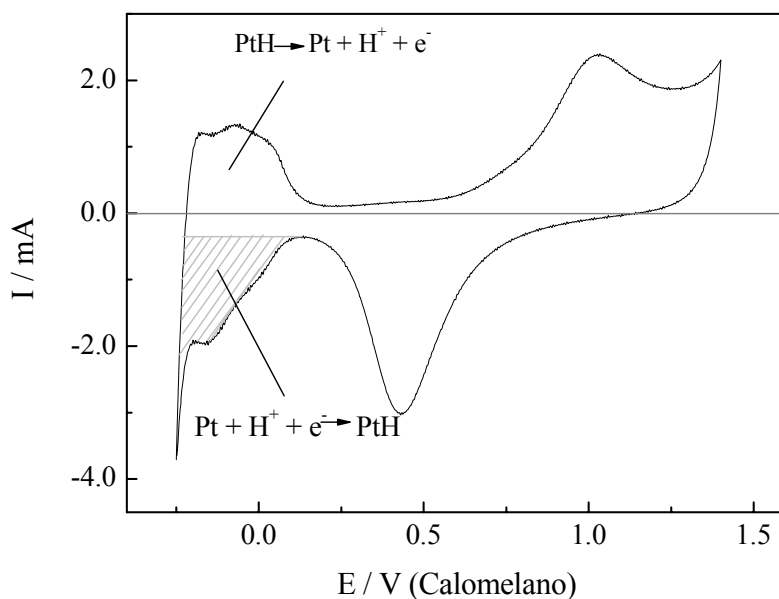


Figura 2.10. Voltamograma do eletrodo de trabalho Pt em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando Pt como contra-eletrodo e calomelano como referência. Velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} .

Considerando o início da onda de adsorção do H na platina como sendo no potencial de $0,14 \text{ V}$, calcula-se a variação da corrente em função do tempo (da parte hachurada) e se obtém o valor de carga, Q . Somente é considerada a parte hachurada que é referente à adsorção do H^+ , sendo que é desconsiderada a parte superior, referente à dupla camada elétrica do sistema. No caso da Figura 2.10, a área hachurada equivale a $270,9 \mu\text{C}$. Uma vez que, segundo a literatura, $210 \mu\text{C}$ equivalem ao recobrimento de $1,0 \text{ cm}^2$ da formação da monocamada de H_{ads} na superfície do eletrodo de platina [23]. Considerando os dados obtidos, pôde-se calcular a área real do eletrodo de platina utilizado neste trabalho, que é de $1,29 \text{ cm}^2$.

2.3.3. Medidas de Condutividade do Líquido Iônico

As medidas de condutividade obtidas do líquido iônico BMI.BF₄, puro e em solução aquosa, estão mostradas na Tabela 2.2.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Tabela 2.2. Condutividades do LI BMI.BF₄ puro e em solução aquosa. Sendo C a concentração, κ a condutividade e Λ a condutividade molar, à temperatura ambiente.

$C_{LI} / \text{vol.}\%$	$C_{LI} / \text{mol L}^{-1}$	$C_{H_2O} / \text{mol L}^{-1}$	$\kappa / \text{mS cm}^{-1}$	$\Lambda / \text{cm}^2 \text{ S mol}^{-1}$
100	5,35	0,00	3,61	0,67
99	5,30	0,55	6,14	1,16
95	5,08	2,74	14,2	2,80
90	4,82	5,50	25,7	5,33
80	4,28	11,10	37,4	8,74
70	3,74	16,64	42,9	11,47
60	3,21	22,19	45,1	14,05
50	2,67	27,75	45,5	17,04
40	2,14	33,30	44,2	20,65
30	1,61	38,86	42,0	26,09
20	1,07	44,40	36,9	34,49

A concentração molar da solução é calculada conforme as equações 2.2 e 2.3:

$$C_{LI} = \frac{m_{LI}}{\bar{M}_{LI} \cdot (V_T)} \quad (2.2)$$

$$C_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\bar{M}_{H_2O} \cdot (V_T)} \quad (2.3)$$

sendo C a concentração em mol por L, m a massa em gramas, \bar{M} a massa molar em gramas por mol e V_T o volume total da solução em L.

A condutividade molar é calculada de acordo com a concentração de líquido iônico na solução, entre eletrodos planos e paralelos com um afastamento de um centímetro, conforme demonstrado na equação 2.4:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \quad (2.4)$$

sendo κ a condutividade medida da solução, em S cm^{-1} , e C a concentração de líquido iônico na solução, em $\text{mol } 10^3 \text{ cm}^3$. A condutividade molar tem como unidade, $\text{cm}^2 \text{ S mol}^{-1}$. A

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

relação entre a condutividade molar e a concentração do LI foi avaliada conforme a equação de Kohlrausch, equação 2.5:

$$\Lambda = \Lambda_0 - s\sqrt{C} \quad (2.5)$$

onde s é uma constante e Λ a condutância molar.

A condutividade medida para o BMI.BF₄ puro, de 3,61 mS cm⁻¹, é compatível com a condutividade descrito na literatura, 3,5 mS cm⁻¹ [24], estando na mesma faixa dos LIs da família dos cátions tetralquilamônio, entre 0,1 e 5,0 mS cm⁻¹ [25].

Calculando o valor da condutância molar (Λ) do BMI.BF₄, o valor encontrado a partir das medidas realizadas é de 0,67 cm² S mol⁻¹, valor esse bastante próximo ao descrito na literatura, que é de 0,65 cm² S mol⁻¹ [25].

A análise da variação da condutividade com a concentração de BMI.BF₄ é extremamente interessante. Os valores de condutividade do BMI.BF₄ em solução aquosa aumentam até uma concentração de 50 vol.% de líquido iônico (correspondendo a uma concentração de 2,67 mol L⁻¹) e, a partir daí, decrescem com a adição contínua de água. Isto mostra que a adição de água ao LI, para baixas concentrações, promove sua dissociação, como seria esperado, conforme mostra a Figura 2.11.

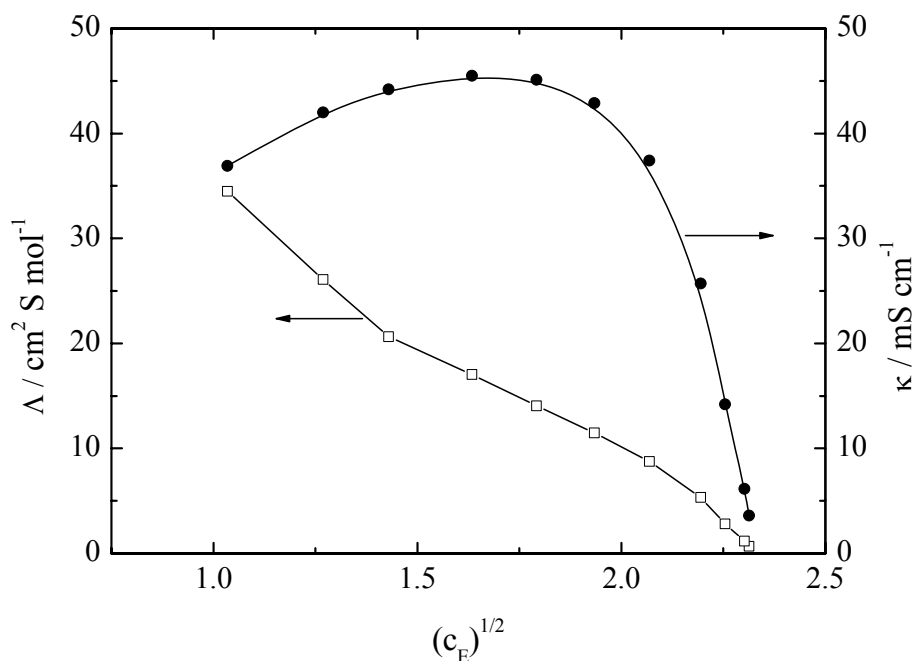


Figura 2.11. Condutividade e condutância equivalente do BMI.BF₄ puro e em solução aquosa, a 25°C.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Comparando os valores de condutância equivalentes do BMI.BF₄ em diversas concentrações de solução aquosa, o gráfico da Figura 2.11 possui um perfil intermediário de um eletrólito forte e um eletrólito fraco, conforme dados da literatura [26], condizendo com as propriedades deste líquido iônico.

O líquido iônico cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (amim.Cl) puro, segundo a literatura [27], possui uma condutividade de 4 mS cm⁻¹ e esta aumenta na presença de água, sendo de 8 mS cm⁻¹ em uma solução com 30 vol.% de água. À medida que esta solução é diluída, a condutividade aumenta alcançando o valor de 19,5 mS cm⁻¹ quando a solução possui 80 vol.% de água. Os valores de condutividade obtidos com o BMI.BF₄ são semelhantes aos determinados para o líquido iônico amim.Cl, quando puro, mas, quando a solução contém 30 vol.% de água, a condutividade com o BMI.BF₄ é quatro vezes maior do que a com o amim.Cl, em medidas feitas à temperatura ambiente.

2.3.4. Estudo do Líquido Iônico por Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica é utilizada para determinar a janela eletroquímica de estabilidade termodinâmica dos compostos, ou seja, a faixa de potencial que pode ser aplicado sem que o líquido iônico se decomponha, na superfície de um determinado eletrodo.

Os voltamogramas obtidos podem comprovar a estabilidade dos líquidos iônicos. A Figura 2.12 mostra um voltamograma cíclico do líquido iônico BMI.BF₄ obtido empregando-se eletrodos de platina e sua respectiva janela eletroquímica.

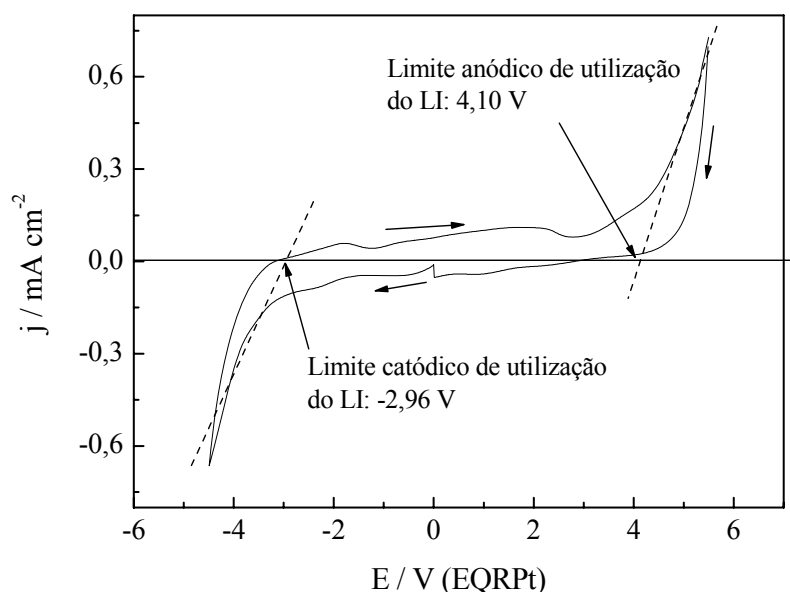


Figura 2.12. Voltamograma cíclico do eletrodo de platina no líquido iônico BMI.BF₄, a 100 mV s⁻¹ e temperatura ambiente.

O voltamograma da Figura 2.12 mostra que a janela eletroquímica do BMI.BF₄ é de -2,96 V a 4,10 V, correspondendo a uma janela de 7,06 V. A corrente observada nesta faixa de potencial corresponde à formação da dupla camada elétrica. Segundo a literatura [17], a janela eletroquímica de um eletrodo de carbono vítreo no BMI.BF₄ é de -2,0 V a 3,5 V e a de um eletrodo de platina, -1,5 V a 2,5 V. Portanto valor da janela eletroquímica com um eletrodo de platina é bem menor do que o determinado neste trabalho.

A curva apresentada na Figura 2.12 evidencia o aparecimento de um processo redox entre -3,0 V e -1,0 V, provavelmente associado com a redução do cátion imidazólio, sugerindo um sistema quase-reversível. Em seguida, observam-se correntes catódicas significativas, provavelmente associadas à adsorção com transferência de carga do cátion imidazólio. A varredura anódica evidencia um processo oxidativo em torno de 2,0 V, provavelmente associada à oxidação de alguma espécie formada em potenciais mais catódicos. A corrente anódica a partir de 4,0 V é provavelmente associada à oxidação de próprio líquido iônico.

O valor de potencial da janela eletroquímica é dependente do material de eletrodo utilizado. Isto pode ser provado pela Figura 2.13, onde estão representados os valores de

janela eletroquímica do BMI.BF₄ na presença dos eletrodos de níquel e aço inox AISI-ABNT 304.

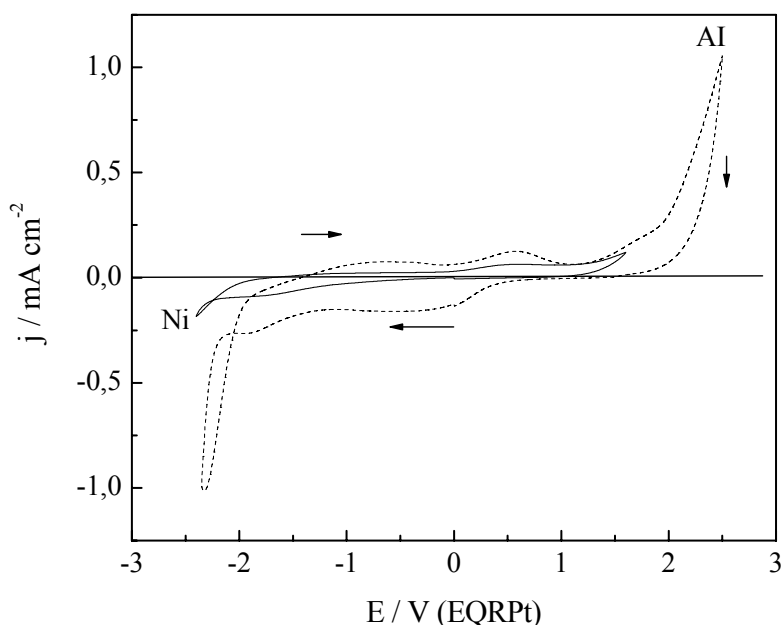


Figura 2.13. Voltamograma cíclico dos eletrodos de níquel e do aço-inoxidável em BMI.BF₄ “seco” a 100 mV s⁻¹ e, na temperatura ambiente (EQRPt).

Uma análise dos voltamogramas evidencia dois processos oxidativos sobre o eletrodo de aço inoxidável AISI-ABNT 304; o primeiro em torno de -0,82 V e o segundo em torno de 0,56 V, durante a varredura anódica. Podendo ser correspondente a estes, são observados dois picos de redução em -0,26 V e em -1,87 V durante a varredura catódica. Para o eletrodo de níquel, observa-se apenas um processo de oxidação durante a varredura anódica (0,45 V) e um processo de redução durante a varredura catódica (-1,86 V).

As janelas eletroquímicas para os eletrodos de níquel e aço inox AISI-ABNT 304 em BMIBF₄ são, -2,5 V a 1,5 V, e -1,92 V a 1,82 V, respectivamente. Estes valores são bem inferiores aos encontrados para o eletrodo de platina. Na literatura não existe evidência dos valores de janela eletroquímica dos eletrodos de níquel e aço inoxidável AISI-ABNT 304 em BMI.BF₄ para que possa ser feita uma comparação.

A presença de outra substância, como água no meio eletrólito, pode alterar a janela eletroquímica do líquido iônico, pois podem ocorrer reações paralelas.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Neste trabalho, os líquidos iônicos são utilizados puros ou em soluções aquosas. Para mostrar a influência da adição de água no LI, a Figura 2.14 apresenta um voltamograma cíclico do BMI.BF₄ puro e na presença de 1,0 vol.% de água.

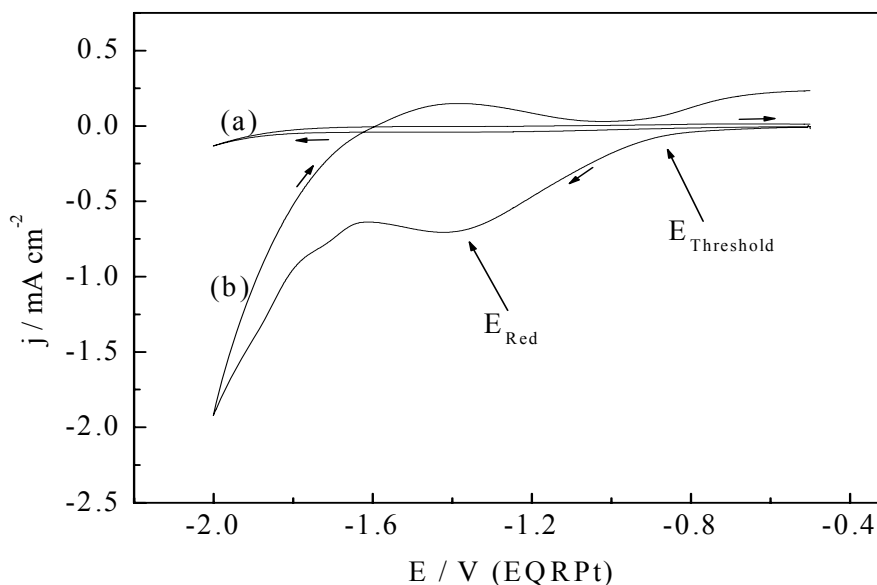


Figura 2.14. VCs do eletrodo de platina no BMI.BF₄ puro (a) e em solução com 1,0 vol.% de água (b), a 100 mV s^{-1} (EQRpt).

Os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em BMI.BF₄ puro e com a adição de água estão mostrados na Figuras 2.14, (a) e (b), respectivamente. A curva (a) mostra uma densidade de corrente (j), menor que $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, entre $-0,5$ e $-2,0 \text{ V}$. Este VC é característico do líquido iônico puro, compatível com artigos publicados anteriormente [17]. Este valor de corrente observado é basicamente devido à existência de água residual da síntese, em quantidades que se situam entre 70 e 200 ppm, conforme determinado por titulação de Karl Fischer, mesmo após o LI ter sido submetido à secagem sob vácuo durante uma noite.

A Figura 2.14 (b) mostra o VC do eletrodo de platina no BMI.BF₄ contendo 1,0 vol.% de água. A presença de água no líquido iônico resulta no aparecimento de uma corrente catódica de redução iniciando num potencial de $-0,9 \text{ V}$ e atingindo um máximo no potencial de $-1,4 \text{ V}$ (E_{red}). Esta onda pode ser atribuída à adsorção do próton no eletrodo de platina.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

O valor de densidade de corrente (j) a $-2,0$ V é 14 vezes maior do que a corrente observada com BMI.BF₄ puro, mostrando a capacidade do líquido iônico para ser utilizado como eletrólito para a produção de hidrogênio. O aumento da densidade de corrente do sistema é proporcional à adição de água no LI. Este comportamento ocorre com todos os electrocatalisadores utilizados.

Além do líquido iônico BMI.BF₄, o BMI.PF₆ também é estudado como eletrólito suporte para reações electroquímicas, assim, a Figura 2.15 mostra o VC deste composto.

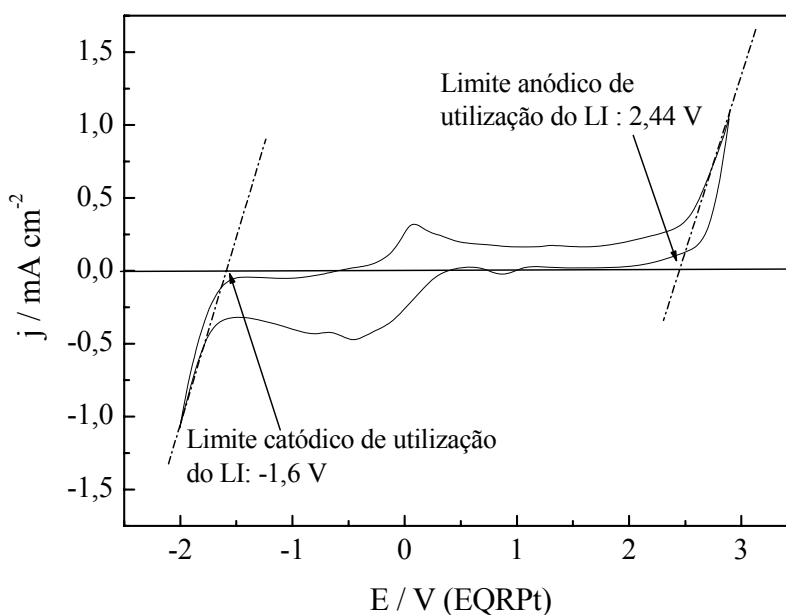


Figura 2.15. Voltamograma cíclico do eletrodo de platina no líquido iônico BMI.PF₆ a 100 mV s^{-1} e temperatura ambiente.

Considerando o voltamograma cíclico do líquido iônico BMI.PF₆, observa-se que a janela electroquímica da platina neste composto é de $4,04$ V. No entanto, observa-se um processo redox quase-reversível entre $-1,0$ V e $1,0$ V. As correntes observadas nos limites do intervalo de potencial, provavelmente estão relacionadas com a redução e/ou oxidação do líquido iônico. Quando o LI é submetido a uma diferença de potencial que esteja na faixa entre $-1,6$ V e $2,44$ V, este composto permanece estável e não se decompõe. Segundo a literatura [17], a janela electroquímica de um ultramicroeletrodo de platina no BMI.PF₆ é de $-2,0$ V a $3,0$ V. Os resultados de janela electroquímica apresentados neste trabalho estão de acordo com os dados previamente publicados.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

A presença de um pico na faixa de potencial próxima a $-0,4$ V mostra que existe uma pequena quantidade de água no BMI.PF₆. Este líquido iônico é parcialmente solúvel em água e, apesar de ter sido submetido à pressão reduzida, antes dos experimentos eletroquímicos, uma pequena quantidade de água residual ainda pode ser observada neste meio.

O efeito da adição de água no BMI.PF₆ não pôde ser estudado, pois a miscibilidade parcial deste composto em água provoca a formação de um sistema bifásico. Segundo a literatura, o BMI.PF₆ é miscível até um limite de 12,1 vol.% de água [15].

2.4. Conclusão

Os líquidos iônicos são compostos que possuem propriedades físico-químicas ideais para um eletrólito.

Os resultados deste trabalho mostram que o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) tem elevada estabilidade frente a diferentes eletrocatalisadores. Sua síntese alcança um alto rendimento além de que o produto obtido apresenta elevada pureza, conforme demonstrados pelos testes de RMN ¹H e ¹³C.

A alta densidade de corrente alcançada pelo BMI.BF₄ em solução aquosa torna possível a utilização deste líquido iônico como eletrólito suporte para reações de eletro-redução da água, resultados que serão mostrados no capítulo 3.

2.5. Referências Bibliográficas

- [1] Blomgren, G.E., Jones, S.D.; *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*; Hussey, C.L.; Wilkes, J.S.; Flengas, S.N.; Ito, Y. Eds.; 1990, 90, 379.
- [2] Dupont, J., Consorti, C.S., Suarez, P.A.Z., de Souza, R.F.; *Org. Synth.*, 2002, 79, 236.
- [3] Hagiwara, R., Ito, Y., *J. Fluorine Chem.*, 2000, 105, 221.
- [4] Wikes, J.S., Frye, J.S., Reynolds, G.F.; *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 3870.
- [5] Tait, S., Osteryoung, R.A.; *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 4352.
- [6] Dieter, M.K., Dymek Jr., C.J., Heimer, N.E., Rovang, J.W., Wilkes, J.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 2722.
- [7] Dymek Jr., C.J., Grossie, D.A., Fratini, A.V., Adams, W.W.; *J. Molec. Struct.*, 1989, 213, 25.
- [8] Avent, S.G., Chaloner, P.A., Day, M.P., Seddon, K.R., Welton, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1994, 3405.
- [9] Consorti, C.S., de Souza, R.F., Dupont, J., Suarez, P.A.Z.; *Quim. Nova*, 2001, 24(6), 830.
- [10] Dupont, J., de Souza, R.F., Suarez, P.A.Z.; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3667.
- [11] de Souza, R.F., Dupont, J., Dullius, J.E.L.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, 17, 48.
- [12] Visser, A.E., Swatloski, R.P., Reichert, W.M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis Jr., J.H., Rogers, R.D., *Chem. Commun.*, 2001, 135.
- [13] de Souza, R.F., Thiele, D., Monteiro, A.L., *J. Catal.*, 2006, 241, 232.
- [14] Abbot, A.P., Schiffrin, D.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 1453.
- [15] Eu, M., *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 2083.
- [16] Schröder, U., Wadhawan, J.D., Compton, R.G., Marken, F., Suarez, P.A.Z., Consorti, C.S., de Souza, R.F., Dupont, J., *New J. Chem.*, 2000, 24, 1009.
- [17] Suarez, P.A.Z., Selbach, V.M., Dullius, J.E.L., Einloft, S., Piatnicki, C.M.S., Azambuja, D.S., de Souza, R.F., Dupont, J., *Electrochim. Acta*, 1997, 42, 2533.
- [18] Galinski, M., Lewandowski, A., Stepniak, I., *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 5567.
- [19] Suarez, P.A.Z., Dullius, J.E.L., Einloft, S., de Souza, R.F., Dupont, J., *Polyhedron*, 1996, 15, 1217.

Capítulo 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

- [20] Chauvin, Y., Mussmann, L., Olivier, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, *34*, 2698.
- [21] Brett, A.M.O., Brett, C.M.A., “Electrochemistry: Principles, Methods and Applications”, Oxford University Press, 2ed, 1996, 174-198.
- [22] Bockris, J.O’M., Khan, S.U.M., *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press Ed., 1a Ed., 1993, 313.
- [23] Conway, B.E., Angerstein-Kozłowska, H., *Acc. Chem. Res.*, 1981, *14*, 49.
- [24] Nishida, T., Tashiro, Y., Yamamoto, M., *J. Fluorine Chem.*, 2003, *120*, 135.
- [25] Galinski, M., Lewandowski, A., Stepniak, I., *Electrochim. Acta*, 2006, *51*, 5567.
- [26] Pilla, L., *Físico-Química 2*, LTC Editora, Rio de Janeiro, 1980, 759.
- [27] Xu, H., Zhao, D., Xu, P., Liu, F., Gao, G., *J. Chem. Eng. Data*, 2005, *50*, 133.

3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA

Neste capítulo são tratados os aspectos da produção de hidrogênio utilizando a eletrólise da água, atualmente mais referida na literatura como reação de desprendimento de hidrogênio (HER). A síntese, caracterização e propriedades dos líquidos iônicos (LIs) utilizados como eletrólitos foram descritos no capítulo 2 e aqui são referenciados ou enviados às páginas onde tais temas são descritos, evitando-se a repetição de discussões ao longo do texto.

3.1. Introdução

A crescente escassez de combustíveis renováveis e o correspondente crescimento da emissão de poluentes no meio ambiente, provocado pela sua queima, fazem com que pesquisas de novos combustíveis e novos métodos para geração de energia limpa tenham se tornado estratégicos nos últimos anos.

Atualmente se instalou uma grande preocupação quanto ao futuro do nosso planeta devido aos problemas de poluição ambiental. As emissões de gases poluentes na atmosfera estão aumentando no decorrer do tempo, ocasionando graves conseqüências à saúde pública. Neste contexto, destaca-se a discussão do aquecimento global, conseqüência direta do acúmulo de CO₂ na atmosfera, (i) gera o efeito estufa, (ii) tem causado alterações brutais no clima do planeta e que pode levar, a longo prazo, até mesmo ao comprometimento de nossa existência.

Outro fator que deve ser considerado é o esgotamento dos combustíveis fósseis, os quais são amplamente utilizados sem serem renováveis. Sua escassez aumentará o preço dos combustíveis e afetará a economia de muitos países.

O hidrogênio tem-se revelado um portador de energia privilegiado, sendo que sua utilização como combustível pode ser efetuada tanto por métodos químicos quanto eletroquímicos. Nos processos químicos, utiliza-se hidrogênio do mesmo modo que se utiliza o gás natural ou a gasolina. Existem muitas máquinas à base de hidrogênio e outras estão sendo desenvolvidas. As células a combustível que convertem hidrogênio têm uma ampla vantagem sobre os motores à combustão interna, pois além de não emitirem gases poluentes possuem uma alta eficiência [1].

O reconhecimento da importância estratégica do hidrogênio já vem de longa data, conforme relatado em trabalhos clássicos [2]. O hidrogênio é adaptável à maior parte das tecnologias de utilização de energia existentes, sem modificações maiores, e é considerado como tendo a maior eficiência de conversão em energia, sendo a produção deste um tópico extremamente importante.

Diversos processos de obtenção de hidrogênio são conhecidos, devendo-se destacar sua produção [3]:

- (i) a partir do carvão, em elevadas temperaturas;

Capítulo 3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA

- (ii) por processos de reforma de combustíveis fósseis;
- (iii) a partir da queima anaeróbica de biomassa;
- (iv) pela decomposição da água em hidrogênio empregando algas que contêm hidrogenase, conhecido como biohidrogênio, ou ainda,
- (v) pela eletrólise da água. Este último método, também conhecido como processo eletroquímico, é conduzido em células eletrolíticas ou eletrolisadores, nos quais são produzidos hidrogênio e oxigênio.

Um esquema das diferentes fontes de energia utilizadas para a produção de hidrogênio, bem como de sua utilização, é apresentado na Figura 3.1. Esta Figura é proveniente de um encarte do CENEH (Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio). O CENEH desenvolve pesquisas na área de produção de hidrogênio e aplicação deste combustível.

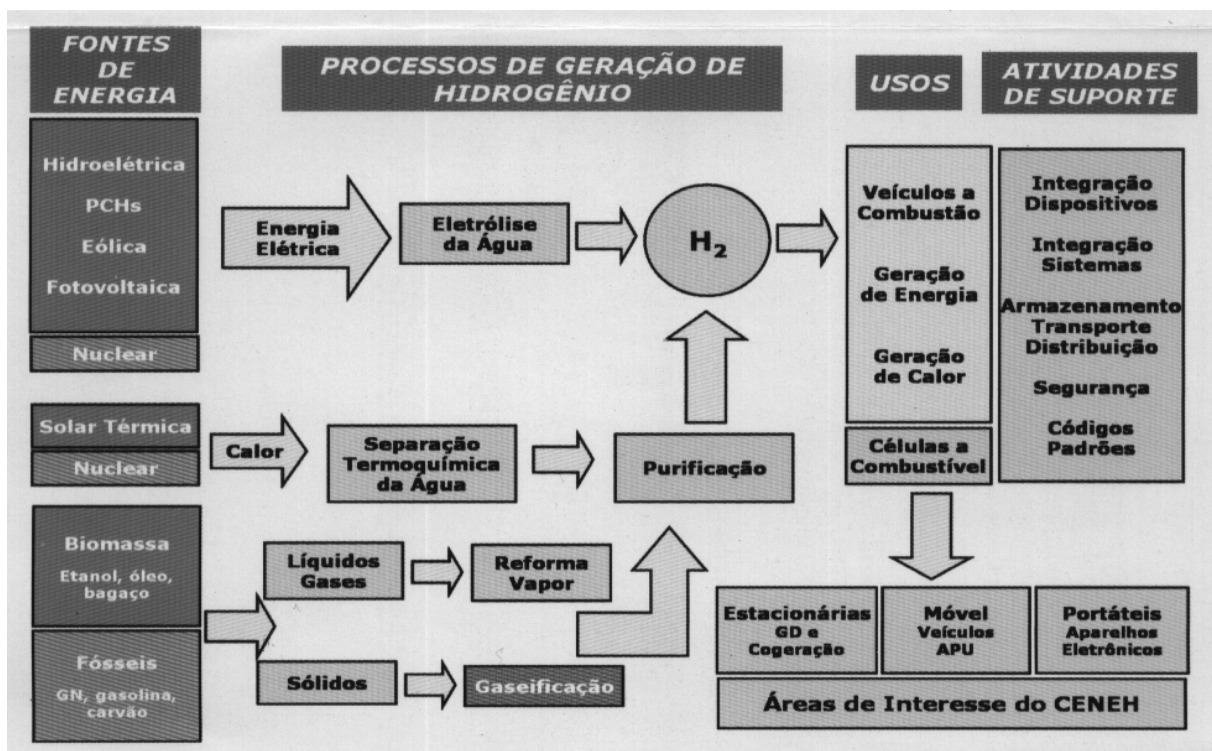
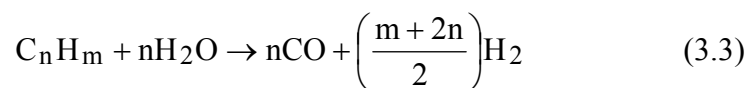


Figura 3.1. Esquema da produção de hidrogênio e sua utilização em células a combustível para geração de energia elétrica.

Capítulo 3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA

A Figura 3.1 mostra os meios através dos quais o hidrogênio pode ser produzido e seu emprego em sistemas móveis. Dos processos representados acima, o hidrogênio proveniente da reforma de hidrocarbonetos precisa de purificação para posterior utilização, ao contrário do proveniente da eletrólise da água, que é um hidrogênio puro.

A grande parte do hidrogênio produzido atualmente é proveniente de reforma de hidrocarbonetos a uma temperatura entre 800 e 900°C. As reações de síntese do hidrogênio, *via* reforma de hidrocarbonetos, são descritas por Rostrup-Nielsen et al.[4]:



A produção de hidrogênio por reforma, em larga escala, exige um sistema de separação de gases e de eliminação das impurezas deste gás, pois são produzidos CO e CO₂, não apenas como subprodutos, mas em quantidades importantes, gerando um custo adicional de processo bastante elevado. Também merece destaque o fato de que a vida útil dos catalisadores empregados para a geração de energia nas células a combustível depende, intrinsecamente, da qualidade do H₂ empregado, em particular, da quantidade de CO nele presente. Assim, grandes esforços têm sido realizados com a finalidade de encontrar um sistema de captura de CO₂ do hidrogênio [4]. Além da poluição ambiental decorrente da reforma de hidrocarbonetos para a síntese de hidrogênio, os contaminantes CO e CO₂ são venenos catalíticos para o sistema de geração de energia em células a combustível [5] ou a formação de uma camada de carbonato na superfície do eletrodo, quando se utiliza um eletrólito alcalino [6].

A eletrólise da água consiste na quebra da molécula da água em hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio assim produzido é um gás puro. Para que esta quebra seja possível, é necessário o fornecimento de energia ao sistema de eletrólise. Um meio condutor (eletrólito) deve estar presente para fazer o contato elétrico entre os eletrodos (eletrocatalisadores) e a reação ocorrer com alta densidade de corrente. O sistema de eletrólise da água já foi testado com vários eletrólitos e eletrocatalisadores. O eletrólito convencional é uma solução de KOH 30 wt.% num sistema que opera na temperatura entre 28 e 77°C [7], porém NaOH 0,5 mol L⁻¹ à

Capítulo 3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA

temperatura ambiente também é utilizado [8]. Além dos eletrólitos alcalinos, existem outros meios que já foram testados: o sólido [9], o de membrana polimérica [10] e o Na_2SO_4 1 mol L^{-1} [11]. Apesar do hidrogênio produzido por eletrólise ser de alta pureza, a maioria dos meios condutores é corrosiva e opera numa temperatura em torno de 80°C [12].

Para aprimorar o sistema de eletrólise da água, vários estudos têm sido realizados com a finalidade de melhorar o desempenho do sistema e diminuir seu custo ao utilizar materiais alternativos [13-17].

Pelo exposto, pode-se concluir que, dentre as várias tecnologias que foram desenvolvidas para aumentar a eficiência energética da eletrólise da água, descritas até o momento, todas apresentam vantagens e desvantagens, sendo sua aplicação um trabalho de contrabalançar cada componente associada à escolha efetuada.

Neste capítulo será demonstrada a utilização de um novo eletrólito para a produção de hidrogênio *via* eletrólise da água e o emprego de materiais alternativos como eletrocatalisadores buscando alcançar um sistema eficiente e economicamente viável.

3.2. Parte Experimental

Os líquidos iônicos utilizados como eletrólitos para a produção de hidrogênio, *via* eletrólise da água, são sintetizados conforme descrito no capítulo 2, item 2.2.1.

Os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) são empregados, neste trabalho, como eletrólitos para a eletrólise da água. As soluções utilizadas nos experimentos são preparadas com água ultrapura com condutividade de 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (proveniente de um equipamento Easypure LF da marca Barnstead) e têm suas concentrações expressas como relação entre o volume de líquido iônico utilizado e o volume da solução obtida, expressa em vol.% de líquido iônico em água. As concentrações das soluções com líquido iônico variam desde 99 vol.% até 1,0 vol.% em água.

As células utilizadas para eletrólise da água podem ter os mais diversos desenhos, dependendo do que se deseja estudar.

A primeira célula utilizada neste trabalho, apresentada na Figura 3.2, possui quatro orifícios na tampa da célula para que o arranjo com os três eletrodos, o de trabalho, referência e o contra eletrodo, sejam dispostos no sistema. O quarto orifício serve como um escape para os gases produzidos.



Figura 3.2. Célula utilizada para os testes iniciais de eletrólise da água.

Havendo a necessidade de separação do hidrogênio e do oxigênio provenientes da reação de eletrólise emprega-se outra configuração célula eletrolítica, sendo um exemplo típico aquela mostrada na Figura 3.3.

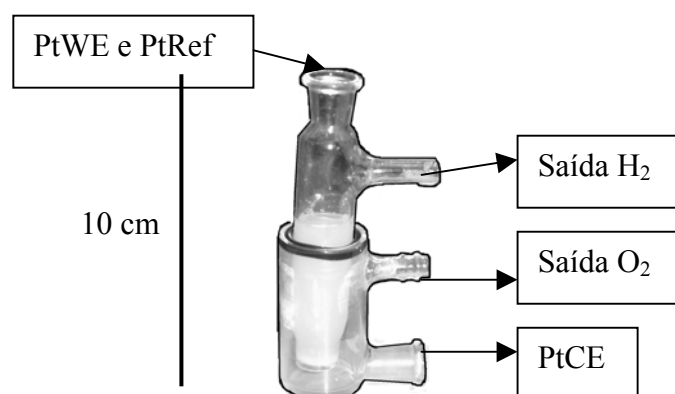


Figura 3.3. Célula eletroquímica para a eletrólise da água e separação dos gases produzidos na reação. Sendo PtWE o eletrodo de trabalho de platina, PtRef o eletrodo de referência de platina e PtCE o contra eletrodo de platina.

A célula eletrolítica representada na Figura 3.3 proporciona a separação dos gases formados na HER (reação de desprendimento de hidrogênio – *hydrogen evolution reaction*), porém seu arranjo necessita de uma vedação muito eficiente, difícil de ser garantida ao longo dos experimentos. A diferença de pressão dentro da célula, provocada pela produção dos gases, faz com que o eletrólito se desloque para a parte inferior e varie a área exposta do eletrodo de trabalho, razão pela qual esta célula foi abandonada ao longo do estudo.

Um terceiro sistema testado na eletrólise da água consiste em uma célula eletroquímica em forma de U com saída dos gases hidrogênio e oxigênio produzidos, conforme mostrado na Figura 3.4. A capacidade total nesta célula é de 25 mL, porém o volume eletrólito usado é de 10 mL, sendo este LI puro ou sua solução aquosa. A célula é equipada com um eletrodo de trabalho de platina (PtWE), um eletrodo quase-referência de platina (EQRPt = PtRef) e um eletrodo auxiliar de platina-irídio (90/10) (PtCE). Esta célula é ligada a um sistema de bureta de gases, pois assim os gases produzidos podem ser medidos e a eficiência do sistema pode ser calculada.

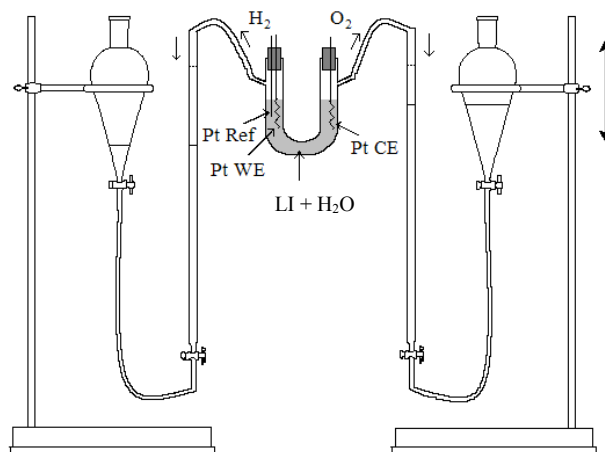


Figura 3.4. Esquema usado para a produção de H₂ pela eletrólise da água com medida do volume dos gases produzidos através de buretas de gás.

Este sistema é utilizado para diversos estudos, incluindo o estudo do efeito da temperatura durante a eletrólise da água em meio líquido iônico, para o qual a célula é envolvida por uma camisa de vidro ligada a um banho termostático.

Como o sistema da Figura 3.4 depende de ajuste contínuo do nível das pês, permitindo a leitura de volume de gás produzido, este trabalho manual pode interferir na precisão dos resultados, assim, outra célula eletrolítica é testada. O último sistema testado para a eletrólise da água consiste em uma célula de Hofmann, onde os gases são coletados dentro da própria célula e, assim, diminui o erro associado à leitura do volume de gás produzido, conforme mostra a Figura 3.5.

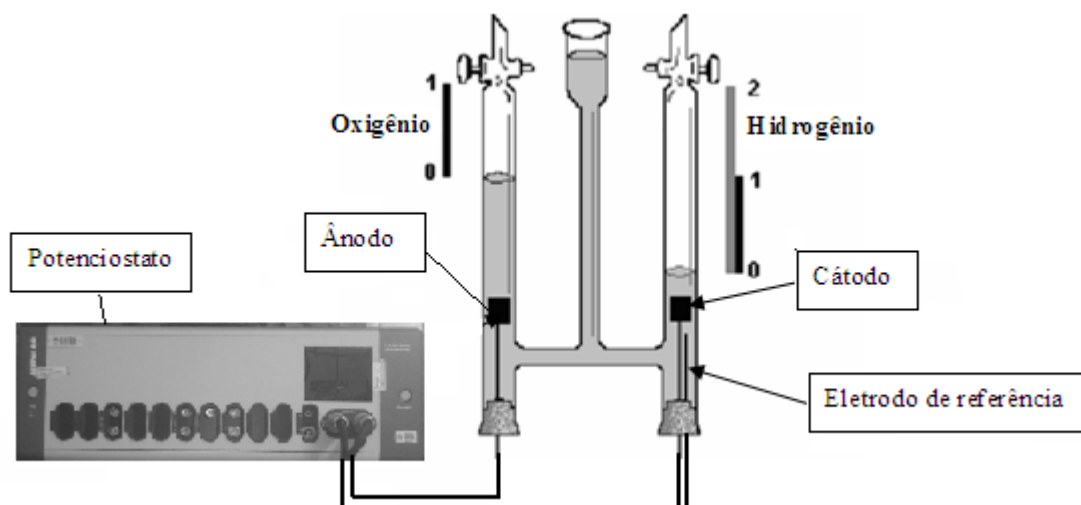


Figura 3.5. Sistema empregado para eletrólise da água utilizando uma Célula de Hofmann.

Qualquer que seja a célula eletrolítica testada, esta tem seu conjunto de eletrodos ligados a uma fonte de energia, no caso o potenciostato, para que a eletrólise da água possa ocorrer.

Os materiais de construção dos eletrodos são:

- fio de platina fornecido por SR Produtos para laboratório,
- aço carbono ABNT 1005 fornecido por SR Produtos para laboratório (composição especificada pelo fabricante: C: 0,05; Mn: 0,227; S: 0,0005 e Cr: 2,34 wt %),
- aço inox AISI-ABNT 304 doado pela Metalúrgica Herfe (composição especificada pelo fabricante: C: 0,08; Cr: 18-20; Ni: 8-10; Mn: 2,0; Si: 1,0; S: 0,03 e P: 0.04 wt %),
- e níquel fornecido por Carlo Erba, (composição especificada pelo fabricante: 99, 5 wt%).

A área dos eletrodos é calculada geometricamente, pelas dimensões de cada eletrodo empregado (aço carbono: $0,61 \text{ cm}^2$, aço inox 304: $0,96 \text{ cm}^2$, níquel: $0,78 \text{ cm}^2$), exceto no caso do eletrodo de platina cujo valor de área geométrica determinada é $1,29 \text{ cm}^2$, confirmada pelo cálculo da monocamada formada pela adsorção de hidrogênio de acordo com métodos publicados [18], conforme descrito no capítulo 2, item 2.2.2.2.

3.2.1. Técnicas de Caracterização e Análise

Diferentes técnicas analíticas são empregadas para o estudo da eletrólise da água em meio líquido iônico. As técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho são: a cronoamperometria, a voltametria de varredura linear e, dentre as demais técnicas de caracterização, destaca-se a microscopia eletrônica de varredura.

Antes dos experimentos de eletroquímicos a superfície dos eletrodos foi polida com uma lixa de granulometria 2000 a seco, lavada com acetona e posteriormente seca.

3.2.1.1. Cronoamperometria

A técnica de cronoamperometria consiste na aplicação de uma diferença de potencial no sistema durante um determinado tempo, resultando na passagem de uma corrente. Esta corrente depende da diferença de potencial aplicada ao sistema, à concentração do eletrólito e à área do eletrodo de trabalho. Assim, todos os valores de corrente obtidos são expressos na

forma de densidade de corrente, ou seja, o valor da corrente dividido pelo valor da área exposta do eletrodo,

$$j(Acm^{-2}) = \frac{i(A)}{A(cm^{-2})} \quad (3.4)$$

onde j é a densidade de corrente, em ampères por centímetro quadrado ($A\ cm^{-2}$), i é a corrente que atravessa o sistema, em ampères, e A é a área exposta do eletrodo de trabalho, em cm^2 .

Os ensaios cronoamperométricos são realizados, neste trabalho, com duração típica de 1 hora. A diferença de potencial é aplicada, entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, com o auxílio de um potenciostato PGSTAT30 da marca Autolab, mostrado na Figura 2.4, e são realizados experimentos em triplicata com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos dados.

3.2.1.2. Voltametria de Varredura Linear – Curvas de Tafel

A voltametria de varredura linear é uma técnica semelhante à voltametria cíclica descrita no capítulo 2 item 2.2.1.1., porém, como seu nome indica, a varredura de potencial é linear, sendo aplicada numa faixa de potencial pré-determinada e empregando uma baixa velocidade de varredura, não retornando ao valor de potencial inicial.

Esta técnica tem por finalidade obter diagramas conhecidos como curvas de Tafel. As curvas de Tafel têm por objetivo a determinação da densidade de corrente de troca do sistema bem como os parâmetros de Tafel. A corrente de troca é a corrente observada quando o sistema está em equilíbrio, ou seja, quando as constantes de velocidade das reações de redução e oxidação do sistema têm o mesmo valor. Para a determinação da densidade de corrente de troca o valor da corrente é dividido pelo valor da área do eletrodo.

Do voltamograma obtido, contendo as densidades de corrente e a faixa de potencial, obtém-se a curva de Tafel, que é a representação gráfica do logaritmo da densidade de corrente versus o potencial aplicado. Neste gráfico, são traçadas retas referentes às correntes catódicas e anódicas, e o ponto de intersecção das retas é o valor da densidade de corrente de troca, conforme mostra a Figura 3.6. As inclinações destas retas, β_c a catódica e β_a a anódica,

com valores expressos em volts por década ($V \text{ dec}^{-1}$)⁵, correspondem às quantidades de energia necessária para polarizar o eletrodo negativamente ou positivamente para que uma reação catódica ou anódica aconteça. No caso deste trabalho, trata-se da reação de equilíbrio envolvendo a adsorção do próton:

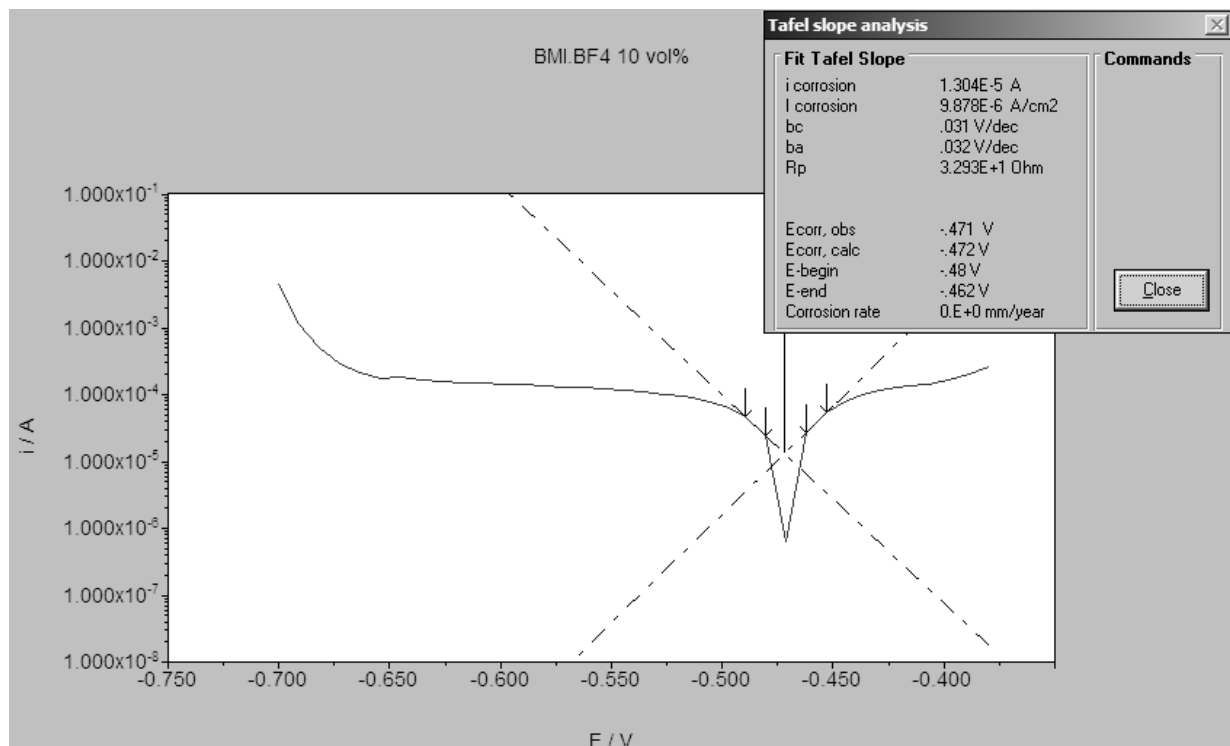
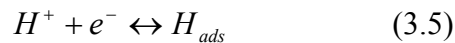


Figura 3.6. Curva de Tafel de uma solução aquosa contendo BMI.BF₄ 10 vol.% na presença do eletrodo de aço carbono com área de 1,32 cm² (EQRPt).

3.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Utiliza-se a microscopia eletrônica de varredura para estudar a superfície dos eletrodos empregados na HER. Portanto, é utilizado um microscópio eletrônico de varredura – SEM (JEOL – JSM 6060) com voltagem de aceleração de 20 kV e uma magnitude de 120. A análise da superfície química do eletrodo é realizada com um espectroscópio eletrônico de difração acoplado a um equipamento SEM.

⁵ A linha traçada na curva de Tafel, para a determinação da densidade de corrente de troca, deve ser uma reta ao menos ao longo de uma série de dez unidades na escala de log *i* (neste contexto, uma série de dez implica na mudança de densidade de corrente no fator de dez, isto é, a diferença de 1 em log *i*).

3.2.2.4. Cálculo de eficiência do sistema de eletrólise da água

O desempenho do sistema varia conforme o eletrodo utilizado na reação de desprendimento de hidrogênio (HER).

Este desempenho do sistema é medido pela eficiência Faradaica (η), calculada a partir dos dados de carga consumida pelo sistema (Q) e do volume de hidrogênio produzido e medido no compartimento catódico durante a reação eletroquímica ($V_{H_2}^R$). A carga é determinada dividindo-se a densidade de corrente do sistema pelo do tempo, ou seja, $Q=j.t$, sendo j a densidade de corrente em $A\text{ cm}^{-2}$ e t o tempo em segundos. A eficiência é calculada como sendo a razão entre a quantidade de hidrogênio produzido e a quantidade de hidrogênio teoricamente produzido, calculada através da carga consumida durante o experimento, sendo expressa por:

$$\eta\% = \frac{V_{H_2}^R}{V_{H_2}^T} \times 100 \quad (3.6)$$

onde $V_{H_2}^R$ é o volume de hidrogênio medido diretamente no equipamento e $V_{H_2}^T$ é o volume de hidrogênio teórico calculado pelo valor de carga através de

$$V_{H_2}^T = \frac{Q}{2F} \frac{RT}{P} \quad (3.7)$$

Diferentes fatores podem afetar a eficiência da reação de desprendimento de hidrogênio, sendo os mais comuns a ocorrência de reações paralelas e a geração de calor, que podem consumir energia e diminuir a eficiência total do sistema.

Alguns modelos de células utilizados neste trabalho, Figuras 3.2 e 3.3, não possibilitam a total vedação do sistema e, conseqüentemente, a eficiência não pode ser calculada de maneira confiável, razão pela qual tais modelos foram abandonados, passando-se a utilizar os modelos com possibilidades de obtenção de dados mais fidedignos.

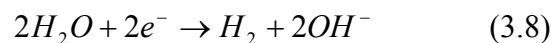
3.3. Resultados e Discussão

Os experimentos de eletrólise da água descritos neste capítulo são realizados empregando as células eletrolíticas apresentadas nas Figuras 3.4 e 3.5, dependendo dos estudos efetuados.

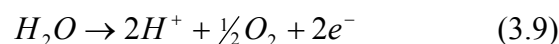
O estudo de eletrólise da água em meio líquido iônico é realizado na presença de electrocatalisadores de platina, aço carbono ABNT 1005, aço inox AISI-ABNT 304 e níquel, em diversas concentrações do eletrólito, diferentes potenciais aplicados no sistema e diferentes temperaturas.

Para uma melhor discussão do sistema de eletrólise da água aqui estudado, é conveniente partir das reações que ocorrem em cada compartimento da célula eletrolítica. Medidas de pH, realizadas antes e durante a eletrólise, comprovam que as reações nos compartimentos catódico e anódico são:

- catódico: compartimento onde ocorre a redução da molécula de água no eletrodo de trabalho, formando hidrogênio gasoso:



- anódico: compartimento onde oxigênio gasoso é produzido:



Durante a eletrólise, o pH da solução aquosa presente no compartimento anódico baixa, atingindo, neste sistema, pH 2,0 enquanto no compartimento catódico o pH sobe, atingindo pH 12,0. Estes valores servem de prova de que as reações de transferência de carga (3.8) e (3.9) estão de fato ocorrendo.

No lado catódico está ocorrendo a redução do próton gerando hidrogênio, o que leva a uma deficiência protônica no meio, ocasionando o aumento do valor de pH, que se torna fortemente básico por dificuldades de difusão entre os lados da célula. No lado anódico onde ocorrem reações de oxidação se acumulam prótons, elevando a acidez do meio. Pode-se observar tal diferença de pH durante a reação de eletrólise da água, porém, ao final do experimento, o eletrólito é misturado e seu pH atinge a neutralidade.

3.3.1. Estudo dos líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆ na eletrólise da água

O estudo voltamétrico dos líquidos iônicos apresentado no capítulo 2, item 2.3.4, mostra o perfil de cada líquido iônico (LI) e fornece uma noção prévia de seus empregos como eletrólitos.

O BMI.PF₆ por ser um líquido iônico pouco miscível em água (sendo saturado com 12 wt% de água), não é um bom eletrólito para este sistema [19]. Em contraste, o BMI.BF₄ tem a capacidade de promover a eletrólise da água quando aplicada uma diferença de potencial de -0,9 V entre os eletrodos.

A cronoamperometria destes dois líquidos iônicos é mostrada na Figura 3.7.

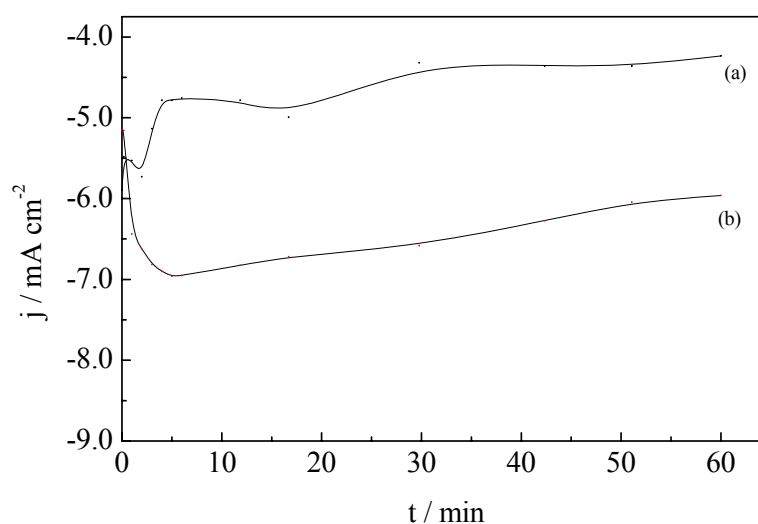


Figura 3.7. Cronoamperograma realizado com um eletrodo de platina a -1,7 V (EQRPt) em soluções dos LIs BMI.PF₆ (a) e BMI.BF₄ (b), ambos em concentração 99 vol.% em água.

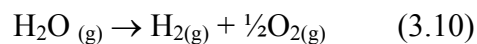
As curvas cronoamperométricas (CA) da Figura 3.7 são obtidas em um experimento com duração total de 60 minutos, mostrando que depois de um período de estabilização, de cerca de 5 minutos, o processo de desprendimento de hidrogênio é razoavelmente estável. Este período de estabilização é explicado como sendo uma consequência da estabilização da superfície dos eletrodos. A estabilidade da corrente catódica sugere que nestas condições não existe a ocorrência significativa de reações paralelas, as quais poderiam ocupar os sítios ativos da superfície do eletrodo.

É notável que a eletrólise com uma solução aquosa de BMI.BF₄ mostre densidades de corrente 30% maiores que as observadas com BMI.PF₆. Esta diferença pode ser explicada pelos valores de coeficiente de difusão de ambos os líquidos iônicos, conforme apresentado no estudo de Marken et al., mostrando que, em soluções aquosas, o BMI.BF₄ possui um coeficiente de difusão quase quatro vezes maior que o BMI.PF₆ [19].

Como o líquido iônico BMI.BF₄ apresenta melhores resultados como eletrólito para eletrólise da água, todos os estudos posteriores são realizados com este composto.

3.3.2. Determinação do melhor potencial de trabalho para a eletrólise da água em LI

A eletrólise da água segue a reação global:



Em condições padrão (1 bar, 25 °C), a dissociação da molécula de água no estado vapor ocorre com o consumo de 241 kJ mol⁻¹, energia líquida envolvida nas reações no cátodo e no ânodo, respectivamente equações 3.8 e 3.9.

O balanço das reações, consolidado na equação 3.10, e seu tratamento termodinâmico leva à relação entre a energia livre e o potencial, conforme:

$$\Delta G^0 = 2FU_0^0 \quad (3.11)$$

sendo F a constante de Faraday. Desta forma, calcula-se a voltagem teórica de decomposição da água por eletrólise (em sistemas líquidos) a 25°C e 1 bar, com $\Delta G_{298\text{ K}} = 237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, que dá um valor de $U_0 = 1,23 \text{ V}$ [20].

Considerando o potencial teórico para a decomposição da molécula de água, um estudo sobre a quantidade de energia necessária para que hidrogênio possa ser produzido em meio líquido iônico é realizado, lembrando que as propriedades físico-químicas de cada eletrólito influenciam neste potencial.

Este trabalho mostra que em meio líquido iônico BMI.BF₄ a eletrólise da água ocorre desde que um potencial de -0,9 V é aplicado no sistema. A Figura 3.8 mostra a dependência da carga consumida (Q) no cátodo com o potencial durante uma eletrólise de 60 min.

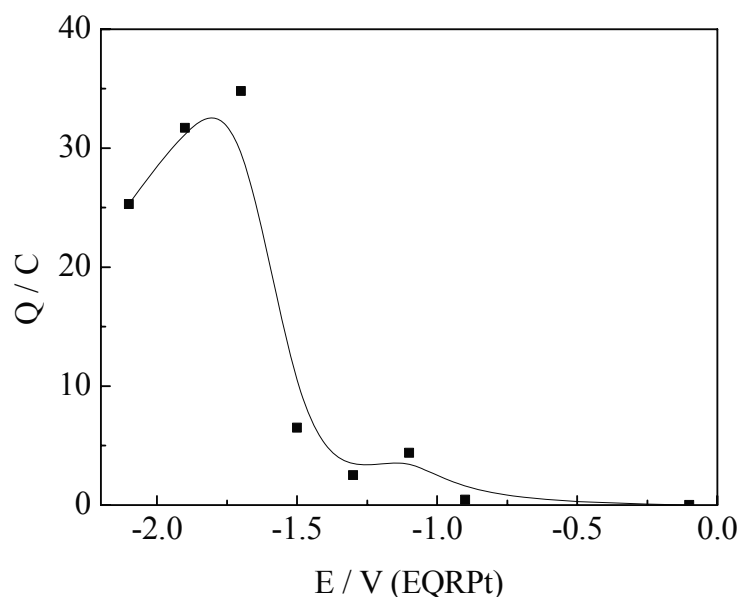


Figura 3.8. Dependência da carga consumida durante 60 min com o potencial aplicado no cátodo durante a redução da água de uma solução contendo 70 vol.% de BMI.BF₄ em água, à temperatura ambiente.

Observa-se na Figura 3.8 que para potenciais de eletrólise baixos ($|E| < 1,4$ V) a carga (Q) é muito baixa. Um aumento da carga é observado a partir de -1,5 V, alcançando um valor máximo a -1,7 V, o qual é o potencial escolhido para a realização dos experimentos de eletrólise da água neste estudo.

Normalmente a produção de hidrogênio deveria aumentar com o aumento da diferença de potencial aplicado ao sistema, porém em potenciais catódicos superiores a -1,7 V observa-se um decréscimo. A explicação proposta para tal observação é de que a partir deste potencial ocorre uma competição pelos sítios ativos do eletrodo e o esgotamento das espécies reativas ou limitação por transporte de massa. Este fenômeno já é indicado pela alta densidade de corrente observada no início da eletrólise, seguida de uma diminuição progressiva da mesma, conforme mostra a Figura 3.7.

3.3.3. Efeito da temperatura do sistema de eletrólise da água

A eletrólise da água, empregando um eletrólito convencional como o KOH, costuma ser realizada numa temperatura em torno de 80°C. Assim sendo, deve-se estudar o efeito da

temperatura sobre o desempenho do sistema, correndo o risco de se afastar do objetivo inicial deste trabalho, que pretende viabilizar a operação à temperatura ambiente, mas apenas de modo a poder efetuar a comparação pertinente do desempenho destes sistemas.

A influência da temperatura no sistema para a produção de hidrogênio com eletrodo de platina, em meio aquoso com BMI.BF₄ 30 vol.% a -1,7 V (EQRPt), está mostrada na Figura 3.9. Este estudo é realizado empregando a célula mostrada na Figura 3.4.

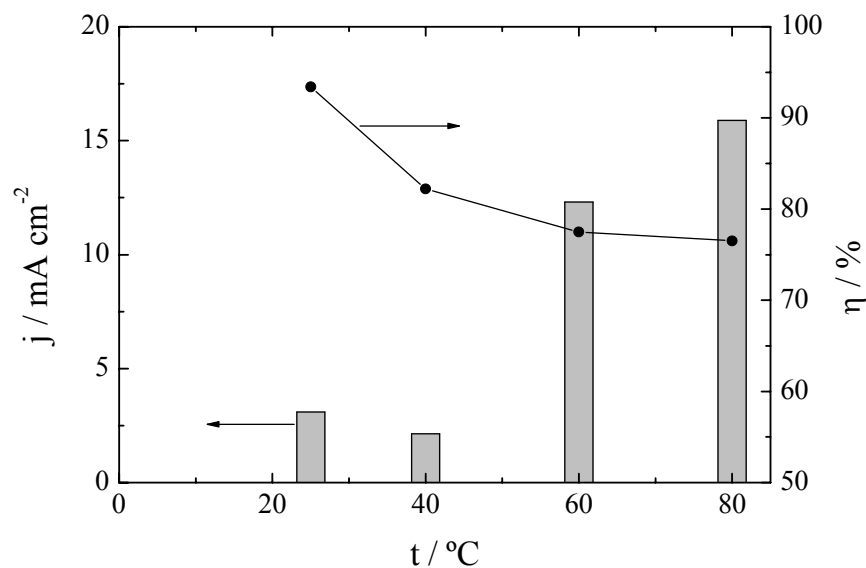


Figura 3.9. Dependência da corrente catódica (barras) e da eficiência (pontos) com a temperatura de eletrólise com eletrodo de platina usando uma solução aquosa de BMI.BF₄ 30 vol.% a -1,7 V (EQRPt).

Um aumento da temperatura do sistema de 25 para 80°C resulta num aumento da densidade de corrente, que quadruplica, passando de 0,04 para 0,16 mA cm⁻², mas com uma diminuição da eficiência, que cai de 95% para menos de 80%.

O aumento da densidade de corrente com a temperatura pode ser explicado pelo aumento da difusão das espécies iônicas, associado com a diminuição da viscosidade e aumento da condutividade da solução. Os efeitos contrários do aumento da temperatura sobre a eficiência e a densidade de corrente fazem com que a escolha da temperatura dependa deste balanço entre a alta eficiência e a alta densidade de corrente. Na faixa de 60-80°C o processo

eletroquímico é mais rápido e a eficiência é maior que 75%, sendo esta, provavelmente, a melhor condição de trabalho.

3.3.4. Efeito da concentração do eletrólito na presença de diversos eletrocatalisadores

A produção de hidrogênio *via* eletrólise da água é realizada na presença de três concentrações de líquido iônico, 1, 10 e 30 vol.%, e são testados eletrodos construídos em platina, aço carbono, aço inox e níquel.

Experimentos cronoamperométricos são realizados com o eletrodo de trabalho polarizado catodicamente, durante 60 min, a diferentes potenciais, já que o melhor potencial de redução da água pode variar conforme o eletrocatalisador utilizado. Neste trabalho o potencial de redução empregado é de -1,5 V, -1,7 V, -1,9 V e -2,0 V (EQRPt). Os resultados apresentados na Tabela 3.1 mostram que a densidade de corrente catódica varia com o potencial de redução, com a concentração de líquido iônico e com o material do eletrodo.

Tabela 3.1. Densidade de corrente catódica obtida na eletrólise da água na presença de diferentes concentrações de BMI.BF₄, eletrocatalisadores e potenciais catódicos.*

E /V (EQRPt)	C _{IL} * / vol.%	j / (mA cm ⁻²)			
		Pt	AC	AI	Ni
-1,5	1	9,0	6,5	2,3	2,0
	10	19	20	4,0	7,0
	30	5,0	5,0	3,0	2,0
-1,7	1	13	8,5	3,0	3,5
	10	30	44	10	12
	30	7,0	10	11	8,0
-1,9	1	19	10	3,5	5,0
	10	55	55	17	20
	30	13	22	23	20
-2,0	1	23	12	4,0	6,0
	10	70	65	20	33
	30	18	28	37	26

* concentração de BMI.BF₄ em água expressa como vol.%; Pt: platina, AC: aço carbono, AI: aço inox 304, Ni: níquel. Temperatura ambiente entre 293 e 300 K.

A tendência geral observada nos dados da Tabela 3.1 é que variando o potencial para valores mais catódicos (de -1,5 V para -2,0 V) aumenta a densidade de corrente.

A concentração de líquido iônico no meio eletrólito é um fator importante para se obter um sistema que possibilite a maior HER. O eletrólito deve ser eficiente ao conduzir as espécies reativas até o eletrocatalisador, e ser estável para não interferir nas reações do sistema (produção de hidrogênio e oxigênio).

Considerando que no potencial de -1,7 V (EQRPt) se obtém os mais elevados valores de carga na eletrólise da água, a Figura 3.10 mostra as densidades de corrente obtidas neste potencial diante dos eletrocatalisadores estudados.

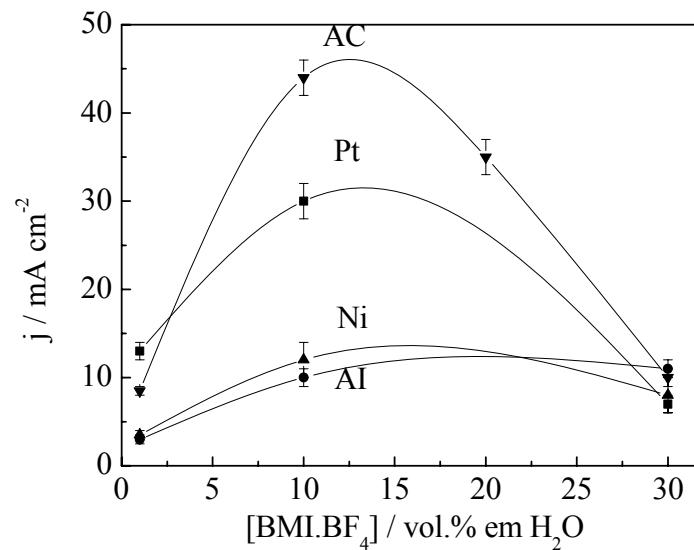


Figura 3.10. Densidade de corrente catódica obtida com eletrodos de trabalho de platina (■), aço inox AISI-ABNT 304 (●), aço carbono ABNT 1005 (▼) e níquel (▲) em diferentes concentrações de BMI.BF₄ em água, num potencial de -1,7 V (EQRPt).

Esta tendência (aumento da densidade de corrente com o aumento do módulo do potencial aplicado) é geral, mas os valores absolutos obtidos para a densidade de corrente dependem fortemente do material do eletrodo. Os dados mostram claramente que, para uma solução com 10 vol.% de líquido iônico, os eletrodos de platina e aço carbono obtêm maiores valores de densidade de corrente.

A presença de outros metais na composição do aço inox AISI-ABNT 304, como Ni, Cr e Mn, pode ser responsável pela baixa atividade catalítica deste eletrodo na HER. Esta baixa atividade catalítica é provavelmente associada com os fenômenos de passivação do aço inox em soluções aquosas, fato reconhecido e bem descrito na literatura referente a estes materiais [21].

Os pontos observados para os eletrodos de Ni, Pt e AC têm a forma de um sino. O maior valor de densidade de corrente observado é o do eletrodo de aço carbono, sendo este maior do que o observado com o eletrodo de platina, nas mesmas condições. O aumento da densidade de corrente com a concentração do eletrólito é esperado, devido à maior presença de espécies condutoras no eletrólito. Assim, a maior densidade de corrente, que ocorre na

faixa de 13 vol.% de LI, como mostra a Figura 3.10, é surpreendente. Este efeito pode ter diferentes explicações, podendo-se citar as mais evidentes:

- (i) a formação de bolhas de H_2 na superfície do eletrodo, diminuindo a área útil para realizar a eletrólise [22] e, por conseqüência, diminuindo a densidade de corrente observada e,
- (ii) a formação de pares iônicos agregados em soluções mais concentradas como já proposto por diferentes pesquisadores na área de líquidos iônicos [23].

Analisando a Tabela 3.1 e a Figura 3.10 verifica-se que se obtêm maiores valores de densidade de corrente nas soluções aquosas contendo 10 vol.% de BMI.BF₄. Tais valores estão mostrados mais claramente na Figura 3.11 como uma correlação entre a densidade de corrente e o potencial aplicado.

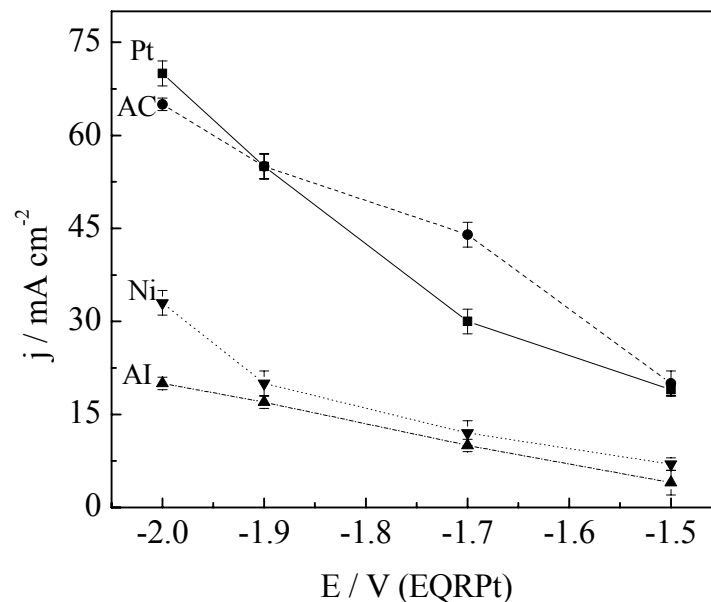


Figura 3.11. Valores de densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada nos eletrocatalisadores estudados na presença de uma solução 10 vol.% de BMI.BF₄ em água.

A Figura 3.11 mostra que, num potencial de -1,5 V (EQRPt), as densidades de corrente obtidas com eletrodos de platina e aço carbono têm valores semelhantes, porém, aplicando um potencial de -1,7 V (EQRPt), a densidade de corrente com o eletrocatalisador de aço carbono é 47 % maior do que a com platina. Considerando que o potencial de trabalho da eletrólise é -1,7 V (EQRPt), o aço carbono é o eletrocatalisador em que a HER é mais acentuada neste potencial com maior valor de carga obtido.

A Figura 3.12 mostra a dependência da carga (Q) e o volume de hidrogênio produzido (V_{H_2}) com o potencial. O eletrocatalisador de platina, o qual é um material muito estável e eficiente, mostra que, apesar de ter um elevado valor de carga num potencial de $-2,0$ V (EQRPt), a produção de hidrogênio não segue a mesma tendência, evidenciando um inconveniente, pois neste potencial ocorre uma perda de eficiência.

Comparando este comportamento com o eletrodo de aço carbono, este último apresenta um maior valor de carga e uma maior produção de hidrogênio com o aumento de potencial aplicado. Considerando estes resultados, conclui-se que o eletrodo de aço carbono, um eletrodo barato, representa um interessante material alternativo para a produção de hidrogênio *via* eletrólise da água.

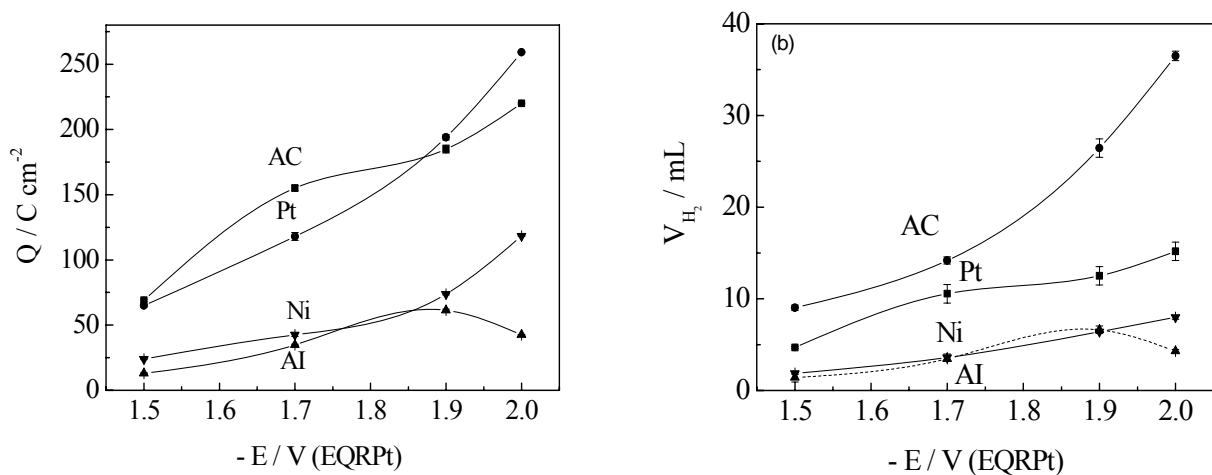


Figura 3.12. Efeito do potencial catódico aplicado em relação ao: (a) registro de carga e (b) volume de hidrogênio produzido durante a eletrólise da água com um eletrólito contendo 10 vol.% de BMI.BF₄ com eletrodo de trabalho de platina (\bullet), aço inox (\blacktriangle), aço carbono (\blacksquare) e níquel (\blacktriangledown) durante 1 hora.

O eletrocatalisador de aço carbono mostra maiores valores de carga (Q) considerando a HER para quase todas as faixas de potencial, assim como um maior volume de hidrogênio produzido (V_{H_2}).

Os resultados até o momento mostram que uma solução com 10 vol.% de BMI.BF₄ é um excelente eletrólito para a produção de hidrogênio *via* eletrólise da água, pois possui uma alta densidade de corrente. Esta afirmação pode ser justificada com as curvas de Tafel.

O valor do sobrepotencial da reação representado graficamente em função do logaritmo decimal do valor absoluto da densidade é conhecido como curva de Tafel. Esta curva é dada pela equação 3.12 [24].

$$\eta = a + b \log |j| \quad (3.12)$$

sendo η o sobrepotencial e $|j|$ o módulo da densidade de corrente.

Para um processo catódico, as quantidades “a” e “b” da equação 3.12 são dadas pelas relações:

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log j_o \quad (3.13)$$

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (3.14)$$

sendo R a constante dos gases, T a temperatura, α a constante denominada coeficiente de transferência de carga, n é o número de elétrons e F é a constante de Faraday [24].

Os experimentos de Tafel são esclarecedores neste campo, pois podem determinar parâmetros importantes como a densidade de corrente de troca (j_o), a inclinação catódica (β_c) e a inclinação anódica (β_a). Esta voltametria de varredura linear fornece uma relação da energia livre entre a corrente e o potencial. Esboçando a $\ln |j|$ vs. E, as curvas tangentes se interceptam no potencial chamado de potencial de equilíbrio ($E = E_{eq}$) dando o valor da densidade de corrente de troca para a reação do eletrodo [25], a reação de desprendimento de hidrogênio neste caso.

A Tabela 3.2 mostra os dados obtidos dos experimentos de Tafel para diferentes electrocatalisadores em uma solução aquosa contendo 10 vol.% de BMI.BF₄.

Tabela 3.2. Parâmetros de Tafel para a reação de adsorção do próton com diferentes eletrocatalisadores.

Eletrodo	$j_0 / 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$	$\beta_c / \text{ mV dec}^{-1}$	$\beta_a / \text{ mV dec}^{-1}$	E / mV (EQRPt)
AC	350	29	30	-450
Pt	16	122	122	-189
AI	31	69	79	-292
Ni	3,3	92	103	-433

Condições: 10 vol.% BMI.BF₄ em solução aquosa, à temperatura ambiente.

É importante notar que a maior densidade de corrente de troca e menor inclinação catódica são observadas com o eletrodo de aço carbono, em meio 10 vol.% de BMI.BF₄ à temperatura ambiente. Isto quer dizer que é necessária uma menor polarização do eletrodo de aço carbono para que o equilíbrio de adsorção/redução do próton ocorra e a reação seja mais rápida (fator cinético). Os potenciais de equilíbrio indicam que aço-carbono e níquel apresentam valores próximos, sendo que o fator diferenciador refere-se ao aspecto cinético, uma vez que a liga de aço carbono apresenta propriedade eletrocatalíticas que favorecem o processo em questão.

Considerando estes valores, o melhor eletrocatalisador para a HER é o aço carbono, concordando com os resultados mostrados na Figura 3.10 e mostrando que os efeitos observados são decorrentes do processo de transferência de carga envolvido na eletroredução do próton.

O valor da constante catódica, também conhecido como constante de Tafel (β_c) é extremamente elucidativo. A Figura 3.13 mostra a dependência de β_c com diferentes concentrações de líquido iônico. A menor energia de polarização é observada com uma solução aquosa 10 vol.% de BMI.BF₄ sendo esta a explicação para que a HER ocorra com maior intensidade nesta concentração do eletrólito.

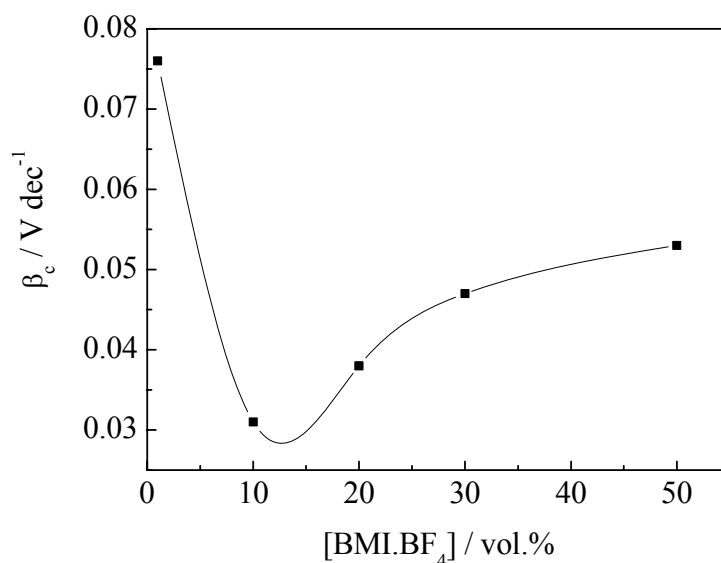


Figura 3.13. Valores de inclinação catódico (β_c) de diferentes concentrações de líquido iônico com o eletrodo de aço carbono através das curvas de Tafel. Condições: voltametria de varredura linear a 1 mV s^{-1} sob condições estáticas (EQRPt).

Existem diversas propostas de mecanismo para a reação de produção de hidrogênio (HER), dependendo fundamentalmente da natureza do metal. O Mecanismo de Volmer é reivindicado para eletrodos de platina, devido ao fato de se tratar de um metal dito “mole”, em meio ácido. Através deste mecanismo, a produção de hidrogênio ocorre, inicialmente, através de uma descarga dos prótons nos sítios da superfície, seguida de uma reação química na qual os átomos de H adsorvidos se difundem sobre a superfície do eletrodo até se encontrarem em situação na qual são capazes de reagir quimicamente formando $H_{2(g)}$ [26].

Bockris e Koch estudaram a velocidade da HER em soluções ácidas (H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e concluíram que a velocidade observada era característica determinada pela taxa de descarga e isto muito mais do que da taxa de dessorção do H_2 formado [26]. O valor da densidade de corrente de troca para o eletrodo de platina é de cerca de $7,9 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ [27]. Porém este valor depende do tipo de eletrólito utilizado e neste trabalho o valor de densidade de troca para o eletrodo de Pt é $1,6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, significando que a HER ocorre mais lentamente num sistema com $BMI.BF_4$ do que com H_2SO_4 . Ao contrário, usando um eletrodo de aço carbono a densidade de corrente de troca é $3,5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, que é uma velocidade bastante próxima da velocidade observada com H_2SO_4 .

Pode-se comparar os valores obtidos neste estudo com os de Avaca et al [28] sobre o comportamento do eletrodo de diamante dopado com boro na HER. Neste estudo os autores realizaram experimentos em várias temperaturas sendo que a 25°C a densidade de corrente de troca é de $9,08 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ e β_c é $0,135 \text{ V dec}^{-1}$ em meio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Os valores obtidos neste estudo somente são comparáveis aos deste trabalho com o eletrodo de aço carbono, quando a solução ácida está numa temperatura de 55°C.

3.3.5. Eficiência da HER com diferentes eletrocatalisadores

Apesar do mais elevado valor de densidade de corrente ser obtido com uma solução 10 vol.% de BMI.BF₄, os valores de eficiência de cada eletrólito devem ser analisados para que possa ser alcançado um sistema de alta eficiência e elevada densidade de corrente. O método utilizado para determinar a eficiência do sistema está demonstrado no item 3.2.2.4.

A Figura 3.14 mostra os valores de eficiência do sistema de eletrólise com diferentes concentrações de BMI.BF₄.

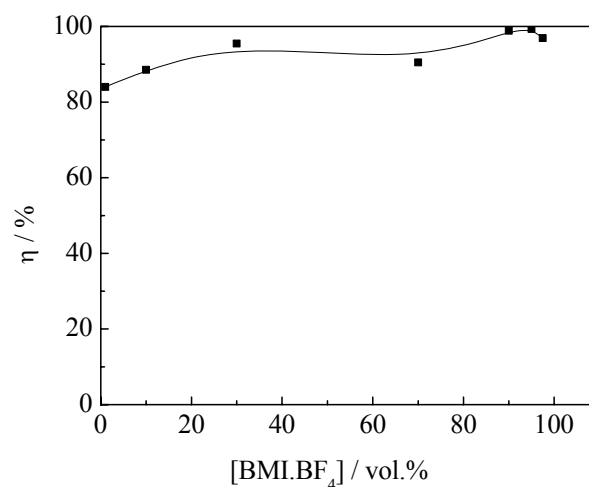


Figura 3.14. Eficiência do sistema de eletrólise com diferentes concentrações de BMI.BF₄ na presença do eletrodo de platina.

Considerando a eficiência da eletrólise da água, esta fica na faixa de 85 a 99 %, dependendo da concentração do líquido iônico utilizado como eletrólito. A alta eficiência nas soluções aquosas contendo 91 vol.% de LI pode ser explicada pela interação entre as moléculas de água e as de líquido iônico [29]. Estudos realizados por Wang [29] mostram que

a interação mais provável é a que ocorre entre a molécula de água e o ânion do líquido iônico. Assim, empregando o cálculo teórico, chega-se a duas possíveis interações entre o ânion do LI/água, a interação do ânion com uma ou duas moléculas de água. Uma solução aquosa com 91 vol.% de BMI.BF₄, transformando-se o cálculo em razão molar LI/H₂O utilizando:

$$n = \frac{d.V}{M} \quad (3.15)$$

sendo n o número de mols, d a densidade (em g mL⁻¹), V o volume utilizado (em mL) e \bar{M} a massa molar de cada composto (em gramas), leva a uma razão 1:1 entre o LI e água. Isto significa que o pico de eficiência em altas concentrações de LI corresponde à estrutura mais estável do agregado LI:água, cuja estabilidade foi calculada pelos métodos teóricos.

Por outro lado, se observarmos os valores de eficiência com baixa concentração de líquido iônico percebemos que as interações entre a água e o LI não são as mesmas que em soluções concentradas. Considerando uma solução 10 vol.% de BMI.BF₄, encontramos uma proporção molar 0,01:1 entre o LI e H₂O, ou seja, que ocorre este pico para uma situação em que existem no meio cerca de 100 moléculas de água para cada molécula de líquido iônico. Isto significa que nesta região de concentração o desempenho do sistema não depende mais da formação do agregado LI/água, mas trata-se de outras propriedades.

As curvas de Tafel comprovam que a eletrólise da água com uma solução aquosa com 10 vol.% de BMI.BF₄ é altamente eficiente e ocorre com alta densidade de energia.

A Tabela 3.3 mostra a eficiência (η) da HER para os eletrocatalisadores estudados a -1,7 V (EQRPt) em 10 vol.% BMI.BF₄ à temperatura ambiente.

Tabela 3.3. Eficiência (η %) de diferentes eletrodos na produção de hidrogênio determinadas a -1,7 V (EQRPt) durante 60 minutos à temperatura ambiente em uma solução aquosa a 10 vol.% BMI.BF₄.

Eletrodo	Eficiência da HER (η) / %
Pt	88,5
AC	95,5
Ni	97,1
AI	96,1

É importante notar que a eficiência da HER depende do potencial e da concentração da solução com líquido iônico. Na faixa de potenciais mais catódicos e usando soluções com LI mais diluídas, a eficiência da platina aumenta até 100%.

Considerando que a melhor concentração do eletrólito é 10 vol.% de BMI.BF₄, os valores de eficiência de eletrólise da água versus densidade de corrente com diferentes eletrocatalisadores a um potencial de -1,7 V (EQRPt), à temperatura ambiente estão mostrados na Figura 3.15.

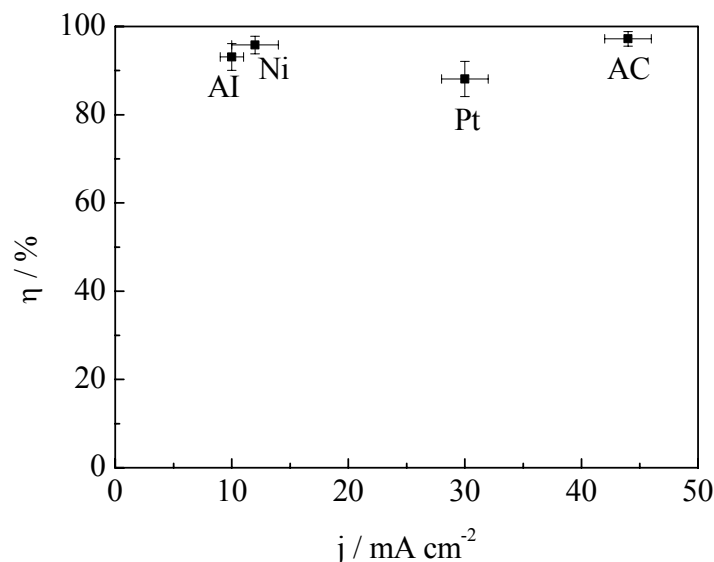


Figura 3.15. Eficiência e densidade de corrente de diferentes eletrodos usados na HER. Condições: BMI.BF₄ 10 vol.% em água e -1,7 V (EQRPt).

Os eletrocatalisadores estudados apresentam uma alta eficiência na presença de uma solução de BMI.BF₄ 10 vol.% em água, porém considerando os valores de densidade de corrente para cada eletrodo (conforme Figura 3.10), o melhor desempenho não é diretamente proporcional à eficiência.

O eletrocatalisador de aço carbono alcança valores de eficiência entre 95 e 99 %, estes resultados estão de acordo com os valores de densidade de corrente de troca observados para este metal neste meio.

3.3.6. Estabilidade dos eletrocatalisadores e do eletrólito na HER

A carga e o volume de hidrogênio, associados com a HER, obtidos com eletrocatalisador de aço inox AISI-ABNT 304 são menores do que os com aço carbono, em todas as faixas de potencial. Este fenômeno de passivação é provavelmente associado com a capacidade de o aço inox formar um filme protetor oriundo do cromo presente na sua composição [21]. A eficiência observada com o aço inox está na faixa de 87 e 96 %. O mesmo comentário pode ser feito para o eletrocatalisador de níquel. Porém, metais ativos como o aço carbono, em soluções aquosas, são suscetíveis a processos de corrosão.

Merece menção o fato de que o valor de pH das soluções aquosas de líquidos iônicos diminui com o decorrer do seu tempo de estocagem. Por exemplo, o pH de uma solução 10 vol.% BMI.BF₄ recém preparada é 6,54 e este valor varia para 3,95 após três horas à temperatura ambiente. Este efeito foi previamente descrito por outros autores, sendo que este estudo revelou que tal decréscimo é devido à hidrólise do cátion imidazólio [30] que causa a desprotonação espontânea do anel de imidazólio em meio aquoso. Surpreendentemente a corrosão do aço carbono é observada somente com uma solução 1,0 vol.% de líquido iônico e não é observada em concentrações superiores a esta. A Figura 3.16 mostra a micrografia do eletrodo de aço carbono antes do contato com a solução eletrólita (a) e o eletrodo corroído depois de 30 horas de operação na HER (b).

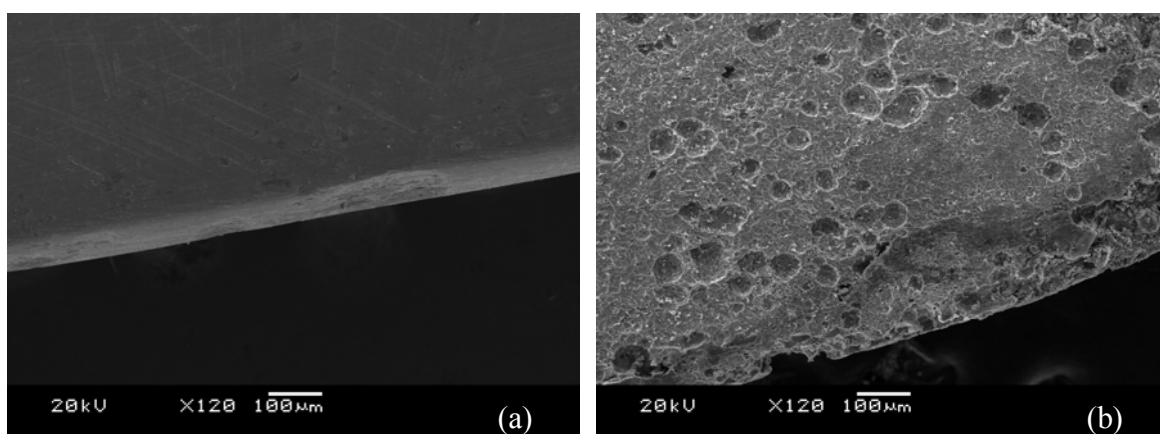


Figura 3.16. Micrografias mostrando a corrosão do eletrodo de aço carbono em soluções com baixa concentração de líquido iônico. Figura (a) sem imersão do eletrodo na solução eletrólita e (b) após 5 dias na solução aquosa com 1,0 vol.% de LI.

A corrosão do aço carbono nesta solução aquosa de líquido iônico de imidazólio é esperada, pois é conhecido que estes compostos produzem ácidos pela desprotonação do carbono 2 do anel, na presença de água, produzindo HBF_4 . Esta acidez conduz à corrosão do eletrodo.

O outro aspecto desta discussão é ligado ao fato de que este fenômeno de corrosão não é observado durante a realização da eletrólise e na presença de soluções mais concentradas. A ausência da corrosão em meios mais concentrados pode ser explicada pelo efeito inibidor de corrosão de vários derivados do imidazólio, os quais estão bem descritos na literatura [31].

3.3.7. Estudo da estabilidade do sistema de eletrólise

A estabilidade do sistema de eletrólise da água foi testada utilizando um electrocatalisador de platina em uma célula na forma de U como mostrada na Figura 3.4. O volume de eletrólito na célula eletroquímica é de 10 mL. Os resultados obtidos fazem parte do estudo de eletrólitos com alta concentração de BMI.BF_4 .

O eletrólito utilizado consistiu na preparação da solução mais concentrada e as demais concentrações são decorrentes de diluição desta.

Inicialmente foram realizadas eletrólises de 3 h com a aplicação de uma diferença de potencial de -1,7 V (EQRPt) em soluções de BMI.BF_4 90, 80 e 70 vol.% em água. O volume de hidrogênio produzido durante estas eletrólises foi de 49, 21 e 43 mL para as respectivas concentrações. A eficiência do sistema foi de 91, 76 e 52% para as concentrações de 70, 80 e 90 vol.% de LI em água, respectivamente.

Como a eficiência foi mais elevada para o sistema contendo 70 vol.% de BMI.BF_4 em água, as demais horas de eletrólise foram realizadas nesta concentração.

Os resultados obtidos numa série de ensaios de eletrólise com uma concentração de 70 vol.% de BMI.BF_4 em água estão mostrados na Figura 3.17.

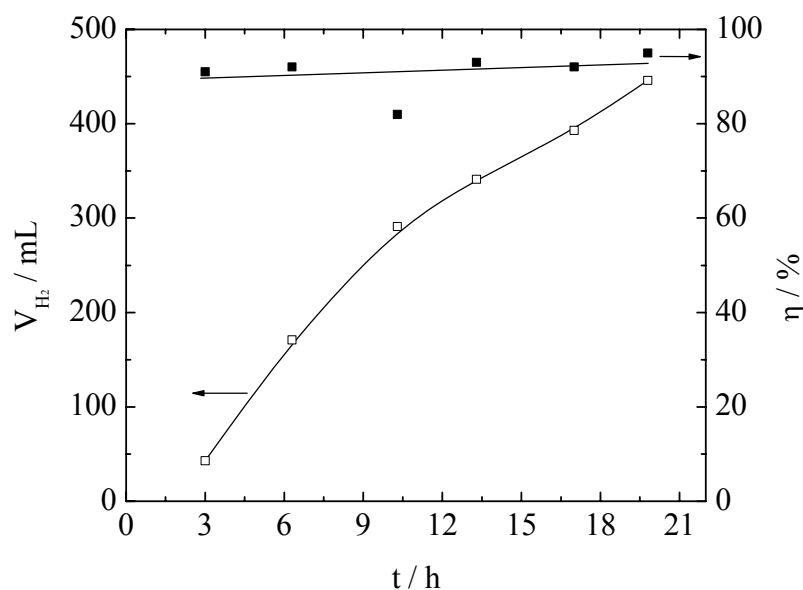


Figura 3.17. Volume de hidrogênio produzido e eficiência do sistema de eletrólise da água com eletrólito BMI.BF₄ 70 vol.% em água por mais de 19 h. Condições: aplicação de um potencial de -1,7 V (EQRPt) à temperatura ambiente e eletrodo de trabalho de platina.

Somando-se os tempos de eletrólise com o BMI.BF₄ nas concentrações de 90, 80 e 70 vol.% em água, chega-se num total de mais de 25 h de experimento com o mesmo eletrólito.

Nos testes mostrados na Figura 3.17, a eficiência da reação é de aproximadamente 90% e o volume de H₂ produzido fica na faixa de 15 a 40 mL por hora. Nas últimas 3 h de eletrólise, foi reposta a quantidade de água que havia sido consumida nos testes anteriores e a eficiência aumentou para 95%. Esta variação de eficiência não foi significativa a ponto de poder concluir que este experimento de eletrólise poderia ter continuado por um período mais longo sem a reposição da água consumida. A alta eficiência deste sistema é um dos seus aspectos positivos.

A duração total do experimento foi superior a 25 h e a eficiência foi sempre superior a 90%. Mais de 500 mL de hidrogênio foram produzidos, correspondendo a uma redução de 33% do volume de água inicial. Estes resultados mostram que o BMI.BF₄ é um meio adequado para a produção de H₂ pelo método de redução da água à temperatura ambiente

O sistema apresenta grande estabilidade da produção do hidrogênio com tempo e boa eficiência da HER.

3.4. Conclusão

A reação de produção de hidrogênio através da eletrólise da água é um processo conhecido e com grande potencial para a produção deste gás, que poderá ser utilizado como transportador de energia com grande eficiência e sem causar impacto ambiental.

Os estudos descritos neste capítulo mostram que o hidrogênio pode ser vantajosamente produzido pela redução da água empregando como eletrólitos líquidos iônicos do tipo tetrafluoroborato de dialquilimidazol. Tais eletrólitos demonstraram possuir uma elevada estabilidade e a capacidade de produzir hidrogênio com eletrocatalisadores alternativos.

A produção de hidrogênio pode ocorrer eficientemente através da redução da água em presença de líquido iônico, independente da concentração do eletrólito, porém ela ocorre com maior produtividade em soluções com baixa concentração de LI (10 a 15 vol.%). Mesmo trabalhando com altas concentrações do eletrólito, o sistema permaneceu estável por mais de 25 h.

Os resultados obtidos mostram que a melhor combinação do eletrólito e eletrocatalisador é obtida com uma solução aquosa com 10 vol.% de BMI.BF₄ alcançando uma densidade de corrente (j) maior do que 42 mA cm⁻² para o eletrodo de aço carbono, com eficiência entre 95 e 99% e alta estabilidade.

A combinação criteriosa de um eletrólito, da concentração da solução e do material escolhido para eletrodo pode conduzir a um sistema altamente eficiente e com baixo custo, viabilizando sua aplicação tecnológica, tornando-o muito atrativo.

Além do fato de realizar a eletrólise da água em um meio não corrosivo e à temperatura ambiente, um ponto muito importante deste estudo é a possibilidade de utilizar um eletrodo de aço carbono como catalisador da reação. Este material é atrativo economicamente, pois é um material barato e é muito estável em meio líquido iônico.

Este estudo mostra elementos que devem ser considerados como uma alternativa para a atual tecnologia de eletrólise da água para a produção de um hidrogênio de alta pureza a partir da HER.

3.5 Referências Bibliográficas

- [1] Crabtree, G.W., Dresselhaus, M.S., Buchanan, M.V., *Phys. Today*, 2004, 39.
- [2] Trasatti, S., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995, 10, 835.
- [3] Momirlan, M., Veziroglu, T.N., *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2002, 6, 141.
- [4] Rostrup-Nielsen, J.R., Rostrup-Nielsen, T., *CATTECH*, 2002, 6, 150.
- [5] Wendt, H., Götz, M., Linardi, M., *Quím. Nova*, 2000, 23, 538.
- [6] Tewari, A., Sambhy, V., Macdonald, M.U., Sem, A., *J. Power Sources*, 2006, 153, 1.
- [7] Kibria, M.F., Mridha, M.SH., Khan, A.H., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995, 20, 435.
- [8] Vracar, L., Conway, B.E., *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 277, 253.
- [9] Bilgen, E., *Solar Energy*, 2004, 77, 47.
- [10] Badwal, S.P.S., Giddey, S., Ciacchi, F.T., *Ionics*, 2006, 12, 7.
- [11] Yazici, B., *Turk J. Chem.*, 1999, 23, 301.
- [12] Bockris, J. O'M., in: *Comprehensive Treatise Electrochem.* (Bockris, J. O'M. Conway, B.E., Yeager, E., White, R.E., Edits), Plenum Press, New York, 1981, 3, 513.
- [13] Trasatti, S., *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2377.
- [14] Burke, L.D., Naser, N.S., *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35, 931.
- [15] Stojic, D. Lj., Parceta, M.P., Sovilj, S.P., Miljanic, S.S., *J. Power Sources*, 2003, 118, 315.
- [16] Matsushima, H., Nishida, T., Konishi, Y., Fukunaka, Y., Ito, Y., Kuribayashi, K., *Electrochim. Acta*; 2003, 48, 4119.
- [17] Grigoriev, S A., Porembsky, V.I., Fateev, V.N., *Int. J. Hydrogen Energy* 2006, 31, 171.
- [18] Lakshminarayanan, V., Srinivasan, R., Chu, D., Gilman, S., *Surf. Sci.*, 1997, 44, 392.
- [19] Schroder, U., Wadhawan, J.D., Compton, R.G., Marken, F., Suarez, P.A.Z., Consorti, C.S., de Souza, R.F., Dupont, J., *New J. Chem.*, 2000, 24, 1009.
- [20] Wendt, H, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Conway, B.E., Bockris, J.O'M., White, R.E., Edits), Plenum Press, New York, 1994, 26, 106.
- [21] Wang, X.Y., Li, D.Y., *Mat. Sci. and Eng.*, 2001, 315, 158.
- [22] Tanaka, Y., Kikuchi, K., Saihara, Y., Ogumi, Z., *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 5229.

Capítulo 3. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA

- [23] Dupont, J., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2001, *15*, 341.
- [24] Koryta, J., Dvorak, J., Kavan, L., *Principles of Electrochemistry*, 2a Ed., John Wiley&Sons Ltd, Chichester, 1993, 260.
- [25] Brett, C.M.A, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993, 114.
- [26] Bockris, J.O'M., Khan, S.I.M., *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, 1993, 310 e 767.
- [27] Atkins, P.W., *Físico-Química*, vol. 3, 6a Ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, 1999, 150.
- [28] Suffredini, H.B., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, *15*, 16.
- [29] Wang, Y., Li, H., Han, S., *J. Phys. Chem. B*, 2006, *110*, 24646.
- [30] Amyes, T.L., Diver, S.T., Richard, J.P., Rivas, F.M., Toth, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, *126*, 4366.
- [31] Olivares-Xometl, O., Likhanova, N.V., Domínguez-Aguilar, M.A., Hallen, J.M., Zamudio, L.S., Arce, E., *Appl. Surf. Sci.*, 2006, *252*, 2139.

4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

As células a combustível são dispositivos utilizados para a geração de energia elétrica a partir de reações químicas que ocorrem em eletrodos nos quais são liberados ou recebidos elétrons. Neste capítulo são apresentados os resultados da utilização de líquidos iônicos como eletrólitos que servem para colocar em contato os eletrodos facilitando a reação química que ocorre no sistema. Em particular, são descritos os comportamentos de diferentes eletrodos.

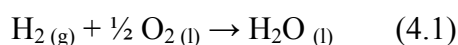
4.1. Introdução

A poluição atmosférica é um dos grandes problemas a serem abordados pela sociedade moderna. No capítulo 3, mostrou-se que o hidrogênio é um combustível alternativo, não poluente, que deverá ocupar um espaço privilegiado no contexto do controle da poluição ambiental nas próximas décadas. As células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica, ou seja, nestes sistemas o hidrogênio gasoso reage com oxigênio, gerando, como produto final desta reação, energia elétrica, calor e água.

Estes sistemas de conversão de energia são compostos, fisicamente, por duas principais partes: o eletrólito e os eletrocatalisadores. Para que um composto possa ser utilizado como eletrólito, ele deve ser um excelente condutor protônico e ser capaz de fazer a separação entre os eletrocatalisadores. Os eletrocatalisadores são metais ou ligas metálicas capazes de catalisar a reação de oxidação do hidrogênio e de redução do oxigênio.

Existem diferentes tipos de células a combustível, basicamente diferenciados pelo tipo de eletrólito empregado para realizar o contato entre os eletrodos constituintes da célula, os quais determinam as condições de operação do sistema, buscando sempre uma máxima eficiência.

A conversão de energia química em energia elétrica dentro de uma célula a combustível ocorre como mostrado na reação global abaixo:



A equação 4.1 mostra uma reação que, se realizada sob condições reversíveis, tem sua energia livre (ΔG) parcialmente convertida em energia elétrica. Esta energia livre é relacionada ao potencial da célula pela equação $\Delta G = -nFE_r$, onde E_r é o potencial reversível da célula, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday.

Os dados termodinâmicos para uma célula a combustível que opere com hidrogênio e oxigênio gasosos, a 1 atm e 25°C são:

$$\Delta G^\circ = -237,13 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.2)$$

$$\Delta H^\circ = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.3)$$

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

$$n= 2, \Delta n= -1,5 \quad (4.4)$$

$$E_r^{\circ}= 1,229 \text{ V} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial E_r^{\circ}}{\partial T} = -0,84 \frac{mV}{^{\circ}C} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial E_r}{\partial \log P} = 45mV \quad (4.7)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta G^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} = 0,83 \quad (4.8)$$

Sendo ε_i a eficiência máxima intrínseca à reação [1].

A Figura 4.1 mostra o esquema geral de uma célula a combustível. Nela estão os principais componentes (eletrodos, eletrólito, entrada dos gases, circuito elétrico e saída de calor e vapor d'água), bem como o balanço energético das reações que ocorrem no sistema.

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

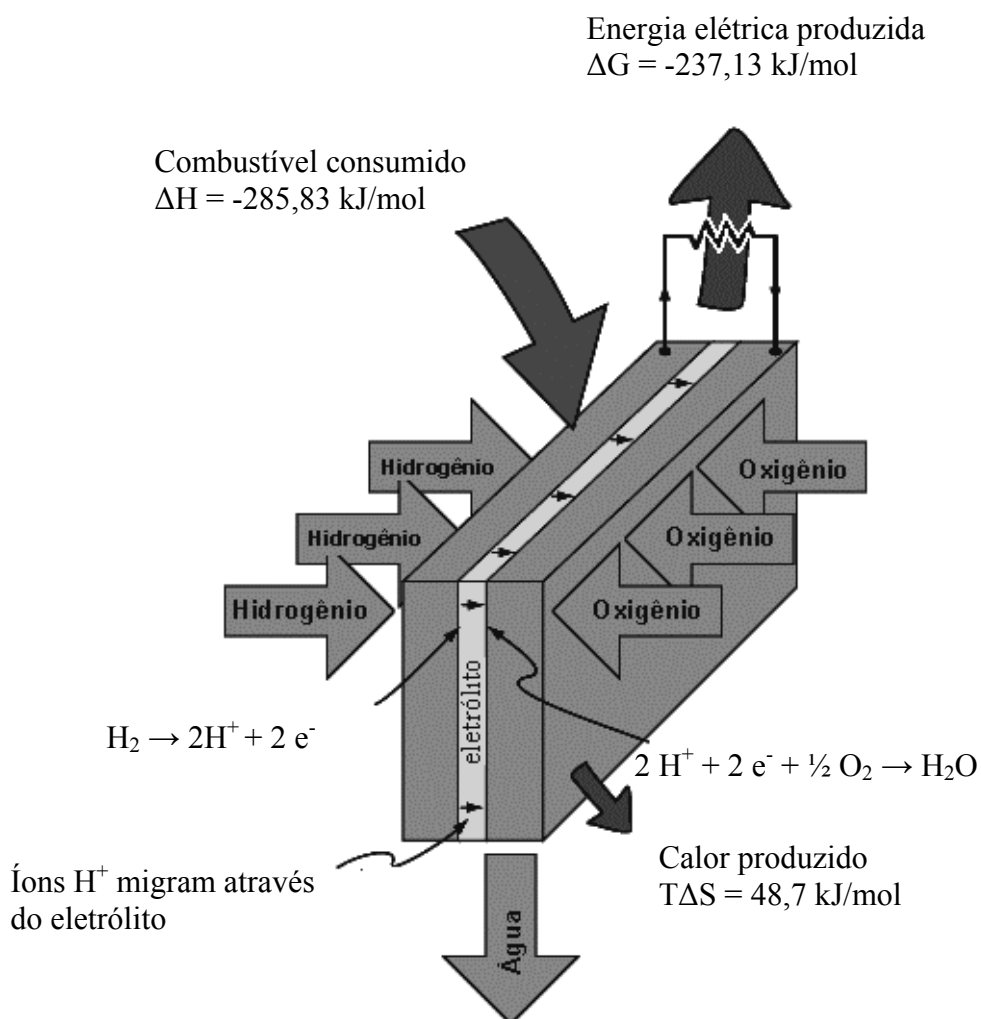


Figura 4.1. Esquema geral do funcionamento de uma Célula a combustível.

Como citado anteriormente, o tipo de eletrólito utilizado é o fator determinante do tipo de célula a combustível, determinando sua configuração, temperatura de trabalho, etc. Os tipos de células mais conhecidos estão mostrados na Tabela 4.1.

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

Tabela 4.1. Características dos diferentes tipos de células a combustível comerciais [2].

Tipo	Nome	Material do Cátodo	Material do Ânodo	Diafragma	Eletrólito	Combustível	Oxidante
Primeiro	Alcalina	Prata	Níquel ativado	Asbesto	25-35% KOH	H ₂	O ₂
	Membrana Polimérica	Membrana com camada de platina impressa	Membrana recoberta com platina	Membrana Nafion	Membrana trocadora de cátions, nafion.	H ₂	O ₂ ou ar
Segundo	Ácido fosfórico	Grafite com platina	Grafite com platina	Eletrólito em matriz plástica	H ₃ PO ₄ em matriz plástica	H ₂ do gás natural	O ₂ do ar
Terceiro	Carbonato	Níquel poroso ou prata	Níquel poroso	Matriz de MgO com eletrólito saturado	Carbonato alcalino fundido em matriz porosa	H ₂ do gás natural e do carvão gaseificado	O ₂ do ar
Quarto	Óxido sólido	Níquel sobre ZrO ₂	Spots de platina	Cátodo serve de separador	ZrO ₂ – cerâmica	H ₂ e CO do carvão gaseificado	O ₂ do ar

O campo das células a combustível tem sido objeto de extensas revisões bibliográficas, já que é atualmente reconhecido como sendo uma das vias mais promissoras da nova era de uso de combustíveis limpos e renováveis.

Uma enorme quantidade de grupos de pesquisa tem se dedicado ao estudo de cada tipo de célula a combustível, sendo que os mesmos têm procurado aperfeiçoar os eletrólitos empregados e encontrar novos catalisadores para que o sistema opere com alta eficiência e baixo custo [3-5].

Dentre as células listadas na Tabela 4.1, as células a combustível alcalinas (AFC – *alkaline fuel cell*) e as células a combustível de membrana polimérica (PEMFC – *proton exchange membrane fuel cell*) são aquelas que têm os melhores desempenhos para geração de potência elétrica, sendo de 1,3 kW para ambos tipos de células, além de operarem em temperaturas mais baixas que as de outros tipos, entre 80 e 120°C [2]. Este balanço não envolve o reaproveitamento do calor produzido pela célula a combustível. Existem limites para o balanço econômico nas células a combustível, sobretudo devido ao gasto energético para manter estas células na temperatura de operação, uma vez que a temperatura de operação típica para as células a combustível alcalinas encontra-se no intervalo 80 a 90°C [6].

A célula a combustível empregando membrana polimérica opera em temperatura em torno de 80°C [7]. As membranas poliméricas costumam ter uma estabilidade térmica limitada a 120°C, o que é considerado como um problema, já que limita a vida útil destas membranas. Outra limitação das PEMFC ligada à temperatura de operação, de 80°C, é que nesta temperatura os catalisadores estão propensos ao envenenamento por monóxido de carbono (CO), exigindo a utilização de gases de alta pureza. Apesar de suas restrições, as PEMFC estão sendo empregadas como fonte de energia para os veículos automotores que se encontram atualmente em fase de pré-comercialização [8]. Praticamente todas as grandes montadoras de veículos automotivos possuem protótipo que funciona com célula a combustível. Além da vantagem ambiental das células a combustível quando comparadas aos motores de combustão interna, existem outras, como mostrado, por exemplo, num estudo realizado no Japão [9], o qual colocou em evidência que elas têm seu custo de implantação e manutenção muito menor que os motores de combustão interna [10].

A Figura 4.2 mostra um bom exemplo do carro que funciona com célula a combustível. Trata-se do protótipo Honda FCX que utiliza hidrogênio como combustível na alimentação de um sistema de célula a combustível.



Figura 4.2. Honda FCX movido com um sistema de células a combustível [11].

O Honda FCX, mostrado na Figura 4.2, possui, na parte inferior traseira, dois tanques de hidrogênio gasoso que alimentam o sistema de células a combustível (várias unidades de células a combustível, ligadas em série, para gerarem energia suficiente para a movimentação do veículo). A energia produzida nas células a combustível alimenta o motor elétrico do veículo. Quando energia excedente nas células a combustível é produzida, esta carga elétrica é armazenada em ultracapacitores para uso posterior.

Existe a esperança de que veículos movidos a hidrogênio sejam comercializados em alguns anos, porém algumas modificações no sistema ainda são necessárias para aumentar a eficiência e diminuir o custo.

Além das células a combustível alcalinas e as de membranas poliméricas, os demais tipos mostrados na Tabela 4.1 também encontram vasto campo de aplicação. Por exemplo, as células a combustível que operam em temperatura mais elevadas, de 600 a 1000°C, são utilizadas como sistemas estacionários para gerar energia em hospitais, indústrias e prédios residenciais e comerciais.

Para uma elucidação dos tipos de células a combustível, conforme mostra a Figura 4.3, e posterior comparação com o tipo proposto neste trabalho, a seguir estão citadas as principais características de cada tipo.

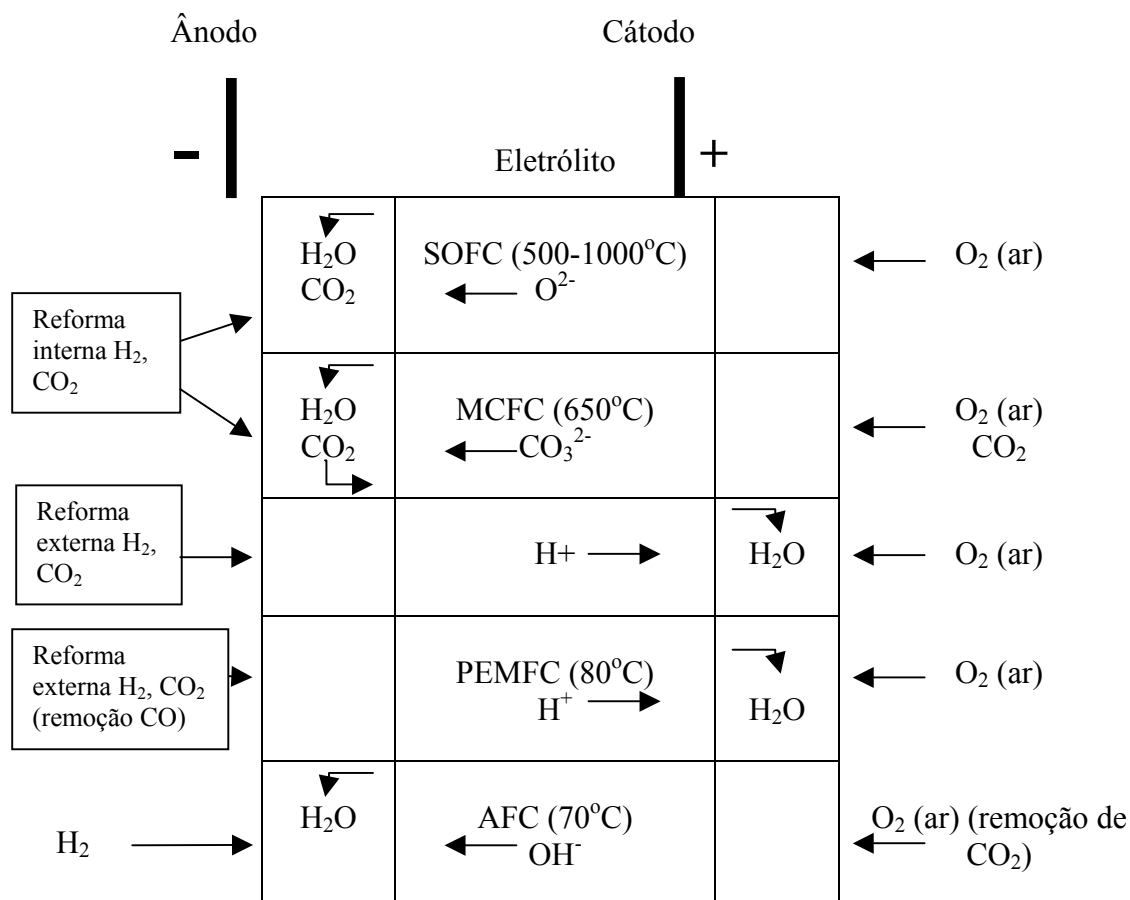


Figura 4.3. Resumo dos tipos de células a combustível com seus respectivos reagentes [4].

4.1.1. Células a Combustível Alcalinas (AFC – *alkaline fuel cell*)

As Células a Combustível Alcalinas, ou Células a Combustível do Primeiro Tipo, são células a combustível que utilizam como eletrólito soluções aquosas de hidróxido de potássio ou de sódio. Tal tipo de célula a combustível tem sido empregado em aplicações espaciais da Agência Nacional de Pesquisa Espacial dos Estados Unidos da América (NASA).

O fato de este sistema utilizar eletrólitos líquidos que circulam na célula é uma vantagem do ponto de vista térmico e em relação à produção de água.

As células a combustível alcalinas oferecem excelente desempenho, podendo alcançar uma eficiência de 51% com uma voltagem de célula de 670 mV [12]. Os cátodos não requerem metais nobres, o que resulta numa substancial redução no custo das Células do Primeiro Tipo quando comparadas com outras células. Este é o caso das células que utilizam

eletrodos de níquel, que é um metal estável no ambiente da célula e que pode ser usado para a fabricação de componentes eletronicamente condutivos (por exemplo, eletrodos, coletores de corrente, etc.).

A presença de dióxido de carbono no ar ou em qualquer outro combustível gasoso utilizado como alimentação para a célula a combustível alcalina causa a carbonatação do eletrólito, o que diminui seu desempenho. Conseqüentemente, um depurador de dióxido de carbono é necessário antes da passagem do combustível pela célula, para prevenir este problema. A energia requerida para a remoção do dióxido de carbono é relativamente alta, diminuindo consideravelmente a eficiência da célula a combustível alcalina. Um sistema de célula a combustível alcalina usando gás com 50 ppm de CO₂ tem sua eficiência reduzida em 30 % [6].

Os eletrodos da célula a combustível alcalina consistem de uma estrutura de dupla camada: uma camada eletrocatalítica ativa e uma camada hidrofóbica. A camada ativa consiste de uma mistura orgânica [negro de carbono, catalisador e politetrafluoroetileno (PTFE)] a qual é triturada e laminada à temperatura ambiente, fazendo com que o pó se torne uma folha auto-sustentada. A camada hidrofóbica, a qual impede o eletrólito de escoar entre os reagentes gasosos através de canais e assegura a difusão dos gases para o sítio da reação, é feita por nova camada orgânica porosa com ligações cruzadas. As duas camadas são prensadas sobre uma malha de metal condutor. O processo é eventualmente completado por sinterização. A espessura total dos eletrodos é da ordem de 0,2 a 0,5 mm [13].

A temperatura típica de operação das células a combustível alcalinas situa-se entre 70 e 100°C [3].

4.1.2. Células a combustível de membrana de troca iônica (PEMFC – *proton exchange membrane fuel cell*)

As Células do Segundo Tipo são células a combustível que empregam membrana de troca iônica (PEM). Estas células trabalham em temperaturas entre 80 e 100 °C e têm como principais características [14]:

- trabalhar em baixas temperaturas de operação;
- ter a possibilidade de operação com alta densidade de corrente;
- ter baixo peso, ser compacta;

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

- ter longo tempo de vida;
- funcionar rapidamente e,
- poder funcionar descontinuamente.

As membranas eletrolíticas devem possuir as seguintes propriedades para sua aplicação como condutoras de próton em sistemas eletroquímicos [15]:

- ter estabilidade química e eletroquímica nas condições de funcionamento dos sistemas operacionais;
- ter resistência mecânica e nas condições de operação;
- que os componentes tenham propriedades químicas compatíveis com a ligação requerida pelas PEM;
- ter permeabilidade à espécie reagente extremamente baixa;
- ter alto número de transporte do eletrólito;
- manter uniforme o conteúdo do eletrólito e prevenir contra o esgotamento localizado;
- ter alta condutividade de próton, de modo a suportar altas correntes com mínima perda de resistência e condutividade eletrônica zero; e, finalmente,
- ter um custo de produção compatível com sua aplicação.

Alguns pesquisadores descrevem os componentes de células combustíveis de membrana polimérica nas quais as reações de oxidação e de redução de meia célula ocorrem separadamente (isto é, na qual a placa bipolar é impermeável aos reagentes) [16]. Uma célula PEM é composta de três componentes: um conjunto membrana-eletródo (MEA), duas placas bipolares. Na sua forma mais simples, o MEA consiste de uma membrana, duas camadas de catalisador dispersas e duas camadas de difusão de gás (GDL). A membrana que separa as reações de meia célula permite a passagem direta dos prótons de modo a completar a reação. O elétron liberado no lado anódico é forçado a um fluxo direto pelo circuito externo, criando uma corrente. A GDL permite o acesso direto e uniforme do combustível e do oxidante à camada catalítica, a qual mantém cada meia reação em velocidade apreciável. As placas bipolares tipicamente têm quatro funções [13]:

- distribuir o combustível e oxidante dentro da célula;
- facilitar a distribuição de água dentro da célula;
- separar as células individuais na pilha, e

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

- transportar corrente através da célula.

Células a combustível podem ser associadas a outras pilhas e ou células a combustível formando um empilhamento de células, como é chamado.

As primeiras pesquisas de utilização de uma membrana trocadora de próton nas tecnologias de células a combustível foram realizadas por Grubb na companhia General Electric (GE), em 1957 [17].

Este tipo de célula a combustível também foi utilizado pela NASA em seu programa espacial. No entanto, surgiram, em meados dos anos 1980, os Sistemas de Energia Ballard, que revolucionaram este modelo de célula combustível, conforme descrito por Bockris [18]. Este sistema de Célula a Combustível Membrana de Troca Iônica é capaz de diminuir consideravelmente o custo da célula a combustível, usando uma menor carga de platina, uma nova membrana polimérica condutora de íons constituída por hidrocarboneto perfluorado sulfonado (Dow Chemical) (Figura 4.4.b) no lugar das resinas Nafion (Figura 4.4.a) até então utilizadas.

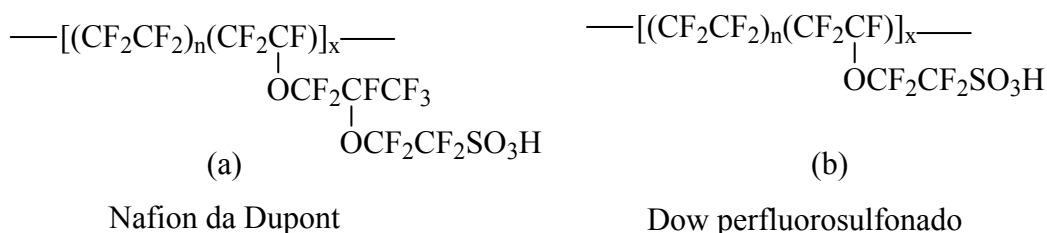


Figura 4.4. Estrutura das membranas utilizadas nas PEMFC [19].

Desde então, pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de melhorar este tipo de célula usando eletrodos de grafite com catalisador à base de platina localizado perto da superfície frontal. Um estudo realizado com a membrana polimérica Dow mostra a influência da impregnação dos eletrodos com polímero condutor de prótons, prensados à quente sobre esta membrana [19]. Empregando pequenas quantidades de platina ($0,4 \text{ mg cm}^{-2}$), uma densidade de energia máxima de $1,58 \text{ W cm}^{-2}$ foi obtida, com um potencial de célula de 460 mV e uma densidade de corrente de $3,41 \text{ A cm}^{-2}$. Em outro experimento obteve-se $0,740 \text{ W cm}^{-2}$ a 730 mV e $1,00 \text{ A cm}^{-2}$.

Como visto no capítulo 3, existem várias formas de produzir o hidrogênio que é o combustível das PEMFC. O hidrogênio de reforma de gás natural pode conter alguns traços

de contaminação, porém pequenas contaminações podem interferir no desempenho do catalisador. As PEMFC necessitam de um hidrogênio com contaminação inferior a 50 ppm de monóxido de carbono, concentração considerada limite em termos de contaminação do catalisador de Pt nesta célula. Se operada com hidrogênio puro, não existem problemas com o envenenamento catalítico dos eletrodos.

As melhorias do tempo de vida da célula a combustível PEM, o aumento de sua tolerância a CO, e o uso de várias estratégias para reduzir a necessidade de se utilizar hidrogênio de alta pureza, têm qualificado este tipo de célula para a substituição das células a combustível que usam metanol como alimentação [14].

As DMFC (*direct methanol fuel cell*) são células a combustível que estão inseridas na classe das PEMFC. Os componentes destas células DMFC são os mesmos da PEMFC, porém o combustível utilizado é o metanol, que é oxidado diretamente no ânodo. O metanol pode ser alimentado na forma líquida ou vapor, com H₂O e/ou N₂. Ocorre uma “Adsorção Dissociativa do Metanol”, ou seja, o metanol é adsorvido na superfície do catalisador seguido de sucessivas desidrogenações do metanol com formação de H_{ads} e CO_{ads}[20].

A reação global no ânodo é: $CH_3OH + 7H_2O \rightarrow CO_2 + 6H_3O^+ + 6e^-$ (4.9).

A principal vantagem das DMFC é operar com combustível líquido, porém as desvantagens são numerosas. O metanol é um combustível sintético, tóxico, o que é um fator limitante neste sistema, adicionado ao fato do metanol ser permeável na membrana. As reações de adsorção do metanol nos eletrodos conduzem à formação de monóxido de carbono que é um veneno catalítico para as células a combustível e, conseqüentemente, estas têm baixos potenciais de célula [21].

Apesar das limitações das DMFC, estudos vêm sendo realizados com a finalidade de substituir o material do polímero condutor utilizado, aumentar a temperatura de operação e testar novos catalisadores menos suscetíveis ao envenenamento [22,23].

4.1.3. Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC – *phosphoric acid fuel cell*)

As Células do Terceiro Tipo são as células a combustível que utilizam ácido fosfórico como eletrólito (PAFCs). Existem relatos de que este tipo de célula possui as melhores estimativas de custo e tempo de vida. Estas células a combustível empregam soluções aquosas

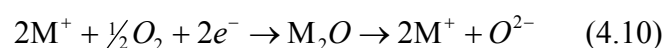
de ácido fosfórico com concentração entre 85 e 100%, tendo uma temperatura de operação na faixa de 150 a 200°C [24].

A maior vantagem das PAFCs está no alto estado de desenvolvimento tecnológico das mesmas. Devido à baixa condutância do eletrólito e a um coeficiente de difusão de O₂ bastante baixo, é necessário trabalhar em temperaturas próximas a 200°C, para obter-se condutância suficiente, bem como usar um metal nobre como catalisador [25]. Este tipo de célula tem apresentado um desenvolvimento considerável nos últimos tempos, motivado por um grande esforço para atingir sua comercialização. Seu custo é elevado, mas ainda é mais econômico que diversos outros sistemas utilizados atualmente na geração de energia. Existe uma necessidade de aumentar a densidade de energia da célula e de reduzir seu custo. Tentativas de melhorar o desempenho das células a combustível de ácido fosfórico (PAFCs) têm sido concentradas sobre os eletrodos, catalisadores e sistemas de operação. Em PAFCs, platina sobre carbono é o catalisador mais comumente utilizado, promovendo a oxidação de hidrogênio no ânodo e redução do oxigênio no cátodo. No entanto, a dissolução da platina heterogeneizada e a corrosão constituem problemas, sobretudo em voltagens de célula acima de 800 mV. Assim, a reação de redução do oxigênio ocorre no eletrodo de platina. A reação de redução do oxigênio tem sido descrita como sendo limitada cineticamente. Muitas ligas de platina com metais de transição têm sido estudadas para promoverem a reação de redução do oxigênio, a fim de buscar maiores valores de densidade de energia, superando os 560 mW cm⁻², que é um valor típico para tais células [26].

Nas PAFCs, para poder trabalhar em temperaturas elevadas, deve-se empregar ácidos concentrados, os quais têm maior viscosidade e, portanto, retardam mais a difusão [27].

4.1.4. Células a combustível de carbonato fundido (MCFC – *molten carbonate fuel cell*)

As Células do Quarto Tipo são células a combustível de carbonato fundido (MCFC), as quais empregam uma mistura de carbonato de metal alcalino em uma matriz de partículas de cerâmica como eletrólito e níquel poroso como base dos eletrodos, tanto cátodo como ânodo [28]. Os carbonatos são sais que fundem a uma temperatura apropriada às condições de funcionamento das células a combustível. Nestas condições, no cátodo coexistem o óxido metálico e os íons O₂⁻, como mostrado na equação 4.10 [29],



onde M representa o metal.

As plantas de energia empregando células a combustível de carbonato fundido têm várias vantagens sobre outros sistemas que usam células ácidas, sobretudo devido à sua alta densidade de energia e às voltagens mais elevadas do que com aquelas obtidas com células ácidas. O processador de combustível é simples e o processo de reforma possa ocorrer dentro da célula a combustível. Como resultado, o reformador e o conversor de deslocamento não são necessários. Altas eficiências são alcançadas devido ao processo de absorção de calor pela reforma, o qual é fornecido *in situ* pelo aquecimento produzido pelos eletrodos da célula. Além disto, a água é removida somente pelo ânodo da célula de carbonato fundido, ao invés de ser retirada por ambos os eletrodos, permitindo o uso de condensadores pequenos e de menor custo, simplificando o controle do sistema. A célula a combustível operando a alta temperatura, tipicamente entre 600 e 750°C, permite o uso de processo de resfriamento com gás. Em grandes sistemas, o aumento da eficiência é resultado da recuperação do calor desperdiçado, em condições de gerar vapor para ser usado em uma turbina a vapor, ou como elemento de processos a vapor [28].

Uma MCFC tem a vantagem de necessitar de menor quantidade de catalisador porque opera em temperatura elevada, tipicamente 650°C. A célula opera com um ânodo de níquel e um cátodo poroso de NiO litiado, podendo receber diretamente gases combustíveis obtidos a partir do carvão. A eficiência máxima situa-se em torno de 65%.

O uso das células MCFC foi iniciado por Mond e Langer em 1889. Foi amplamente desenvolvida por Broers, entre 1930 e 1960, na Holanda, o qual contribuiu muito, principalmente para o aumento do tempo de vida, que pode ser maior que 40.000 h [25].

4.1.5. Células a combustível de óxido sólido (SOCFC – *solid oxide fuel cell*)

As Células do Quinto Tipo são células a combustível de óxido sólido (SOFC). Esta célula de eletrólito sólido é essencialmente uma célula a combustível H₂/O₂ com um material óxido cerâmico, sólido, servindo como eletrólito. Neste caso, o mecanismo de condução iônica envolvido no transporte iônico de oxigênio ocorre via deficiências aniônicas no retículo cristalino do óxido sólido.

As altas temperaturas empregadas nas células a combustível de eletrólito óxido, cerca de 1000°C, conduzem a algumas vantagens sobre outros tipos, pois não existem líquidos

envolvidos e, conseqüentemente, os problemas associados com inundação e manutenção do poro de uma interface estável de três fases são evitados [28].

Plantas energéticas empregando células a combustível usando células de eletrólitos sólidos são projetadas para ter uma alta eficiência através da integração direta com um sistema processador de combustível. Assim como as células a combustível de carbonato fundido, a célula é tolerante ao monóxido de carbono e o reformador pode obter lugar na própria célula; o sistema processador de combustível de uma célula de eletrólito sólido é assim relativamente simplificado em relação a um sistema de célula ácida [30]. As SOFCs possuem um grande potencial para uso como sistemas geradores de energia elétrica, devido à sua alta conversão de energia com eficiência na faixa de 65%, sendo que, quando integrada a um sistema de energia com turbina de combustão, sua eficiência aumenta para 70% [31].

A voltagem de célula, a 1000°C, é de cerca de 1,0 V, para uma célula SOFC com hidrogênio puro e ar [31].

Devido à alta temperatura de operação das SOFCs, existem muitas limitações em relação ao tipo de material que poderá ser usado, tanto como eletrólito quanto como eletrodos. Assim, como materiais para ânodo baseados em ferro, carbono ou níquel, sendo o último o mais comum devido a sua alta atividade catalítica e baixo custo. O material utilizado como cátodo deve ser estável no ambiente de oxidação, ter boa condutividade eletrônica e atividade catalítica suficiente para a redução de oxigênio nas condições de operação da célula. Devido a isto, muitos materiais têm sido estudados, porém um cuidado especial tem sido dedicado à platina, devido à sua evaporação em alta temperatura e seu alto custo. Cátodos do tipo Perovskita, PrCoO_3 , têm sido amplamente utilizados devido a sua densidade energética estável, porém estes apresentam restrições associadas à sua expansão em altas temperaturas e incompatibilidade com o eletrólito [31].

O eletrólito em SOFCs, além da alta condutividade iônica, deve possuir baixa condutividade eletrônica, ser estável em atmosferas oxidantes e redutoras, ser facilmente modelado a filmes finos compactos, e ter boas propriedades térmicas e mecânicas, além de ter elevada condutividade [31].

A célula de eletrólito sólido oferece um sistema de planta energética mais simples que a célula de carbonato fundido. Além disso, a alta temperatura de operação da célula diminui o desperdício de vapor e facilita a integração com outras funções da planta. O acoplamento térmico leva a uma alta eficiência para o sistema energético [30].

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

Apesar da utilização de vários eletrólitos com a finalidade de diminuir a temperatura de operação da SOFC, até agora se conseguiu 0,7 V a 550°C [30].

O uso de um novo tipo de células a combustível é o objeto central deste trabalho, o qual detalha as características operacionais do uso de líquidos iônicos. Os líquidos iônicos são utilizados como eletrólitos não voláteis, de elevada condutividade e estáveis em amplo intervalo de temperaturas. Seu emprego em células a combustível consiste num avanço tecnológico considerável, considerando os tipos até hoje disponíveis comercialmente.

Considerando estes eletrólitos em questão, chamamos este novo tipo de células a combustível de “*Células a Combustível com Líquido Iônico*” (ILFC, ionic liquid fuel cell).

4.2. Parte Experimental

As sínteses dos líquidos iônicos (LIs) tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) utilizados neste estudo são descritas no capítulo 2, item 2.2. Estes LIs são secos sob pressão reduzida durante pelo menos 2 horas antes de serem utilizados nos experimentos.

As soluções aquosas de LIs são preparadas com água ultrapura com 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ de condutividade, oriunda de um equipamento Easypure LF da marca Barnstead.

Os experimentos de geração de energia elétrica são realizados em uma célula a combustível da marca Astris modelo QC200, conforme mostra a Figura 4.5. Esta célula a combustível é do tipo alcalina convencional, e possui um compartimento entre os eletrodos, onde é colocado o eletrólito líquido.

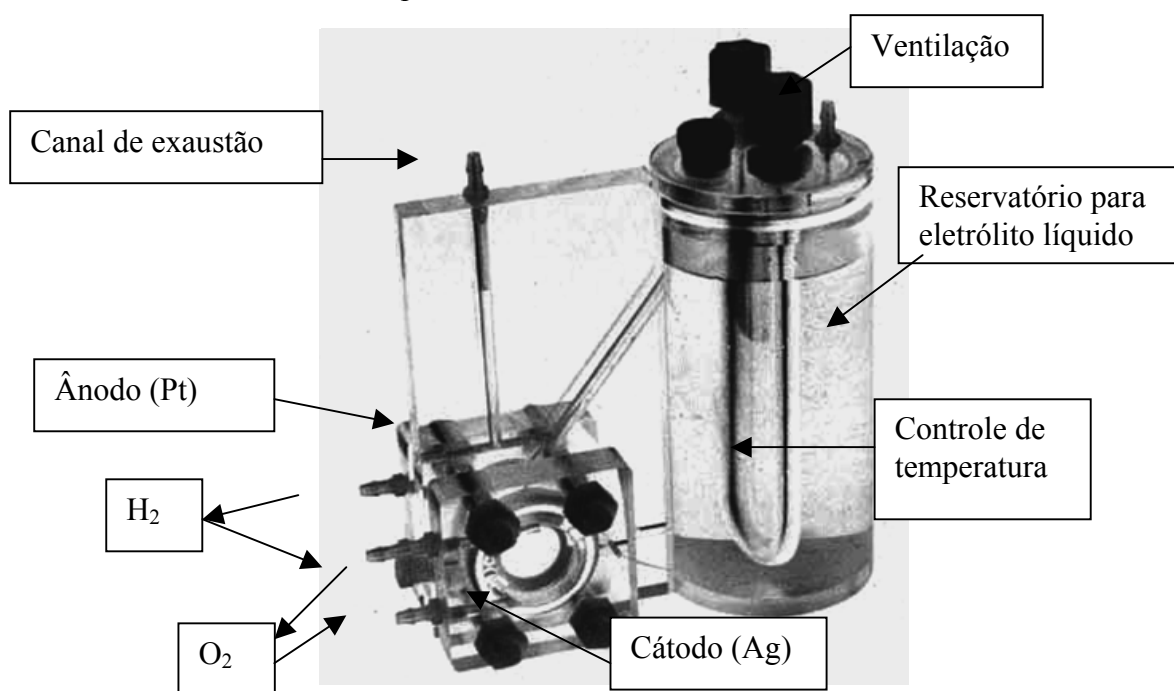


Figura 4.5. Célula a combustível da Astris modelo QC200.

Os eletrodos de difusão de gás que compõem a célula QC200 são de platina para o lado anódico e de prata para o lado catódico. Estes eletrodos consistem em uma tela de um metal sobre a qual é depositada uma pasta composta por negro de fumo (“carbon black”), metal catalisador e fibras de carbono. A área ativa do eletrodo, segundo a especificação do fabricante, é de 5 cm², assim a corrente obtida no sistema pode ser dividida pelo valor da área

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

de eletrodo obtendo-se valores de densidade de corrente (j), característicos do desempenho da célula. O valor de potência do sistema é calculado considerando o potencial alcançado pela célula a combustível e a densidade de corrente:

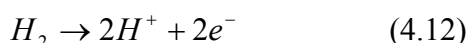
$$P = E \cdot j \quad (4.11)$$

sendo a unidade de potência o watt ($\text{watt} = \text{V} \cdot \text{A}$).

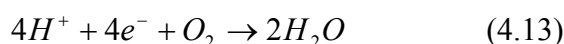
O volume interno total da célula a combustível QC200 empregada é de 200 mL, porém foram preenchidos somente 100 mL com o líquido iônico, o suficiente para o recobrimento total dos eletrodos. O reservatório de eletrólito é munido de serpentina que serve para a passagem de líquido proveniente de um banho termostático, para o aquecimento do eletrólito. O eletrólito circula entre os eletrodos e pelo reservatório através dos canais de circulação. A água produzida durante as reações de geração de energia sai da célula na forma de vapor d'água, em função da temperatura de trabalho.

Para a geração de energia elétrica, a célula a combustível comercial é continuamente alimentada com hidrogênio e oxigênio ou ar, na pressão escolhida. Este estudo consiste nas medidas do potencial a circuito aberto (OCP – *open circuit potential*) e sob simulação de consumo de carga, empregando-se uma resistência variável e medindo-se a corrente obtida. A temperatura é umas das variáveis estudadas, sendo mantida constante através do uso de banho termostático de circulação.

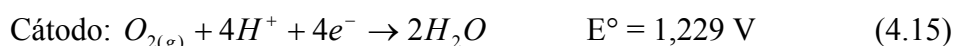
As reações que ocorrem no sistema são as seguintes:



A reação expressa na equação 4.12 acontece quando o gás hidrogênio chega ao ânodo. Ao entrar em contato com o catalisador, o gás é oxidado e, assim, transformado em prótons. Estes prótons migram através do eletrólito (por isso o eletrólito deve ser um excelente condutor protônico) até o catodo onde eles encontram o gás oxigênio em contato com o catalisador. Neste momento, ocorre a combinação dos prótons com o oxigênio, sendo produzida água, elétrons e calor, conforme equação 4.13.



Os potenciais padrões das semi-reações a 25°C são:



Assim sendo, o potencial padrão da célula a combustível, calculado teoricamente pela equação 4.16, deve ser de 1,229 V, numa temperatura de 25°C:

$$E_{célula}^{\circ} = E_{cátodo}^{\circ} - E_{ánodo}^{\circ} \quad (4.16)$$

Em relação ao balanço energético das reações 4.12 e 4.13 são consumidos 285,83 kJ mol⁻¹ e produzidos 237,13 kJ mol⁻¹. O restante da energia consumida, 48,70 kJ mol⁻¹, é transformada em calor. Deste cálculo pode-se obter que até 83% da energia química consumida é transformada em energia elétrica, sendo esta a eficiência máxima do sistema. O calor produzido nesta reação química é equivalente a 17% da energia gasta.

A eficiência total da célula é calculada levando-se em consideração parâmetros termodinâmicos e operacionais [1], aplicando a equação 4.17:

$$\varepsilon_o = \varepsilon_i \times \varepsilon_v \times \varepsilon_f \quad (4.17)$$

onde ε_o é a eficiência total, ε_i é a eficiência térmica, cujo valor para o sistema H₂/O₂ é de 0,830, ε_v é a eficiência de tensão obtida a partir da relação entre o potencial de célula (E/V) e o potencial reversível (E_r = 1,229 V) e ε_f é a eficiência faradaica, obtida pela relação entre a corrente que flui na célula (I) e a corrente teórica máxima esperada (I_m); considerada unitária ($\varepsilon_f=1$ A) visto que não ocorrem reações paralelas sobre a superfície do eletrodo.

Os eletrodos utilizados na célula a combustível QC200 foram fornecidos pelo fabricante e não houve a troca destes durante os experimentos realizados.

4.2.1. Técnica de Caracterização e Análise.

O sistema de célula a combustível com eletrólito líquido iônico tem seu desempenho avaliado através de experimentos de polarização da célula. A polarização da célula a combustível consiste na diminuição da resistência do sistema e é medida a corrente gerada entre os eletrodos. O processo de recarga da célula é acompanhado avaliando-se principalmente o tempo necessário para retornar ao valor de potencial inicial na condição de circuito aberto. O perfil da curva potencial vs corrente é utilizado para caracterizar o comportamento do sistema através das curvas de polarização.

Neste tipo de experimento, os eletrodos da célula a combustível são ligados a um multímetro digital, marca Minipa modelo ET2030-A, e os gases hidrogênio e oxigênio são alimentados na célula. Espera-se a estabilização do potencial da célula (ainda em circuito

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

aberto), sendo este um tempo de cerca de 2 horas. Lê-se a diferença de potencial entre os eletrodos quando a carga é zero (potencial a circuito aberto) e então se liga uma resistência variável aos eletrodos. À medida que a resistência é diminuída, o potencial da célula diminui. Este experimento simula a operação de uma célula a combustível quando ela está alimentando algum equipamento.

O gás hidrogênio utilizado é de do fornecedor Air Liquid com 99,999 % de pureza e o oxigênio com 99,99 % de pureza proveniente da mesma empresa.

Todos os experimentos são realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Eletrólito tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMI.BF₄.

O primeiro eletrólito testado na célula a combustível é o eletrólito BMI.BF₄. A síntese e caracterização deste eletrólito encontram-se no capítulo 2.

A Figura 4.6 mostra os valores de potencial e de densidade de potência obtida com a célula a combustível com líquido iônico quando submetida a diferentes cargas. Além dos dados de desempenho da Célula a Combustível com Líquido Iônico (ILFC – *Ionic Liquid Fuel Cell*) BMI.BF₄ a Figura 4.6 apresenta os resultados de testes comparativos realizados com eletrólito NaOH 6 M, no mesmo equipamento e nas mesmas condições, permitindo uma comparação pertinente entre as células a combustível alcalinas e as suas correspondentes com líquido iônico.

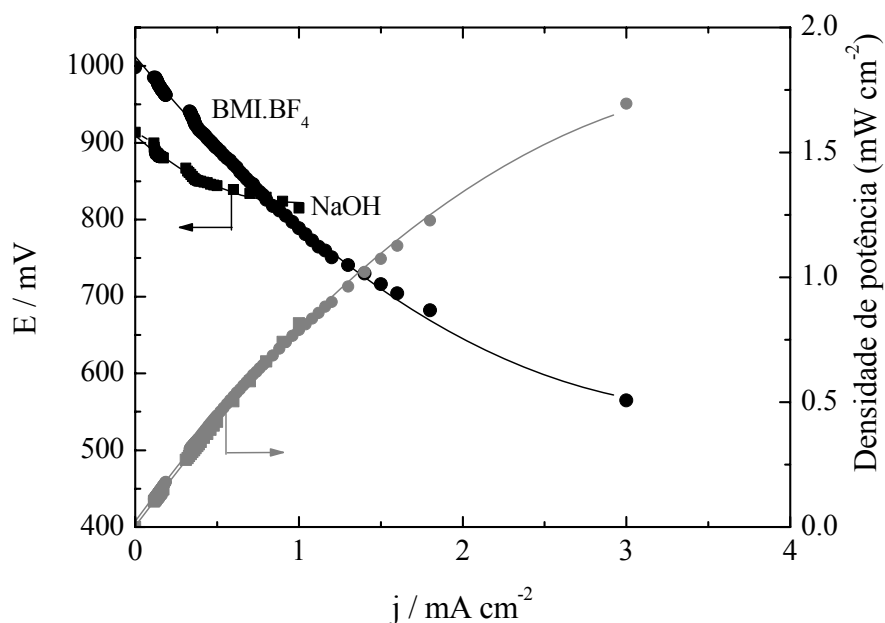


Figura 4.6. Curvas de polarização de uma ILFC com tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e NaOH (6 mol L⁻¹). Condições operacionais: hidrogênio e ar a pressão atmosférica e a 27°C.

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

Neste sistema experimental, a célula a combustível alcalina alcança um valor de potencial inicial mais baixo do que uma célula a combustível com líquido iônico BMIBF₄. Como mostrado na Figura 4.6, à temperatura ambiente, a ILFC tem melhor desempenho que a AFC.

A utilização de uma resistência mecânica ligada à célula a combustível simula a descarga desta célula provocando a queda de seu potencial. Observando a Figura 4.6, a descarga da ILFC provoca uma queda mais brusca do valor de potencial, quando comparada com a descarga da AFC. Não se observou valores de corrente tão altos com a troca do eletrólito suporte para NaOH devido a problemas inerentes ao próprio sistema, uma vez que se aplicou o mesmo procedimento com os dois eletrólitos.

O consumo da corrente da célula produz uma queda de tensão entre os eletrodos e o eletrólito. Chamando de η_o a sobretensão em circuito aberto, a queda de tensão no eletrólito cresce proporcionalmente com a densidade de corrente, havendo assim, uma sobretensão de resistência ($R_E = \eta_D$). O cálculo desta sobretensão depende do conhecimento dos valores de resistências impostas ao sistema de modo a permitir encontrar o valor da densidade de corrente teórica, admitindo o comportamento linear pela lei de Ohm. No nosso sistema, estes valores não foram determinados. Além disso, podem ocorrer inibições cinéticas η_{cin} que diminuem o valor da tensão do sistema. A sobretensão cinética depende da sobretensão de difusão (η_d), da sobretensão de reação (η_r) e da sobretensão de ativação (η_D) para a transferência de carga. A sobretensão de ativação é relacionada com a densidade de corrente pela equação 4.18 e 4.19 de Tafel [27]:

$$\eta_D = a + b \cdot \log j \quad (4.18)$$

ou

$$\eta_D = a + \beta_{c,a} \cdot \log j \quad (4.19)$$

Considerando o potencial de célula alcançado em circuito aberto, pode-se calcular a eficiência do sistema através da equação 4.17 a partir do potencial de 0,998 V alcançado pela ILFC.

$$\varepsilon_o = 0,83 \times \frac{0,998V}{1,229V} \times 1 \quad \varepsilon_o = 0,674 \quad (4.20)$$

Assim, a eficiência total do sistema de célula a combustível utilizando eletrólito líquido iônico BMI.BF₄ é de 67,4% à temperatura ambiente.

O valor de eficiência total alcançada pela ILFC, 67,4%, é um valor bastante elevado quando comparado com outros tipos de células a combustível. As eficiências alcançadas pelas células a combustível convencionais estão mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Eficiências, η , das células a combustível convencionais.

Tipo	η / %	Referência
AFC	30 a 40	[6,14]
PEMFC	45	[14,15,17]
PAFC	40	[17,26,27]
SOFC	67	[31]
MCFC	65	[25,27]

As células a combustível de maior eficiência são a MCFC e a SOFC, pois aproveitam o calor produzido durante a reação química, compensando o gasto energético inicial, aumentando o valor de eficiência total.

Levando em consideração que a ILFC trabalha à temperatura ambiente e não aproveita o calor produzido durante a reação química, esta célula a combustível é a que possui a maior eficiência total. Economicamente, este sistema é promissor, pois não necessita de energia inicial, e possui uma eficiência em torno de 67%, um valor elevado para este tipo de sistema.

4.3.1.1. Efeito da concentração do eletrólito.

O produto da reação química que ocorre na célula a combustível é água e energia elétrica. A água produzida sai do sistema na forma de vapor d'água ou fica na solução eletrólita, sendo que sua presença no meio condutor prótonico pode afetar a mobilidade do próton. Assim, o eletrólito BMI.BF₄ é testado primeiramente puro, sem nenhuma adição de água e, posteriormente, nas concentrações de 90 e 80 vol.% de BMI.BF₄ em água, conforme mostra a Figura 4.7.

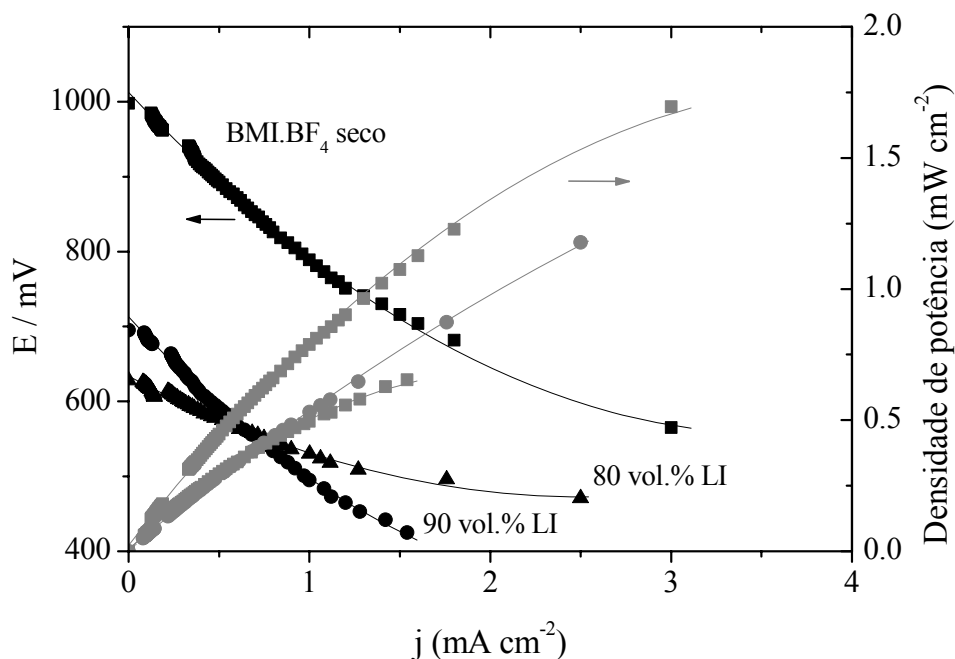


Figura 4.7. Curvas de polarização de uma célula com eletrólito tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio usando hidrogênio e ar a pressão atmosférica e 27°C com líquido iônico (■) seco, (●) 90 vol.% e (▲) 80 vol.% de LI em água.

É interessante notar, na Figura 4.7, que o potencial a circuito aberto diminui com a adição de água. Com uma solução eletrólita contendo 90 vol.% de LI em água, o potencial alcançado foi de 695 mV, com eficiência em circuito aberto de 47%. À medida que é aumentada a concentração de água, o potencial de célula diminui. Com uma solução contendo 80 vol.% de LI em água, o potencial a circuito aberto foi de 628 mV, e a eficiência foi de 42%. Embora neste estágio de nossos estudos não se tenha uma explicação para este comportamento, é razoável assumir que ocorre a formação de pares de íons separados de água [32-34], além do caráter básico da água no líquido iônico que diminui a mobilidade do próton. No entanto, estudos posteriores mostraram que o pH inicial do líquido iônico depende da quantidade de água presente no mesmo. Nesse sentido, pode-se presumir que o abaixamento do pH do meio, em função da presença de água interfere no processo de transferência do próton, afetando, conseqüentemente, a eficiência da célula.

Analisando o experimento de descarga da célula a combustível, o potencial de célula caiu de maneira mais brusca quando o eletrólito continha menos água. Com uma solução contendo 80 vol.% de LI em água, o potencial de célula se manteve durante um período maior de tempo do que com os demais eletrólitos.

Considerando o potencial de célula alcançado, pode-se dizer que uma célula a combustível com líquido iônico tem um desempenho melhor quando o eletrólito está seco. A significativa diminuição sobre a eficiência da célula com a adição de água no líquido iônico é a maior desvantagem deste sistema. No entanto, isto pode ser revertido pela simples separação de fase, pois como se conhece o BMI.BF₄ forma um sistema de duas fases com a água a uma temperatura inferior a 8°C [35,36].

4.3.1.2. Efeito da temperatura do sistema.

Buscando as melhores condições para operação da célula a combustível, o sistema é colocado em operação nas temperaturas de 27°C, 40°C e 57°C com o líquido iônico BMI.BF₄. A Figura 4.8 mostra os resultados obtidos.

É importante salientar que a diferença entre a curva densidade de corrente vs potencial da Figura 4.8 mostra valores diferentes da Figura 4.7, pois o gás oxidante utilizado nos dois experimentos não foi o mesmo. Comparando as duas figuras, percebemos que o desempenho da célula a combustível é melhor quando se utiliza ar comprimido no lugar de oxigênio.

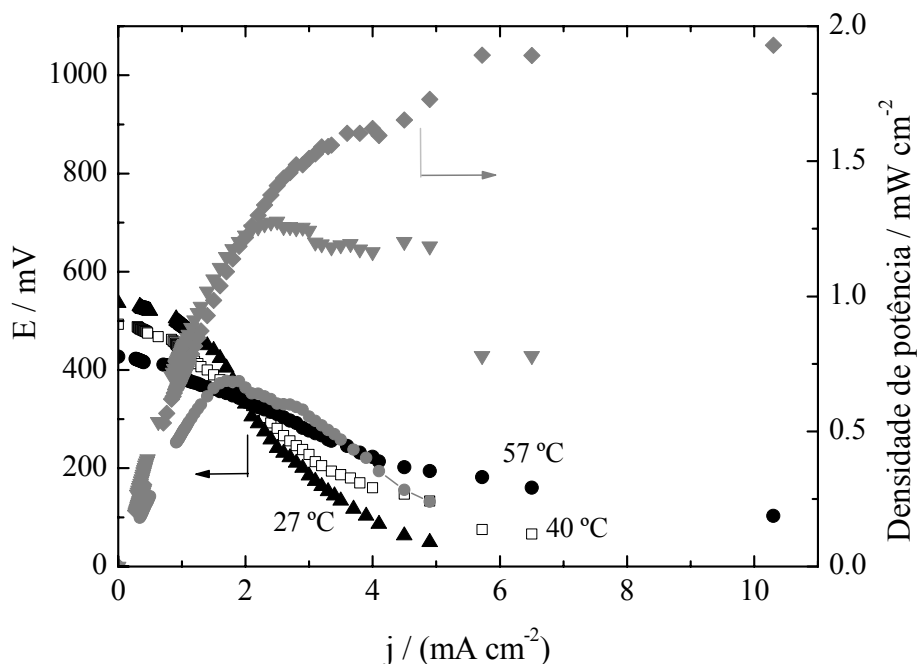


Figura 4.8. Valores de potencial de célula a (\blacktriangle) 27°C; (\blacksquare) 40°C e (\bullet) 57°C em operação com líquido iônico BMI.BF₄ puro, usando hidrogênio e oxigênio à pressão normal.

Como mostrado na Figura 4.8, os potenciais de célula alcançados nas temperaturas de 27, 40 e 57°C são, respectivamente, 536, 493 e 427 mV. Os valores de eficiência obtidos para estes sistemas em circuito aberto e, nestas temperaturas são, respectivamente, 36, 33 e 29%. Estes resultados mostram que, à medida que a temperatura do sistema é aumentada, o desempenho da célula diminui. Este efeito pode estar associado à diminuição da solubilidade dos gases no meio, bem como devido à diminuição da viscosidade do eletrólito, com o aumento da temperatura. Estes parâmetros podem prejudicar a condutividade protônica no meio eletrólito, dificultando a reação química que ocorre no cátodo. Os valores de potencial observado em circuito aberto utilizando-se oxigênio ao invés de ar foram menores. Uma provável explicação para esta observação pode estar associado à diferença de densidade da mistura (20% O₂ e 80% N₂; $d = 1,29$ g/L) com a densidade do oxigênio puro ($d = 1,43$ g/L).

Considerando os resultados obtidos da célula a combustível com eletrólito líquido iônico BMI.BF₄, este sistema tem melhor desempenho operando a temperatura ambiente com eletrólito seco.

4.3.2. Eletrólito hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMI.PF₆.

O outro líquido iônico testado na célula a combustível é o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMI.PF₆. A síntese e caracterização deste LI encontram-se no capítulo 2.

4.3.2.1. Efeito da concentração do eletrólito.

O líquido iônico BMI.PF₆ é utilizado seco e nas concentrações de 5 e 10 vol.% de água. Este líquido iônico possui miscibilidade parcial em água e esta característica provoca a formação de duas fases do eletrólito quando a concentração de água no LI é superior a 12 vol.% [34]. A Figura 4.9 mostra os resultados obtidos com este eletrólito seco e na presença de água.

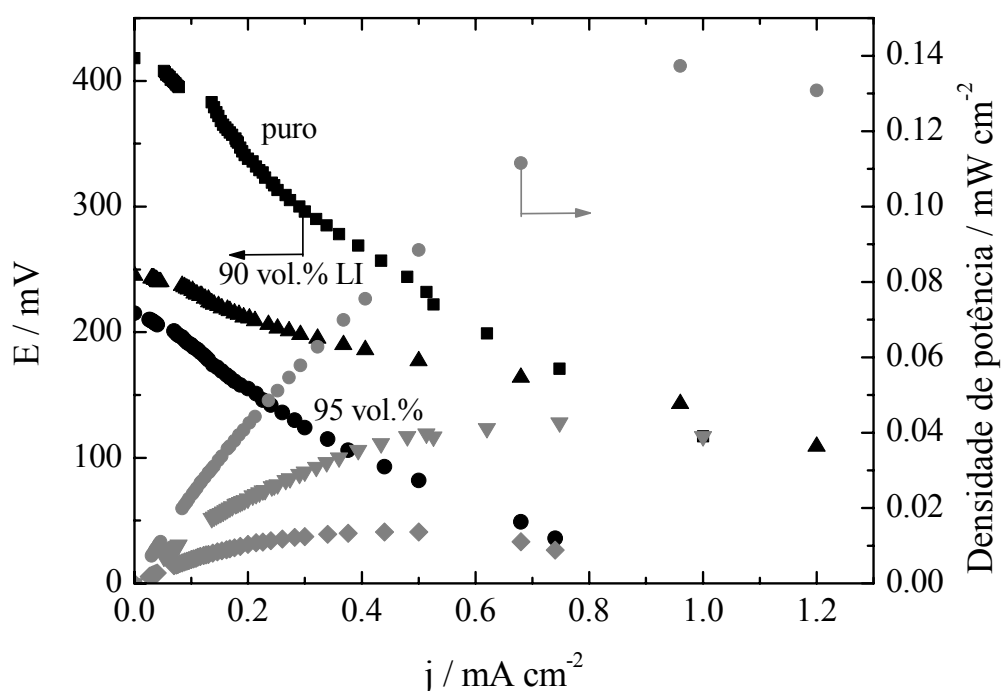


Figura 4.9. Curvas de polarização de uma célula com eletrólito hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio usando hidrogênio e ar a pressão atmosférica e 27°C com líquido iônico (■) seco, (▲) 5 vol.% e (●) 10 vol.% de água.

Observando a Figura 4.8, pode-se concluir que a presença de água no BMI.PF₆ provoca uma queda no potencial da célula a combustível, o mesmo ocorrido com o eletrólito BMI.BF₄. A diferença destes dois eletrólitos é que o potencial alcançado com 10 vol.% de água foi maior do que o alcançado com 5 vol.% de água. Neste caso, não se pode dizer que, à medida que se aumenta a concentração de água no sistema, diminui o potencial da célula. Os potenciais de célula alcançados com o eletrólito seco, com 5 e 10 vol.% de água são, respectivamente, 418, 215 e 245 mV. As respectivas eficiências são 28, 14 e 16%. A eficiência com o BMI.PF₆ é bem menor do que a alcançada pelo BMI.BF₄ sob as mesmas condições operacionais. Esta baixa eficiência pode estar relacionada com sua maior viscosidade, menor condutividade elétrica e menor miscibilidade parcial com H₂ [36,37]. Considerando a viscosidade dos líquidos iônicos, o BMI.PF₆ possui uma viscosidade de 312 cP, enquanto que o BMI.BF₄ tem uma viscosidade de 119 cP [38]. Em relação à condutividade, os valores são próximos, 0,146 e 0,173 S m⁻¹ para os respectivos LIs. Estas propriedades podem ser determinantes no desempenho de cada líquido iônico no sistema de célula a combustível.

4.3.2.2. Efeito da temperatura do sistema.

Considerando a baixa eficiência do sistema de célula a combustível com o BMI.PF₆, a temperatura do sistema é elevada buscando-se aumentar o desempenho do sistema. Porém a eficiência do sistema diminui com o aumento da temperatura de operação, o mesmo com o eletrólito BMI.BF₄.

Com base nos resultados obtidos com o BMI.PF₆ pode-se dizer que ele não é um eletrólito ideal para a célula a combustível, comparado com o BMI.BF₄, mas sua utilização não deve ser descartada.

4.4. Conclusões

Células a combustível com líquidos iônicos como eletrólitos podem ser utilizadas para gerar energia elétrica a partir de hidrogênio e ar, à temperatura ambiente, com boa eficiência.

O sistema opera gerando energia elétrica, calor e água. O estudo realizado mostra que a presença de água afeta a eficiência do sistema, porém o líquido iônico é estável e tem uma longa vida útil. A adição de água afeta a eficiência da célula, provavelmente ou devido ao abaixamento do pH do meio, proveniente da reação de hidrólise do líquido iônico, ou devido à formação de pares de íons separados de água, além do caráter básico da água no líquido iônico que diminui a mobilidade do próton.

Os resultados obtidos no trabalho de geração de energia em células a combustível com líquidos iônicos são extremamente promissores, pois, além da estabilidade do sistema, a célula a combustível com líquido iônico opera com eficiência, de até 67%, sem precisar que o sistema seja aquecido, e sem necessidade de dispor de sistemas de reaproveitamento do calor produzido pela célula.

O eletrólito BMI.BF₄ apresenta um melhor desempenho na célula a combustível, quando comparado com o BMI.PF₆, sendo tal fato atribuído a propriedades intrínsecas destes compostos, sobretudo à limitada solubilidade da água no BMI.PF₆.

4.5. Referências Bibliográficas

- [1] Bockris, J.O.M., in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Bockris, J.O.M., Conway, B.E., Yeager, E., White, R.E., Edits), Plenum Press, Nova Iorque, 1981, 3, 46-49.
- [2] Fahmy, F.H., Abdel-Rheim, Z.S., *Energy Sources*, 1999, 21, 629.
- [3] Haile, S.M., *Mater. Today*, 2003, 6(3), 24.
- [4] Brandon, N.P., Skinner, S., Steele, B.C.H., *Annu. Rev. Mat. Res.*, 2003, 33, 183.
- [5] Wakisaka, M., Mitsui, S., Hirose, Y., Kawashima, K., Uchida, H., Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 23489.
- [6] McLean, G.F., Niet, T., Prince-Richard, S., Djilali, N., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, 27, 507.
- [7] Steele, B.C.H., Heinzl, A., *Nature*, 2001, 414, 345.
- [8] He, X., Maxwell, T., Parten, M.E., *IEEE Trans. Vehicular Techn.*, 2006, 55, 1693.
- [9] Nansai, K., Tohno, S., Kono, M., Kasahara, M., *Appl. Energy* 2002, 71, 111.
- [10] Schäfer, A., Heywood, J.B., Weiss, M.A., *Energy*, 2006, 31, 2064.
- [11] De Oliveira, M., *Ver. Fapesp*, 2006, 126, 71.
- [12] Gouérec, P., Poletto, L., Denizot, J., Sanchez-Cortezon, E., Miners, J.H., *J Power Sources*, 2004, 129, 193.
- [13] Hu, W-K., Gao, X-P., Kiro, Y., Middelmann, E., Noréus, D., *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 8756.
- [14] Ghenciu, A.F., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, 6, 389.
- [15] Tazi, B., Savadogo, O., *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 4330.
- [16] Mehta, V.J., Cooper, S., *J. Power Sources*, 2003, 114, 32.
- [17] Bockris, J.O'M., Khan, S.O.M., *Surface Electrochemistry*, Plenum Ed, Nova Iorque, 1993, 871.
- [18] Prater, K., *J. Power Sources*, 1990, 29, 239.
- [19] Srinivasan, S., Velez, O.A., Parthasarathy, A., Manko, D.J., Appleby, A.J., *J. Power Sources*, 1991, 36, 299.
- [20] Wei, Z.D., Chan, S.H., *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 569, 23.

Capítulo 4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS

- [21] Prakash, G.K.S., Smart, M.C., Wang, Q-J., Atti, A., Pleyner, V., Yang, B., McGrath, K., Olah, G.A., Narayanan, S.R., Chun, W., Valdez, T., Surampudi, S., *J. Fluorine Chem.*, 2004, *125*, 1217.
- [22] Choi, J-S., Chung, W.S., Ha, H.Y., Lim, T-H., Oh, I-H., Hong, S-A., Lee, H-I., *J. Power Sources*, 2006, *156*, 466.
- [23] Yang, C-C., Chiu, S-J., Chien, W-C., *J. Power Sources*, 2006, *162*, 21.
- [24] Schechter, A., Savinell, R.F., *Solid State Ionics*, 2002, *147*, 181.
- [25] Bockris, J.O'M., Khan, S.O.M., *Surface Electrochemistry*, Plenum, Nova Iorque, 1993, 868.
- [26] Neergat, M., Shukla, A.K., *J. Power Sources*, 2001, *102*, 317.
- [27] Vielstich, W., *Celulas de Combustion*, Urmo, Bilbao, 1973, 231.
- [28] Bockris, J.OM, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Bockris, J.OM, Conway, B.E., Yeager, E., White, R.E., Edits), Plenum, Nova Iorque, 1982, *3*, 102.
- [29] Vielstich, W., in *Celulas de Combustion*, Urmo, Bilbao, 1973, 214.
- [30] Bockris, J.OM, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Bockris, J.OM, Conway, B.E., Yeager, E., White, R.E., Edits), Plenum, Nova Iorque, 1982, *3*, 103.
- [31] Yamamoto, O., *Electrochim. Acta*, 2000, *45*, 2423.
- [32] Dupont, J., Suarez, P.A.Z., de Souza, R.F., Burrow, R.A., Kintzinger, J.P., *Chem. Eur. J.*, 2000, *13*, 2377.
- [33] Wadhawan, J.D., Schroder, U., Neudeck, A., Wilkins, S.J., Compton, R.G., Marken, F., Consorti, C.S., de Souza, R.F., Dupont, J.; *J. Electroanal. Chem.*, 2000, *493*, 75.
- [34] Schroder, U., Wadhawan, J.D., Compton, R.G., Marken, F., Suarez, P.A.Z., Consorti, C.S., de Souza, R.F., Dupont, J.; *New J. Chem.*, 2000, *24*, 1009.
- [35] Dullius, J.E.L., Suarez, P.A.Z., Einloft, S., de Souza, R.F., Dupont, J., Fischer, J., De Cian, A.; *Organomet.*, 1998, *17*, 815.
- [36] Suarez, P.A.Z., Einloft, S., Dullius, J.E.L., de Souza, R.F., Dupont, J.; *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1998, *95*, 1626.
- [37] Hagiwara, R., Ito, Y., *J. Fluorine Chem.*, 2000, *105*, 221.
- [38] Valkenburg, M.E.V., Vaughn, R.L., Williamns, M., Wilkes, J.S., *Thermochim. Acta*, 2005, *425*, 181.

5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Tanto a eletrólise da água quanto as células a combustível empregando líquidos iônicos utilizam materiais eletroativos que tem efeitos diversos sobre as reações envolvidas em cada um destes processos. Buscando a melhora do desempenho destes electrocatalisadores foi realizado um estudo do comportamento de polímeros orgânicos condutores em meio líquido iônico para verificar o efeito dos mesmos sobre a eletroatividade dos catalisadores estudados.

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos do estudo eletroquímico de polímeros orgânicos conjugados da família dos fluorenos na presença de meio líquido iônico puro e diluído em solvente orgânico.

Também neste capítulo, são comparados o comportamento dos polímeros em meio líquido iônico e em meio clássico.

O trabalho apresentado neste capítulo fez parte das atividades desenvolvidas durante um estágio de dez meses, em regime de co-tutela, na Université de Rennes 1, França, junto ao Laboratório de Ciências Químicas de Rennes, especializado no estudo de matérias condensadas e sistemas eletroativos, sob a orientação da Professora Dra. Joëlle Rault-Berthelot.

5.1. Introdução

A condutividade dos polímeros orgânicos conjugados (PC) ou metais sintéticos foi descoberta por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, após mais de 30 anos de numerosas perspectivas sobre a utilização destes compostos [1-3] (ver Figura 5.1, algumas famílias de PC). Além disso, a capacidade dos polímeros responderem a diferentes estímulos como luz, corrente, pH ou outras interações físicas, químicas ou biológicas contribuiu para o aparecimento de numerosos materiais utilizados em diferentes áreas como OLEDs, células fotovoltaicas, sensores, etc. [4]. Numerosos trabalhos mostram a síntese dos PC (por via química ou eletroquímica), a partir de seus monômeros, bem como o estudo de suas propriedades físico-químicas.

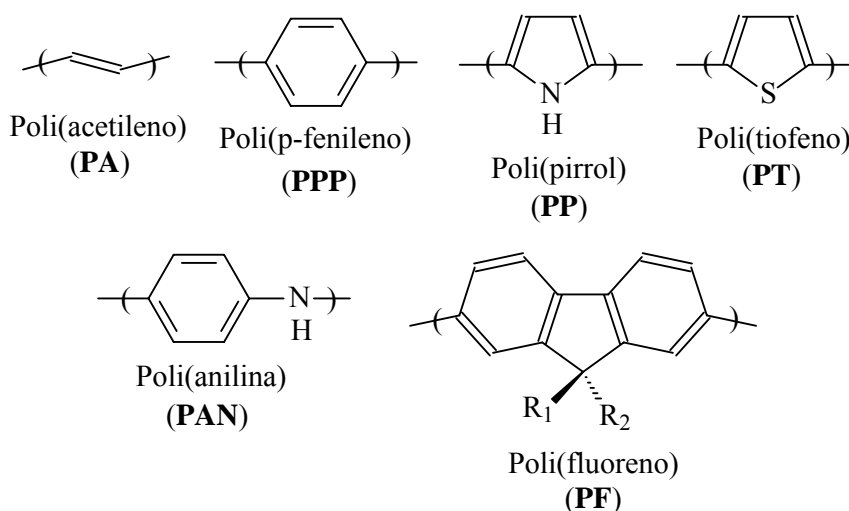


Figura 5.1. Algumas famílias dos polímeros orgânicos conjugados.

A síntese destes compostos pode ser realizada por via química (formação de ligações carbono-carbono por acoplamento do tipo McMurry [5,6], Ullman [7], Gilch [8], Sonogashira [9] assim como através de ácidos de Lewis [10-12]). Apesar desta variedade de métodos, um grande número de polímeros é preparado por via eletroquímica, especialmente pela oxidação anódica de seus monômeros. Devido ao caráter semicondutor dos polímeros obtidos, a eletrodeposição é feita diretamente sobre o eletrodo de trabalho sem problemas de inibição dos processos eletroquímicos. Os rendimentos de polimerização e o comportamento eletroquímico dos polímeros são altamente dependentes dos monômeros e das condições

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

experimentais da síntese. A maioria dos polímeros orgânicos como o poli(fenileno) [13], poli(pirróis) [4], poli(tiofenos) [14] e poli(flourenos) [15] são tipicamente preparados em meio orgânico, de diclorometano ou acetonitrila, na presença de sais do ânion tetraalquilamônio. Em função do monômero estudado, a presença de água, mesmo em pequena quantidade, pode ser favorável ou desfavorável para a polimerização, conforme o caso explorado. Somente a polianilina [4] é usualmente preparada em meio ácido aquoso.

A síntese eletroquímica de polímeros condutores em meio líquido iônico (LI) à base de tetracloroaluminato foi descrita por volta dos anos 1980 para os polipirróis [16], politiofeno, polibitiofeno [17] e polifluoreno [18,19], mas o problema de estabilidade destes líquidos iônicos ao ar, e no que diz respeito à água, se mostrou uma severa limitação para a síntese dos polímeros condutores neste meio. Enquanto que a descoberta dos líquidos iônicos de segunda geração, mais estáveis ao ar, ocorreu nos anos 1995, somente em 2002 aparecem os primeiros trabalhos sobre eletropolimerização neste meio (polipirrol [20-23], politiofeno [24], benzeno [25,26]). O modo de formação dos polímeros neste meio é o mesmo que em meio clássico, a única diferença é a concentração do monômero utilizado. Enquanto que, em meio clássico, a polimerização eletroquímica é feita com concentrações de monômero na ordem de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ M para uma concentração de sal de fundo de cerca de 0,1 M (que permite utilizar quantidades de monômero na ordem de dezena de miligrama em 10 mL de solução). Todas as publicações em meio LI descrevem concentrações de monômeros de 0,1 até 0,2 M, no mínimo (correspondendo a quantidades de monômero cem vezes maiores do que aquelas utilizadas em solvente clássico). É evidente que quando se trabalha com monômeros que não são comerciais, a importância da concentração em monômero é um limitante para a utilização de líquidos iônicos na síntese de polímeros, além de os materiais obtidos neste meio mais complexo não serem de melhor qualidade. Porém, a literatura mostra grande quantidade de estudo da eletroatividade dos polímeros em meio líquido iônico.

Neste trabalho, realizado no Laboratório de Ciências Químicas de Rennes na Université de Rennes 1, foram realizados estudos comparativos do comportamento eletroquímico de polímeros da família dos fluorenos (PF) em meio clássico e em meio líquido iônico. Mais especificamente, foram estudados os cinco compostos mostrados na Figura 5.2. É importante salientar que os processos de eletrodeposição anódica dos **PFs** são relativos aos compostos poli(**DiPrF**) e poli(**DiF**). Neste documento, são apresentados os resultados obtidos na comparação da resposta eletroquímica das deposições destes polímeros em meio clássico e

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

em meio líquido iônico. A conclusão dos resultados é obtida com a utilização de espectroscopia de impedância eletroquímica capaz de identificar os processos de transferência de carga dos diferentes polímeros nos dois meios típicos.

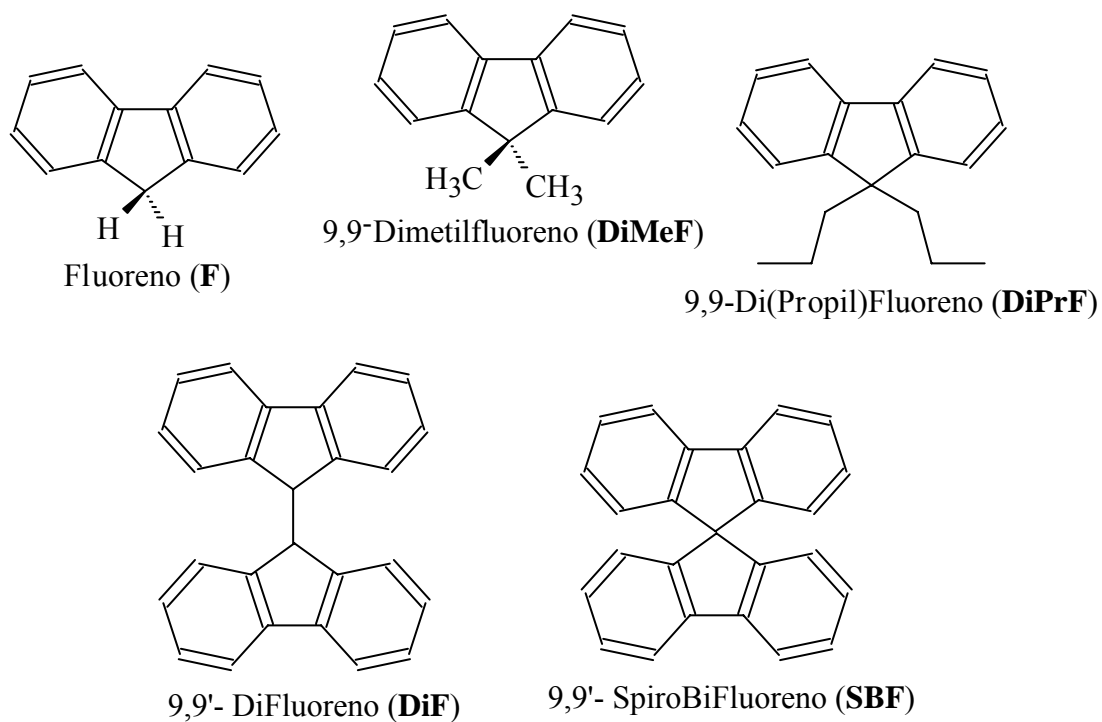


Figura 5.2. Diferentes fluorenos utilizados neste estudo.

5.2. Parte Experimental

Os líquidos iônicos utilizados como eletrólitos no estudo de polímeros condutores foram sintetizados conforme descrito no capítulo 2. Os LIs foram secados sob pressão reduzida durante 12 h antes das medidas.

A célula eletroquímica utilizada neste estudo está demonstrada na Figura 2.5. Os solventes empregados, acetonitrila e diclorometano são da marca Merck e ficam sob atmosfera de argônio para impedir a entrada de água.

Para a formação do depósito é adicionada alumina ativada (Al_2O_3) na solução de eletrólito com a finalidade de eliminar a água residual que poderá interferir no processo de polimerização.

Para a formação do depósito foi utilizado um potenciostato EG&G PAR modelo 173 acoplado a um módulo registrador EG&G PAR modelo 175 e um coulombímetro digital EG&G PAR modelo 179. As medidas de impedância foram realizadas em um potenciostato da marca Autolab modelo PGSTAT30.

Os depósitos de polímeros sobre a superfície do eletrodo foram analisados em uma microbalança de quartzo SEIKO EG&G com a finalidade de acompanhar a variação de massa depositada sobre o eletrodo.

A eletrodeposição sobre quartzo recoberto de platina permite determinar os rendimentos de polimerização dos compostos **9,9'-DiF** e **9,9'-SBF**. A microbalança de cristal quartzo é um aparelho interessante quando se deseja medir as pequenas variações de massa (na ordem de microgramas). Esta técnica utiliza a variação da frequência de vibração de um quartzo. Para realizar estes experimentos, utiliza-se um disco de quartzo recoberto por um depósito de platina que serve como eletrodo de trabalho para fazer a deposição dos filmes. A eletrodeposição é realizada num potencial fixo utilizando como eletrólito uma solução de Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 . A massa do depósito sobre o eletrodo de platina é calculada com a ajuda de lei de Sauerbrey, que relaciona a variação de frequência Δf à variação de massa (Δm) segundo a equação 5.1.

$$\Delta m = \frac{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}}{2\pi f_0^2} \Delta f \quad (5.1)$$

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

sendo ρ_q : a densidade do quartzo: $2,648 \text{ g cm}^{-3}$; μ_q : o coeficiente de cisalhamento do quartzo: $2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1}$; A: a superfície do disco de platina sobre o quartzo (cm^2); f_0 : a frequência padrão do quartzo “nu” (Hz); Δm : a variação da massa, e Δf : a variação da frequência (Hz).

As imagens da superfície do eletrodo foram obtidas com um microscópio de força atômica de imagem molecular da marca SCIENTEC, modelo PicoSPMII.

5.3. Resultados e Discussão

5.3.1. Eletrodeposição anódica do fluoreno e de seus derivados (Dimetilfluoreno, di(i-Pr)fluoreno, 9,9'-Difluoreno e 9,9'-SBF)

5.3.1.1. Polimerização por Voltametria Cíclica

Os fluorenos podem ser polimerizados eletroquimicamente em uma solução de: (i) diclorometano contendo um sal de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (Bu_4NPF_6) em concentração 0,2 M, ou (ii) acetonitrila contendo o mesmo sal em concentração 0,1 M. A eletro-síntese dos polifluorenos deve ser realizada em atmosfera inerte (borbulhamento de argônio) e em meio anidro.

As eletrodeposições de **F** e de **DiMeF** são descritas na literatura pelo grupo da Dra. J. Rault-Berthelot [27-29]. Este trabalho mostra que o melhor meio solvente para a polimerização do fluoreno (**F**) é acetonitrila, porém para o dimetilfluoreno (**DiMeF**) é diclorometano. O processo de formação do polímero, na superfície do eletrodo, pode ser acompanhado por voltametria cíclica. A Figura 5.3 mostra as voltametrias que registram a oxidação anódica de uma solução $1,0 \times 10^{-2}$ M de **DiPrF** numa solução de Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 . O potencial inicial de oxidação, **Eonset**, deste composto é 1,1 V vs Fc/Fc^+ (ferroceno).

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

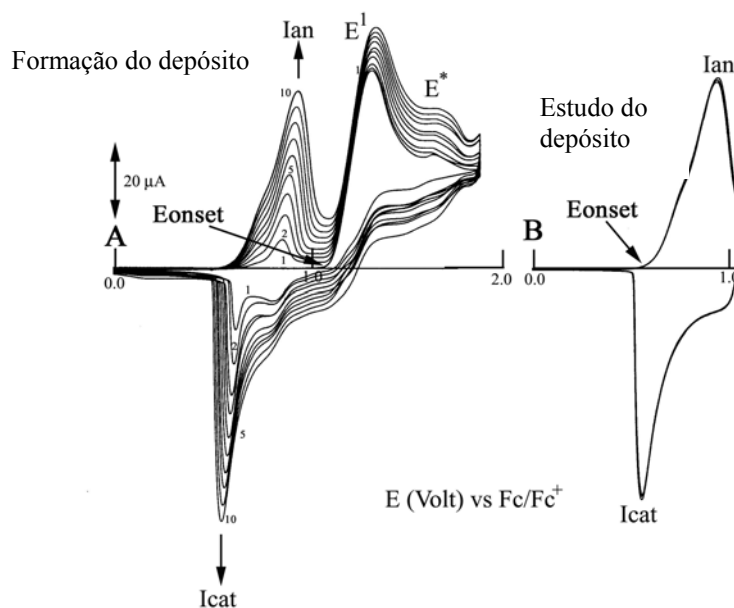


Figura 5.3. **A.** Oxidação de uma solução 10^{-2} M de **DiPrF** numa solução de Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 . Formação: 10 varreduras de potencial entre 0,0 e 1,9 V vs Fc / Fc⁺. **B.** Estudo do polímero feito em **A** na mesma solução entre 0,0 e 1,1 V. Eletrodo de Trabalho: disco de platina de diâmetro 1 mm, velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

Na primeira varredura, entre 0,0 e 1,9 V (Figura 5.3A), observa-se uma onda de oxidação reversível E^1 num potencial de 1,32 V seguido de outra onda de menor intensidade E^* a 1,57 V. Estas ondas aparecem nos mesmos potenciais que os observados na oxidação de **DiMeF** mostrados na Tabela 5.1. As varreduras de retorno, numa faixa de potencial que não incluem a onda E^1 , mostram a irreversibilidade desta onda, mas não acompanham nenhuma modificação dos voltamogramas nem da superfície do eletrodo. Ao contrário, quando as varreduras de retorno são realizadas em uma faixa de potencial incluindo as duas ondas E^1 e E^* (Figura 5.3A) se nota o aparecimento de um crescimento entre 0,0 e 1,2 V de um novo sistema redox notado **I_{an}/I_{cat}** ligado à resposta eletroquímica de um polímero formado no eletrodo. A intensidade deste novo sistema e a espessura do polímero cresce com o número de ciclos realizados.

O comportamento eletroquímico dos polímeros obtidos sobre o eletrodo será mostrado na seção 5.3.4, mas a Figura 5.3B apresenta o estudo do depósito feito em A na mesma

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

solução. O limite anódico é restrito a 1,1 V para evitar a oxidação do monômero. A resposta do polímero é um sistema reversível **Ian** / **Icat** cujo potencial de início de oxidação é a 0,55 V e os máximos a 0,9 (**Ian**) e 0,6 (**Icat**) V. A diferença do potencial inicial, de 1,1 V do monômero para 0,55 V do depósito, mostra um alongamento da cadeia aromática mostrando a polimerização do DiPrF.

5.3.2. Processo de polimerização

O processo de polimerização dos compostos do tipo dos fluorenos está descrito na literatura [30]. Ocorre a formação de radicais cátions de fluorenos $F^{\bullet+}$ no potencial inicial de oxidação. Estes radicais cátions têm um tempo de vida muito curto (50-100 μ s) e reagem instantaneamente formando um dímero dicatiônico $(F-F)^{2+}$. A constante de dimerização foi calculada e é da ordem de $1,0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O dímero $(F-F)^{2+}$ formado se rearranja e se desprotona conduzindo ao dímero **D**. Esta etapa de rearomatização das moléculas pode ser observada na Figura 5.4.

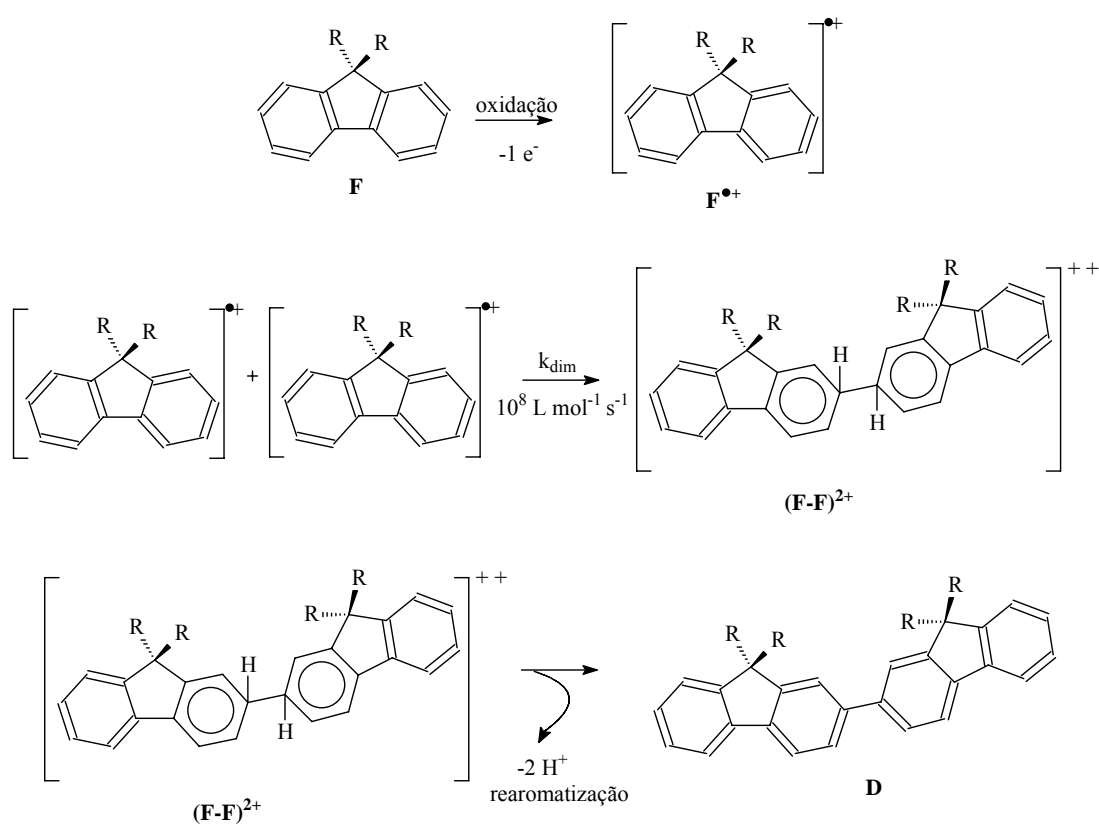


Figura 5.4. Primeiras etapas do processo de polimerização de **F**: formação do dímero **D**.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

No domínio de oxidação de monômeros, estes dímeros estão sob a forma oxidada “radical cátion” $D^{\cdot+}$ e até mesmo “dicátion” D^{2+} .

No potencial de oxidação anódica do monômero, o dímero sofre oxidação mais facilmente que o monômero. Então este dímero pode ser oxidado e se ligar a um radical cátion ou dicátion, formando um trímero ou um conjunto com quatro fluorenos, respectivamente. A oxidação anódica ocorre até o momento em que várias unidades de fluorenos estão ligadas formando o polifluoreno, Figura 5.5.

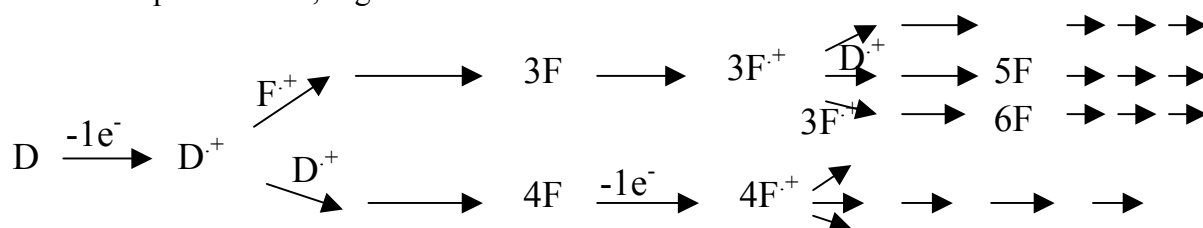


Figura 5.5. Esquema de polimerização do fluoreno a partir da formação de um dímero.

O processo final de polimerização anódica dos fluorenos é mostrado na Figura 5.6 abaixo:

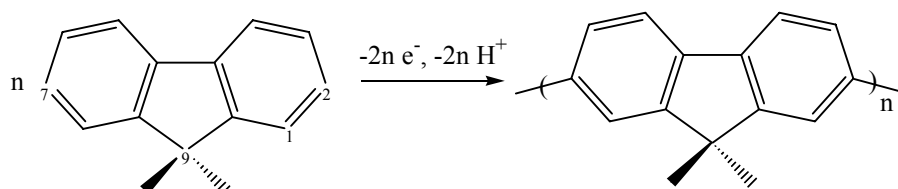


Figura 5.6. Processo de polimerização dos polifluorenos.

As ligações carbono-carbono entre os diferentes fluorenos ocorrem nas posições 2 e 7. Estas foram demonstradas, ao mesmo tempo, a partir de cálculos teóricos de densidade de carga sobre os radicais cátions dos fluorenos e pelo fato de que a oxidação anódica dos fluorenos substituídos nas posições 2 e 7 não levam à polimerização.

5.3.3. Oxidação anódica do 9,9'-DF e 9,9'-SBF

Estes dois compostos possuem duas unidades de fluorenos ligadas: (i) por uma ligação carbono-carbono via átomos 9 e 9', no caso do 9,9'-DiF, ou (ii) via um carbono spiro, no caso

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

do **9,9'-SBF** (ver Figura 5.2). A eletrodeposição anódica do **9,9'-SBF** é descrita pelo grupo da Dra. J. Rault-Berthelot [31] numa solução de Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 . A polimerização destes compostos é dependente do potencial de formação, e este influencia nas suas propriedades eletroquímicas e físico-químicas. A Figura 5.7 mostra a voltametria cíclica da oxidação do **9,9'-SBF**, a qual tem duas ondas de oxidação de mesma intensidade e os potenciais de picos estão separados de aproximadamente 160-170 mV (E^1 : 1,29 V (23 μA); E^2 : 1,46 V (23 μA vs Fc/Fc^+). O material obtido sobre a primeira onda de oxidação é diferente do obtido em potencial mais elevado. Neste último caso, a oxidação conduz a um polímero tridimensional e com propriedades mecânicas mais rígidas.

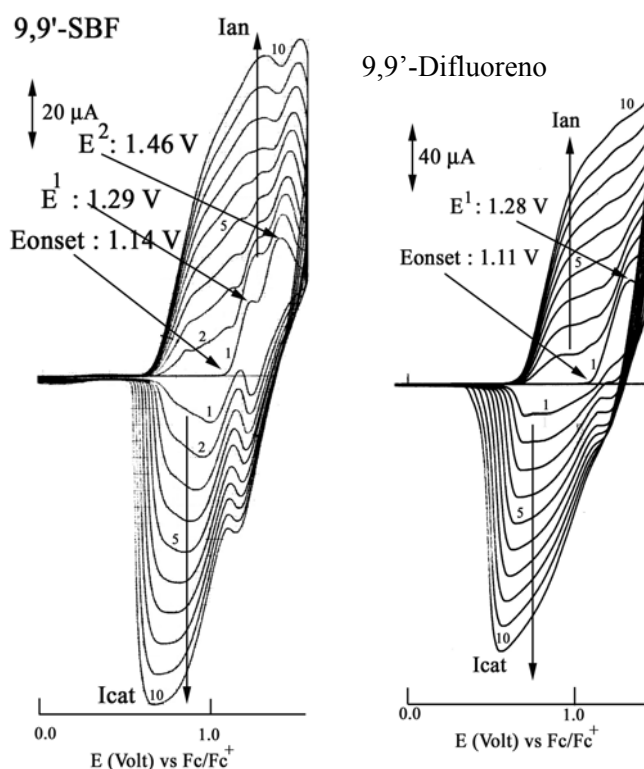


Figura 5.7. Oxidação do **9,9'-SBF** [5×10^{-3} M] e do **9,9'-DiF** [$5,2 \times 10^{-3}$ M] numa solução Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 . 10 varreduras entre 0,0 e 1,0 Volt. Ânodo de platina de diâmetro 1 mm, Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

Para o composto **9,9'-DiF**, estudado em concentração comparável ao **9,9'-SBF**, se observa somente uma onda de oxidação com intensidade ($\approx 60 \mu\text{A}$) superior a soma das duas ondas observadas para o **9,9'-SBF** com máximo observado a 1,28 V vs Fc/Fc^+ , conforme mostrado na Figura 5.7.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

O crescimento de novos sistemas redox, comparado à resposta dos polímeros gerados eletroquimicamente, parece mostrar que o rendimento de polimerização é de mesma ordem de magnitude para os dois compostos. Pode-se deduzir que, no caso do **9,9'-SBF**, a oxidação de cada unidade de fluoreno é feita em dois potenciais diferentes; a oxidação da primeira unidade torna mais difícil a oxidação da segunda. No caso do **9,9'-DiF**, as duas unidades de fluorenos se oxidam no mesmo potencial. Um processo de polimerização é proposto quando a eletrodeposição é feita num potencial mais elevado (Figura 5.8).

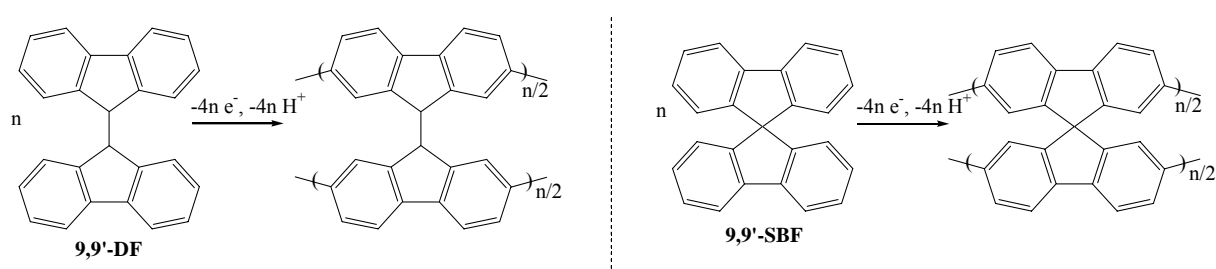


Figura 5.8. Processo de polimerização dos compostos **9,9'-DiF** e **9,9'-SBF**.

Através dos voltamogramas cíclicos, pode-se acompanhar a formação do depósito de polímero sobre o eletrodo. Para analisar a quantidade de polímero depositada em relação à quantidade de carga utilizada para formar o polímero, foi utilizada uma micro-balança de cristal quartzo.

A figura 5.9 e a Tabela 5.1 apresentam os resultados obtidos da eletrodeposição utilizando quantidades crescentes de cargas para a síntese. Duas séries de medidas foram realizadas para cada polímero, os resultados parecem bastante dispersos, mesmo assim podem-se obter linhas gerais e, em primeiro lugar, que para os dois polímeros suas massas aumentam proporcionalmente com a quantidade de carga utilizada para sua formação.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

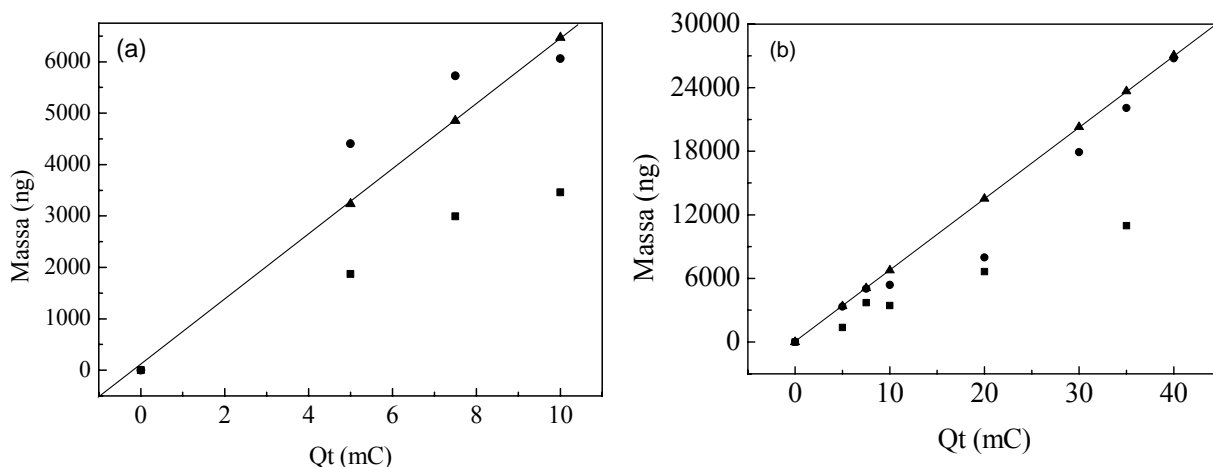


Figura 5.9. Massa de depósito de (a) poli(9,9'-DiF) para a (■) série 1, (●) série 2 e (▲) reta teórica; e (b) poli(9,9'-SBF) para a (■) série 1, (●) série 2 e (▲) reta teórica; em função da quantidade de carga utilizada para sua formação (resultados de duas medidas de MBQ).

Tabela 5.1. Valores de massas de polímero em função da quantidade de carga para a formação dos depósitos de poli(9,9'-DiF) e Poli(9,9'-SBF).

	Qt(mC)	2,5	5	7,5	10	20	30	35	40	
Poly(9,9'-DiF)	Série 1		1873	2992	3460					Massa
	Série 2		3208	4407	5725	6063				(ng)
Poly(9,9'-SBF)	Série 1		1361	3699	3433	6634		10960		Massa
	Série 2		3340	5040	5380	7976	17899	22083	26752	(ng)

No caso de um rendimento de polimerização equivalente a 100%, para os depósitos de 9,9'-DiF e 9,9'-SBF, a carga total (Qt) integrada é de 5 elétrons, se considerarmos a polimerização sobre as duas espécies (4 elétrons) e uma carga média de 0,5 elétron por cadeia de polifluoreno (1 elétron). Pode-se, então, determinar uma relação teórica entre m e Qt para o 9,9'-SBF igual a $m \text{ (ng)} = Qt \text{ (mC)} * 647$; e para o 9,9'-DiF, $m \text{ (ng)} = Qt \text{ (mC)} * 676$. As retas apresentadas na Figura 5.9 representam o caso ideal da polimerização a 100%. A partir dos valores médios registrados, e da reta teórica, pode-se deduzir os rendimentos de

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

polimerização para os dois monômeros como sendo na faixa de 75%: para o **9,9'-SBF** e de 85% para o **9,9'-DiF**.

Para concluir esta parte sobre eletrodeposição, a Tabela 5.2. resume os principais dados eletroquímicos dos diferentes compostos estudados durante esta tese.

Tabela 5.2: Valores do potencial inicial de oxidação das espécies na primeira varredura (Eonset), potencial de pico do polímero (E_{pol}) e valores de potencial dos polímeros (Es) obtidos da oxidação pelas varreduras de retorno entre 0,0 V e +1,5 V a +1,9 V de uma solução $1,0 \times 10^{-2}$ M dos fluorenos numa solução de Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} . Potenciais em relação ao par Fc/Fc^+ .

	Monômero			Polímero	
	Eonset (V)	E^1 (V)	E^* (V)	Eonset (V)	Ian (V)
Fluoreno	1.07	1.32	-	0.60	0.92
DiMeF	1.14	1.33	1.58	0.62	0.82
DiPrF	1.10	1.32	1.57	0.64	0.93
9,9'-DF	1.11	1.28	-	0.57	1.15
9,9'-SBF	1.14	1.29 / 1.46	-	0.55	1.3

Com dois tipos de polímeros, os polímeros “lineares” do tipo dos polifluorenos (ver Figura 5.6) e os polímeros “tridimensionais” do tipo dos polispirobifluoreno (ver Figura 5.8), foi realizado um estudo comparativo da resposta eletroquímica dos diferentes materiais em meio líquido iônico e em meio clássico. O texto mostrará como ocorre a dopagem p dos polímeros condutores orgânicos.

5.3.4. Estudo do comportamento eletroquímico dos depósitos em meio clássico: noção de dopagem p e de dopagem n

No decorrer da eletrodeposição dos polímeros, as voltametrias cíclicas permitem mostrar a aparição e o crescimento de um novo sistema redox, denotado **Ian/Icat** como mostrado nas Figuras 5.3 e 5.7 Após a eletrodeposição (por varreduras de potencial ou a

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

potencial fixo, escolhido após estudos preliminares por voltametria cíclica), o eletrodo que sai da solução é “lavado” com o solvente utilizado para a deposição eletroquímica e, posteriormente, é estudado em um meio eletrolítico que não contém nenhuma espécie eletroativa. A Figura 5.10 mostra a resposta anódica dos cinco tipos de depósitos de ótima estabilidade estudados no decorrer deste trabalho. A estabilidade da resposta anódica dos depósitos pôde ser determinada através do cálculo da reversibilidade das ondas de oxidação dos depósitos a cada limite de potencial. A fim de poder compará-los, os representamos na mesma escala dos depósitos feitos a potencial fixo (E_{fixo}) com uma quantidade de carga para sua formação, de 5×10^{-4} C, para qualquer um dos compostos estudados.

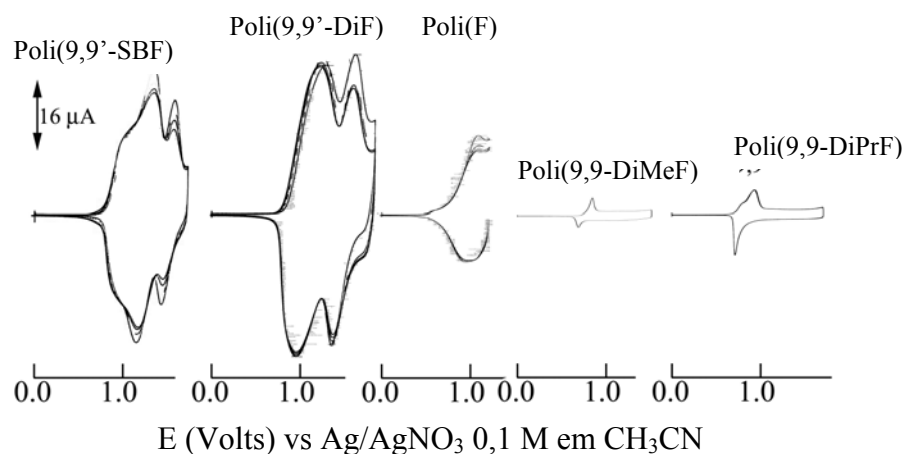


Figura 5.10. Resposta eletroquímica de diferentes polímeros em solução Bu_4NPF_6 0,2 M em CH_2Cl_2 com exceção do poli(F) que é sintetizado e estudado em solução Bu_4NPF_6 0,1 M em acetonitrila. Os depósitos são feitos através da oxidação de uma solução de seu monômero em potencial fixo com uma carga total de 5×10^{-4} C. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho disco de platina de diâmetro 1 mm.

A primeira observação que pode ser feita, em comparação à resposta dos cinco depósitos, é a superioridade em termos de intensidade da resposta dos dois primeiros depósitos em relação aos últimos três, indicando um rendimento de polimerização elevado para os dois primeiros compostos, como calculado anteriormente. Uma segunda conclusão diz respeito à estabilidade da resposta eletroquímica dos depósitos. A faixa de potencial em que o polímero é estável é de 0,0 a 1,2 V para o poli(F), de 0,0 a 1,5 V para o poli(9,9-DiMeF), de 0,0 a 1,7 V

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

para os poli(9,9-DiPrF) e poli(9,9'-SBF) e de 0,0 a 1,8 V para o poli(9,9'-DiF). Os potenciais iniciais de oxidação da dopagem p dos polímeros, Eonset, são em torno de 0,55 – 0,65 V, notadamente menos anódicos que o potencial de oxidação dos monômeros, seguido de um aumento da junção da cadeia aromática (ver os valores de Eonset dos monômeros na Tabela 5.1).

Dois tipos de comportamentos eletroquímicos são observados: os depósitos “lineares” apresentam uma resposta muito pouco estruturada, mas do tipo capacitiva, enquanto que os depósitos “tridimensionais” apresentam ondas de oxidação bem definidas.

O processo de dopagem p dos polímeros estudados pode ser exemplificado pelo polifluoreno, como mostrado na Figura 5.11. A oxidação do polímero consiste na perda de elétrons ao longo da cadeia aromática. Esta perda de elétrons é acompanhada de uma inserção de ânions PF_6^- do eletrólito suporte a fim de assegurar a eletroneutralidade.

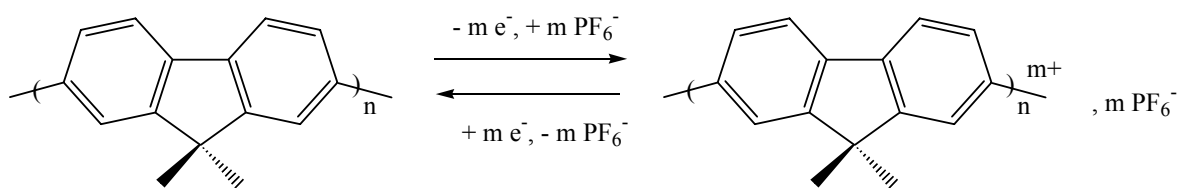


Figura 5.11. Processo de dopagem p dos polifluorenos.

Este processo é mais ou menos reversível em função da natureza do depósito, de sua espessura e do potencial limite de estudo.

O cálculo de reversibilidade da taxa de dopagem p foi feito a partir de voltametria cíclica de onde se obtém o valor da carga utilizada para a oxidação: Q_{ox} e a carga restituída da redução do polímero: Q_{red}. O resultado de Q_{red}/Q_{ox} * 100 dá diretamente o valor da taxa percentual de reversibilidade da carga. Os resultados apresentados na Figura 5.12 mostram a variação da reversibilidade da dopagem p do polímero em função do limite do potencial de oxidação do depósito.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

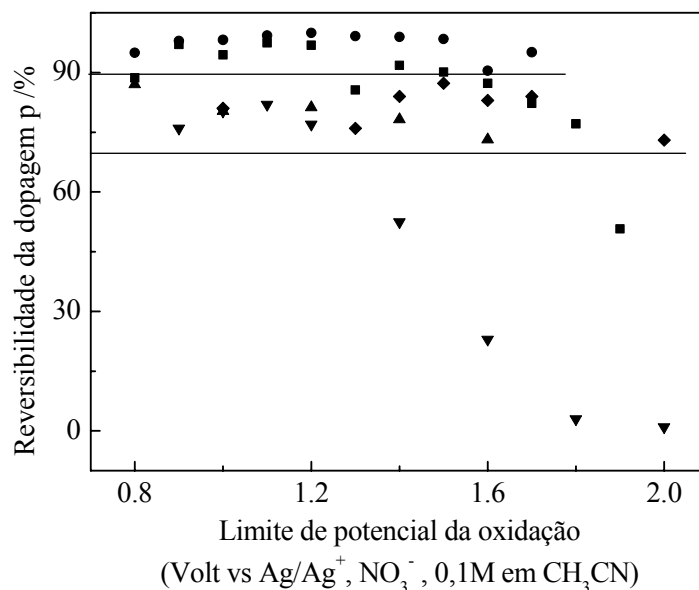


Figura 5.12. Reversibilidade da dopagem p para os: (■) poli(DiMeF), (●) poli(DiPrF), (▲) poli(9,9'-SBF), (▼) Poli(F), e (◆) Poli(9,9'-DiF), realizada em meio Bu₄NPF₆ 0,2 M em CH₂Cl₂, com exceção do poli(F) que é sintetizado e estudado em meio Bu₄NPF₆ 0,1 M em acetonitrila.

Pode-se observar na Figura 5.12 que o poli(F) é o polímero menos estável, com uma reversibilidade de dopagem p superior a 75%, somente até 1,2 V, e que diminui até menos 10% por volta do potencial 1,6 V. Para os outros depósitos, a reversibilidade da dopagem p é na ordem de 90% em uma faixa de potencial variando de 0,8 a 1,6-1,8 V e fica superior a 70% até 2,0 V.

No caso das medidas feitas com o poli(9,9'-SBF), a reversibilidade da dopagem p é entre 90 e 80%, mas diminui após 1,4 V.

No lado catódico, a dopagem n foi observada somente para as moléculas dissustituídas na posição C9 (poli(DiMeF) e poli(DiPrF)) em meio Bu₄NPF₆ 0,1 M em acetonitrila pois em meio diclorometano esta dopagem n aparece no limite de potencial de decomposição do meio eletrolítico. Para o poli(F) e o poli(9,9'-DF), o estudo de redução em acetonitrila até um potencial de -2,7 V é acompanhado de uma desprotonação da posição C9 observada em solução por uma coloração laranja, típica do ânion fluorenila [32].

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

A Figura 5.13 mostra, para exemplificação, a dopagem p e a dopagem n do poli(**DiMeF**), pertencente aos poli(9,9-dialquilfluorenos).

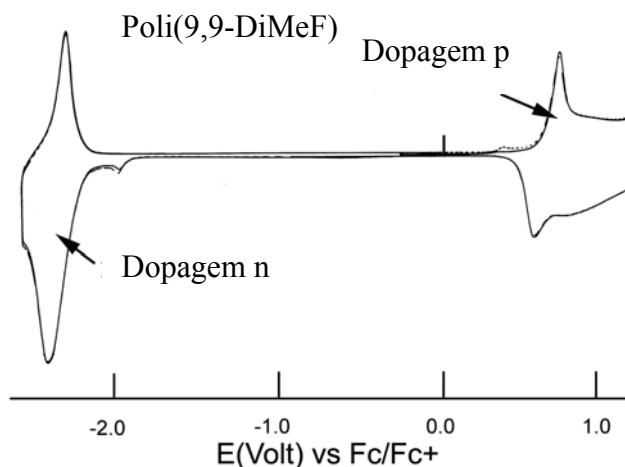


Figura 5.13. Dopagem p e dopagem n do poli(**9,9-DiMeF**) em meio Bu_4NPF_6 0,1 M em CH_3CN .

No caso da dopagem n, um processo de carga também pode ser descrito (ver Figura 5.14). Ele consiste na redução da cadeia aromática que é acompanhada da inserção dos cátions Bu_4N^+ do eletrólito para assegurar a eletroneutralidade. Esta inserção é cada vez mais difícil, devido ao comprimento da cadeia alquila substituinte do carbono 9 do fluoreno ser longo. Então, a reversibilidade da dopagem n é melhor com o poli(**DiMeF**) do que com o poli(**DiPrF**).

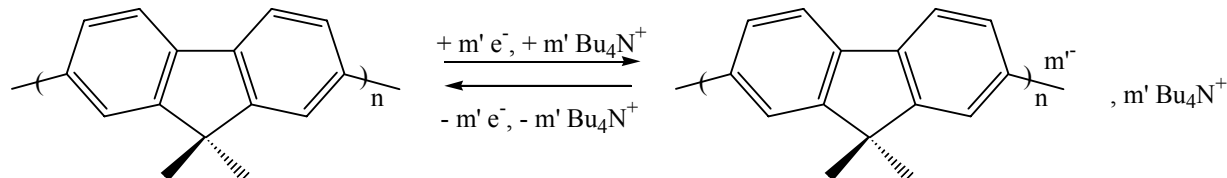


Figura 5.14. Processo de dopagem n dos poli(9,9-Dialquil fluorenos).

O poli(9,9'-spirobifluoreno) não apresenta a dopagem n, nem em meio diclorometano nem em meio acetonitrila.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Foram realizados cálculos coulométricos no decorrer das dopagens p dos poli(**9,9'-DiF**) e poli(**9,9'-DiF**) que permitiram determinar a taxa de dopagem destes dois compostos. Se considerarmos o rendimento médio de polimerização para as medidas de MQB (microbalança de quartzo) (85% e 75% para o **9,9'-DiF** e **9,9'-SBF**), para cada valor de Q_t pode-se determinar o número n de espécies polimerizadas e deduzir a partir do Q_{ox} da dopagem p (a diferentes potenciais), a taxa de dopagem p do polímero. O resultado destes cálculos conduz a uma taxa de dopagem indo até 2 para o poli(**9,9'-DiF**) e para o poli(**9,9'-SBF**), sendo um elétron por cadeia de fluoreno. Estas taxas de dopagem, mais elevadas que os dados da literatura para o poly(**F**): 0,3, mostram que estes depósitos são bons armazenadores de carga.

5.3.5. Comparação do comportamento anódico dos polímeros em meio clássico e LI

O início deste estudo consistiu na compreensão do comportamento anódico dos diferentes depósitos em meio líquido iônico puro, através de voltametria cíclica. O líquido iônico escolhido, preferencialmente foi o BMI.PF₆, pois ele possui o mesmo ânion que o sal suporte utilizado nos estudos em meio clássico, mas alguns estudos também foram realizados em meio BMI.BF₄ com a finalidade de se comparar o comportamento eletroquímico dos depósitos nestes dois meios.

5.3.5.1. Comparação por voltametria cíclica

5.3.5.1.1. Observações gerais em meio líquido iônico puro

A Figura 5.15 mostra a resposta anódica de quatro polímeros em meio líquido iônico (BMI.PF₆) puro comparado com o depósito estudado em meio clássico. Independente do polímero estudado, sua resposta em meio LI puro é totalmente diferente, tanto no que diz respeito ao potencial inicial de oxidação, quanto na intensidade (valor da corrente) do processo de dopagem p.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

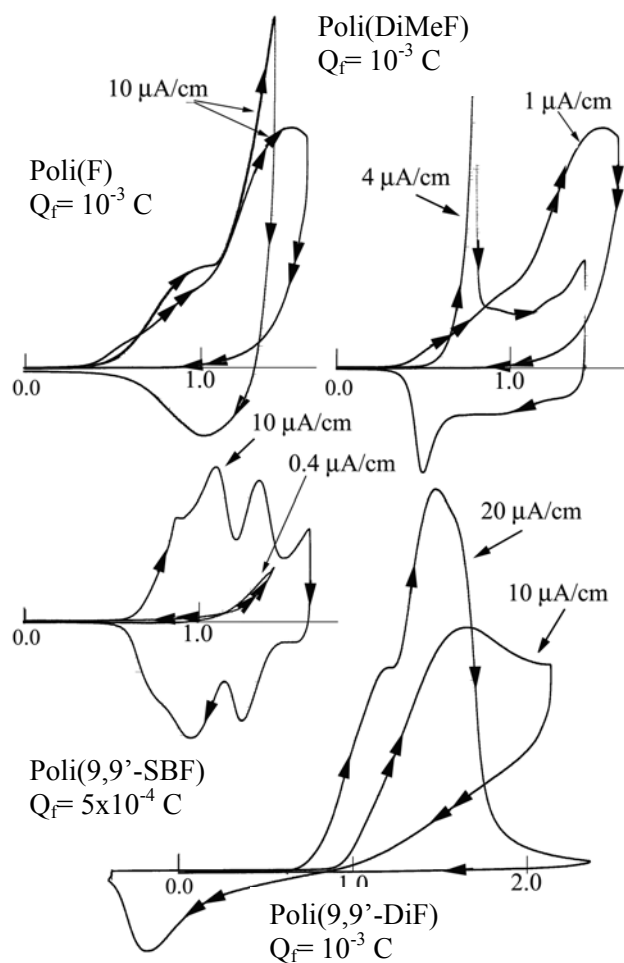


Figura 5.15. Voltametrias cíclicas realizadas em meio Bu_4NPF_6 0,1 M em CH_3CN (\rightarrow) ou em meio BMI.PF_6 puro ($\rightarrow\rightarrow$), todos os potenciais são em referência ao sistema Fc/Fc^+ .

Várias conclusões podem ser obtidas destes experimentos, a partir das inúmeras voltametrias realizadas com os diferentes polímeros em diferentes condições de espessura de deposição, em variados limites de potencial e da natureza do meio de estudo:

(i) A dopagem p em meio LI varia em função da natureza do polímero. No caso dos depósitos de poli(**DiMeF**), poli(**F**) e poli(**9,9'-DiF**), as respostas em meio LI são, deslocados para além do potencial mais anódico, de intensidade de aproximadamente duas vezes menor que os em meio clássico. O efeito do líquido iônico é mais importante no caso do poli(**9,9'-SBF**) para o qual a resposta em meio LI é quase inexistente no limite de potencial estudado.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

(ii) A diferença dos limites de potencial de eletroatividade dos polímeros para valores mais anódicos é a marca de um aumento da energia necessária para a dopagem do polímero em meio LI.

(iii) As tabelas seguintes apresentam a reversibilidade da dopagem p em meio LI dos poli(**9,9-DiMeF**), poli(**9,9'-SBF**) e poli(**9,9'-DiF**) para as diferentes espessuras em função do potencial atingido em oxidação.

(iv) Poli(**9,9'-DiF**)

Experim.	Q_T / C	Q_{rev} / C	E_{lim} / V	Q_{ox} / C	Reversibilidade / %
F8	5×10^{-4}	$3,882 \times 10^{-5}$	1.4	$4,135 \times 10^{-5}$	23,22
F2	1×10^{-3}	$3,753 \times 10^{-4}$	1.4	$7,901 \times 10^{-5}$	31,57
F3	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,37 \times 10^{-4}$	1.4	$3,413 \times 10^{-5}$	20,12

(v) Poli(**9,9'-SBF**)

Experim.	Q_T / C	Q_{REV} / C	E_{lim} / V	Q_{ox} / C	Reversibilidade / %
D1	5×10^{-4}	$3,154 \times 10^{-5}$		$0,982 \times 10^{-5}$	0
D2	1×10^{-3}	$2,94 \times 10^{-4}$	2.0	$5,163 \times 10^{-5}$	20,59
D3	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-4}$		$1,638 \times 10^{-5}$	0
E1	5×10^{-4}	$2,658 \times 10^{-5}$		$2,236 \times 10^{-5}$	19,05
E2	1×10^{-3}	$3,301 \times 10^{-4}$	1.4	$1,004 \times 10^{-5}$	64,04
E3	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-4}$		$1,124 \times 10^{-5}$	17,21
F1	5×10^{-4}	$2,94 \times 10^{-5}$		$9,275 \times 10^{-5}$	27,86
F2	1×10^{-3}	$2,607 \times 10^{-4}$	1.6	$1,23 \times 10^{-4}$	35,7
F3	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-4}$		$1,789 \times 10^{-4}$	39,97
G1	5×10^{-4}	$1,074 \times 10^{-5}$		$3,2 \times 10^{-4}$	9,69
G2	1×10^{-3}	$2,695 \times 10^{-4}$	1.8	$4,904 \times 10^{-4}$	25
G3	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,44 \times 10^{-4}$		$4,548 \times 10^{-4}$	27,4

(vi) Poly(**9,9-DiMeF**)

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Experim.	QT / C	Q / C	Elim / V	Qox / C	Reversibilidade / %
D1	1×10^{-3}	$4,9 \times 10^{-5}$	1.2	$9,111 \times 10^{-6}$	0
D2	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-5}$		$2,767 \times 10^{-6}$	0
E1	5×10^{-4}	$2,92 \times 10^{-6}$	1.4	$2,321 \times 10^{-5}$	0,8
E2	1×10^{-3}	$6,23 \times 10^{-5}$		$1,546 \times 10^{-5}$	2,13
E3	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,733 \times 10^{-5}$		$3,372 \times 10^{-5}$	0
F1	5×10^{-4}	$2,02 \times 10^{-6}$	1.6	$1,235 \times 10^{-4}$	0,4
F2	1×10^{-3}	$3,46 \times 10^{-5}$		$1,778 \times 10^{-4}$	3,94
F3	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-6}$		$1,681 \times 10^{-4}$	6,6
G1	5×10^{-4}	$2,2 \times 10^{-7}$	1.8	$2,523 \times 10^{-4}$	0,51
G2	1×10^{-3}	$2,84 \times 10^{-5}$		$2,175 \times 10^{-4}$	5,24
G3	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,267 \times 10^{-5}$		$3,052 \times 10^{-4}$	0
H1	5×10^{-4}	$2,2 \times 10^{-7}$	2	$2,502 \times 10^{-4}$	0,36
H2	1×10^{-3}	$2,3 \times 10^{-5}$		$4,447 \times 10^{-4}$	0,38
H3	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-5}$		$2,159 \times 10^{-4}$	0,37

Sabendo que a reversibilidade da dopagem p destes polímeros em meio clássico é superior a 70% (ver Figura 5.12), observa-se uma diminuição importante da reversibilidade da dopagem p dos polímeros em meio LI. Esta reversibilidade é entre 20 e 30% e entre 10 e 60% para os poli(**9,9-DiMeF**) e poli(**9,9'-SBF**), respectivamente. Em relação ao poli(**9,9'-DiF**), a reversibilidade não passa de 5%.

(vii) Uma série de experiências mostra os voltamogramas cíclicos obtidos do estudo da dopagem p, realizados logo após a formação do depósito ou esperando 1, 3 ou 5 minutos para verificar se existe alguma diferença no tempo de imersão do polímero em meio líquido iônico. As correntes são mais importantes quando o polímero fica imerso no LI por mais tempo, antes do seu estudo. Este resultado mostra que o polímero deve ser “molhado” no líquido iônico para que a dopagem p seja mais eficiente. No entanto, a corrente é sempre menor do que a em meio clássico.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

(viii) Do mesmo modo, outro estudo mostrou, através de voltametrias cíclicas, que a evolução das curvas são mais importantes no estudo do poli(**9,9'**-SBF) em meio LI puro. Isto mostra que ocorre uma ativação progressiva da dopagem, e que a dopagem p é mais visível no decorrer desta ativação.

Estas observações um pouco desanimadoras e dificilmente quantificáveis foram obtidas do estudo da resposta eletroquímica dos depósitos em meio líquido iônico e na presença de quantidades crescentes de CH₃CN ou de CH₂Cl₂. A dopagem p dos polímeros estudados em meio líquido iônico puro ocorre mais dificilmente do que em meio clássico e isto pode ser explicado pela dificuldade de dissociar as cargas na interface do polímero carregado positivamente, na presença de líquido iônico.

5.3.5.1.2. Influência da quantidade de CH₃CN ou de CH₂Cl₂ no LI sobre a resposta dos depósitos

Para o estudo da influência da presença de acetonitrila no LI diante da resposta do depósito foram realizadas várias voltametrias cíclicas, estando elas exemplificadas pela Figura 5.16. Esta figura mostra a resposta eletroquímica do depósito de poli(**9,9'**-SBF), preparado em meio clássico (com uma carga total de 5×10^{-4} C), e posteriormente estudado em meio líquido iônico BMI.PF₆ na presença de quantidades crescentes de CH₃CN. Os voltamogramas têm mesma escala de corrente para facilitar sua comparação.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

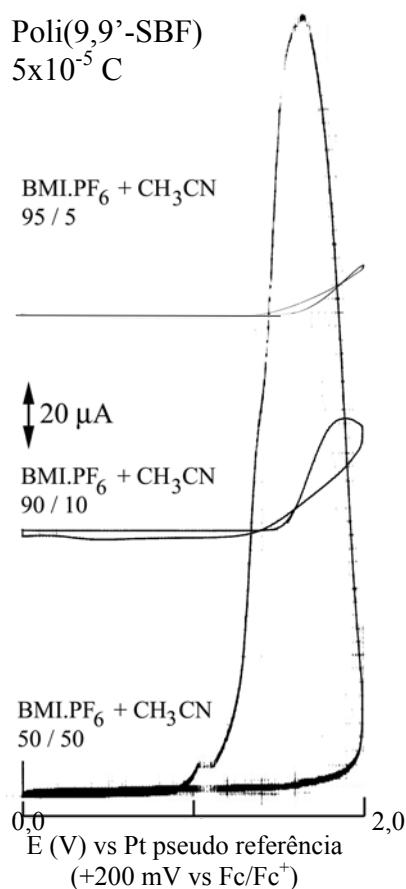


Figura 5.16. Estudo de um depósito de poli(9,9'-SBF) em solução de BMI.PF₆ em CH₃CN na razão volumétrica LI/CH₃CN : 95/5 ; 90/10 e 50/50.

Apesar da corrente ainda ser muito baixa na presença de pouca quantidade de CH₃CN, pode-se notar um aumento da resposta com uma corrente de 250 µA em concentrações maiores, no caso de 50 vol.% de LI e de solvente. Esta corrente é mais importante do que aquela mostrada em meio clássico (ver figura 5.15). A dopagem p do polímero é totalmente irreversível.

Observações semelhantes foram feitas com diferentes polímeros em meio líquido iônico diluído em CH₂Cl₂. Apesar da dificuldade de quantificá-las, aparentemente, a dopagem p dos polímeros em meio LI é difícil devido à fraca dissociação dos íons e da viscosidade do líquido. A dopagem p pode ser melhorada quando se adiciona um solvente orgânico ao líquido iônico, apesar de que não se possa observar a reversibilidade total da dopagem como em meio clássico.

5.3.6. Estudo da inserção irreversível do ânion da dopagem p do poli(9,9'-SBF) em meio LI utilizando uma microbalança de quartzo

A técnica de microbalança de quartzo foi realizada com três depósitos de poli(9,9'-SBF) sobre um quartzo recoberto de Platina. As massas dos depósitos foram de 1548 , 3071 e 4525 ng.

Os depósitos foram primeiramente dopados p e então desdopados em meio eletrolítico clássico num limite de potencial onde a reversibilidade fosse na ordem de 100%. Neste limite de potencial, para uma taxa de dopagem variando de 1 a 2 elétrons por unidade de 9,9'-SBF, a perda de massa decorrente da entrada dos ânions PF_6^- fica entre 700 e 1450 ng para o depósito 1, 1430 e 2864 ng para o depósito 2 e entre 2210 e 4420 ng para o depósito 3. Logo após a desdopagem, estes ânions saem do material e a massa, teoricamente, volta ao seu valor inicial. Os resultados experimentais apresentados na tabela 5.4 mostram uma perda de massa após o ciclo carga-descarga da ordem de 200 ng para os três depósitos, indicando que os ânions saem quase que totalmente da matriz depois da dopagem em meio clássico. A perda de massa pode também ser explicada pela inserção de moléculas de solvente.

Uma segunda série de experiência foi realizada em meio líquido iônico. Uma perda de massa muito importante foi registrada após o ciclo carga-descarga e várias lavagens em CH_2Cl_2 . Para os três depósitos, esta perda de massa é mais importante do que aquela correspondente à massa teórica de inserção dos ânions, como mostrado no parágrafo acima. Parece que os ânions não saem da matriz polimérica após a dopagem. A importante perda de massa pode ser explicada por um modo de neutralização da matriz, diferente do observado em meio clássico, devido à inserção dos cátions do LI. No caso de um depósito mais fino, uma entrada de 2 moles de BMI.BF₄ corresponderia a uma perda de massa de 2200 ng e, no caso de um depósito mais espesso, a entrada de 3 moles de BMI.BF₄ a uma perda de massa de 9700 ng. Nenhum cálculo foi feito a partir de depósitos de espessura intermediária.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Tabela 5.4. Resultados de perda de massa após o ciclo carga-descarga dos depósitos de poli(9,9'-SBF) em meio BMI.BF₄.

Qt (mC)	Massa do depósito (ng)	Variação da massa do depósito (ng) após dopagem p em meio clássico	Variação da massa do depósito (ng) após dopagem p em meio BMI.BF ₄
5	1548	+ 204	+ 2066
10	3071	+ 172	+ 25798
15	4515	+ 233	+ 9372

Esta diferença de comportamento eletroquímico é devida à fraca dissociação dos íons em meio líquido iônico e da lenta difusão destes no polímero. Quando ocorre a entrada de ânions no polímero no decorrer da dopagem p, o mesmo número de cátions ficam nas proximidades da superfície do depósito. Quando ocorre o processo de desdopagem, é mais fácil aos cátions entrarem no material polimérico que os ânions saírem. Este fenômeno é comprovado pela perda de massa dos depósitos.

5.3.7. Estudo da inserção irreversível em poli(SBF) utilizando AFM (microscopia de força atômica)

A Figura 5.17 mostra as imagens de AFM de um disco de platina sobre quartzo (utilizado para as medidas de MBQ) (Pt/Quartzo), e do mesmo disco recoberto de poli(9,9'-SBF) após ter passado por um processo de dopagem p/desdopagem p em uma solução de acetonitrila (SBF/ACN) e então o mesmo depósito após ter sido feita uma varredura em líquido iônico, BMI.BF₄ (SBF/LI).

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

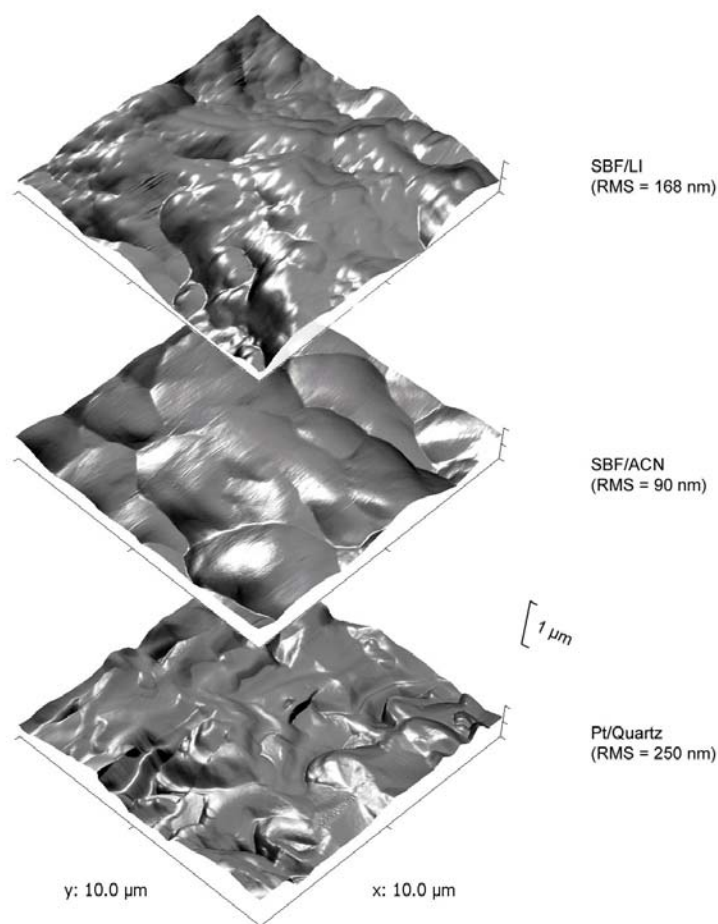


Figura 5.17. Imagem AFM da superfície da platina, platina com poli(9,9'-SBF) e platina com poli(9,9'-SBF) após ter sido oxidada em meio LI, BMI.BF₄.

Sem detalhar a microscopia de força atômica (AFM), este microscópio possui uma sonda que permite, com a ajuda de uma ponta, “varrer” a amostra para reconstruir a imagem de uma pequena dimensão da superfície (aqui 10 μm por 10 μm). Estas imagens permitem alcançar a rugosidade média das superfícies (RMS) que é da ordem de 250 nm para a platina ‘nu’, diminuindo a 90 nm quando a platina está recoberta do depósito de poli(9,9'-SBF) e aumenta novamente até 170 nm quando o depósito foi “varrido” em meio líquido iônico. A observação da superfície mostra que a topografia da platina, atenuada pelo depósito de poli(9,9'-SBF) é novamente destruída quando o polímero é oxidado em meio líquido iônico. Estes resultados sugerem que o polímero pode ter sido destruído quando carregado com moléculas de líquido iônico.

5.3.8. Análise da dopagem, por impedância eletroquímica, de diferentes polímeros em meio clássico e em meio líquido iônico

Os métodos de impedância eletroquímica são cada vez mais utilizados para estudar os mecanismos de transferência de carga na interface da solução / polímero ou somente nos polímeros. Muitas publicações descrevem estas técnicas no estudo dos polímeros condutores, sendo que o procedimento experimental seguido neste trabalho segue o que já foi previamente publicado por Bisquert e Garcia-Belmonte [33,34] quando no estudo de outros tipos de polímeros. Como os polímeros explorados nesta tese não tinham sido estudados por esta técnica, primeiramente estudou-se o comportamento destes compostos em meio clássico e posteriormente em meio líquido iônico puro ou na presença de quantidades crescentes de solvente. Vários experimentos foram realizados variando o tipo de polímero, a espessura dos depósitos, o potencial de estudo e o meio eletrólito de estudo. No final das medidas, uma análise qualitativa dos resultados pode ser feita, mas sem quantificação, principalmente em meio líquido iônico. Apresentamos abaixo uma amostra dos resultados que nos permitem tirar algumas conclusões de acordo com os resultados de voltametria cíclica, inicialmente com o poli(9,9'-SBF) estudado em meio clássico e em seguida um estudo de cada polímero em meio líquido iônico.

5.3.8.1. Estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da dopagem p do poli(9,9'-SBF) em meio clássico

O filme de poli(9,9'-SBF) é formado a partir da oxidação de uma solução 0,2 M de Bu_4NBF_4 (como sal de fundo) em diclorometano contendo 10 mM do monômero. O eletrodo modificado é lavado em seguida com diclorometano e, então, transferido para uma solução contendo 0,2 M de Bu_4NBF_4 em CH_2Cl_2 em ausência de monômero. O comportamento anódico do filme eletroativo é estudado por voltametria cíclica. A Figura 5.18 corresponde à dopagem p da matriz e mostra um processo de mudança aniônica estável e reversível. A carga anódica registrada no decorrer da varredura de potencial é igual a 0,33 mC (43 mC cm^{-2}).

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

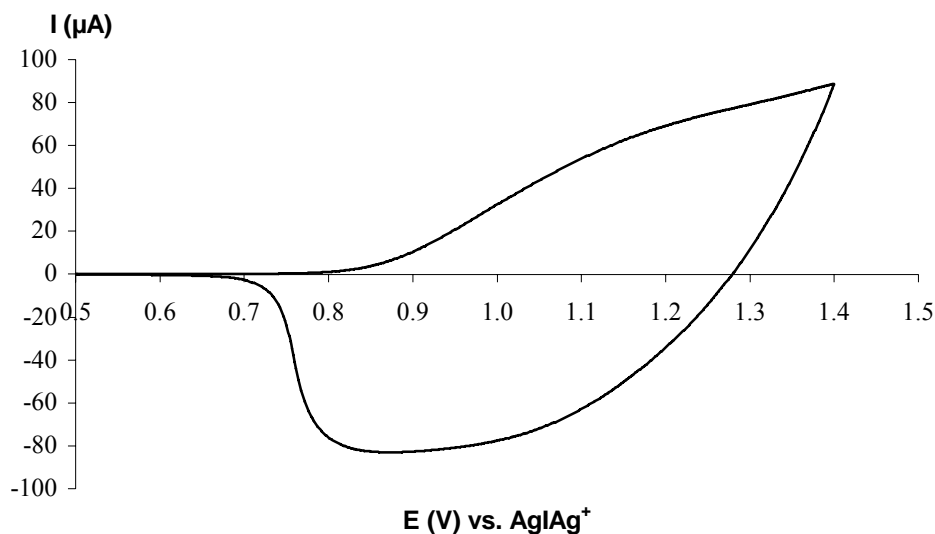


Figura 5.18. Estudo do comportamento eletroquímico do depósito de poli(9,9'-SBF) em solução 0,2 M Bu₄NBF₄ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹.

Supondo que o rendimento da eletropolimerização é próximo de 100% e que as 2 unidades de fluorenos estão envolvidas na polimerização, a taxa de dopagem p pode ser determinada pela seguinte relação:

$$\delta p = 4 \frac{Q_p}{Q_s} \quad (5.2)$$

Uma taxa de dopagem de 0,86 corresponde a uma estocagem de cargas igual a 0,43 elétrons que são transportados, em média, por uma unidade de fluoreno.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (SIE) foram realizadas a diferentes potenciais situados no processo de dopagem p (entre + 0,8 V e + 1,2 V), com amplitude de 10 mV variando sua frequência de 200 kHz a 0,1 Hz. As variações de impedância total do sistema com a frequência estão apresentadas na Figura 5.19.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

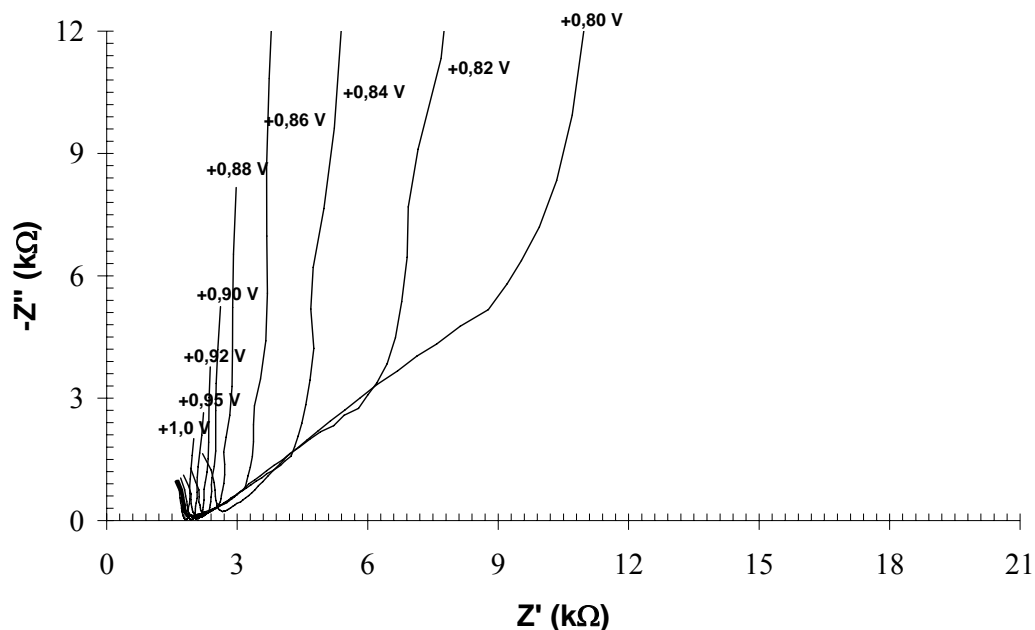


Figura 5.19. Diagramas de Nyquist a diferentes potenciais sobre um eletrodo de Pt ($\phi = 1$ mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-SBF) estudado em solução 0,2 M Bu₄NBF₄ em CH₂Cl₂.

A figura 5.19 mostra a sobreposição de várias curvas de impedância a diferentes potenciais. Sobre cada uma, dois limites de frequência podem ser observados: o limite de altas frequências e de baixas frequências. Para as elevadas frequências, as variações da impedância total apresentam aparência de retas inclinadas a 45° e, a baixas frequências, as retas são quase verticais. Esta aparência geral da variação da impedância total com a frequência é bem conhecida e comumente observada no caso de filmes condutores mesoporosos. Numerosos estudos mostram a aplicação da impedância eletroquímica para a análise de polímeros porosos. O modelo descrito por Bisquert e Garcia-Belmonte salienta as “duplas linhas de transmissão”, onde a reta de inclinação igual à unidade, observada em frequências altas, pode ser considerada como uma impedância de Warburg e corresponde à migração dos íons ao interior da estrutura mesoporosa do poli(9,9'-SBF). A reta vertical em baixas frequências comprova um comportamento capacitivo correspondendo à inserção dos ânions dopantes na fase sólida do filme condutor no decorrer de sua polarização.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

A impedância eletroquímica aplicada no estudo do poli(9,9'-SBF) mostra que a matriz comporta-se como um filme mesoporoso no qual a fase líquida está em contato direto com a fase sólida, como representado na Figura 5.20.

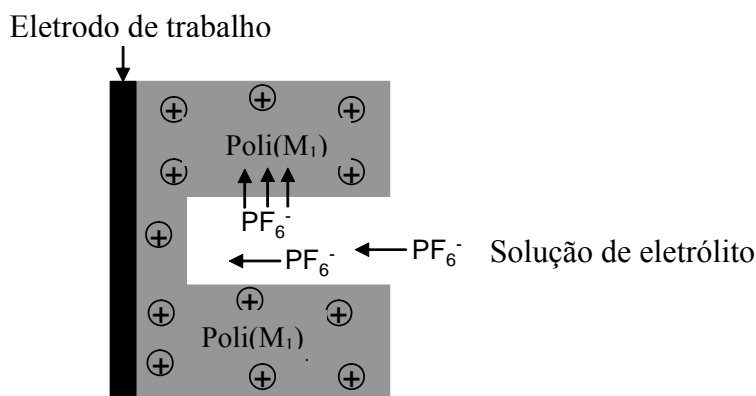


Figura 5.20. Representação esquemática de um eletrodo recoberto por um filme de polímero mesoporoso.

Os modelos teóricos, como aquele das “duplas linhas de transmissão” permitem compreender o comportamento destes filmes mesoporosos e dão acesso fácil à condução iônica σ_i ligada ao movimento dos agentes dopantes no volume da matriz:

A condução iônica, σ_i , é deduzida das variações de impedância total apresentadas na Figura 5.19 e é obtida multiplicando a condutância iônica (igual ao inverso da resistência iônica R_i) pelo fator de forma L/A :

$$\sigma_i = \frac{L}{R_i \cdot A}, \text{ onde } L \text{ representa a espessura do filme e } A \text{ a superfície geométrica.}$$

R_i é calculada a partir da expressão seguinte: $R_i = \frac{1}{3}(R_{bf} - R_s)$, onde R_s e R_{bf} correspondem, respectivamente, à resistência da solução eletrolítica e à resistência determinada em baixas frequências pela construção do gráfico, como mostrado na Figura 5.21.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

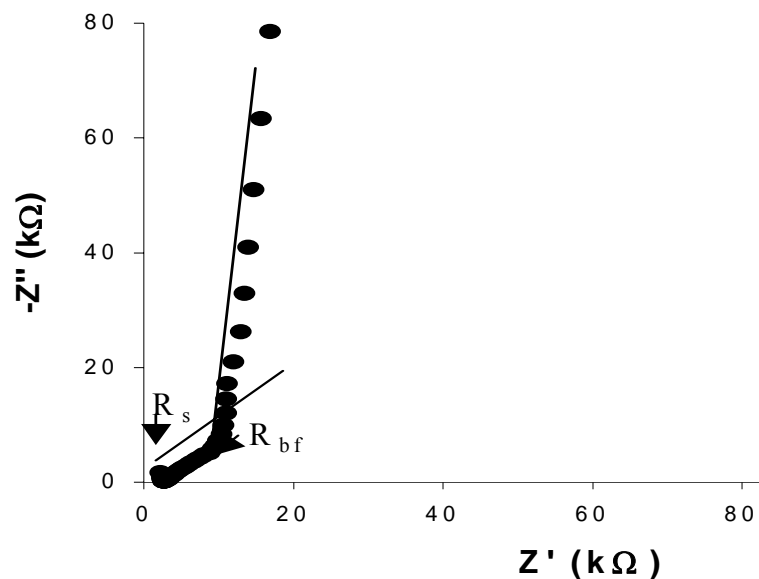


Figura 5.21. Determinação gráfica das resistências R_s e R_{bf} . Diagrama de Nyquist a +0,80 V com um eletrodo de Pt ($\phi = 1$ mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-SBF) em uma solução 0,2 M Bu_4NBF_4 em CH_2Cl_2 .

A condutividade iônica normalizada está denotada como $\sigma_{i,0}$ e é obtida através da expressão: $\sigma_{i,0} = \frac{\sigma_i}{\sigma_0} = \frac{R_0}{R_i}$, onde $\sigma_0 = \max(\sigma_i)$ e $R_0 = \min(R_i)$.

A Tabela 5.5 reúne os valores de condutividade iônica normalizadas $\sigma_{i,0}$ obtidas em diferentes potenciais.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Tabela 5.5. Valores de $\sigma_{i,0}$ em função do potencial de oxidação.

E (V)	R_i (Ω)	$\sigma_{i,0}$
0,80	2200	0,006
0,82	1200	0,011
0,84	700	0,019
0,86	400	0,033
0,88	333	0,040
0,90	167	0,080
0,92	83	0,160
0,95	53	0,250
1,00	22	0,615
1,10	15	0,889
1,20	13	1,000

A partir dos resultados obtidos acima, os valores da condutividade iônica normalizados $\sigma_{i,0}$ são mostrados em função do potencial e sobrepostos à corrente obtida (Figura 5.22).

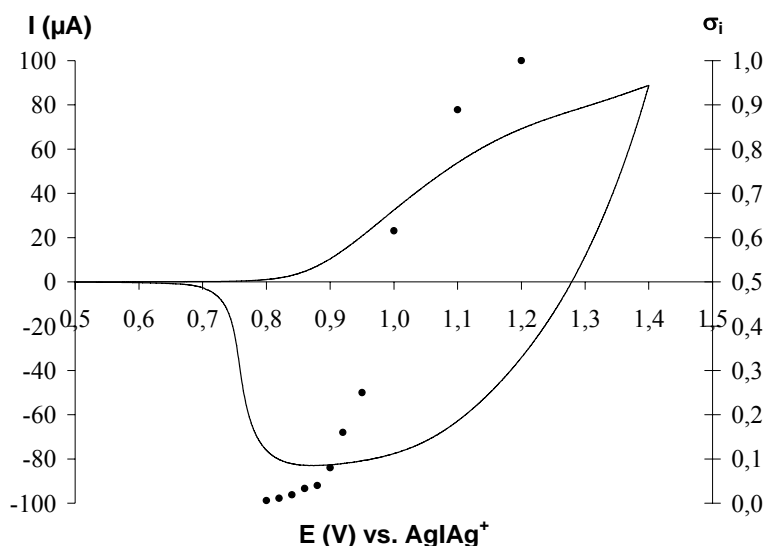


Figura 5.22. Voltametria cíclica e condutividade iônica. Voltamogramas cíclicos realizados com um eletrodo de Pt ($\phi=1$ mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-SBF) em solução 0,2 M Bu_4NBF_4 em CH_2Cl_2 (velocidade de varredura, 100 mV s^{-1}).

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

A Figura 5.22 mostra um aumento brusco da condutividade do filme no decorrer da dopagem p em meio clássico, quando é aumentado o valor de potencial aplicado, como já observado por Aubert et al. [23].

5.3.8.2. Medidas de impedância da dopagem p do poli(F) em diferentes meios

O estudo da dopagem p do polifluoreno foi realizado em meio Bu_4NPF_6 0,1 M em acetonitrila. O comportamento geral (Figura 5.23) é semelhante ao do poli(9,9'-SBF) com uma baixa taxa de dopagem (0,8 V), um comportamento semelhante ao já descrito para o polimetiltiofeno [36] e com uma maior taxa de dopagem mostrando uma reta típica do polímero condutor do tipo poli(EDOT) [37]. Em baixa taxa de dopagem, observa-se um semicírculo localizado na região de elevadas frequências e uma resposta capacitiva quase vertical em baixas frequências (ver Figura 5.24). A componente real da impedância é da ordem de 3000 Ohm em potencial baixo e de 600 Ohm em potencial elevado. Um estudo de depósitos de espessura crescente (quantidade de carga para sua formação $5,0 \times 10^{-4}$ C, $7,5 \times 10^{-4}$ C e $1,0 \times 10^{-3}$ C) mostra um aumento do diâmetro do semicírculo em altas frequências, ou seja, maior espessura, maior diâmetro do semicírculo. A presença do semicírculo é atribuída a uma contribuição dominante da resistência da transferência de carga na interface filme/solução e à necessidade de carregar a capacidade da dupla camada desta interface.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

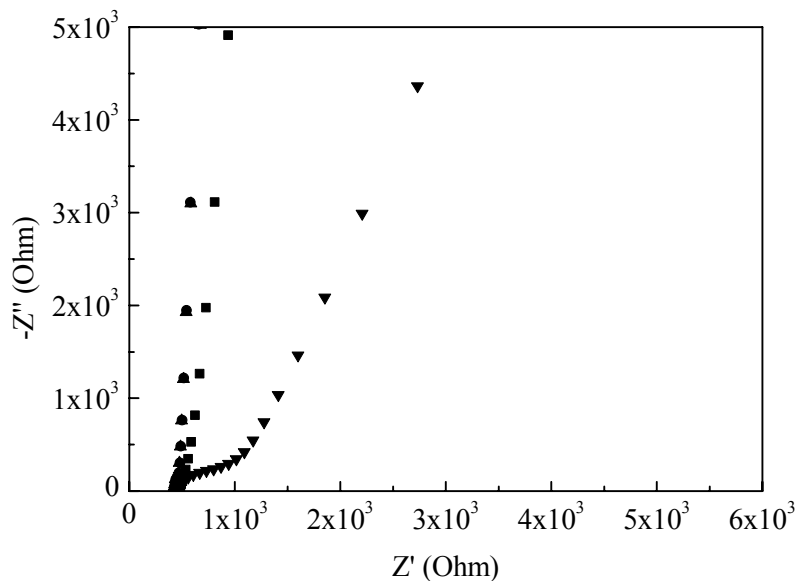


Figura 5.23. Estudo da dopagem p do poli(F) em meio Bu₄NPF₆ 0,1 M em acetonitrila, num potencial de (■) 1,0 V, (●) 1,15 V, (▲) 1,2 V e (▼) 0,8 V. Eletrodo de Pt ($\phi=1$ mm).

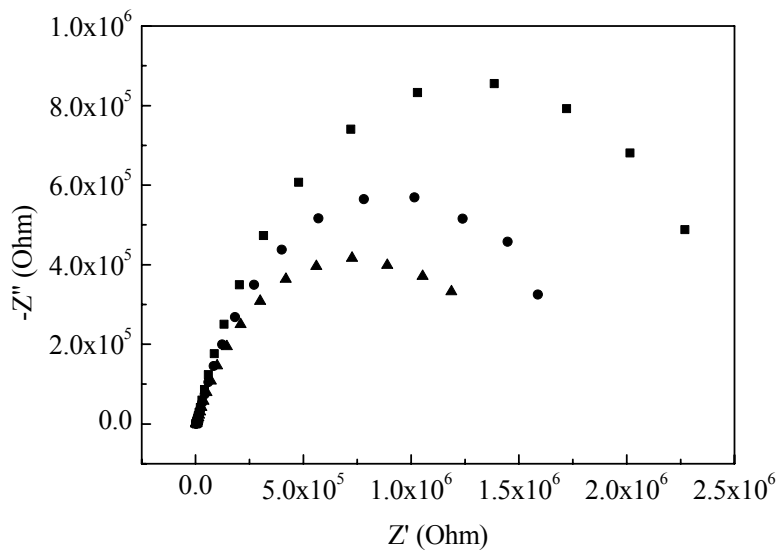


Figura 5.24. Estudo da dopagem p do poli(F) realizado (em meio Bu₄NPF₆ 0,1 M em acetonitrila) na região de frequências altas, (■) 1,1 V, (●) 1,15 V, (▲) 1,2 V. Eletrodo de Pt ($\phi=1$ mm).

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Quando a dopagem p do polifluoreno é realizada em meio líquido iônico puro, as curvas $-Z'' = f(Z')$ têm outro comportamento, como mostrado na Figura 5.25. Não se observa mais a parte que corresponde à difusão no espectro de impedância nos limites de frequência estudados. A resistência à transferência de carga é mais acentuada e diminui com o potencial de oxidação. A comparação dos depósitos de espessura crescentes mostra um aumento do diâmetro dos semicírculos, assinalando um aumento da resistência na transferência de carga na interface filme/solução. No líquido iônico puro, uma forte resistência da transferência de carga limita o espectro de impedância e a contribuição da transferência de massa é desprezada.

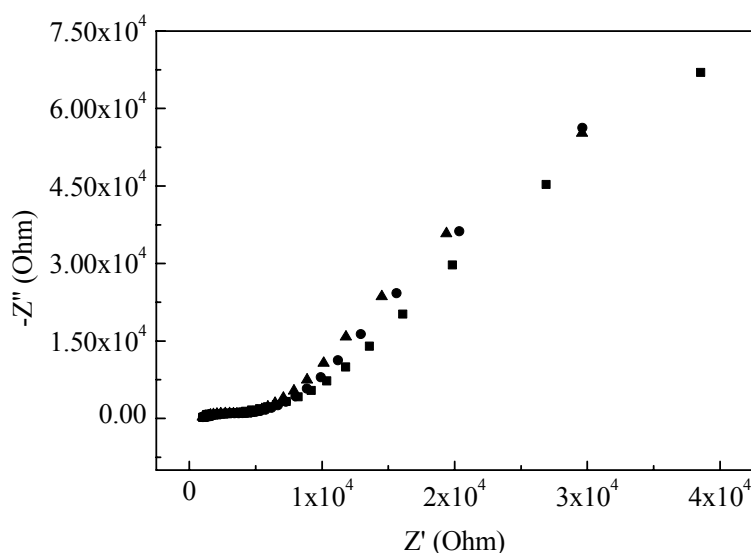


Figura 5.25. Estudo da dopagem p do poli(9,9'-SBF) realizado em meio 90 vol.% de LI em acetonitrila a (■) 1,1 V, (●) 1,15 V, (▲) 1,2 V. Eletrodo de Pt ($\phi=1$ mm).

O estudo do polifluoreno em meio 90 vol.% de líquido iônico em acetonitrila mostra um comportamento intermediário entre os dois casos anteriores com um plano complexo um pouco menos resistivo.

5.3.8.3. Medidas de impedância da dopagem p do poli(9,9-DiMeF) em diferentes meios

Para este polímero, foram realizados depósitos de duas espessuras formados utilizando uma carga de síntese de 3 e 4 mC. Inicialmente, o depósito foi estudado em uma solução

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Bu_4NPF_6 0,2 M em diclorometano. Um estudo voltamperométrico foi realizado antes das medidas de impedância, no início das medidas e no final do experimento com a finalidade de controlar a estabilidade do polímero ao conservar suas propriedades eletroquímicas no decorrer deste trabalho. As voltametrias cíclicas estão mostradas na Figura 5.26 e comprovam que o depósito não foi afetado durante as medidas de impedância.

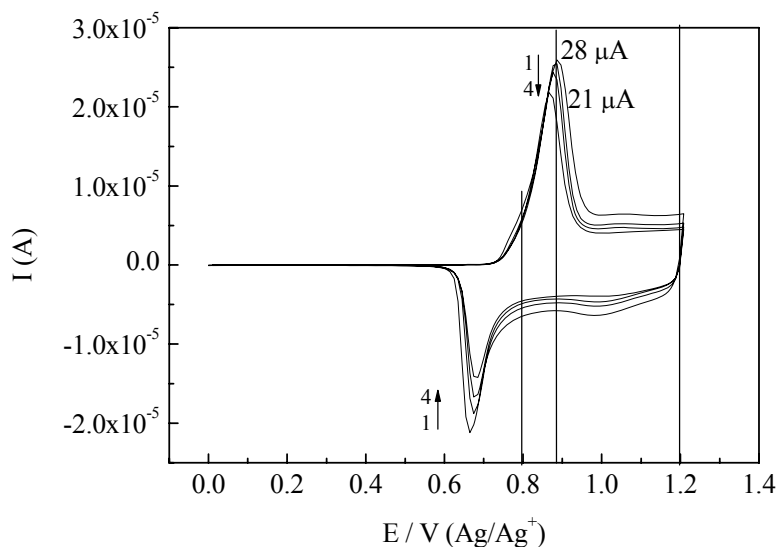


Figura 5.26. Voltametria cíclica do poli(9,9-DiMeF). Voltamogramas cíclicos realizados com um eletrodo de Pt ($\phi=1$ mm) recoberto por um filme de poli(9,9'-DiMeF) e estudado em Bu_4NBF_4 0,2 M em CH_2Cl_2 . (1) antes das medidas de impedância, (2) após medida a 0,8 V, (3) a 0,87 V e (4) a 1,2 V. Velocidade de varredura, 100 mV s^{-1} .

A eletroatividade do poli(9,9-DiMeF) aumenta entre 0,75 e 1,2 V. Uma observação geral mostra uma diminuição do plano complexo com a taxa de dopagem. Pode-se observar, na região de altas frequências, que as curvas apresentam um comportamento semelhante ao do poli(9,9'-SBF) (Figura 5.27) e uma evolução das condutividades iônicas normalizadas pode ser realizada.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

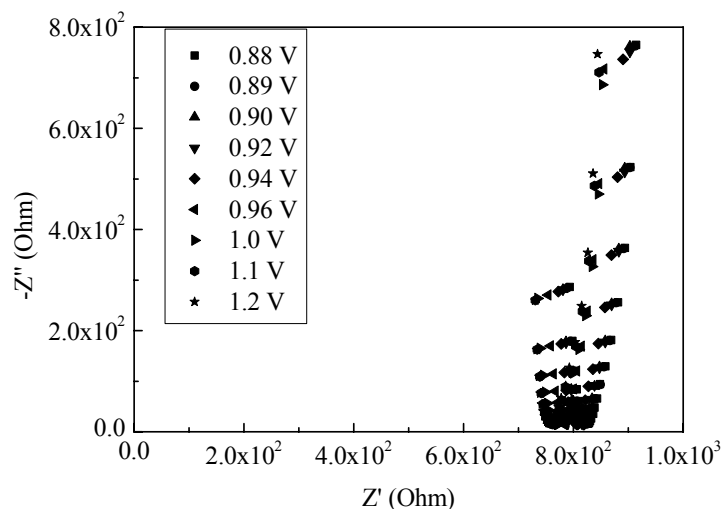


Figura 5.27. Medidas de impedância para o poli(9,9-SBF) em meio BMI.BF₄ puro.

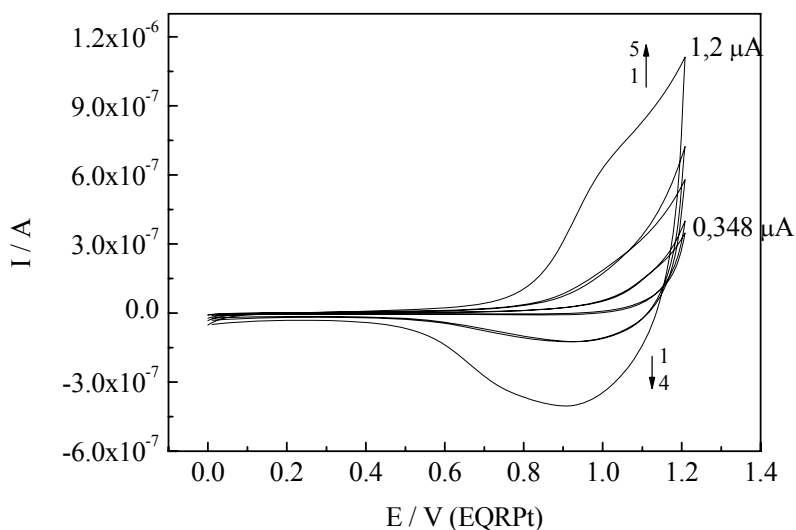


Figura 5.28. Voltametrias cíclicas do poli(9,9-DiMeF) (0,3 C de deposição) em meio BMI.BF₄ puro (1) antes das medidas de impedância, (2) após medida a 1,0 V, (3) a 1,2 V, (4) a 0,9 V e (5) a 1,2 V. Velocidade de varredura, 100 mV s⁻¹.

A dopagem p do poli(9,9-DiMeF), em meio LI (BMI.BF₄ puro) é acompanhada por voltametria cíclica no início e final do experimento. Estes voltamogramas mostram que o polímero não fica estável, Figura 5.28. Sua transformação ocorre no sentido de aumento de

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

sua eletroatividade. Apesar de ocorrer uma “ativação” do polímero em meio líquido iônico, sua eletroatividade é inferior àquela observada em meio clássico, visto que a corrente máxima observada em meio LI é de $1,2 \mu\text{A}$ enquanto que em meio clássico ela é de 20 à $26 \mu\text{A}$. As medidas de impedância realizadas em diferentes potenciais apresentam as curvas $-Z'' = f(Z')$ semelhantes às observadas com poli(floureno), Figuras 5.23 e 5.24. A forma do semicírculo mostra a forte resistência da transferência de carga em meio líquido iônico.

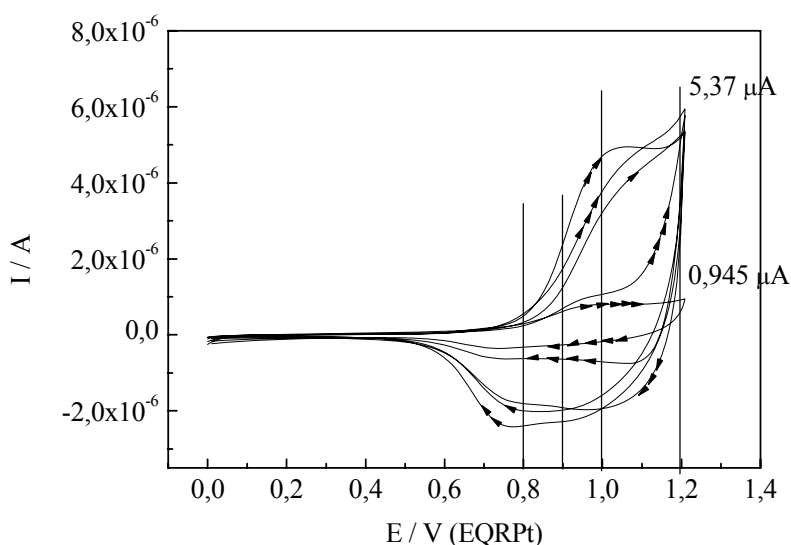


Figura 5.29. Voltametrias cíclicas do poli(9,9-DiMeF) em meio clássico: (1 seta) antes das medidas de impedância, (2 setas) após medida a $0,8 \text{ V}$, (3 setas) a $0,9 \text{ V}$, (4 setas) a $1,0 \text{ V}$ e (5 setas) a $1,2 \text{ V}$ realizadas em BMI.BF₄ 90 vol.% em acetonitrila. Velocidade de varredura, 100 mV s^{-1} .

Um estudo complementar foi realizado com uma solução contendo 90 vol.% de BMI.BF₄ em CH₃CN, Figura 5.29. Através das voltametrias registradas, pode-se ver que a corrente observada inicialmente é aproximadamente $5 \mu\text{A}$, valor bem superior ao registrado em meio LI puro, porém 5 vezes menor do que o observado em meio clássico. A presença de solvente clássico facilita a dopagem do polímero. Após medidas de impedância em um potencial de $1,2 \text{ V}$, o voltamograma mostra que a dopagem p é menos eficiente em solução contendo líquido iônico e CH₃CN pelo fato da corrente obtida ser inferior a $1 \mu\text{A}$. Provavelmente tenha ocorrido uma inserção irreversível de íons dopantes na matriz, originando uma baixa eletroatividade.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Em relação às medidas de impedância, observa-se dois extremos, a grande resistência à transferência de carga em meio líquido iônico e a dopagem que conduz a um material condutor em meio clássico. Em relação às medidas com o LI, os resultados não puderam ser quantificados, devido à variação da eletroatividade do depósito no decorrer das medidas.

5.3.8.4. Medidas de impedância da dopagem p do poli(9,9-DiPrF) em diferentes meios

Estudos com o poli(9,9-DiPrF) foram realizados com deposições mais espessas do que com o poli(9,9-DiMeF). O voltamograma do poli(9,9-DiPrF) mostrou uma corrente máxima de 60 μA para um depósito de 0,25 mC. Estudos de impedância foram realizados em diferentes regiões de dopagem p do depósito. Apesar das medidas de impedância terem mostrado um aumento da condutividade do depósito com o aumento da taxa de dopagem, o estudo por voltametria cíclica apresentou comportamento semelhante ao poli(9,9-DiMeF).

Trabalhando com espessura do depósito igual ao (9,9-DiMeF), a corrente máxima obtida foi de 3,5 μA , extremamente inferior a obtida em meio clássico. O estudo por espectroscopia de impedância foi realizado em meio BMI.BF₄ puro entre 0,95 e 1,2 V. Neste meio, a resistência é quase 100 vezes maior do que a em meio clássico. As voltametrias cíclicas realizadas após a uma série de medidas de impedância mostrou um aumento na eletroatividade do polímero, alcançando uma corrente máxima de 6 mA (Figura 5.30).

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

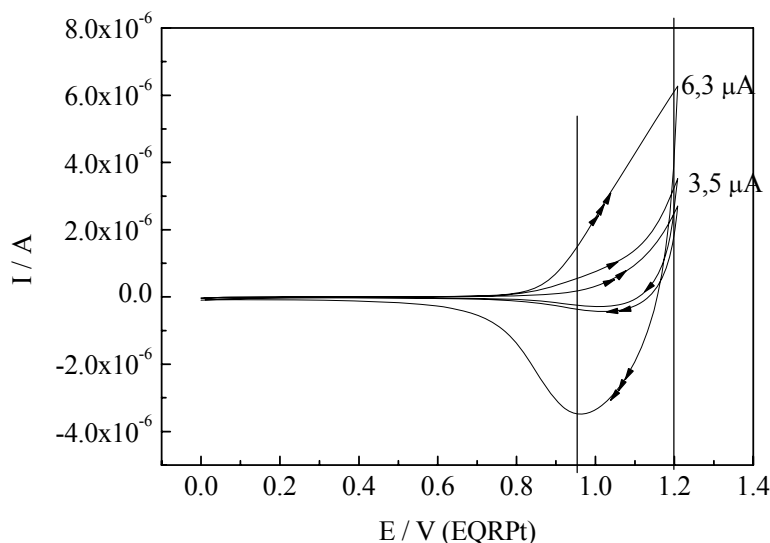


Figura 5.30. Voltametrias cíclicas do poli(9,9-DiPrF) em meio clássico: (1 seta) ciclo 1 e (2 setas) ciclo 2 antes das medidas de impedância, e (3 setas) após série de medida de impedância em BMI.BF₄ 90 vol.% em acetonitrila. Velocidade de varredura, 100 mV s⁻¹.

O estudo deste polímero em meio BMI.BF₄ 90 vol.% em acetonitrila mostrou que na região de altas frequências, o diagrama de impedância reproduz o comportamento observado de polímeros mesoporosos em um meio condutor.

5.3.8.5. Medidas de impedância da dopagem p do poli(9,9-SBF) em meio LI

A espessura dos depósitos do poli(9,9-SBF) foram menores do que as dos outros polímeros estudados. A resistência à transferência de carga na interface da solução/polímero é 10 vezes maior em um líquido iônico puro, BMI.BF₄, do que em meio clássico. A resistência na interface é bem superior mesmo com alto potencial de carga de polimerização.

5.3.9. Mecanismo de dopagem e desdopagem em meio líquido iônico

O estudo da dopagem p dos polímeros da família dos fluorenos, em meio clássico e de líquido iônico puro ou dissolvido, envolve processos de dopagem que possuem parâmetros que ainda não são bem compreendidos. Para facilitar a compreensão do processo de dopagem,

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

a figura 5.31 representa o movimento iônico neste processo de dopagem p e desdopagem dos polímeros em meio clássico.

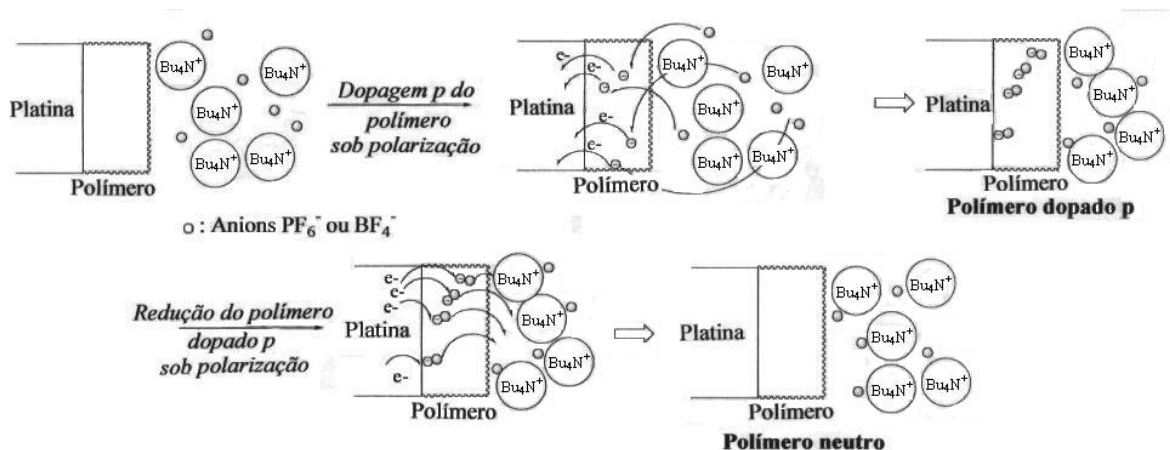


Figura 5.31. Movimento de íons no polímero em meio eletrolítico clássico.

Para facilitar a compreensão, não representamos a entrada e a saída simultânea de moléculas de solvente concomitantes à entrada e saída de íons, já que estas não intervêm no processo de transporte de carga. O eletrodo de platina recoberto com um polímero num meio eletrolítico clássico (Bu_4NPF_6 ou Bu_4NBF_4 em CH_3CN ou CH_2Cl_2), é conduzido a um potencial de oxidação através da polarização do eletrodo. Quando o potencial necessário para a dopagem p é alcançado, o polímero se oxida, doando elétrons ao eletrodo, provocando falhas de carga positiva no depósito e, assim, os ânions entram no polímero para assegurar sua neutralidade. Este processo está descrito na Figura 5.11 deste capítulo. O polímero com dopagem p possui cargas positivas associadas aos ânions. O número de cargas positivas e de ânions está diretamente ligado à taxa de dopagem do polímero. A solução na interface filme/solução conserva uma composição semelhante ao restante do eletrólito devido ao rápido movimento de íons neste meio. No processo de desdopagem, o eletrodo devolve ao polímero quase a mesma quantidade de elétrons que recebeu inicialmente deste, e os ânions saem deste material, que volta a ter suas características iniciais. As variáveis desta mudança são:

- a natureza do polímero, que pode provocar uma variação de seu potencial de oxidação;
- a natureza dos íons em solução: (i) seu diâmetro: quanto maior a solvatação dos íons no eletrólito, maior será a dificuldade destes entrarem no polímero, (ii) sua constante

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

de dissociação: se os íons estiverem muito associados, sua entrada na matriz polimérica será dificultada, e (iii) a concentração iônica na solução;

- a taxa de dopagem da oxidação: se o polímero é muito oxidado (conduzido a um potencial muito elevado), o processo de descarga pode não ser total e o polímero conservará cargas positivas após a redução. Os sucessivos processos de descarga serão cada vez menos importantes. Por outro lado, se o polímero é sobreoxidado em potenciais muito positivos, outras reações eletroquímicas podem ocorrer na matriz orgânica e o processo de oxidação não será mais uma simples dopagem, mas uma modificação na matriz polimérica, mudando suas características iniciais. A sobreoxidação dos polímeros provoca a perda da sua eletroatividade.

Para todos os polímeros estudados em meio clássico, neste trabalho, o processo de dopagem p é realizado na mesma faixa de potencial, mas a intensidade de corrente e carga varia dependendo da natureza do polímero e de sua espessura. A reversibilidade da dopagem varia com o potencial de oxidação.

Um processo de dopagem p de polímeros em meio líquido iônico é proposto na Figura 5.32. Neste meio, sem a adição de solvente, o LI está numa concentração na ordem de 3 a 5 M (15 a 20 vezes superior a do meio clássico) e as constantes de associação “ânion/cátion” são muito fortes. Devido à diferença do comportamento eletroquímico de certos depósitos, em função do tempo de contato entre o eletrodo e o líquido iônico antes da primeira voltametria, na Figura 5.32 existe uma etapa chamada “molhagem do polímero”. Pode-se imaginar que, uma vez em contato com o eletrodo, algumas moléculas de solvente entram na matriz polimérica, seguindo o processo que ocorre em meio clássico. A entrada de íons em meio clássico ocorre, provavelmente, devido a sua baixa concentração. O processo de molhagem do polímero é um processo lento, mas necessário, pois evidencia a eletroatividade dos depósitos.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

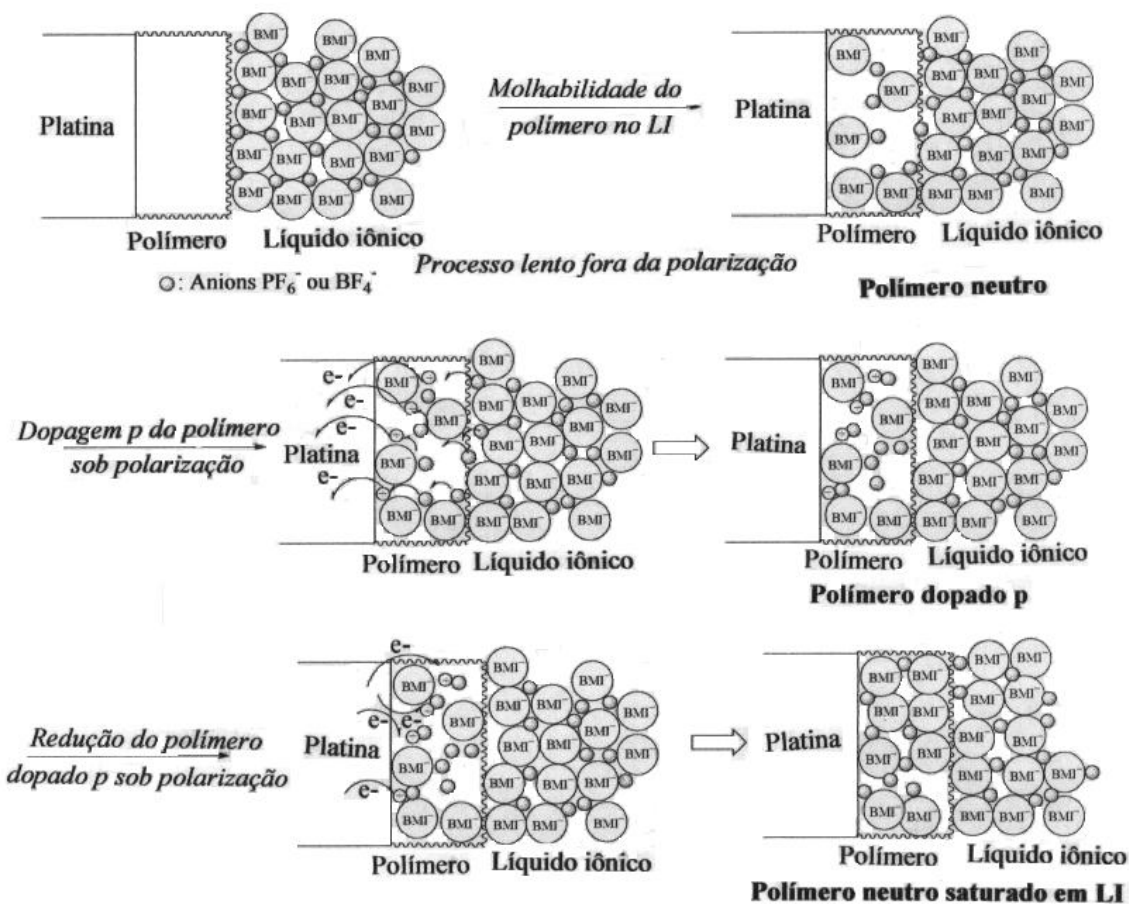


Figura 5.32. Movimento de íons em meio líquido iônico.

Quando o eletrodo de platina é polarizado num potencial suficientemente positivo, o polímero é, então, oxidado a partir do mesmo processo que ocorre em meio clássico, e os ânions entram na matriz polimérica a fim de assegurar sua eletroneutralidade.

Pôde-se observar que as correntes de oxidação são menores em meio líquido iônico que em meio clássico. Este comportamento pode ser explicado pelo lento movimento iônico no polímero, além das fortes associações “cátion/ânion” no LI, decorrentes da alta viscosidade deste meio. As taxas de dopagem alcançadas neste meio são bem menores que as em meio clássico. No processo de desdopagem, a re-oxidação do polímero por elétrons oriundos da platina, junto com as baixas velocidades de difusão dos íons, torna mais fácil ao cátion se aproximar da superfície polimérica e entrar no polímero, do que um ânion sair. Este fenômeno conduz a uma saturação rápida do polímero com moléculas de líquido iônico e provoca um adensamento do polímero que fica mais difícil de ser oxidado.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Parece ser evidente que cada polímero tem um comportamento próprio na presença de LI, BMI.BF₄ ou BMI.PF₆, dependendo da espessura do depósito e do tipo de solvente no meio eletrólito, acetonitrila ou diclorometano.

Com respeito às observações feitas a partir das voltametrias cíclicas, a forte associação ânion/cátion no meio líquido iônico leva a um movimento mais lento, talvez voltametrias em velocidades de varreduras menores poderiam acompanhar melhor a entrada de moléculas no polímero. Outro trabalho que poderia ser realizado é o estudo da dopagem p dos polímeros em meio clássico com um aumento da concentração iônica, e até mesmo da viscosidade (utilizando, por exemplo, propileno no lugar de CH₂Cl₂ ou CH₃CN). Outro ponto que pode ser estudado é a utilização de líquidos iônicos com outro tipo de cátion. Neste trabalho, testou-se somente o cátion BMI⁺. Este cátion de estrutura plana pode ter um comportamento eletroquímico específico em relação aos polifluorenos. Estudos complementares serão necessários para avaliar o quanto a natureza do cátion do líquido iônico influencia na dopagem p de polímeros orgânicos.

Como conclusão destes estudos, pensamos que os polímeros da família dos polifluorenos podem não ser os melhores compostos para o estudo em meio líquido iônico. A literatura relata o estudo do poli(EDOT) [38-40], do polipirrol [41] em meios líquidos iônicos melhores do que os observados em meio clássico. A influência da estrutura do polímero em relação à porosidade é um fator complementar que pode ser levado em consideração.

5.4. Conclusão

O estudo do comportamento eletroquímico de polímeros orgânicos em meio líquido iônico possibilitou avaliar o quanto a estrutura destes compostos pode ser modificada na presença deste eletrólito suporte.

Os resultados obtidos com diferentes monômeros mostraram que cada polímero formado tem um comportamento diferenciado, segundo a natureza do monômero estudado e dependendo da quantidade de carga utilizada para sua deposição no eletrodo.

Através da utilização de técnicas como espectroscopia de impedância e microscopia de força atômica, pôde-se ter uma visão geral do comportamento dos polímeros da família dos polifluorenos em meio líquido iônico.

A partir deste trabalho, pode-se sugerir que outros tipos de polímeros, bem como outros líquidos iônicos, sejam empregados neste tipo de estudo para melhorar as propriedades físico-químicas dos polímeros, e, conseqüentemente, que estes compostos sejam utilizados em diferentes áreas.

5.5. Referências Bibliográficas

- [1] Shirakawa, H., *Synt. Met.*, 2002, *125*, 3.
- [2] MacDiarmid, A.G., *Synt. Met.*, 2002, *125*, 11.
- [3] Heeger, A.J., *Synt. Met.*, 2002, *125*, 23.
- [4] Skotheim T.A. *Handbook of conducting polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986, Vol. 1 e 2.
- [5] McMurry, J.E., Fleming, M.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, *96*, 4708.
- [6] MacMurry, J.E., *Chem. Rev.*, 1989, *89*, 1513
- [7] Osiecki, J.H., Ullman, E.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, *90*, 1078.
- [8] Gilch, H.G., Wheelwright, W.L., *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 1996, *4*, 1337.
- [9] Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.*, 1975, *16*, 4467.
- [10] Orita, M., Yoshino, K., *Chem. Express*, 1986, *1*, 679.
- [11] Sugimoto, R., Takeda, S., Gu, H.B., Yochino, K., *Chem. Express*, 1986, *1*, 635
- [12] Kovacic, P., Jones, M.B., *Chem. Rev.*, 1987, *87*, 357.
- [13] Goldenberg, L.M., Lacaze, P.C., *Synt. Met.*, 1993, *58*, 271.
- [14] Roncali, J., *Chem. Rev.*, 1992, *92*, 711.
- [15] Rault-Berthelot, J., *Recent Res. Devel. in Macromol. Res.*, 1998, 425.
- [16] Pickup, P.G., Osteryoung, R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, *105*, 2294.
- [17] Janiszewska, L., Osteryoung, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, *134*, 2787.
- [18] Janiszewska, L., Osteryoung, R.A., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, *135*, 116.
- [19] Oudard, J.F., Allendoerfer, R.D., Osteryoung, R.A., *Synt. Met.*, 1988, *22*, 407.
- [20] Sekiguchi, K., Atobe, M., Fuchigami, T., *Electrochem. Comm.*, 2002, *4*, 881.
- [21] Sekiguchi, K., Atobe, M., Fuchigami, T., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, *557*, 1.
- [22] Fenelon, A.M., Breslin, C.B., *J. Electrochem. Soc.*, 2005, *152*, D6.
- [23] Lu, W., Fadeev, A.G., Qi, B., Smela, E., Mattes, B. R., Ding, J., Spinks, G. M., Mazurkiewicz, J., Zhou, D., Wallace, G. G., MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A., Forsyth, M., *Science*, 2002, 983.

Capítulo 5. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE POLÍMEROS CONDUTORES DA FAMÍLIA DOS FLUORENOS (PF) EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

- [24] Pringle, J.M., Forsyth, M., MacFarlane, D.R., Wagner, K., Hall, S.B., Officer, D.L., *Polymer*, 2005, *46*, 2047.
- [25] Zein El Abedin, S., Borissenko, N., Endres, F., *Electrochem. Comm.*, 2004, *6*, 422.
- [26] Schneider, O., Bund, A., Ispas, A., Borissenko, N., Zein El Abedin, S., Endres, F., *J. Phys. Chem. B*, 2005, *109*, 7159.
- [27] Rault-Berthelot, J., Simonet, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1985, *182*, 187.
- [28] Rault-Berthelot, J., Simonet, J., *New J. Chem.*, 1986, *10*, 169.
- [29] Rault-Berthelot, J., Angely, L., Delaunay, J., Simonet, J., *New J. Chem.*, 1987, *11*, 487.
- [30] Hapiot, P., Lagrost, C., Le Floch, F., Raoult, E., Rault-Berthelot, J., *Chem. Mater.*, 2005, *17*, 2003.
- [31] Rault-Berthelot, J., Granger, M.M., Mattiello, L., *Synt. Met.*, 1998, *97*, 211.
- [32] Jezorek, J. R., Lagu, A., Seigel, T. M., Mark Jr, H. B., *J. Org. Chem.*, 1973, *38*, 788.
- [33] Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabragat-Santiago, F., Freeiols, N.S., Bogdanoff, P., Pereira, E.C., *J. Phys. Chem. B*, 2000, *104*, 2278.
- [34] Garcia-Belmonte, G., *Electrochem. Comm.*, 2003, *2*, 236.
- [35] Aubert, P.H., Groenendaal, L., Louvet, F., Lutse, L., Vanderzande, D., Zotti, G., *Synt. Met.*, 2002, *126*, 193.
- [36] Toltstopyatova, E.G., Sazonova, S.N., Malev, V.V., Kondratiev, V.V., *Electrochim. Acta*, 2005, *50*, 1565.
- [37] Noël, V., Randriamahazaka, H., Chevrot, C., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, *558*, 41.
- [38] Randriamahazaka, H., Plesse, C., Teyssié, D., Chevrot, C., *Electrochem. Comm.*, 2004, *6*, 299.
- [39] Randriamahazaka, H., Plesse, C., Teyssié, D., Chevrot, C., *Electrochim. Acta.*, 2005, *50*, 1515.
- [40] Damlin, P., Kvarnström, C., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 2004, *570*, 113.
- [41] Ding, J., Zhou, D., Spinks, G., Wallace, G., Forsyth, S., Forsyth, M., MacFarlane, D., *Chem. Mater.*, 2003, *15*, 2392.

Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells

Roberto F. de Souza^{*}, Janine C. Padilha, Reinaldo S. Gonçalves, Jairton Dupont^{*}

*Laboratory of Molecular Catalysis and Laboratory of Electrochemistry, Institute of Chemistry,
UFRGS Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre 91501-970 RS, Brazil*

Received 17 June 2003; received in revised form 30 June 2003; accepted 30 June 2003

Published online: 15 July 2003

Abstract

The non-Bronsted acid–base room temperature imidazolium ionic liquids, such as 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄), are out-standing electrolytes for fuel cells. A 67% overall cell efficiency is achieved using these liquids as supporting electrolytes for a commercially available alkaline fuel cells (AFC) at room temperature operating with air and hydrogen at atmospheric pressure.

© 2003 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Ionic liquid; Fuel cell; Electrolyte; 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄); Molten salt; Ionic liquid fuel cell (ILFC)

1. Introduction

The conversion of chemical energy into electrical energy using fuel cells is one of the most important technologies to be improved in the 21st century [1,2]. The fuel cells developed until now can be separated into five categories: molten-carbonate fuel cells (MCFCs) and solid-oxide fuel cells (SOFCs), that operate at relatively higher temperatures than alkaline fuel cells (AFC), phosphoric-acid fuel cells (PAFC) and polymeric-electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) [3,4]. The choice of one these fuel cells will be dictated by the technological applications, whether they be for automotive vehicles, spacecrafts, large power units, power systems for portable electronic devices, etc. Among the current fuel cells, the role of PEMFC is prominent [5] since it operates at relatively low temperatures (usually between 70 and 110 °C) with relatively high overall cell efficiency (60% compared with other energy converters and mostly with the internal combustion (IC) devices, which are limited by the Carnot Cycle efficiency), has a high power density, very low degradation and is compatible with external

reforming hydrogen sources [6]. It is, however, noticeable that the development of new electrolytic materials that could operate at room temperature with high power density, high overall efficiency and that could be used in commercially available fuel cells still remains a major challenge in this area. It has been recently reported that Bronsted acid–base molten salts derived from the combination of organic amines and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide are good electrolytes for the hydrogen oxidation and oxygen reduction at platinum electrodes but only at relatively elevated temperatures (130 °C) [7,8]. The 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium cations associated with weakly coordinating anions such as tetrafluoroborate (BMI.BF₄) and hexafluorophosphate (BMI.PF₆, Fig. 1), known as room temperature ionic liquids (RTILs), are compounds with unique properties [9].

These compounds are liquid over a wide range of temperatures (down to –81 °C), possess high thermal and chemical stability, have relatively high density, electrical conductivity, low viscosity, a large electrochemical window (up to 7 V) and no measurable vapor pressure [10,11]. The room temperature ionic liquids BMI.BF₄ and BMI.PF₆ have been established since the mid-1990s [12–14]. They have been shown to be highly useful in various domains of science, in particular for green chemistry and are nowadays industrially produced by several suppliers [9].

^{*} Corresponding authors. Tel.: +55-51-33166321; fax: +55-51-33167304.

E-mail addresses: rfd@i.ufrgs.br (R.F. de Souza), dupont@iq.ufrgs.br (J. Dupont).

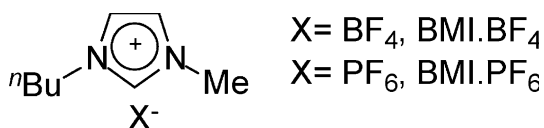


Fig. 1. Imidazolium room temperature ionic liquids.

Here we demonstrate that non-Bronsted acid–base room temperature imidazolium ionic liquids are outstanding electrolytes for fuel cells. Indeed, a 67% overall cell efficiency is achieved using these liquids as supporting electrolytes for a commercially available AFC at room temperature. Moreover, the system can operate with air and hydrogen at 1 atm pressure without a loss of efficiency.

2. Experimental

The BMI.BF₄ and BMI.PF₆ ionic liquids were prepared according to known procedure [14] and their purity checked by cyclic voltametry [15–17]. All other reagents were purchased from commercial sources (Aldrich or Acros) and used as received.

The experiments were performed in a commercial single-cell fuel cell from Astris, Model QC200, with a platinum-based anode and silver-based cathode, using the hydrophobic BMI.PF₆ and the hydrophilic BMI.BF₄ ionic liquids. The electrodes areas were 5 cm², the cell volume 7.5 cm³ and the total volume 200 cm³ (including re-circulation volume). The cell potential and the current density were measured with a digital multimeter, MINIPA Model ET-2030 A. The potential of the cell was measured at open circuit and with a variable resistance intercalated between the electrodes in order to simulate operational conditions under charge/discharge. Different experimental conditions such as temperature, water addition and oxygen concentration were tested.

3. Results and discussion

The current densities of the fuel cell tested with BMI.BF₄ ionic liquid at room temperature, using air and hydrogen at 1.0 atm, are shown in Fig. 2.

The open-circuit potential of the cell is 1.00 V, which is close to the theoretical value of 1.22 V. The observed difference can be attributed to gas diffusion through the media. The overall efficiency (ϵ_o) of the cell was 67%. This efficiency was calculated by $\epsilon_o = \epsilon_i \epsilon_v \epsilon_f$, where ϵ_i is the thermal efficiency = 0.83 for the system H₂/O₂; ϵ_v is the potential efficiency calculated from the relation between the measured and theoretical open-circuit potential and ϵ_f is the Faradaic efficiency in this case assumed 1.0 since no side reactions occur on the electrode surfaces. It is important to compare the efficiency of the

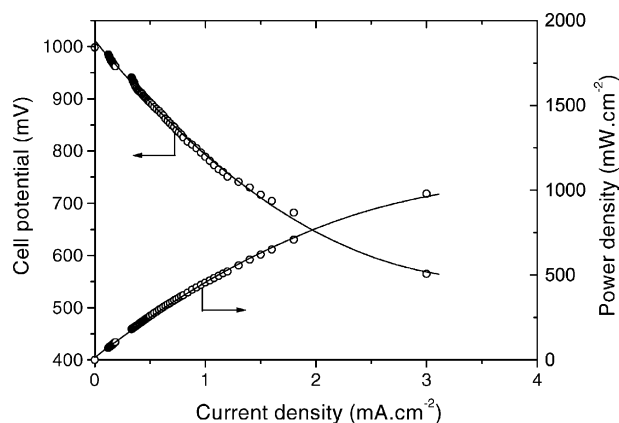


Fig. 2. Discharge properties of an ionic liquid fuel cell (ILFC) with 1-methyl-3-butyl-imidazolium tetrafluoroborate using hydrogen and oxygen at atmospheric pressure and at 27 °C.

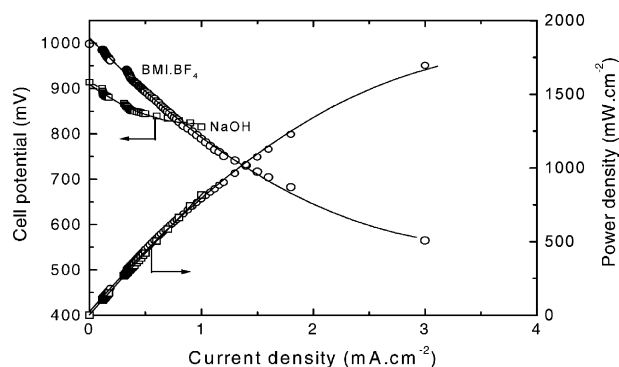


Fig. 3. Discharge properties of an ILFC with (O) 1-methyl-3-butyl-imidazolium tetrafluoroborate and (□) NaOH (6 M). Operational conditions: hydrogen and air at atmospheric pressure and 27 °C.

ionic liquid fuel cell (ILFC) with those of conventional fuel cells (such as NaOH in the same fuel cell used in this work, Fig. 3) and those operating at high temperatures (Table 1).

It is interesting to note that the overall cell efficiency significantly drops with an increase of temperature (67% at 27 °C; 33% at 40 °C and 29% at 60 °C) as well as in power density. Therefore, it is not surprising that a current polarization experiment using a proton pump cell with 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid as electrolyte shows an indistinguishable current change with the replacement of N₂ by H₂ at 130 °C [7].

The open-circuit potential decreases with the addition of de-ionized water to the system and the overall efficiency drops from 67% by using “dried” BMI.BF₄ to 42% with the ionic liquid containing 20% (v/v) of water (Fig. 4). Although at this stage of our studies we do not have a definitive explanation for this behavior, it is however reasonable to assume that the formation of water separated ion pairs [19–21] (see later) and to the

Table 1
Efficiency of different fuel cells [18]

Type	T (°C)	Fuel	Electrolyte	Efficiency (%)
PEM	70–110	H ₂	Nafion	45–50
AFC	100–250	H ₂	Aqueous KOH	35–40
PAFC	150–250	H ₂	H ₃ PO ₄	37–42
MCFC	500–700	Hydrocarbon or CO	(Na,K) ₂ CO ₃	65
SOFC	700–1000	Hydrocarbon or CO	(Zr,Y)O _{2-δ}	65
ILFC ^a	RT	H ₂	BMI.BF ₄	67

^a Ionic liquid fuel cell (this work).

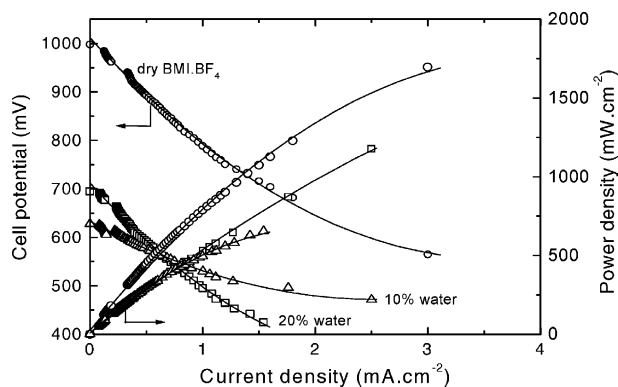


Fig. 4. Discharge properties of an ILFC with 1-methyl-3-butyl-imidazolium tetrafluoroborate using hydrogen and air at atmospheric pressure and 27 °C, with dry IL (○), with 10% (△) and 20% (□) (v/v) of water.

basic character of water in the ionic liquid [22] that decreases the H⁺ mobility. The significant lowering on the cell efficiency by the addition of water to the ionic liquid is the major technical drawback of this system. However, this could be overcome by simple phase separation since it is well known that BMI.BF₄ forms a two-phase system with water at temperatures below 8 °C [10,11].

The hydrophobic BMI.PF₆ is less efficient electrolyte than BMI.BF₄ and the overall efficiency also decreases from 28% by using dried BMI.PF₆ to 16% with the ionic liquid containing 10% (v/v) of water. The low overall efficiency achieved with BMI.PF₆ electrolyte compared to BMI.BF₄, under the same operational conditions, is most probably related to its higher viscosity, lower electrical conductivity [10,11] and lower partial miscibility with H₂ [23,24].

The high cell efficiency attained by the use of BMI.BF₄ ionic liquid can be related to the formation of nanoinhomogeneities (with polar and non-polar regions) generated by the presence of other molecules (hydrogen, oxygen, etc.) in its three-dimensional network formed by association of cations and anions through hydrogen bonds thereby increasing the ionic electrical conductivity, mobility and the diffusion coefficients of both polar and non-polar compounds [20,21,25], in this case H⁺.

In summary we have shown that the air and water stable BMI.BF₄ ionic liquid is an important alternative electrolyte [26] material for fuel cells operating at room temperature. It is well known that the physical–chemical properties of the imidazolium ionic liquids can be modulated by changing the type of N-alkyl groups and/or the nature of the anion opens new alternatives for fuel-cells electrolytes.

Acknowledgements

Thanks are due to CEEE (Brazil) for financial support.

References

- [1] R.F. Service, *Science* 296 (2002) 1222.
- [2] R.S. Greeley, *Science* 295 (2002) 1235.
- [3] B.C.H. Steele, A. Heinzel, *Nature* 414 (2001) 345.
- [4] S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle, *Nature* 410 (2001) 910.
- [5] For a recent example of membraneless fuel cell see R. Ferrigno, A.D. Stroock, T.D. Clark, M. Mayer, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12930.
- [6] D.L. Wood III, J.S. Yi, T.V. Nguyen, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3795.
- [7] M.A.B.H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003) 938.
- [8] A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4024.
- [9] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667.
- [10] J.E.L. Dullius, P.A.Z. Suarez, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* 17 (1998) 815.
- [11] P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 95 (1998) 1626.
- [12] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* 15 (1996) 1217.
- [13] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1996) 2698.
- [14] J. Dupont, C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza, *Org. Synth.* 79 (2002) 236.
- [15] B.K. Sweeny, D.G. Peters, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 712.
- [16] V. Gallo, P. Mastrorilli, C.F. Nobile, G. Romanazzi, G.P. Suranna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 4339.
- [17] L. Xiao, K.E. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E307.
- [18] S.M. Haile, *Mater. Today* 6 (2003) 24.

- [19] J. Dupont, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza, R.A. Burrow, J.-P. Kintzinger, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2377.
- [20] J.D. Wadhawan, U. Schroder, A. Neudeck, S.J. Wilkins, R.G. Compton, F. Marken, C.S. Consorti, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Electroanal. Chem.* 493 (2000) 75.
- [21] U. Schroder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.* 24 (2000) 1009.
- [22] C. Thomenzeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts, B. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 5264.
- [23] A. Berger, R.F. de Souza, M.R. Delgado, J. Dupont, *Tetrahedron-Asymmetry* 12 (2001) 1825.
- [24] J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7315.
- [25] J.M. Zhang, C.H. Yang, Z.S. Hou, B.X. Han, T. Jiang, X.H. Li, G.Y. Zhao, Y.F. Li, Z.M. Liu, D.B. Zhao, Y. Kou, *New J. Chem.* 27 (2003) 333.
- [26] For a recent example on the use of ionic liquids as electrolytes see J. Ding, D. Zhou, G. Spinks, G. Wallace, S. Forsyth, M. Forsyth, D. MacFarlane, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2392.

Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis

Roberto F. de Souza^{a,*}, Janine C. Padilha^a,
Reinaldo S. Gonçalves^a, Joëlle Rault-Berthelot^b

^a Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

^b Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR CNRS no. 6510 – Université de Rennes 1, Institut de Chimie de Rennes, Campus Beaulieu, 35042 Rennes, France

Received 6 October 2005; received in revised form 14 October 2005; accepted 21 October 2005
Available online 20 December 2005

Abstract

Imidazolium ionic liquids (ILs) such as BMI · BF₄ and BMI · PF₆ were studied by cyclic voltammetry (CV). BMI · BF₄ was used as an electrolyte for hydrogen production through water electrolysis. The system using this ionic liquid in a conventional electrochemical cell with platinum electrodes at room temperature and atmospheric pressure gives current densities (*j*) higher than 20 mA cm⁻² and efficiencies of more than 94.5%. The catalytic activity of the electrode surface was not affected during the electrolyses mainly due to the chemical stability of the IL.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ionic liquid; Hydrogen production; Electrolyte; BMI · BF₄; BMI · PF₆

1. Introduction

The enormous potential of hydrogen as an energy source and as a convenient agent for energy storage, transport and manipulation has been largely recognized over the last years [1–7]. Fossil fuels are energy sources intrinsically associated with environmental impacts, they generate a large amount of contaminants including CO₂, which are discharged into the atmosphere and contribute to pollution problems. Economic aspects such as the increase in the price of fossil fuels and their availability also contribute to the growing importance of hydrogen in the present energy context [8–16].

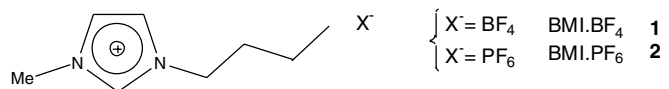
Hydrogen can be produced by several methods, whose relative convenience has been subject of many publications [17]. One of these methods is the direct electrolysis of water [18]. Classical alkaline electrolytic cells, filled with potas-

sium or sodium hydroxides, operating at moderate temperatures (65–80 °C) enable the production of gaseous hydrogen with an overall efficiency of between 60% and 100%. The cost of this production depends basically on the price of the energy necessary to perform the electrolysis and to keep the cell at the operation temperature. A major technical problem with these electrolytic cells is the low stability of the electrode metals.

Ionic liquids (ILs) are organic compounds that are liquid at room temperature and conduct electricity [19]. Among them, 3-butyl, methyl imidazolium cations associated with weakly coordinating anions such as tetrafluoroborate (BMI · BF₄) and hexafluorophosphate (BMI · PF₆), shown in Scheme 1, were initially reported in 1994 [20] and have then been the subject of enormous amount of research.

1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium based ILs has been shown to be liquids with unique properties in terms of electrical conductance, chemical and electrochemical stability [21–27]. Compound **1** is soluble in water at temperatures higher than 6 °C while **2** is partially soluble in water. **1**

* Corresponding author. Tel.: +55 51 33166303; fax: +55 51 33167304.
E-mail address: rfd@iq.ufrgs.br (R.F. de Souza).



Scheme 1. Imidazolium based room temperature ionic liquids used in this study.

and **2** are water-saturated at 25.2 and 12.1 wt%, respectively [22]. These ILs have been largely used in catalytic reactions [8] and successfully tested as electrolytes in a commercial hydrogen/oxygen fuel cell [28].

In this paper we describe the use of these ILs as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis replacing alkaline electrolytes with advantages such as chemical stability, low reactivity and high electrochemical yield.

2. Experimental

The BMI · BF₄ (**1**) and BMI · PF₆ (**2**) ILs were prepared according to previously published procedures [21–25] and their purity checked by spectroscopic and electrochemical methods such as cyclic voltammetry (CV) [26]. All other reagents, purchased from Aldrich, were used as received.

The production of hydrogen from water electrolysis was performed using a single electrochemical cell (see Fig. 8), equipped with a platinum working electrode (PtWE) and a platinum quasi-reference electrode (PQRE = PtRef). A platinum–iridium (90/10) wire was used as the auxiliary electrode (PtCE). The electrode area was determined from the monolayer formed from hydrogen adsorption according to the published method [29] giving a value of 1.53 cm². The electrolytic cell was a U form cell with two outlet openings for hydrogen and oxygen abstraction. The total capacity of the cell was 25 mL and the liquid volume in the cell was 10 mL, filled with pure and aqueous solutions of BMI · BF₄ (**1**) and BMI · PF₆ (**2**). The gases were collected in gas burettes adapted to the cell outlets, and their volumes measured directly and corrected taking into account the temperature and the contribution of the

partial pressure of water. These values were used to calculate the efficiency of the electrolytic system. The electrolysis potential was controlled with an Autolab potentiostat model PGSTAT30. The temperature was measured with a thermocouple during the electrolysis period and controlled with a circulating fluid thermostatic bath. The electrolysis runs were repeated at least three times. The system was tested with both ILs at different concentrations of water, different temperatures and at different electrolysis potentials.

Determination of water content was performed by Karl Fischer titration (Karl Fischer 652 Metrohm) of the IL even after overnight vacuum drying.

More classical electrochemical experiments were performed in a three-electrode cell comprising a platinum disk (diameter 1 mm) as the PtWE, a vitreous carbon rod as the counter electrode and a platinum wire as PtRef. The cell was connected to an EG&G PAR Model 173 potentiostat monitored with an EG&G PAR Model 175 signal generator and an EG&G PAR Model 179 digital coulometer. CVs were recorded on a XY-SEFRAM Type TGM 164 recorder.

3. Results and discussion

The CVs of the two aqueous solutions of the ILs were performed in order to determine the potential to be applied between the electrodes in order to obtain the electrolytic decomposition of water into hydrogen and oxygen.

3.1. CVs analysis of the two ILs

The CVs of pure BMI · BF₄ (**1**) and with the addition of water are shown in Fig. 1(a) and (b), respectively. Curve (a) shows very small current density (*j*), lower than -0.1 mA cm^{-2} , between -0.5 and -2.0 V . This CV is characteristic of a standard IL, compatible with previous reports [30]. It is worth noting that this IL contains residual water from its synthesis, between 70 and 200 ppm as determined by Karl Fischer titration, even after overnight vacuum drying.

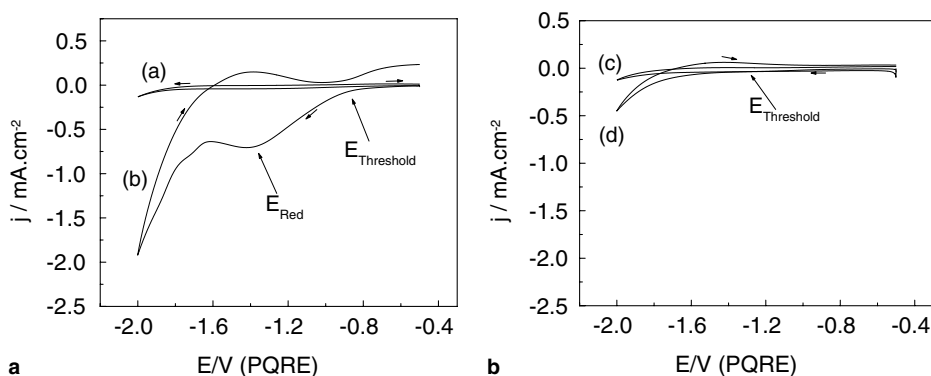


Fig. 1. Cyclic voltammograms at a platinum electrode of pure BMI · BF₄ (a) and of BMI · BF₄ solution containing water (99/1, v/v) (b), of pure BMI · PF₆ (c) and of a BMI · PF₆ solution containing water (99/1, v/v) (d), at 100 mV/s under static condition.

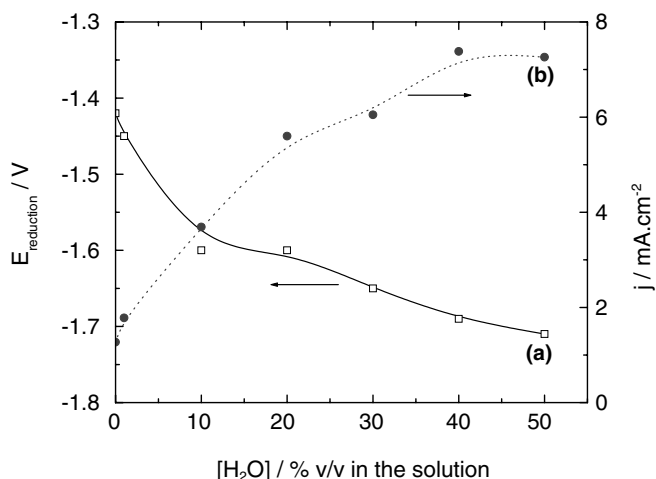
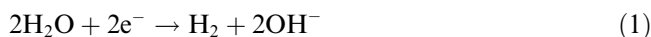


Fig. 2. Values of $E_{\text{reduction}}$ (V) and j (mA cm^{-2}) versus the amount of water in $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$. $E_{\text{reduction}}$ and j were obtained by CVs as depicted in Fig. 1 in $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ containing an increasing amount of water.

Fig. 1(b) shows the CV recorded in $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ containing a small amount of water (99/1, v/v). The presence of water in the IL leads to the appearance of a reduction wave with a threshold reduction potential ($E_{\text{threshold}}$) at -0.9 V and a peak potential (E_{red}) at -1.4 V. This peak can be attributed to the reduction of water predicted from the known cell reactions [22]:

hydrogen production at the cathode



oxygen production at the anode



These reactions are proved by the pH measurements showing values of 12 and 2 in the catholyte and the anolyte, respectively, by preparative electrolysis.

The current density value (j) at -2.0 V is 14 times larger than the current observed with pure **1**, showing the suitability of this IL as an electrolyte for hydrogen production.

Similar experiments were performed with $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ (**2**). The CV of the pure IL is presented in Fig. 1(c) showing j lower than -0.1 mA cm^{-2} at -2.0 V. Addition of 1%-v/v of water (the same amount added to **1**) leads to low modification of j at -2.0 V, which is lower than -0.5 mA cm^{-2} , and no wave is observed between -1.4 and -1.7 V.

Comparing **1** and **2**, for the same amount of added water the increase of j is more important in **1** than in **2** (at -2.0 V j are -2.0 and -0.45 mA cm^{-2} , respectively). Moreover, the water reduction in $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ begins at ca. -0.9 V whereas it begins at -1.5 V in $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$. The high viscosity of $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$, which hinders ion transport in the solution, may explain the different water reductive behavior in both media.

Fig. 2 shows the E and j values from the CVs of a system containing from 0%- to 50%-v/v of water in **1**.

As expected, the addition of water shifts the reduction waves to higher (more negative) reduction potentials, from

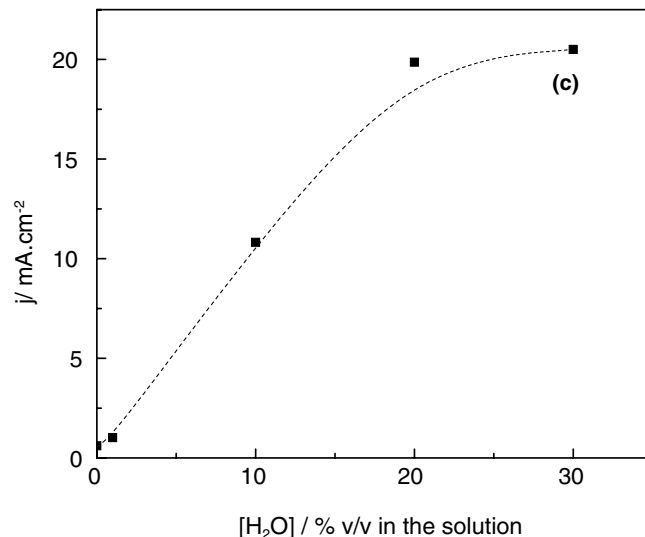


Fig. 3. Values of j (mA cm^{-2}) versus the amount of water in $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$. j was obtained at -2.0 V by CVs as depicted in Fig. 1 in $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ containing an increasing amount of water.

-1.42 to -1.71 V, with the concomitant increase of the peak current density from 1.77 to 7.38 mA cm^{-2} .

The case of **2** is different since there is no identifiable peak in the studied electrochemical window. In this case j was measured at a chosen potential. Fig. 3 shows the j values at -2 V with increasing water content.

A linear increase of j is observed until 20%-v/v water content and then there is a stabilization of this value at ca. 20 mA cm^{-2} . This limiting value at 20%-v/v of water in **2** is comparable with the maximum solubility of water in **2** previously reported [22]. For higher quantities of added water the separation of the two phases is visible in the cell.

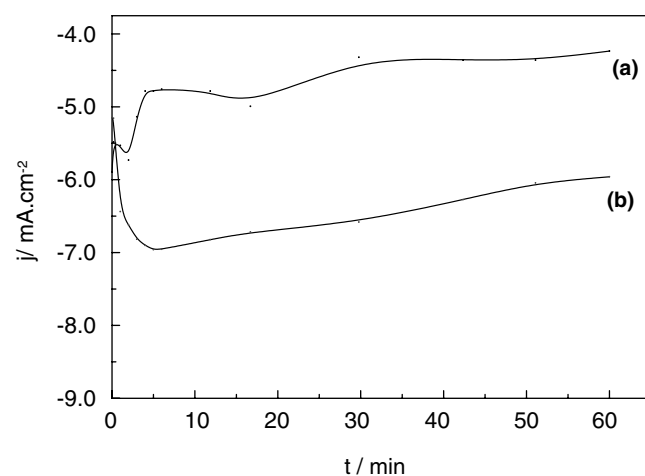


Fig. 4. Chronoamperograms recorded on platinum cathode at -1.7 V (PQRE) in solutions of water in ILs (99/1, v/v) of $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ (a), and $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ (b).

3.2. Chronoamperometry curves of water reduction in $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ and $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ at PtWE

Water solutions in **1** and **2** show distinct chronoamperometric (CA) curves on PtWE. Fig. 4 shows the CA of 1%-v/v water/IL solutions recorded on a PtWE at -1.7 V (PQRE), during 60 min.

Fig. 4 shows that after a stabilization period the process of hydrogen evolution is stable. This stabilization period is explained as being a consequence of surface stabilization of the electrodes. The stability of the cathodic current suggests that in such conditions there is no occurrence of side reactions, which could poison the active sites on the electrode surface.

It is worth noting that the electrolysis of an aqueous solution of **1** shows current densities 30% higher than those observed with **2**. This difference may be explained by the physical properties of these ILs, notably by their viscosity at low water content [21–23].

3.3. Determination of the best experimental conditions for H_2 production in $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$

Once $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ was found to be the best solvent for water, chronoamperometric experiments were also planned in order to explore the efficiency of water reduction under different experimental conditions: reduction potential value, water concentration, and temperature.

3.3.1. Determination of the best water reduction potential

Fig. 5 shows the dependence of the charge consumption (Q) at the cathode with the potential at which the electrolysis is performed during a 60 min electrolysis.

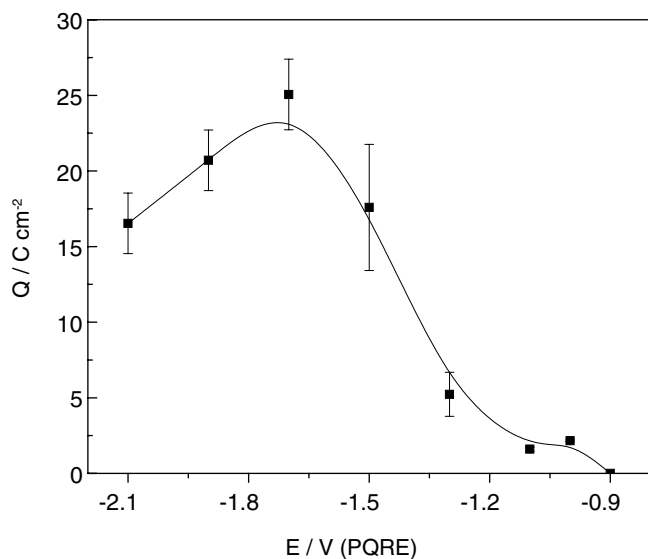


Fig. 5. Dependence of the charge consumed during 60 min with the cathode applied potential during the water reduction of a $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ containing water (70/30, v/v) solution at room temperature.

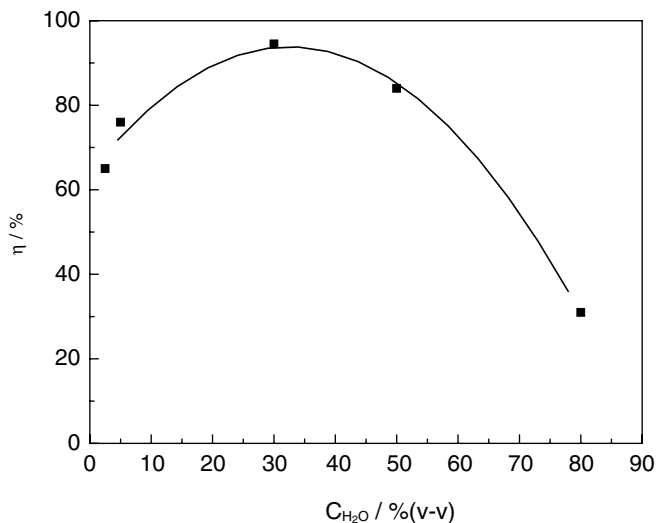


Fig. 6. Dependence of the efficiency of the electrolysis with the water concentration in **1** at -1.7 V (PQRE).

For low potential electrolysis ($|E| < 1.4$ V), Q is very low. An increase of Q is observed at -1.5 V, reaching a maximum value at -1.7 V, which is the potential chosen for all experiments described below.

3.3.2. Determination of the best concentration of water

The performance of the system depends on the concentration of water in the IL. The efficiency of the process (η) was calculated as a ratio between the amount of evolved hydrogen at the cathode and the hydrogen theoretically calculated from the charge, as shown by:

$$\eta = \frac{V_{\text{H}_2}^{\text{R}}}{V_{\text{H}_2}^{\text{T}}}, \quad (3)$$

where $V_{\text{H}_2}^{\text{R}}$ is the volume of hydrogen directly measured and $V_{\text{H}_2}^{\text{T}}$ is the volume of hydrogen theoretically calculated from the charge value.

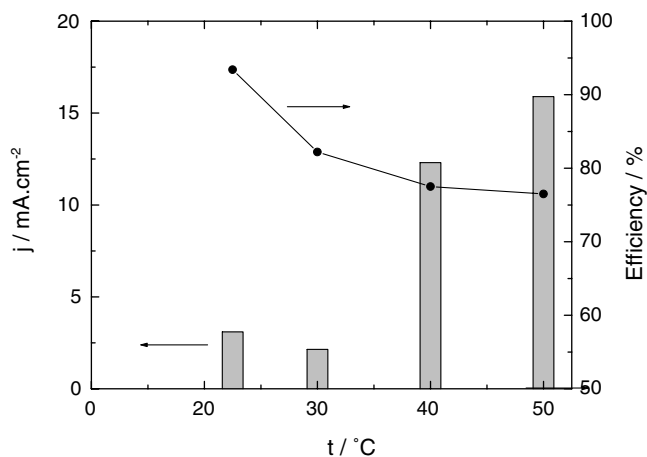


Fig. 7. Dependence of the cathodic current (gray rectangles) and of the efficiency (points) with the electrolysis temperature using a $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ in water (70/30, v/v) at -1.7 V (PQRE).

Fig. 6 shows the effect of the addition of water on the efficiency of the electrolytic process at room temperature.

It can be seen from Fig. 6 that the efficiency (η) increases from 76% to 94.5% when the concentration of water increases from 0% to 30%, then η decreases at higher water concentrations.

At low water concentrations, the main contribution is probably the variation of the viscosity. Increasing the amount of water decreases the viscosity and enhances the ionic transport, giving rise to the observed enhancement of η [21–23]. At higher water concentrations, including more than 50%-v/v, the addition of water decreases the conductivity, by simple dilution of the IL, leading to the observed decrease of η .

3.3.3. Determination of the best temperature

The influence of the temperature on the production of hydrogen was studied using a solution of BMI · BF₄ in water (70/30, v/v) at –1.7 V. The results are shown in Fig. 7.

An increase of the temperature from ambient to 80 °C, leads to an increase in j from less than 0.04 to 0.16 mA cm⁻² and to a decrease of η from 95% to less than 80%.

The increase of j should be related to the faster diffusion of the ionic species, associated with a decrease of the solution viscosity. However, the choice of the best temperature is not easy, involving a balanced compromise between high η and high j . The efficiency is very high at ambient temperature but the electrochemical process is slow, due to a low j . In the range 60–80 °C the electrochemical process becomes faster and η is higher than 75%, which is probably the best working condition.

3.4. Production of H₂ by electrolysis of H₂O in BMI · BF₄

Using the U cell device described in Fig. 8 and in the experimental part, the electrolysis of water on a PtWE was performed in BMI · BF₄.

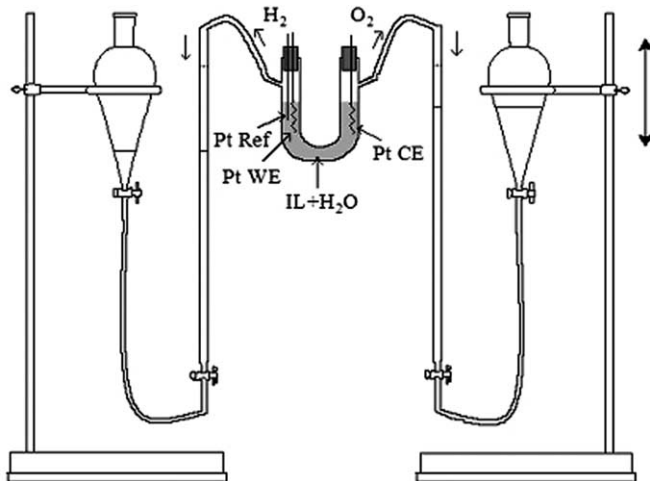


Fig. 8. Device used for the production of H₂ by H₂O electrolysis in BMI · BF₄.

Reduction of H₂O was performed on a PtWE (left part of the U cell), on the anodic side (PtCE: counter electrode), water oxidation leads to O₂ production as described in Eq. (2). The evolution of the reaction was monitored, following at the same time, the amount of charge used for the reduction and the production of H₂. The volume of gas is measured by monitoring the level of liquid in the burette. The η of the reaction was then calculated as presented in Eq. (3). As soon as, in a first try, the hydrogen production was very high (34 mL in 23 min with a cathodic current higher than 275 mA at the first test), the area of the PtWE was decreased in order to intentionally reduce the reaction rate and avoid too much gas bubbling in the IL (which leads to a large variation of the IL volume and to experimental malfunction). The results showed in Table 1 may therefore be improved, modifying the experimental setting in terms of duration of the reaction, as soon as the area of the PtWE can be increased. However, the results obtained at low j are worth reporting as soon as they highlight the stability of the hydrogen production with time and the good reaction efficiency.

At the beginning of the reaction (entry 1), with a BMI · BF₄/H₂O ratio of 90%/10%-v/v, 49 mL of H₂ was produced after 3 h with an efficiency of only 52%. Entry 2 shows that increasing the amount of water in the ionic liquid leads to an increase of η (76%) but the volume of H₂ was only of 21 mL after 3 h. From entries 3–7, the ratio BMI · BF₄/H₂O was 70%/30%-v/v. The efficiency of the reaction was around 90% and the volume of hydrogen produced was 15–40 mL per hour. Finally, before the last series of experiments, the volume of water was adjusted, taking into account the volume of water consumed during the previous experiments (about 0.31 mL). η increases then to 95%.

The total duration of the experimentation is of more than 25 h and η is always more than 90%. More than 500 mL of H₂ has been produced, which corresponds to the reduction of 33% of the water in the medium. Work needs to be carried out in order to improve the experimental device in order to be able to work with higher electrode surfaces without the problem of gas bubbling in the IL. However, these results show that BMI · BF₄ is a suitable medium for producing H₂ from the reduction of H₂O at

Table 1

Results for water electrolysis at different IL concentrations over more than 25 h using the system shown in Fig. 1

Entries	BMI · BF ₄ /H ₂ O (%/%)	Duration of the reaction (h)	H ₂ volume (mL)	Efficiency (%)
1	90/10	3	49	52
2	80/20	3	21	76
3	70/30	3	43	91
4	70/30	3.3	128	92
5	70/30	4	120	82
6	70/30	3	50	93
7	70/30	3.7	52	92
8	70/30	2.8	53	95

room temperature. The chemical stability and poor reactivity of $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ are important factors to take into consideration.

4. Conclusions

The results herein show that ILs such as $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ can be used as efficient electrolytes for water electrolysis. Electrolysis with these new electrolytes can operate at low temperature with efficiencies reaching 94.5%.

These ILs have been shown to be potential alternatives to electrolytes employed nowadays in industrial electrolysis systems, taking into account that they are chemically inert, their vapor pressure is extremely low and the fact that they have no deleterious effects on the environment within the actual knowledge of the ILs toxicity (ILs toxicity problem is still under question today). In terms of their use as electrolytes for room temperature water electrolysis, it is worth noting the stability of the $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$, which, even after 25 h of operation, maintains j values and η constant, showing that the electrode activity was not affected. Work is going on studying the nature of the eventual decomposition of the ILs upon water reduction.

Acknowledgments

Thanks are due to CEEE, CAPES, FAPERGS and CNPq (Brazil) and UMR-6510 CNRS-Université of Rennes I (France) for technical and financial support.

References

- [1] R.F. Service, *Science* 296 (2002) 1222.
- [2] R.S. Greeley, *Science* 295 (2002) 1235.
- [3] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345.
- [4] S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle, *Nature* 410 (2001) 910.
- [5] R. Ferrigno, A.D. Stroock, T.D. Clark, M. Mayer, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12930.
- [6] D.L. Wood III, J.S. Yi, T.V. Nguyen, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3795.
- [7] M.A.B.H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003) 938.
- [8] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667.
- [9] J.E.L. Dullius, P.A.Z. Suarez, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* 17 (1998) 815.
- [10] P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 95 (1998) 1626.
- [11] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* 15 (1996) 1217.
- [12] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1996) 2698.
- [13] J. Dupont, C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza, *Org. Synth.* 79 (2002) 236.
- [14] B.K. Sweeny, D.G. Peters, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 712.
- [15] V. Gallo, P. Mastroianni, C.F. Nobile, G. Romanazzi, G.P. Suranna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 4339.
- [16] L. Xiao, K.E. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E307.
- [17] J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, *Comprehensive Treatise Electrochemistry*, vol. 3, Plenum Press, New York, 1981, p. 520.
- [18] S.M. Haile, *Mat. Today* 6 (2003) 24.
- [19] J. Dupont, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza, R.A. Burrow, J.-P. Kintzinger, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2377.
- [20] Y. Chauvin, R.F. de Souza, H. Olivier, FR94/15294, *Nouvelle Composition Catalytique à Base de Complexe Fer Nitrosyle et Procédé pour la Dimérisation du Butadiène en Vinyl-4-cyclohexène* (16/12/1994) for the Institut Français du Pétrole.
- [21] J.D. Wadhawan, U. Schroder, A. Neudeck, S.J. Wilkins, R.G. Compton, F. Marken, C.S. Consorti, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Electroanal. Chem.* 493 (2000) 75.
- [22] U. Schroder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza, *J. Dupont, New J. Chem.* 24 (2000) 1009.
- [23] J.M. Zhang, C.H. Yang, Z.S. Hou, B.X. Han, T. Jiang, X.H. Li, G.Y. Zhao, Y.F. Li, Z.M. Liu, D.B. Zhao, Y. Kou, *New J. Chem.* 27 (2003) 333.
- [24] A. Berger, R.F. de Souza, M.R. Delgado, J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* 12 (2001) 1825.
- [25] J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7315.
- [26] J. Ding, D. Zhou, G. Spinks, G. Wallace, S. Forsyth, M. Forsyth, D. MacFarlane, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2392.
- [27] R.G. Evans, O.V. Klymenko, P.D. Price, S.G. Davies, C. Hardacre, R.G. Compton, *Chem. Phys. Chem.* 6 (2005) 526.
- [28] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, J. Dupont, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 728.
- [29] S. Gilman, *J. Electroanal. Chem.* 7 (1964) 382.
- [30] P.A.Z. Suarez, V.M. Selbach, J.E.L. Dullius, S. Einloft, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, R.F. de Souza, J. Dupont, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2533.

Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device

Roberto F. de Souza^{a,*}, Janine C. Padilha^a, Reinaldo S. Gonçalves^a,
Michele O. de Souza^a, Joëlle Rault-Berthelot^b

^a *Institute of Chemistry, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre 91501-970, Brazil*

^b *Matière Condensée et Systèmes Electroactifs (MaCSE), UMR CNRS no. 6226, Laboratoire de Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, Campus Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cédex, France*

Received 6 October 2006; received in revised form 24 November 2006; accepted 27 November 2006

Available online 29 December 2006

Abstract

Electrodes constructed with different electroactive materials such as platinum (Pt), nickel (Ni), 304 stainless steel (SS) and low carbon steel (LCS) have been tested in water electrolysis using 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄). All experiments were performed at room temperature using a classical Hoffman's cell operating at atmospheric pressure and at different cathodic potentials. For the electrodes studied herein, in the presence of a 10 vol.% solution of BMI.BF₄ in water, current densities (*j*) in the range 10–42 mA cm⁻² were observed, with overall hydrogen production efficiencies (experimental/theoretical hydrogen production ratio) between 82 and 98%. The highest *j* values obtained with Pt, Ni, SS and LCS electrodes were 30, 12, 10 and 42 mA cm⁻², respectively, and all efficiencies were in the 85–99% range. These comparative results show that the LCS electrocatalyst constitutes an attractive alternative for the technological production of high purity hydrogen by water electrolysis reaction since the LCS electrode gave *j* and efficiencies as high as those observed with platinum electrodes.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ionic liquid; Hydrogen production; 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄); Nickel electrode; 304 stainless steel; Carbon steel electrode

1. Introduction

Hydrogen is an extremely important energy carrier. It can be produced by different ways, particularly via the processing of hydrocarbons (e.g. steam reforming) or, alternatively, by water electrolysis. In the latter case hydrogen is a clean energy carrier since it can be used to produce energy in fuel cells giving back water, in an environmentally clean process.

Currently several technical debates have discussed the pros and cons of each method of hydrogen production. Large comprehensive texts have been published in this field covering the technical and economical aspects, as elegantly reviewed by Dunn [1].

Among the industrial methods of hydrogen production three have gained prominence: reforming, photoconversion and elec-

trolysis. Nowadays the steam reforming of fossil fuels is largely the most employed method for hydrogen production, but faces the same problems existing for the use of fossil fuels in refining, i.e. the fossil fuels used for reforming are mainly not renewable and, more importantly at this moment, their use produces polluting gases which are the source of dramatic environmental problems. In fact their use leads to indirect costs associated with environmental cleaning. The economical evaluation of hydrogen production processes usually does not include expenses associated with atmospheric air cleaning which, when considered, represents a determining factor in the future technology choice [1].

The cleanest solution for hydrogen production is the use of water electrolysis. Nowadays water electrolysis contributes a low fraction of the world global hydrogen production. This amount was estimated at 4% in 2002, but with a strong increasing tendency. Water electrolysis is an advantageous method for hydrogen production for several reasons: (i) it gives no carbon emissions; (ii) the hydrogen produced by this method is very

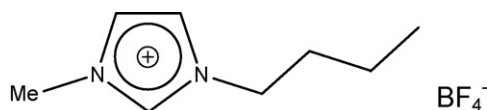
* Corresponding author. Tel.: +55 51 33166303; fax: +55 51 33167304.
E-mail address: rfd@iq.ufrgs.br (R.F. de Souza).

pure, influencing the fuel cell technology, which is dramatically affected by the impurities present in the hydrogen feed; (iii) it is not dependent on fossil hydrocarbon sources; (iv) it can be operated in small scale plants; (v) it can use totally renewable primary energy sources. This technology has some disadvantages such as the need for cheap energy sources to implement the reaction and the need for hydrogen storage [1]. A general agreement is that the technological use of water electrolysis will mainly depend on the equilibrium of a matrix of availability of energy sources, which depend on the location characteristics.

The process optimization for water electrolysis using alkaline electrolytes has been the subject of intense research. Many conditions and materials have been tested [2–6] in order to enable hydrogen production for use as an alternative fuel for applications such as in automotive transport [7]. Indeed there is intense research on the best operational conditions for hydrogen production including aspects such as methods, materials, temperature and pressure. Many electrocatalysts have been tested in an attempt to operate at ambient temperature and atmospheric pressure with a high current density [8] and operating with solar energy sources [9]. Currently most of the industrial production of hydrogen is performed through water electrolysis using aqueous KOH (30 wt.%) at 353 K [10] applying a cathodic potential of -1.47 V to overcome the enthalpy change. Classical electrolyzers, using a KOH aqueous solution at -2.0 V give current densities of ca. 100 mA cm^{-2} . For this system nickel alloys as electrode materials with several depositions on the electrode surface have been successfully used as electrocatalysts in order to increase the current density and to enhance its life span [11,12].

In a previous communication [13], we reported that ILs such as BMI.BF₄ (Scheme 1) can be used as efficient electrolytes for water electrolysis. This system showed high efficiency and high current densities at low temperatures (298 and 333 K) in ILs solutions containing up to 30 vol.% of water. BMI.BF₄ has been shown to be an ionic liquid with interesting properties such as high conductivity, chemical and electrochemical stability [14,15], used in many catalytic reactions [16] and as an electrolyte in fuel cell [17]. The electrolysis system operating at 298 K and -1.7 V (platinum quasi-reference electrode (PtQRE)), produces hydrogen gas with evolution of heat and efficiencies around 95%. For comparison, a similar system, described by Viswanath [18] operating at -1.75 V, gives a current density of 1 A cm^{-2} and 70% energy efficiency.

The aim of this work is to demonstrate the potential use of low concentration ILs in aqueous solution for hydrogen production through water electrolysis using different electrode materials, i.e. platinum, 304 stainless steel, nickel and low carbon steel. For these experiments a Hofmann's cell (Fig. 1) was used which



Scheme 1. Structure of the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) ionic liquid used in this study.

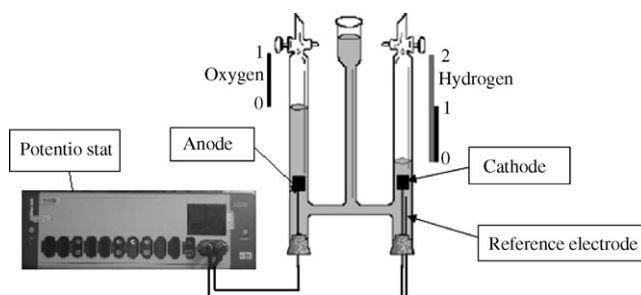


Fig. 1. Hofmann's cell used for the HER runs.

enables a convenient comparison of the electrocatalytic performances of these electrodes observing the current densities (j) and the hydrogen production efficiencies (η).

2. Experimental

The BMI.BF₄ ionic liquid (IL) was prepared according to previously published procedures [19–21]. All other reagents were purchased from Aldrich and used as received. The purity of the IL was determined by spectrometric methods. The electrolysis solutions were prepared by dissolving the IL in ultra pure water, varying from 1 to 30 vol.%.

The production of hydrogen from water electrolysis was performed using a Hofmann's cell, shown in Fig. 1, equipped with a working electrode, platinum as quasi-reference electrode and platinum wire as an auxiliary electrode.

Different electrocatalysts for water electrolysis were tested as working electrodes: pure platinum wire, nickel 99.5 wt.%, 304 stainless steel (C: 0.08; Cr: 18–20; Ni: 8–10; Mn: 2.0; Si: 1.0; S: 0.03; P: 0.04 wt.%) and low carbon steel (C: 0.05; Mn: 0.227; S: 0.0005; Cr: 2.34 wt.%).

The current densities ($j = I/A$) were calculated from the measured intensity (I) and the surface (S) of the electrode exposed to the medium. The area of the electrodes were geometrically calculated (304 stainless steel: 0.96 cm^2 , nickel: 0.78 cm^2 and low carbon steel: 0.61 cm^2) and, in the case of the platinum electrode the observed value (1.29 cm^2) was confirmed by calculation from the monolayer formed from hydrogen adsorption according to methods published elsewhere [22].

With the Hofmann's cell the gas volumes were measured directly and their values used to calculate the efficiency of the electrolytic system. The electrolysis potential was controlled with an Autolab potentiostat model PGSTAT30.

Two electrochemical methods were employed. Cyclic voltammetry (scanning the region -2.0 to 2.0 V (PtQRE) at sweep rates of 100 mV s^{-1}) was used to study the electrode behavior in the medium electrolyte, and the chronoamperometry (imposing a potential of -1.5 to -2.0 V (PtQRE) continuously over 60 min) was used to study the stability of the electrodes.

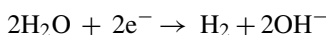
The reproducibility of the data in the electrolysis runs was determined from the repetition of at least three independent runs. The system was tested with different concentrations of ionic liquid in water and at different electrolysis potentials. All experiments were carried out at room temperature.

Analysis of the LCS electrode surface was observed by scanning electronic microscopy (SEM) (JEOL-JSM 6060) with 20 kV voltage acceleration and a 120 magnitude. Chemical surface analysis was performed through electronic diffraction spectroscopy (EDS) coupled to the SEM equipment.

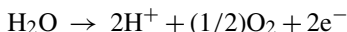
3. Results and discussion

Water electrolyses were performed in a Hofmann's cell (Fig. 1) equipped with different working electrode materials such as platinum (Pt), nickel (Ni), 304 stainless steel (SS) and low carbon steel (LCS) using aqueous solutions of ILs at different concentrations and operating at different imposed cathodic potentials.

In the cathodic compartment of the cell water is reduced at the working electrode leading to the production of hydrogen:



whereas in the anodic compartment oxygen is produced through water oxidation:



The performance of the system was determined from the consumed charge data (Q) and from the volume of hydrogen produced measured in the cathodic compartment of the cell during the electrochemical reaction.

The performance of the system depends on the electrocatalyst used to perform HER. The efficiency of the process (η) was calculated as the ratio between the amount of hydrogen produced and the amount of hydrogen theoretically produced, calculated from the consumed charge during the experiment, as shown by:

$$\eta\% = \frac{V_{\text{H}_2}^{\text{R}}}{V_{\text{H}_2}^{\text{T}}} \times 100 \quad (1)$$

where $V_{\text{H}_2}^{\text{R}}$ is the volume of hydrogen measured directly and $V_{\text{H}_2}^{\text{T}}$ is the volume of hydrogen theoretically calculated from the charge value by $V_{\text{H}_2}^{\text{T}} = (Q/2F)(RT/P)$.

3.1. Electrochemical behavior of the electrodes in pure IL and at low concentration IL aqueous solutions

Preliminary experiments were made in order to confirm the potential range where the hydrogen evolution reaction (HER) occurs. This strategy was previously used for the platinum electrode [13] and has been employed herein for all electrodes studied in this investigation.

Fig. 2 shows the cyclic voltammograms obtained using the nickel electrode in pure IL and in the presence of 10 vol.% of BMI.BF₄ aqueous solutions. The HER is observed in the potential range of -1.5 to -2.0 V (PtQRE). Similar results have been obtained with the SS electrode (shown in Fig. 3) and with the LCS electrode.

Although the highest current densities have always been observed at -2.0 V (PtQRE), the efficiency under these conditions tends to decrease because the reactive species compete for the active sites of the electrode and this slows down the HER.

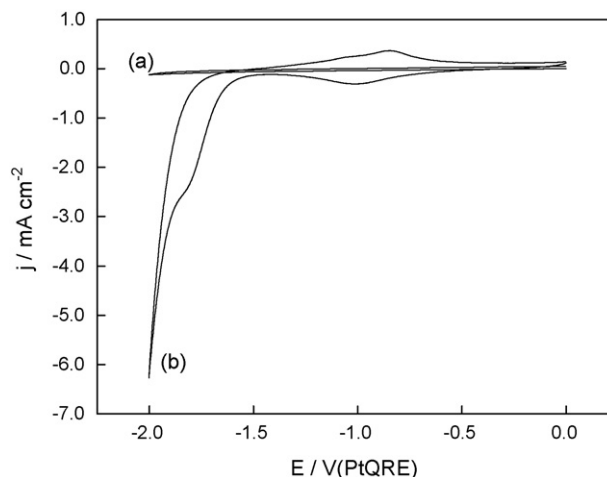


Fig. 2. Cyclic voltammograms taken from the nickel electrode in: (a) pure BMI.BF₄ and (b) with BMI.BF₄ solution 10 vol.% in water at room temperature, recorded at 100 mV s^{-1} under static conditions.

For all studied electrodes, i.e. platinum [13], Ni, SS, and LCS, the HER started at the same potential value, -1.5 V (PtQRE). In this work the performance of each electrode through efficiency, current density and exchange current density is evaluated.

3.2. Chronoamperometric evidences of the metal influence on the HER

Chronoamperometric experiments were performed with the working electrode polarized cathodically during 60 min at different potentials. The electrolyte concentrations were selected in the range 1–30 vol.% of BMI.BF₄ in water, and the reduction potential employed was varied from -1.5 to -2.0 V (PtQRE). The electrolysis time was kept constant at 60 min. The results presented Table 1 show that the cathodic current density varies with the reduction potential, the electrode and with the IL concentration.

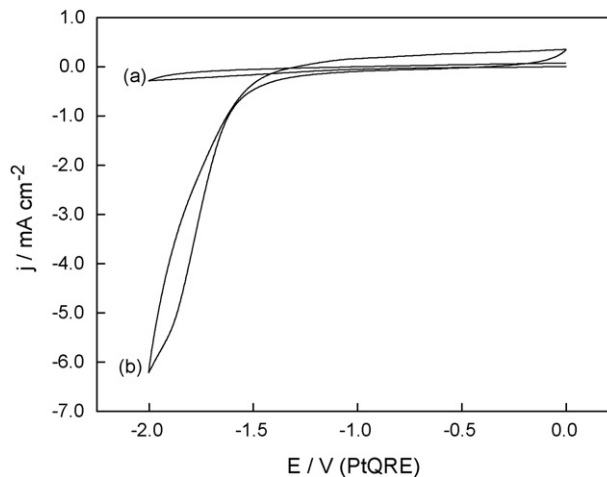


Fig. 3. Cyclic voltammograms taken from a 304 stainless steel electrode in: (a) pure BMI.BF₄ and (b) with BMI.BF₄ solution 10 vol.% in water at room temperature, recorded at 100 mV s^{-1} under static conditions.

Table 1

Cathodic current densities values for water electrolysis at different BMI.BF₄ concentrations, electrocatalyst and cathodic potentials recorded at room temperature

<i>E</i> (PtQRE, V)	<i>C</i> _{IL} ^a (vol.%)	<i>j</i> (mA cm ⁻²)			
		Pt	LCS	SS	Ni
-1.5	1	9	6.5	2.3	2
	10	19	20	4	7
	30	5	5	3	2
-1.7	1	13	8.5	3	3.5
	10	30	44	10	12
	30	7	10	11	8
-1.9	1	19	10	3.5	5
	10	55	55	17	20
	30	13	22	23	20
-2	1	23	12	4	6
	10	70	65	20	33
	30	18	28	37	26

^a BMI.BF₄ concentration in water, expressed as vol.%; Pt: platinum; LCS: low carbon steel; SS: 304 stainless steel; Ni: nickel. Ambient temperature between 293 and 300 K.

As a general trend, displacing the reduction potential to more cathodic values (from -1.5 to -2.0 V (PtQRE)) increases the current densities for all IL solutions irrespective of the electrode. However, it is noticeable that these values depend strongly on the electrode material. The data set clearly provides evidence that, for Pt, LCS and Ni electrodes and at any given potential, the highest current density values were obtained with 10 vol.% IL solutions. The presence of other metals such as Ni, Cr and Mn in the composition of SS should be responsible for the low catalytic activity of this electrode in HER. This low catalytic activity is probably associated with the well known passivation of SS in aqueous solutions [23].

Fig. 4 shows the current density dependency on the IL concentrations in water obtained at -1.7 V (PtQRE) comparatively for all electrocatalysts.

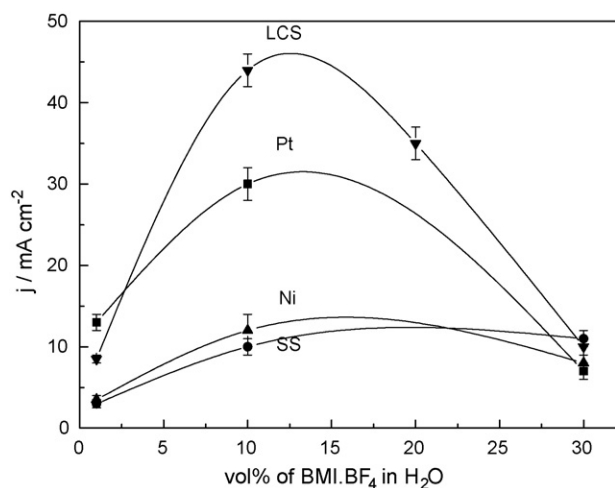


Fig. 4. Cathodic current densities of platinum (■); 304 stainless steel (●); low carbon steel (▼); nickel (▲) working electrodes at different concentrations of BMI.BF₄ in water taken at -1.7 V (PtQRE).

Table 2

Tafel parameters for the hydrogen electroreduction reaction with different electrocatalyst

Electrode	<i>j</i> ₀ (A cm ⁻²)	<i>β</i> _c (V dec ⁻¹)	<i>β</i> _a (V dec ⁻¹)
LCS	3.5×10^{-5}	0.029	0.030
Pt	1.6×10^{-6}	0.122	0.122
SS	3.1×10^{-6}	0.069	0.079
Ni	3.3×10^{-7}	0.092	0.103

Conditions: 10 vol.% BMI.BF₄ aqueous solution; room temperature.

The observed points fit to a bell shaped curve for Ni, Pt and LCS electrodes. The maximum current density value observed for the LCS is higher than the observed with Pt under the same conditions. It is expected that *j* increases with the electrolyte concentration, due to the higher availability of conducting species at a higher concentration of electrolyte. The decrease of *j* at IL concentrations higher than 13 vol.%, observed in Fig. 4, was surprising. This effect can be explained in different ways: (i) the formation of H₂ bubbles on the surface of the electrode, depleting the actual electrolysis area [24] and, by consequence, decreasing the observed *j* and (ii) the formation of aggregates of ionic pairs at higher concentrations as already proposed by different authors in the case of ionic liquids [25].

Tafel experiments are enlightening in this field since they enable the determination of important parameters such as the exchange current densities (*j*₀), the cathodic slope (*β*_c) and the anodic slope (*β*_a). This linear sweep voltammetry affords a linear free energy relation between the current and the potential. By plotting the ln |*j*| versus *E*, the slopes and the intercept at *E* = *E*_{eq} gives the exchange current density for the electrode reaction [26], the hydrogen evolution reaction, in this case.

Table 2 shows the data obtained from Tafel plots for different electrocatalysts in 10 vol.% ionic liquid.

It is worth noting that the highest exchange current density and lowest cathodic slope were observed for LCS in this medium and at this temperature.

From these values the best electrocatalyst for HER is LCS, in agreement with the results presented in Fig. 4 and explain that the observed effects are due to a charge transfer process involved in the electroreduction of the proton.

The cathodic slope (*β*_c) values obtained in these Tafel plots can also be extremely elucidative. Fig. 5 shows the dependence of the *β*_c with the IL concentration. The lower polarization energy is observed at 10 vol.% and this is an elegant explanation as to why this is the optimal IL concentration for HER.

The mechanism of the reaction of hydrogen production depends on the nature of the metal. Bockris considers the Pt electrode as a "soft" metal in acid solution, and then a Volmer's mechanism becomes the main hydrogen evolution pathway. By this mechanism, the hydrogen production has two pathways. At first, there is a proton discharge onto the surface sites, a chemical reaction follows in which adsorbed H atoms diffuse to each other across the electrode surface and undergo a chemical reaction to form H_{2(g)} [27].

Bockris and Khan studied the rate of the HER in H⁺-containing solutions (H₂SO₄ 1.0 mol L⁻¹) and concluded that

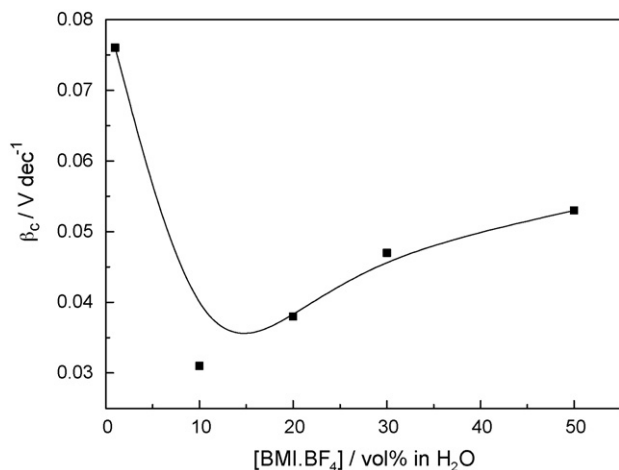


Fig. 5. The cathodic slope (β_c) values of different IL concentrations with a low carbon steel electrode obtained by Tafel plots. Conditions: sweep linear voltammetry at 1 mV s^{-1} under static conditions (PtQRE).

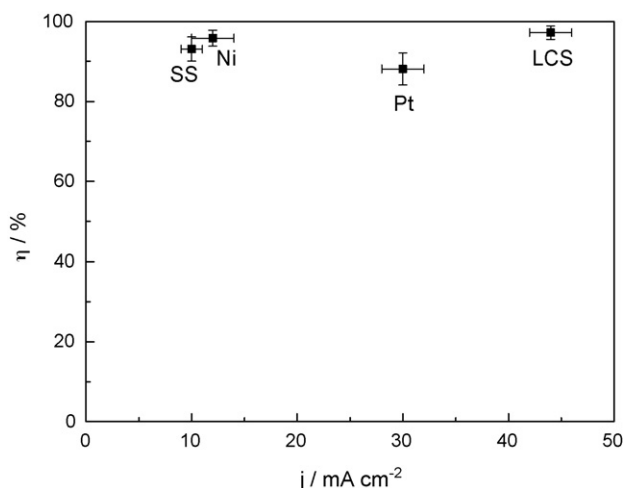


Fig. 6. Efficiency and current density of different electrodes used in HER. Conditions: BMI.BF₄ 10 vol.% in water and -1.7 V (PtQRE).

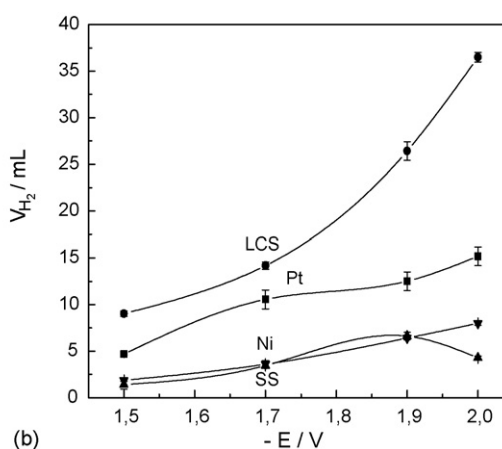
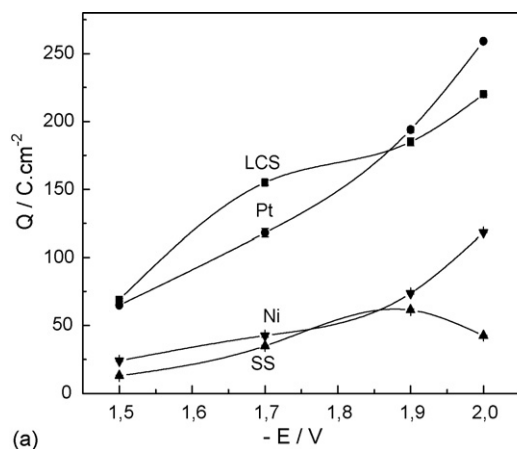


Fig. 7. Effect of the applied cathodic potentials on the: (a) charge recorded and (b) hydrogen volume production during water electrolysis using as electrolyte 10 vol.% of BMI.BF₄ in water observed with the platinum (●); 304 stainless steel (▲); low carbon steel (■); nickel (▼) working electrodes in 1 h.

Table 3

Hydrogen production efficiencies ($\eta\%$) determined at -1.7 V (PtQRE) during 60 min at room temperature, for all electrocatalyst using a 10 vol.% BMI.BF₄ aqueous solution

Electrode	HER efficiency (η , %)
Pt	88.5
LCS	95.5
Ni	97.1
SS	96.1

the observed rate was characteristic of a rate-determining discharge rather than that of desorption [27]. The value of the exchange current density for the platinum electrode observed by these authors was $7.9 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ [28]. In our case, with Pt electrodes the exchange current value was $1.6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, which means that the HER occurs more slowly in the system BMI.BF₄ than H₂SO₄. In opposition, using a LCS electrode the exchange current density was $3.5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, which is a rate similar to the observed with H₂SO₄.

3.3. Efficiency of the HER with different electrocatalysts

Table 3 shows the HER efficiency (η) for all electrocatalysts studied at -1.7 V (PtQRE) in 10 vol.% IL at room temperature.

It is worth noting that the HER efficiency depends on the potential and concentration of the IL solution. At more cathodic potential ranges and using more dilute IL solutions the efficiency of platinum increases up to 100%.

Fig. 6 shows that different electrodes give similar efficiencies but different current densities. These data have been obtained from the chronoamperometric curves.

As observed in Fig. 6 the highest current density values were obtained with the LCS electrode. This effect confirms that LCS electrode is the best electrocatalyst for water electrolysis in this medium.

Fig. 7 shows the dependence of the charge (Q) and the volume of hydrogen produced (V_{H_2}) with the potential. The platinum electrocatalyst, which is a very stable and efficient material, experienced a drawback at -2.0 V (PtQRE) for water electrol-

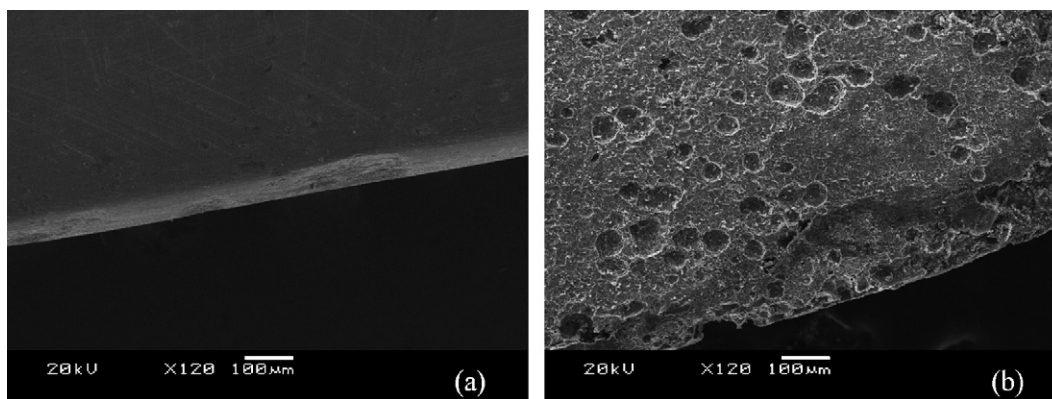


Fig. 8. SEM evidences of the corrosiveness of the low IL concentration solution on low carbon steel electrode: (a) without immersion in the electrolyte solution and (b) after 5 days immersed in 1 vol.% of IL in aqueous solution.

ysis, evidenced by a loss of efficiency. Comparing this behavior with that of the LCS electrode, the latter showed the highest charge value and the highest hydrogen production with an increase in the applied potential. Taking this into account these results, the LCS electrode, a cheap electrode, represents an interesting alternative material for the production of hydrogen by water electrolysis.

The low carbon steel electrocatalyst showed the highest values of charge (Q) regarding to the HER over almost all of the potential range as well as the highest hydrogen volume evolution (V_{H_2}). The LCS electrocatalyst gave very high efficiencies, between 95 and 99%. These results are in agreement with the j_0 values observed for this metal in this medium.

The charge and hydrogen volume associated with the HER obtained with the SS electrocatalyst were lower than LCS, over the full potential range. This phenomenon is probably associated with the known capacity of stainless steel to form a protecting film originating from the chromium in its composition [23]. The efficiency observed with SS is in the range 87–96%. The same comments can be made from the nickel electrocatalyst. Active metals such LCS in aqueous solutions are susceptible to corrosion processes. It should be pointed out that the pH of aqueous IL solutions decreases slowly with storage time. For example, the pH measured in a 10 vol.% BMI.BF₄ solution immediately after preparation was 6.54 and after 3 h at room temperature the pH dropped to 3.95. This effect was previously described by other authors and is due to the hydrolysis of the imidazolium cation [29] which causes deprotonation of the imidazolium ring. Surprisingly, the expected corrosion of the LCS was observed only with the 1 vol.% IL solution. Fig. 8 shows the micrographies of the LCS electrode before contact with the electrolyte solution (a) and the electrode corroded after 30 h of HER operation (b).

The corrosion of LCS in these aqueous solutions of imidazolium ionic liquids was expected since it is known that these compounds produce acids by deprotonation of the carbon 2 of the imidazolium ring in water, producing HBF₄. This acidity leads to the corrosion of the electrode. Otherwise, it is worth noting that the corrosion phenomenon is not observed during electrolysis performed with more concentrated solutions. The absence of corrosion under such conditions was unexpected and

should be ascribed to an inhibitor effect, as has been described for many imidazolium derivatives [30].

4. Conclusion

It has been shown that hydrogen production can occur efficiently from the reduction of water in the presence of low concentrations of IL using different electrode materials. The judicious combination of an electrolyte and electrocatalyst, solution concentration and electrode materials should lead to a high efficiency system with low cost, in order to enable technological applications. The high efficiency and current density observed at low concentrations of the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) ionic liquid in water makes this system extremely attractive.

The best combination of IL and electrocatalyst was obtained at 10 vol.% IL in water, giving current densities (j) as high as 42 mA cm⁻² for LCS, with hydrogen efficiencies between 95 and 99% and high stability.

The major point of these studies is the economical attractiveness of performing water electrolysis using an inexpensive electrode such as low carbon steel and a very stable IL. The system constituted by these elements has to be considered as an alternative to the currently employed technology for the production of high purity hydrogen through HER.

Acknowledgements

Thanks are due to John Spencer for the manuscript correction, FAPERGS and CNPq for technical and financial support.

References

- [1] S. Dunn, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 235–264.
- [2] S. Trasatti, Electrochim. Acta 45 (2000) 2377–2385.
- [3] L.D. Burke, N.S. Naser, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 931–938.
- [4] D.Lj. Stojic, M.P. Parceta, S.P. Sovilj, S.S. Miljanic, J. Power Sources 118 (2003) 315–319.
- [5] H. Matsushima, T. Nishida, Y. Konishi, Y. Fukunaka, Y. Ito, K. Kuribayashi, Electrochim. Acta 48 (2003) 4119–4125.

- [6] S.A. Grigoriev, V.I. Poremsky, V.N. Fateev, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 171–175.
- [7] S. Ramesohl, F. Merten, *Energy Police* 34 (2003) 1251–1259.
- [8] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3945–3952.
- [9] M. Kato, S. Maezawa, K. Sato, *Appl. Energy* 59 (4) (1998) 261–271.
- [10] J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, *Comprehensive Treatise Electrochem.*, vol. 3, Plenum Press, New York, 1981, p. 513.
- [11] M.F. Kibria, M.S.H. Mridha, A.H. Khan, *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 435–440.
- [12] J.J. Podestá, R.C.V. Piatti, A.J. Arvia, *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 111–122.
- [13] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, J. Rault-Berthelot, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 211–216.
- [14] P.A.Z. Suarez, V.M. Selbach, J.E.L. Dullius, S. Einloft, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, R.F. de Souza, J. Dupont, *Electrochim. Acta* 42 (16) (1997) 2533–2535.
- [15] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* 105 (2000) 221–227.
- [16] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667–3692.
- [17] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, J. Dupont, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 728–731.
- [18] R.P. Viswanath, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 1191–1194.
- [19] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* 15 (1996) 1217–1219.
- [20] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1996) 2698–2700.
- [21] J. Dupont, C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza, *Org. Synth.* 79 (2002) 236–240.
- [22] V. Lakshminarayanan, R. Srinivasan, D. Chu, S. Gilman, *Surf. Sci.* 392 (1997) 44.
- [23] X.Y. Wang, D.Y. Li, *Mater. Sci. Eng.* 315 (2001) 158–165.
- [24] Y. Tanaka, K. Kikuchi, Y. Saihara, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5229–5236.
- [25] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2001) 341–350.
- [26] C.M.A. Brett, *Electrochemistry: Principles Methods and Applications*, first ed., Oxford University Press, Oxford, 1993, p. 114.
- [27] J.O'M. Bockris, S.I.M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, first ed., Plenum Press, New York, 1993, pp. 310–319, 767–770.
- [28] P.W. Atkins, *Físico-Química*, vol. 3, 60th ed., LTC, Rio de Janeiro, 1999, p. 150.
- [29] T.L. Amyes, S.T. Diver, J.P. Richard, F.M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4366–4374.
- [30] O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, J.M. Hallen, L.S. Zamudio, E. Arce, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2139–2152.